

加成型液体硅橡胶用白炭黑改性研究进展

龙巧¹, 王岩¹, 李菲¹, 李利娜², 程杰¹

(1. 河南驼人医疗器械研究院有限公司, 河南 长垣 453000;

2. 河南驼人中科医疗科技有限公司, 河南 长垣 453400)

摘要: 气相法白炭黑作为一种性能优异的补强填料, 在硅橡胶领域有着广泛的应用, 但白炭黑在基体中的分散性不佳会影响其补强效果, 一定程度上限制了其应用。介绍了白炭黑的补强机理及改性方法, 并对未来白炭黑的研究方向进行了展望。

关键词: 白炭黑; 表面改性; 偶联剂; 加成型液体硅橡胶

中图分类号: TQ333.93

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)06-0005-04

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2024.06.002

0 前言

硅橡胶是一种分子链兼具无机和有机性质的高分子弹性体, 其分子主链由硅和氧原子交替组成, 硅氧键的键能为 370 kJ/mol, 比碳碳结合键的键能 (240 kJ/mol) 要大得多^[1-3]。与天然橡胶相比, 硅橡胶是人工合成的有机硅聚合物, 硫化后成为网状结构的弹性体^[4], 具有突出的热稳定性、耐酸碱性以及良好的耐候性、电绝缘性。硅橡胶制品兼具优异的生理惰性和生物安全性, 在医美、医疗卫生、医疗保健、日常生活等领域的应用越来越广泛^[5]。除此之外, 硅橡胶还具有无毒、无害、环保等特点, 属于环境友好型绿色产品, 是国家“十二五”推广的新材料, 因此近年来对硅橡胶的引起众多专家学者的关注^[6]。

1 硅橡胶性质及填料类型

按照交联硫化机理的不同, 硅橡胶可分为加成型、缩合型和过氧化物型等。其中加成型液体硅橡胶在硫化过程中不产生副产物, 具有收缩率极低、生物相容性好等特点^[7], 在电子电气、汽车、医疗等领域均存在广泛的应用。加成型液体硅橡胶经硫化后, 其物理机械性能等都可超过混炼硅橡胶的水平, 能够采用注射成型设备将双组分精确混合, 并注射到模具中, 加热快速硫化, 可实现工业化生产^[8], 具有加工成本低、生产效率高、节能等优点, 所以液体硅橡胶制品正在

逐步取代传统的混炼硅橡胶制品。

未添加任何补强成份的硅橡胶在硫化后分子链之间的相互作用力较弱, 力学性能很差, 不超过 0.4 MPa, 没有实际用途, 所以硅橡胶必须补强后才能得到广泛的应用^[9-10]。采用适当的补强填料对硅橡胶补强后可使交联硫化后硅橡胶制品的强度达到 14 MPa, 补强率高达 40 倍, 远超其他橡胶材料的强率 (1.4~10 倍)。因此, 选择合适的补强剂对硅橡胶的综合性能具有决定性意义^[11]。目前, 硅橡胶中应用较多的无机填料主要有: 白炭黑、石英粉、硅藻土、二氧化钛、氧化锌和碳酸钙等^[12], 其中白炭黑因具有粒径小, 比表面积大的特点, 是公认的对硅橡胶具有最好补强效果的填料。

白炭黑是一类轻质无定形的二氧化硅, 有气相法白炭黑和沉淀法白炭黑之分。气相法白炭黑在常态下为白色无定形絮状半透明固体胶状纳米粒子, 通常以聚集体形式存在, 其二氧化硅质量分数在 98% 以上, 平均粒径 5~20 nm, 比表面积 100~400 m²/g^[7]。气相法白炭黑一般由卤硅烷在氢、氧火焰中高分解, 生成 SiO₂ 粒子, 然后骤冷, 再经部分后处理工艺获得。在制备过程中二氧化硅表面或者聚集体内部会有大量

作者简介: 龙巧 (1998-), 女, 本科, 主要从事硅橡胶改性方面的研究工作。

收稿日期: 2023-10-12

的硅羟基 (Si—OH) 残留。残留在内部的硅羟基对产品的性能影响不大。但残留在二氧化硅表面的硅羟基活性很高, 其与液体硅橡胶的基础聚合物浸润性不佳, 还容易与硅橡胶中的氧形成氢键, 导致配制的胶料随着时间的延长, 流动性下降, 产生“结构化”, 从而影响其加工性能和使用效果^[13-14]。

2 白炭黑改性方法

目前较为认可气相法白炭黑对硅橡胶的补强机理是聚硅氧烷分子和白炭黑表面羟基形成了物理吸附或化学键结合, 构成了三维网络结构, 限制了原本硅橡胶聚硅氧烷分子链的形变, 从而达到补强效果^[15]。为防止“结构化”效应, 需要在使用过程中加入结构化控制剂或对气相法白炭黑进行表面改性处理, 其目的在于减少白炭黑表面的羟基, 提升白炭黑在橡胶基体中的分散性, 增强白炭黑表面的疏水性和亲油性, 提高加工性能和贮存稳定性^[16]。

2.1 结构化控制剂改性

为防止“结构化”效应, 有效的解决办法是向硅橡胶中加入结构化控制剂, 使其与白炭黑表面的羟基发生作用, 减少白炭黑表面的羟基基团。

李露等^[17]采用六甲基二硅氮烷 (HMDZ) 和水对气相法白炭黑进行了表面改性处理, 比较了“一步法”工艺与“两步法”工艺制备硅橡胶样品性能的影响。结果表明, “两步法”工艺能够使白炭黑分散的更加均匀, 使用 HMDZ 对白炭黑改性前后添加量为 7:3 时, 制得的硅橡胶样品拉伸强度为 8.1 MPa、断裂伸长率为 405%、撕裂强度为 39.98 kN/m, 透光率为 87.1%, 雾度为 7.13%, 制得的硅橡胶样品性能更好。

Song Y 等^[18]以六甲基二硅氮烷 (HMDS) 为修饰剂, 分别用原位改性和非原位改性手段对 SiO₂ 进行处理, 并将其用于补强硅橡胶。结果显示, 原位改性更有利于得到形状不规则且分散良好的 SiO₂, 比表面积是非原位 SiO₂ 的两倍多; 且原位改性 SiO₂ 补强硅橡胶的力学性能和热稳定性更好。

吴文明等^[19]研究了结构化控制剂甲基苯基乙烯基硅油 (VPMS)、羟基硅油 (OH-PDMS) 和六甲基二硅氮烷 (HMDS) 对白炭黑在混炼胶中分散性的影响。其结果表明, 当将 VPMS 与 HMDS 复配作为硅橡胶基体的结构化控制剂时, 能够有效减少白炭黑白表面的羟基基团, 减弱“结构化”效应, 使白炭黑在硅橡胶中分散的更加均匀, 且硅橡胶制品的热稳定性

最好。

孙豪等^[20]通过在生胶及硫化剂中添加结构化控制剂和白炭黑, 并制得热硫化硅橡胶制品, 研究了不同结构化控制剂 (羟基硅油 (OH-PDMS)、端羟基甲基苯基硅油 (OH-PMPS)、六甲基二硅氮烷 (HMDS)) 对硅橡胶性能的影响。研究表明, 当 HMDS、OH-PDMS、OH-PMPS 三者协同使用时, 硅橡胶的硬度、撕裂强度、回弹性、耐热性、拉伸强度和扯断伸长率等性能提升效果最佳。

2.2 偶联剂改性

偶联剂改性是目前应用最广的改性方法之一, 能够增强有机物与无机物之间的亲和力, 并强化提高复合材料的物理化学性能, 具有改性效果好、反应可控性强等优点。

崔凌峰等^[21]分别采用双- $[\gamma$ - (三乙氧基硅) 丙基] 四硫化物 (Si69)、乙基三甲氧基硅烷 (11-100)、 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 改性白炭黑, 并比较了这三种偶联剂对白炭黑改性效果的影响。结果表明, 经不同偶联剂改性后, 白炭黑在橡胶基体中的分散性均明显提高, 其中 Si69 的改性效果最好, 硫化胶的硫化特性最佳。

欧阳胙舫等^[22]以羟基硅油 (HSO) 和 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 为白炭黑的前驱体表面改性剂, 并将改性后的白炭黑与双组分加成型液体硅橡胶复合制得复合硅橡胶材料。结果表明, 将 HSO 与 KH570 同时接枝到白炭黑表面后, 白炭黑外部轮廓呈非球形的不规则边缘, 大幅度提高了白炭黑的分散性, 其疏水性通过接触角测试可达到 105.12°。

刘博文等^[23]以 γ - 氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 为表面改性剂, 无水乙醇为分散剂对白炭黑表面进行改性处理。结果显示, 经改性后白炭黑表面羟基数量明显减少, 在水中的平均粒径为 75 nm, 亲油化度值为 41.2%, 有效改善了白炭黑的分散性。

Fang X 等^[24]用缩水甘油丙氧基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 和十二胺 (DDA) 作为改性剂, 处理气相二氧化硅并引入了环氧基, 得到超疏水性 SiO₂ (接触角高达 160.2°)

李启坤等^[25]用 γ - 巯丙基三乙氧基硅烷 (KH580) 对白炭黑进行表面改性处理, 发现当偶联剂用量为 0.5% 时, 改性后白炭黑表面硅羟基减少, 疏水性能增强, 比表面积和吸油率下降, 粒径分布更为集中。

2.3 离子液改性

离子液体是指在室温或接近室温温度下呈液体且完全由离子组成的熔融盐,其具有零蒸气压,不易挥发、不可燃、导电性强、性质稳定等特点,受到了广泛关注^[26]。

高志强等^[27]通过合成四种不同的离子液体[BMIM]Br、[BMIM]BF₄、[BPy]Br、[BPy]BF₄对白炭黑进行改性处理,并制得硅橡胶胶样。结果表明,经不同的四种离子液体改性后,白炭黑比表面积与改性前相比明显降低(改性前比表面积为150 m²/g,改性后为40~70 m²/g),其中[BMIM]BF₄改性白炭黑其疏水性由2.00 mL/g增加至3.00 mL/g,与其混炼的橡胶导热系数由0.178 3 W/(m·K)提高至0.299 5 W/(m·K),导热性提高了67.97%。

王兵辉等^[28]采用离子液体1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑(AMI)对白炭黑进行表面改性处理,并对改性前后白炭黑的表观形貌表征。通过扫描电镜(SEM)测试发现经AMI改性后,白炭黑的团聚倾向减弱,在橡胶复合材料中的分散性提高;通过接触角测试发现改性后白炭黑的接触角由12.7°增加至80.5°,疏水性显著增强;通过BET比表面积测试发现改性白炭黑的比表面积由67.84 cm²/g增加至124.28 cm²/g,增长率为83.2%。

翁佩锦等^[29]采用离子液体三苯基十八烷基磷碘化物(PIL)对白炭黑表面的硅羟基进行活化处理,提供更多的反应位点,提高硅烷化反应,改善了白炭黑在橡胶基体中的分散性,并在制备胶样时增强与橡胶基体间的界面结合。当PIL的加入量为1.5份时,PIL/白炭黑的复合材料模量比Si69/白炭黑的复合材料模量提高了170%。

2.4 并用改性

并用改性将利用白炭黑与其他材料的亲和性等特性,通过适当的方法处理制备出复合材料,并将其用在橡胶基体中,从而提高橡胶制品的各项性能。该方法能够综合多种填料或改性剂的优势从而增强橡胶制品的综合性能。

黄岩等^[30]采用离子液体AMI改性白炭黑,并与炭黑并用,协同增强橡胶材料的性能。结果表明,经改性后,白炭黑粒子间的相互作用减小,分散性良好,且与炭黑并用后在橡胶复合材料中的界面作用增强,综合力学性能提高。

张兆红等^[31]使用经KH570原位改性后的硅藻土

与白炭黑协同作为橡胶基体的复合填料,并制备橡胶复合材料。结果显示,硅藻土与白炭黑复合使用在橡胶复合材料中具有良好的补强效果,并且提高了橡胶复合材料的扯断伸长率。

闫发辉^[32]采用六甲基二硅氮烷(HMDS)、KH570等作为白炭黑的改性剂,以液相原位法制备了具有超疏水性能的可分散性纳米二氧化硅,并将其用于硅橡胶补强。结果表明,经改性后纳米二氧化硅粒径为10 nm左右,粒径大小均一,能均匀地分散在硅橡胶基体中;同时改性纳米二氧化硅具有较高的比表面积,增大了其与硅橡胶基体的相互作用面积,从而有效提高了硅橡胶纳米复合材料的力学性能。

孙宇鹏等^[33]利用表面活性剂PEG-400的双亲性质和对白炭黑良好的亲和性,使用酰基硫代烷基三烷氧基硅烷(TPTS)和PEG-400协同改性白炭黑,并制备橡胶复合材料。结果表明,TPTS/PEG-400能有效抑制白炭黑的团聚,提高白炭黑的分散性,并使橡胶材料的拉伸强度提高33.6%。

3 结语

随着有机硅行业应用领域的不断拓展,白炭黑的需求量也随之快速上升。气相法白炭黑作为硅橡胶重要的补强填料,其应用已深入到各个领域,发展前景十分光明。近年来人们的环保意识不断增强且对绿色生产的愈加重重视,低污染、低成本、高分散、精细化将成为白炭黑的未来发展方向,实现白炭黑工业的高性能绿色发展仍待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 孙希路,刘春霞,许鑫江,等.耐高温硅橡胶的研究进展[J].有机硅材料,2018,32(1):66-70.
- [2] 杨洪,申屠宝卿.硅橡胶的耐热稳定性[J].合成橡胶工业,2005,28(3):229-233.
- [3] Banhart J.Manufacture,characterization and application of cellular metals and metal foams[J].Prog Mater Sci,2001,46(6):559-632.
- [4] 晨光化工研究院有机硅编写组.有机硅单体及聚合物[M].北京:化学工业出版社.1986:239.
- [5] 梅豪正.加成型液体硅橡胶的制备及性能研究[D].北京:北京理工大学,2016.
- [6] 王鑫.硅橡胶耐热性研究进展[J].橡胶参考资料,2020,50(3):47-48.
- [7] 黄文润.液体硅橡胶[M].四川:四川科学技术出版社.2009:2-3.
- [8] 王文旭,黄冰玉,谈利承,等.加成型液体硅橡胶的研究进展[J].应用化学.2018,35(9):1 005-1 012.
- [9] 孙明亭.以沉淀法白炭黑作补强填料的硅橡胶混炼胶制备工艺

- 及性能 [J]. 有机硅材料及应用, 1996,(4):9-13.
- [10] 孙彩亮, 魏刚, 严静, 等. 硅油和白炭黑比表面积对硅橡胶性能的影响 [J]. 弹性体, 2010,20(1):27-29.
- [11] 范元蓉, 徐志君, 唐颂超. 加成型液体硅橡胶 [J]. 弹性体, 2001,11(3):44-48.
- [12] 操灵喜. 白炭黑表面改性及其在硅橡胶中的应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
- [13] 蒋颂波, 王云英, 孟江燕, 等. 白炭黑偶联剂处理对硅橡胶性能影响研究 [J]. 表面技术, 2008,37(5):21-23.
- [14] 胡文谦, 贾小龙, 李刚, 等. 气相白炭黑的比表面积与表面特性对硅橡胶补强效果的影响 [J]. 弹性体, 2011,21(2):57-60.
- [15] 段先健, 吴利民, 杨本意, 等. 气相法白炭黑的特性及其在硅橡胶中的应用 [J]. 有机硅材料, 2004,18(5):34-38.
- [16] 梅俊飞, 于涵, 廖建和, 等. 新型偶联剂改性气相白炭黑对天然橡胶性能的影响 [J]. 功能材料, 2020,6(51):06 127-06 131.
- [17] 李露, 陈丽云, 胡盛, 等. 白炭黑处理工艺对加成型液体硅橡胶性能的影响 [J]. 有机硅材料, 2020,34(3):39-42.
- [18] Song Y, Yu J, Dai D, et al. Effect of silica particles modified by in-situ and ex-situ methods on the reinforcement of silicone rubber[J].Materials & Design, 2014,64:687-693.
- [19] 吴文明, 焦保雷, 甄恩龙, 等. 添加剂对硅橡胶耐高温性的影响 [J]. 有机硅材料, 2019,33(1):13-18.
- [20] 孙豪, 张家平, 汤琦, 等. 结构化控制剂种类及对比对硅橡胶性能的影响 [J]. 合成橡胶工业, 2021,44(6):481-487.
- [21] 崔凌峰, 熊玉竹, 戴骏, 等. 改性白炭黑 / 天然橡胶复合材料的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017,33(5):158-163.
- [22] 欧阳胙觞, 李双双, 石琢, 等. 改性纳米 SiO₂/ 硅橡胶复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2019,36(7):1 700-1 707.
- [23] 刘博文, 焦龙, 闫春华, 等. 硅烷偶联剂 KH550 对纳米二氧化硅的改性及性能评价 [J]. 应用化学, 2023,52(5):1 367-1 370.
- [24] Fang X, Huang X, Lu Z, et al.Synthesis of new superhydrophobic nanosilica and investigation of their performance in reinforcement of polysiloxane[J].Polymer Composites, 2010,31(9):1 628-1 636.
- [25] 李启坤, 李莉, 张琪, 等. KH-580 改性白炭黑的制备及研究 [J]. 化工时刊, 2017,31(9):9-11.
- [26] 崔小明. 改性白炭黑在橡胶中的应用研究进展 [J]. 精细与专用化工, 2023,2(22):24-28.
- [27] 高志强, 于长顺, 王少君, 等. 离子液体改性白炭黑的制备、表征及其在橡胶中的应用 [J]. 大连工业大学学报, 2017,36(1):23-26.
- [28] 王兵辉, 熊玉竹, 吴胜学, 等. 离子液体改性白炭黑及性能表征 [J]. 人工晶体学报, 2017,46(9):1851-1857.
- [29] 翁佩锦, 唐征海, 郭宝春, 等. 离子液体促进白炭黑硅烷化反应提升橡胶 / 白炭黑复合材料性能的研究 [J]. 中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集 — 主题 Q: 高分子工业, 2017.
- [30] 黄岩, 王兵辉, 熊玉竹. 改性白炭黑与炭黑协同增强天然橡胶复合材料 [J]. 科学技术与工程, 2020,20(12):4 653-4 659.
- [31] 张兆红, 李培培, 邢立华, 等. 硅藻土 / 白炭黑复合填料的补强性研究 [J]. 硅酸盐通报, 2021,40(7):2 264-2 269.
- [32] 闫发辉. 表面修饰纳米二氧化硅在混炼硅橡胶和液体硅橡胶中的应用研究 [D]. 河南: 河南大学, 2015.
- [33] 孙宇鹏, 武智鹏, 陈晓峰, 等. 硅烷偶联剂 TPTS 和表面活性剂 PEG-400 协同改性白炭黑 / 橡胶复合材料的制备及性能研究 [J]. 橡胶科技, 2023,21(3):115-122.

Research progress on modified white carbon black for additive liquid silicone rubber

Long Qiao¹, Wang Yan¹, Li Fei¹, Li Lina², Cheng Jie¹

(1. Henan Tuoren Medical Instrument Research Institute Co. LTD., Changyuan 453000, Henan, China;
2. Henan Tuoren Zhongke Medical Technology Co. LTD., Changyuan 453400, Henan, China)

Abstract: Gas phase white carbon black, as an excellent reinforcing filler, has a wide range of applications in the field of silicone rubber. However, the poor dispersibility of white carbon black in the matrix can affect its reinforcement effect, which limits its effectiveness to a extent. This article introduces the reinforcement mechanism and modification methods of white carbon black, and looks forward to the future research directions of white carbon black.

Key words: white carbon black; surface modification; coupling agent; additive liquid silicone rubber

(R-03)

