

偶联剂 Si69 对炭黑补强 NR 硫化胶性能的影响^{*}

贾红兵 周宏斌 董方清 杨 娟 张士齐

(南京理工大学高分子材料科学与工程系 210094)

吴金声

(北京燕山石化公司研究院 102549)

摘要 研究了偶联剂 Si69 用量对炭黑补强 NR 胶料硫化特性、硫化胶物理性能和热氧老化性能的影响,并用傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究了硫化胶在拉伸疲劳过程中结构的变化。结果表明,当 Si69 的用量为炭黑用量的 1/10 左右时,硫化胶的拉伸强度和 300% 定伸应力具有最大值,且耐老化性能最好。胶料中加入 Si69,使体系中的多硫键数量增多,从而改善了体系的交联键类型和硫化胶性能。在拉伸疲劳过程中,随着疲劳过程的进行,多硫键数量减少,而单硫键数量增多,再次证明硫化胶具有自愈合能力。

关键词 NR, 偶联剂 Si69, 老化, 疲劳, 补强

Si69[双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物]作为偶联剂已广泛应用于含硅填料的橡胶体系^[1~3],此外, Si69 作为特殊的硫载体配合剂,能替代部分硫黄组成平衡硫化体系^[4~5]。但 Si69 对炭黑补强硫化胶性能影响的研究报道并不多, Wang W D 等^[6]和谢富霞等^[7]分别研究了 Si69 对炭黑表面活性的影响及 Si69 改性炭黑对硫化胶性能的影响,但结论不一致。本工作系统研究了 Si69 用量对炭黑补强 NR 胶料的硫化特性及硫化胶结构和性能的影响,现将具体情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料及配方

NR, 海南省产品; Si69, 南京曙光化工厂产品; 炭黑 N330 等其它原材料均为橡胶工业常用原料。

基本配方为: NR 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 硫黄 1.0; 促进剂 CZ 1.0; 防老剂 4010NA 1.0; 防老剂 RD 1.5; 炭黑 N330 50; 40[#] 芳烃油 5.0; Si69 变量(1号配方 0; 2号配方 3.0; 3号配方 5.0; 4号配方 8.0; 5号配方 11.0; 6号配方 13.0)。硫化温度为 143 °C; 硫化时间(min)分别为: 1号配方 6.68; 2号配方 8.75; 3号配方 9.60; 4号配方 12.05; 5号配方 12.33; 6号配方 12.78。

1.2 性能测试

胶料的各项物理性能均按相应国家标准进行测试。采用 Nicolit FTIR170 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)进行结构分析。

2 结果与讨论

2.1 Si69 用量对胶料硫化特性的影响

Si69 用量对胶料正硫化时间和硫化速度的影响见图 1。

从图 1 可以看出,随着 Si69 用量的增大,胶料的正硫化时间(t_{90})延长,硫化速度($(t_{90} - t_{10})^{-1}$)减小,这表明体系中加入 Si69

^{*}国家自然科学基金资助项目。

作者简介 贾红兵,女,30岁。讲师,在职博士。1991年获浙江大学高分子材料专业硕士学位。已发表论文 15 篇。

抑制了硫化反应。由于 Si69 可大量吸附高耐磨炭黑表面的活性点, 从而减弱了其表面对硫化的催化作用, 因此使硫化速度减小。当 Si69 用量增大到一定值后, 炭黑表面的活性点全部被覆盖, 硫化速度不再减小。

Si69 用量对硫化仪最大转矩 (M_H) 与最小转矩 (M_L) 之差的影响见图 2。

从图 2 可以看出, 当 Si69 用量约为 5 份时, $M_H - M_L$ 达到最大值。若 Si69 用量小

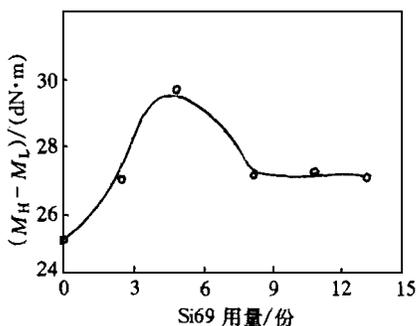


图 2 Si69 用量对胶料 $M_H - M_L$ 的影响

于 5 份, 它可作为一种硫载体参与硫化反应, 随着 Si69 用量的增大, 硫化胶的交联密度增大, M_H 增大, 但当交联密度增大到一定值后, 过量的 Si69 起滑润剂的作用, 使 M_H 反而下降。

2.2 Si69 用量对硫化胶物理性能的影响

Si69 用量对硫化胶物理性能的影响见表 1。

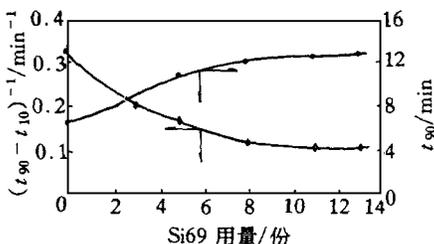


图 1 Si69 用量对胶料正硫化时间和硫化速度的影响

表 1 Si69 用量对硫化胶物理性能的影响

性 能	配 方 号					
	1	2	3	4	5	6
拉伸强度/MPa	16	20	22	19	20	19
扯断伸长率/%	500	500	500	500	500	500
邵尔 A 型硬度/度	56	56	58	58	58	58
扯断永久变形/%	10	12	18	20	17	15
压缩永久变形/%	34	42	41	41	—	42
300%定伸应力/MPa	9.6	9.5	10.7	9.3	9.2	—
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	94	56	58	29	27	—
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.10	0.11	0.15	0.14	0.11	0.11
交联密度 $\times 10^4$ ($mol \cdot g^{-1}$)	1.432	1.672	1.795	1.797	1.783	1.792

注: 压缩疲劳试验条件为: $70 \text{ }^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$, 压缩率 20%。

从表 1 可以看出, 随着 Si69 用量的增大, 硫化胶的硬度和交联密度增大, 撕裂强度下降, 磨耗量、拉伸强度、300%定伸应力和扯断永久变形均先增大后降低。

由于 Si69 与炭黑之间的作用既有物理吸附又有化学吸附^[6], 化学吸附可提高硫化胶性能, 而物理吸附反而会使硫化胶性能降低。因此, 虽然可以用 Si69 来改善炭黑和橡胶之间的相互作用, 但若 Si69 用量过大, 不

仅会提高成本, 反而会使硫化胶的一些性能下降。

2.3 Si69 用量对硫化胶热氧老化性能的影响

Si69 用量对硫化胶热氧老化性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出, 随着老化时间的延长, 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率下降, 扯断永久变形增大。当 Si69 用量约为 5 份时, 硫

表 2 Si69用量对硫化胶老化后物理性能的影响

性 能	配 方 号					
	1	2	3	4	5	6
100 °C × 12 h 老化后						
拉伸强度/MPa	16	18	19	16	15	15
扯断伸长率/%	425	400	450	400	400	350
邵尔 A 型硬度/度	58	61	63	64	59	64
扯断永久变形/%	10	20	18	10	8	8
100 °C × 24 h 老化后						
拉伸强度/MPa	9.8	8.9	10.3	7.7	8.0	8.3
扯断伸长率/%	225	150	200	200	175	150
邵尔 A 型硬度/度	57	60	62	63	65	66
扯断永久变形/%	10	10	10	10	10	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	11	9	9	9	9	—
100 °C × 48 h 老化后						
拉伸强度/MPa	3	4	5	4	4	4
扯断伸长率/%	225	125	250	108	87	100
邵尔 A 型硬度/度	50	56	60	62	66	67
扯断永久变形/%	5	5	0	0	0	0
100 °C × 72 h 老化后						
拉伸强度/MPa	4	4	5	4	3	3
扯断伸长率/%	217	117	100	100	100	75
邵尔 A 型硬度/度	53	64	61	62	65	66
扯断永久变形/%	20	10	0	1	5	5
阿克隆磨耗量/ cm ³	0.338 7	0.313 2	0.298 8	0.378 9	0.306 5	—

化胶老化后拉伸强度最高, 耐磨性最好。综合分析, Si69 用量宜为 5.0 份。

2.4 Si69 用量对硫化胶结构的影响

1 和 3 号配方硫化胶的 FTIR 光谱图及疲劳前后的相对吸光度分别见图 3 和表 3。

图 3 中 3 410 cm⁻¹ 为羟基吸收峰, 2 960 cm⁻¹ 为侧甲基伸张振动吸收峰, 1 020 cm⁻¹ 为醚键或环氧基吸收峰, 673 cm⁻¹ 为 C—S—

C 键的伸展振动吸收峰, 619 cm⁻¹ 为单硫交联键中 C—S 键拉伸振动吸收峰, 465 cm⁻¹ 为硫化胶网络中双硫键和多硫键的伸展振动吸收峰。

从表 3 可以看出, 加入 Si69 后, 硫化胶网络中多硫键的数量增多, 因此, 3 号配方的拉伸强度及耐老化性较好, 而抗撕裂性及耐磨性变差。疲劳 8 万次后, 硫化胶中羟基和

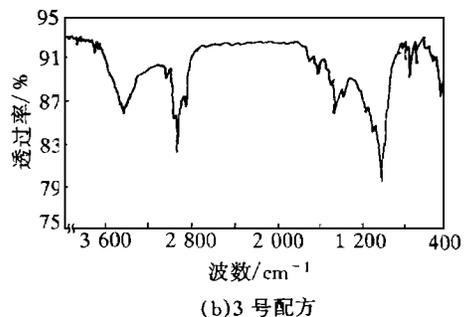
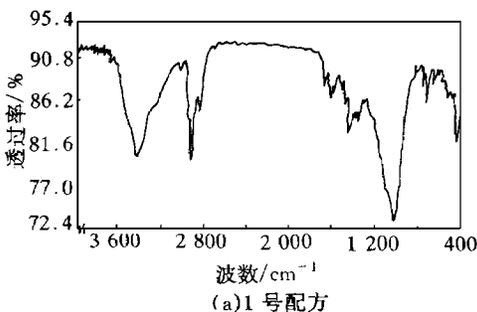


图 3 1 和 3 号配方硫化胶的 FTIR 光谱图

表3 1和3号配方硫化胶疲劳8万次
前后的相对吸光度

波数/ cm^{-1}	1号配方		3号配方	
	疲劳前	疲劳后	疲劳前	疲劳后
3 410	1. 23	1. 69	1. 42	2. 19
1 020	1. 47	2. 22	2. 10	2. 13
673	0. 170	0. 203	0. 160	0. 180
619	0. 19	0. 22	0. 20	0. 24
465	0. 26	0. 15	0. 29	0. 23

注: 相对吸光度为 A/A_{2960} 。

醚键(或环氧基)浓度增大, 多硫键浓度下降, 单硫键浓度提高, 表明拉伸疲劳过程是机械力引发的具有活化的链式氧化反应的力化学反应^[8]。

3 结论

(1) NR 胶料中加入 Si69, 可使正硫化时间延长, 硫化速度减小。

(2) 当 Si69 用量为炭黑用量的 1/10 时, 硫化胶的拉伸强度、300% 定伸应力具有最大值, 且耐老化性能最好。

(3) 加入 Si69 可使硫化体系中多硫键数量增多, 因此硫化胶的拉伸强度增大。

(4) 硫化胶在拉伸疲劳过程中, 多硫键数量减少, 单硫键浓度增大。

参考文献

- 1 Datta R N, Das P K. Studies on the reaction of bis(3-triethoxysilyl propyl) tetrasulfide with silica filler accelerator and NR. *Kautschuk Gummi Kunststoff*, 1988, 41(2): 157
- 2 Wolff S. Optimizations of silane-silica OTR compounds. Part I: Variations of mixing temperature and time during the modification of silica with bis(3-triethoxysilyl propyl)-tetrasulfide. *Rubber Chem. and Technol.*, 1982, 55(4): 967
- 3 Wolff S. A new development for reversion stable sulfur-cured NR compound. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1979, 32(10): 760
- 4 孟宪德, 王名东. 平衡硫化体系中的 Si69 对白炭黑补强 NR 的影响. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(3): 99
- 5 Wolff S. Reinforcing and vulcanization effect of silane Si69 in silica filled compound. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1981, 34(4): 280
- 6 Wang W D, Donner A V. Study of surface activity of carbon black by inverse gas chromatography. Part V: Modification of carbon black surface by silane. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1994, 47(7): 493
- 7 谢富霞, 李拥军, 李吉宏. 偶联剂改性炭黑对橡胶性能的影响. *橡胶工业*, 1996, 43(6): 335
- 8 张士齐, 周翠微, 邓知庆. 研究炭黑补强硫化胶疲劳的分子历程. *橡胶工业*, 1988, 35(10): 616

收稿日期 1998-03-27