

乙烯基硅油对再生热硫化硅橡胶性能的影响

郭建华, 曾幸荣, 罗权焜

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:研究乙烯基硅油的粘度和用量对机械剪切法再生硅橡胶(RSiR)性能的影响。结果表明:随着乙烯基硅油粘度的增大,RSiR胶料的正硫化时间延长,物理性能下降;随着乙烯基硅油用量的增大,RSiR胶料的最大转矩减小,正硫化时间缩短,拉伸强度和拉伸伸长率增大;当乙烯基硅油粘度为 $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、用量为10份时,RSiR硫化胶的物理性能较好。RSiR只有一个玻璃化温度(T_g),随着乙烯基硅油用量的增大,RSiR硫化胶的 T_g 朝低温方向移动,损耗因子降低。加入乙烯基硅油有助于提高RSiR硫化胶的热稳定性。

关键词:再生硅橡胶;乙烯基硅油;物理性能

中图分类号:TQ335⁺.2;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)10-0604-05

在热硫化型硅橡胶制品的生产过程中,难免会产生一些边角料或废次品,将其回收利用具有明显的经济效益。目前硅橡胶再生利用方法主要有化学裂解法^[1-4]、热裂解法^[5]、超声波裂解法^[6]和物理粉碎法^[7-8]等。其中物理粉碎法特别是机械剪切破碎法再生硅橡胶,应用较早,但设备投入少,工艺简单,适合硅橡胶边角料的直接利用,且制得的再生硅橡胶可按比例掺入硅橡胶或氟橡胶中,能有效降低生产成本,改善橡胶的低温性能。

A. Ghosh 等^[7]研究发现,通过机械碾磨法制备的硅橡胶硫化粉末(SVP)尺寸分布为 $2\sim 110\text{ }\mu\text{m}$ 、平均粒径为 $33\text{ }\mu\text{m}$ 。添加SVP有利于增大硅橡胶的门尼粘度、剪切粘度和活化能、延长门尼焦烧时间;当SVP用量增大,硅橡胶的物理性能降幅较小。吴绍吟等^[8]将废硅橡胶加工成活性再生胶粉,当其用量为30份时,可明显改善硅橡胶的加工性能。

乙烯基硅油是加成型液体硅橡胶的基础原料,一般是乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。乙烯基硅油的主要基团结构与甲基乙烯基硅橡胶相

同,均含有反应活性较高的乙烯基。其结构式如图1所示。

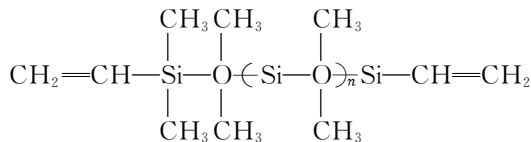


图1 乙烯基硅油的结构式

本工作采用机械剪切法制备再生硅橡胶(RSiR),研究乙烯基硅油的粘度和用量对RSiR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

硅橡胶(边角料,邵尔A型硬度为50度)和硫化剂双25(液体),惠州源东国际硅胶制品有限公司提供;乙烯基硅油(粘度分别为1,3,5和 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$),浙江新安化工集团股份有限公司产品;沉淀法白炭黑,牌号为Zeosil® 142,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 试验配方

硅橡胶(边角料) 100,白炭黑 15,硫化剂双25 1.5,乙烯基硅油 0~10。

1.3 试验设备和仪器

XK-160型两辊开炼机,广东湛江机械厂产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;KSHR100T型平板硫化机,东莞市科盛

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51103048);广东省科技计划项目(2010B010900013);华南理工大学高校基本科研业务费资助项目(2011ZM0128)

作者简介:郭建华(1977—),男,江西抚州人,华南理工大学副教授,博士,主要从事橡塑改性及成型加工研究工作。

实业有限公司产品;Z010 型万能电子材料试验机,德国 Zwick/Roell 公司产品;GT-7017-M 型热空气老化试验箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;TENSOR 27 型傅里叶红外转换光谱(FTIR)仪,德国 Bruker 公司产品;DMA242C 型动态热力学分析(DMA)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

混炼胶:调整开炼机的辊距至 3 mm,将清洁干燥后的硅橡胶边角料过辊 3~4 次,调小辊距至 1 mm,在硅橡胶边角料中加入白炭黑,待胶料成片后逐步加入乙烯基硅油,待胶料包辊后加入硫化剂双 25,薄通 3~4 次,出片,停放。

硫化胶:在 160 °C 的无转子硫化仪上测定胶料的 t_{90} ,胶料一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 160 °C $\times$ t_{90} ,二段硫化在热空气老化试验箱内进行,硫化条件为 120 °C $\times$ 2 h。

1.5 性能测试

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定;拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定;撕裂性能按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定,采用直角形试样。

动态力学性能采用 DMA 仪进行测试,试验条件为:温度范围 -120~+90 °C,升温速率 5 °C $\cdot$ min⁻¹,振幅 10 μ m,频率 1 Hz,液氮冷却。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

乙烯基硅油的 FTIR 谱如图 2 所示。从图 2 可以看出,2 964 和 2 905 cm⁻¹ 处分别对应为 —CH₃ 和 —CH₂ 的特征吸收峰,1 411,1 261 和 800 cm⁻¹ 处存在吸收峰,表明有 Si—C 键存在,1 104 和 1 019 cm⁻¹ 处对应 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰,865 cm⁻¹ 处为不饱和碳上的碳-氢键(=CH—)面外弯曲振动吸收峰,703 cm⁻¹ 处的特征吸收峰与 Si—O 键的弯曲振动有关^[9-10]。

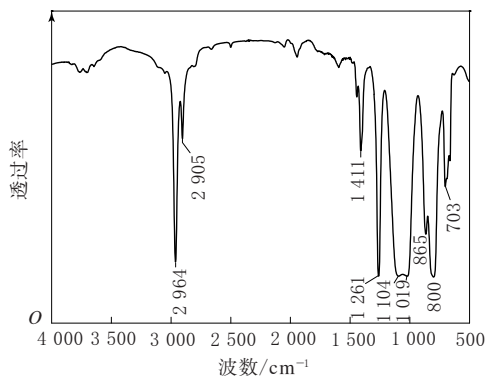
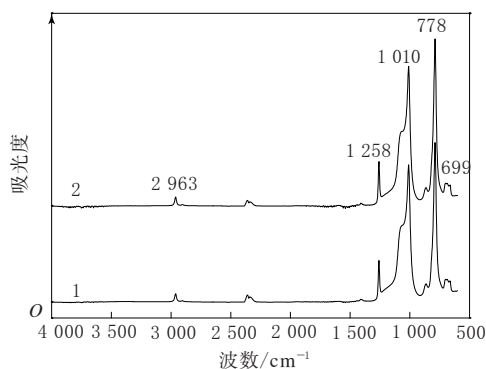


图 2 乙烯基硅油的 FTIR 谱

未加乙烯基硅油和加入 10 份乙烯基硅油的 RSiR 硫化胶的 FTIR 谱如图 3 所示。



1—未加乙烯基硅油;2—加入 10 份乙烯基硅油。

图 3 RSiR 硫化胶的 FTIR 谱

从图 2 和 3 可以看出,RSiR 硫化胶的特征吸收峰位置与乙烯基硅油相近,表明硅橡胶的主要基团与乙烯基硅油相同。未加乙烯基硅油和加入 10 份乙烯基硅油的 RSiR 硫化胶的主要红外吸收峰的形状和位置完全相同,表明 RSiR 加入乙烯基硅油后其化学组成没有明显变化。

2.2 乙烯基硅油粘度的影响

2.2.1 硫化特性

乙烯基硅油粘度对 RSiR 硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着乙烯基硅油粘度的增大,RSiR 胶料的转矩和焦烧时间变化不大,正硫化时间延长,硫化速率减小。分析认为,乙烯基硅油的粘度越大,乙烯基硅油的分子链越长,而乙烯基基团位于分子链的两端,侧链上也没有乙烯基,相当于 1 mol 的乙烯基硅油分子含有 2 mol 乙

表 1 乙烯基硅油粘度对 RSiR 胶料硫化特性的影响

项 目	乙烯基硅油粘度/(Pa·s)			
	1	3	5	10
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	16.76	15.94	16.22	16.75
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	23.35	22.36	21.36	21.17
t_{10}/min	1.3	1.3	1.3	1.2
t_{90}/min	7.5	10.6	12.5	13.6
V_c/min^{-1}	13.57	10.89	9.05	8.24

注:乙烯基硅油用量为 5 份。

烯基,因此,高粘度和低粘度的乙烯基硅油相比,在二者质量相同时,高粘度乙烯基分子物质的量越小,从而相应的乙烯基的摩尔分数越低。由于高粘度乙烯基硅油中乙烯基摩尔分数较小,导致硅橡胶的硫化反应活性较小,因此硫化速率较小。当乙烯基硅油的粘度为 1 Pa·s 时,RSiR 胶料的硫化速率最大。

2.2.2 物理性能

表 2 所示为乙烯基硅油粘度对 RSiR 硫化胶物理性能的影响。

表 2 乙烯基硅油粘度对 RSiR 硫化胶物理性能的影响

项 目	乙烯基硅油粘度/(Pa·s)			
	1	3	5	10
邵尔 A 型硬度/度	50	50	49	49
拉伸强度/MPa	2.9	2.5	2.4	1.8
拉断伸长率/%	184	189	173	158
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	14	14	14	11

注:同表 1。

从表 2 可以看出,随着乙烯基硅油粘度的增大,RSiR 硫化胶的邵尔 A 型硬度几乎不变,拉伸强度和断裂伸长率逐渐减小,撕裂强度呈下降趋势。这表明当乙烯基硅油的粘度为 1 Pa·s 时,RSiR 硫化胶的物理性能较好。这是由于乙烯基硅油粘度较低时,乙烯基含量相应较高,因此,RSiR 硫化胶中硫化交联活性点更多,交联网络更为致密,其物理性能更好。

后续研究中乙烯基硅油的粘度均为 1 Pa·s。

2.3 乙烯基硅油用量的影响

2.3.1 硫化特性

乙烯基硅油用量对 RSiR 胶料硫化特性的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,随着乙烯基硅油用量的增大,RSiR 的最大转矩逐渐减小,正硫化时间缩短,焦烧时间变化不大。这是由于乙烯基硅油用

表 3 乙烯基硅油用量对 RSiR 胶料硫化特性的影响

项 目	乙烯基硅油用量/份						
	0	1	2	3	4	5	10
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.8	21.8	19.3	19.5	17.7	16.9	15.2
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	26.5	26.3	24.5	24.2	22.9	22.3	21.3
t_{10}/min	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2	1.2	1.4
t_{90}/min	17.9	16.6	15.7	13.3	14.1	13.4	9.5
V_c/min^{-1}	6.40	6.65	7.06	7.62	7.94	8.50	12.71

量增大,硅橡胶中反应活性点增多,导致硫化速率变大的缘故。

2.3.2 物理性能

表 4 所示为乙烯基硅油用量对 RSiR 硫化胶物理性能的影响。

表 4 乙烯基硅油用量对 RSiR 硫化胶物理性能的影响

项 目	乙烯基硅油用量/份						
	0	1	2	3	4	5	10
邵尔 A 型硬度/度	51	49	50	51	51	50	50
拉伸强度/MPa	1.6	1.6	2.0	2.1	2.5	2.9	4.2
拉断伸长率/%	112	104	136	152	175	184	215
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	8	8	9	10	11	14	15

从表 4 可以看出:随着乙烯基硅油用量的增大,RSiR 硫化胶的邵尔 A 型硬度变化不明显;拉伸强度从 1.6 MPa 增大至 4.2 MPa,增幅达 163%;拉断伸长率则从 112%增大到 225%;当乙烯基硅油用量为 10 份时,RSiR 硫化胶的撕裂强度是不加乙烯基硅油时的 1.88 倍。由此说明,乙烯基硅油用量在一定范围内增大,RSiR 硫化胶的物理性能提高。这是因为在相同尺寸空间的体系内,随着乙烯基硅油用量的增大,交联点增多,即交联密度增大,限制了体系内分子的迁移、重排以及分子层间的滑移,使硫化胶的交联结构更加稳固,物理性能提高^[11]。

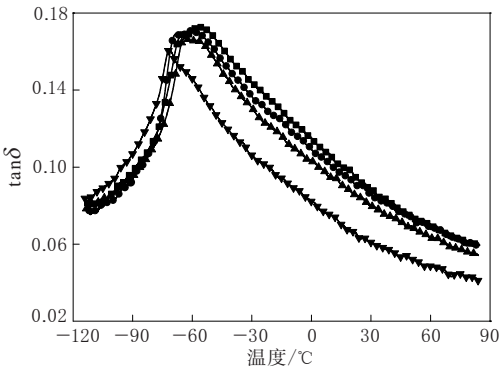
2.3.3 动态力学性能

图 4 所示为乙烯基硅油用量对 RSiR 硫化胶动态力学性能的影响。

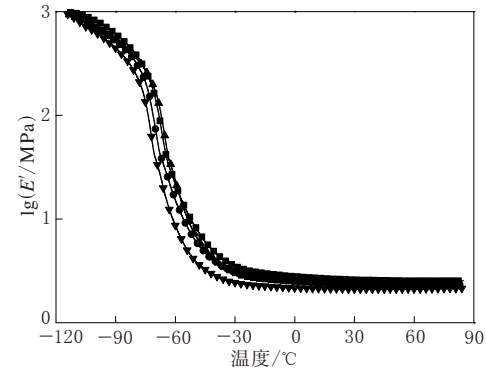
从图 4(a)可以看出,加入不同用量乙烯基硅油的 RSiR 硫化胶均只有一个阻尼峰,其对应的温度为硅橡胶的玻璃化温度(T_g)。

从图 4(b)可以看出,随着乙烯基硅油用量的增大,RSiR 硫化胶储能模量(E')总体呈下降趋势。

乙烯基硅油用量对 RSiR 硫化胶的 T_g 和损



(a) $\tan\delta$ -温度曲线



(b) E' -温度曲线

端基乙烯基硅油用量/份: ■—0; ●—2; ▲—5; ▼—10。

图 4 乙烯基硅油用量对 RSiR 硫化胶动态力学性能的影响

耗因子($\tan\delta$)值的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出,随着乙烯基硅油用量的增大,RSiR 硫化胶的 T_g 和 $\tan\delta$ 值均逐渐下降,这表明乙烯基硅油作为一种低相对分子质量改性剂,能明显改善 RSiR 分子链的柔顺性,使 RSiR 的 T_g 向低温方向移动、 $\tan\delta$ 值减小,说明乙烯基硅油能改善 RSiR 的低温性能。

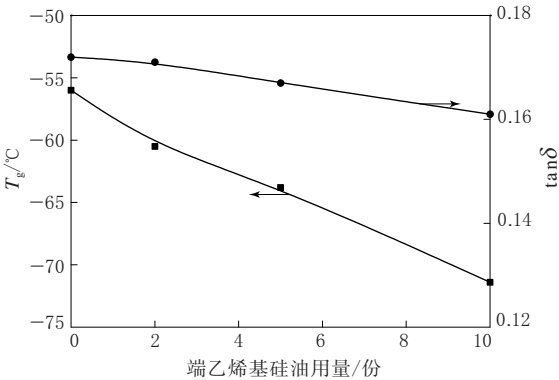
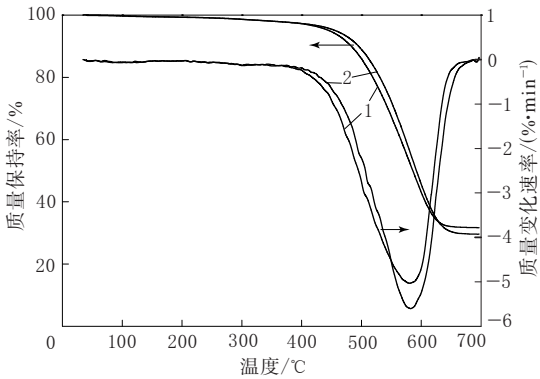


图 5 乙烯基硅油用量对 RSiR 硫化胶 T_g 和 $\tan\delta$ 值的影响

2.3.4 耐热性能

未加和加入 10 份乙烯基硅油的 RSiR 硫化胶的热重(TG)和 DTG 曲线如图 6 所示,TG 参数如表 5 所示。



注同图 3。

图 6 未加和加入 10 份乙烯基硅油的 RSiR 硫化胶的 TG 和 DTG 曲线

表 5 RSiR 硫化胶的 TG 参数

项 目	乙烯基硅油用量/份	
	0	10
起始分解温度/℃	492.6	510.8
最大分解速率温度/℃	581.2	582.5
终止分解温度/℃	622.0	628.4
终止分解质量保持率/%	31.7	30.2

从图 6 和表 5 可以看出:RSiR 硫化胶的 TG 曲线只有一个热质量损失阶段;不加乙烯基硅油的 RSiR 硫化胶的起始分解温度、最大分解速率温度和终止分解温度分别为 492.6,581.2 和 622.0 °C;加入 10 份乙烯基硅油后,RSiR 硫化胶的各相应温度分别提高了 18.2,1.3 和 6.4 °C,表明添加乙烯基硅油有助于提高 RSiR 硫化胶的热稳定性。这可能是由于端基乙烯基硅油的加入导致 RSiR 硫化胶中参与交联的活性基团增多,提高了硫化胶的交联密度所致。

3 结论

(1)再生前后硅橡胶的 FTIR 谱图特征吸收峰的位置和形状一致,表明再生过程没有改变硅橡胶的化学性质。

(2)随着乙烯基硅油粘度的增大,RSiR 胶料的正硫化时间延长,硫化速率减小,物理性能呈下降趋势。

(3)随着乙烯基硅油用量的增大,RSiR 硫化

胶的物理性能提高;当乙烯基硅油粘度为 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、用量为 10 份时,RSiR 硫化胶的物理性能较好,拉伸强度和拉伸伸长率分别为 4.2 MPa 和 215% 。

(4)在 RSiR 中添加乙烯基硅油能改善其低温性能,提高热稳定性。与未加乙烯基硅油的 RSiR 相比,加入 10 份乙烯基硅油的 RSiR 硫化胶的起始分解温度、最大分解速率温度和终止分解温度分别提高了 18.2 、 1.3 和 $6.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] Oku A, Huang W, Ikedab Y. Monomer Recycling for Vulcanized Silicone Rubbers in the Form of Cyclosiloxane Monomers. Role of Acid Buffers[J]. Polymer, 2002, 43(26):7289-7293.
- [2] 景治中,赵媛媛,许威亚,等.有机硅橡胶裂解产物气相色谱-质谱联用分析[J].分析测试学报,2000,19(3):31-33.
- [3] 陈平,郑小明.新型废旧硅橡胶裂解催化剂[J].有机硅材料,2000,14(2):19-20.
- [4] 张圣有,李晓茹.废有机硅制品的裂解回收及利用[J].有机硅材料,2005,19(6):23-24.

- [5] Bunce T, Surgenor A E. Providing Dual Catalysts for Depolymerization of Organopolysiloxanes to Cyclic Organotrisiloxanes[P]. GB:2 331 992,1999-09-06.
- [6] Shim S E, Victor V Y, Isayeva I. Environmentally-Friendly Physico-Chemical Rapid Ultrasonicrecycling of Fumed Silica-filled Poly(dimethyl siloxane) Vulcanizate[J]. Green Chemistry, 2004(6):291-294.
- [7] Ghosh A, Rajeev R S, Bhattacharya A K, et al. Recycling of Silicone Rubber Waste; Effect of Ground Silicone Rubber Vulcanizate Powder on the Properties of Silicone Rubber [J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(2):279-292.
- [8] 吴绍吟,张小琼.再生硅橡胶粉的制备与应用[J].橡胶工业,1996,43(10):608-611.
- [9] 初秋亭,王娟娟,刘春杰.红外光谱法测定乙烯基硅油中乙烯基含量的研究[J].有机硅材料,2010,24(3):161-164.
- [10] 邢瑞英,张秋禹,艾秋实,等.反应性乙烯基硅油/聚脲甲醛自修复微胶囊的制备[J].材料导报,2009,23(5):87-89.
- [11] 王丽莉.白炭黑补强硅橡胶的红外光谱模拟[J].有机硅材料,2009,23(1):41-46.
- [12] 徐志君,范元蓉,唐颂超.加成型液体乙烯基硅橡胶的研制. I. 乙烯基硅油等对物理机械性能的影响[J].合成橡胶工业,2002,25(5):286-288.

收稿日期:2013-04-15

Effect of Vinyl Silicone Oil on Properties of Reclaimed Silicone Rubber

GUO Jian-hua, ZENG Xing-rong, LUO Quan-kun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of the viscosity and addition level of vinyl silicone oil on the properties of reclaimed silicone rubber (RSiR) produced by mechanical shearing was investigated. The results showed that, when the viscosity of added vinyl silicone oil increased, the optimum curing time of RSiR compound prolonged and the physical properties decreased. When the addition level of vinyl silicone oil increased, the maximum torque of RSiR compound decreased, the optimum curing time shortened, and the tensile strength and elongation at break of the RSiR vulcanizates increased. The physical properties of RSiR vulcanizates filled with 10 phr vinyl silicone oil which had the viscosity of $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ were better. RSiR vulcanizates had only one glass transition temperature (T_g), and when the addition level of vinyl silicone oil increased, the T_g shifted to lower temperature position and the $\tan\delta$ peak became smaller. Vinyl silicone oil could be used to improve the thermal stability of RSiR vulcanizates.

Key words: reclaimed silicone rubber; vinyl silicone oil; physical property

一种橡胶管的制备方法

中图分类号: TQ336.3 文献标志码: D

由比亚迪股份有限公司申请的专利(公开号 CN 102139537A, 公开日期 2011-08-03)“一种橡胶管的制备方法”, 提供了一种胶管的制备方法, 即将胶料挤出得到内部具有管腔的中空管坯; 将管坯第1端封闭, 从第2端向管腔中注入惰性

流体直至充满管腔, 封闭第2端得到待硫化管坯; 将待硫化管坯进行硫化得到胶管前体; 将胶管前体封闭的端部开口放出惰性流体得到胶管。采用该方法制备的胶管不会产生偏心问题, 而且“脱芯”方便, 能极大地提高生产效率, 且胶管观性能好, 不易产生水痕。

(本刊编辑部 赵敏)