

填料对硅橡胶化学应力松弛的影响*

邱士学 姚燕斌 李光亮

(中国科学院化学研究所)

摘 要

二氧化硅填充的硅橡胶在 250—300°C 作连续化学应力松弛时相对应力的变化是先衰减到一最低值而后增长。它近似地符合下列式子

$$f(t)/f(0) = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + k_3 t + A_3$$

$f(t)$ 、 $f(0)$ 分别为 t 时和起始时的应力。 k_1 和 k_2 为应力松弛常数, 分别代表与填料相连之链的断裂和胶相断裂的反应速度, k_3 为应力增长常数, 代表受力链的交联速度。

二氧化硅填料对硅橡胶热稳定性的影响近年来受到注意研究^[1-6]。 本文报道用连续化学松弛研究此种作用, 当温度较高时意外地发现应力增长。 通常在橡胶的连续应力松弛中是观察不到应力增长的, 即使有交联生成。 故以这是一异常例子, 此种例子在文献中很少报道^[7-8]。 我们研究它并用来解释硅橡胶的热老化过程。

实 验 部 分

1. 样品

二甲基硅生胶, 分子量为48万, 乙烯基 0.23%; 二氧化硅, 气相法的比表面为 350 米²/克, 用三种方式进行表面处理。(1) 在 120°C 三小时脱吸附水; (2) 用八甲基环四硅氧烷(D₄) 处理^[9]; (3) 用六甲基二硅氮烷(MM^N) 处理。 用这三种填料填充硫化后的橡胶分别称为填充胶-OH, 填充胶-D 和填充胶-M。

硅橡胶和一定份数的填料混炼均匀后放置 2 天, 加 1% 过氧化叔丁基于 170°C 硫化 15 分钟又在 200°C 后硫化 12 小时。 试样为哑铃形, 厚 2 毫米, 中宽 3 毫米, 长 40 毫米。

2. 化学应力松弛

连续松弛在天平式松弛仪上进行。 为提高温度在原仪器的加热箱内装一管式电炉, 炉长 22 厘米, 内径 2 厘米, 上下有益以防止空气扩散。 不断通入干燥氮气 (180 毫升/分)。 样品预热半小时后拉伸至一定长度并开始记录样品应力变化。 间歇松弛是在自制装置上做, 间歇周期用电磁阀及钟表马达控制, 用应变电阻记录应力。 每 27 分钟使样品受力 0.5 分钟。

* 1982 年 1 月 7 日收到; 1983 年 7 月修改完毕。

结果与讨论

1. 连续化学松弛中应力的变化

首先研究了填充胶-D 在高温恒定伸长条件下的连续松弛,发现应力先随时间增加而衰减,衰减到最低值后又随时间而上升,见图 1。按照 Tobolsky 的分段作图法^[1]先从曲线 A 中把直线部分减去, $f(t)/f(0) - k_3t$, 得曲线 B, 其最低点 A_3 是应力增长直线在纵坐标上的截距。又从曲线 B 中把 b 减去得曲线 C, 为 $f(t)/f(0) - k_3t - A_3$ 与 t 的关系。应得 $\ln[f(t)/f(0) - k_3t - A_3]$ 对 t 作图得曲线 D, 见图 2。当 $t > 200$ 分后为直线。减掉直线, 用 $\ln[f(t)/f(0) - A_2e^{-k_1t} - k_3t - A_3]$ 与 t 作图又得直线 E。这两条直线的斜率分别为 k_1 和 k_2 , 因此总的松弛曲线 A 可写为:

$$f(t)/f(0) = A_1e^{-k_1t} + A_2e^{-k_2t} + k_3t + A_3$$

按照化学应力松弛理论, k_1 、 k_2 代表两个断链过程的反应速度, k_3 代表交联反应的速度。 A_1 、 A_2 和 A_3 分别为 A、D 和 E 线的直线部分在纵坐标上的截距。

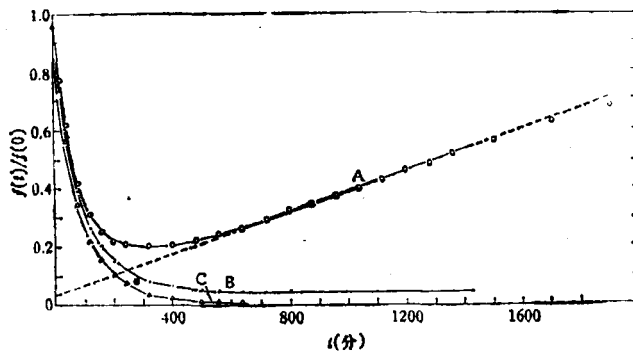


图 1 填充胶-D 的应力变化曲线及其作图处理(填料 30 份; 291°C; $\lambda = 1.30$; 氮气中.)

2. 不同表面填料填充胶的应力松弛

上述的应力松弛和增长现象不仅存在于填充胶-D 中, 也存在于填充胶-OH 和填充胶-M 中, 见图 3。同样用 30 份填料的样品, 填充胶-D 应力增长速度最大, 填充胶-M 次

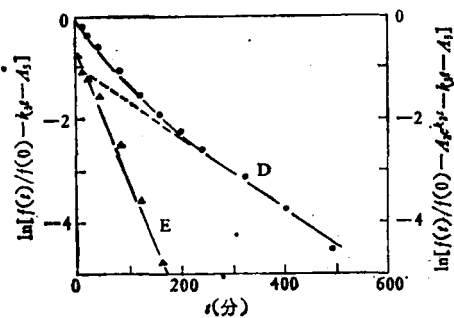


图 2 用分段作图法分出两个松弛过程

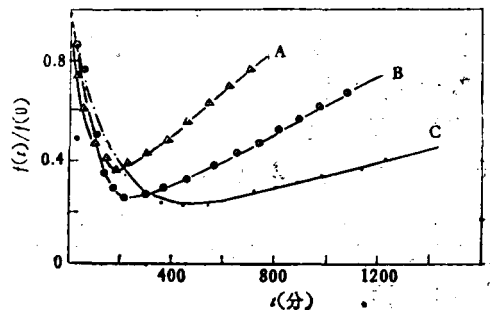


图 3 不同表面填料的影响 (289°C, N₂)
A-填充胶-D; B-填充胶-M; C-填充胶-OH。

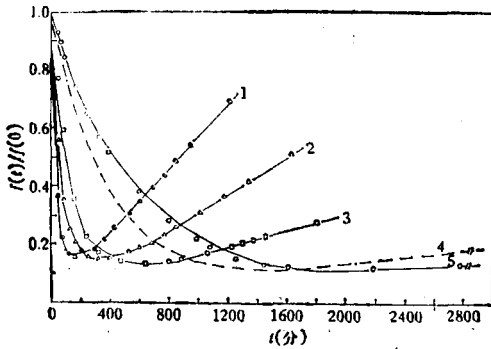


图4 填充胶-D 在不同温度下的应力松弛
(SiO₂ 30 份; λ = 1.40; N₂ 中 1- 532; 2- 542;
3- 553; 4- 563; 5- 568°T)

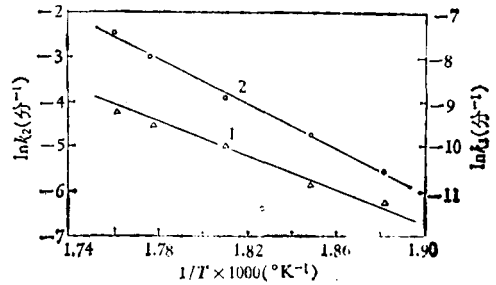


图5 应力松弛和增长对温度之依赖性

表1 应力松弛和增长的活化能和活化熵

温 度	ΔE (千卡/克分子)	A (秒)	ΔS (千卡/克分子·度)				
			532	542	553	563	568
应力增长	48	1.3×10^{-13}	9.48	9.44	9.40	9.36	9.35
第二松弛	35	3.5×10^{-13}	-5.77	-5.80	-5.84	-5.88	-5.96

之，填充胶-OH 最小。这可能由于填充胶-D 的填料上有与表面成环的 $(-\text{SiMe}_2\text{O})_2$ 基团^[4]。它与橡胶反应时开环可接出两个交联点，使应力增长较快。填充胶-M 和填充胶-OH 上面只有单官能基团，只能产生一个交联点，故应力增长较慢。

3. 温度的影响

用填充胶-D 在不同温度下作应力松弛得到一系列曲线，其增长部分都是直线上升，见图 4。用前法处理数据得出各温度下的增长常数 k_3 ，第一松弛常数 k_1 和第二松弛常数 k_2 。使 k_2 、 k_3 之对数与绝对温度之倒数作图均得直线，图 5。应用 Arrhenius 公式求出两个反应之活化能；应用 Eyring 公式可求出两种反应在各种温度下的活化熵列于表 1。从表 1 可见，松弛和增长活化能都较大（分别为 35 和 48 千卡/克分子）说明它们是化学松弛。应力松弛反应的熵为负值，增长反应的熵为正值。

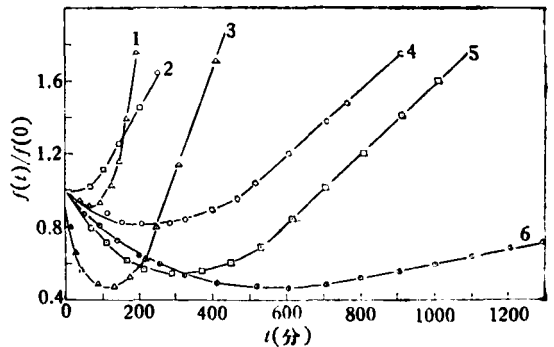


图6 不同温度下的间歇松弛和连续松弛
(填料 30 份, λ = 1.13, 空气中; 4, 6- 225°; 2, 5- 266°; 1, 3- 278°)

4. 间歇松弛和连续松弛的关系

在空气中于不同温度下作间歇松弛和连续松弛对比，图 6，求出间歇和连续松弛的应

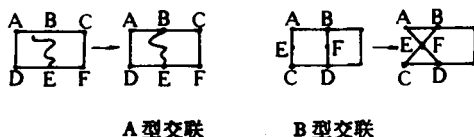


图 7 连续松弛时发生的两种交联反应

力增长常数 k_{3i} 和 k_{3c} 。它们的活化能 ΔE_i 和 ΔE_c 分别为 32 和 64 (千卡/克分子)。在 270°C 的活化熵 ΔS_i 和 ΔS_c 分别为 -11 和 47 (千卡/克分子·度)。

Tobolsky 发现顺式聚丁二烯在真空中有应力增长。他认为橡胶在定伸应力下发生交联反应有两种,一种叫 A 型交联,它是那些拉伸状态下未受力或者受力较小的链的交联,新生的链不受力,因之对应力增长无贡献。另一种叫 B 型交联,它是那些受力的链的交联,对应力增长有贡献,图 7。

本文认为在间歇松弛中由于样品受力时间很短,几乎所有交联都在不受力的链上产生,都是 A 型交联;在连续松弛中 A、B 型交联都产生。A 型交联是把比较自由的链联起来,

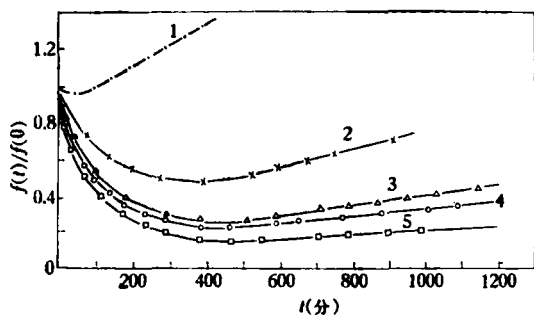


图 8 拉伸比对应力松弛的影响

(填料 30 份, 282°C, 氮气中 1- 1.11; 2- 1.18; 3- 1.30; 4- 1.41; 5- 1.60)

所需要活化能较小,在过渡状态时紊乱度比基态为小,活化熵为负值 (ΔE_i 为 32, ΔS_i 于 270°C 为 -11)。B 型交联则要把受力链上的基团联起来,所需活化能较大;在过渡状态紊乱度比基态为大,活化熵为正值 (ΔE_c 为 64, ΔS_c 为 47)。

5. 拉伸比的影响

过去有报道^[10],无填充的硫化胶作应力松弛时拉伸比在 2.0 以内,它的大小对应力衰减没有影响。但本实验中不同,

在同一温度下以不同拉伸比做连续松弛,结果如图 8。

用增长常数 k_3 与拉伸比作图得一直线,图 9。它说明增长速度随拉伸比加大而减小,即 $\ln k_{3\alpha} 1/\lambda$, 又在不同温度下求 k_3 , 用各 k_3 值与绝对温度之倒数作图,计算出各拉伸比下的活化能及活化熵。图 10 表明拉伸比与活化能及活化熵都有线性关系。拉伸比加大,活化能、活化熵也加大,反应更不易进行。可以认为拉伸比大时网络链受的张力大,要更剧烈的分子运动,更大的紊乱度才能使系统达到过渡状态,产生反应。

将图 8 曲线的松弛部分作图处理也分出两个速度常数 k_1 、 k_2 , 如表 2 所示。 k_2 随拉伸比变化甚少,其值与无填充胶之松弛几乎相同。因之可认为第二松弛是在胶相发生。 k_1 在拉伸比小时分离不出来,拉伸比大时 (1.4 和 1.6) 影响甚大,与填料有关。

6. 填料份数的影响

填料份数对应力变化的影响见图 11。增长常数 k_3 和第一松弛常数 k_1 都随填料份数不同而不同,而且在 20 份时有一极小值(此值用不同批号的样品试验结果一致)。第二松弛常数 k_2 基本上与填料份数无关和无填料的硫化胶的松弛速度相近。如此,不同填料份

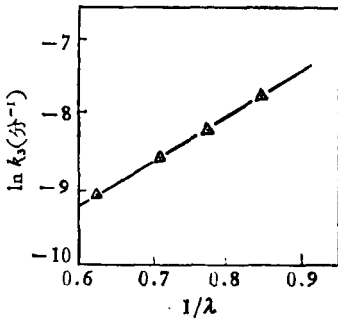


图9 拉伸比和应力增长的关系

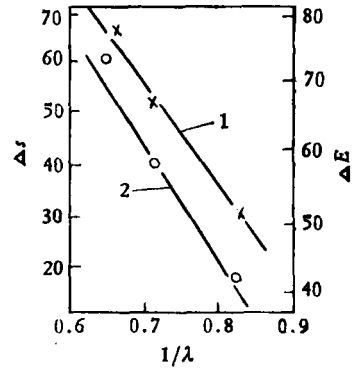


图10 拉伸比与活化能活化熵的关系

表2 拉伸比对松弛速度常数的影响 (282℃, 氮气中)

λ	1.18	1.30	1.41	1.60
$k_1 \times 10^2$			2.7	6.0
$k_2 \times 10^3$	8.1	7.8	7.6	8.1

数的结果与不同拉伸比的结果一致, 都说明 k_1 在连接填料的链段发生, k_2 在胶相发生。

7. 空气和抗氧剂的影响

为了解氧对化学松弛的作用做了填充胶-D 在氮气、空气中的松弛以及加了抗氧剂后的松弛。表3说明在空气中松弛和增长都比在氮气中快。加了抗氧剂后松弛就慢得多, 在 300℃ 以前虽延长至七十多小时也不出现应力增长, 空气中变化速度与氮气中相同。可见氧对松弛、尤其是应力增长的影响很大。Mегкин 报道在高温下只要有 0.02% 的氧就足以使硅橡胶氧化^[11]。本实验的装置气密性不足, 虽有氮气保护仍难免空气向反应器内扩散, 引起氧化。Анрианов^[12], Кузьминский^[13] 等的研究表明, 硅橡胶高温氧化后侧甲基转变为侧羟基从而产生交联。填充胶-D

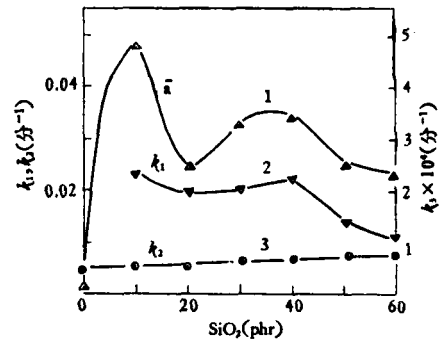


图11 填料份数对应力松弛和增长的影响 (290℃, $\lambda = 1.30$, 氮气中)

表3 空气及抗氧剂对应力松弛速度的影响

	无 抗 氧 剂		γ 型氧化铁 空气或氮气
	空 气	氮 气	
$k_3 \times 10^4$ 分	8.4	3.4	
$k_2 \times 10^3$ 分	26	7.6	0.90
$k_1 \times 10^2$ 分		2.1	0.43
$k_0 \times 10$ 分			0.30*

* 有抗氧剂时又可多分出一个速度常数。

表 4 各种填充胶的失重收缩和应力增长
(290°C, 24 小时)

填料份数	填 充 胶-D				填充胶-M		填充胶-OH	填充胶-OH + Fe ₂ O ₃
	0	10	30	60	30	60	30	30
失重(%)	20.8	17.2	17.8	20.7	16.5	17.6	25.0	4.5
长度收缩(%)	3	4	5	5	5	5	8	2
$k_s \times 10^4$	0.1		9.1		5.8		2.9	0.0

上的官能团 $(-\text{SiMe}_2\text{O})_x$ 更容易氧化并和侧羟基交联而使应力增长。此外,不通过氧化由填料表面的有机基团直接与硅氧链起交换反应也可导致交联^[4]、使应力增长。本工作所用样品较厚,氧化速度为扩散所限制是使应力增长直线地上升的原因。

8. 失重收缩和交联密度的变化

或者可以认为应力增长是橡胶老化失重收缩的结果。我们用填充胶-D、填充胶-M和填充胶-OH在290°C加热24小时后测其收缩、失重并和应力增长速度对照。从表4可见填充胶-D的失重收缩较小而应力增长较大,填充胶-OH的失重收缩大而应力增长反而小。再结合热老化时交联度增加^[12]的结果,可以认为应力增长并非由于收缩引起而是由于交联度增加所致。

参 考 文 献

- [1] Warrick E. L., Pierre O. R., Polmanteer K. E. and Saam J. C., *Rubber Chem. Technol.*, 1979, 53, 487.
- [2] Кузьминский, А. С. и Городовский Е. А., *Докл. АН СССР*, 1965, 160, 125.
- [3] Чубаров, Т. В., Городовский, Е. А. и Кузьминский, А. С., *Кауч. Рез.*, 1977, (6), 31.
- [4] 李玉福,夏永侠、徐东鹏、李光亮, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 1981, 19 (12), 3069.
- [5] 王天用,李光亮,特种橡胶制品, 1982, (1), 1.
- [6] 王天用,李光亮,特种橡胶制品, 1981, (5), 10.
- [7] 村上谦吉,草野孝衛,工业化学雜誌, 1971, 74, 1439.
- [8] Tobolsky, A. V., Takahashi, Y. and Nagahuma, S., *Polym. J.* 1972, 3, 60.
- [9] Tobolsky, A. V. and Mercurio, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, 2, 186.
- [10] Tobolsky, A. V., *Properties and Structure of Polymers*, John Wiley and Sons. Inc. 1960, p.224.
- [11] Меткин, И. А. и Пиотровский, К. Б., *ЖПХ*, 1973, 46, 1749.
- [12] Андрианов, К. А. и Сослов, Н. Н., *Хим. Пром.*, 1955, (6), 9.
- [13] Кузаминский, А. С., и Городовский, Е. А., *Высокомолекуляр. Соед.*, 1961, 3, 1054.

FILLER EFFECT ON CHEMICAL STRESS RELAXATION OF SILICONE RUBBER

Qiu Shixue, Yao Yanbin and Li Guangliang

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Upon continuous stress relaxation of the filled silicone rubber, especially the vulcanizate filled with octamethylcyclotetrasiloxane-modified silica at 260—300° C, the relative stress decreases first to a minimum and then increases, proportionally with time up to a certain limit. The change can be described approximately by the formula:

$$f(t)/f(0) = A_1 e^{-K_1 t} + A_2 e^{-K_2 t} + k_3 t + A_3$$

Here the rate constant k_2 is ascribed to the degradation of the rubber matrix, k_3 to the crosslinking of the stretched chains, k_2 to the cleavage of the linkage connected with filler.