

文章编号: 1672 - 4348 (2009) 04 - 0337 - 04

硅烷偶联剂对 EPDM / PP / SiO₂ 共混物性能的影响

陈丁桂¹, 叶晓云¹, 陈庆华²

- (1. 福建工程学院 材料科学与工程系, 福建 福州 350108;
2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建省改性塑料技术开发基地, 福建 福州 350007)

摘要: 采用熔体流动速率仪、万能材料试验机和热变形温度测定仪考察硅烷偶联剂对 EPDM / PP / SiO₂ 共混物性能的影响。结果表明, 加入偶联剂改性的白炭黑, 熔体流动速率和热变形温度提高且起到补强的作用; 在相同用量下, 偶联剂 Si-69 比偶联剂 KH-570 对 EPDM / PP / SiO₂ 共混物具有更好的偶联效果。

关键词: 三元乙丙橡胶; 聚丙烯; 白炭黑; 动态硫化; 硅烷偶联剂; 性能
中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A

Effects of silane coupling agent on the properties of EPDM / PP / SiO₂ compounds

Chen Dinggui¹, Ye Xiaoyun¹, Chen Qinghua²

- (1. Materials Science and Engineering Department, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China;
2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Institute of Fujian Modified Plastic Research and Development Technology, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Effect of silane coupling agent on the properties of EPDM / PP / SiO₂ compounds was investigated by a melt flow rate instrument, universal material testing machine and heat deformation temperature measuring instrument. The results show that the melt flow rate, the thermal deformation temperature and the mechanical strength increase obviously with the addition of silane coupling agent modified silica; the coupling efficiency of Si-69 in EPDM / PP / SiO₂ compounds is better than KH-570 in the same amount.

Keywords: ethylene propylene diene monomer (EPDM); polypropylene (PP); SiO₂; dynamic vulcanization; silane coupling agent; property

动态硫化三元乙丙橡胶 (EPDM) 聚丙烯 (PP) 热塑性弹性体 (TPE), 在 高分子材料中占有重要的地位^[1], 但其力学性能较差和较高的成本, 限制了它的推广应用, 通常采用加入表面改性后的白炭黑或者炭黑进行增强改性和降低成本。硅烷偶联剂是一种能增进无机物与有机物之间黏合性能的助剂^[2-3], 它含有能够水解的硅烷基和

具有反应活性的有机基。硅烷基可与具有亲水性的无机填料发生化学反应, 生成 Si-O-Si 化学键, 有利无机填料的分散; 有机基可与聚合物反应, 成为聚合物的有效部分。硅烷偶联剂在 2 种物质界面处起着架桥作用。本文主要采用以 EPDM 为主体的 EPDM / PP / SiO₂ 共混体系, 用硅烷偶联剂作为 SiO₂ 表面改性剂, 研究 KH-570 和 Si-69 偶

收稿日期: 2009 - 06 - 17

基金项目: 福建省重大专项专题 (2007HZ0001 - 1); 福建省重大专项前期研究 (2005HZ1004); 福建工程学院科研发展基金资助项目 (GY - Z0538)

第一作者简介: 陈丁桂 (1963 -), 男 (汉), 福建安溪人, 讲师, 在职硕士研究生, 从事高分子材料改性及加工的教学和科研工作。

作者简介: 陈庆华 (1964 -), 男 (汉), 福建泉州人, 教授级高工, 博士, 主要从事环境友好材料研究。

联剂处理后的白炭黑对 EPDM/PP/SiO₂ 硫变特性、力学性能和热学性能的影响。结果表明,在配方中加入硅烷偶联剂(如 Si-69)有利于白炭黑在 EPDM/PP 非极性共混体系中的分散,降低填充胶料的黏度和提高白炭黑与橡胶基质的相互作用,起到加工助剂和改性剂的作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

试验原材料及助剂见表 1。

表 1 试验原材料及助剂

Tab 1 Experimental materials and ingredients

材料名称	牌号(型号)
三元乙丙橡胶(EPDM)	NordeB760
聚丙烯(PP)	T30S
过氧化二异丙苯(DCP)	DCP-40C
白炭黑(SiO ₂)	800目
硅烷偶联剂(Si-69)	KH-845-4
硅烷偶联剂(KH-570)	KH-570
硫磺(S)	
抗氧化剂(OD)	
石蜡油(PO)	

1.2 主要实验设备及仪器

主要实验设备及测试仪器见表 2。

表 2 主要试验设备及测试仪器

Tab 2 Experimental and testing equipment

设备名称	型号规格
高速混合机	5L
双螺杆挤出造粒机	ZC-20
注塑机	TTI-95G
熔体流动速率仪	XNR-400C
万能材料试验机 CMT-6104	CMT-6104
邵尔 A 型硬度计	LX-A
热变形温度测定仪	XWB-300F
电子精密分析天平	BS124S

1.3 共混配方及试样制备

1.3.1 共混配方(见表 3)

1.3.2 试样制备

1.3.2.1 硅烷偶联剂表面改性白炭黑的制备

将高速混合机预热至 110,加入称量好的白炭黑,低速搅拌 15 min 脱水后分 2 次加入填料

量为 2% 的硅烷偶联剂。每次加入偶联剂后,高速搅拌 5 min,然后放出填料,制得硅烷偶联剂表面改性的白炭黑。

表 3 基础配方

Tab 3 Standard compound formulation (phr) 份

EPDM	PP	DCP	S	SiO ₂
70	30	1.5	0.2	20
OI	PO	Si-69	KH-570	
1.5	3	变量	变量	

1.3.2.2 EPDM/PP 共混物预混料的配制及双螺杆动态挤出造粒

将高速混合机预热至 100,首先加入表面改性后的白炭黑,低速搅拌 5 min 后,依次投入 PP、EPDM、DCP 和硫磺等,高速混合达到 100 时出料,制得 EPDM/PP 共混物预混料。将制得 EPDM/PP 共混物预混料再经双螺杆挤出造粒制备 EPDM/PP 反应性粒料。

1.3.2.3 注射试样的制备

EPDM/PP 反应性粒料由注塑机注射成邵尔 A 硬度测试试样、标准拉伸试样(哑铃状试样)、压缩永久变形试样及热变形温度测试试样。

1.4 性能测试

熔体流动速率按 GB/T 3682—2000 标准测试,邵尔 A 硬度按 GB 2411—80 测试,拉伸断裂强度、断裂伸长率和 100% 定伸应力按照 GB/T 1040—1992 测定,热变形温度测定按照 GB/T 1634.1—2004 标准测定。

2 结果与讨论

2.1 不同偶联剂表面偶联处理的白炭黑对流变性能的影响

表 4 给出了共混体系 EPDM/PP 加入表面未处理的白炭黑、表面经 2% KH-570 和 2% Si-69 偶联剂偶联处理的白炭黑对熔体流动速率和挤出膨胀比的影响。随着 KH-570 偶联剂表面偶联处理的白炭黑粒子的加入,熔体流动速率提高,这可能是因为白炭黑经过 KH-570 偶联剂表面偶联预处理后, KH-570 偶联剂的有机基团甲氧基(OCH₃)取代白炭黑的表面羟基,因而白炭黑表面的羟基数减少,减弱了白炭黑的表面活性,减弱了其吸附大分子链的能力,这样改性后的白

炭黑粒子间相互作用减弱^[4-5], 减少白炭黑的团聚, 白炭黑在硅烷偶联剂改性后降低了填料网络间的相互作用使 EPDM/PP 动态硫化的热塑性弹性体的黏度降低, 熔体流动速率提高, 加工性能在一定程度上得到改善。同时也可看出白炭黑经过

表 4 不同偶联剂对熔体流动速率和挤出膨胀比的影响

Tab 4 Effect of different coupling agents on the melt flow rate and extrusion ratio of expansion

偶联剂	MFR / (g · 10min ⁻¹)	挤出膨胀比
	2.11	1.09
KH - 570	2.68	1.07
Si - 69	1.68	1.03

KH - 570 偶联剂表面偶联预处理后, EPDM/PP 共混物挤出膨胀比也略有下降, 这可能是因为白炭黑在硅烷偶联剂改性后, 降低了填料网络间的相互作用, 使 EPDM/PP 共混物的黏度降低, 弹性形变松弛得快, 松弛时间缩短, 减少弹性表现的程度, 因而挤出膨胀比下降。

共混体系 EPDM/PP 加入经过 2% KH - 570 表面偶联处理的白炭黑粒子比加入经过 2% Si - 69 表面偶联处理的白炭黑粒子的熔体流动速率要高, 这可能是因为 Si - 69 偶联剂上乙氧基 (OC₂H₅) 水解后的硅羟基除了可与白炭黑表面的活性羟基官能团发生缩水反应, 具有偶联作用可改善其分散, 而且动态硫化时 Si - 69 在高温下, Si - 69 作为硫给予体参与橡胶的硫化反应, 生成橡胶 - 橡胶桥键。可见在白炭黑填充的 EPDM/PP 共混物中, Si - 69 除了参与交联反应外, 还与白炭黑偶联产生填料 - 橡胶键, Si - 69 参与硫化的程度比 KH - 570 高, 使 EPDM/PP 动态硫化的热塑性弹性体共混物黏度提高, 熔体流动速率降低。

共混体系 EPDM/PP 加入经过 2% Si - 69 表面偶联处理的白炭黑粒子比加入经过 2% KH - 570 表面偶联处理的白炭黑粒子的挤出膨胀比要小, 这可能是 Si - 69 分子结构中共有 4 个硫原

子, 在 EPDM/PP 动态硫化过程中, Si - 69 中的四硫烷基团和过氧化二异丙苯 DCP 参与了交联的反应过程, 并形成适当的抗硫化返原胶料, 减少弹性表现程度, 因而挤出膨胀比下降。

2.2 不同偶联剂对 EPDM/PP 共混物力学性能的影响

表 5 给出了共混体系 EPDM/PP 加入表面未处理的白炭黑、表面经 2% KH - 570 和 Si - 69 偶联剂偶联处理的白炭黑对 EPDM/PP 共混物力学性能的影响。随着 KH - 570 偶联剂表面改性的白炭黑粒子的加入, EPDM/PP 共混物热塑性弹性体 TPV 硬度、拉伸强度、断裂伸长率、100% 定伸应力均比未预处理白炭黑都得到大幅度提高, 而压缩永久变形有较大幅度的下降, 这可能是由于 KH - 570 偶联剂分子中的甲氧基可与 SiO₂ 粒子表面硅羟基 (Si - OH) 发生反应, 使 SiO₂ 粒子表面亲油性增大, 在 EPDM/PP 共混体系中分散更趋均匀, EPDM/PP 共混物热塑性弹性体 TPV 在拉伸过程中橡胶大分子受束缚小, 易于滑动取向, 内部应力分布均匀^[4-5], 增强了橡胶与填料间相互作用, 使体系形成牢固的网络结构, 使 EPDM/PP 共混动态硫化物的交联密度增大, 因而 EPDM/PP 共混动态硫化物的刚硬度、拉伸强度、断裂伸长率、100% 定伸应力明显提高; 且由于经 KH - 570 偶联处理的白炭黑有利于促进 EPDM/PP 共混动态硫化物的交联密度的增大, 因而回弹性大大提高, 压缩永久变形减少。

共混体系 EPDM/PP 加入经过 2% Si - 69 表面偶联处理的白炭黑粒子比加入 2% KH - 570 经过表面偶联处理的白炭黑粒子的 EPDM/PP 共混物热塑性弹性体 TPV 硬度、拉伸强度、100% 定伸应力都得到提高, 而压缩永久变形和断裂伸长率有较大幅度的下降。这可能是因为 Si - 69 偶联剂上乙氧基水解得到的硅羟基除了可与白炭黑表面的活性羟基官能团发生缩水反应, 具有偶联作用可改善其分散, 而且动态硫化时 Si - 69 在高温

表 5 不同偶联剂对 EPDM/PP 共混体系的力学性能的影响

Tab 5 Effect of different silane coupling agents on the mechanical properties of EPDM/PP/SiO₂ compounds

偶联剂	硬度 (ShoreA)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	压缩永久变形 /%	100% 定伸应力 /MPa
	79	7.6	336.7	55	4.3
KH - 570	82	12.4	388.9	41	6.5
Si - 69	85	14.7	363.5	35	7.9

下不均匀裂解成由双(三乙氧基硅烷基丙基)二硫化物和双(三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物组成的混合物, Si-69有4个硫原子是作为硫给予体参与橡胶的硫化反应,参与交联网络的形成,并将 SiO_2 粒子固定在交联中, Si-69参与硫化的程度比 KH-570高,所以其体系中交联网络密度大于 KH-570,因而共混物硬度、拉伸强度、100%定伸应力都得到提高。但是,由于断裂伸长率与 EPDM/PP共混物热塑性弹性体 TPV的交联密度成反比,随着交联密度增加, EPDM/PP共混物热塑性弹性体 TPV的强度提高,分子间作用力增加,断裂伸长率降低^[4,6];由于 Si-69偶联剂中少量的硫使体系交联,网络结构得到增强,弹性更大,因而压缩永久变形降低。

2.3 不同偶联剂对 EPDM/PP共混物热变形温度的影响

表6给出了共混体系 EPDM/PP加入表面未处理的白炭黑与表面经 2% KH-570偶联剂偶联处理的白炭黑对共混物热变形温度的影响。随着表面偶联处理的白炭黑粒子的加入, EPDM/PP共混物热塑性弹性体 TPV的热变形温度比未预处理白炭黑都得到大幅度提高。这可能是由于 KH-570偶联剂分子中的甲氧基可与 SiO_2 粒子表面硅羟基(Si-OH)发生反应,使 SiO_2 粒子表面亲油性增大,在 EPDM/PP共混体系中分散更趋均匀,增强了橡胶与填料间相互作用,使体系形成牢固的网络结构,而且 EPDM/PP共混动态硫化物的交联密度增大,有效地防止大分子的相对滑移, EPDM/PP共混物热塑性弹性体 TPV的大分子链抵抗变形能力提高。

同等用量下添加 Si-69的 EPDM/PP/ SiO_2 共混体系比添加 KH-570的 EPDM/PP/ SiO_2 共混体系能得到更高的热变形温度,说明添加 Si-

69的共混物粒子网络结构比 KH-570坚固,即 Si-69对填料粒子的偶联桥接作用比 KH-570更强。这是因为与 KH-570相比, Si-69除了能与填料粒子表面羟基反应生成典型的硅氧烷外,还能够利用自身结构中的4个游离硫在高温下与 EPDM中的双键反应生成交联键,因此添加 Si-69试样内部的 SiO_2 粒子能够更好地与 EPDM颗粒联结起来,形成更牢固的粒子网络结构,有效地防止大分子的相对滑移, EPDM/PP共混物热塑性弹性体 TPV的大分子链抵抗变形能力提高了。

表 6 不同硅烷偶联剂对 EPDM/PP共混体系的热变形温度的影响

Tab 6 Effect of different silane coupling agents on the thermal deformation temperature of EPDM/PP/ SiO_2 compounds

偶联剂	KH570	Si-69
热变形温度 /	80.2	90.1

3 结论

(1) KH-570表面改性后的白炭黑,降低了填料网络间的相互作用,使 EPDM/PP共混物的熔体流动速率提高,同时减少弹性表现的程度,挤出膨胀比下降。

(2) 硅烷偶联剂有利于白炭黑在 EPDM/PP非极性共混体系中的分散,提高白炭黑与橡胶基质的相互作用,起到补强的作用。相同用量下, Si-69比 KH-570更明显地促进了材料的补强作用。

(3) 硅烷偶联剂增强了橡胶与填料间相互作用,使体系形成牢固的网络结构,热变形温度提高。相同用量下 Si-69比 KH-570更明显地提高热变形温度。

参考文献:

- [1] 蒋涛,肖汉文. EPDM/PP热塑性弹性体相态研究[J]. 胶体与聚合物, 2003(21): 19-21.
- [2] 周明,宋义虎,孙晋,等. 硅烷偶联剂对 SBR/ SiO_2 混炼胶体系动态流变行为的影响[J]. 高分子学报, 2007(2): 21-25.
- [3] 耿海萍,朱玉俊,伍社毛,等. 动态硫化 EPDM/PP热塑性弹性体的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 1995(4): 238-240.
- [4] 贾红兵,金志刚,吉庆敏,等. 不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑填充胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 1999, 46(10): 590-593.
- [5] 方嘉,颜和祥,孙康,等. 偶联剂 NXT对白炭黑补强 NR性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 25(1): 9-13.
- [6] 王海宝,吴光杰. 纳米 SiO_2 改性 EPDM/PP热塑性弹性体(TPE)性能研究[J]. 上海塑料, 2004(3): 12-14.

(责任编辑: 陈雯)