

## 特约来稿

## 超支化硅油的合成及其对苯基硅橡胶性能的影响

赵家鑫<sup>1</sup>, 关瑞芳<sup>2</sup>, 胡 格<sup>3</sup>, 吴峻岭<sup>3</sup>, 周传健<sup>1,4\*</sup>

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250061; 2. 济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022; 3. 山东大学 口腔医学院, 山东 济南 250012; 4. 山东大学 特种功能聚集体材料教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

**摘要:**以自制的单羟基封端二甲基硅油和低含氢硅油为原材料, 采用皮尔斯-罗宾逊反应“一锅法”制备超支化结构硅油, 在对超支化硅油结构与性能分析的基础上, 研究其对中苯基硅橡胶性能的影响。结果表明: 超支化硅油具有良好的热稳定性, 其流变性能接近牛顿流体; 超支化硅油具有内增塑作用, 可以提高中苯基硅橡胶的弹性, 降低动力学损耗。

**关键词:**超支化硅油; 苯基硅橡胶; 热稳定性; 流变性能; 动态力学性能

**中图分类号:**TQ264. 1; TQ333. 93

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2019)09-0643-07

**DOI:**10. 12136/j. issn. 1000-890X. 2019. 09. 0643

超支化硅油以Si—O链节为分子主链, 以一定长度的短支链聚硅氧烷为分子侧链, 具有与树枝状分子结构的有机硅类似的性质, 其制备方法简单, 较易实现工业化应用<sup>[1-3]</sup>。超支化硅油在催化和涂料等领域应用日趋广泛<sup>[4]</sup>。H. Zhang等<sup>[5-6]</sup>在纤维上接枝超支化聚硅氧烷后, 纤维的热稳定性和阻燃性提高, 并具有更高的拉伸韧性和断裂能。D. Zhuo等<sup>[7-8]</sup>使用高性能聚硅氧烷改性树脂, 树脂的阻燃性和介电性得到提高。L. F. Ji等<sup>[9]</sup>使用超支化硅油改性双马来酰亚胺-三嗪树脂, 树脂的韧性和耐水性提高, 综合性能改善。

从结构上来说, 超支化硅油具备高度支化的特点, 支链长短对超支化硅油的性能有很大影响, 当支链相对分子质量超过临界相对分子质量时, 分子链之间较易出现缠结, 超支化硅油对剪切应力敏感; 当支链相对分子质量小于临界相对分子质量时, 分子链之间的距离较大, 相互作用较弱, 支链起到内增塑作用, 超支化硅油对剪切应力和温度敏感性较低, 具有近似于牛顿流体的流变

性。王传萍<sup>[10]</sup>以甲基苯基二甲氧基硅烷(D单元为R<sub>2</sub>SiO)、苯基三甲氧基硅烷(T单元为RSiO<sub>3/2</sub>)及乙烯基硅氧烷为原料, 合成了含乙烯基的T形支化苯基硅油, 探索了反应条件对产物结构的影响。杨阳<sup>[11]</sup>以含氢硅油、烯丙基聚醚和烯丙基缩水甘油醚为原料, 探索了采用硅氢加成反应制备聚醚改性超支化硅油的方法。无论采用硅氢加成还是共水解的方法制备超支化硅油, 由于Si—H的脱氢反应和共水解条件控制困难, 超支化硅油制备过程中极易因交联而形成凝胶。探索新的、易控制的超支化硅油制备方法一直受到研究者关注。

苯基硅橡胶是在甲基硅橡胶的分子链中引入甲基苯基硅氧烷链节或二苯基硅氧烷链节的特种硅橡胶, 含苯基硅氧烷链节物质的量分数为0.20左右的中苯基硅橡胶是制备高阻尼制品、耐高温密封件和高端口腔印模等产品的关键原材料, 其在减震降噪、核电密封、发动机密封和医疗行业有重要应用<sup>[12-13]</sup>。添加剂对苯基硅橡胶的性能有重要影响<sup>[14-15]</sup>, 可以进一步改善苯基硅橡胶的阻尼、耐温和弹性等性能<sup>[16-17]</sup>。为探索高支化度超支化硅油的简便制备方法, 研究其结构与性能之间的关系, 本研究采用皮尔斯-罗宾逊反应“一锅法”制备超支化硅油, 并对超支化硅油结构进行表征, 探索超支化硅油对中苯基硅橡胶性能的影响。

**基金项目:**山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目(BS10CL026)

**作者简介:**赵家鑫(1996—), 男, 山东济南人, 山东大学在读硕士研究生, 主要从事有机硅材料的应用研究。

\*通信联系人(zhouchuanjian@sdu.edu.cn)

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

六甲基二硅氧烷和高含氢硅油(氢质量分数为0.0158),化学纯,济南瑞元化工有限公司产品;八甲基环四硅氧烷,工业级,济南谷瑞特化工有限公司产品;单水氢氧化锂、磷酸二丁酯、碳酸氢铵和二氧六环,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;环己烷和无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司产品;三氟甲基磺酸和三(五氟苯基)硼烷[(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B],分析纯,阿拉丁试剂有限公司产品;高纯氮气,山东德洋特种气体有限公司产品;苯基硅橡胶,苯基硅氧烷链节物质的量分数为0.2,山东兆圭高分子材料科技有限公司产品;白炭黑,牌号TS530,工业级,上海卡博特化工有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和XLB-400MN型平板硫化机,青岛光越橡胶机械制造有限公司产品;AVANCE 300MHz型超导核磁共振波谱仪,美国布鲁克公司产品;IVS300型自动粘度仪,杭州中旺科技有限公司产品;LabsysEvo型同步热分析仪,法国塞塔拉姆仪器公司产品;R/S+型流变仪,美国博勒飞有限公司产品;UTM4203型电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司产品;VTMR20-010V-T型核磁共振变温噪声吸声分析系统,上海纽迈电子科技有限公司产品;DMA+2000型动态力学分析仪,法国Metravib公司产品。

### 1.3 超支化硅油合成工艺

超支化硅油合成工艺<sup>[18]</sup>见图1(Me为甲基)。

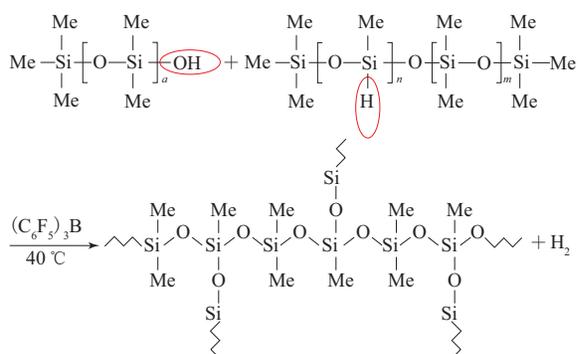


图1 超支化硅油合成工艺

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 单羟基封端二甲基硅油的制备

在装配有蛇型冷凝管、分水器、机械搅拌、氮

气保护装置和油浴锅的250 mL的四口烧瓶内加入4.2 g单水氢氧化锂,通入氮气,加入40 g环己烷、50 g无水乙醇和16.6 g六甲基二硅氧烷,再加入1 mL磷酸二丁酯,机械搅拌(转速为120 r·min<sup>-1</sup>),90 °C下冷凝回流分水,反应10 h左右,直到氢氧化锂基本消失,反应液成为乳白色溶液,减压除去溶剂,得到三甲基硅醇锂白色粉末<sup>[19]</sup>。在氮气保护下向三口烧瓶中加入计算量的八甲基环四硅氧烷,升温至150 °C,反应3 h,加入酸化的蒸馏水进行水解,温度控制在100 °C左右,直至上层溶液澄清。将所得产物用蒸馏水洗至中性,除去小分子,用活化4A分子筛作干燥剂保存待用。

#### 1.4.2 低含氢硅油的制备

采用调聚法制备不同相对分子质量和Si—H含量的含氢硅油<sup>[20]</sup>。称取4.517 g高含氢硅油、1.392 g六甲基二硅氧烷和44.493 g八甲基环四硅氧烷,加入到100 mL四口烧瓶,加入0.05 g三氟甲基磺酸,在40 °C下电磁搅拌反应6 h。反应结束后加入适量的碳酸氢铵中和,然后用离心机去除多余的碳酸氢铵,真空加热除去低分子,用活化4A分子筛作干燥剂保存待用。

#### 1.4.3 超支化硅油的制备

在装有搅拌装置的100 mL四口烧瓶中加入试验制备的低含氢硅油5.276 g、单羟基封端二甲基硅油14.36 g以及三(五氟苯基)硼烷20 mg,机械搅拌,在40 °C的反应温度下反应4 h,加入20 mg三乙胺,充分搅拌、过滤,减压除去低沸物,得到无色粘稠硅油<sup>[21-22]</sup>。

#### 1.4.4 硫化胶的制备

称取40 g(100份)的苯基硅橡胶和16 g的白炭黑(40份),设置超支化硅油用量分别为0,2,4和6 g(分别为0,5,10和15份)的试验,在开炼机上将白炭黑和超支化硅油加入到苯基硅橡胶中,最后加入1 g(2.5份)的硫化剂双25进行混炼。混炼结束后胶料在平板硫化机上硫化,一段硫化条件为170 °C×20 min,二段硫化条件为200 °C×2 h。

### 1.5 测试分析

#### 1.5.1 核磁共振分析

采用AVANCE 300MHz型超导核磁共振波谱仪对硅油进行核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)和硅谱

( $^{29}\text{Si-NMR}$ )分析,测试溶剂为氘代氯仿。

### 1.5.2 粘均相对分子质量

采用IVS300型自动粘度仪对超支化硅油的粘均相对分子质量进行测定,将0.1 g样品溶于25 mL 氯代苯溶剂中,放置24 h,以纯氯代苯为参照样,测试温度为25  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.5.3 热重分析

采用Labsys Evolution型同步热分析仪对超支化硅油进行热重分析,样品质量为10.6 mg,氩气气氛,测试温度为30~800  $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 1.5.4 流变性能

采用R/S+型流变仪对超支化硅油的流变性能进行测试,分别在25和40  $^{\circ}\text{C}$ 下测试40~300  $\text{s}^{-1}$ 剪切速率下的样品粘度。

### 1.5.5 物理性能

采用UTM4203型电子万能试验机按照相应国家标准对硫化胶进行拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度测试,每个配方测试5个试样,取测试值的平均值。

### 1.5.6 交联密度

采用VTMR20-010V-T型核磁共振变温吸声分析系统对硫化胶进行交联密度测试,测试温度为35  $^{\circ}\text{C}$ ,每个配方测试5个试样,取测试值的平均值。

### 1.5.7 动态力学性能

采用DMA+2000型动态热机械分析仪对硫化胶进行动态力学性能测试,采用拉伸模式,测试频率为25 Hz,温度范围为-50~150  $^{\circ}\text{C}$ ,位移为0.4 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超支化硅油的结构

单羟基封端二甲基硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图2所示。

从图2可以看出,化学位移 $7.29\times 10^{-6}$ 处为溶剂氘代氯仿的特征峰, $1.28\times 10^{-6}$ 处为 $\text{Si-OH}$ 的特征峰, $0.09\times 10^{-6}\sim 0.16\times 10^{-6}$ 处为 $\text{Si-CH}_3$ 的特征峰。端羟基数量为1,单羟基封端二甲基硅油分子主链上 $\text{Si-CH}_3$ 的数量为 $115.25/3=38.42$ ,单羟基封端二甲基硅油分子链节 $(\text{Me})_2\text{SiO}$ 的数量为

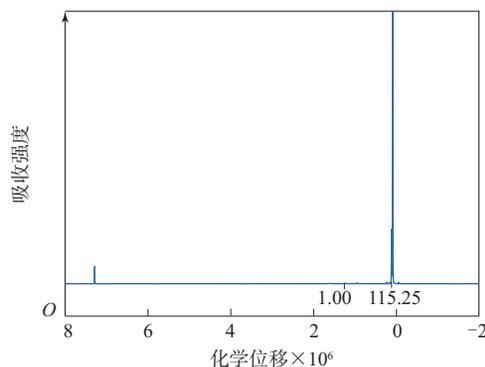


图2 单羟基封端二甲基硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

19.21,计算得到单羟基封端二甲基硅油数均相对分子质量为 $19.21\times 74+15=1436$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。

以二氧六环为内标,低含氢硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图3所示。

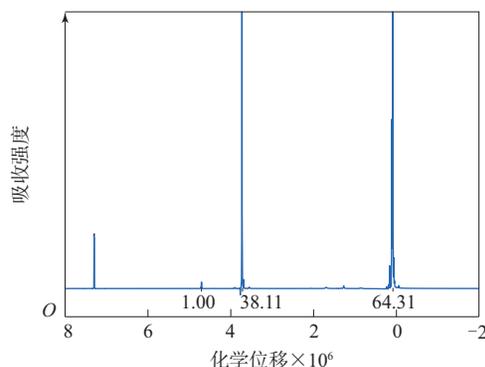


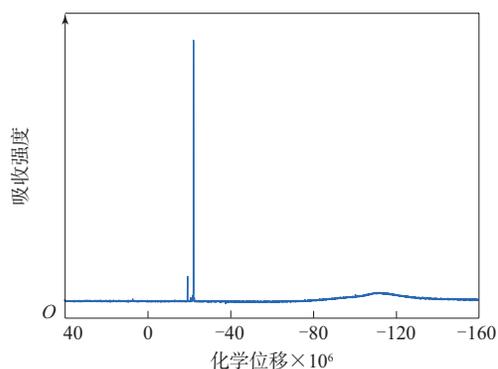
图3 低含氢硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

从图3可以看出,化学位移 $7.285\times 10^{-6}$ 处为溶剂氘代氯仿的特征峰, $4.696\times 10^{-6}$ 处为 $\text{Si-H}$ 的特征峰, $0.087\times 10^{-6}\sim 0.111\times 10^{-6}$ 处为 $\text{Si-CH}_3$ 的特征峰, $3.723\times 10^{-6}$ 处为二氧六环所含H的特征峰。根据测试所用低含氢硅油质量为10 mg,二氧六环质量为8 mg,由谱线积分面积之比求得含氢硅油的氢质量分数为0.0019,低含氢硅油数均相对分子质量为 $5276^{[23]}$ ,含氢链节比为14%。

采用自动粘度仪对超支化硅油的粘均相对分子质量进行测定,测得其粘均相对分子质量为17558。

超支化硅油的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱如图4所示。

从图4可以看出,化学位移 $-22.01\times 10^{-6}$ 处为超支化硅油分子的 $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ 中Si的特征峰, $-19.17\times 10^{-6}$ 处为未反应原料即低含氢硅油分子的 $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ 中Si的特征峰, $-110\times 10^{-6}$ 处的扁平峰为核磁管中Si的特征峰,由于超支化硅

图4 超支化硅油的 $^{29}\text{Si}$ -NMR谱

油支化点处的单甲基硅原子结构(T单元)含量相对于直链中的二甲基硅原子结构(D单元)含量较少,所以峰位不明显。

## 2.2 超支化硅油的热稳定性

超支化硅油的热重曲线如图5所示。

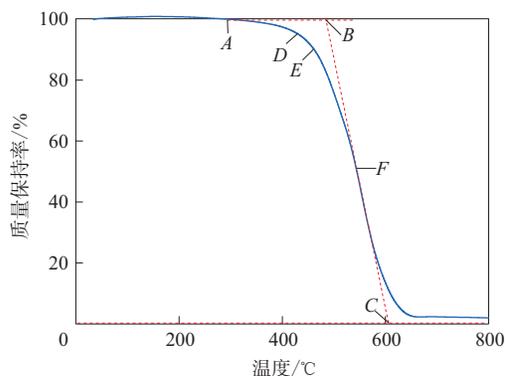


图5 超支化硅油的热重曲线

从图5可以看出,超支化硅油有着良好的热稳定性,起始分解温度(A点)为290 $^{\circ}\text{C}$ ,外延起始温度(B点)为482 $^{\circ}\text{C}$ ,外延终止温度(C点)为604 $^{\circ}\text{C}$ ,质量损失率5%的温度(D点)为431 $^{\circ}\text{C}$ ,质量损失率10%的温度(E点)为461 $^{\circ}\text{C}$ ,质量损失率50%的温度(F点)为544 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可见,超支化硅油的耐热温度较线性二甲基导热硅油的耐热温度(180~220 $^{\circ}\text{C}$ )有很大提高,这是由于其分子支化点的存在,抑制了主链的回咬成环降解,提高了聚硅氧烷在高温下的热稳定性。

## 2.3 超支化硅油的流变性能

超支化硅油剪切应力与剪切速率曲线如图6所示。

从图6可以看出,在试验剪切速率范围内,超支化硅油的剪切应力与剪切速率基本成正比关

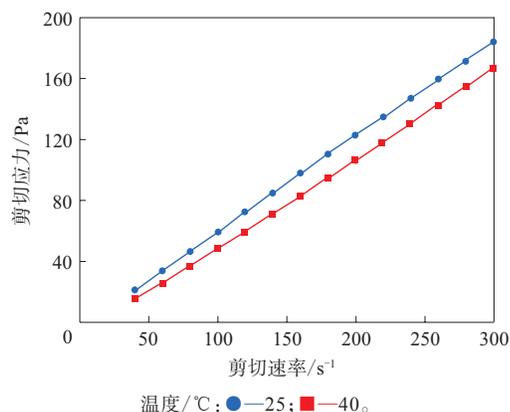


图6 超支化硅油剪切应力与剪切速率曲线

系,超支化硅油接近牛顿流体,超支化硅油与大多数聚合物的假塑性流体性质不同,主要是由于其分子支化侧链长度较小,平均不到20个链节,支链间不易缠结,同时也抑制了分子主链间缠结,分子更趋近球形,对剪切应力不敏感,同时随着温度的升高,超支化硅油的粘度下降,这与一般硅油的性质类似。

超支化硅油平均粘度与剪切速率曲线如图7所示。

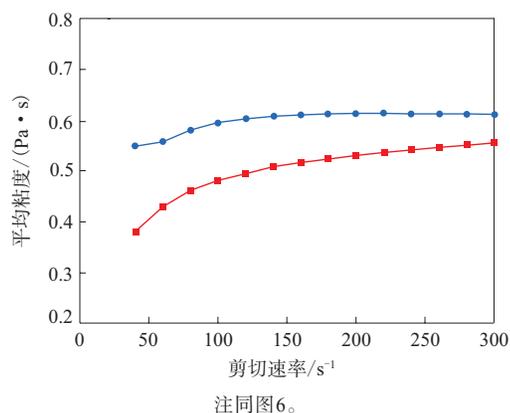


图7 超支化硅油平均粘度与剪切速率曲线

从图7可以看出,在相同温度下剪切速率上升,超支化硅油的平均粘度先略有上升而后趋于稳定,也基本符合牛顿流体特性。超支化硅油在25 $^{\circ}\text{C}$ 下粘度稳定性较好,平均粘度基本不随剪切速率变化而变化;在25和40 $^{\circ}\text{C}$ 时随着剪切速率升高并未发生剪切变稀的情况,这是因为超支化硅油分子回转半径较小,分子接近于球形,所以其粘度对剪切速率不敏感。温度升高,超支化硅油的粘度下降,但粘度对剪切应力的敏感性有所增强,

特别是在低剪切速率下,说明随着温度的升高,分子链特别是支链运动能力增强,相互缠结趋势增大。在低剪切速率范围内,超支化硅油对剪切应力的敏感性增强。随着剪切应力的增大,其粘度逐渐趋向于稳定。

## 2.4 超支化硅油对苯基硅橡胶物理性能和交联密度的影响

超支化硅油对苯基硅橡胶物理性能的影响如表1所示,对交联密度的影响如表2所示。

表1 超支化硅油对苯基硅橡胶物理性能的影响

项 目	超支化硅油用量/份			
	0	5	10	15
邵尔A型硬度/度	39	37	34	32
拉伸强度/MPa	8.67	7.48	7.02	6.34
拉伸伸长率/%	389	363	436	414
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	11	11	10	9

表2 超支化硅油对苯基硅橡胶交联密度的影响

项 目	超支化硅油用量/份			
	0	5	10	15
交联密度 $\times 10^{-4}/$ ( $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	1.17	1.06	1.05	0.84
自由链弛豫时间/s	121.18	123.90	167.70	165.24
数均相对分子质量/ ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	8.56	9.45	9.48	11.94
自由链质量分数	0.141 5	0.145 9	0.138 5	0.145 1

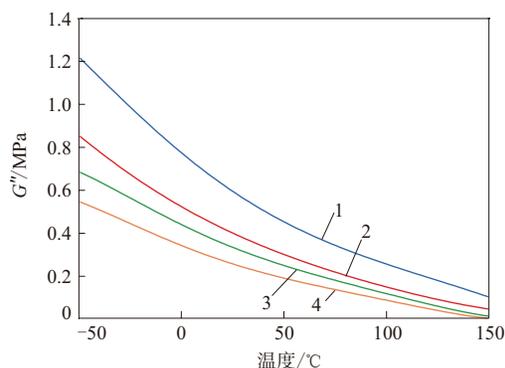
从表1可以看出,随着超支化硅油用量的增大,苯基硅橡胶的硬度和拉伸强度减小,拉伸伸长率呈现出震荡增大的趋势,撕裂强度稍有减小。结合表2交联密度测试结果可以看出超支化硅油用量增大会使硅橡胶的韧性和弹性增强;同时由于超支化硅油分子中不含乙烯基,随着超支化硅油用量的增大,苯基硅橡胶的交联密度下降,导致其硬度及力学性能下降。

## 2.5 超支化硅油对苯基硅橡胶动态力学性能的影响

不同超支化硅油用量的苯基硅橡胶损耗模量( $G''$ )-温度曲线和损耗因子( $\tan\delta$ )-温度曲线分别如图8和9所示。

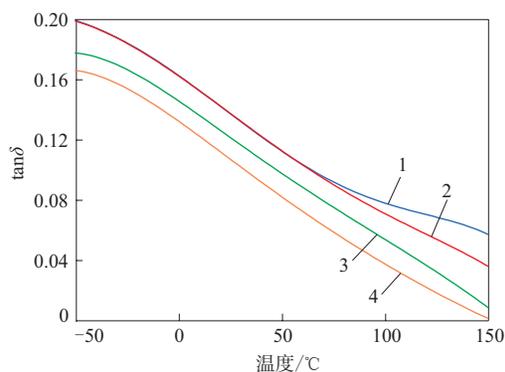
从图8和9可以看出,超支化硅油对苯基硅橡胶的动态力学性能有一定影响。

从图9可以看出,添加超支化硅油的苯基硅橡胶 $\tan\delta$ 随温度上升基本呈线性减小趋势。加入5份超支化硅油对苯基硅橡胶的 $\tan\delta$ 影响不大,只是在



超支化硅油用量/份:1—0;2—5;3—10;4—15。

图8 不同超支化硅油用量的苯基硅橡胶 $G''$ -温度曲线



注同图8。

图9 不同超支化硅油用量的苯基硅橡胶 $\tan\delta$ -温度曲线  
100℃以上时造成 $\tan\delta$ 减小趋势稍有增加;加入10和15份超支化硅油的苯基硅橡胶 $\tan\delta$ 变化趋势相近且明显。

$\tan\delta$ 大表明苯基硅橡胶的动力学损耗高,阻尼性能好; $\tan\delta$ 小表明苯基硅橡胶的动力学损耗低。从图9可以看出,随着超支化硅油的加入,苯基硅橡胶的 $\tan\delta$ 有较大的减小,这是由于超支化硅油分子不含乙烯基,作为自由链存在于硫化胶中,其相互作用力较苯基硅橡胶分子小,起到内增塑的作用,提高了苯基硅橡胶分子的运动能力,降低了能力损耗和生热,对提高苯基硅橡胶的耐疲劳性能有利。

从图8可以看出, $G''$ 曲线变化趋势与 $\tan\delta$ 曲线变化趋势相近,并且在低温区域下降明显。

## 3 结论

(1)以自制的单羟基封端二甲基硅油和低含氢硅油为原料,采用皮尔斯-罗宾逊反应“一锅法”

直接缩合制得超支化硅油。由于三(五氟苯基)硼烷催化选择性高,因此该反应条件温和,速度快,不产生凝胶。

(2) 分子支化点的存在可以提高超支化硅油的热稳定性,其流变性接近牛顿流体。

(3) 超支化硅油具有内增塑作用,可以提高苯基硅橡胶的弹性,降低其动力学损耗,对提高苯基硅橡胶在震动条件下的密封性能和耐疲劳性能有重要意义。

### 参考文献:

- [1] 冯圣玉. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 33-40.
- [2] 穆挺. 关于树枝状大分子若干问题的理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.
- [3] 牛余忠. 官能化含硅树枝状大分子的设计、合成及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [4] 刘珠. 超支化硅油的制备及其应用探讨[D]. 济南: 济南大学, 2013.
- [5] Zhang H, Li Y, Liang G, et al. Effect and Origin of the Structure of Hyperbranched polysiloxane on the Surface and Integrated Performances of Grafted Kevlar Fibers[J]. Applied Surface Science, 2014, 320: 883-894.
- [6] Zhang H, Liang G, Gu A, et al. Facile Preparation of Hyperbranched polysiloxane-grafted Aramid Fibers with Simultaneously Improved UV Resistance, Surface Activity, and Thermal and Mechanical Properties[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (7): 2684-2696.
- [7] Zhuo D, Aijuan G U, Liang G, et al. Flame Retardancy and Flame Retarding Mechanism of High Performance Hyperbranched polysiloxane Modified Bismaleimide/Cyanate Ester Resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96 (4): 505-514.
- [8] Zhuo D, Gu A, Liang G, et al. Flame Retardancy Materials Based on a Novel Fully End-capped Hyperbranched polysiloxane and Bismaleimide/Diallylbisphenol A Resin with Simultaneously Improved Integrated Performance[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (18): 6584-6594.
- [9] Ji L F, Gu A J, Liang G Z, et al. Novel Modification of Bismaleimide-triazine Resin by Reactive Hyperbranched-polysiloxane[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45 (7): 1859-1865.
- [10] 王传萍. 含氟聚硅氧烷及功能性有机硅化合物的研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2017.
- [11] 杨阳. 基于超支化型含硅助剂的制备及应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [12] 周传健, 尤加健, 张晨, 等. 甲基苯基硅橡胶的制备及应用研究[J]. 有机硅材料, 2017(z1): 17-22.
- [13] 薛磊, 刘莹, 黄艳华, 等. 超支化有机硅聚合物研究进展[J]. 有机硅材料, 2016, 30(1): 58-69.
- [14] 鲁俊良, 芦艾, 魏世林, 等. 白炭黑表面特性及用量对苯基硅橡胶高频动态力学性能的影响[J]. 功能材料, 2018, 49(4): 4197-4202.
- [15] 郝敏, 苏正涛, 赖亮庆, 等. 添加剂用量对苯基硅橡胶硫化胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2016, 30(4): 307-310.
- [16] 张颖. 高阻尼硅橡胶的制备与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [17] 于美超, 苏正涛, 黄艳华, 等. 苯基树脂对苯基硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2015, 29(2): 101-104.
- [18] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991.
- [19] 冯圣玉, 谭景林, 马德鹏, 等. 一种三甲基硅醇锂的制备方法[P]. 中国: CN 102491993A, 2012-06-13.
- [20] 马凤国, 刘春霞, 沈文玲. 高含氢硅油调聚法制备低含氢硅油的研究[J]. 有机硅材料, 2010, 24(6): 356-359.
- [21] Cella J, Rubinsztajn S. Preparation of Polyaryloxysilanes and Polyaryloxysiloxanes by B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Catalyzed Polyetherification of Dihydrosilanes and Bis-phenols[J]. Macromolecules, 2008, 41(41): 6965-6971.
- [22] Chojnowski J, Kurjata J, Fortuniak W, et al. Hydride Transfer Ring-opening Polymerization of a Cyclic Oligomethylhydrosiloxane. Route to a Polymer of Closed Multicyclic Structure[J]. Macromolecules, 2012, 45(6): 2654-2661.
- [23] 商春燕, 袁慎峰, 尹红, 等. <sup>1</sup>H-NMR测定含氢硅油含氢量及分子量[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3): 1287-1291.

收稿日期: 2019-08-16

## Synthesis of Hyperbranched Silicone Oil and Its Effect on Properties of Phenyl Silicone Rubber

ZHAO Jiixin<sup>1</sup>, GUAN Ruifang<sup>2</sup>, HU Ge<sup>1</sup>, WU Junling<sup>1</sup>, ZHOU Chuanjian<sup>1</sup>

(1. Shandong University, Jinan 250061, China; 2. University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** In this study, hyperbranched silicone oil was prepared by Piers-Rubinsztajn reaction in one pot using lab-made single hydroxyl terminated dimethyl silicone oil and low hydrogen silicone oil as raw

materials. The structure and properties of the hyperbranched silicone oil were analyzed, and its influence on the properties of phenyl silicone rubber with medium phenyl content was studied. The results showed that hyperbranched silicone oil had good thermal stability and its rheological properties were close to Newtonian fluids. Hyperbranched silicone oil had internal plasticizing effect, and could improve the elasticity of phenyl silicone rubber and reduce the dynamic loss.

**Key words:** hyperbranched silicone oil; phenyl silicone rubber; thermal stability; rheological property; dynamic mechanical property

倍耐力升级Scorpion Verde全天候轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年7月1日报道:

倍耐力轮胎北美公司称, 升级的Scorpion Verde All Season Plus II 轮胎(见图1)采用新胶料, 具有更大和更平衡的接地印痕, 可提高湿制动和操纵性能。



图1 Scorpion Verde All Season Plus II 轮胎

倍耐力称, 该轮胎是为北美的SUV、CUV和皮卡设计的环保产品, 现有32个规格, 到2019年9月将全线推出40个规格。

该轮胎加入倍耐力的Plus产品线。尽管有所改进, 但与上一代产品Scorpion Verde All Season Plus一样, 新轮胎仍聚焦于里程、舒适性、噪声和耐寒性能, 也具有104 607 km (65 000英里)有限胎面磨损担保。

该轮胎具有如下技术亮点。

**新胶料:** 改进了湿地和干地操纵综合性能, 而维持上一代产品的里程、舒适性、噪声和耐寒性能。

**优化的接地印痕:** 更大和更平衡的接地印痕提高了湿地制动和各种条件下的操纵性能。

**长里程:** 该产品专为北美市场开发, 充分考虑

了司机、车辆和公路特点。

**全天候性能:** Scorpion Verde All Season Plus II 是为SUV和CUV设计的性能平衡非常好的轮胎, 具有低噪声和高操纵性能等优异的使用性能。

(吴秀兰摘译 赵敏校)

大陆赢得John Deere原配轮胎合同 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年7月10日报道:

John Deere公司4个型号的中型拖拉机选择大陆Tractor70和Tractor85子午线轮胎为原配轮胎(见图1)。



图1 原配大陆Tractor70和Tractor85轮胎的John Deere中型拖拉机

John Deere 6MC, 6RC, 6M和6R中型拖拉机产品线需要30个不同规格的农业轮胎。大陆的Tractor70和Tractor85子午线轮胎在其葡萄牙Lousado工厂生产。

Tractor70和Tractor85子午线轮胎提高了行驶舒适性、土壤保护性和牵引力。

(吴秀兰摘译 赵敏校)