

矿物填充硅橡胶的结合橡胶研究^{*}

胡东红 吴季怀 沈 振 魏从容

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 研究不同碱性试剂对结合橡胶的影响, 并以乙二胺代替氨为碱性试剂对原有结合橡胶测定方法进行改进. 进而研究结合橡胶与复合材料力学性能的关系, 探讨矿物填料的表面改性对结合橡胶的影响. 结果表明, 结合橡胶含量从一个侧面反映了填料与硅橡胶基体相互作用的程度.

关键词 硅橡胶, 结合橡胶, 超细改性矿物微粉, 增强作用

分类号 TQ 333.93

矿物微粉作为橡胶填料的使用比较常见, 但矿物微粉作为硅橡胶增强填料使用尚不多见. 硅橡胶具有优良的耐热性、耐寒性及电气特性等, 在航天、航空、电子、医疗卫生等领域有广泛的应用. 传统的硅橡胶增强填料是价格昂贵的气相白炭黑, 这使硅橡胶制品的成本大大提高, 限制了硅橡胶制品的更广泛使用. 如果能通过某些物理化学加工, 把天然矿物制成硅橡胶增强填料, 这不仅将促进硅橡胶工业的发展, 而且将提高矿物的综合利用价值, 为开发我国丰富的矿物资源提供一条新的途径^[1]. 填料对硅橡胶的增强作用与填料/硅橡胶基体界面的相互作用有密切的关系, 研究表明^[2], 矿物填料与硅橡胶的结合反应是填料对硅橡胶增强的基本原因. 测定硅橡胶中的结合橡胶, 研究结合橡胶及其成因, 可以了解填料与硅橡胶的相互作用形式; 研究结合橡胶与复合材料性能的关系, 探讨填料对硅橡胶的增强机理. 这对于合理地选择增强剂类型、指导矿物填料的深加工、提高矿物的填充量以及增强性能等方面, 均具有重要的意义. 结合橡胶是指未硫化橡胶中不溶于有机溶剂的橡胶. 由于结合橡胶较好地反映了填料与橡胶的相互作用, 因而已引起广泛的重视^[3]. 但现有的结合橡胶的测定方法尚未统一, 几种方法均比较复杂, 重复性差, 难于取得理想的效果. 本文首先对现有的测定方法进行改进, 得到一种较为可靠方便科学的方法. 在此基础上, 测定了几种矿物填充的未硫化硅橡胶的结合橡胶, 探讨了结合橡胶含量与增强性能的关系及其作用机理. 结果表明结合橡胶含量能够较好地反映填料与硅橡胶基体的相互作用程度.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

选用滑石、石英、硅灰石(分别用 A, B, C 代表) 三种天然矿物微粉及沈阳产的 A-380 型气

相白炭黑, 作为硅橡胶填料的主要原料; 炼制硅橡胶试样的原辅料有甲基乙烯基硅橡胶树脂、过氧化苯甲酰、二苯基硅二醇(均为工业纯); 矿物的表面改性采用硅烷偶联剂 G₁[分子式为 (C₂H₅O)₃-Si-CH=CH₂], 工业纯]、硼酸酯偶联剂 P₁[分子式为 R-O-B-(OR)₂, 工业纯]; 测定结合橡胶用的试剂有丙酮、甲苯、乙二胺、氨水、苯胺、吡啶等(均为分析纯)。

1.2 主要仪器设备

QS-350 型超音速气流粉碎机(上海启东机械厂), GH-40 型电热恒温变速搅拌机(北京塑料机械厂), SK-160B 型双辊筒炼塑机(上海橡胶厂), QLB-D400×400×2 型平板硫化机(青岛机械厂), 拉力机等。

1.3 实验方法

1.3.1 超细改性矿物微粉制备^[4] 首先, 对天然矿物进行初步加工, 得到较纯的原料。然后, 用超音速气流粉碎机进行超细粉碎, 分别得到超细矿物微粉 A、B、C。再用硅烷偶联剂 G₁、硼酸酯偶联剂 P₁ 对其进行表面化学改性和机械力化学改性, 得到超细改性矿物微粉 A_{p1}, A_{G1}, B_{p1}, B_{G1}, C_{p1}, C_{G1}(下标代表所用的偶联剂)。

1.3.2 矿物填充未硫化硅橡胶试样的制备 用上述方法制备的超细改性矿物微粉和气相白炭黑作填料, 按表 1 的配方在开放式双辊筒炼塑机上进行混炼, 制得未硫化硅橡胶试样。该试样作为测定结合橡胶使用。

表 1 硫化硅橡胶配方表(按质量分数计)

甲基乙烯基硅橡胶	二苯基硅二醇	过氧化苯甲酰	气相白炭黑	矿物填料
120	2.4	1.8	40	40

1.3.3 矿物填充硅橡胶的制备及力学性能测试 把上面的混炼胶片, 放在平板硫化机上进行硫化。控制硫化温度 140 , 硫化压力 14 MPa; 硫化时间 15 min, 制得硅橡胶试样。采用常规法测定试样的力学性能。

1.3.4 结合橡胶测定 本研究采用抽取法测定结合橡胶。准确称取未硫化硅橡胶试样, 用滤纸包好; 每个样品分别置于 100 mL 甲苯或掺有有机碱的甲苯溶液中; 在常温下连续浸泡 9 d, 每隔 3 d 换一次溶剂; 9 d 后, 取出试样并置于 100 mL 丙酮溶剂中浸泡 2 d, 以除去残余的甲苯; 最后干燥称重。试样中结合橡胶(BR)的质量分数(W)可计算为 $W_{BR} = (m_{试} - m_{填} - m_{溶}) / m_{试}$ 。式中 $m_{试}$ 为浸泡前未硫化胶片的质量, $m_{填}$ 为浸泡前胶片中填料的质量, 可由胶片的配方计算出; $m_{溶}$ 为溶解在溶剂中橡胶的质量, 它等于胶片浸泡前的总质量与浸泡后的总质量之差, 即 $m_{溶} = m_{总前} - m_{总后}$ 。另外为书写方便, 我们设 BR_J 为纯甲苯为溶剂时的结合橡胶, BR_A 为氨条件时的结合橡胶, BR_B 为甲苯与苯胺为混合溶剂时的结合橡胶, BR_P 为甲苯与吡啶为混合溶剂时的结合橡胶, BR_V 为甲苯与乙二胺为混合溶剂时的结合橡胶。

2 结合橡胶测定方法的改进

2.1 乙二胺可代替氨作为碱性试剂

结合橡胶一般有两种, 一种是不溶解在纯甲苯溶剂中的橡胶, 另一种是在碱性条件下不溶解在甲苯中的橡胶。对后一种目前常采用氨作为碱性试剂^[6], 实验时把样品放在不锈钢丝编成的网中, 并置于盛有甲苯的敞口瓶中, 再把瓶子放在有氨气的干燥器中。这种方法要求碱性

无机物氨气从气相进入到有机溶剂中, 再与样品接触和作用. 从理论上说, 可能性不充分, 或者说氨气与胶片的接触和作用小, 有较大的局限性. 而且此方法操作麻烦, 数据的重复性差, 不够精确. 鉴于此方法的不足, 经过系列研究, 我们采用碱性与氨相近的乙二胺作为碱性试剂. 乙二胺是一有机溶剂, 在甲苯中有一定的溶解度, 因而可克服氨作为碱性试剂的不足, 使之能与胶片充分接触和反应; 而且实验操作简单, 条件易于控制, 重现性好. 我们比较了在同样条件下以氨为碱性试剂和以乙二胺为碱性试剂时, 矿物填充的未硫化硅橡胶的结合橡胶含量, 其结果如表 2 所示. 表中结果表明, 乙二胺和氨一样均可以作为碱性试剂用于测定结合橡胶的含量, 以研究填料与聚合物的相互作用. 而以乙二胺作为碱性试剂时, 由于与试样的接触和反应更充分, 因而结合橡胶含量较氨条件少.

2. 2 碱性条件对结合橡胶的影响

为进一步探讨碱性试剂的碱性强弱对结合橡胶含量的影响, 我们选择苯胺 ($pK_b=9.3$)、吡啶 ($pK_b=8.8$)、乙二胺 ($pK_b=4.7$) 等几种不同碱性的有机碱分别与甲苯混合作溶剂, 测定未硫化橡胶中结合橡胶含量, 结果如表 3.

表 3 碱性试剂对结合橡胶的影响

矿物填料	W_{BR_J}	W_{BR_B}	W_{BR_P}	W_{BR_Y}
A_{PI}	0.435 0	0.353 0	0.309 0	0.070 4
$A_{PI}+C_{GI}$	0.448 0	0.402 0	0.374 0	0.110

由表 3 的数据可见, 随着溶剂碱性的增大, 结合橡胶的含量依次减小. 这一现象说明, 填料表面与硅橡胶基体存在某种形式的酸碱作用, 而且这种作用有强有弱. 当溶剂的碱性较小时只能破坏其中的一部分, 随着溶剂碱性的增大, 破坏的程度越大, 有更多的橡胶溶于溶剂中, 因而出现在随着溶剂碱性的增大、结合橡胶减小的现象.

根据上述讨论和有关文献^[6], 可以认为在矿物填充的未硫化硅橡胶中有三种形式的橡胶分子. 即正常条件下溶解于甲苯的橡胶部分; 在碱性条件下溶解于甲苯的橡胶部分; 和永久不溶解的橡胶部分. 正常条件下溶解的部分可以看作是没有联结在矿物表面的非结合橡胶; 碱条件下溶解部分是通过酸碱作用连接在矿物表面的橡胶; 第三部分是与填料有牢固化学结合 (非酸碱形式) 的永久镶嵌在填料上的橡胶.

3 结果与讨论

3. 1 结合橡胶与复合材料力学性能的关系

表 4 列出了用超细改性矿物微粉作填料制得的混炼胶的结合橡胶及相应复合材料的力学性能. 由表 4 可见, 对同种矿物, BR_J 越大, 其复合材料的抗拉强度 (σ) 越大; 而 BR_Y 越大, 复合材料的 100% 定伸模量 (σ_0) 越高. 这一现象对所选用的三种矿物均适用. 这说明结合橡胶含量与复合材料的力学性能有着密切的关系. 结合橡胶是填料与橡胶基体某种形式的相互作用, 这种相互作用使硫化胶的力学强度提高. 一般认为^[7], 结合橡胶是若干现象 (如物理吸附、不同形式的化学吸附、游离分子的物理缠结等) 的综合结果. 物理吸附是由范德华力引起的,

橡胶链段通过范德华力吸附在填料的表面, 要同时解吸所有的链段并不容易, 只要有一二个被吸附的链段不被除去, 整条分子链就成为结合橡胶. 化学吸附是由于填料表面存在活性基团(如羟基等),

表 4 结合橡胶与复合材料性能的关系

矿物填料	W_{BR_J}	W_{BR_Y}	σ'/MPa	σ_0/MPa
A	0.412	0.0879	5.09	4.18
A _{P1}	0.435	0.0704	5.24	3.40
A _{G1}	0.475	0.0920	5.42	4.31
B	0.364	0.0721	5.44	3.12
B _{P1}	0.411	0.0633	5.60	3.06
B _{G1}	0.459	0.0836	6.10	3.49
C	0.431	0.135	4.56	4.46
C _{P1}	0.464	0.0950	4.93	4.01
C _{G1}	0.477	0.152	5.98	4.64

这些基团可与橡胶链上的活性基团相互作用或相互反应, 从而形成化学吸附, 导致结合橡胶的增加. 由此可见, 结合橡胶反映了填料与橡胶分子的相互作用. 换句话说, 结合橡胶是复合材料中填料与橡胶基体相互作用强弱的一个判据. 结合橡胶含量多, 填料—橡胶的相互作用强, 相应的复合材料的力学性能就提高.

由表 4 的结果还可看出, 在乙二胺条件下的结合橡胶 BR_Y 比纯甲苯条件下的结合橡胶 BR_J 少, 这一现象与表 3 的现象是一致的. 这是因为乙二胺是一种有机碱, 碱性试剂可以破坏填料—橡胶基体间某种酸碱形式的化学吸附, 使结合橡胶减少.

3.2 矿物的表面改性对结合橡胶的影响

分析表 4 的数据可以发现, 以偶联剂 G_1 表面改性后的矿物为填料制成的硅橡胶, BR_J 和 BR_Y 均增加, 相应的复合材料的抗拉强度和 100% 定伸模量也随之提高; 而以偶联剂 P_1 表面改性的矿物微粉为填料制成的硅橡胶, BR_J 提高, 而 BR_Y 降低, 相应的复合材料的抗拉强度提高, 而 100% 定伸模量降低. 这就是说, 经表面改性后, 矿物填料与硅橡胶基体的总相互作用增大了, 表现为 BR_J 增大, 抗拉强度提高. 但选择不同的偶联剂进行表面改性, 矿物的表面基团、表面状态、表面活性等发生不同的变化, 与硅橡胶基体的相互作用形式也会发生不同的变化, 因而 BR_Y 会有所不同. 表 5 的结果进一步说明这一问题.

表 5 矿物改性偶联剂浓度与结合橡胶的关系

矿物填料 ^①	W_{BR_J}	W_{BR_Y}	σ'/MPa	σ_0/MPa
A + P ₁ (0.01)	0.429	0.0716	5.16	3.68
A + P ₁ (0.02)	0.435	0.0704	5.24	3.40
A + P ₁ (0.04)	0.480	0.0676	5.64	3.16
C + G ₁ (0.01)	0.462	0.146	5.88	4.58
C + G ₁ (0.02)	0.477	0.152	5.98	4.64
C + G ₁ (0.04)	0.478	0.159	6.01	5.04

① 括号中的数值为所用偶联剂的质量分数

BR_V 则减少, 抗拉强度增强, 100% 定伸模量下降. 这是因为矿物 A 经 P₁ 改性后, 增加了硅橡胶基体与填料酸碱形式的化学吸附作用, 而且随着 P₁ 浓度的增大, 这种相互作用程度越大. 同时这种酸碱形式的相互作用也越容易遭受碱性试剂乙二胺的破坏, 因而 BR_V 减小.

矿物 C 用偶联剂 G₁ 改性, 随着 G₁ 浓度的增大, BR_J 和 BR_V 均增加, 相应的复合材料的抗拉强度和 100% 定伸模量也增大. 这是因为填料表面被 G₁ 覆盖后, 增加了与硅橡胶基体的相容性, 而且由于 G₁ 含有能与硅橡胶反应的乙烯基团, 它使填料与硅橡胶形成了化学键合(非酸碱形式的化学吸附). 碱性试剂乙二胺难以破坏这种化学键合作用, 因而 BR_J 和 BR_V 均提高, 且复合材料的抗拉强度和 100% 定伸模量均提高. 由此可见, 不同矿物对偶联剂的选择性不同, 造成结合橡胶的变化不同, 进而影响复合材料的力学性能.

参 考 文 献

- 1 吴季怀, 许承晃, 黄继泰等. 高增值粘土精加工产品. 中国矿业, 1993, 2(6): 78~79
- 2 朱 敏. 橡胶化学与物理. 北京: 化学工业出版社, 1984. 312~315
- 3 Dannenberg E M. Bound rubber and carbon black reinforcement. Rubb. Chem. Tech., 1986, 59: 512~516
- 4 吴季怀, 魏从容, 吴伟端等. 一种橡胶补强剂—改性粘土超细微粉. 材料研究学报, 1997, 11(5): 535~537
- 5 Wolff S, Wang M J 著. 填料与弹性体的相互作用(X) 填料-填料及填料-弹性体相互作用对橡胶补强性的影响. 刘安祥译. 橡胶参考资料, 1994, 24(12): 36~38
- 6 欧玉春. 白炭黑与橡胶的界面相互作用. 橡胶工业, 1991, 38(4): 230~231
- 7 Wolff S. Chemical aspect of rubber reinforcement by fillers. Rubb. Chem. Tech., 1996, 69: 325~326

A Study on the Bound Rubber Formed by Filling Silicone Rubber with Minerals

Hu Donghong Wu Jihuai Shen Zhen Wei Congrong

(Inst. of Mater. Phy. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The study begins with the effect of alkaline reagent on the bound rubber; and the modification of method for measuring bound rubber by replacing ammonia with ethylenediamine as alkaline reagent. On this basis, the authors inquire into the relation between bound rubber and mechanical properties of complex material; and into the effect of surface modification of mineral fillers on the bound rubber. As shown by the results, the content of bound rubber as a lateral face reflect the extent of the interaction of the filler and the substrate of silicone rubber.

Keywords silicone rubber, bound rubber, ultrafine modification of mineral fines, strengthening effect