

产品应用

硅烷偶联剂在橡胶密封制品和减震制品中的应用

高福年

(青岛茂林橡胶制品有限公司, 山东 青岛 266427)

摘要: 在使用丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、聚丙烯酸酯橡胶和丁腈橡胶/聚氯乙烯共混胶的密封制品和减震制品胶料中, 为提高胶料的耐热性和与金属的粘合性, 需添加白炭黑等含硅的白色填料, 但是添加这些填料的制品出现弹性差、变形大等现象, 在胶料中添加硅烷偶联剂可有效解决这些问题。

关键词: 硅烷偶联剂; 白炭黑; 丁腈橡胶; 三元乙丙橡胶; 密封制品; 减震制品

橡胶密封制品和减震制品的使用工况比较苛刻, 为提高制品的耐热老化性、自润滑性及橡胶与金属骨架、织物的粘合性, 在配方设计中添加适量的白炭黑等含硅的白色填料是一个有效的方法, 但是由于白炭黑的比表面积大, 表面附有许多硅烷醇和游离水, 容易附着氧化锌和促进剂, 使硫化速度变慢、补强效果下降, 特别是由于交联密度低, 制品弹性差、变形大, 返原现象严重。为解决上述问题, 过去使用三乙醇胺、聚乙二醇、二甘醇等活性剂, 效果较差, 而且有污染, 环保问题也比较严重。自 20 世纪 80 年代后, 硅烷偶联剂在我国大量生产, 而且价格逐年下降, 如硅烷偶联剂 KH550 过去每千克 350 元, 现在不足 70 元, 而硅烷偶联剂的加入不仅可避免氧化锌、促进剂等被白炭黑吸附, 还能提高白炭黑表面的 pH 值 (降低酸性), 活化白炭黑的表面, 提高白炭黑分散性, 改善胶料的强伸性能, 减小变形, 提高弹性。

1 实验

1.1 原材料

硅烷偶联剂 KH550 辽宁盖县化工厂产品; 硅烷偶联剂 KH560 A-189 和 A-174 南京曙光化工厂产品; 硅烷偶联剂 A-151 天津试剂一厂产品; 硅烷偶联剂 S69 南京曙光化工厂产品; 其他材料均为市售产品。

1.2 胶料的制备和测试方法

采用开炼机制备胶料, 用电热平板硫化机硫化试片, 按相关的试验方法进行物理性能试验和评价。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂的特性和作用机理

硅烷偶联剂的化学结构式以 Y-SiX_3 表示, 在分子结构中有 2 个活性基团, 一个是与硅原子连接的无机端反应基团 SiX_3 , 另一端是与亚烷基连接的反应基团 Y ; 其无机反应基团经水解后与无机界面进行反应, 有机端基团则与有机界面进行反应。硅烷偶联剂在无机填料表面的作用是通过共价键和氢键结合, 对有机基材产生物理吸附和排除表面水分等作用, 并存在共价键结合, 形成了可传递力的界面层, 改善有机界面的湿润性、相容性, 增加表面粗糙度等。通过对无机基料和有机基材的作用, 硅烷偶联剂将 2 种性质不同材料牢固结合起来, 提高了物理性能和粘合性能。实际上, 硅烷偶联剂是一种能增进无机物和有机物之间粘合性能的助剂。

2.2 硅烷偶联剂的应用

2.2.1 丁腈橡胶 (NBR) 制品

NBR 具有良好的耐热、耐油性能, 可在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 热油和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的热空气中长期使用, 可制作密封制品。在 NBR 胶料中添加白炭黑等含硅的白色

填料, 可有效地提高胶料耐热老化性和与金属织物的粘合性, 该胶料可用于制作骨架油封、气门杆油封、橡胶金属垫片、橡胶与金属的复合制品。

不同品种的偶联剂及其不同的用量对 NBR胶料性能影响是有差异的, 表 1 是不同品种硅烷偶联剂及用量对 NBR胶料性能的影响。

表 1 不同硅烷偶联剂及其用量对 NBR胶料性能的影响

项 目	KH550用量/份			KH560用量/份			A-189用量/份			A174用量/份			A-151用量/份			S69用量/份		
	0	0.5	1	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	1	2	3
邵尔 A型硬度/度	69	70	71	71	70	71	72	71	71	71	70	70	71	71	72	72	69	70
拉伸伸长率/%	360	340	310	295	300	300	290	315	310	300	320	310	300	340	340	318	340	310
拉伸强度/MPa	12.5	13.1	13.5	14.0	12.8	13.1	14.0	12.5	13.0	13.1	12.6	13.0	13.2	12.5	12.8	13.0	12.5	13.0
120℃×20h老化后																		
邵尔 A型硬度变化/度	+15	+14	+13	+12	+14	+13	+12	+15	+13	+14	+15	+14	+14	+15	+14	+14	+15	+13
拉伸强度变化率/%	+11	+11	+10	+10	+8	+12	+8	+9	+9	+10	+11	+10	+10	+14	+13	+13	+11	+11
拉伸伸长率变化率/%	-35	-30	-28	-28	-30	-28	-27	-31	-30	-30	-30	-30	-28	-31	-31	-30	-26	-32
压缩永久变形 (120℃×70h)/%	67	45	40	41	42	40	38	48	45	45	50	48	48	51	49	49	51	50
1#标准油浸泡后 ¹⁾																		
邵尔 A型硬度变化/度	+10	+9	+9	+8	+10	+10	+9	+10	+10	+11	+11	+10	+11	+10	+11	+11	+10	+11
体积下降率/%	9.5	9.0	9.5	9.3	10.0	9.5	9.5	10.0	10.0	10.0	11.0	11.0	10.0	11.0	11.0	10.0	10.0	11.0
2#标准油浸泡后 ¹⁾																		
邵尔 A型硬度变化/度	-16	-15	-15	-15	-14	-14	-13	-14	-14	-15	-15	-15	-14	-16	-15	-15	-16	-16
体积增长率/%	22.0	21.0	21.0	21.5	21.0	21.0	22.0	21.0	21.0	20.5	21.0	21.0	20.8	21.0	21.5	21.2	21.0	21.2

注: 基本配方为 NBR 26 100 氧化锌 5 硬脂酸 1 防老剂 RD 2 防老剂 MB 1 白炭黑 25 炉法炭黑 52 促进剂 3 DCP 2 二辛酯 15 操作助剂 AT-B 1.5 硫黄 0.5 1)120℃×70h

从表 1 可看出, 加入硅烷偶联剂后, 胶料的物理性能明显提高, 特别是拉伸强度和抗压缩变形性能提高的幅度很大。用白炭黑或含硅填料如滑石粉等填料, 若不添加硅烷偶联剂制作的胶料的变形大、弹性差, 制作的骨架油封出现早期泄漏、严重磨损、较严重的磨偏现象。不同硅烷偶联剂对胶料性能的影响也不一样, 其中 KH550 和 KH560 较好, 其次是 A-189 A-174 和 A-151, S69 较差, 这可能是 KH550 和 KH560 适应于极性橡胶, A-151 和 S69 适应于非极性橡胶。硅烷偶联剂的用量视白炭黑的用量而随之改变。在实际应用中, 我们发现白炭黑用量 30 份时, 硅烷偶联剂的用量 0.5~1 份较好, 白炭黑用量 60 份之上的浅色胶料, 硅烷偶联剂的用量是白炭黑用量的 2%~3%。

总之, 在含硅填料的胶料配方设计中加入硅烷偶联剂是非常成熟的技术, 这类胶料也必须加入硅烷偶联剂, 以防止这类填料对硫化剂、促进剂和活性剂的吸附, 提高填料的表面活性, 提高胶料弹性, 减小变形。我们在用炭黑 N550、喷雾炭黑、白炭黑组成的补强体系 NBR胶料中加入适量硅烷偶联剂

制作的 195 柴油机的曲轴油封 (50×80×12), 在转速 2500 r/min 时连续运转了 4300 h 无渗漏, 油封拆下后检查唇口未出现明显的硬化和龟裂现象, 而用上述类似的胶料制作的筒式减震器油封运转了 1200 万次无渗漏, 国外著名厂家同规格产品运转 600 万次已渗漏。

2.2.2 三元乙丙橡胶 (EPDM) 制品

EPDM 具有良好的耐热、耐臭氧、耐酸性能, 在合成制动液中也具有良好的化学稳定性和尺寸稳定性, 可制作阻燃制品和电绝缘制品。

在制作耐制动液的骨架油封中, 因考虑到 EPDM 胶料与金属骨架的粘合以及油封在制动液中的稳定性, 在配方设计中采用部分白炭黑作补强剂, 为此添加了 1.5 份的硅烷偶联剂。该油封制作的工艺比较成熟, 特别是胶料与骨架可良好的粘合, 胶料的压缩永久变形 (100℃×70h) 在 35% 以内, 满足了用户的使用要求。有一用户要求 EPDM 制作的产品的拉伸强度不小于 20 MPa, 压缩永久变形 (100℃×70h) 在 35% 以内, 生产难度较大。我们用炭黑 N330 补强, 用过氧化物为硫化体系, 较难达到目的。为此我们用特级的

白炭黑和炭黑 N330补强, 添加适量的硅烷偶联剂, 产品性能达到上述要求。我们也承接过用 EHM制作电绝缘制品的项目, 产品不仅要有良好的耐电性能, 还要求有良好的弹性, 即较好的抗压缩变形性能和较高拉伸强度, 为此在配方设计中我们大剂量的采用了超细滑石粉和部分特级白炭黑, 也较大剂量的添加了偶联剂 S69 达到了用户要求。

2.2.3 聚丙烯酸酯橡胶 (ACM) 制品

ACM具有优良的耐热性和耐油性, 可在 150 °C的热油中长期使用, 特别是在含硫的齿轮油中具有良好的化学稳定性, 广泛应用于制作汽车发动机曲轴油封和变速箱油封。在 ACM胶料中加入适量的含硅白色填料可提高耐热性及与金属骨架的粘合性, 但是加入白炭黑等含硅填料后其弹性差、变形大、硫化速度慢等, 造成油封在高速运转时追随性差, 出现早期渗漏。我们添加硅烷偶联剂 KH550 KH500 A-189和 A-174 进行对比试验, 发现加 KH560的胶料性能最好, 其次是加 KH550的胶料, 而加 A-189和 A-174的胶料性能较差且臭味大, 最后我们采用 KH560和 KH550其用量是含硅填料的 2% ~ 3%, 其胶料的压缩永久变形 (150 °C × 70 h) 可控制在 50%之内, 生产的汽车发动机油封和气门油封都达到了较满意的产品合格率和良好的使用性能。

2.2.4 减震制品

为提高汽车和摩托车等车辆运行中的平稳性和舒适性以及改善桥梁等的抗震性, 广泛采用了橡胶减震制品。减震制品除要有良好的阻尼性能外, 耐屈挠性能和胶料与金属骨架的粘合性能是非常重要的。我们大量生产汽车发动机前后支撑抗震制品、车体上的大箱减震器胶块、摩托车前后

臂及橡胶与金属的减震套等, 为确保橡胶与金属能够牢固粘合及产品具有良好的耐屈挠性能, 在胶料配方设计中生胶采用天然橡胶 (NR)与顺丁橡胶 (BR)并用, 硫化体系采用中硫高促的半有效体系, 补强剂采用炉法炭黑与白炭黑并用, 在硅烷偶联剂的选用上, 发动机前后支撑体胶料选用了 KH550 橡胶与金属减震套管胶料我们采用 S69 KH550用量一般是白炭黑的 2% ~ 3%, S69用量是白炭黑用量的 4% ~ 5%, 在胶料物理性能上尽可能做到高伸长和低定伸, 这有利于改善耐屈挠性, 而车体的大箱胶体胶料应具有高强度和高硬度, 以防止高载量时压偏压碎。

2.2.5 粘合剂

粘合是橡胶与金属、橡胶与硬质塑料、橡胶与织物等制品重要的制作技术, 用硅烷偶联剂制作粘合剂越来越被人们所重视。20世纪 90年代, 在制作氟橡胶骨架油封时, 因粘合困难, 我们采用三种硅烷偶联剂配制了 FG-1粘合剂, 该粘合剂被广泛地应用于制作氟橡胶骨架油封和气门阀杆油封, 已被部分化工公司作为商品出售。在硅橡胶与金属粘合时, 采用过氧化硅烷 VIPS(哈尔滨化工研究所产品)可使硅橡胶与骨架牢固粘合。一些难粘骨架材料如不锈钢在涂 TD810 酚类粘合剂之前或涂开姆洛克 250之前, 用硅烷偶联剂进行偶合处理, 可显著提高粘合性能。环保、无毒、无污染是橡胶制品生产普遍关注的问题, 对此, 我们也进行了试验, 用 KH550 KH560和 S69制作的橡胶 (NBR)骨架油封, NBR聚氯乙烯共混胶制品, 丁基橡胶减震胶柱, 乙丙橡胶、NR BR和 SBR胶套经多次检测 (用户每批要一次检测报告), 其重金属铬、汞、铅均未超标, 车间混炼硫化工序未出现刺激性气味。

2009亚太炭黑会议 11月在曼谷举行

第九届亚太炭黑会议于 2009年 11月 18 ~ 20日在泰国曼谷举行。在过去的 15年里, 由于中国和印度的崛起, 亚太地区已成为全球炭黑工业发展的中心。这次国际会议为炭黑生产商、原料油供应商、材料和设备供应商提供一个

平台, 共同讨论今后行业的前景、盈利能力和环境控制战略等问题。业内知名专家发表主题演讲, 展望炭黑的增长, 特别是在中东地区的增长前景。中东地区由于能源供应以及成本优势, 越来越成为关注的热点。这次会议还广泛讨论目前炭黑行业面临的环境、健康和安