应用理论

硅橡胶的结晶行为及动力学研究

王 鑫,李超芹*

(青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心,山东 青岛 266042)

摘要:采用差示扫描量热(DSC)仪测试硅橡胶在温度变化过程中的热行为,并对硅橡胶的非等温结晶动力学和等温 结晶动力学进行研究。结果表明:硅橡胶在升温过程中存在冷结晶现象;在降温过程中,结晶峰温度随着降温速率的增 大向低温方向移动;等温结晶温度越低,结晶速率越快;Mo法和Avrami法分别适用于硅橡胶的非等温结晶动力学和等温

关键词:硅橡胶;差示扫描量热法;冷结晶;非等温结晶动力学;等温结晶动力学

中图分类号:TO333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)05-0330-06

DOI: 10. 12136/j. issn. 1000-890X. 2023. 05. 0330

(扫码与作者交流)

橡胶的使用价值在于其高弹性,但在较低温 度下,橡胶分子热运动减弱,分子链被冻结以及出 现结晶现象[1-3],会逐渐失去弹性。已有的研究[4-6] 表明,影响橡胶耐寒性能的两个重要方面是玻璃 化转变过程和结晶过程。

硅橡胶分子主链由硅氧键(-Si-O-Si-) 构成,分子链呈螺旋状,柔顺性好,硅橡胶具有极 低的玻璃化温度 $(T_g)^{[7-8]}$ 。随着温度的降低,硅橡 胶的模量、拉伸强度和压缩永久变形增大,拉断伸 长率和回弹值减小,这是由于硅橡胶在T。之上会发 生低温结晶引起[9]。硅橡胶只有在合适的环境温 度下才开始迅速结晶,而在该温度以上,硅橡胶结 晶速度极慢或不结晶,这是由硅橡胶分子链的柔 顺性和规整性决定的。所以提高硅橡胶耐寒性能 的关键在于保持其T。较低的情况下,更好地抑制其 结晶过程。非等温结晶动力学[10-15]和等温结晶动 力学[16]是研究结晶过程的常用方法。

本工作采用差示扫描量热(DSC)仪研究硅橡 胶在温度变化过程中的热行为,探讨其非等温结 晶过程和等温结晶过程,并对其动力学行为进行 分析。

1 实验

1.1 原材料

硅橡胶混炼胶,牌号6140,山东东岳有机硅材 料有限公司产品:2.5-二甲基-2.5-二(叔丁基过 氧化) 己烷(硫化剂双25),膏状,市售品。

1.2 试样制备

将硅橡胶混炼胶置于两辊开炼机上返炼,待 其完全包辊后按比例加入硫化剂双25,于最小辊 距下薄通3-4次,然后在辊距1.5 mm左右打卷3-4次出片。采用硫化仪测试硫化特性,在平板硫化 机上硫化,硫化条件为170 $\mathbb{C} \times t_{\text{ono}}$

1.3 测试分析

1.3.1 DSC曲线

采用瑞士梅特勒-托利多公司生产的 DSC1/700型DSC仪测试试样的DSC曲线。首先 通过程序设置将炉体温度降至-135 ℃以下,手动 放入5~8 mg试样,降温到程序设置温度,测试温 度为-140~0 ℃,升降温速率为10 ℃ • min⁻¹,氮

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ001)

作者简介:王鑫(1996—),男,宁夏银川人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶和塑料材料的研究工作。

^{*}通信联系人(chaoqinli@sina.com)

引用本文:王 鑫,李超芹. 硅橡胶的结晶行为及动力学研究[J]. 橡胶工业,2023,70(5):330-335.

Citation: WANG Xin, LI Chaoqin. Study on crystallization behavior and kinetics of silicon rubber[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(5): 330-335.

气气氛。

1.3.2 非等温结晶性能

采用DSC仪测试试样的非等温结晶性能,将 $5\sim8$ mg试样放入炉内,通过程序设置将炉体温度降至0°产并恒定5 min,然后分别以2.5,5.0,10.0° min⁻¹的速率降温,测试热流量随温度的变化情况,氮气气氛。

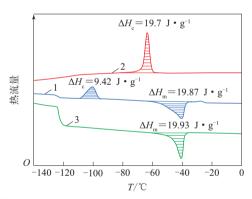
1.3.3 等温结晶性能

采用DSC仪测试试样的等温结晶性能,将 $5\sim8$ mg试样放入炉内,通过程序设置将炉体温度降至0 °C并恒定5 min,然后快速降温至设置温度,测试热流量随时间的变化情况,设置温度为 $-53\sim-57$ °C,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

硅橡胶的DSC曲线如图1所示,T为温度, ΔH_c 为结晶焓, ΔH_m 为熔融焓。



1—第1次从-140 ℃到0 ℃的升温过程;2—从0 ℃到-140 ℃的降温过程;3—第2次从-140 ℃到0 ℃的升温过程。

图1 硅橡胶的DSC曲线 Fig. 1 DSC curves of silicone rubber

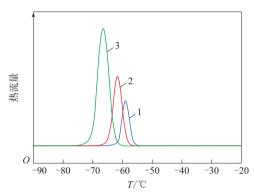
DSC曲线表征硅橡胶在温度变化过程中的吸放热行为。从图1可以看到:第1次升温过程中,硅橡胶在—120 ℃左右出现了玻璃化转变,在—100 ℃左右有冷结晶行为,其结晶焓为9.42 J•g⁻¹,在—40 ℃左右出现了熔融行为,其熔融焓为19.87 J•g⁻¹;降温过程中在—60 ℃左右出现了降温结晶行为,其结晶焓为19.7 J•g⁻¹;在第2次升温过程中没有出现冷结晶现象,只有玻璃化转变和熔融行为。由于试样是在—135 ℃左右放入炉体中,硅橡胶分子链冻结,可结晶部分的分子链由于无法

运动排列而不能结晶,当升温到 T_g 以上时,分子链解冻结得以运动,规整排列,从而出现了冷结晶现象。冷结晶焓低于熔融焓,说明试样在 T_g 以下放入炉体时,由于聚合物导热性不良,硅橡胶分子链不能瞬间被冻结,因此此过程中存在结晶现象,也说明降温过程中存在结晶现象。

2.2 非等温结晶行为分析

2.2.1 降温速率对结晶的影响

硅橡胶的非等温结晶曲线如图2所示,降温速率对非等温结晶参数的影响如表1所示,其中 T_0 表示初始结晶温度, T_p 表示结晶峰温度, ΔT 表示结晶峰半高温度宽, $t_{1/2}$ 表示半结晶时间。



降温速率/(°C·min⁻¹):1-2.5;2-5.0;3-10.0。

图2 硅橡胶的非等温结晶曲线

Fig. 2 Non-isothermal crystallization curves of silicone rubber

表1 降温速率对硅橡胶非等温结晶参数的影响 Tab. 1 Effect of cooling rates on non-isothermal crystallization parameters of silicone rubber

项 目	降油	n ⁻¹)	
项 目	2.5	5.0	10.0
$T_0/^{\circ}\mathbb{C}$	-56.5	-58.6	-60.6
$T_{\mathrm{P}}/^{\circ}\mathrm{C}$	-59.0	-61.6	-66.8
$\Delta T/^{\circ}\mathbb{C}$	2.7	3.5	3.6
$t_{1/2} / \min$	0.9	0.6	0.3

从图2和表1可以看出,在不同的降温速率下, 硅橡胶的非等温结晶曲线均出现放热峰,且随着 降温速率的增大, T_0 和 T_p 均向低温方向移动,说明 在较低的降温速率下,硅橡胶分子链有足够的时 间重排堆砌,晶核在较高温度下长大。由于分子 链的移动需要花费时间,随着降温速率的增大,硅 橡胶部分分子链来不及重排堆砌结晶,导致 T_p 降低,同时,随着温度的降低,硅橡胶分子链的活动 性减弱,重排堆砌结晶花费的时间更多,使得结晶 峰变宽。

在非等温结晶动力学中,相对结晶度(X_c)可根据式(1)进行计算。

$$X_{c} = \frac{\int_{T_{c}}^{T} \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right) \mathrm{d}T}{\int_{T}^{T_{c}} \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right) \mathrm{d}T} \tag{1}$$

式中, T_{∞} 为结晶完成时的温度,dH/dT为结晶热流率。

对硅橡胶结晶峰进行积分,可以得到 X_c -T曲线,如图3所示。

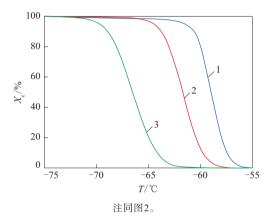


图3 不同降温速率下硅橡胶的X_c-T曲线 Fig. 3 X_c-T curves of silicone rubber under different cooling rates

对于非等温结晶过程而言,结晶时间(t)与结晶温度的关系见式(2)。

$$t = |T_i - T_0| \times \varphi \tag{2}$$

式中, T_i 为i时刻的结晶温度, φ 为降温速率。

通过式(2)将硅橡胶的 X_c -T曲线转化成 X_c -t曲线,如图4所示。

从图4可以看出: 硅橡胶的初期结晶温度较高, 成核速率慢; 中期晶核生成, 晶核生长速度加快; 结晶后期, 由于晶区之间的阻碍, 结晶速度减慢, 即*X_c*--t曲线呈现出S形。

2.2.2 Mo法非等温结晶动力学

Mo法是对Avrami方程与Ozawa方程进行研究 后提出的新的非等温结晶动力学分析方法^[17],其 动力学方程见式(3)。

$$\lg Z_t + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \varphi \tag{3}$$

式中: Z_i 为结晶速率常数;n为Avrami指数,与成核机理和晶体生长方式有关;K(T)是温度函数,与

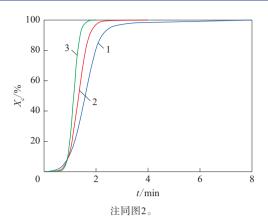


图4 不同降温速率下硅橡胶的X_c-t曲线 Fig. 4 X_c-t curves of silicone rubber under different cooling rates

成核方式、成核速率、晶核生长速率等因素有关; *m* 为Ozawa指数。

将式(3)进一步处理得:

$$\lg \varphi = \lg F(T) - \alpha \lg t \tag{4}$$

式中: $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$,为结晶动力学参数,表示在单位结晶时间里达到一定结晶度所需的 φ ,其数值的大小与结晶速率的快慢成反比; α 为n与m之比。

对于硅橡胶,在相同的结晶度下,以 $\lg \varphi$ 对 $\lg t$ 作图,结果如图5所示。

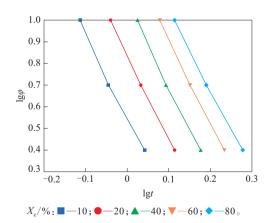


图5 硅橡胶的 $\lg \varphi$ - $\lg t$ 曲线 Fig. 5 $\lg \varphi$ - $\lg t$ curves of silicone rubber

从图5可以看出,硅橡胶的 $\lg \varphi$ 与 $\lg t$ 呈线性关系,通过直线的截距和斜率可以计算出F(T)与 α 的关系,结果如表2所示。

从表2可以看到:在不同的 X_c 下,参数 α 基本相近;随着 X_c 的增大,F(T)增大,这是由于硅橡胶 X_c 的增大,不同晶区相互限制造成的。

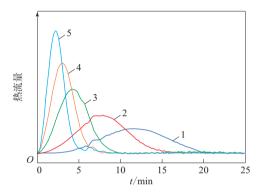
表2 X_c对硅橡胶非等温结晶动力学参数的影响 Tab.2 Effect of X_c on non-isothermal crystallization kinetic parameters of silicone rubber

项 目 -	$X_{ m c}/\%$					
	10	20	40	60	80	
F(T)	0.55	0.83	1.09	1.30	1.41	
α	-3.87	-3.88	-3.98	-3.86	-3.65	

2.3 等温结晶行为分析

2.3.1 结晶温度对结晶的影响

硅橡胶的等温结晶曲线如图6所示。-53, -54, -55, -56和-57 ℃下硅橡胶的等温结晶焓分别为12.75, 14.99, 15.95, 16.22和16.33 $J \cdot K^{-1}$ 。



结晶温度/℃:1—-53;2—-54;3—-55;4—-56;5—-57。

图6 硅橡胶的等温结晶曲线

Fig. 6 Isothermal crystallization curves of silicone rubber

从图6可以看出:硅橡胶为单一的结晶峰;随着结晶温度的升高,结晶峰向长时间方向移动,结晶总放热量降低,结晶峰的形状越来越平缓,说明结晶温度升高,结晶速率下降,结晶焓降低,结晶时间延长。由于硅橡胶分子链之间作用力小,在较高的结晶温度下,硅橡胶分子链受热运动剧烈,难以堆砌排列,不易生成晶核;随着结晶温度的下降,这种热运动作用影响减弱,硅橡胶分子链的排列更加容易,结晶速率增大,相对结晶度提高。

2.3.2 结晶度与时间的关系

根据一定温度下结晶焓随时间的变化可定义 硅橡胶在*t*时刻的*X*_c:

$$X_{\rm c} = \frac{\int_0^t \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right) \mathrm{d}t}{\int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right) \mathrm{d}t}$$
 (5)

式中,dH/dt为热流速率, $\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt$ 为t时刻的结晶度, $\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt$ 为设定温度下的最大结晶度。

不同结晶温度下硅橡胶的X。-t曲线见图7。

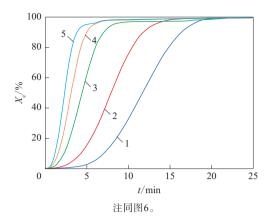


图7 不同结晶温度下硅橡胶的 X_c -t曲线 Fig. 7 X_c -t curves of silicone rubber under different crystallization temperatures

从图7可以看出:不同结晶温度下硅橡胶的 X_c -t曲线均呈S形;随着结晶温度的升高,结晶速率减小,体现为曲线的斜率减小,这是因为高温使硅橡胶分子链的热运动加剧,晶核难以形成,导致晶体生长速率下降。

2.3.3 Avrami法等温结晶动力学

用Avrami方程^[17]对硅橡胶的等温结晶动力学方程进行处理得出式(6):

$$1 - X_c = \exp\left(-kt^n\right) \tag{6}$$

式中, k为结晶速率常数。

对式(6)两边进行对数转换可以得到式(7):

$$\lg[-\ln(1-X_c)] = n\lg t - \lg k \tag{7}$$

以 $lg[-ln(1-X_c)]$ 对lgt作图,可得到一条斜率为n,截距为lgk的直线,以此可求出n和k。由Avrami方程可得到 $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = [(\ln 2/k)]^{1/n}$$
 (8)

式中, $t_{1/2}$ 是 X_c 为50%的时间,是表征结晶速率的一个重要参数,其倒数 $G_{1/2}$ 可以表征结晶速率的大小。

不同结晶温度下硅橡胶的 $lg[-ln(1-X_c)]$ 与 lgt曲线如图8所示,相应曲线参数如表3所示。

从图8可以看到:不同结晶温度下硅橡胶的 lg[-ln(1-X_c)]与lgt曲线前期有一定的线性关系,在此范围内Avrami方程可以较好地描述硅橡胶等温结晶过程;在结晶后期,晶区之间的阻碍导致结晶不能以Avrami方程表述的方式进行生长,使曲线出现偏差,即Avrami方程只适用硅橡胶的前期结晶过程。

从表3可以看到, 硅橡胶的Avrami指数n在

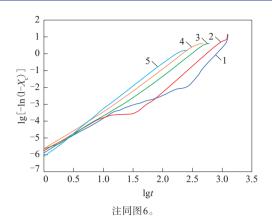


图8 不同结晶温度下硅橡胶的lg[-ln(1-X_c)]-lg t曲线 Fig. 8 lg[-ln(1-X_c)]-lg t curves of silicone rubber under different crystallization temperatures

表3 不同结晶温度下硅橡胶的 $\lg[-\ln(1-X_c)]-\lg t$ 曲线参数

Tab. 3 $\lg[-\ln(1-X_c)] - \lg t$ curve parameters of silicone rubber under different crystallization temperatures

项目		₹	吉晶温度/゚	C	
	-53	-54	-55	-56	-57
n	2.61	2.72	2.55	2.52	2.60
$k \times 10^3$	1.00	2.00	15.00	36.00	65.00
$t_{1/2}/\min$	12.27	8.05	4.46	3.22	2.48
$G_{1/2}/\mathrm{min}^{-1}$	0.08	0.12	0.22	0.31	0.40

2.50~2.72之间,说明硅橡胶的生长方式没有改变,而n与成核机理和成核方式有关,由于硅橡胶的结晶过程中均相成核和异相成核同时进行,造成了n不是整数。

从表3还可以看到,随着结晶温度的升高,k逐渐减小,说明结晶温度对于成核有一定的影响,结晶温度过高,硅橡胶分子链之间的内聚能小,热运动较大。

3 结论

- (1) 硅橡胶从 $T_{\rm g}$ 以下升温时会出现冷结晶的现象。
- (2)在不同的降温速率下,硅橡胶的结晶温度 随着降温速率的增大向低温方向移动。
- (3)随着结晶温度的升高,硅橡胶的结晶速率下降,相对结晶度下降。
- (4) Mo法和Avrami法分别适用于硅橡胶的非 等温结晶动力学和等温结晶动力学分析。

参考文献:

[1] CHEN P Z, LIN Y F, ZHAO J Y, et al. Strain–induced crystal

- growth and molecular orientation of poly (isobutylene-isoprene) rubber at low temperatures[J]. Soft Matter, 2019, 15 (21): 4363-4370
- [2] CHEN P Z, LIN Y F, ZHAO J Y, et al. Reconstructing the mechanical response of polybutadiene rubber based on micro-structural evolution in strain-temperature space: Entropic elasticity and strain-induced crystallization as the bridges[J]. Soft Matter, 2020, 16 (2): 447– 455
- [3] 郑兴邦. 天然橡胶结晶行为的研究[D]. 海口:海南大学,2019. ZHENG X B. Study on crystallization behavior of natural rubber[D]. Haikou: Hainan University, 2019.
- [4] WRANA C, SCHAWE J E K. Isothermal crystallization of cis-1, 4-polybutadiene at low temperatures[J]. Thermochim Acta, 2020, 690.6
- [5] 高扬建树,汪志芬,李思东,等. 差示扫描量热法研究天然橡胶的 低温结晶与熔融行为[J]. 材料科学与工程学报,2016,34(1):101-104,159.
 - GAO Y J S, WANG Z F, LI S D, et al. Low temperature crystallization and melting behavior of natural rubber as studied by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34 (1):101–104, 159.
- [6] 赵慧,董为民,张学全,等. 用DSC研究稀土顺式聚丁二烯的低温结晶与熔融行为[J]. 应用化学,2008,25(10):1233-1236.

 ZHAO H, DONG W M, ZHANG X Q, et al. Crystallization and melting behavior of cis-1, 4-polybutadiene analyzed by differential scanning calorimetry[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008,25(10):1233-1236.
- [7] 崔岩. 耐低温硅橡胶的研究[D]. 济南:山东大学,2009. CUI Y. Research on low temperature resistant silicone rubber[D]. Jinan: Shandong University,2009.
- [8] 谢忠麟, 马晓, 吴淑华. 高性能特种弹性体的拓展(三)——硅橡 胶[J]. 橡胶工业,2021,68(11):864-875.

 XIE Z L, MA X, WU S H. Expansion of high performance elastomers
 (Part 3)—Silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2021,68(11):864-875
- [9] 赵景云. 低温拉伸场作用下填料增强硅橡胶结晶行为[D]. 合肥:中国科学技术大学,2019.
 ZHAO J Y. Crystallization behavior of filler reinforced silicone
 - ZHAO J Y. Crystallization behavior of filler reinforced silicone rubber under low temperature tensile field[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [10] LU X B, ZHANG H M, ZHANG Y. Structure and properties of nylon 1010/ethylene-vinyl acetate rubber-based dynamically vulcanized thermoplastic elastomers filled with SiO₂[J]. Polymer Engineering and Science, 2015, 55 (3):581-588.
- [11] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J]. 高分子学报,2008,39(7):656-661.

 MO Z S. Method for the non-isothermal crystallization kinetics of
 - MO Z S. Method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008, 39 (7):656–661.
- [12] PANOU A I, PAPADOKOSTAKI K G, TARANTILI P A, et al. Effect of hydrophilic inclusions on PDMS crosslinking reaction

and its interrelation with mechanical and water sorption properties of cured films[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(7): 1803-1810

- [13] REN H C, WU Y F, LIU D D, et al. Crystallization, nucleation and kinetics of TPI in SSBR/TPI blends[J]. Chemical Journal of Chinese Universities–Chinese, 2018, 39 (5):1091–1097.
- [14] WANG Y P, DING T. Crystallization kinetics and morphology of dynamically vulcanized poly (vinylidene fluoride) /silicone rubber blends[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77 (2):671–686.
- [15] ZHANG R, HE X R, YANG D B, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and segmental dynamics of high density polyethylene/butyl rubber blends[J]. Polymer International, 2015,

64(9):1252-1261.

[16] 陈咏萱, 周东山, 胡文兵. 示差扫描量热法进展及其在高分子表征中的应用[J]. 高分子学报, 2021, 52(4): 423-444.

CHEN Y X, ZHOU D S, HU W B. Progress of differential scanning calorimetry and its application in polymer characterization[J]. Acta

Polymerica Sinica, 2021, 52 (4): 423-444.

[17] 刘娜,李超芹. 动态硫化尼龙12/丙烯酸酯橡胶热塑性硫化胶等温结晶动力学研究[J]. 橡胶工业,2017,64(1):19-21.

LIU N, LI C Q. Study on isothermal crystallization kinetics of dynamically vulcanized PA12/ACM TPV[J]. China Rubber Industry,2017,64(1):19-21.

收稿日期:2022-11-03

Study on Crystallization Behavior and Kinetics of Silicon Rubber

WANG Xin, LI Chaoqin

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The thermal behavior of silicone rubber in the process of temperature change was studied by using differential scanning calorimeter (DSC), and the non-isothermal crystallization kinetics and isothermal crystallization kinetics of silicone rubber were investigated. The results showed a cold crystallization phenomenon during the heating process of silicone rubber. During the cooling process, the crystallization peak temperature moved to the low temperature direction with the increase of the cooling rate. Moreover, the lower the isothermal crystallization temperature was, the faster the crystallization rate was. It was also found that Mo method and Avrami method were suitable for the analysis of non-isothermal crystallization kinetics and isothermal crystallization kinetics of silicone rubber, respectively.

Key words: silicone rubber; DSC; cold crystallization; non-isothermal crystallization kinetics; isothermal crystallization kinetics

专利2则

由贵州轻工职业技术学院申请的专利(公布号 CN 115162146A,公布日期 2022-10-11)"一种铅芯隔震橡胶支座",涉及的铅芯隔震橡胶支座的复合隔震体包括上封板和下封板,上封板与下封板之间交错层叠设置多层橡胶垫层和多层钢板垫层;上封板与下封板之间还设置中心铅芯,中心铅芯位于橡胶垫层和钢板垫层的中心,且贯穿每层橡胶垫层和每层钢板垫层;中心铅芯的外侧设置至少1圈外围铅芯组,每圈外围铅芯组均包括多个外围铅芯,且多个外围铅芯结,每圈外围铅芯组均包括多个外围铅芯,且多个外围铅芯络中心铅芯呈圆周分布,每个外围铅芯均贯穿每层橡胶垫层和每层钢板垫层;每圈外围铅芯组的每个外围铅芯均呈弧形。该铅芯隔震橡胶支座的抗扭能力和承载能

力强,具有均衡的横竖向刚度,结构抗震效果好。

由西北工业大学申请的专利(公布号 CN 115232408A,公布日期 2022-10-25)"一种抗辐射三元乙丙橡胶复合材料及其制备方法",涉及的三元乙丙橡胶复合材料配方为:三元乙丙橡胶 100,补强填料 30~40,抗辐射剂 13~20,硫化剂 2.5~4,其他助剂 15~25。其中,补强填料由炭黑、白炭黑、氧化铅和硫酸钡按照3:1:1:0.6的质量比组成,抗辐射剂由氮化硼和石墨烯按照10:3的质量比组成。该复合材料具有优异力学性能,同时兼顾抗辐射性能,经过辐照后其抗拉强度和弹性的保持率不小于90%。

(本刊编辑部 赵 敏)