

不同硅烷偶联剂对胶料物理机械性能的影响

董方清 周宏斌 贾红兵 张士齐
(南京理工大学非金属材料科学与工程系 210094)

摘要 研究了 KH-846、KH-550和 KH-792三种硅烷偶联剂对胶料物理机械性能的影响。试验结果表明,偶联剂 KH-846可赋予胶料较高的定伸应力,但在定变形应力作用下生热较高;偶联剂 KH-550能赋予胶料一定的耐老化性能,且可降低胶料的生热。

关键词 硅烷偶联剂,胶料,老化,生热,定伸应力

硅烷偶联剂是随着白炭黑成为橡胶补强剂之后而发展起来的一种新型配合剂。在白炭黑补强的胶料中,硅烷偶联剂起着桥梁作用,把白炭黑与橡胶分子连接起来,使白炭黑起到更好的补强作用,从而提高胶料的物理机械性能。目前,在轮胎中使用的硅烷偶联剂基本是 KH-846。在硅烷偶联剂的研究中,人们更多的是研究它的补强作用。虽然也有人曾提出 Si-69(KH-846)是一种补强性的硫化剂,但并未发现对硅烷偶联剂有更深入的研究。本文考察了 KH-846、KH-550和 KH-792三种硅烷偶联剂对胶料物理机械性能的影响,以论证硅烷偶联剂的多功能性,供有关人员参考。

1 实验

1.1 主要原材料及配方

偶联剂 KH-846,化学名称为双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物,结构式为 $(C_2H_5O)_3-Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-Si-(C_2H_5O)_3$;偶联剂 KH-550,化学名称为 V胺基丙基三乙氧基硅烷,结构式为 $(C_2H_5O)_3-Si-(CH_2)_3-NH_2$;偶联剂 KH-792,化学名称为 N-U胺基乙基-V胺基丙基三甲氧基硅烷,结构式为 $(CH_3O)_3-Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 。

其它原材料均为橡胶工业常用原材料,胶料配方见表 1。

表 1 试验配方 [$L_9(3^4)$ 正交设计]

配方编号	硫黄 促进剂	TM TD	偶联剂品种 (3份)	炭黑 N330	防老剂 4010NA 防老剂 RD
1	1. 4/0		KH-846	30	4/3
2	1. 4/0		KH-550	35	3/2
3	1. 4/0		KH-792	40	2/1
4	0. 7/2		KH-846	35	2/1
5	0. 7/2		KH-550	40	4/3
6	0. 7/2		KH-792	30	3/2
7	0. 7/1. 2		KH-846	40	3/2
8	0. 7/1. 2		KH-550	30	2/1
9	0. 7/1. 2		KH-792	33	4/3

注:基本配方:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,白炭黑 15,促进剂 CZ 1. 2,芳烃油 5

1.2 性能测试

胶料的各项物理机械性能均按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

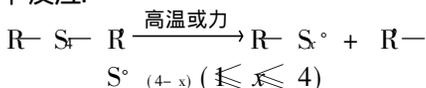
9种配方胶料的物理机械性能测试结果列于表 2。不同偶联剂胶料的平均物理机械性能如表 3所示。

表 2 各配方胶料的物理机械性能

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫化条件: 137℃× 20min									
拉伸强度, MPa	29.3	27.6	27.4	28.7	27.9	29.7	28.1	30.1	27.4
扯断伸长率, %	625	607	613	567	588	648	602	640	610
邵尔 A 型硬度, 度	64	60	65	68	66	60	69	60	60
扯断永久变形, %	29.8	21.5	27.0	21.3	22.2	23.7	22.2	19.8	21.7
回弹值, %	42	41	40	40	36	44	38	46	40
300% 定伸应力, MPa	10.4	10.6	11.6	14.9	12.8	9.7	14.1	10.3	8.9
100% 定伸应力, MPa	2.4	2.3	2.4	3.2	2.4	2.1	3.1	1.9	1.8
扭转疲劳生热 (20min), °C	98.1	92.3	101.4	99.4	99.9	89.1	102.4	76.5	101.5
撕裂强度, kN° m ⁻¹	161	155	156	149	150	157	155	154	153
硫化条件: 137℃× 60min									
拉伸强度, MPa	27.9	26.7	26.0	25.8	26.7	27.0	26.1	28.4	26.8
扯断伸长率, %	605	607	593	463	540	595	502	402	597
撕裂强度, kN° m ⁻¹	143	152	148	118	145	127	-	-	135
邵尔 A 型硬度, 度	64	60	65	70	66	64	69	60	60
100℃× 48h 老化后									
拉伸强度, MPa	23.2	23.1	23.9	22.9	24.6	24.9	24.0	26.4	22.2
扯断伸长率, %	465	473	443	370	472	540	440	522	480
撕裂强度, kN° m ⁻¹	142	134	143	118	135	125	124	155	140
邵尔 A 型硬度, 度	66	64	70	72	70	64	72	62	66
老化系数	0.639	0.674	0.688	0.709	0.805	0.837	0.806	0.806	0.747
100℃× 72h 老化后									
拉伸强度, MPa	20.7	21.7	21.8	20.7	22.3	22.5	22.5	25.0	21.1
扯断伸长率, %	435	465	393	347	433	498	408	522	472
撕裂强度, kN° m ⁻¹	113	123	136	94	128	125	106	144	127
邵尔 A 型硬度, 度	68	68	72	74	72	66	72	64	68
老化系数	0.543	0.623	0.556	0.601	0.670	0.698	0.701	0.763	0.623

2.1 不同硅烷偶联剂对胶料定伸应力的影响

从表 3 数据可以看出, KH-846 对胶料的 100% 和 300% 定伸应力及硬度的影响最大, KH-550 和 KH-792 两种偶联剂胶料的硬度相同, 定伸应力基本相近, 但均低于 KH-846 胶料, 这是因为三种偶联剂的有机官能团不同的缘故。KH-846 的有机官能团是 R-S-R', 这种官能团在力的作用或高温下能够发生如下反应:



这两种自由基能够将白炭黑与橡胶分子连接起来, 产生偶联作用, 同时, 还可能在反应过程中释放出硫自由基 (°S°), 硫自由基能够与橡胶分子发生交联反应, 从而提高了胶料的交联密度, 表现出较高的定伸应力和硬

度

2.2 不同硅烷偶联剂对胶料耐老化性能的影响

从表 3 可以看出, KH-550 胶料的耐老化性能优于 KH-846 及 KH-792 胶料, 并且这种性能随着老化时间的延长更加显著。这一特性是由 KH-550 参与反应的有机官能团决定的。KH-550 的有机官能团是 R-NH₂, 它在硫化过程中与橡胶分子相互作用生成 R-NH-R', 从而使白炭黑与橡胶分子连接在一起。由于 -NH₂ 是氢的释放体, 因此在热氧老化过程中能够释放出氢, 中止能够引发并引起橡胶大分子链破坏的过氧自由基 RO₂°; 同时, 由于释放出氢而产生的自由基 R-N-R 是键合到大分子网络中的, 因而限制了它的活动性; 而且 R-N-R 自由基自身的稳定性, 不会再引发其附近的大分子链产生自

由基;另外当其周围由于其它因素而产生能够

表 3 不同偶联剂胶料的平均物理机械性能

项 目	KH-846	KH-550	KH-792
硫化条件: 137°C × 20min			
拉伸强度, M Pa	28.7	28.5	28.2
扯断伸长率, %	598	612	624
100% 定伸应力, M Pa	2.9	2.2	2.1
300% 定伸应力, M Pa	13.1	11.2	10.0
扯断永久变形, %	24.4	21.2	24.4
回弹值, %	40	41	41
邵尔 A 型硬度, 度	67	62	62
扭转疲劳生热 (20min), °C	100	90	97
硫化条件: 137°C × 60min			
拉伸强度, M Pa	26.6	27.2	26.6
扯断伸长率, %	523	216	595
邵尔 A 型硬度, 度	68	62	63
100°C × 48h 老化后			
拉伸强度, M Pa	23.4	24.7	23.7
扯断伸长率, %	425	489	488
邵尔 A 型硬度, 度	70	65	67
老化系数	0.715	0.861	0.730
100°C × 72h 老化后			
拉伸强度, M Pa	21.3	23.0	21.8
扯断伸长率, %	397	473	454
邵尔 A 型硬度, 度	71	68	69
老化系数	0.608	0.775	0.625

注: 此表所列数据为 $L_9(3^4)$ 正交设计配方中不同偶联剂胶料的平均物理机械性能, 具体方法可参考有关正交试验设计的书籍。

使橡胶分子链受到破坏的自由基时, 也可能与之发生偶合作用, 从而有效地抑制自由基的引发与增长, 起到防老化作用。

2.3 不同偶联剂对扭转疲劳生热的影响

从表 3 中的数据还可以看出, 使用 KH-846 和 KH-792 的胶料的扭转疲劳生热均高于 KH-550 胶料。对于 KH-792, 由于其分子链较 KH-550 长, 因而在应力-应变作用下产生的分子间的滑移较大。分子间的滑移能够使胶料在应力-应变作用下吸收应变能, 并以摩擦热的形式耗散掉, 使胶料在应力-应变作用下产生较多的热量。而对于使用 KH-846 的胶料, 虽然 KH-846 参与反应后的分子链与 KH-550 相同, 但由于其定伸应力较高, 模量较大, 因此在扭转疲劳 (定疲劳下变形) 过程中使胶料变形所需要的功也多, 因而生热也较高。

3 结论

(1) 偶联剂 KH-846 能赋予胶料较高的定伸应力, 但在定变形应力作用下生热较高。

(2) 偶联剂 KH-550 能够使胶料具有一定的耐老化性能, 而且使用该偶联剂可以降低胶料的生热。

(3) 偶联剂 KH-792 的有机官能团是 $R-NH-R-NH_2$, 从其结构上分析, 其参与反应后将产生 $R-NH-R'-NH-R'$ 基团, 其 $-NH-$ 数量要多于 KH-550, 但本试验的结果却未显示其具有比 KH-550 更好的耐老化性能。这个问题有待于在今后的研究中进行探讨。

收稿日期 1996-06-22

万里牌 IIR 自行车内胎获金奖

江苏省扬州市邗江县霍桥乡扬州万里轮胎厂开发生产的 IIR268 自行车内胎在 1996 年第三届中国科技新产品名优产品博览会上荣获金奖, 并通过了江苏省科委新产品鉴定。

扬州万里轮胎厂重视科技新产品的开发, 瞄准市场行情, 以日本进口 IIR268 为主体材料, 引进日本先进生产流水线, 加上成熟的生产工艺和严密的管理, 从而保证了产品的高质量。该厂生产的万里牌 IIR 自行车内胎经扬州市产品质量监督检验所检验, 外观

质量、拉伸强度、扯断伸长率、接头强度、气门嘴底座与胎体粘合强力、气密性和耐损性 7 个项目都符合或超过国家标准。该自行车内胎较之 NR 内胎除了气密性能好之外, 还具有减震、耐磨和耐热等优点, 一次充气可保持 3-6 个月, 可耐 180°C 高温, 夏日酷暑下不必担心会“放炮”。

1996 年 8 月, 扬州万里轮胎厂又上第二条生产流水线, 使日产量达到 1.5 万条

(扬州橡胶总厂 陈 辉供稿)