

原材料·配方

改性氢氧化钙填充硅橡胶的制备与性能研究

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:通过添加改性氢氧化钙降低硫化剂双25硫化硅橡胶的气味等级,并研究改性氢氧化钙对硅橡胶硫化特性、动态力学性能和物理性能等的影响。结果表明:改性氢氧化钙会影响硅橡胶的硫化过程,吸收硫化过程中产生的副产物,促进硫化反应,增大硅橡胶的交联密度、邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度;当改性氢氧化钙用量为2份时,硅橡胶的综合性能最好。

关键词:硅橡胶;改性氢氧化钙;交联密度;气味等级

中图分类号:TQ333.93;TQ330.38⁺⁷

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)04-0278-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.04.0278



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

硅橡胶是主链由硅-氧键(—Si—O—Si—)构成并含有Si—C键的一种介于有机物与无机物之间的聚合物,因此既表现出无机物的特性,又具有有机物的优点,这些优势使硅橡胶被广泛应用于电子电器^[1-2]、国防军工^[3]、医疗卫生^[4-5]及人们的日常生活中。随着人们生活水平的提高,不仅对硅橡胶制品的质量要求提升,而且对其使用功能性,如手感、气味等的要求提升。硅橡胶高温模压制品常用交联剂为硫化剂双25(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷)。硫化剂双25性能稳定,便于工艺操作^[6-7],但是使用硫化剂双25的制品在硫化过程中会分解出带有气味的小分子^[8-9],如叔丁醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇和酮等,从而影响制品的使用舒适性。通常处理这些气味的办法是将硫化硅橡胶制品放在高温烘箱中进行二段硫化和水煮处理,此举虽会降低制品的气味,但同时增加了制品的加工工序。如何除掉硫化剂双25交联反应的副产物,降低硫化硅橡胶制品气味是业界的一个问题。氢氧化钙在橡胶硫化过程中通常用作吸酸剂^[10],且理论上氢氧化钙作为一种强碱还能够与硫化剂双25反应产生的副产物——醇类物质发生

反应。然而工业制备的氢氧化钙粉体容易聚集,与橡胶相容性差,因此改善氢氧化钙与橡胶的相容性尤为重要,通常方法是对氢氧化钙粉体表面进行改性^[11-14],比如在氧化钙生成氢氧化钙时加入偶联剂以降低氢氧化钙粉体的表面能,改善氢氧化钙与橡胶的相容性。

本工作以氧化钙和偶联剂为原料制备改性氢氧化钙,并研究改性氢氧化钙对硅橡胶气味及物理性能等的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

硅橡胶,牌号2881-40,道康宁(张家港)有限公司产品; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(偶联剂KH550),江苏晨光偶联剂有限公司产品;硫化剂双25(膏状)和氧化钙,市售品。

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XLB-D400×400型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司产

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.改性氢氧化钙填充硅橡胶的制备与性能研究[J].橡胶工业,2023,70(4):278-282.

Citation: WANG Xin, LI Chaoqin. Preparation and properties of modified calcium hydroxide filled silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(4): 278-282.

品;TGA/DSC1型热重及同步热分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;GT-7080S2型无转子硫化仪和GT-7042-REA型冲击弹性试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;LX-A型邵尔A型硬度计,江都市新真威试验机械有限公司产品;GT-TCS-2000型万能拉力机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 改性氢氧化钙

将一定比例氧化钙、偶联剂KH550和蒸馏水分别加入烧杯中,将烧杯放在电磁搅拌器上使体系搅拌反应3 h,反应产物用蒸馏水冲洗后放在60 ℃的真空烘箱中干燥,最后将制成的改性氢氧化钙研磨成细粉。

1.3.2 胶料

将硅橡胶、硫化剂双25和改性氢氧化钙按配方(见表1)在开炼机上混炼:首先将硅橡胶置于开炼机双辊上,待其完全包辊后依次加入改性氢氧化钙和硫化剂双25,在最小辊距下薄通3—4次,然后在2 mm左右辊距下打卷3—4次,最后将混炼胶出片。用硫化仪测试混炼胶的硫化特性,然后在平板硫化机上进行模压硫化,硫化条件为170 ℃× t_{90} 。

表1 配方 Tab.1 Formulas					份 phr
组 分	配方编号				
	A	B	C	D	E
硅橡胶	100	100	100	100	100
硫化剂双25	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
改性氢氧化钙	0	1	2	3	4

1.4 测试分析

(1) FTIR分析:以溴化钾为载体,采用FTIR仪测定氢氧化钙与改性氢氧化钙的FTIR谱,波数范围为400~4 000 cm^{-1} 。

(2) 热重(TG)分析:采用热重及同步热分析仪测定氢氧化钙和改性氢氧化钙的TG曲线,测试温域为50~750 ℃,升温速率为10 ℃· min^{-1} ,气氛为氮气。

(3) 交联密度:采用平衡溶胀法^[15]测定硅橡胶的交联密度。

(4) 动态力学性能:采用RPA2000橡胶加工分

析仪进行硅橡胶的应变扫描和频率扫描,测试温度为60 ℃,应变扫描测试频率为1 Hz,应变范围为0.28%~100%。

(5) 气味等级:将硅橡胶试样放入广口瓶中并盖紧瓶盖,将广口瓶置入80 ℃烘箱中2 h,然后从烘箱中取出并在室温下冷却10 min,最后打开瓶盖在5 min内完成试样的气味等级评价。硅橡胶气味分级指标如表2所示。

表2 硅橡胶气味分级指标 Tab.2 Odor classification indexes of silicone rubber	
等级	指标
1	无气味
2	气味轻微,但能感觉到
3	有气味,但无强烈的不适性
4	强烈的不适气味
5	有刺激的不适气味

(6) 其余性能:均按相应国家标准进行测试。

2 结果分析

2.1 FTIR分析

氢氧化钙和改性氢氧化钙的FTIR谱见图1。

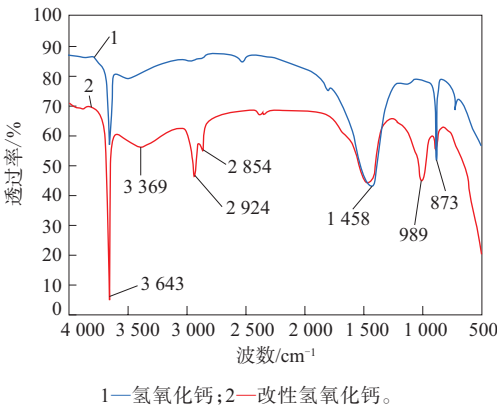


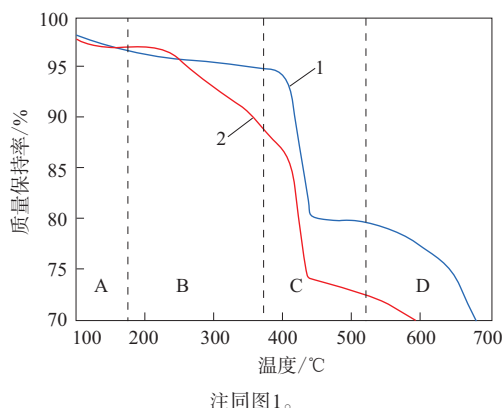
图1 氢氧化钙和改性氢氧化钙的FTIR谱
Fig.1 FTIR spectra of calcium hydroxide and modified calcium hydroxide

从图1可以看出,氢氧化钙在波数为3 643 cm^{-1} 处有一OH的伸缩振动峰,在波数为1 458和873 cm^{-1} 处分别有O—C—O的不对称伸缩振动峰及O—C—O的面外弯曲振动峰。改性氢氧化钙在波数为3 643 cm^{-1} 处出现了尖锐的游离的—OH伸缩振动吸收峰,在波数为3 369 cm^{-1} 处出现圆而钝的—NH伸缩振动吸收峰,在波数为2 924和2 854 cm^{-1} 处分别出现较大的—CH₂反对称伸缩振动和

对称伸缩振动吸收峰,在波数为 989 cm^{-1} 处出现O—Si—O的伸缩振动吸收峰。

2.2 TG分析

氢氧化钙和改性氢氧化钙的TG曲线见图2。



注同图1。

图2 氢氧化钙和改性氢氧化钙的TG曲线
Fig. 2 TG curves of calcium hydroxide and modified calcium hydroxide

从图2可以看到,氢氧化钙和改性氢氧化钙的TG曲线在A,B,C,D四个区域分别有不同程度的热质量损失台阶。A区域的质量损失台阶可能是原料体系中没有除干净的水导致的;C区域的质量损失台阶是氢氧化钙脱水导致的;D区域的质量损失台阶是氢氧化钙生成过程中与空气中的二氧化碳反应生成了碳酸钙,碳酸钙高温分解导致;与氢氧化钙不同的是,改性氢氧化钙在B区域的质量损失台阶明显,这是改性氢氧化钙上的偶联剂KH550分解所带来的质量损失,说明改性氢氧化钙表面存在偶联剂KH550。

2.3 硫化特性

改性氢氧化钙对硅橡胶硫化特性的影响见表3。

从表3可以看到,随着改性氢氧化钙用量的增大,硅橡胶的 t_{10} 基本不变,而 t_{90} 先缩短后延长。这

表3 改性氢氧化钙对硅橡胶硫化特性的影响
Tab. 3 Effect of modified calcium hydroxide on vulcanization characteristics of silicone rubber

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
t_{10}/min	0.58	0.59	0.60	0.58	0.59
t_{90}/min	2.72	2.59	2.21	2.49	2.51
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.48	0.53	0.60	0.65	0.66
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.80	8.27	8.34	8.35	8.37
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.32	7.74	7.74	7.70	7.71

是因为首先硫化剂产生的副产物被改性氢氧化钙吸收,其次改性氢氧化钙显碱性,可使硫化反应加快,但随着改性氢氧化钙用量的继续增大,体系中改性氢氧化钙含量过大,使过氧化物硫化剂自由基产生过快,导致硫化剂自由基之间发生反应,阻碍了硅橡胶的硫化,使得 t_{90} 延长。

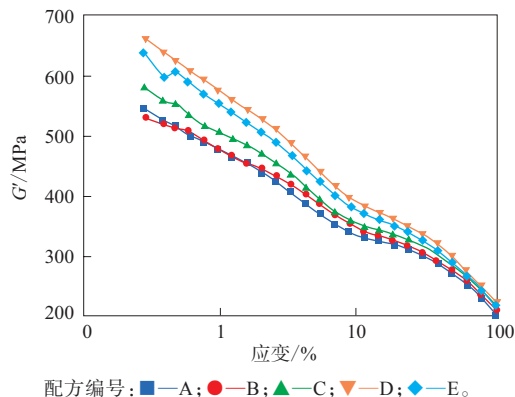
从表3还可以看到,随着改性氢氧化钙用量的增大,硅橡胶的 $F_{\max}-F_L$ 呈先增大后略有减小的趋势,说明过量的改性氢氧化钙会阻碍硅橡胶的交联,但E配方硅橡胶 $F_{\max}-F_L$ 大于D配方硅橡胶,这可能是由于大量的改性氢氧化钙在硅橡胶中分散困难导致的,表现为 F_L 和 $F_{\max}$ 变大。

2.4 交联密度

A,B,C,D,E配方硅橡胶的交联密度分别为 $2.241\ 06 \times 10^{-4}$, $2.412\ 70 \times 10^{-4}$, $2.562\ 24 \times 10^{-4}$, $2.463\ 32 \times 10^{-4}$, $2.441\ 94 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。可以看出,随着改性氢氧化钙用量的增大,硅橡胶的交联密度先增大后减小。分析认为,交联密度是橡胶体系中三维网络程度高低的体现,其中包括物理交联网络和化学交联网络,对于化学交联网络,硫化程度的提高有利于其密度的增大,而改性氢氧化钙这种碱性物质的添加使得硫化剂自由基分解反应加快,促进了交联反应的进行,增大了化学交联密度,而又由于硅橡胶中的乙烯基含量小,随着改性氢氧化钙过量,对于交联反应的影响开始减小,并进而阻碍交联反应的进行。

2.5 动态力学性能

改性氢氧化钙对硅橡胶动态力学性能的影响见图3, G' 为剪切储能模量。



配方编号: ■—A; ●—B; ▲—C; ▼—D; ◆—E。

图3 改性氢氧化钙对硅橡胶动态力学性能的影响
Fig. 3 Effect of modified calcium hydroxide on dynamic mechanical properties of silicone rubber

从图3可以看出,随着应变的增大,硅橡胶的 G' 逐渐减小。分析认为,在低应变($<1\%$)下,胶料的填料网络是瞬态网络,具有较高的模量;随着应变的增大,胶料的填料网络结构逐渐被破坏, G' 逐渐降低,表现出明显的Payne效应。

从图3还可以看出,随着改性氢氧化钙用量的增大,体系的化学交联反应先得到了促进,表现为硅橡胶的表观交联密度增大,即初始的 G' 增大;但过量的改性氢氧化钙会阻碍硅橡胶的交联,从而减小硅橡胶的初始 G' 。

2.6 物理性能

改性氢氧化钙对硅橡胶物理性能的影响见表4。

表4 改性氢氧化钙对硅橡胶物理性能的影响
Tab. 4 Effect of modified calcium hydroxide on physical properties of silicone rubber

项 目	配方编号				
	A	B	C	D	E
邵尔A型硬度/度	36	39	39	38	37
100%定伸应力/MPa	0.80	0.87	0.90	0.88	0.85
200%定伸应力/MPa	1.48	1.52	1.61	1.57	1.46
300%定伸应力/MPa	2.42	2.52	2.57	2.56	2.32
拉伸强度/MPa	6.83	7.52	7.55	7.39	6.70
拉断伸长率/%	620	585	577	585	633

从表4可以看出,硅橡胶的邵尔A型硬度、定伸应力和拉伸强度随着改性氢氧化钙用量的增大先增大后减小,而拉断伸长率则是先减小后增大。改性氢氧化钙的添加导致了硅橡胶的交联程度变化,而模量与交联程度有一定的关系,交联使橡胶分子链之间受到约束,使其滑移程度下降,所以硅橡胶的各项物理性能会因此变化。

2.7 回弹值和压缩永久变形

改性氢氧化钙对硅橡胶回弹值和压缩永久变形的影响见图4。

从图4可以看到:随着改性氢氧化钙用量的增大,硅橡胶的回弹值呈现先增大后减小的趋势,但变化并不大;而压缩永久形变的变化趋势则相反。这是因为随着改性氢氧化钙用量的增大,硅橡胶的交联密度增大,橡胶分子间内摩擦降低,滑移减少,动能损耗减少;而改性氢氧化钙过量,阻碍了交联的进行,橡胶分子间内摩擦增大,其次,改性氢氧化钙在一定程度上会阻碍橡胶分子链的运动,导致其滑移增大,硅橡胶的压缩永久变形增大。

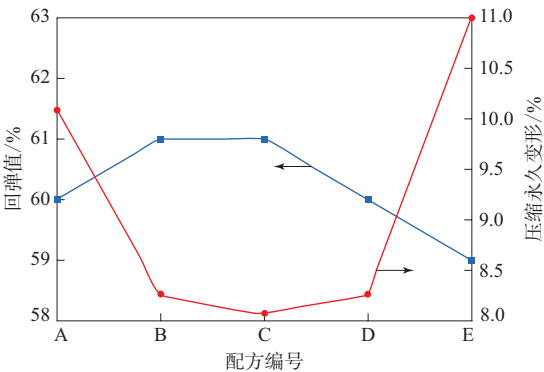


图4 改性氢氧化钙对硅橡胶回弹值和压缩永久变形的影响
Fig. 4 Effect of modified calcium hydroxide on rebound values and compression sets of silicone rubber

2.8 气味等级

A,B,C,D,E配方硅橡胶的气味等级分别为3.5,2.5,2.0,3.0,3.0。可以看出,改性氢氧化钙的添加可以减小硅橡胶本身的气味。这是因为硫化剂双25在硫化过程中会产生小分子副产物,而其中醇类物质的羟基在高温下可能与改性氢氧化钙表面的羟基进行反应,减小气味浓度,使硅橡胶的气味等级降低。

3 结论

- (1) FTIR和TG分析表明改性氢氧化钙表面成功覆盖上了偶联剂KH550。
- (2) 硅橡胶的 G' 随着应变的增大而减小;改性氢氧化钙用量增大时,硅橡胶的 G' 先增大后减小。
- (3) 改性氢氧化钙可以促进硅橡胶的交联,影响硅橡胶的物理性能,当改性氢氧化钙用量为2份时,硅橡胶的综合物理性能最好。
- (4) 改性氢氧化钙会减小硅橡胶的气味,当其用量为2份时,气味等级最低。

参考文献:

[1] 金海云,马佳伟,曾颢,等.室温硫化硅橡胶绝缘保护材料冷热循环老化特性研究[J].高压电器,2020,56(9):159-165.
JIN H Y, MA J W, ZENG Y, et al. Study on thermal-cooling aging characteristics of room temperature vulcanized silicone rubber insulation and protection materials[J]. High Voltage Apparatus, 2020, 56(9): 159-165.

[2] 张广鑫.导热绝缘硅橡胶的研究进展[J].化学与粘合,2021,43(1):68-71.
ZHANG G X. Research progress in the thermally conductive and insulating silicone rubber[J]. Chemistry and Adhesion, 2021, 43(1): 68-71.

- 68-71.
- [3] 刘琳,金磊. 苯基硅橡胶在航空航天领域的应用研究[J]. 橡胶工业,2020,67(2):119-122.
LIU L, JIN L. Study on aerospace application of MVPQ[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(2): 119-122.
- [4] 张桂峰,张桂平. 硅橡胶在医疗电极板中的应用[J]. 医疗保健器具, 2007(10):32-33.
ZHANG G F, ZHANG G P. Application of silicone rubber in medical electrode plate[J]. Medical and Health Care Instruments, 2007(10): 32-33.
- [5] 李兆双,李建芳,刘鹤,等. 生物医用硅橡胶表面抗菌性能改造研究进展[J]. 化工进展,2018,37(12):4719-4725.
LI Z S, LI J F, LIU H, et al. Research progress of surface modification of antibacterial performance of biomedical silicone rubber[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4719-4725.
- [6] DAS M, SHU C M. A green approach towards adoption of chemical reaction model on 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane decomposition by differential isoconversional kinetic analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 301:222-232.
- [7] CHATTERJEE T, WIESSNER S, NASKAR K, et al. Exploring a novel cyclic monofunctional peroxide for curing of silicone rubber at elevated temperature[J]. Polymer Engineering and Science, 2017, 57(10):1073-1082.
- [8] 黄响. 气相色谱法测定室温硫化硅橡胶中低分子聚硅氧烷的含量[J]. 化工技术与开发,2018,47(3):46-47,65.
HUANG X. Determination of low molecular polysiloxane in RTV by gas chromatography[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2018, 47(3): 46-47, 65.
- [9] 黄振,彭向阳,汪政,等. 运行复合绝缘子中的小分子硅氧烷研究[J]. 高电压技术,2018,44(9):2822-2827.
HUANG Z, PENG X Y, WANG Z, et al. Studies on the low molecular weight siloxanes in the running composite insulators[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(9): 2822-2827.
- [10] 翁国文,张岩梅,於栋荣. 配合剂对氟橡胶耐酸性的影响[J]. 橡胶工业,2000,47(9):538-540.
WENG G W, ZHANG Y M, YU D R. Influence of ingredients on acid resistance of fluoro rubber[J]. China Rubber Industry, 2000, 47(9): 538-540.
- [11] 郝志飞,张印民,张永峰,等. 湿法改性制备高比表面积氢氧化钙及表征[J]. 无机盐工业,2015,47(12):19-21.
HAO Z F, ZHANG Y M, ZHANG Y F, et al. Wet modified preparation and characterization of calcium hydroxide with high specific surface area[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(12): 19-21.
- [12] 钟至荣,李红,黄浔. 单分散氢氧化钙/聚苯乙烯微球的制备与表征[J]. 无机盐工业,2009,41(8):27-29.
ZHONG Z R, LI H, HUANG X. Preparation and characterization of monodisperse calcium hydroxide/polystyrene microspheres[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(8): 27-29.
- [13] 李慧芝,李红,熊颖辉. 异丙醇改性氢氧化钙的研究[J]. 无机盐工业,2008,40(9):32-34.
LI H Z, LI H, XIONG Y H. Study on modification of calcium hydroxide with isopropanol[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(9): 32-34.
- [14] 刘欣萍,陈庆华. 胶囊化氢氧化钙改性PVC的研究[J]. 化工新型材料,2006,34(1):61-62,71.
LIU X P, CHEN Q H. Study on PVC modified by encapsulated calcium hydroxide[J]. New Chemical Materials, 2006, 34(1): 61-62, 71.
- [15] 徐胜良,章园园,王敏,等. 硅橡胶交联密度测定方法的对比研究[J]. 橡胶工业,2017,64(10):624-626.
XU S L, ZHANG Y Y, WANG M, et al. Comparative study on determination methods of crosslinking density of silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(10): 624-626.

收稿日期:2022-11-13

Preparation and Properties of Modified Calcium Hydroxide Filled Silicone Rubber

WANG Xin, LI Chaoqin

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

Abstract: The odor level of the silicone rubber vulcanized by 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane was reduced by adding modified calcium hydroxide, and the influence of modified calcium hydroxide on the vulcanization characteristics, dynamic mechanical properties and physical properties of the silicone rubber was studied. The results showed that modified calcium hydroxide could affect the vulcanization process of the silicone rubber, absorb the by-products produced in the vulcanization process, and promote the vulcanization reaction, which resulted in higher crosslinking density, higher Shore A hardness, higher tensile stress at a give elongation and tensile strength of the silicone rubber. When the addition level of modified calcium hydroxide was 2 phr, the overall performance of the silicone rubber was the best.

Key words: silicone rubber; modified calcium hydroxide; crosslinking density; odor level