

# 偶联剂 Si69 用量对硫化胶物理性能的影响

周宏斌 董方清  
(桦林集团有限责任公司 157032)  
贾红兵 张士齐  
(南京理工大学化工学院 210094)

**摘要** 研究了偶联剂 Si69 用量对硫化胶物理性能的影响。试验结果表明: 当 Si69 用量达到 2.0 份(即白炭黑用量的 20%)时, 硫化胶的交联密度、100%和 300%定伸应力、邵尔 A 型硬度最大, 耐磨性能最好; 当 Si69 用量为 1.0 和 3.0 份(即分别为白炭黑用量的 10%和 30%)时, 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率最大; 当 Si69 用量为 1.0 份时, 硫化胶的耐疲劳性能最好; Si69 用量对耐热氧化性能的影响不大。

**关键词** 偶联剂 Si69, 硫化胶, 交联密度, 磨耗, 疲劳

偶联剂 Si69 通常用于轮胎的胎面胶及某些特殊制品中。它的最主要作用就是改性白炭黑, 从而改善填充白炭黑胶料的许多性能。偶联剂 Si69 用量与白炭黑用量之间似应有一个适当的比例关系, 从而使胶料性能达到产品设计要求。文献[1]也提到了 Si69 的用量应适当, 用量太多反而不好。因此, 通过测试 Si69 不同用量下胶料的物理性能, 可知其用量对胶料物理性能的影响, 以利于配方设计人员根据产品的性能要求选择最佳用量。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 5<sup>#</sup>颗粒胶, 海南产; 沉淀法白炭黑, 苏州东吴化工厂产品; 偶联剂 Si69, 化学名称为双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-四硫化物, 分子式为  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{—Si—}(\text{CH}_2)_3\text{—S}_4\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si—}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ , 南京曙光化工厂产品; 硫化剂 DDM, 上海南汇县瓦屑化工厂产品; 促进剂 NS, 山东青岛海洋化工厂产品。

### 1.2 试验配方

NR 100; 促进剂 NS 1.0; 硫化剂 DT-DM 1.0; 硫黄 1.0; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 炭黑 N330 55.0; 白炭黑 10.0; 40<sup>#</sup>机油 5.0; 防老剂 RD 1.5; 防老剂 4010NA 1.0; 偶联剂 Si69 变量。

### 1.3 试样制备

在 XK-160 型开炼机上按如下加料顺序进行混炼(时间为 30 min 左右): 生胶塑炼→小料→炭黑+1/2 白炭黑→偶联剂 Si69→1/2 白炭黑→油→促进剂+硫黄→薄通、下片。胶片经停放、冷却后, 用 LH-II 型硫化仪测定正硫化时间, 并依此在 50 t 电热平板硫化机上进行硫化, 制取试样。

### 1.4 试验方法

拉伸试验在 XLL-250 型拉力试验机上进行, 拉伸速度为  $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 硬度用 LX-A 型橡胶硬度计测定; 老化试验采用 401A 型鼓风式老化箱; 耐磨性能采用阿克隆磨耗试验机测定; 屈挠疲劳试验采用 PL-140 型疲劳试验机(转速为  $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )测定, 上下夹具间距最大 76 mm, 最小 19 mm, 记录刚出现裂口和断裂时的屈挠次数。

交联密度是以苯为溶剂( $V=89.4\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu=0.43$ ,  $\rho_v=0.880\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 采用

作者简介 周宏斌, 男, 27 岁。硕士, 助工。已发表论文 2 篇。

溶胀法进行测定。其方法是先用分析天平称取一小块硫化胶(约 0.5 g),用细绳将试样悬挂浸入苯溶剂中,不许试样与容器壁发生接触,溶胀 72 h 后取出,并立即称量质量,按公式<sup>[2]</sup>进行计算。

1.5 性能测定

拉伸强度按 GB 528—82 进行测定;撕

裂强度按 GB 530—81 测定;硬度按 GB 531—81 测定;耐磨性能按 GB 1689—82 测定;拉伸疲劳试验按 GB 1688—86 测定。

2 结果与讨论

偶联剂 Si69 用量对硫化胶物理性能的影响见表 1。

表 1 偶联剂 Si69 用量对硫化胶物理性能的影响

| 项 目                                            | 配 方 编 号 |         |        |         |         |
|------------------------------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|
|                                                | 1       | 2       | 3      | 4       | 5       |
| Si69 用量/份                                      | 1.0     | 1.5     | 2.0    | 2.5     | 3.0     |
| 硫化时间(142℃)/min                                 | 20      | 22      | 20     | 21      | 19      |
| 拉伸强度/MPa                                       | 21.3    | 20.2    | 20.5   | 20.3    | 21.9    |
| 100%定伸应力/MPa                                   | 3.2     | 3.5     | 4.3    | 3.7     | 2.7     |
| 300%定伸应力/MPa                                   | 17.6    | 17.8    | 19.2   | 19.1    | 16.5    |
| 扯断伸长率/%                                        | 367     | 333     | 326    | 347     | 360     |
| 邵尔 A 型硬度/度                                     | 67      | 68      | 70     | 67      | 69      |
| 交联密度×10 <sup>4</sup> /(mol·g <sup>-1</sup> )   | 1.4235  | 1.9103  | 2.0920 | 2.0537  | 1.6764  |
| 磨耗量/[mm <sup>3</sup> ·(1.61km) <sup>-1</sup> ] | 84.3    | 118.9   | 59.5   | 73.3    | 71.6    |
| 屈挠次数                                           |         |         |        |         |         |
| 出现裂口时                                          | 25 000  | 10 000  | —      | 25 000  | 15 000  |
| 断裂时                                            | 260 000 | 250 000 | —      | 240 000 | 240 000 |
| 拉伸疲劳断裂时间/min                                   | 20      | —       | 8      | 10      | 19      |
| 100℃×48 h 老化后                                  |         |         |        |         |         |
| 拉伸强度/MPa                                       | 15.6    | 16.6    | 15.7   | 16.0    | 15.1    |
| 100%定伸应力/MPa                                   | 4.30    | 4.70    | 4.80   | 4.40    | 4.98    |
| 扯断伸长率/%                                        | 263     | 230     | 223    | 233     | 276     |
| 邵尔 A 型硬度/度                                     | 75      | 78      | 78     | 76      | 80      |
| 100℃×72 h 老化后                                  |         |         |        |         |         |
| 拉伸强度/MPa                                       | 8.50    | 7.70    | 7.30   | 7.97    | 8.30    |
| 100%定伸应力/MPa                                   | 3.90    | 3.90    | 3.90   | 3.60    | 3.98    |
| 扯断伸长率/%                                        | 180     | 167     | 153    | 180     | 180     |
| 邵尔 A 型硬度/度                                     | 73      | 74      | 74     | 72      | 74      |

2.1 对交联密度、100%和 300%定伸应力的影响

Si69 用量对交联密度、100%和 300%定伸应力的影响见图 1。由图 1 可见,随着 Si69 用量的增大,交联密度增大,当 Si69 用量达到 2.0 份(即白炭黑用量的 20%)时,交联密度最大。当 Si69 用量继续增大时,交联密度开始下降。这是因为 Si69 在起偶联作用时,一端与橡胶分子结合,而另一端与白炭黑结合,这样橡胶大分子间通过白炭黑和 Si69 形成了交联网络。当 Si69 用量超过 2.0

份以后,一定量的 Si69 不起偶联作用,只是填充于交联网络中,从而使交联密度降低。

在扯断伸长率不是很大的情况下,定伸应力与交联密度成正比。因此 100%和 300%定伸应力受 Si69 用量的影响基本上与交联密度所受影响一致。

2.2 对拉伸强度的影响

Si69 用量对拉伸强度的影响见图 2。由图 2 可见,当 Si69 用量最少(1.0 份)和最多(3.0 份)时,硫化胶的拉伸强度较大;而当 Si69 用量处于二者之间时,硫化胶的拉伸强

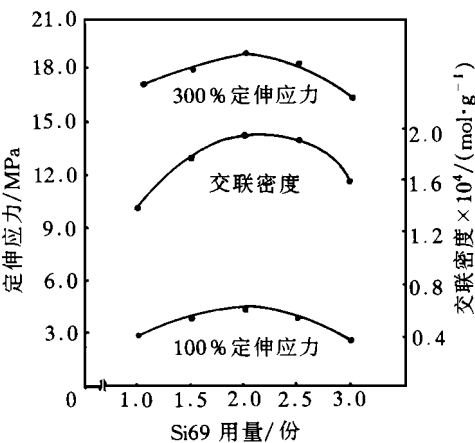


图 1 交联密度、100%和 300%定伸应力与 Si69 用量的关系

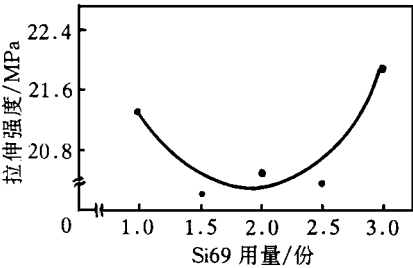


图 2 拉伸强度与 Si69 用量的关系

度较小。

根据炭黑的补强机理可知,填充炭黑的硫化胶在拉伸时,大分子可在炭黑表面滑动,使多个大分子共同承担应力。在填充了部分经 Si69 偶联的白炭黑后,大分子仍可在炭黑表面滑动<sup>[2]</sup>,而白炭黑粒子可能会与多个大分子偶联,这样大分子滑动时,会因偶联作用而受到另一些大分子的束缚。当 Si69 用量较少时,白炭黑粒子上偶联的大分子少,受束缚小,易滑动取向,应力分布均匀,因而拉伸强度较大。随着 Si69 用量的增大,白炭黑粒子上偶联的大分子数量增多,受束缚大,不易滑动,应力分布不均匀,拉伸强度下降。而当 Si69 用量继续增大,过量的 Si69 填充于网络中,使得分子链易滑动取向,应力分布均匀,

拉伸强度增高。

2.3 对扯断伸长率的影响

扯断伸长率与交联密度成反比,即随着交联密度的增大,扯断伸长率下降。由图 3 可见,随着 Si69 用量的增大,硫化胶的扯断伸长率先是下降;当 Si69 用量达到 2.0 份时,硫化胶的扯断伸长率最小;随着 Si69 用量的继续增大,硫化胶的扯断伸长率提高。

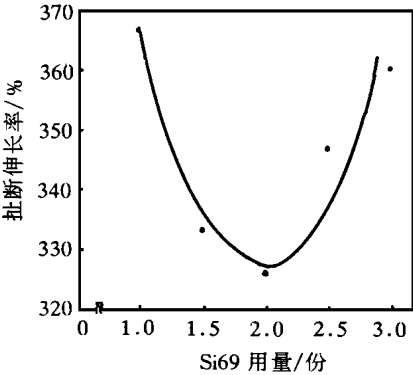


图 3 扯断伸长率与 Si69 用量的关系

2.4 对硬度的影响

一般来说,硬度与交联密度成正比,因此随着 Si69 用量的增大,硬度的变化与交联密度的变化基本一致,即先是增大,当 Si69 用量超过 2.0 份后硬度开始减小(见图 4)。

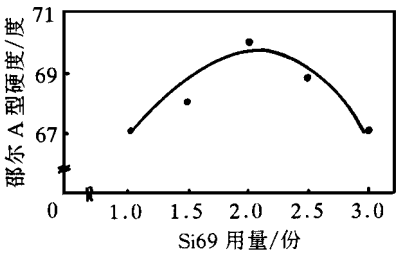


图 4 邵尔 A 型硬度与 Si69 用量的关系

2.5 对耐热氧老化性能的影响

在热氧老化过程中,主要是主链和交联键断裂,从而引起性能的下降。Si69 主要起偶联作用,因此 Si69 用量对硫化胶耐热氧老化性能的影响不大。

## 2.6 对耐磨性能的影响

Si69 用量对耐磨性能的影响见图 5。由图 5 可见, 当 Si69 用量为 2.0 份时, 硫化胶的耐磨性能最好。这是因为阿克隆磨耗主要是指磨损磨耗, 而胶料的定伸应力大, 摩擦表面凸起部分压入橡胶内的深度减小, 减弱了剪切应力, 从而提高了耐磨性能<sup>[3]</sup>。当 Si69 用量为白炭黑用量的 20% 时, 定伸应力最大, 耐磨性能最好。

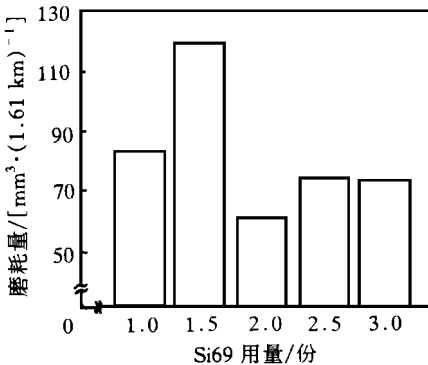


图 5 磨耗量与 Si69 用量的关系

## 2.7 对耐疲劳性能的影响

Si69 用量对耐疲劳性能的影响见表 1。由表 1 可见, Si69 用量不同, 硫化胶耐疲劳性能的变化没有明显的规律性, 这可能与屈挠疲劳试验误差较大有关。当 Si69 用量为 1.0 和 2.5 份时, 同时出现裂口, 而用 1.0 份 Si69 时, 屈挠疲劳的断裂时间要比用 2.5 份的长, 说明 Si69 用量为 1.0 份时, 硫化胶的耐屈挠

疲劳性能最好。从表 1 还可见, 当 Si69 用量为 1.0 份时, 硫化胶的拉伸疲劳断裂时间最长。总之, Si69 用量为 1.0 份 (即为白炭黑用量的 10%) 时, 硫化胶的耐屈挠疲劳性能最好。

## 3 结论

(1) 当 Si69 用量为白炭黑用量的 20% 时, 硫化胶的交联密度、100% 和 300% 定伸应力及邵尔 A 型硬度最大, 耐磨性能最好; 而当 Si69 用量为白炭黑用量的 10% 和 30% 时, 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率最大。

(2) Si69 用量对硫化胶的耐热氧老化性能的影响不大。

(3) 当 Si69 用量为白炭黑用量的 10% 时, 硫化胶的耐疲劳性能最好。

总之, 当 Si69 用量为白炭黑用量的 10% ~ 20% 时, 硫化胶的综合性能最好。

## 参考文献

- 1 朱玉俊. 弹性体的力学改性. 北京: 科学技术出版社, 1992. 157
- 2 刘卫东. 硫化胶力学性能、形态及其微观结构的研究. [学位论文]. 南京: 南京理工大学化工学院, 1994
- 3 布罗茨基, 耶夫斯基特拉托夫, 沙赫诺夫斯基, 等. 橡胶磨耗. 唐云峰, 李树尔, 唐绍禹, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1980. 76

收稿日期 1997-04-06

## 欢迎订阅 1998 年《粘接》杂志

《粘接》杂志是公开发行的、国内创刊最早的、粘接理论与应用技术相结合的专业性期刊。主要报道国内外先进的粘接理论和最新的研制技术以及应用情况, 详细介绍各类胶粘剂的生产配方、工艺和应用技术, 提供与之相关的技术、经济信息。本刊设置栏目多、信息量大、内容丰富、阅读对象广泛。

《粘接》杂志为双月刊, 16 开 64 页, 9 万余字, 年价 42.00 元。国际刊号 ISSN 1001-

5922, 国内刊号 CN 42-1183/TQ, 邮发代号: 38-40, 全国各地邮局 (所) 均可办理订阅, 也可直接汇款至编辑部邮订。

本刊愿为化工供、需厂家服务, 承接国内外广告业务。

编辑部地址: 湖北襄樊市春园路 8 号

邮编: 441003

电话: 0710-3243311

传真: 0710-3247918

《粘接》编辑部