

气相法白炭黑表面改性及对发泡硅橡胶的性能影响

邵水源 鲁杰* 杜珣涛

(西安科技大学,材料科学与工程学院,西安 710054)

摘 要 以甲基乙烯基硅橡胶为基体,加入表面改性后的气相法白炭黑及其他助剂制得发泡硅橡胶。采用红外光谱(FT-IR)和活性指数对白炭黑改性效果进行评价;探索了加入改性白炭黑后发泡硅橡胶的力学性能;通过热分析对其耐热性能进行测试。结果表明,白炭黑用偶联剂 KH560 改性后活性指数由 82.3% 提高到 93.1%,添加改性白炭黑 40%(wt,质量分数)时发泡硅橡胶综合性能最优,其抗撕强度为 4.8823N/mm、拉伸强度为 0.697MPa、断裂伸长率为 498.63%、表观密度为 0.553g/cm³、邵氏硬度为 18.26HA,落球回弹率为 31.70%,热稳定性也较好。

关键词 甲基乙烯基硅橡胶,KH560,气相法白炭黑,发泡硅橡胶,力学性能

Fumed silica surface modification and the influence on the performance of foam silicone rubber

Shao Shuiyuan Lu Jie Du Xuntao

(College of Materials Science and Engineering,Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710054)

Abstract Base on the methyl vinyl silicone rubber,added the surface-modified fumed silica and the other additives,silicone rubber was prepared.The modifying effect of foam by modified silica was evaluated by activity index and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).It was also explored that the mechanical properties of foamed silicone rubber with modified silica.In addition,it was also tested that its heat resistance by thermal analysis.The results showed that the activity index of silica modified by KH560 increased from 82.3% to 93.1%.When added 40wt% modified silica, the comprehensive performance of foamed silicone rubber was optimal and its tear strength was 4.8823N/mm,the tensile strength was 0.697MPa.Besides,the fracture elongation and apparent density were 498.63% and 0.553g/cm³ respectively.Moreover the shaw hardness was 18.26HA,the falling ball bounce rate was 31.70% and had good thermal stability.

Key words methyl vinyl silicone rubber,KH560,fumed silica,foam silicone rubber,mechanical property

硅橡胶是由硅氧键(Si—O)交替组成其主链,有机基团(如甲基、乙基、乙烯基、苯基和三氟丙基等)组成其侧基的一种线型聚有机硅氧烷^[1-2]。室温硫化硅橡胶因具有优异的耐高低温、耐候、耐臭氧、抗电弧、电气绝缘性、耐化学品、高透气性及生理惰性,在航空、宇航、电气电子、化工仪表、汽车、机械、医疗卫生和日常生活等领域得到了广泛的应用^[3-5]。但因其分子间力较弱,所以机械强度(特别是抗撕裂强度)很低,从而限制了它的应用,为提高发泡硅橡胶的力学性能(特别是抗撕裂强度),通常采用加入气相法白炭黑对其进行增强改性^[6-8],但白炭黑(SiO₂)由于制备方法的特殊性,导致 SiO₂ 填料粒子表面存在大量的活性—OH 基团,这些填料粒子间靠化学和物理的分子间力连接成链状的一次聚集

体,聚集体之间依靠氢键、范德华力等微弱的分子间力,易相互作用结合成二次团聚体^[9-10]。另外,填料与有机基料存在极性差异,导致相容性较差,最终影响复合材料的综合性质^[11]。因此,有必要对 SiO₂ 填料粒子进行改性。

本研究采用偶联剂 KH560 对白炭黑进行改性,然后在硅橡胶中加入表面改性后白炭黑及某些特殊配合剂,使硅橡胶与其他有机聚合物并用,改变硅橡胶分子链接结构,改善发泡硅橡胶的力学性能,制备具有较优力学性能的新型发泡硅橡胶。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

110-2 甲基乙烯基硅橡胶、气相法白炭黑(比表

作者简介:邵水源(1960-),男,高级工程师,主要研究方向为高分子材料加工制备。

联系人:鲁杰(1991-),男,硕士,主要研究方向为硅橡胶材料。

面积为 200m²/g),均为工业级,中昊晨光化工研究所;过氧化苯二苯甲酰(BPO)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(双二五),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二苯基硅二醇(分析纯),Pansine Chemical 公司;发泡剂 H、尿素,均为工业品,济南七彩化工有限公司;含氢硅油,上海乙基化工有限公司;偶联剂 KH560、无水乙醇,均为分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;铂催化剂,实验室自配。

红外光谱仪(WQF-310 型),北京第二光学仪器厂;热失重分析仪(TGAQ50 型),TA Company 公司。

1.2 样品制备

1.2.1 KH560 改性白炭黑机理及表面模型

用偶联剂 KH560 对气相法白炭黑进行改性:KH560 的烷氧基经受热之后在无水乙醇溶液中发生水解生成的硅醇与 SiO₂ 中的硅羟基发生脱水缩合反应,另一端的活性基团与硅橡胶基体发生化学反应和机械缠绕,从而通过 KH560 把无机补强填料和聚合物连接起来,也就是通过 KH560 在 SiO₂ 表面与硅橡胶基体间连接出“桥梁结构”,从而使 SiO₂ 与硅橡胶基体二者相容性得以提高^[12]。

1.2.2 白炭黑改性

配方:气相法白炭黑 15g,KH560 1.05g,无水乙醇 1g,去离子水 4g。

将装有需改性白炭黑的三口烧瓶放入 90℃ 恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)中进行搅拌,在搅拌过程中,用分液漏斗将 KH560 与无水乙醇溶液混合液缓慢(约 5min)滴加入三口烧瓶中,继续搅拌 20min 后停止,转移白炭黑至干净托盘,放入真空干燥箱中在 80℃ 下静置 2h,即制得改性白炭黑。

1.2.3 高抗撕发泡硅橡胶制备

配方:生胶 100g,改性白炭黑 40g,BPO 2g,二苯基硅二醇 8g,含氢硅油 2.4g,双二五 1.2g,发泡剂 H 2g,尿素 1g,催化剂 0.1g。

首先,使用双辊开炼机(LX-A 型,宝轮精密检测仪器有限公司)将基胶与填料混合均匀;其次,将混炼好胶料装入已预热好的模具中,在平板硫化机(XLB 型,常州市第一橡胶设备厂)上硫化,硫化压力 10MPa,保压 10s,经过一段硫化(140℃,15min)和二段硫化(160℃,7min)后,进行冷脱模取出;最后,对制备好的硅胶材料进行后处理^[13]。

1.3 样品测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,WQF-310 型,北京第二光学仪器厂)对样品进行测试。按 GB/T

6670—2008 测试样品的回弹率。按照 GB/T 531—1999 采用邵氏 A 型硬度计[GS-701N 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司]测试样品的硬度。按照 GB/T 6342—1996 测试样品的表观密度。按照 GB/T 528—82 制取哑铃型试样。按照 GB/T 528—1998,采用电子万能材料试验机(CMT4503-5kN 型,深圳市世纪天源仪器有限公司)测定样品的拉伸强度和断裂伸长率。按照 ISO34—1:2004(E)制取“C”型试样,按照 GB/T 528—1998 测定样品的撕裂强度。

2 结果与讨论

2.1 改性前后气相法白炭黑分析

2.1.1 活性指数分析

KH560 改性前后气相法白炭黑活性指数对照见表 1。从表 1 可知,KH560 改性后的气相法白炭黑的活性指数明显提高,达到 93.1%。这主要是因为 KH560 和气相法白炭黑表面的硅羟基发生化学键合,减少了白炭黑表面硅羟基的含量,使得疏水性提高,且引入与聚合物分子有亲和力或反应能力的活性官能团,如环氧基、氧基、巯基、乙烯基、酰胺基和氨基等,从而进一步提高了白炭黑的活性指数。

表 1 KH560 改性前后气相法白炭黑活性指数对照

类型	未改性 SiO ₂	改性 SiO ₂
活性指数/%	82.3	93.1

2.1.2 FT-IR 分析

KH560 改性前后气相法白炭黑的 FT-IR 谱图见图 1。从图 1 可以看出,气相法白炭黑在 3500~3200cm⁻¹、1600~1635cm⁻¹附近有明显的吸收峰,其中 3440cm⁻¹吸收峰即为—OH 的吸收峰,说明气相法白炭黑中含有大量的羟基;而经过 KH560 改性后气相法白炭黑,在 3500~3200cm⁻¹附近的吸收峰有明显的减弱,说明经过偶联剂 KH560 改性后,羟基数量减少,表明 KH560 与羟基发生了化学反应;在 1600~1635cm⁻¹处吸收峰为水的 H—O—H 弯曲振动峰,通过未改性和改性气相法白炭黑对比,改性后气相法白炭黑中的自由水量降低;而在 1110cm⁻¹、809cm⁻¹处的吸收峰分别对应了 Si—O—Si 键的对称伸缩振动吸收峰、反对称伸缩振动吸收峰,475cm⁻¹处的吸收峰为 Si—O 键弯曲振动吸收峰,经过 KH560 改性后 1110cm⁻¹、809cm⁻¹处吸收峰值有一定的增强,而 475cm⁻¹处的吸收峰有一定的减弱,这主要是 KH560 偶联剂与气相法白炭黑发生化学反应的结果。

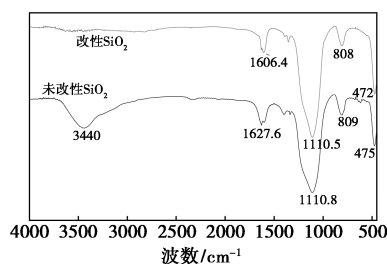


图 1 KH560 改性前后气相法白炭黑的 FT-IR 谱图

2.2 发泡硅橡胶分析

2.2.1 表观密度、邵氏硬度与落球回弹率分析

白炭黑改性前后及不同用量对发泡硅橡胶的表观密度(a)、邵氏硬度(b)、落球回弹率(c)的影响见图 2。从图 2(a)可以看出,使用改性白炭黑后,发泡硅橡胶表观密度变化幅度不大,平均增加 $0.042\text{g}/\text{cm}^3$,提高了 8%,这是由于白炭黑改性后,其表面羟基减少,使得白炭黑亲水性和比表面积降低,在发泡硅橡胶中的分散性得到提高,使白炭黑与硅橡胶基体之间的相容性增加。从图 2(b)可以看出,白炭黑改性后发泡硅橡胶的硬度平均增加了 2.33HA,提高了约 15.7%。从图 2(c)可以看出,白炭黑改性后发泡硅橡胶的落球回弹平均减少了 9.37%,降低了约 19%。主要原因是:改性白炭黑的加入使得橡胶分子与填料表面形成物理和化学交联点,胶料受到外力时,有部分力被用于破坏这些交联点,而其余部分力表现在胶料发生的形变上,宏观上体现出胶料变硬,弹性下降。

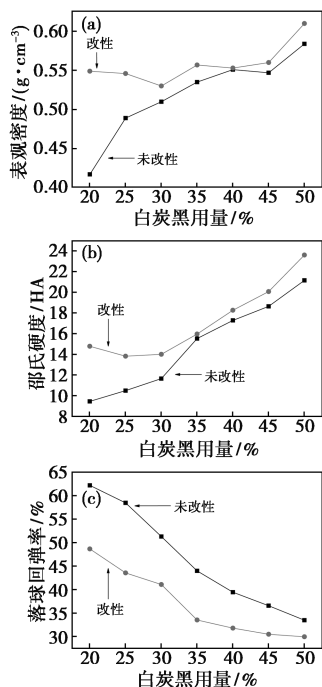


图 2 白炭黑改性前后及不同用量对发泡硅橡胶的表观密度(a)、邵氏硬度(b)、落球回弹(c)的影响

综合考虑三者关系,选取改性白炭黑添加量为 40% (wt, 质量分数, 下同) 为最佳用量, 发泡硅橡胶的表观密度为 $0.553\text{g}/\text{cm}^3$ 、邵氏硬度为 18.26HA, 落球回弹率为 31.70%。

2.2.2 抗撕裂强度、拉伸强度和断裂伸长率分析

白炭黑改性前后及不同用量对发泡硅橡胶的抗撕裂强度(a)、拉伸强度(b)和断裂伸长率(c)的影响见图 3。从图 3(a)可以看出,添加改性白炭黑后,发泡硅橡胶的抗撕裂强度平均提升 $0.5757\text{N}/\text{mm}$,在改性白炭黑添加量为 45% 时达到最大。这是因为改性白炭黑在硅橡胶基体中形成比较完善的二氧化硅网络,可以有效限制硅橡胶分子链的变形,从而充分发挥其增强作用,此时硫化交联硅胶的抗撕裂强度较高。从图 3(b)和图 3(c)可以看出,加入改性白炭黑后,发泡硅橡胶的拉伸强度平均提高了 0.067MPa ;断裂伸长率平均提高了 48.08%。这是由于 KH560 改性后,带环氧基的支链较长,且会与二苯基硅二醇反应,进一步延伸链长,加强其与基体树脂的缠绕,由于 KH560 对白炭黑进行了化学改性,粒子与存在化学键,在拉伸过程中,既有缠绕作用,又有白炭黑粒子间的相互作用,因此拉伸强度和抗撕裂强度明显增高,在改性白炭黑用量为 40% 条件下,发泡硅橡胶的抗撕强度达到 $4.8823\text{N}/\text{mm}$ 、拉伸强度达到 0.697MPa 、断裂伸长率达到 498.63%。

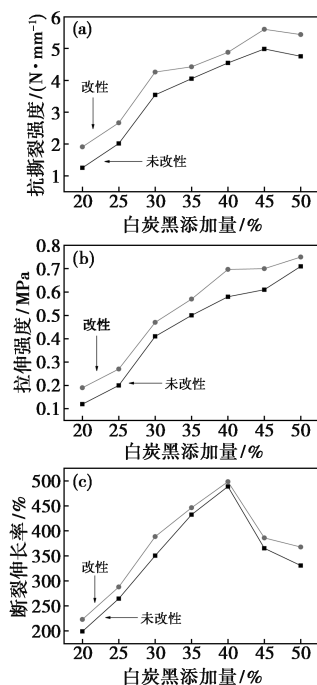


图 3 白炭黑改性前后及不同用量对发泡硅橡胶的抗撕裂强度(a)、拉伸强度(b)和断裂伸长率(c)的影响

2.2.3 TGA 分析

白炭黑用量 40% 制得的发泡硅橡胶的 TGA 曲线见图 4。从图可以看出,添加改性白炭黑后,发泡硅橡胶在 105℃ 开始缓慢发生热失重现象,在 408℃ 时失重率为 3%,然后迅速分解,在 580℃ 失重率为 32%,而后失重减缓,趋于稳定;使用未改性白炭黑,发泡硅橡胶在初始阶段开始发生热失重现象,467℃ 时失重率为 10%,而后迅速热分解,711℃ 时失重率约 70%,而后失重减缓,趋于稳定。对比可知,白炭黑改性后,发泡硅橡胶耐热性能有明显提高。这主要是改性白炭黑的加入可与硅橡胶链形成强化学键,有利于提高发泡硅橡胶的热稳定性,同时由于改性白炭黑在硅橡胶基体中的分散性提高,也促进了发泡硅橡胶耐热性能的提高。

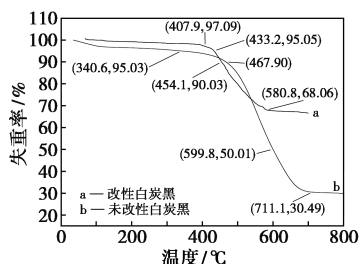


图4 白炭黑用量 40% 制得的发泡硅橡胶的 TGA 曲线图

3 结论

用 KH560 对气相法白炭黑进行改性后,其分散性和活性指数明显提高,活性指数为 93.1%,改性效果较好。

使用改性白炭黑制得的发泡硅橡胶,其力学性能均优于使用未改性白炭黑制备的发泡硅橡胶,其抗撕裂强度平均提升了 0.5757N/mm,提高了 16%;拉伸强度平均提高了 0.067MPa,提高了

15.8%;断裂伸长率平均提高了 48.08%,提高了 12%,且其制品热稳定性更高。

在添加改性白炭黑 40% 条件下,制得的发泡硅橡胶综合性能最优。

参考文献

- [1] 周宁琳.有机硅聚合物导论[M].北京:科学出版社,2000,89-170.
- [2] 李彬.新型硅橡胶泡沫材料的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学,2011.
- [3] 李智敏,吴友平.高抗撕裂硅橡胶复合材料的制备[J].合成橡胶工业,2015,38(2):141-144.
- [4] 王香爱,张洪利.硅橡胶的研究进展[J].中国胶粘剂,2012,21(9):44-48.
- [5] 戚云霞,赵士贵,姜伟峰,等.加成型室温硫化硅橡胶的研究进展[J].有机硅材料,2006,20(1):34-37.
- [6] 胡义.泡沫硅橡胶用白炭黑的改性[J].有机硅材料,2000,14(6):32-34.
- [7] Frohlich J, Luginsland H D. RPA-studies into the silica/silicane system[J]. Rubber World, 2001, 16(4): 28-35.
- [8] Gerspacher M, Nikiel L, Yang H H, et al. Flocculation in carbon black filled rubber compounds [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55(11): 596-597.
- [9] 雷海军,王进文.热硫化型硅橡胶海绵发泡机理浅析[J].弹性体,2002,12(1):24-30.
- [10] Guido Raos. Application of the Christensen-Lo model to the reinforcement of elastomers by fractal fillers[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2003, 12(1): 17-23.
- [11] 刘杰胜,张宗旺,郑雄贞,等.有机硅偶联剂改性 SiO₂ 作用机理研究[J].胶体与聚合物,2013,31(1):23-25.
- [12] 魏仕涛,夏志伟,周远建.液体室温硫化硅橡胶在泡沫材料领域的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(4):18-26.
- [13] 扈广法,黄捷.提高低硬度硅橡胶撕裂强度的配方设计[J].合成橡胶工业,2002,25(3):248-250.

收稿日期:2016-11-04

修稿日期:2017-11-30

(上接第 237 页)

- [37] Likozar B, Korošec R C, Poljanšek I, et al. Curing kinetics study of melamine-urea-formaldehyde resin [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109(3): 1413-1422.
- [38] Poljanšek I, Likozar B, Čuk N, et al. Curing kinetics study of melamine-urea-formaldehyde resin/liquefied wood [J]. Wood Science and Technology, 2013, 47(2): 395-409.
- [39] 陈秀兰,王俊伟,朱光华,等.改性脲醛树脂中三聚氰胺添加量对中心板防潮性能的影响[J].木材工业,2015,29(4):40-42.
- [40] 刘晓颖.脲醛树脂胶接人造板耐老化性研究[D].北京:北京林业大学,2012.
- [41] Mamiński M L, Pawlicki J, Zado A, et al. Glutaraldehyde-mod-

ified MUF adhesive system-improved hot water resistance[J]. Holzals Roh-und Werkstoff, 2007, 65(3): 251-253.

- [42] 李改云,吴玉章,李伯涛,等.三聚氰胺改性脲醛树脂的合成及其在阻燃胶合板中的应用[J].南京林业大学学报(自然科学版),2012,36(4):103-106.
- [43] Kandelbauer A, Petek P, Medved S, et al. On the performance of a melamine-urea-formaldehyde resin for decorative paper coatings[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2010, 68(1): 63-75.
- [44] Likozar B, Korošec R C, Poljanšek I, et al. Curing kinetics study of melamine-urea-formaldehyde resin [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109(3): 1413-1422.

收稿日期:2016-10-23