

硅烷接枝和交联工艺对天然橡胶性能的影响

段景宽^{1,2}, 蒋 岚¹, 李 亚¹, 邵双喜¹, 刘柏平²

(1. 宁波工程学院 材料工程研究所, 浙江 宁波 315016; 2. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200240)

摘要:以六接剂三甲氧基硅烷为接枝单体、过氧化苯甲酰为引发剂, 采用熔炼加温水交联方法制备硅烷接枝天然橡胶(NR), 研究引发剂和硅烷用量、接枝和交联工艺对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响以及凝胶含量对硅烷接枝 NR 性能的影响。结果表明: 硅烷接枝 NR 的溶胀比随着引发剂和硅烷用量增大、交联温度提高、交联时间延长和试样厚度增大而增大, 随着混炼时间延长和混炼温度提高呈先减小后增大的趋势; 随着凝胶含量的增大, 硅烷接枝 NR 的邵尔 A 型硬度增大, 热稳定性改善。

关键词:天然橡胶; 六接剂三甲氧基硅烷; 接枝; 温水交联

中图分类号:TQ330.38⁺3; TQ332.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2013)08-0463-05

天然橡胶(NR)是世界性大宗工业原料, 具有弹性高、绝缘、抗冲击、耐酸碱等诸多优异性能^[1-5], 但也存在耐油和耐非极性溶剂性能差、硬度和强度小等缺陷, 在一定程度上限制了其应用范围。为弥补缺陷, 拓宽 NR 在特殊领域的应用范围, 许多科技工作者致力于 NR 的化学改性研究。目前针对 NR 的化学改性方法主要有环氧化改性、氯化改性和接枝改性等^[6-8]。不饱和硅烷接枝和温水交联技术一般适用于聚烯烃高分子材料的化学改性^[9-11], 在 NR 改性领域应用不多, 尤其是采用熔炼方法制备硅烷接枝 NR 并采用温水工艺使之交联的研究报道更少。

本研究以实验室自制六接剂三甲氧基硅烷为接枝单体、过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 采用熔炼方法对 NR 进行接枝改性并温水交联, 探讨引发剂和硅烷用量、接枝和交联工艺对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响以及凝胶含量对硅烷接枝 NR 性能的影响, 以期改善 NR 性能, 拓宽应用领域。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号 SCR5, 海南农垦总公司产品;

基金项目:浙江省教育厅重点项目(Z20119661); 浙江省宁波市自然科学基金资助项目(2012A610089)

作者简介:段景宽(1972—), 男, 山东鱼台人, 宁波工程学院高级工程师, 博士, 主要从事高分子材料改性、反应性挤出、橡胶及其制品的研究。

BPO, 广州化学试剂厂产品; 六接剂三甲氧基硅烷, 实验室自制。

1.2 主要设备和仪器

SK-230 型开炼机, 无锡橡胶机械有限公司产品; QL13-D 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; LXA 型邵氏橡塑硬度计, 东莞市力川仪器有限公司产品; TGA2050 型热重(TG)分析仪, 美国 TA 公司产品。

1.3 试样制备

NR 在开炼机上薄通后, 依次加入计量好的六接剂三甲氧基硅烷、BPO、抗氧剂 168、抗氧剂 1010 和有机锡催化剂, 在不同温度下混炼一定时间出片, 得熔融硅烷接枝 NR。将硅烷接枝 NR 压片制成标准试样, 温水交联一定时间进行性能测试。

1.4 性能测试

(1) 溶胀比: 取 40.0~50.0 mg 硅烷接枝 NR, 放入 30℃ 的二甲苯中浸泡 24 h, 称量后置于烘箱中干燥, 然后按式(1)计算溶胀比(ρ)。

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为干燥后试样质量; m_1 为溶胀后试样质量。

(2) TG 分析: 采用 TG 分析仪进行测试, 试样质量 5 mg, 氮气气氛, 温度范围 室温~500℃, 升温速率 10℃·min⁻¹。

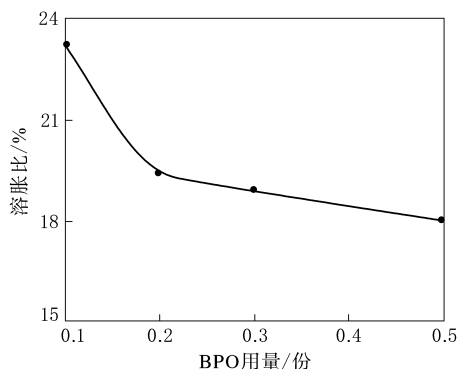
(3) 凝胶含量和邵尔 A 型硬度: 按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 接枝工艺对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响

在溶剂、温度和压力相同的条件下,硅烷接枝 NR 的溶胀比与其交联度有关。一般情况下,胶料的溶胀比与其凝胶含量成反比,在硅烷接枝 NR 过程中,影响凝胶含量的主要工艺因素包括引发剂种类及用量、硅烷种类及用量、接枝反应温度和接枝反应时间等。

硅烷接枝 NR 的常用引发剂为过氧化物,其分解温度及半衰期均能满足 NR 与有机硅单体熔融接枝反应条件的要求。有机过氧化物热分解的难易程度与其结构及取代基的种类有关,因此在选择引发剂时要考虑过氧化物的分解温度。本研究根据 NR 加工温度和工艺选取 BPO 为引发剂。引发剂用量对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响如图 1 所示。



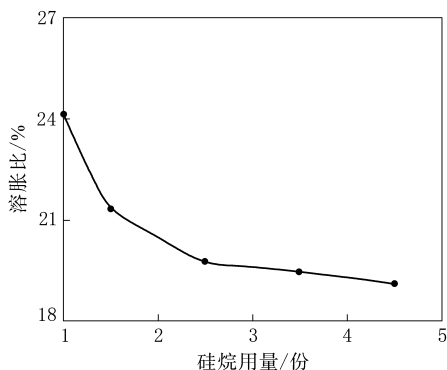
六接剂三甲氧基硅烷用量 2.5 份,混炼温度 140 ℃,混炼时间 10 min,交联温度 80 ℃,交联时间 8 h,试样厚度 2 mm。

图 1 引发剂用量对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响

从图 1 可以看出,随着引发剂 BPO 用量的增大,硅烷接枝 NR 的溶胀比逐渐减小,说明引发剂用量越大,NR 的交联度越高。可以推测,NR 在熔融接枝过程中主要有 3 种自由基产生方式:一是在熔融混炼时,由机械撕裂作用引起的 NR 分子中 C—C 键断裂,生成碳自由基;二是在 BPO 的作用下,NR 分子中双键打开产生碳自由基;三是在 BPO 作用下,主链上的 α -碳原子脱氢产生自由基。这 3 种方式决定着 NR 接枝率的大小,进而决定硅烷接枝 NR 交联度的大小。BPO 用量越大,产生碳自由基的数目越多,导致硅烷接枝率增大,温水交联后,胶料交联度提高,溶胀比明显

减小。

在硅烷接枝高分子材料中,通常采用乙烯基不饱和和硅烷进行接枝反应,乙氧基硅烷又分为乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷,从分子结构上看,两者均含有 3 个可水解和交联的基团,即当其接枝高分子材料后,每个硅烷最多只有 3 个可交联点。为提高 NR 的交联度,本研究采用了一种特殊的含有 6 个可反应基团的不饱和和硅烷,有望在相同用量下进一步提高硅烷接枝 NR 的交联度。硅烷用量对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响如图 2 所示。



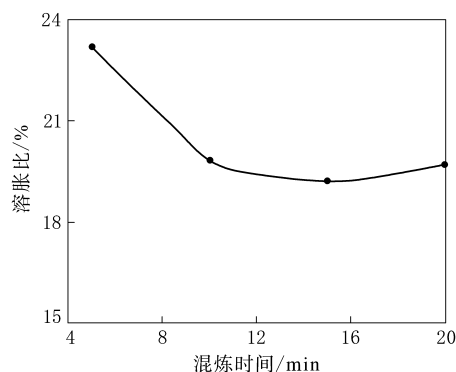
BPO 用量 0.3 份,混炼温度 140 ℃,混炼时间 10 min,
交联温度 80 ℃,交联时间 8 h,试样厚度 2 mm。

图 2 硅烷用量对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响

从图 2 可以看出,随着硅烷用量的增大,硅烷接枝 NR 溶胀比逐渐减小,这预示着硅烷接枝 NR 交联度逐渐增大。硅烷用量超过 2.5 份后,硅烷接枝 NR 溶胀比减小不明显,这是由于在硅烷接枝过程中,当硅烷用量达到一定程度后,接枝反应达到饱和,超过此临界用量,接枝程度(接枝率)变化很小,凝胶含量变化很小,因此溶胀比也变化不大。

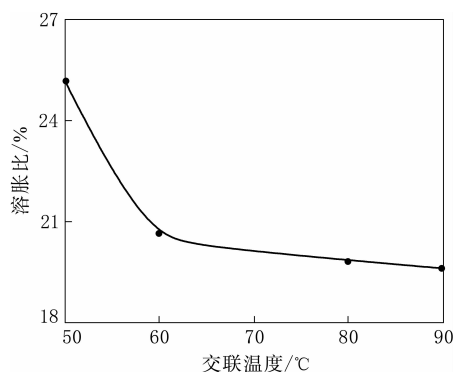
在硅烷接枝 NR 过程中,混炼时间和混炼温度决定着引发剂引发接枝反应的效率,从而直接影响 NR 的交联情况。混炼时间和混炼温度对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响分别如图 3 和 4 所示。

从图 3 可以看出,随着混炼时间的延长,硅烷接枝 NR 溶胀比先减小后增大,混炼时间为 15 min 时硅烷接枝 NR 的溶胀比最小。这是由于混炼时间太短,引发剂分解不完全,接枝率较低,凝胶含量也低,因此溶胀比较高;随着混炼时间的延



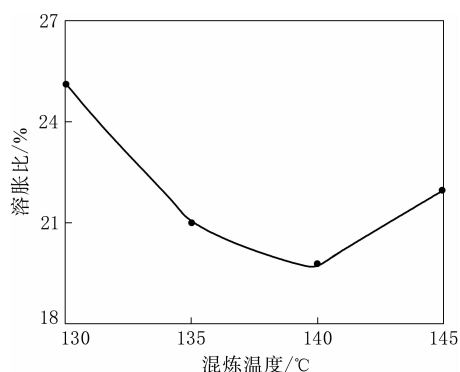
BPO 用量 0.3 份, 六接剂三甲氧基硅烷用量 2.5 份, 混炼温度 140 °C, 交联温度 80 °C, 交联时间 8 h, 试样厚度 2 mm。

图 3 混炼时间对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响



BPO 用量 0.3 份, 六接剂三甲氧基硅烷用量 2.5 份, 混炼温度 140 °C, 混炼时间 10 min, 交联时间 8 h, 试样厚度 2 mm。

图 5 交联温度对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响



BPO 用量 0.3 份, 六接剂三甲氧基硅烷用量 2.5 份, 混炼时间 10 min, 交联温度 80 °C, 交联时间 8 h, 试样厚度 2 mm。

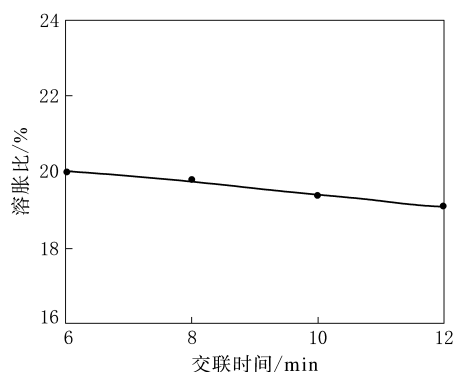
图 4 混炼温度对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响

长, 机械力作用使得 NR 分子链断裂, 凝胶含量降低, 溶胀比减小。因此对混炼时间要严格控制, 一般来说, NR 混炼的平均停留时间应控制为引发剂分解半衰期的 5~10 倍^[12]。

从图 4 可以看出, 随着混炼温度的提高, 硅烷接枝 NR 的溶胀比同样呈先减小后增大的趋势。分析认为, 引发剂的分解速率随着混炼温度的提高而增大, 引发剂分解速率过快可能带来较多的 C—C 耦合副反应, 从而造成硅烷接枝率降低, 使得硅烷接枝 NR 凝胶含量减小, 溶胀比增大。从图 4 可以看出硅烷接枝 NR 的最佳混炼温度为 140 °C。

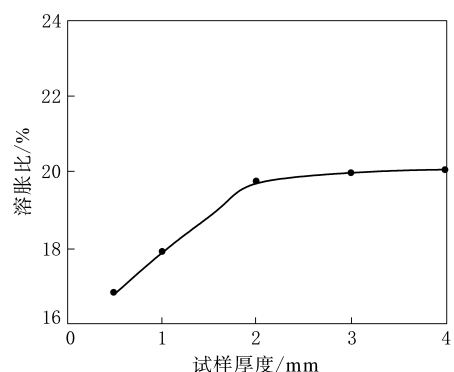
2.2 交联工艺对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响

交联工艺中对硅烷接枝 NR 溶胀比产生直接影响的因素主要包括交联温度(水温)、交联时间和试样厚度, 其对溶胀比的影响分别如图 5, 6 和 7 所示。



BPO 用量 0.3 份, 六接剂三甲氧基硅烷用量 2.5 份, 混炼温度 140 °C, 混炼时间 10 min, 交联温度 80 °C, 试样厚度 2 mm。

图 6 交联时间对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响



BPO 用量 0.3 份, 六接剂三甲氧基硅烷用量 2.5 份, 混炼温度 140 °C, 混炼时间 10 min, 交联温度 80 °C, 交联时间 8 h。

图 7 试样厚度对硅烷接枝 NR 溶胀比的影响

从图 5 可以看出, 随着交联温度的升高, 硅烷接枝 NR 的溶胀比逐渐减小。硅烷接枝 NR 温水交联时存在 2 个反应过程: 一是 NR 分子上烷氧基水解生成 —Si—OH, 二是生成的

—Si—OH 在催化剂作用下缩合生成 —Si—O—Si—。提高环境温度有利于水分在 NR 中的扩散。

从图 6 可以看出,随着交联时间的延长,硅烷接枝 NR 的溶胀比逐渐减小。这是由于水分在 NR 中的扩散速度遵循 Fick 扩散定律^[13]:

$$t=x^2/R_HK^2 \tag{2}$$

式中, t 为交联时间, x 为试样厚度, R_H 为相对湿度, K 为扩散常数。

从式(2)可以看出,在试样厚度和温度相同的情况下,水分在 NR 中的渗透率与时间有关,交联时间越长,水分在 NR 中渗透的距离越大,接枝材料内部的水解和交联度提高,致使凝胶含量随着交联时间的延长而增大,溶胀比减小。

从图 7 可以看出,随着试样厚度的增大,硅烷接枝 NR 的溶胀比逐渐增大。这是由于在相同交联时间和温度下,试样越厚,水分渗透越慢,导致交联度降低,溶胀比增大。

综合考虑产品的性价比,最适宜的硅烷接枝 NR 交联工艺为:交联时间 8 h,交联温度 80 ℃。

2.3 凝胶含量对硅烷接枝 NR 性能的影响

研究凝胶含量对硅烷接枝 NR 性能的影响时,硅烷接枝 NR 制备条件为:BPO 用量 0.3 份,六接剂三甲氧基硅烷用量 2.5 份,混炼温度 140 ℃,混炼时间 10 min,交联温度 80 ℃,交联时间 8 h,试样厚度 2 mm。

凝胶含量对硅烷接枝 NR 邵尔 A 型硬度的影响如图 8 所示。

从图 8 可以明显看出,随着凝胶含量的增大,

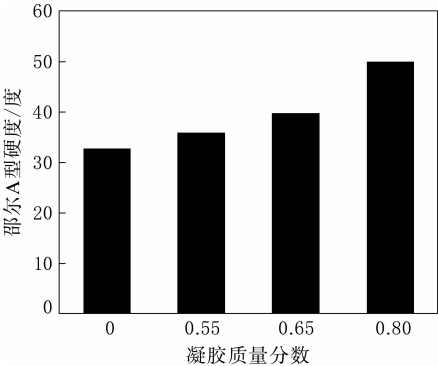
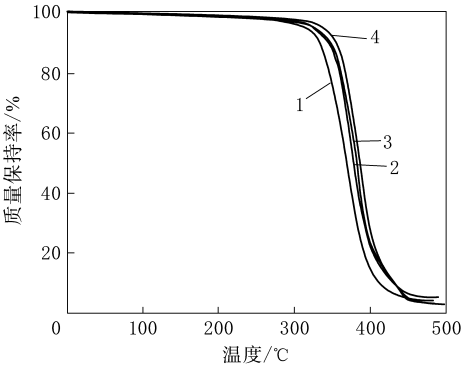


图 8 凝胶含量对硅烷接枝 NR 邵尔 A 型硬度的影响

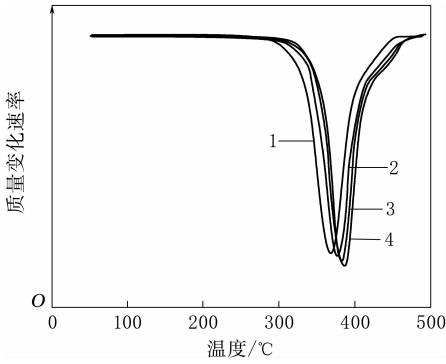
硅烷接枝 NR 的邵尔 A 型硬度逐渐增大。硅烷接枝 NR 的硬度与其微观结构密不可分,由于引入了 —Si—O— 基团,NR 分子极性增大,相互作用增强,且硅烷接枝 NR 温水交联后体系中出现网络结构,凝胶含量越大,网络结构越密实,分子链柔顺性降低,不规则运动减弱,导致硬度增大。

凝胶含量对硅烷接枝 NR 热稳定性的影响如图 9,10 和表 1 所示。



凝胶质量分数:1—0;2—0.55;3—0.65;4—0.80。

图 9 凝胶含量对硅烷接枝 NR 的 TG 曲线的影响



注同图 9。

图 10 凝胶含量对硅烷接枝 NR 质量变化速率曲线的影响

表 1 硅烷接枝 NR 的热稳定性数据 ℃

项 目	凝胶质量分数			
	0	0.55	0.65	0.80
初始分解温度	280	297	300	311
质量损失 50% 时的温度	368.5	378.3	382.8	387.3
最大分解速率温度	367.9	376.6	380.2	385.1

从表 1 可以看出:随着凝胶含量的增大,硅烷接枝 NR 的初始分解温度、质量损失 50% 时的温

度和最大分解速率温度均表现出增大趋势;与纯NR相比,凝胶质量分数为0.80的胶料初始分解温度、质量损失50%时的温度和最大分解速率温度分别提高11%,5%和4.6%,表明硅烷接枝反应可以提高NR的耐热性能。分析原因主要有两方面:一是接枝交联在NR分子间引入化学键,限制其运动;二是通过接枝和交联,在NR分子中引入了比C—C键更稳定的—Si—O—Si—链段。

3 结论

(1)硅烷接枝NR的溶胀比随着引发剂BPO和硅烷用量增大、交联温度提高和交联时间延长而减小,随着混炼时间延长和混炼温度提高呈先减小后增大的趋势,随着试样厚度的增大而增大。

(2)随着凝胶含量的增大,硅烷接枝NR的邵尔A型硬度增大,耐热性能提高。

参考文献:

- [1] Roberts A D. Natural Rubber Science and Technology[M]. New York: Oxford University Press, 1990.
- [2] Brydson J A. Rubbery Materials and Their Compounds[M]. London: Elsevier Science Ed, 1994.
- [3] Coran A Y. Science and Technology of Rubber[M]. London: Academic Press, 1979.

- [4] Yahaya L E, Adebawale K O, Menon A R R. Mechanical Properties of Organomodified Kaolin/Natural Rubber Vulcanizates[J]. Applied Clay Science, 2009, 46(3): 283-288.
- [5] Dubrovič I, Klepac D, Valič S, et al. Study of Natural Rubber Crosslinked in the State of Uniaxial Deformation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, 77(6): 811-817.
- [6] Oliveira P C, Oliveira A M, Garcia A, et al. Modification of Natural Rubber: A Study by ^1H -NMR to Assess the Degree of Graftization of PolyDMAEMA or PolyMMA onto Rubber Particles under Latex Form in the Presence of a Redox Couple Initiator[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(2): 1883-1892.
- [7] Kaplan M L, Bebbington P G, Hartless R L. Natural Rubber: Chemical Modification[J]. Journal of Polymer Science, 1973, 11(2): 357-361.
- [8] Baker C S L. Recent Developments in Natural Rubber[A]. International Rubber Conference. Beijing: 1992-10-13. 24.
- [9] 段景宽, 王秀丽, 张广明, 等. 硅烷交联HDPE铝塑复合管专用料加工工艺的研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(1): 29-32.
- [10] 段景宽, 罗炎, 王亚珍. 硅烷接枝交联聚乙烯技术[J]. 桂林电子工业学院学报, 2005, 25(3): 84-88.
- [11] 段景宽, 王秀丽, 张广明, 等. 硅烷接枝交联HDPE铝塑复合管专用料的研究[J]. 塑料, 2005, 34(1): 35-42.
- [12] 吴大鸣, 丁玉梅, 龙文保, 等. 四段式单螺杆反应挤出机的研制[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3): 145-147.
- [13] 仇武林, 方颀, 麦堪成, 等. 聚烯烃的硅烷交联技术[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 136-139.

收稿日期: 2013-02-02

Silane Grafting and Crosslinking of NR

DUAN Jing-kuan^{1,2}, JIANG Lan¹, LI Ya¹, SHAO Shuang-xi¹, LIU Bai-ping²

(1. Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China; 2. East China University of Science and Technology, Shanghai 200240, China)

Abstract: The silane grafted and hot water crosslinked natural rubber (NR-g-silane) was prepared by melt blending, and using benzoyl peroxide (BPO) as the initiator, vinyl functional silane as the grafting monomer. The effects of contents of silane and BPO, grafting and crosslinking conditions on the swelling ratio of NR-g-silane were investigated, and the influence of gel content on the properties of NR-g-silane was studied. The results showed that, the swelling ratio of NR-g-silane increased as the contents of silane and BPO increased, the crosslinking temperature increased, the crosslinking time was extended, or the thickness of the sample increased. When the grafting temperature increased or the grafting time was prolonged, the swelling ratio decreased first, and then increased. The results also showed that, when the gel content increased, the Shore A hardness of NR-g-silane increased and thermal stability was improved.

Key words: NR; vinyl functional silane; grafting; hot water crosslinking