

气相二氧化硅填料(Aerosil)对硅橡胶性能的影响

硅酮或聚硅氧烷属于一类弹性体，通常被称为硅橡胶。聚硅氧烷的主要类型是聚二甲基硅氧烷(PDMS)，其发展始于1940年，当时Eugene G.Rochow和Richard Miller独立开发了直接从单质硅合成甲基氯硅烷的方法。这一发现标志着对一类新材料，即硅弹性体的一系列重要发现的开始。第一个硅树脂基产品被用于飞机工业的涂层，由陶氏公司于1942年推出。目前，硅酮被用于数千种应用。在全球范围内，有机硅消费市场呈现出逐年稳步增长的趋势。

由于交联的存在，硅酮可以表征为流体、弹性体和树脂。在这一分类中，弹性体被定义为交联的PDMS。高度交联的硅酮结构被称为树脂。根据其交联条件，硅酮分为室温硫化体系和高温硫化体系。室温硫化硅酮包括一组分和两组分体系，而高温硫化硅酮是指高稠度橡胶(HCR)和液体硅橡胶(LSR)。图1显示了各种有机硅体系及其硫化工艺过程的示意图。

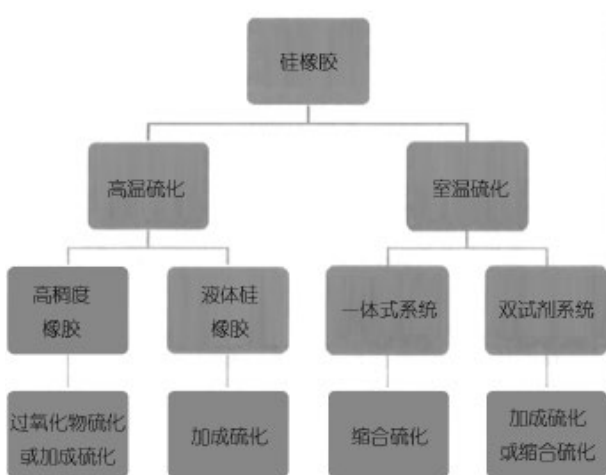


图1 硅橡胶的类型

硫化剂的类型(化学交联反应)决定了交联网络的质量，而交联网络又决定了材料的性能。从图1中可以看出，硅橡胶有三种类型的硫化反应：缩合、加成和过氧化物硫化。室温缩合硫化的聚硅氧烷在聚合物

链末端含有可水解基团。这些基团与大气水分反应，形成硅烷醇基团，引发与可水解硅烷交联剂的缩合反应。

过氧化物硫化的机理是利用过氧化物在高温下分解的能力，产生自由基，然后产生有机酸的挥发性副产物。加成硫化是最新发现的使用催化剂(如铂)的硫化机制。加成硫化背后的机制是所谓的氢化硅烷化反应，在此过程中，交联剂的Si-H基团与聚合物的乙烯基相互作用，形成三维网络。过氧化物硫化和加成硫化为最终材料提供了不同的特性。过氧化物硫化产生的网络是相当随机的。它包含一些挂链。相反，添加硫化会形成一个均匀的网络。

聚硅氧烷由重复的 $[-Si(CH_3)_2O-]$ 骨干组成。 $-Si-O$ 的466 kJ/mol的高结合能确保了硅酮相对良好的紫外线和热稳定性。此外，硅酮表现出高化学稳定性和透气性、低黏度和低玻璃化转变温度、良好的电绝缘性、抗氧化性和低毒性。这些特性使它们在许多应用中不可或缺。尽管有许多有用的性能，但硅酮表现出相对较差的机械性能，因为硅酮主链之间的分子间力相当弱。因此，这些材料需要通过各种填料如无机二氧化硅或其他材料进行机械增强。

气相二氧化硅(以下简称“Aerosil”)等二氧化硅填料对硅橡胶的各种性能有很大影响，包括流变学、力学和光学方面。在这种橡胶填料系统中，填料的比表面积、颗粒结构和表面活性等因素在定义材料性能方面起着主要作用。填料的一次粒径和团聚体结构决定了加固程度。

在不同的填料中，二氧化硅被认为是PDMS最有效的填料，因为它们的化学结构相似，使二氧化硅能够与硅氧烷骨架相互作用。二氧化硅的结构是由球形初级颗粒烧结成团聚体的三维复杂簇。二氧化硅增强能力背后的机制是颗粒间和颗粒-聚合物相互作用的结果。这两种类型的相互作用都由填料的表面化学性质来定义。在亲水性二氧化硅的情况下，表面硅烷醇基

团负责相邻亲水性填料颗粒之间以及填料和聚硅氧烷之间的氢键。如果二氧化硅表面被硅烷疏水化，则相互作用转化为较差的范德华相互作用。作为颗粒-聚合物相互作用的结果，一部分聚硅氧烷链被吸收在二氧化硅表面上，形成黏合橡胶的薄层。

填充聚合物的机械性能可能受到填料在有机硅基质中的分散状态和填料浓度的影响。高度的团聚会导致材料的脆性，因为密集颗粒团的出现会导致裂纹的出现。超过渗流阈值的填料含量过高也会导致裂纹的形成，从而影响材料的机械性能。因此，复合过程对硅橡胶的最终性能起着重要作用。二氧化硅填充的有机硅化合物的混合在各种类型的混合器中进行，例如行星式溶解混合器、捏合机或螺旋桨混合器。混合过程在化合物中产生流体动力剪切力，使二氧化硅的团聚体破碎并均匀分布在化合物中。在混合过程开始时，二氧化硅的团聚体在水动力的作用下破碎成“最终”尺寸的团聚体。在此之后，团聚体粒径不再受到水动力的影响。

本文将讨论不同Aerosil填料对控制硅橡胶性能的广泛影响。Aerosil可以根据其表面积、疏水性和团聚体结构进行调整，从而在硅酮中产生各种关键影响。

气相二氧化硅（如Aerosil）是在火焰水解反应中制造的。将氯硅烷（如甲基三氯硅烷或四氯化硅）、氧气和氢气连续送入温度高于 1 000 °C 的火焰中，它们在火焰中发生反应，生成高纯度的无定形二氧化硅。工艺参数，如原料浓度、温度和火焰停留时间，对气相二氧化硅的结构有显著影响，包括初级粒径、表面积、粒径分布，从而影响气相二氧化硅在预期应用中的性能。所得到的团聚体尺寸在

100~500 nm之间变化，其中这些结构由尺寸为 5~40nm 的共价连接的初级颗粒组成。

团聚体通过弱的非共价相互作用相互作用，形成较大的团聚体 (>1 μm)，这些团聚体通常在复合过程中被分解。以m²/g为单位的比表面积，以及pH、水分含量和碳含量（对于疏水或处理过的气相二氧化硅）是制造商和用户用来确定最适合特定应用的产品和所用硅橡胶类型的主要参数。为了使气相二氧化硅表面疏水，通常会采用下游工艺，使表面硅醇基团与各种有机物质（如烷基硅烷、PDMS 等）发生反应。Aerosil能够制备具有极低吸附水分、大表面积和特殊疏水处理的气相二氧化硅，使其成为硅橡胶生产

中最通用的填料之一，并使硅树脂产品具有量身定制的机械和光学性能。

1 表面积的影响

Aerosil的一个关键结构参数对硅弹性体的性能有影响，即填料颗粒的表面积。图2a显示了硅油M 1000，Mw 1000 g/mol的黏度，作为在行星溶解器中混合的5%负载水平下引入的亲水性二氧化硅的BET表面面积的函数。混合物的黏度增加到255 m²/g的BET，并且对更高的BET值保持在相同的水平。

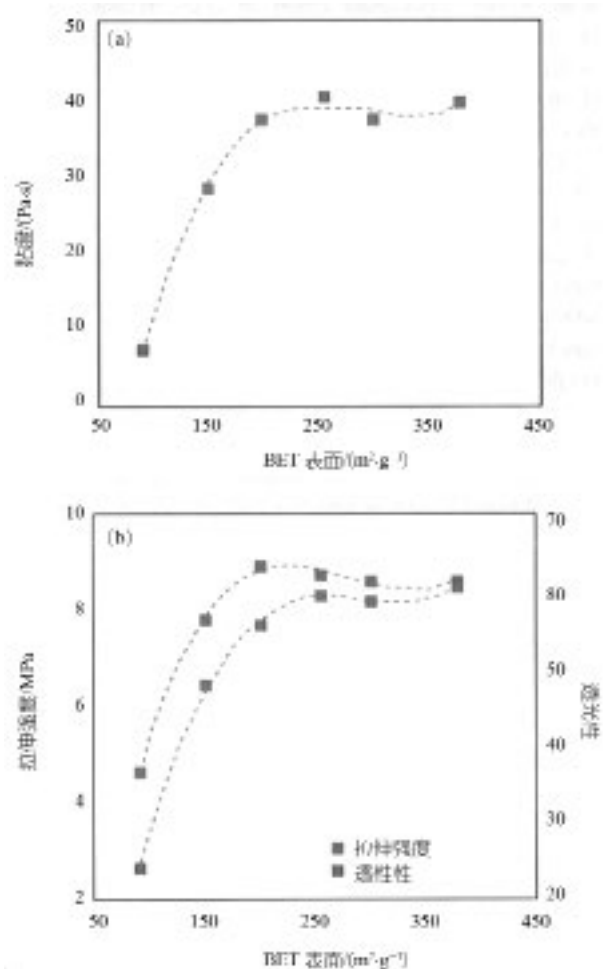


图2 (a) 由5 wt.%Aerosil填充的硅油M 1000的黏度作为BET的函数，以及 (b) 由40份 Aerosil稀释的HCR (Elkem Bluesil Gum 751硅树脂胶) 的拉伸强度和透光率作为BET函数

HCR (Elkem Bluesil Gum 751硅树脂胶) 的机械性能证实了这一趋势。如图2 (b) 所示，在40份的负载下增强的HCR的拉伸强度随着亲水Aerosil的BET的增加而增加，最高可达约200 m²/g，此表面积以上则保

持稳定。在这两种情况下，黏度和拉伸强度是填料-聚合物相互作用的主要关键因素。通过增加二氧化硅的表面积，团聚体形态变得更细、有更多支链。在临界 BET 值（200~300 m²/g 之间）以上，填料与聚合物之间的进一步相互作用受到限制，这可能与硅聚合物获得额外表面积的空间限制有关。超过这个临界值后，填料与聚合物之间就无法建立更多的相互作用，增强效果也趋于平稳。

化合物的光传输不直接受到填料-聚合物相互作用的影响，而是受到二氧化硅的粒度以及聚合物和填料的折射率的影响。在透明材料中，光通过最短的路径穿过样品。如果光被颗粒散射，它将无法通过样品，化合物将变得不透明。不透明度取决于光散射的强度，光散射是填料集料尺寸和一次粒径的函数。如图2b所示，透射率随着填料表面积的增加而增加。这可以通过初级颗粒的平均尺寸的减小导致光散射的减小来解释。可以假设粗集料分支对光散射有显著贡献。如前所述，团聚体结构变得更细、更多分支，具有更高的表面积，从而降低光散射。

2 添加量

Aerosil 的添加量对硅胶的性能也有很大影响，最佳添加量会影响机械增强效果。

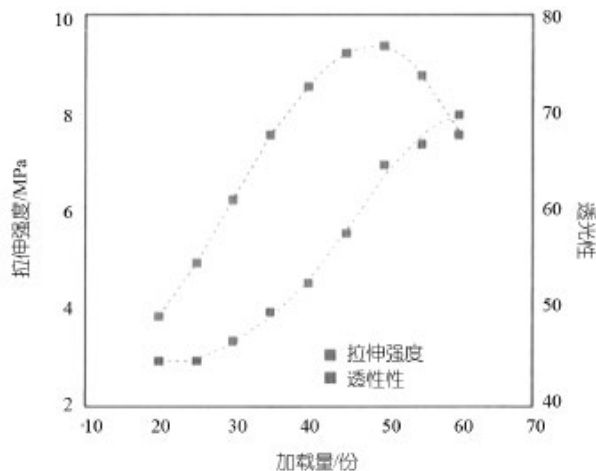


图3 Aerosil 200增强的HCR (Elkem Bluesil Gum 751硅树脂胶)的拉伸强度和光学转变, 作为载荷水平的函数

如图3所示, 用 Aerosil 200 增强的 HCR (Elkem Bluesil Gum 751 硅胶) 的拉伸强度在最佳二氧化硅浓度为 50% 左右时达到最大值。超过这一水平, 拉伸强度会随着二氧化硅含量达到临界值而降低, 颗粒与颗粒之间的刚性相互作用会占主导地位, 从而使化合

物变得过脆。有趣的是, 透射率呈现出与直觉相反的趋势, 随着添加量的增加而稳步上升。由于高添加量时的混合能量更强, 二氧化硅分散得更细, 并破碎成更小的团块, 从而减少了光的散射, 从而提高了透射率。

3 疏水作用

乍一看, 亲水性和疏水性Aerosil产品是相同的, 因为两者都是精细的白色粉末。当它们分散在水中时, 基本区别变得很明显: 虽然亲水性产品完全被水润湿, 但疏水性产品根本不会与水混合, 而是漂浮在表面。这种疏水行为是由锚定在疏水Aerosil表面的有机基团引起的。表面性质变化的一个令人印象深刻的例子是吸湿性, 如图4(a)所示。水分的吸收由二氧化硅的质量变化作为相对湿度 (RH) 的函数来确定。

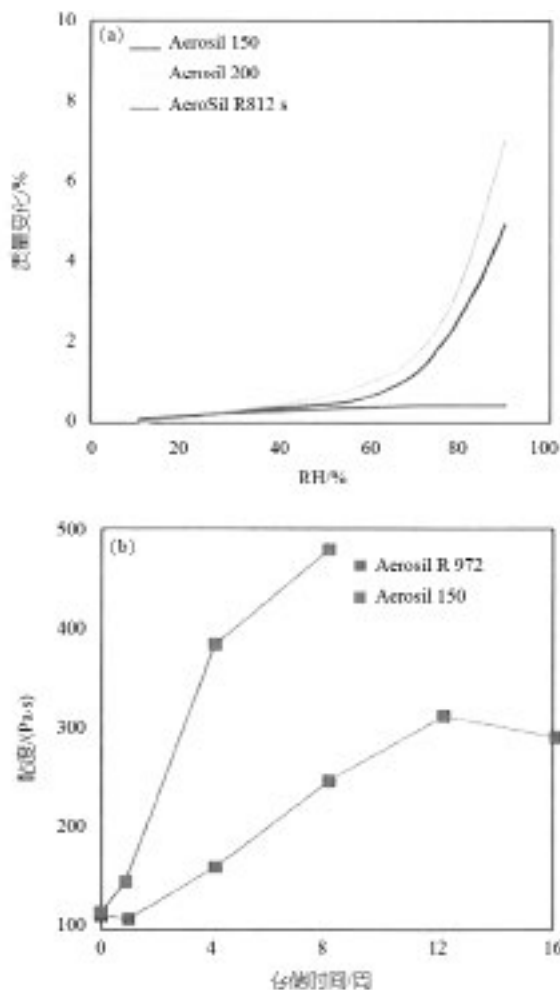


图4 (a) 不同等级Aerosil的吸湿性作为RH的函数, 以及 (b) 填充有亲水Aerosil 150和疏水Aerosil R 972的烷氧基硅氧烷密封剂在密封筒中储存时间的黏度变化

随着相对湿度的增加，亲水性二氧化硅吸收了更多的水分，尤其是在相对湿度60%以上。这种增加与亲水性二氧化硅表面上通过氢键结合水的硅烷醇基团有关。有机基团的疏水作用消除和/或覆盖了硅醇基团，并阻止了与水分子的强相互作用。因此，在整个相对湿度范围内，吸水率都保持在较低水平，这对许多应用都非常重要。

亲水Aerosil 150用作RTV-1硅酮密封胶中的高效增稠和增强触变填料。然而，这些亲水性气相法二氧化硅产品在其表面上具有可自由接近的硅烷醇基团，导致从环境中吸收水分。缺点是，强吸湿性通过引发交联反应降低了硅酮密封剂的保质期，尤其是对湿气敏感的中性烷氧基配方的保质期。

由于填料二氯（二甲基）硅烷的疏水作用，故使用二甲基甲硅烷基取代硅烷醇基团，并使气相二氧化硅的亲水表面变成疏水的。例如，在Aerosil R 972中，由于与亲水性Aerosil 150相比，Aerosil R 972 具有非极性表面，因此吸湿性显著降低，避免了密封筒中不希望发生的交联反应，延长了密封剂的保质期，如图4b所示，将装有烷氧基密封剂模型的密封筒在潮湿的环境条件下存放数周，并随时间变化监测其黏度。黏度的增加与密封剂由于吸湿而发生的部分交联反应有关。使用Aerosil 150的密封剂在8周后完全交联，而使用Aerosil R 972的密封剂只是随着时间的推移黏度降低，从而提高了保质期。

亲水性二氧化硅的疏水性也会影响硅酮与填料的相互作用。在亲水性二氧化硅（如Aerosil 200）的情况下，硅醇基团会与硅酮骨架形成强大的氢键，从而导致高强化。如图5a所示，由于更强的相互作用，未硫化HCR化合物（Elkem Bluesil Gum 751 硅胶）的威廉姆斯可塑性增加，并随着时间的推移引发不希望出现的绉纹硬化。这种效应与聚合物链的重新排列及其在二氧化硅团聚体表面更强的吸附力导致的非共价相互作用随时间推移而增加有关。

D4（八甲基环四硅氧烷）的疏水性使二氧化硅表面的二甲基硅基减少了填料与聚合物之间的相互作用，范德华力减弱。因此，加入Aerosil R 104或Aerosil R 106后，未硫化HCR的威廉姆斯可塑性会显著降低。含有疏水性二氧化硅的化合物的可塑性仅与填料的表面积有些许关系：然而，由于表面残留有少量硅醇基团，使用Aerosil R 104或Aerosil R 106

后，随着时间的推移，绉纹硬化也会显著增加。当使用HMDS（六甲基二硅氮烷）对二氧化硅进行表面处理时，三甲基硅烷基团会消除硅醇基团并屏蔽剩余的硅醇基团，从而达到很高的疏水性。因此，填充了Aerosil R 812 S的HCR显示，威廉姆斯塑性大大降低，在一段时间内保持在较低的恒定水平。这也是HCR在硫化前长期储存过程中的理想表现。

Aerosil 疏水化对液态有机硅黏度的影响也很明显，图5(b)。与前面讨论的高BET亲水性Aerosil增加有机硅黏度不同，疏水性二氧化硅的黏度与BET无关。填料与聚合物之间的相互作用转变为几乎与二氧化硅表面积无关的弱范德华相互作用。

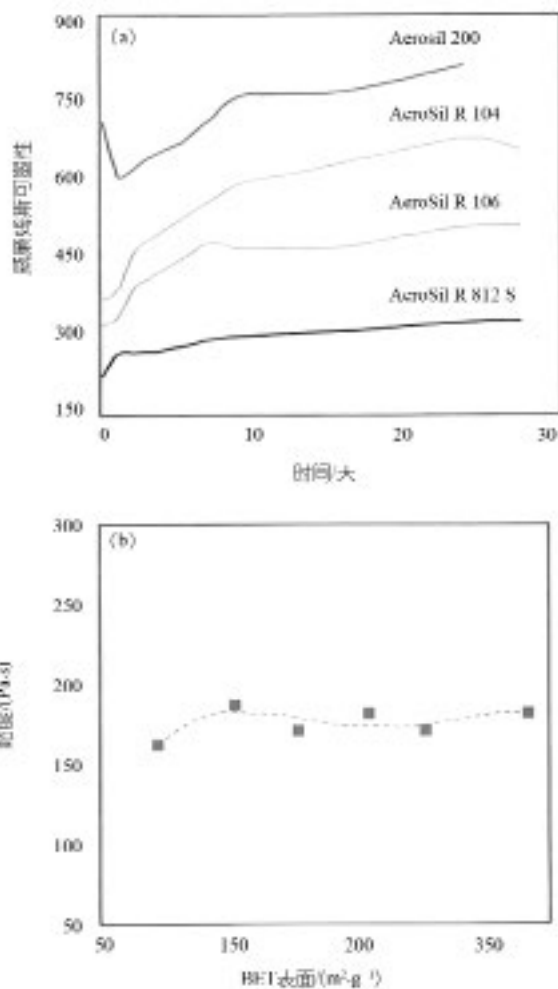


图5 (a) 用40份二氟Aerosil稀释的HCR (Elkem-EluesilGum 751硅胶)的Williams塑性随时间的变化, 以及 (b) 用原位疏水Aerosil填充的VS10000 (赢创工业)的黏度随BET的变化

4 致密化

由于Aerosil的振实密度相对较低，在硅橡胶中掺

入气相二氧化硅可能会变得耗时，并可能限制生产效率。因此，Aerosil也以致密形式提供。

如图6所示，Aerosil300在25%负载下加入LSR的时间随着振实密度的增加而减少。这是一个很大的优点，因为与未经分析的材料相比，处理时间显著缩短了。通过使用足够高的配合能量，例如通过行星溶解器，二氧化硅团聚体均匀地分散在硅树脂中，并对橡胶性能提供有益的影响。这一点在有机硅黏度中很明显，该黏度随振实密度保持不变，表明在复合过程中团聚体完全解聚。此外，具有分散良好的致密Aerosil的LSR化合物也显示出与具有未致密填料的LSR相同的高机械性能。

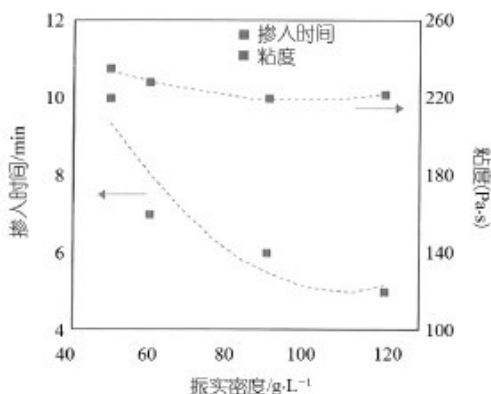


图6 填充有25%Aerosil 300的原位LSR (VS 10000, 赢创工业)的掺入时间和黏度作为二氧化硅振实密度的函数

致密化不仅提高了Aerosil在有机硅中的润湿性和掺入时间，而且减少了加工过程中的灰尘形成。这

对生产设施来说是一个重要的工作场所因素—卫生因素。必须注意的是，二氧化硅在硅橡胶中的分散强烈地取决于混合能量。在剪切力太低的情况下，二氧化硅没有很好地分散，使得大的团聚体团簇仍然可以存在于化合物中。由于团聚分散不良，二氧化硅和聚合物之间的相互作用较弱，导致黏度、触变性和机械性能低且不一致。

5 总结

Aerosil等合成无定形气相二氧化硅是所有类型硅橡胶的关键增强和流变填料，具有高纯度、低湿度、多种表面积和各种疏水性表面处理，可严格控制硅橡胶性能。

硅化合物的增稠、透光和增强作用随着二氧化硅填料表面积的增加而增加。Aerosil的致密化增加了其振实密度，并证明（减少）了复合过程中的掺入时间。硅烷对气相二氧化硅的表面处理将填料表面变成疏水表面，从而减少填料与聚合物的相互作用，从而实现更高的负载水平和更高的增强。

此外，疏水性表面防止吸水成为对湿气敏感的有机硅系统的重要考虑因素。Aerosil改性的广泛范围使配方师能够以有效和可预测的方式控制各种有机硅性能。

摘编自《Rubber World》No.6/2022

章羽

