

矿物-硅橡胶复合材料的交联密度研究^{*}

胡东红 吴季怀 沈 振

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 研究矿物填充的硅橡胶体系的交联密度。结果表明, 填料的粒度、表面改性剂及其浓度等将影响硅橡胶的交联密度和力学性能; 交联密度从一个侧面反映了填料与硅橡胶基体相互作用的程度。文中还对超细改性矿物微粉对硅橡胶的增强机理作了探讨。

关键词 硅橡胶, 交联密度, 超细改性矿物微粉, 增强作用

分类号 TQ 333.93

随着矿物加工技术的提高, 矿物微粉在橡塑工业中的应用越来越广。把天然矿物从一般体积填料转变为功能硅橡胶填料, 不仅降低了硅橡胶制品的成本, 改善硅橡胶制品的性能, 而且将提高矿物的综合利用价值^[1]。研究表明^[2], 矿物填料的增强作用与矿物/橡胶界面之间的相互作用密切相关。这种相互作用直接影响硫化橡胶的分子间的交联, 即橡胶网络的交联密度, 从而影响硫化橡胶的力学性能。因此, 通过测定硫化橡胶的交联密度, 研究交联密度与复合材料性能的关系, 不仅可以提供填料与橡胶界面相互作用的有关信息, 而且对于研制和开发优良的功能性填料等方面具有重要的意义。本文采用力学方法测定几种超细改性矿物微粉填充的硅橡胶复合材料的交联密度, 分析了交联密度与复合材料力学性能的关系, 并对矿物填料增强硅橡胶的机理作了探讨。

1 实验部分

1.1 原料

选用滑石、石英、硅灰石(为书写方便, 分别用 A, B, C 表示)三种天然矿物及沈阳产的 A-380 型气相白炭黑为主要原料。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、二苯基硅二醇等。矿物的表面改性采用硅烷偶联剂 G₁[分子式为 (C₂H₅O)₃-Si-CH=CH₂]、硼酸酯偶联剂 P₁[分子式为 R-O-B-(OR)₂]。

1.2 实验方法

1.2.1 超细改性矿物微粉制备^[3] 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(原矿物及超细后粉体的粒度分布见表 1); 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 $A_{P1}, A_{G1}, B_{P1}, B_{G1}, C_{P1}, C_{G1}$.

表 1 矿物粉体的粒度分布(按质量分数计)

矿 物 ^①	< 2 μm	3 ~ 5 μm	5 ~ 10 μm	> 10 μm
A ₀	0.463	0.367	0.145	0.026
A ₁	0.552	0.411	0.037	0
B ₀	0.557	0.298	0.127	0.016
B ₁	0.664	0.246	0.090	0
C ₁	0.210	0.488	0.218	0.084

① 下标 0 为未超细粉碎矿物;下标 1 为一次超细矿物

1.2.2 矿物填充硅橡胶复合材料制备 炼制硅橡胶试样的基本配方为:甲基乙烯基硅橡胶 120 g,矿物填料 40 g,气相白炭黑 40 g,二苯基硅二醇 2.4 g,过氧化苯甲酰 1.8 g;硫化条件为温度 140 ℃,时间 15 min,压力 14 MPa.

1.2.3 交联密度的测定 交联密度(D)是指单位质量的硫化橡胶中橡胶链交联键的数目,一般用硫化胶中橡胶链上两交联点之间的有效分子量(M_c)表示,即交联密度 $D=1/2M_c$.有效分子量 M_c 越小,网络的交联密度越大.因此求出 M_c ,就可计算出交联密度.交联密度的测定有化学方法、平衡溶胀方法、力学方法等等^[1].化学法是直接测定计算交联键的数量,由于该方法必须定量地了解交联剂与橡胶反应的硫化机理,比较复杂,因此测定比较困难.平衡溶胀法和力学方法均系测定交联点间的有效分子量 M_c .本文采用力学方法测定交联密度.即在厚度为 2.1 ± 0.3 mm 的硫化胶片上截取一哑铃型试片(工作部分尺寸为 $25\text{ mm}\times6.5\text{ mm}$),在 25 ℃下,在 XL-100 型拉力试验机上以 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度分别拉伸(%)25,50,75,100.然后根据每次测量过程中的应力应变情况,按照 Mooney-Riving 方程^[1]计算出 M_c .按 Mooney-Riving 方程,有

$$\frac{\sigma}{2(\lambda-\lambda^{-2})}=C_1+\frac{C_2}{\lambda},$$

式中 σ 为所施加的应力, λ 为在相应的应力下的应变, C_1 和 C_2 为试验常数.又据橡胶弹性的分子理论^[1], $2C_1=\rho RT/M_c$,式中 ρ 为试样的密度.因此通过实验测定硫化橡胶的应力-应变关系,以 $[\sigma/2(\lambda-\lambda^{-2})]$ 对 $1/\lambda$ 作图,可得到一直线,由直线的截矩可求得 M_c .

2 结果和讨论

2.1 硅橡胶的交联密度与力学性能的关系

图 1 分别为 A, B, C 超细改性矿物微粉填充的硅橡胶体系的 Mooney-Riving 图.根据图中直线得到的截矩,计算出相应的 M_c 和交联密度 D ,结果列于表 2,相应的硅橡胶试样的抗拉强度(σ)及 100% 定伸模量(σ_{100})也同列于表 2 中.

由表 2 的数据可见,在各种矿物中,交联密度越大,相应的硅橡胶试样的 σ_{100} 也越高.这一规律对三种矿物都适用.即交联密度的大小直接影响硅橡胶的力学性能.这是因为交联密度与硅橡胶-增强剂之间的相互作用有密切的关系.换句话说,交联密度反映了硅橡胶-增强剂之间的相互作用的大小.当交联密度增大时,硅橡胶-增强剂之间的相互作用就强,矿物/硅橡胶复合材料的力学性能就提高.

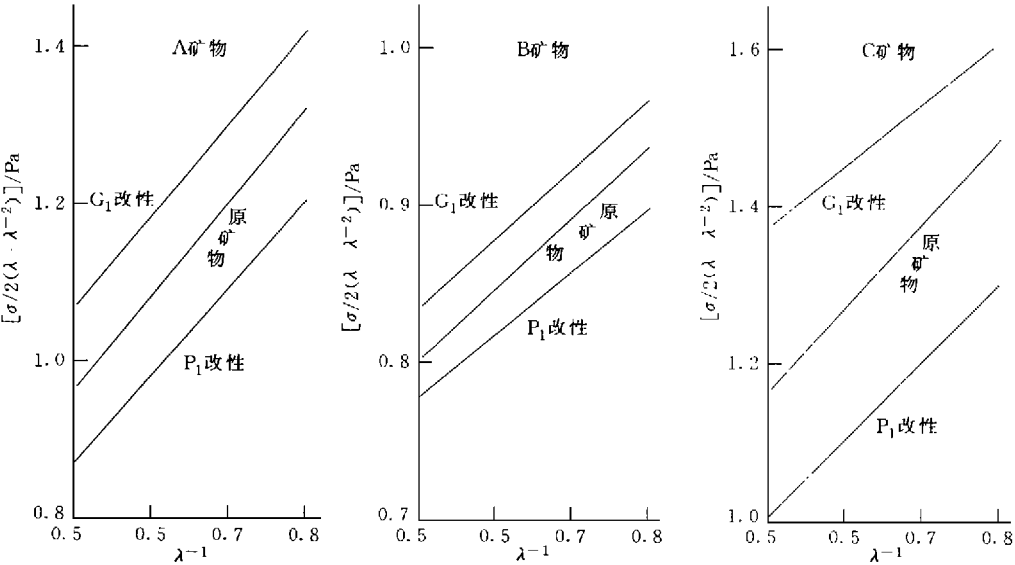


图 1 矿物/硅橡胶复合材料 Mooney-Rivling 图

橡胶中的填料易于形成聚集体,当填料的掺入量较大时,填料之间会形成链状、甚至网状结构^[6],即所谓的二次结构。尽管它们的强度比不上橡胶网,但也确实增强了复合材料的强度。在低应变时这种二次结构对橡胶的增强起了重要的作用。因而在表 2 中,交联密度与 100% 定伸模量的一致性较好,而与抗拉强度的一致性不是很好。其主要原因是抗拉强度是指拉伸到试样断裂时所施加的应力,它属于高应变的范畴。

表 2 硅橡胶的交联密度与力学性能的关系

矿物填料	$M_c / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D / \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$	σ / MPa	σ_0 / MPa
A	3 283	1.52	5.09	4.18
A _{P1}	4 159	1.20	5.24	3.40
A _{G1}	3 174	1.58	5.42	4.31
B	2 578	1.94	5.43	3.12
B _{P1}	2 649	1.89	5.60	3.06
B _{G1}	2 398	2.08	6.10	3.49
C	2 180	2.29	4.56	4.46
C _{P1}	3 438	1.45	4.93	4.01
C _{G1}	1 358	3.68	5.98	4.64

另外,由于影响交联密度的因素比较多,如矿物本身的组成、结构、表面性质等。A、B、C 三种矿物具有不同的晶体结构,相应微粉在物理形态和表面性能等方面都有很大的差别,这对所形成的填料/硅橡胶网络的结构及强度也有很大的影响。因而用交联密度来衡量硅橡胶-增强剂之间的相互作用的大小,对同一种矿物比较适用,而对不同矿物之间就不适用。

2.2 矿物的表面改性 与交联密度的关系

分析表 2 的数据还可发现一个有趣的规律。矿物经 G₁ 表面改性后,复合材料的交联密度提高,相应的抗拉强度和 100% 定伸模量也提高,而经 P₁ 表面改性后,交联密度下降,相应的

100%定伸模量下降,但抗拉强度却提高.也就是说,矿物经表面改性,交联密度不一定提高,复合材料的某些力学性能也不一定提高.这与所选择的偶联剂和矿物有关,与矿物的结构和性能及与偶联剂的相互作用有关.

为进一步研究矿物表面改性与交联密度的关系,我们改变矿物改性时偶联剂的浓度,并测定矿物/硅橡胶复合材料的交联密度和力学性能.其结果如表 3. 由表 3 的结果可见,矿物 C 用 G_1 改性,随着 G_1 浓度的增大,交联密度增大,其复合材料的抗拉强度和 100% 定伸模量也随之提高;而矿物 A 用 P_1 改性,随着 P_1 浓度的提高,交联密度减小,复合材料的 100% 定伸模量随之下降低,但抗拉强度却随之提高.这一结果和表 2 的现象是一致的.其主要原因是不同的矿物对偶联剂的选择性不同,造成复合材料中填料-填料,填料-聚合物之间相互作用不同,因而对交联密度和力学性能等有不同的影响.

表 3 矿物改性时偶联剂浓度与交联密度的关系

矿物填料 ^①	$M_c/g \cdot mol^{-1}$	$D/ \times 10^{-4} mol \cdot g^{-1}$	σ/MPa	σ_0/MPa
$A + P_1(0.01)$	3 699	1.35	5.16	3.68
$A + P_1(0.02)$	4 159	1.20	5.24	3.40
$A + P_1(0.04)$	4 372	1.14	5.64	3.16
$C + G_1(0.01)$	1 500	3.33	5.88	4.58
$C + G_1(0.02)$	1 358	3.68	5.98	4.64
$C + G_1(0.04)$	1 260	3.97	6.01	5.05

① 括号中的数值为所用偶联剂的质量分数(表 5 也同)

2.3 矿物粉体的粒度与交联密度的关系

除了矿物微粉改性偶联剂的种类和浓度对复合材料的交联密度有影响外,矿物的粒度对交联密度也有影响.我们用 A,

表 4 矿物填料的粒度与交联密度的关系

矿物填料	$M_c/g \cdot mol^{-1}$	$D/ \times 10^{-4} mol \cdot g^{-1}$	σ/MPa	σ_0/MPa
A_0	4 237	1.18	4.14	3.33
A_1	3 283	1.52	5.09	4.18
B_0	2 578	1.94	5.43	3.12
B_1	2 111	2.37	5.45	3.62

B 矿物及其超细粉作填料制成相应的硅橡胶试样,并测定它们的交联密度和力学性能如表 4. 由表可见,以矿物 A, B 的一次超细粉作填料制成的硅橡胶,其交联密度均比未超细粉有了提高,它们的 σ 和 σ_0 也相应提高.也就是说,填料的粒度越小,所形成的复合材料的交联密度就越大,力学性能越好.这是因为填料的粒度越小,比表面积越大,表面活性越高,与硅橡胶基体的作用面积越大,相互作用也就越大,导致硫化硅橡胶中交联密度的增加,填料网及填料/聚合物网的强度增大,力学性能提高.

2.4 矿物填料增强硅橡胶机理

形成性能优良的复合材料的一个重要因素是基体材料要与填料形成有效的界面结合.即必须通过物理或化学交联等固化过程使增强填料固定在基体材料上,形成牢固的结合,从而发挥增强作用.天然矿物微粉的表面常具有羟基、不饱和键、Lewis 和 Bronsted 酸性点,可通过极性吸附、配位键、脱羟等以范德华力或化学键等形式与有机基体相互作用,或借助偶联剂与有机基体相互作用,形成有效的界面结合,从而起到增强作用.

根据橡胶弹性的唯象理论, Mooney-Rivling 方程中的两个实验常数 C_1 和 C_2 分别对应于

化学交联密度和物理交联密度⁶⁾。我们测定以矿物 C 及其改性产物 C_{G1} 为填料的硅橡胶试样的应力-应变关系, 由 Mooney-Rivling 图求得相应的 C₁ 和 C₂ 值, 结果列于表 5。

由表 5 可见, 矿物 C 经 G₁ 改性后, C₁

表 5 矿物/硅橡胶体系的 Mooney-Rivling 参数

	矿物填料	C ₁ /Pa	C ₂ /Pa	(C ₁ + C ₂)/Pa	σ ₀ /MPa	σ/MPa
	C	0.74	0.88	1.62	4.46	4.56
	C+ G ₁ (0.01)	1.05	0.25	1.30	4.58	5.88
	C+ G ₁ (0.02)	1.16	0.16	1.32	4.64	5.98
	C+ G ₁ (0.04)	1.25	0.09	1.34	5.05	6.01

增大, C₂ 减小, 随着 G₁ 用量的增加, C₁ 不断增大, C₂ 不断减小, 相应的 σ

和 σ₀ 依次增大。C₁ 增大意味着化学交联增加。这是因为矿物经 G₁ 偶联剂改性后, 表面基团、表面状态等发生了变化, 提高了化学活性和反应性, 增加了与硅橡胶的化学键合作用, 因此在填料/硅橡胶网络中的化学交联增加。化学键合是一种强的界面相互作用, 这种作用足以弥补由于 C₂ 减小, 即物理交联减小带来的影响, 故改性后矿物 C 的增强作用明显增大。

综上所述, 交联密度从一个侧面反映了填料与橡胶基体相互作用的程度, 与复合材料力学性能密切相关。不过, 影响复合材料力学性能的因素很多, 目前尚难定量讨论交联密度与性能的关系, 这方面工作有待于进一步深入探讨。

参 考 文 献

- 1 吴季怀, 张敬阳, 魏从容等. 天然矿物的深加工及其在橡塑弹性体中的应用, 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(4): 374~376
- 2 欧玉春. 白炭黑与橡胶的相互作用. 橡胶工业, 1991, 38(4): 230~232
- 3 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): 535~538
- 4 朱 敏. 橡胶化学和物理. 北京: 化学工业出版社, 1984. 223, 128
- 5 Wang M J, Wolff S. Filler-elastomer interactions——Part 8. the role of the distance between filler aggregates in the dynamic properties of filler vulcanizates. Rubb. Chem. Tech., 1993, 66: 178~180
- 6 林明德, 愈 强, 蔡文评等. 羧酸铝盐活性填料补强顺丁橡胶的研究. 高分子材料科学与工程, 1991, (1): 91~95

Crosslink Density of Mineral/ Silicone Rubber Composite Material

Hu Donghong Wu Jihuai Shen Zhen

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

Abstract A study is made on the crosslink density of mineral filled silicone rubber system. As shown by the results, the grain size of the filler, surface modifier and its concentration, etc. will influence the crosslink density and mechanical performance of silicone rubber; and the crosslink density reflect from one aspect the degree to which the filler and the silicone rubber substrate interact. The authors go further into the mechanism why ultrafine modified mineral fine powders reinforces silicone rubber.

Keywords silicone rubber, crosslink density, ultrafine modified mineral fine powders, reinforcing action