

改性废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉与三元乙丙橡胶 (EPDM) 共混物的性能研究

孙 斌¹ 曹宏伟² 杜琳娟² 杜振霞^{1*}

(1. 北京化工大学 理学院 环境有害化学物质分析北京市重点实验室, 北京 100029;

2. 国网河南省电力公司电力科学研究院, 郑州 450052)

摘 要: 采用硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 和六亚甲基四胺/氯化铁/氯化亚铁混合物 (混合改性剂) 分别改性废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉, 利用衰减全反射傅立叶变换红外光谱 (ATR FT-IR) 和热失重分析 (TGA) 表征了 KH570 改性废胶粉的效果, 并将其掺入到三元乙丙橡胶 (EPDM) 中制备共混物。研究了 KH570 和混合改性剂改性废胶粉对共混物硫化特性和力学性能的影响, 通过扫描电子显微镜对共混物的断面形貌进行了分析, 结果表明: 经过 KH570 改性, 成功在胶粉表面引入活性反应官能团; KH570 和混合改性剂都是废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉的有效改性剂, 其中填充 KH570 改性胶粉的共混物在硫化性能和力学性能上均有显著提高, 界面相容性也更好; 随着废胶粉填充量的增大, 共混物的力学性能下降。综合考虑共混物成本与性能关系, KH570 改性胶粉的用量为 10 份时 (以总橡胶质量为 100 份计), 共混物的综合力学性能最好。

关键词: 废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉; 改性; 三元乙丙橡胶 (EPDM); 共混物; 力学性能

中图分类号: TQ333. 93 **DOI:** 10. 13543/j. bhtxbzr. 2017. 03. 006

引 言

近年来, 随着我国电网建设的飞速发展, 硅橡胶复合绝缘子的生产和消费量不断增长, 绝缘子生产的边角料和废次品的数量已相当可观。除此之外, 随着绝缘子的退役, 越来越多的复合绝缘子堆积, 不仅占用了大量空间, 还造成环境污染, 因此合理利用废旧硅橡胶复合绝缘子, 对于节省资源、降低成本、缓解环境污染问题都具有重要的经济效益和生态效益。硅橡胶复合绝缘子的主要生产原料包括甲基乙烯基硅橡胶、白炭黑和氢氧化铝等^[1-3]。目前对硅橡胶复合绝缘子回收利用的研究并不多见, 参照热硫化硅橡胶的再生利用方法, 主要分为化学裂解法和物理粉碎法^[4-5], 其中化学裂解法又可分为热裂解法^[6]、酸性催化裂解法^[7-8]和碱性催化裂解法^[9-10]。化学裂解可获得一系列的环硅氧烷单体, 这种方法的优势在于再生物可获得类

似于生胶的性能, 但加酸催化裂解对设备腐蚀严重, 加碱催化裂解在反应釜内易发生局部反应过剧, 引发燃烧和爆炸事故, 安全性差, 此外还会产生废酸、废碱, 造成环境污染。而将硅橡胶复合绝缘子物理粉碎后作为聚合物的填料使用, 是一种更为环保的再生利用方式。但是由于废胶粉已发生交联, 反应活性低, 与基体材料相容性差, 直接掺填制备的共混物力学性能下降较大, 无法满足应用的需求, 因此需要对硅橡胶复合绝缘子胶粉进行改性处理, 以提高共混物的机械性能。张卫英等^[11]选用六亚甲基四胺与氯化铁/氯化亚铁混合物作为硫化硅橡胶的活化剂, 以活化后的废硅橡胶代替硅橡胶与三元乙丙橡胶 (EPDM) 共混, 研究活化废硅橡胶用量对共混物力学性能的影响, 发现六亚甲基四胺/氯化铁/氯化亚铁的混合物可以有效活化废硅橡胶, EPDM/活化废硅橡胶共混比为 90/10 时, 可得到物理性能较好且成本较低的复合材料。此外, 硅烷偶联剂作为一种改性剂, 可提高化合物表面的反应活性, 不仅可以改善不同胶种之间的相容性, 还可以提高共混物的力学性能^[12]。

本文分别采用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 和六亚甲基四胺/氯化铁/氯化亚

收稿日期: 2016-12-05

基金项目: 国网公司科技项目 (5217021500F/521702160003)

第一作者: 男, 1992 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: duzx@mail. buct. edu. cn

铁混合物(混合改性剂)改性废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉,采用衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR FT-IR)和热失重分析(TGA)对 KH570 改性胶粉进行表征,研究未改性胶粉、KH570 改性胶粉和混合改性剂改性胶粉对 EPDM/废胶粉共混物硫化特性和力学性能的影响,并通过力学性能测试和扫描电子显微镜(SEM)研究了不同改性胶粉用量对共混物性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

硅橡胶复合绝缘子胶粉,国网河南省电力公司电力科学研究院;无水乙醇,γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570),氢氧化钠,草酸,六亚甲基四胺,氯化铁,氯化亚铁,分析级,国药集团试剂有限公司;三元乙丙橡胶(EPDM),牌号 4045,中国石化北京燕山石油化工股份有限公司;炭黑,牌号 N660,天津海豚炭黑有限公司;升华硫,硬脂酸,过氧化二异丙苯(DCP),氧化锌,化学纯,重庆长江扬帆化工

有限公司。

1.2 试样制备

KH570 改性处理 将废旧胶粉加入到水解的 KH570 溶液(KH570 的加入量为胶粉质量的一半, $V(\text{KH570}):V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:1:4$),用草酸与氢氧化钠调节 pH 至 4, 70 ℃ 搅拌反应 4 h,反应完成后,用去离子水清洗胶粉以除去未反应的 KH570,60 ℃ 下真空干燥 3 h。

混炼工艺 EPDM/废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉共混物的基本配方如表 1 所示。调整 XK-160 开放式炼胶机(上海橡胶机械厂)辊距至 2 mm,将 EPDM 压软包辊,分两次加入混合均匀的废胶粉与混合改性剂或 KH570 改性处理的胶粉,混炼约 20 min,逐渐加入芳烃油、氧化锌、硫黄、炭黑,待胶料包辊后,加入 DCP 和硬脂酸,混炼均匀后,薄通 5 次,出片,停放。

硫化工艺 用 25 t 平板硫化机(上海橡胶机械厂)硫化试样,硫化温度 160 ℃,硫化时间为无转子硫化仪测定的正硫化时间。

表 1 EPDM/废旧胶粉共混物基本配方
Table 1 Blend ratios of EPDM/waste powder blends

共混物	组成成分 ^{a)} /份							
	EPDM	胶粉	炭黑 N660	氧化锌	芳烃油	引发剂 DCP	硫黄	硬脂酸
EPDM/未改性胶粉	90	10	50	5	15	2.5	0.35	1
EPDM/KH570 改性胶粉	90	10	50	5	15	2.5	0.35	1
EPDM/混合改性剂改性胶粉	90	11.5 ^{b)}	50	5	15	2.5	0.35	1

a—以总橡胶质量为 100 份计;b—废胶粉 10 份,混合改性剂 1.5 份(1 份六亚甲基四胺、0.25 份氯化铁和 0.25 份氯化亚铁)。

1.3 分析与测试

FT-IR 用 is5 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)对胶粉表面官能团和硅烷偶联剂进行分析,红外光谱测试范围 4000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率 4.0 cm^{-1} 。

TGA 用 TGA/DSC3 型热重分析仪(瑞典 Mettler Toledo 公司)对胶粉改性效果进行表征,在氮气氛围下测试,升温速率 10 ℃/min。

硫化特性 用 MR-C3 型无转子硫化仪(北京瑞达宇辰仪器有限公司)测试试样的硫化特性。

力学性能 用 CMT-4104 型微控电子万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司)分别按照 GB/T 528—2009 和 GB/T 529—2008 测定试样的拉伸性能和撕裂性能。

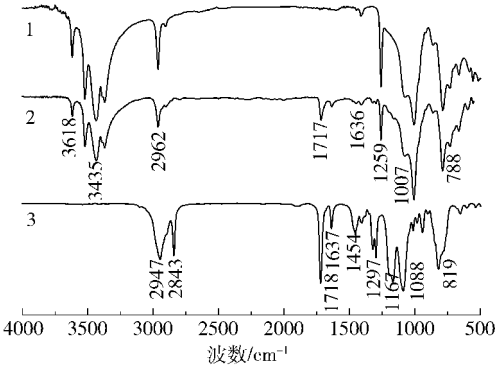
SEM 试样在液氮中脆断,断面经过喷金处理,

2 结果与讨论

2.1 改性胶粉表面官能团

未改性和 KH570 改性胶粉的 ATR FT-IR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出,3700 ~ 3200 cm^{-1} 对应胶粉中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 羟基伸缩振动峰,2962 cm^{-1} 对应 C—H 键伸缩振动峰,1259 cm^{-1} 对应 Si—CH₃ 对称变形振动峰,1007 cm^{-1} 对应 Si—O—Si 伸缩振动峰,788 cm^{-1} 对应—CH₃ 平面内弯曲振动峰和 Si—C 键的伸缩振动峰^[13-14]。未水解硅烷偶联剂 KH570 的 FT-IR 谱图如图 1 中曲线 3 所示,在 1637 cm^{-1} 和 1718 cm^{-1} 产生的吸收谱带分别对应硅烷偶联剂中 C=C 伸缩振动峰和 C=O 伸缩振动峰。对比未改

性和 KH570 改性胶粉的 ATR FT-IR 谱图可发现,改性后的胶粉表面也出现了 $C=C$ (1636 cm^{-1}) 和 $C=O$ (1717 cm^{-1}) 的吸收峰,这种变化表明 KH570 已经被成功引入到了胶粉的表面。



1—未改性胶粉; 2—KH570 改性胶粉; 3—硅烷偶联剂 KH570。

图 1 胶粉及硅烷偶联剂 KH570 的 FT-IR 谱图

Fig.1 FT-IR spectra of unmodified, KH570 modified waste powder and silane coupling agent KH570

2.2 改性胶粉的热性能

未改性和 KH570 改性胶粉的热失重曲线如图 2 所示,相应的参数见表 2。从图中可以看出,未改性胶粉的曲线可分为 3 个热质量损失阶段:200 ℃ 以下对应胶粉中小分子的分解,200 ~ 320 ℃ 对应 $Al(OH)_3$ 的分解,320 ~ 600 ℃ 对应硅橡胶的分解。其中,在 200 ~ 320 ℃ 和 320 ~ 600 ℃ 的分解阶段,未改性胶粉的最大分解速率温度分别为 271.2 ℃ 和 450.0 ℃,KH570 改性后的胶粉各相应温度分别提高了 4.8 ℃ 和 43.2 ℃。这是由于胶粉表面包覆了 KH570 涂层,有效提高了胶粉的最大热分解速率温度^[15],并借此在后续硫化过程中增大了相应区域的交联密度。

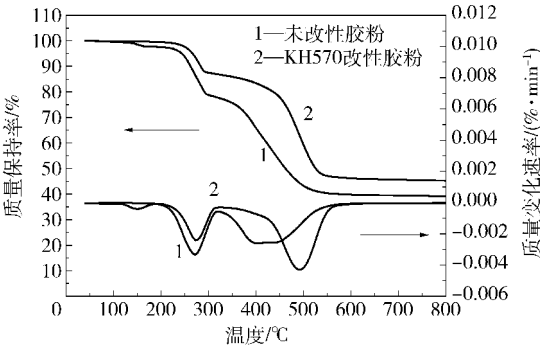


图 2 未改性和 KH570 改性胶粉的 TGA 和 DTG 曲线

Fig.2 TGA and DTG of unmodified and KH570 modified waste powder

表 2 未改性和 KH570 改性胶粉的 TGA 参数

Table 2 TGA parameters of unmodified and KH570 modified waste powder

样品	T_d (50 ~ 200 ℃) / ℃	T_d (200 ~ 320 ℃) / ℃	T_d (320 ~ 终止分解) / ℃	终止分解质量保持率/%
未改性胶粉	150.2	271.2	450.0	39.2
KH570 改性胶粉	-	276.0	493.2	45.3

T_d —最大分解速率温度。

2.3 共混物的硫化特性

由图 3 和表 3 可知,EPDM 与废胶粉的共混比为 90/10 时,随着混合改性剂改性胶粉的加入,共混物的转矩差和焦烧时间变化不大,正硫化时间从 899 s 缩短至 723 s,而加入 KH570 改性胶粉的共混物转矩差从 22.66 dN·m 增大到 24.9 dN·m,正硫化时间则缩短至 653 s。这是由于改性后的胶粉反应活性点增多,从而增加了共混物的硫化速率。对比这两种改性方法,KH570 改性胶粉具有更短的正硫化时间和更大的转矩差,这说明 KH570 改性胶粉表面交联活性更高,与 EPDM 共混物的交联密度更大。

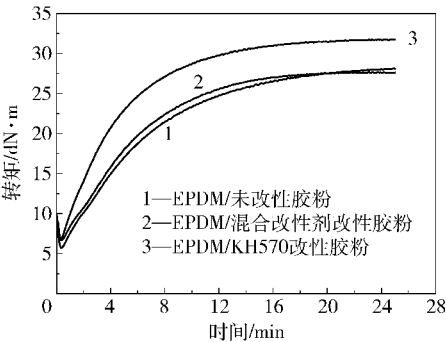


图 3 不同改性方法对共混物硫化特性的影响

Fig.3 Effect of different modification methods on curing behavior of EPDM/waste powder blends

表 3 共混物硫化特性参数

Table 3 Curing behavior parameter of blends

共混物	$M_H^a)$ / dN·m	$M_L^b)$ / dN·m	$t_{10}^c)$ / s	$t_{90}^d)$ / s	$V_c^e)$
EPDM/未改性胶粉	28.38	5.72	70	899	7.03
EPDM/混合改性剂 改性胶粉	27.68	6.66	68	723	8.88
EPDM/KH570 改性胶粉	31.76	6.86	53	653	9.72

a—最大转矩;b—最小转矩;c—焦烧时间;d—正硫化时间;
e—硫化速率。

2.4 共混物的力学性能

从图4可以看出,与未改性胶粉相比,填充改性胶粉后,EPDM/废旧胶粉共混物的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度等主要力学性能有明显提高。EPDM与废胶粉的共混比为90/10时,加入混合改性剂改性胶粉的共混物在拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度上,分别增加了11.8%、2.7%、2.5%,而KH570改性的共混物则分别增加了16.5%、11.2%、5.2%,表明混合改性剂和KH570都是废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉的有效改性剂,KH570的改性效果更为显著。这可能是由于在胶粉表面引入含有 $C=C$ 的KH570,使得共混物中参与交联的活性反应基团增多,提高了共混物的交联密度所致。但

是随着废旧胶粉用量的增加,共混物的力学性能均有不同程度的降低,EPDM/废旧胶粉的共混配比从90/10增加至70/30时,相比EPDM/未改性胶粉共混物的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度分别降低了37.5%、22.6%和37%,而加入KH570改性胶粉的共混物在相应力学性能上分别降低了36.4%、21.5%和26.2%。填充改性胶粉的共混物力学性能下降更为缓慢,这主要是由于改性后胶粉表面的活性交联点增多,与EPDM的界面相容性更好,一定程度上缓解了力学性能下降的趋势。

2.5 共混物的断面形貌

图5是EPDM/未改性胶粉、EPDM/混合改性剂改性胶粉和EPDM/KH570改性胶粉(90/10)共混

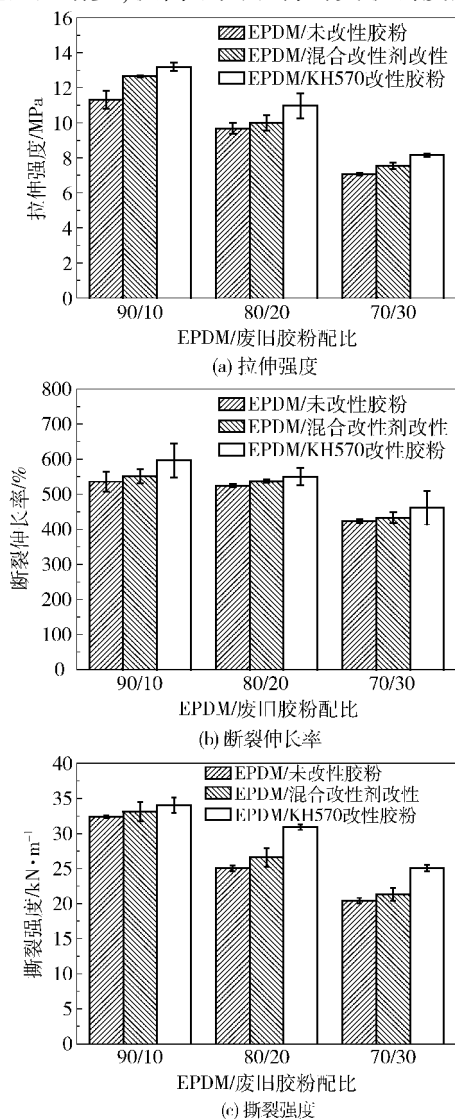
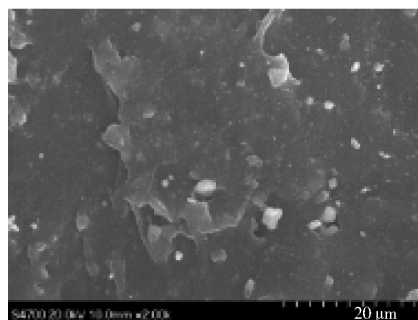
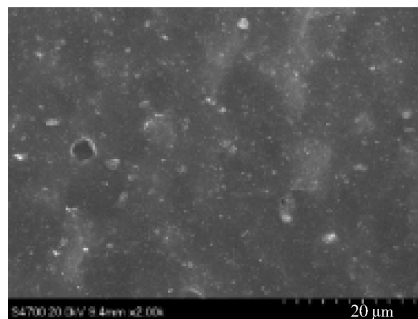


图4 改性胶粉对共混物力学性能的影响

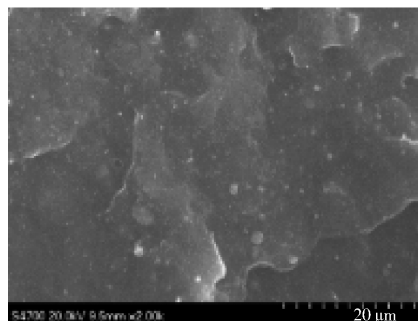
Fig.4 Effect of modified waste powder on mechanical properties of EPDM/waste powder blends



(a) EPDM/未改性胶粉



(b) EPDM/混合改性剂改性胶粉



(c) EPDM/KH570改性胶粉

图5 共混物断面的表面形貌

Fig.5 SEM photographs of fracture surface of EPDM/waste powder, EPDM/mixed modifier modified powder and EPDM/KH570 modified powder blends

物的液氮脆断表面形貌。从图 5(a) 可以看出, 填充未改性胶粉的共混物断面出现明显孔洞, 且团聚现象较为明显, 这主要是未改性胶粉与 EPDM 基体相容性较差所致。而图 5(b) 和(c) 中改性胶粉共混物断面孔洞明显减少, 胶粉(亮点) 分散更为均匀, 这表明改性后的胶粉具有更多的反应活性点, 从而改善了与基体材料的相容性。对比图 5(b) 与(c) 可以发现, KH570 改性胶粉具有更好的界面相容性, 这与力学性能的测试结果一致。

3 结论

(1) KH570 改性的胶粉表面出现 1717 cm^{-1} 和 1636 cm^{-1} 特征红外振动峰, 说明 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 被成功引入到了胶粉表面, 热重分析的结果同样证明了在胶粉表面存在 KH570。

(2) KH570 改性胶粉和混合改性剂改性胶粉分别掺填入 EPDM 中制备的共混物的硫化速率增加, 在主要的力学性能上均有明显提高。EPDM/改性胶粉的共混比为 90/10 时, 加入混合改性剂改性胶粉的共混物拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 11.8% 和 2.7%, 而填充 KH570 改性胶粉的共混物则分别增加了 16.5% 和 11.2%。扫描电镜结果也证明改性胶粉与基体材料具有更好的界面相容性。以上结果表明 KH570 和混合改性剂都可以有效活化废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉, 但填充 KH570 改性胶粉的共混物综合力学性能更好。

(3) 随着废胶粉掺填量的增大, 共混物的力学性能下降。考虑到共混物成本与性能的关系, KH570 改性胶粉的用量为 10 份时, 其拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度分别达到 13.4 MPa、596% 和 34.0 kN/m, 综合力学性能较好。

参考文献:

- [1] 谢从珍, 刘珊, 袁超, 等. 氧化铁对复合绝缘子用高温硫化硅橡胶性能的影响[J]. 高电压技术, 2014, 40(12): 3674–3679.
Xie C Z, Liu S, Yuan C, et al. Influence of Fe_2O_3 on properties of high-temperature vulcanized silicone rubber for composite insulators[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(12): 3674–3679. (in Chinese)
- [2] 盘素芬, 欧阳旭丹, 唐湘军, 等. 耐化学腐蚀的复合绝缘子用硫化硅橡胶的研制[J]. 广东化工, 2014, 41(9): 45–47.
Pan S F, Ouyang X D, Tang X J, et al. Research of sili-

- cone rubber applied in manufacturing of chemical corrosion resistant composite insulator[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(9): 45–47. (in Chinese)
- [3] 黄成才, 李永刚, 张志猛, 等. 复合绝缘子闪络后的材料特性分析[J]. 绝缘材料, 2014, 47(4): 53–56.
Huang C C, Li Y G, Zhang Z M, et al. Material properties analysis of composite insulator after flashover[J]. Insulating Materials, 2014, 47(4): 53–56. (in Chinese)
- [4] 郭建华, 曾幸荣, 罗权焜. 乙烯基硅油对再生热硫化硅橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2013, 60(10): 604–608.
Guo J H, Zeng X R, Luo Q K. Effect of vinyl silicone oil on properties of reclaimed silicone rubber [J]. China Rubber Industry, 2013, 60(10): 604–608. (in Chinese)
- [5] 郭建华, 周绣芳, 曾幸荣. 再生硅橡胶/甲基乙烯基硅橡胶共混物的性能[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(4): 293–297.
Guo J H, Zhou X F, Zeng X R. Properties of recycled silicone rubber/methyl vinyl silicone rubber blends [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2013, 36(4): 293–297. (in Chinese)
- [6] 蒋可志, 倪勇, 邬继荣, 等. 在线热裂解-气质联用分析缩合型和加成型硅橡胶[J]. 分析化学, 2009, 37(4): 589–592.
Jiang K Z, Ni Y, Wu J R, et al. Analysis of condensed and addition type of silicon rubbers by online pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(4): 589–592. (in Chinese)
- [7] 颜艳艳, 蔡振云. 废硅橡胶的回收[J]. 有机硅材料, 2008, 22(2): 96–99.
Yan Y Y, Cai Z Y. Recycle of waste silicone rubber [J]. Silicone Material, 2008, 22(2): 96–99. (in Chinese)
- [8] 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.
Zhang S Y, Li X R. The recycle and cracking reutilization for the waste silicone products [J]. Silicone Material, 2005, 19(6): 23–24. (in Chinese)
- [9] 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.
Chen P, Zheng X M. New pyrolysis catalyst for waste silicone rubber [J]. Silicone Material, 2000, 14(2): 19–20. (in Chinese)
- [10] Oku A, Huang W, Ikeda Y. Monomer recycling for vulcanized silicone rubbers in the form of cyclosiloxane monomers. Role of acid buffers [J]. Polymer, 2002, 43

- (26): 7289–7293.
- [11] 张卫英, 李晓, 李键钊, 等. 活化改性废硅橡胶与 EPDM 共混的研究[J]. 橡胶工业, 2003, 50(3): 143–146.
- Zhang W Y, Li X, Li J Z, et al. Study on EPDM/activator-modified waste silicone rubber blend[J]. China Rubber Industry, 2003, 50(3): 143–146. (in Chinese)
- [12] Sae-oui P, Sirisinha C, Thepsuwan U, et al. Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(3): 479–486.
- [13] 贾志东, 杨朝翔, 王希林, 等. 基于憎水迁移性测试的复合绝缘子老化特性[J]. 高电压技术, 2015, 41(6): 1907–1914.
- Jia Z D, Yang Z X, Wang X L, et al. Aging characteristics of composite insulators based on hydrophobicity transfer test[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(6): 1907–1914. (in Chinese)
- [14] 贾伯岩. 运行后复合绝缘子的理化分析[J]. 高电压技术, 2012, 38(4): 914–921.
- Jia B Y. Physics and chemistry analysis on composite insulators after operated[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(4): 914–921. (in Chinese)
- [15] Xu Y, Gao Q, Liang H Q, et al. Effects of functional graphene oxide on the properties of phenyl silicone rubber composites[J]. Polymer Testing, 2016, 54: 168–175.

Properties of modified waste silicone rubber composite insulator powder/EPDM blends

SUN Bin¹ CAO HongWei² DU LinJuan² DU ZhenXia^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemical Analysis, Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. State Grid Henan Electric Power Research Institute, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Waste silicone rubber composite insulator powder was separately modified by using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH570) and a hexamethylene tetramine/iron (Ⅱ) dichloride/iron (Ⅲ) chloride mixed modifier. The waste powder modified by KH570 was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy in the attenuated total reflection mode (ATR FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA). The modified powder was added to an ethylene propylene diene monomer (EPDM) to prepare EPDM/waste powder blends. The influence of KH570 and mixed modifier modified waste powder on the curing behavior and mechanical properties of the blends was investigated. The fracture surfaces of the blends were characterized by scanning electron microscopy. The results showed that reactive groups were successfully introduced on the surface of the waste powder after modification. Both KH570 and the mixed modifier were found to be effective modifiers for waste silicone rubber composite insulator powder. A greater improvement in the vulcanizing properties, the mechanical properties and the interfacial compatibility were observed for the composites containing the KH570 modified powder. With increasing content of waste powder, the mechanical properties of the blends became poorer. In consideration of the relationship between the cost and the properties of the blends, when the blending ratio of EPDM/KH570 modified waste powder was 90/10 (the total rubber content was 100), the blend had the optimum mechanical properties.

Key words: waste silicone rubber composite insulator powder; modification; ethylene propylene diene monomer (EPDM); blend; mechanical property

(责任编辑:吴万玲)