

二氧化硅填料与硅橡胶在热老化时的作用*

李玉福 徐东鹏

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文研究了三种表面性质不同的二氧化硅填料与二甲基硅橡胶在热老化时的作用。使混炼胶和硫化胶分别在甲苯和甲苯-氨中溶胀,测定了结合胶及溶胀度的变化。证明在老化时填料和橡胶之间有数量可观的化学键生成,并且发生氢键向化学键的转化。填料表面经过化学处理或加结构化控制剂,对它和橡胶之间的氢键结合,化学反应均有一定的抑制作用。

气相法二氧化硅是硅橡胶良好的增强填料。它和橡胶之间除物理吸附外,氢键起着重要作用,已为一些实验所证实^[1-2]。有的学者提出在硫化时它们之间可能产生化学结合^[3-4],但是关于化学键的存在,氢键与化学键的关系则还没有足够的论证。鉴于硅橡胶往往是在高温使用,它和填料在热老化时的作用有进一步研究的必要。作者曾研究二氧化硅与低分子聚有机硅氧烷(八甲基环四硅氧烷简称D₄)的反应,证明在180°以上填料即可把硅氧键接到表面上,反应速度与填料表面性质有关^[5]。

本文继续研究填充的混炼胶和硫化胶中的这种性质。Polmantecr 曾经提出把填充胶在有氨气的甲苯中溶胀,氨可把界面上的氢键打断而硅氧键却不断开^[6],这一方法曾为Schätz^[7],胡春野^[8]等人推广应用。我们利用此一原理略加改进来研究二氧化硅与硅橡胶在热老化时发生的化学作用,并讨论了填料表面的影响。

实 验 部 分

1. 原料

生胶是上海树脂厂生产的中性二甲基乙烯基硅橡胶,粘均分子量40万。填料是沈阳

表1 填料表面性质和填充份数

填料种类	比表面积(米 ² /克)*	SiOH(个/毫微米 ²)**	表面处理	填充份数
I	370	3.64	未处理	30
II	370	3.64	混炼时加10份二苯基硅二醇	40
III	346	0.84	MM ^N 处理***	60

* 比表面积用动态吸附法测定^[9]; ** 羟基含量用氯化铝锂转化色谱法测定^[10];

*** MM^N为(CH₃)₃SiNH Si(CH₃)₃。

* 1981年4月11日收到。

化工厂生产的气相法 4[#] 二氧化硅,其表面性质和填充分数见表 1。

2. 样品制备

按表 1 配比在双滚筒上混炼 20 分钟放置 3 天再回炼,回炼时一部分不加硫化剂,压成 10 × 10 毫米的圆柱体测定结合胶和可塑度;另一部分则加入 1 份二叔丁基过氧化物,在 170° 模压硫化 15 分钟制成 1.5 毫米厚的硫化胶片测定其溶胀度。这两种样品都在 130—310° 间进行热老化。

在本文中用表 1 所列填料 I. II. III 与生胶混炼后得到的样品称为混炼胶 I. II. III,再将它们硫化后得到的样品称为硫化胶 I. II. III。

3. 结合胶的测定

按通常方法^[5]将混炼胶在甲苯中溶胀计算得来的结合胶称为总结合胶。按本文改进的 Polmantecr 的方法在甲苯-氨中溶胀计算得来的结合胶称为“化学”结合胶。

化学结合胶系从回收之溶胶与回收之填料以两种方式分别测定计算,操作程序如下:称取约 1 克混料切成碎片浸入 50 毫升甲苯和 25 毫升浓氨水中,放置过夜,然后充分振荡使填料和溶胶分离。分开上层清液,下层水溶液离心沉降。倾去氨水后之沉降物再以同样手续萃取一次,两次清液合并抽去溶剂至恒重。化学结合胶从回收之溶胶按下式计算:

$$\text{化学结合胶 \%} = \frac{(\text{样品中胶重} - \text{甲苯氨中溶胶重}) \times 100}{\text{样品中胶重}} \%$$

回收之固体残余物用溶剂充分洗涤在真空烘箱干燥后,做元素分析以及红外光谱测试。把碳含量换算为 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 之含量,并与原来混炼胶中的胶含量(30 份填料,胶含量为 76.9%)相比按下式计算化学结合胶:

$$\text{化学结合胶 \%} = \frac{74/24 \times \text{C \%} \times 100}{76.9} \%$$

4. 混炼胶可塑度的测定

经不同温度老化的混炼胶试样用威廉式可塑性实验方法测定可塑度,因试样较软改用 3 公斤负荷。

5. 硫化胶溶胀度的测定

按一般方法在甲苯中溶胀计算出橡胶溶胀体积分数 $V_{\text{溶}}^{\text{甲}}$,按 Polmantecr 方法^[6]在甲苯-氨中溶胀计算出橡胶溶胀体积分数 $V_{\text{溶}}^{\text{甲-氨}}$ 。

结 果 和 讨 论

1. 化学键的生成

二氧化硅和硅橡胶之间在热老化时产生化学键的问题,可从混炼胶 I 用甲苯-氨处理,分别从溶液中回收之溶胶计算出的结合胶和从填料上附着物计算出之结合胶的数量来加以论证。如图 1 所示,热老化前用两种方法测定的结合胶含量甚少,表明甲苯-氨处理可以把填料和硅橡胶之间的氢键定量打断。经过热老化的混炼胶则随老化温度升高结合胶的数量也加大。而且从回收填料的红外光谱看出(见图 2),未经热老化之样品其谱图与原来单纯的二氧化硅相同,经热老化后 CH_3 -吸收峰随老化温度升高而逐渐加强。从这三方面的数据可以认为在加热过程中填料与硅橡胶之间有化学键生成。或许认为在加

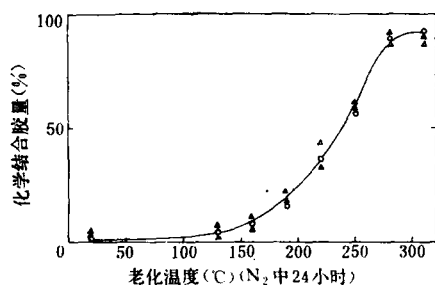


图1 化学结合胶含量与老化温度的关系

○ — 混炼胶 I (溶胀法测定); △ — 混炼胶 I 含有 3 份 Fe_2O_3 (溶胀法测定); ▲ — 混炼胶 I (元素分析法测定)。

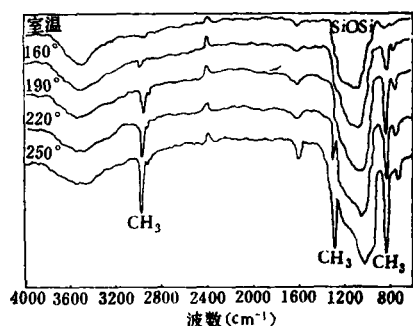


图2 回收的填料表面红外吸收光谱

热时发生氧化交联致使甲苯-氨分离不完全导致结合胶增多。但本实验是在高纯氮中进行, 在一般认为不发生氧化的温度 (250°C 以下) 即已生成数量可观的结合胶。而且即使添加抗氧剂 Fe_2O_3 也不能阻止其生成 (见图 1▲)。因此可以说化学键的生成系由填料与橡胶作用而来。这还可从另一实验结果得到证实, 在氮气中老化时化学结合胶的数量与填料份数有关, 见图 3。这是因为填料比例增加, 它的羟基含量以及和橡胶的接触面积均随之增大, 因此就加速化学结合胶的形成。

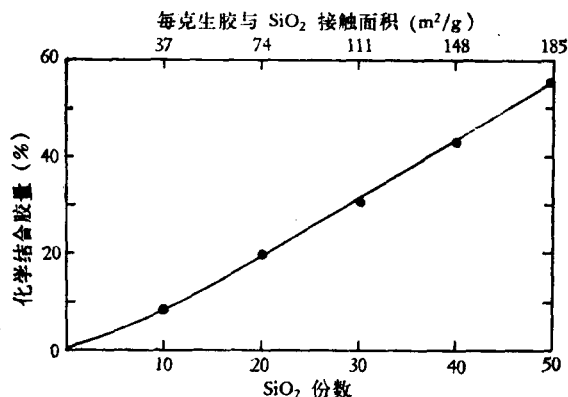


图3 填料份数与结合胶数量的关系
(220°C 在氮气中老化 24 小时)

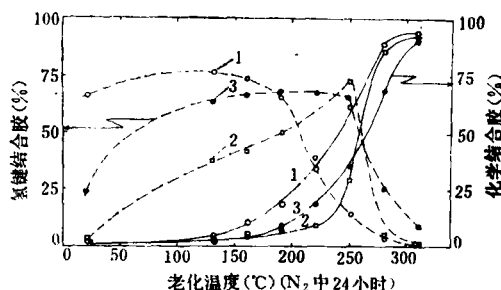


图4 在老化过程中氢键和化学键的变化

—— 氢键结合胶; —— 化学结合胶。

1, 为混炼胶 I; 2, 为混炼胶 II; 3, 为混炼胶 III。

2. 氢键的生成和转化

混炼胶在甲苯中溶胀测定的结合胶 (称为总结合胶) 所得数值一般比在甲苯-氨中测得的大, 其差值即为氢键结合胶。这个氢键是由填料表面上的羟基与硅氧键上的氧原子以及少量的末端羟基所生成, 它可在氨作用下被打断。在加热时由于羟基与硅氧键进一步作用使氢键向化学键转化, 见图 4。

氢键的生成和转化与填料的表面性质很有关系。未经处理的填料 I 表面羟基很多常温时可和硅橡胶形成大量的氢键, 在 160° 以前变化不大, 继续升温逐渐转变为化学键 (见图 4 曲线 1); 用二苯基硅二醇处理的填料 II 或六甲基二硅氮烷处理的填料 III, 因大部份

表面羟基已被有机基团取代,在常温形成的氢键较少,故氢键结合胶数量不多。但随老化温度增加它们的氢键结合胶与化学结合胶都有增加,到 250° 以上氢键结合胶才开始减少(图 4 曲线 2, 3)。化学结合胶的增加可能是一部分有机基团被硅氧烷所取代^[2]; 氢键结合胶的增加则是因为填料表面还残留一部分羟基 (MM^{N} 处理的填料 SiOH 含量为 0.84 个/毫微米²), 由于 $\text{Me}_2\text{Si-}$ 等有机基团的位阻屏蔽在常温不易反应,但在高温时这部分羟基也被活化形成氢键。其中一部分可进一步反应,生成化学结合胶。

混炼胶中氢键的生成和转化也可以从老化时可塑度的变化来研究,如图 5 所示。由于填料表面性质不同,混炼胶在加热时可塑度的变化也有所差异。混炼胶 I 的可塑度与老化温度关系不大,混炼胶 II、III 的可塑度都随老化温度升高而显著下降。可作如下解释:混炼胶 I 中的填料表面羟基多在常温时即已形成大量的氢键,因而可塑度很小,在热老化后有一部分氢键转变为化学键,但它们对可塑度的反映是等效的,故看不出来变化。混炼胶 II 和 III 本来氢键很少,热老化后氢键和化学键同时增多可塑度随之变小。

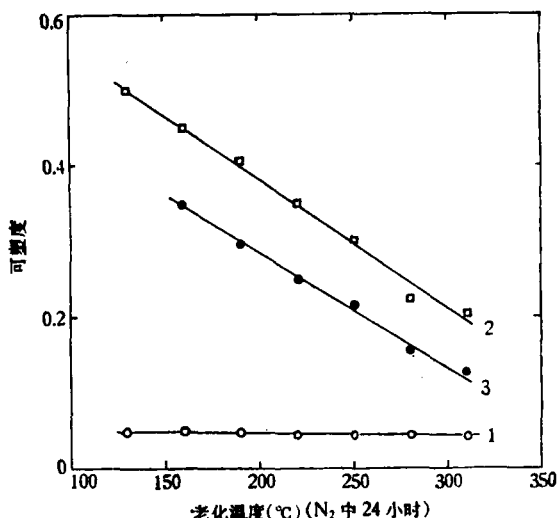


图 5 混炼胶可塑度与老化温度的关系

橡胶网络上的交链在氮气中老化并不改变,因此溶胀体积分数 $V_r^{\text{甲苯}}$ 的变化可以反映填料与橡胶界面之间化学交链的变化。并可从溶胀体积分数计算出氢键交链占总交链的百分数,以 ΔV_r 表示:

$$\Delta V_r = \frac{(V_r^{\text{甲苯}} - V_r^{\text{甲苯-氢}}) \times 100}{V_r^{\text{甲苯}}} \%$$

从表 3 可见对硫化胶 I 来说随着温度升高氢键交链减少,化学交链增多,与混炼胶的规律一致;对硫化胶 II、III 来说温度升高氢键交链也随之增加,但化学交链却增加甚小,与结合胶的变化情况有些不同。这可能是由于硫化胶中橡胶大分子间形成的网链结构对化学交链贡献较大,从而限制了填料与橡胶分子间化学键的形成。

上述结果表明,填料和橡胶之间的相互作用在温低时主要是物理吸附和氢键结合,在高温时氢键结合减少化学结合增多,如图 6 示意。这种变化过程还和填料的表面性质有关,表面羟基起着重要的作用如图 7 所示。此反应在热老化时将使硫化胶的交联密度增

从图 4,5 所示的规律,填料 II 生成的结合胶比填料 III 生成的少,混炼胶 II 比混炼胶 III 的可塑度大,这是由于填料比分不同所致(见表 1)。

3. 硫化胶中填料与高分子的交联作用

上面这些在混炼胶中出现的规律在填充的硫化胶中是否也存在,我们仍然采用前面三种表面性质不同的填料填充的硫化胶 I、II、III 之溶胀来加以研究。测定了它们于不同温度老化后在甲苯和甲苯-氨中的溶胀,计算出橡胶的溶胀体积分数 $V_r^{\text{甲苯}}$ 和 $V_r^{\text{甲苯-氨}}$ 。已知溶胀体积分数和交联密度有一定线性关系^[11],而橡

表 2 热老化对硫化胶溶胀的影响

硫化胶号*	处理温度℃ (N ₂ 中 24 小时)	橡胶溶胀体积分数		$\Delta V, \%$
		$V_{\text{甲苯}}$	$V_{\text{甲苯-氯}}$	
I	初级硫化	0.309	0.204	34.0
	160	0.333	0.230	30.9
	190	0.352	0.250	29.0
	220	0.350	0.267	23.7
	250	0.341	0.281	17.6
	280	0.320	0.270	15.6
II	初级硫化	0.233	0.191	18.0
	160	0.246	0.193	21.5
	190	0.253	0.189	25.3
	220	0.261	0.191	26.8
	250	0.265	0.192	27.5
	280	0.273	0.196	28.2
III	初级硫化	0.216	0.178	17.6
	160	0.236	0.181	23.3
	190	0.234	0.183	21.8
	220	0.243	0.184	24.3
	250	0.258	0.186	27.9
	280	0.263	0.191	27.4

* 为了和应用情况接近,上面所用硫化胶 I、II、III 中的填料比份不同(见表 1),如果填料比份相同,则硫化胶 I 的变化幅度更大。

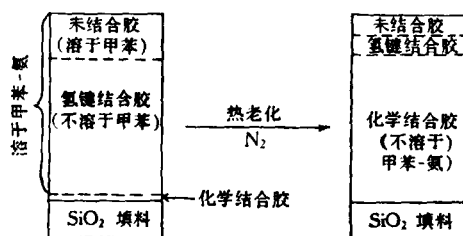


图 6 结合胶在热老化过程中的变化

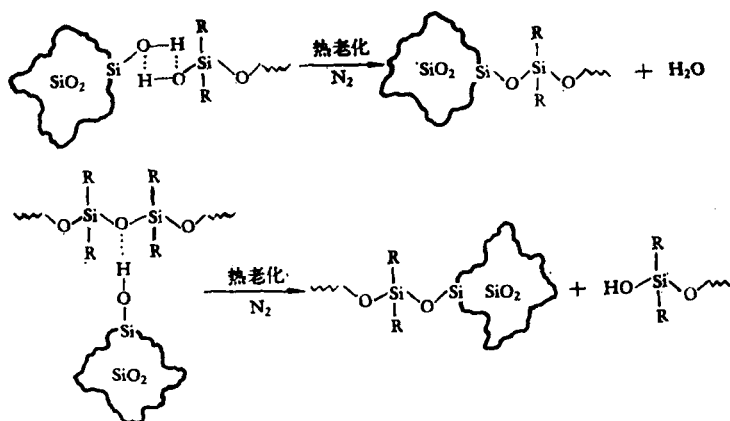


图 7 填料与硅橡胶在热老化时的相互作用

加,对力学性能不利。

当填料用二苯基硅二醇或 MM^N 处理后,这种反应过程将有所不同,因其表面羟基含量很少,而且被大量的 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ 或 Me_2Si —基团所掩盖。低温时氢键结合胶不多,可大大减轻胶料结构化。因而对胶料的贮存和加工性能有很大的改善。加热后分子运动加强可促进氢键的形成,到一定温度时表面有机基团逐渐脱掉和大分子发生交联反应,形成较多的化学键。但这种过程要比羟基的反应慢,因此表面化学处理对抑制填料和橡胶之间的化学反应有一定作用。

致谢: 本文承李光亮先生提宝贵意见,英新芳同志测红外光谱,陈慧娥、曲冠芝同志作元素分析,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Warrick, E. L., Pierce, O. R., Polmanteer, K. E. and Saam, J. C., *Rubb. Chem. Techn.*, **52**, 487(1979).
- [2] a, 喜向延,科学通报, 22 (2), 84, (1977).
b, Schätz, M., Vondráček, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3211 (1977).
- [3] Ross, S. and Nishioka, G., *J. Coll. Interf. Sci.*, **65**, 216(1978).
- [4] Сазыкина, О. Н., Смирнова, Л. А., Коллоид. журн., **36**, 1179 (1974).
- [5] 李玉福,夏永侠,徐东鹏,李光亮, *J. Polymer Science* 在发表中.
- [6] Polmanteer, K. E. and Lentz, C. W., *Rubb. Chem. Techn.*, **48**, 795(1975).
- [7] Vondráček, P. and Schätz, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2681(1979).
- [8] 胡春野,李光亮,全国第一次橡胶学术会议论文选编 74 页,1979 年 7 月,青岛.
- [9] 严继民,张启元,石油化工, **6**, 561(1977).
- [10] 李玉福,夏永侠,徐东鹏,李光亮,分析化学, **8**(4), 389(1980).
- [11] Bobear, W. J., *Rubb. Age*, **98**(9), 73(1966).

INTERACTION OF SILICA WITH SILICONE RUBBER UPON HEAT AGEING

Li Yufu and Xu Dongpeng

(Institute of Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT

The heat ageing interaction of silicone rubber with three of fumed silica having different surface property was studied. The rubber compounds and vulcanizates were swelled in toluene and in toluene over ammonia; bound rubber as well as swelling degree of the vulcanizate were determined. It was found that a significant amount of chemical crosslink is formed between filler and rubber chain upon heat treatment, meanwhile the interfacial hydrogen bond is transformed to chemical linkage. The formation of chemical linkage as well as hydrogen bond is greatly reduced by surface modification of the filler before or during compounding.