

硅烷偶联剂对硅橡胶性能的影响^①

罗权焜 王真智

(华南理工大学 广州 510641)

摘要 研究了硅烷偶联剂 A-172、A-151 和 A-189 对甲基乙烯基硅橡胶的硫化特性、硫化胶的力学性能以及硅橡胶与合金铝剪切粘合强度的影响。结果表明,3种硅烷偶联剂都会降低硅橡胶的硫化速度,减小转矩;A-172 和 A-151 都能提高硅橡胶的力学性能和粘合强度。硅烷偶联剂的最佳用量为 2~4phr

关键词 硅烷偶联剂 甲基乙烯基硅橡胶 硫化特性 力学性能 粘合强度

硅烷偶联剂是科技工作者研究最早、应用最广泛的偶联剂。它可用通式 $R-Si-X_n$ 表示, R 是可与聚合物分子有亲和力或反应能力的活性官能团,如氨基、乙烯基、环氧基、巯基等; X 是能够水解的烷氧基,如甲氧基、乙氧基等。在现代高分子复合材料的加工中,硅烷偶联剂在有机物和无机物 2 种物质的界面间起着架桥的作用,产生明显的增强效果^[1~3]。

近 10 年来,硅烷偶联剂在天然橡胶,丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶胶料中已进行过许多应用研究,并且相继得到了应用^[4~10]。

本文研究硅烷偶联剂 A-172、A-151 和 A-189 对甲基乙烯基硅橡胶的硫化特性、硫化胶的力学性能以及硅橡胶与合金铝的粘合强度的影响,为硅烷偶联剂在硅橡胶中的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶,型号 110-2,吉林化

工研究院产; 4[#] 气相白炭黑,沈阳化工厂产; 羟基硅油, GY209, 晨光化工研究院产; 交联剂, 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过基氧基)己烷,简称 DBPMH,江苏产; 硅烷偶联剂: 乙烯基三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷,商品名 A-172,哈尔滨化工研究所产; 乙烯基三乙氧基硅烷,商品名 A-151,天津市化学试剂一厂产; γ -巯基丙基三甲氧基硅烷,商品名 A-189,辽宁省盖县化工厂产。

1.2 仪器及设备

XK-160 开炼机,用于混炼胶料。

LH-Ⅱ型园盘转子振荡硫化仪,测定混炼胶硫化特性。

25 吨油压电热平板硫化机,硫化试片。

INSTRON 1122 型拉力机,测定硫化胶力学性能。

50 吨拉力试验机,测定剪切粘合强度。

1.3 性能测试

混炼胶硫化特性按 GB9869-88 标准测定,温度 $170\text{C}\pm 1\text{C}$,压力 0.38MPa。

硫化胶力学性能按 GB527-83、GB/T528-92、GB/T2941-91 标准测定。

^① 收稿日期: 1998-08-25

剪切粘合强度试片制备及测试:

试片制备工艺路线

铝合金试片→表面机械处理→表面化学处理→烘干→涂胶粘剂→贴胶硫化(170℃×15min)→二段硫化(180℃×6h)。

铝合金材料 LD, 试片尺寸(B型)70mm×20mm×2mm

粘合面积和胶层厚度 20mm×15mm×2mm

加载速度 10mm/min

剪切粘合强度计算式: $\tau = \frac{P}{A}$

式中, τ —剪切粘合强度, MPa;

P —破坏载荷, N;

A —试样粘接面积, m^2 。

2 结果与讨论

2.1 硅橡胶配方

硅橡胶分子链柔顺性大, 分子间相互作用力弱, 力学性能低, 必须经过有效的补强才有使用价值^[11,12]。本研究以甲基乙烯基硅橡胶为主体材料, 利用4[#]气相法白炭黑补强, 采用以往研究的基本配方进行研究^[13]。其配方为: 生胶 110-2, 100; 4[#]气相法白炭黑, 40~50; 羟基硅油 GY209, 4~8; 交联剂 DBPMH, 0.3~1.2。

2.2 硅烷偶联剂对硅橡胶硫化特性的影响

2.2.1 硅烷偶联剂品种的影响

在相同的配方和工艺条件下, 混炼 4phr 硅橡胶胶料, 其中 3phr 分别加入 2phr 硅烷偶联剂 A-172、A-151 和 A-189, 余下 1phr 不添加, 留作空白对比, 然后用硫化仪测定其硫化特性。加有硅烷偶联剂的 3phr 胶料和对比胶料共 4 条硫化动力曲线如图 1 所示。

从图 1 看出, 加入硅烷偶联剂的胶料硫化动力曲线的转矩值比没有添加偶联剂的空白对比胶料的转矩值明显降低了, 硫化速度

减慢了。如 t_{90} 时间, 空白胶料为 540s, 加入 A-172 的为 720s, 加 A-151 的为 810s, 加 A-189 的为 650s。

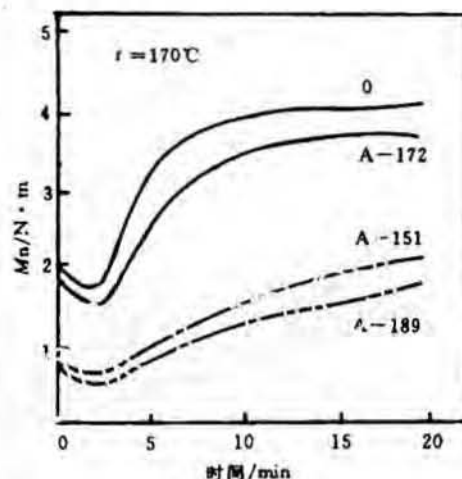


图1 硅烷偶联剂对硅橡胶硫化特性的影响
(硅烷偶联剂用量: 2phr)

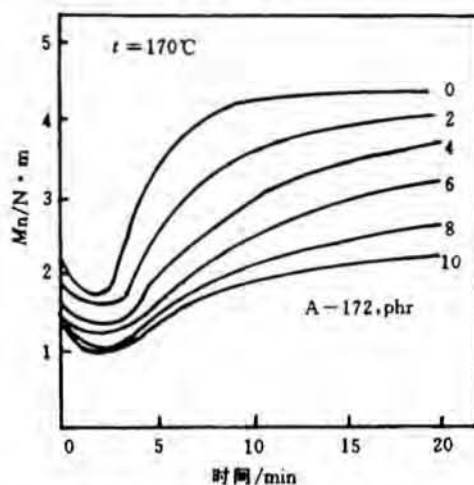


图2 硅烷偶联剂用量对硅橡胶硫化特性的影响
2.2.2 硅烷偶联剂用量的影响

图 1 的结果说明 A-172 对硅橡胶的硫化速度和转矩影响较小, 故以下试验以 A-172 作变量试验。分别在几份胶料中加入不同份量的硅烷偶联剂 A-172, 其用量分别为 0、2、4、6、8、10 (单位为 phr), 这组胶料的硫化动力曲线如 2 所示。

从图 2 这组曲线可见, 随着硅烷偶联剂

用量的增加,硅橡胶的硫化速度越来越慢, t_{90} 的时间越来越长,最大转矩值随之下降。这是因为硅烷偶联剂加入到硅橡胶中后,在发挥偶联增强作用过程中,首先在硅橡胶混炼时已起着类似物理增塑剂的作用,硅烷偶联剂对硅橡胶产生渗透、溶胀作用,从而降低了硅橡胶的粘度。随着液态的硅烷偶联剂用量的增大,硅橡胶分子链之间的距离随之增加,硅橡胶分子链相对滑动性提高了,从而导致硫化速度的延缓和转矩的下降。

2.3 硅烷偶联剂对硅橡胶力学性能的影响

2.3.1 硅烷偶联剂用量的影响

未经补强的纯硅橡胶的拉伸强度只有0.3MPa,以往的研究中使用 Si^4+ 气相法白炭黑补强,可使硅橡胶的拉伸强度提高20倍以上^[13]。本研究在此胶料的基础上,考察加入硅烷偶联剂后对硅橡胶的力学性能的影响。添加0、2、4、6、8和10(单位为phr)的硅烷偶联剂A-172的一组胶料的力学性能结果如图3所示。

从图3中发现,加入2phr A-172的胶料硫化力学性能与空白对比胶料相比较,300%定伸应力(M)、拉伸强度(T_b)和撕裂强度(T_R)都分别增加20%,伸长率(E_b)和硬度(H_s)也有所提高。在硅烷偶联剂用量在4phr范围内,硅橡胶的力学性能随A-172用量的增加而增大。这个结果验证了硅烷偶联剂在硅橡胶大分子和白炭黑之间所起的“架桥效应”。这个结果可以这样解释:硅烷偶联剂水解产生的羟基与白炭黑表面的羟基发生化学反应,以化学键形式连结在一起;而硅烷偶联剂中的有机活性基团乙烯基与硅橡胶相互结合,从而使白炭黑与硅橡胶的结合力加强了、亦即增加了补强效果。

从图3还可看到,在硅烷偶联剂用量超过6phr后,300%定伸应力(M),拉伸强度(T_b)和撕裂强度(T_R)随A-172用量增加而

降低。产生这种现象的原因是由于过量的硅烷偶联剂对硅橡胶的类似物理增塑作用的进一步加强,使硅橡胶大分子之间的相互作用更弱,导致硅橡胶力学性能的下降。这个结果同时说明,硅烷偶联剂在硅橡胶中的用量存在一个最适用量值,一旦用量超过了这个值,硅烷偶联剂对硅橡胶的力学性能不但没有贡献,反而会有损害作用。A-172在硅橡胶中的最宜用量是2~4phr。

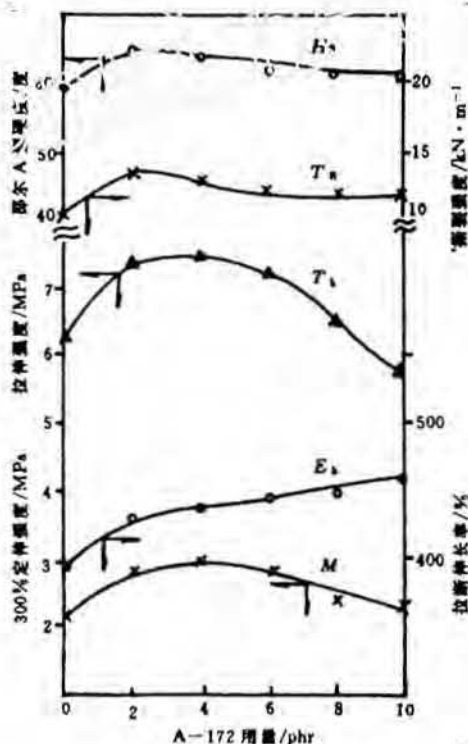


图3 硅烷偶联剂用量对硅橡胶力学性能的影响

2.3.2 硅烷偶联剂品种的影响

研究中注意到不同品种的硅烷偶联剂对硅橡胶的力学性能影响是不相同的。A-172和A-151对硅橡胶的力学性能影响结果比较如图4所示。

从图4看到, A-172对硅橡胶的拉伸强度(T_b)的贡献大于A-151,但对硅橡胶的伸长率(E_b)的影响刚好相反, A-151优于A-172。

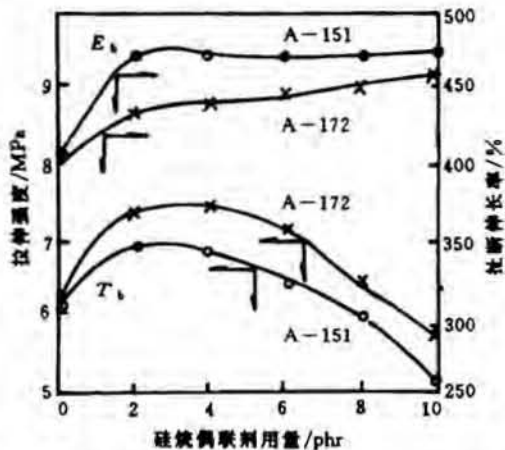


图4 不同品种硅烷偶联剂对硅橡胶力学性能的影响

值得指出的是,含巯基的A-189对丁腈橡胶有很好的增强效果^[14],而在本研究中,A-189对硅橡胶不但没有增强作用,反而由于A-189的加入,使硅橡胶混炼困难,并使硅橡胶的强度大幅下降、无法测得满意的力学性能数据作比较。这是由于含巯基的A-189仅在用硫黄硫化的二烯类橡胶中才有良好的效果^[15],不适用于用过氧化物硫化的硅橡胶中。可见,硅橡胶对硅烷偶联剂的使用也一定的选择性。

2.4 硅烷偶联剂对硅橡胶与合金铝的剪切粘合强度的影响

正是硅烷偶联剂兼具有能与高聚物与无机材料作用的不同基团,因而在高聚物与金属的粘合工艺中备受青睐。硅橡胶和合金铝都是难粘材料,表面能较低。如果能借助硅烷偶联剂的作用,达到提高硅橡胶与合金铝的粘合强度,这在工程应用上将是十分有意义的。

制备2组对比硅橡胶胶料,其中一组加入硅烷偶联剂A-172,另一组加入A-151,用量分别为0、2、4、6、8和10(单位为phr)。用这2组胶料与合金铝进行剪切粘合强度测试,结果如图5所示。

图5中的曲线显示,在硅烷偶联剂用量

为2~4phr范围时,剪切粘合强度随硅烷偶联剂用量的增加而增加,在用量为4phr时达到最大值,增加幅度达到39%。当用量超过4phr时,剪切粘合强度开始呈下降趋势。这是由于硅烷偶联剂用量增加后,对硅橡胶的渗透、溶胀作用加强了,使硅橡胶的模数下降,强度也下降,从而降低了硅橡胶与合金铝的粘合强度。这个结果与前文的力学性能因过量硅烷偶联剂加入而下降的结果是相一致的。

注意到图5曲线,A-151对硅橡胶剪切粘合强度的贡献稍优于A-172。这是因为这2种硅烷偶联剂的活性基团不同,在硅橡胶与合金铝之间所起的架桥增粘作用有差异所致。

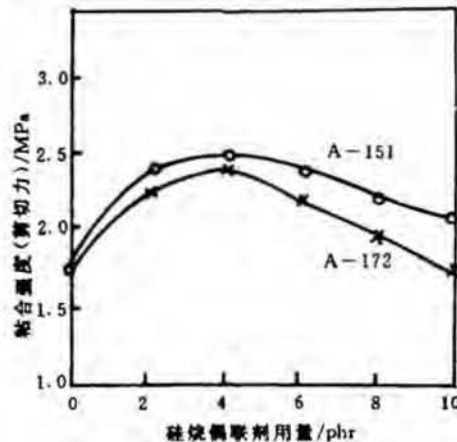


图5 硅烷偶联剂对硅橡胶与合金铝剪切粘合强度的影响

3 结论

(1) 硅烷偶联剂会降低甲基乙烯基硅橡胶的硫化速度、减小转矩。随着硅烷偶联剂用量的增加,硅橡胶的硫化速度会越来越慢,转矩也愈小。

(2) 硅烷偶联剂A-172对甲基乙烯基硅橡胶有较好的增强作用。在A-172用量为2~4phr范围内,硅橡胶硫化胶的力学性能随硅烷偶联剂用量的增加而提高;但用量超过

6phr时,硅橡胶的力学性能逐渐降低。

(3) 硅烷偶联剂能增加硅橡胶与合金铝的剪切粘合强度。当硅烷偶联剂用量为4phr时,剪切粘合强度达到最大值,然后,随硅烷偶联剂用量的增加,剪切粘合强度呈下降趋势。

参考文献

- 1 吕世光编.塑料助剂手册.北京:化学工业出版社,1986. 712~715
- 2 晨光化工研究院有机硅编写组.有机硅单体及聚合物.北京:化学工业出版社,1986.
- 3 王梦蛟等主编.橡胶工业手册(修订版)第2分册.北京:化学工业出版社,1989. 495
- 4 罗普.特种橡胶制品,1991,(6):13
- 5 方昭芬.硅烷偶联剂在鞋用浅色胶料中的应用研究.橡胶工业,1991,(11):555
- 6 魏伯荣等.硅烷偶联剂对白炭黑硫化性能的影响.特种橡胶制品,1992,(6):14
- 7 谢富霞等.偶联剂改性炭黑对橡胶性能的影响.橡胶工业,1996,(6):335
- 8 董方清等.不同硅烷偶联剂对橡胶物理机械性能的影响.橡胶工业,1997,(1):12
- 9 谢富霞等.偶联剂对炭黑硫化胶耐热性能的影响.橡胶工业,1997,(20):83
- 10 周宏斌.偶联剂Si69用量对硫化胶物理性能影响.橡胶工业,1997,(10):597
- 11 加尔莫诺夫H. B. 编.合成橡胶(第2版).北京:化学工业出版社,1988. 444~448
- 12 谢遂志等主编.橡胶工业手册(修订版)第1分册.北京:化学工业出版社,1989. 538
- 13 罗以远等.影响硅橡胶动态性能诸因素的研究.特种橡胶制品,1992,(11):1
- 14 李本等.偶联剂改性技术的发展动向.橡胶参考资料,1988,(1):5
- 15 朱敏庄.橡胶工艺学.广州:华南理工大学出版社,1993. 81~82

Influence of Silane Coupling Agent on Silicone Rubber Properties

Luo Quankun Wang Zhenzhi

(South China University of Technology 510641)

The influence of silane coupling agent A-172, A-151 and A-189 on curing characteristic, mechanical properties and adhesive strength with aluminum alloy of methylvinyl-silicone rubber was studied. The results showed that silane coupling agent could decrease curing rate and moment. And A-172, A-151 could increase mechanical properties and adhesive strength. The optimum level of silane coupling agent was 2~4phr.

Keywords: silane coupling agent, methylvinylsilicone rubber, curing characteristic, mechanical property, adhesive strength

欢迎订阅 1999 年《有机硅材料及应用》

《有机硅材料及应用》是中国氟硅材料工业协会有机硅专业委员会、化工部晨光化工研究院(成都有机硅研究中心)、国家有机硅工程技术研究中心共同主办的刊物。该刊是国内唯一的有机硅专业技术刊物,重点报道国内外有机硅方面的新技术、新工艺、新产品及国内外有机硅发展动态。

《有机硅材料及应用》是双月刊,国际刊号 ISSN1007-3094,国内统一刊号 CN51-1454/TQ。欢迎各单位和个人订阅,境内定价每期5元,全年6期共35元(含邮费)。请订者与本刊编辑部联系索取订单。

地址:四川省成都市人民南路四段30号 邮编:610041