

白炭黑偶联处理对硅橡胶性能影响研究

蒋颂波¹, 王云英¹, 孟江燕¹, 王运平²

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063;

2. 西安航空动力控制有限公司橡胶塑料分厂, 陕西 西安 710079)

[摘要] 采用不同偶联剂对 M-5 气相白炭黑进行了表面改性, 以增强白炭黑与硅橡胶的相容性。对处理前后的白炭黑进行了 FT-IR 分析, 对比分析了偶联剂的类型和用量对气相白炭黑表面性能的影响, 测试了室温硫化硅橡胶添加白炭黑后的力学性能。红外测试结果表明: 偶联剂分子接枝到了白炭黑表面。表面改性效果最好的是乙烯基三甲氧基硅烷(A171), 白炭黑用量 15% 时硅橡胶拉伸强度最大可达到 1.5MPa, 由其配制的胶粘剂对铝-硅橡胶板的粘接强度达到 1.3MPa。

[关键词] M-5 气相白炭黑; 室温硫化硅橡胶; 偶联剂; 乙烯基三甲氧基硅烷(A171)

[中图分类号] TQ33; TQ330.38

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0021-03

The Research of Silicone Rubber Reinforced by Fumed Silica which Modified by Silane Coupling Agent

JIANG Song-bo¹, WANG Yun-ying¹, MENG Jiang-yan¹, WANG Yun-ping²

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. Workshop of Rubber and Plastic, Xi'an Aircraft Power Control Corporation, Xi'an 710079, China)

[Abstract] M-5 fumed silica was surface modified by different silane coupling agent to enhance the compatibility of silicone rubber. The change of surface status about fumed silica before and after treatment was characterized by FT-IR. The kind and amount of silane coupling agent affect surface performance of fumed silica were compared and analysed, the mechanical properties of room temperature vulcanizable (RTV) silicone rubber filled by modified fumed silica was also tested. The FT-IR results show that silane coupling agent molecular is grafted on the surface of fumed silica, the best effect treatment of silane coupling agent is vinyltrimethoxysilane, the tensile strength of silicone rubber which blend 15% fumed silica is 1.5MPa, the adhesive strength reaches 1.3MPa.

[key words] M-5 fumed silica; Room temperature vulcanizable silicone rubber; Silane coupling agent; Vinyltrimethoxysilane

0 引言

室温硫化硅橡胶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, 因而在航空、宇航、电气电子、化工仪表、汽车、机械等工业以及医疗卫生、日常生活的各个领域得到了广泛的应用^[1]。但其力学性能较差, 限制了它的推广应用, 据资料报道^[1-5]: 通常采用加入表面改性后的白炭黑对其进行增强改性。

白炭黑的表面改性是利用一定的化学物质通过一定的工艺方法使白炭黑的表面羟基与化学物质发生反应, 降低表面羟基数量, 使产品由亲水变为疏水, 减少团聚, 增大其在聚合物中的分散性^[2-4]。常用的表面改性剂有氯硅烷类、硅烷偶联剂类、硅

氧烷类化合物、醇类等^[5]。偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂(A-151)改性纳米二氧化硅能够实现纳米二氧化硅表面改性, 并能改善纳米二氧化硅与硫化丁基胶相容性, 提高丁基胶的力学性能^[6]。H. Barthel^[7]用二甲基甲氧基硅烷改性纳米二氧化硅的表面, 其改性效果比三甲基甲氧基硅烷改性好, 研究表明气体吸附的数据揭露了微粒之间的相互作用是由聚合物在硅烷化时相互渗透作用形成的。Mathieu Etienne 等^[8]用氨基硅烷偶联剂(APS)改性纳米二氧化硅。把 APS 和纳米 SiO₂ 分散在甲苯中回流搅拌 2h, 然后高温固化 2h, 增加了接枝层的厚度, 提高了复合材料的交联度。

本试验采用偶联剂作为改性剂, 120# 溶剂油为溶剂, 主要研究不同的处理工艺对 M-5 气相白炭黑疏水性的影响及处理后气相白炭黑对室温硫化硅橡胶力学强度的影响。

1 试验

1.1 原材料

试验所用主要原材料见表 1。

[收稿日期] 2008-06-24

[基金项目] 江西省材料科学与工程研究中心课题(ZX200601004)

[作者简介] 蒋颂波(1983-), 男, 湖南浏阳人, 硕士, 主要从事胶粘剂及高分子材料改性方面的研究工作。

表1 试验原材料

Table 1 Experimental materials

名称	规格	产地
M-5 气相白炭黑	比表面积 200m ² /g	美国 Cabot 公司
γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KH560)	工业纯	南京裕德恒精细化工有限公司
γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH570)	工业纯	南京裕德恒精细化工有限公司
乙烯基三甲氧基硅烷(A171)	工业纯	南京裕德恒精细化工有限公司
120#溶剂油	工业纯	江西南昌天源化工产品有限责任公司
107#液体硅橡胶	黏度 5Pa·s	上海树脂厂
正硅酸乙酯	化学纯	上海树脂厂
二月桂酸二丁基锡	化学纯	上海树脂厂

1.2 偶联剂处理白炭黑

将偶联剂按一定比例加入到 120#溶剂油中,调节 pH 值 3~5,10min 后按一定比例加入气相白炭黑,然后将混合液倒入三口瓶。升温至 80℃,搅拌反应 3h 后出料,过滤烘干。

1.3 制作试样

气相白炭黑经硅烷偶联剂处理后,在高速搅拌机作用下加入到 107#液体硅橡胶中,得到补强的混合胶液。混合胶加入交联剂正硅酸乙酯、催化剂二月桂酸二丁基锡,室温下搅拌使其硫化,抽真空制作试样。

1.4 测试

表面处理前后的白炭黑 FT-IR 红外测试:日本岛津(Shimadzu)IRPrestige-21 红外光谱仪。

表面处理白炭黑的疏水性测定:白炭黑的疏水性用甲醇的滴定量来表示,即至 95% 以上的白炭黑沉入水中时甲醇滴定量即为甲醇用量。

粘接强度按 GB11211-89(硫化橡胶与金属粘合强度的测定拉伸法)测试。

拉伸强度按 GB528-82(硫化橡胶拉伸性能的测定)测试。

硬度按 GB13531-76(橡胶邵氏 A 型硬度试验方法)测试。

2 结果与讨论

2.1 红外测试结果

白炭黑表面处理前后的红外分析结果见图 1。

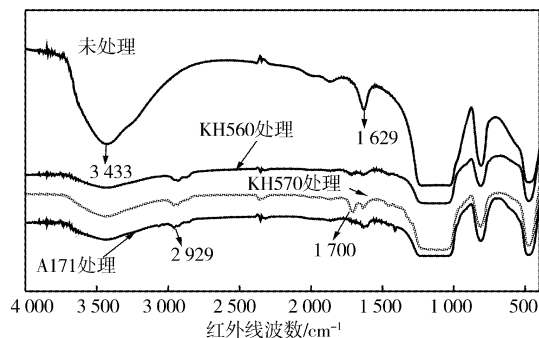


图1 白炭黑表面处理前后红外光谱图

Figure 1 FTIR spectra of silica before and after modification

红外吸收峰波数及对应的基团如表 2 所示。

表2 红外吸收峰波数及对应的基团

Table 2 Infrared absorption wave number and the corresponding group

红外吸收峰波数/cm ⁻¹	对应基团
3 433, 1 629	—OH
2 929	—CH ₂ —
1 700	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$
1 645	R—CH=CH ₂

对比图 1 的白炭黑表面处理前后的红外线图及表 2 就能看出,偶联剂处理后的白炭黑都显示有亚甲基基团特征峰(—CH₂—,吸收峰位为 2 929cm⁻¹),羟基峰(—OH,吸收峰位为 3 433 cm⁻¹、1 629 cm⁻¹)明显减弱,说明偶联剂表面处理改性的效果较好。KH570 处理后的白炭黑有羰基特征峰($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$),

吸收峰位为 1 700cm⁻¹,证明 KH570 已接枝到白炭黑表面。A171 处理后的白炭黑有双键特征峰(R—CH=CH₂,吸收峰位为 1 645 cm⁻¹),说明 A171 也接枝到了白炭黑表面。KH560 处理的白炭黑的环氧特征峰不是很明显,说明 KH560 接枝到白炭黑上的量很少,改性效果不佳,这可能与 KH560 的水解活性不高以及其对填料的包覆面积低有关。

2.2 偶联剂类型和用量对白炭黑疏水性的影响

不同偶联剂处理后白炭黑的疏水性测试结果见表 3。

表3 白炭黑疏水性

Table 3 Hydrophobic rate of silica

偶联剂类型	甲醇耗量/mL
未表面处理	0
15% KH560 表面处理	1.6
15% KH570 表面处理	5.2
15% A171 表面处理	7.1

由表 3 可知:未表面处理的白炭黑加入到水中就可直接与 water 相溶,说明白炭黑亲水。处理后的白炭黑均需滴入甲醇才能溶解,这说明经过表面处理的白炭黑表面显示更强的非极性,白炭黑表面接枝上了有机基团,呈疏水状态,同样用量的处理剂,乙烯基三甲氧基硅烷(A171)效果最好, γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH570)效果次之, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KH560)效果最差,这应该是与硅烷偶联剂的性能有关,A171 对填料的可润湿面积最大,达到 526m²/g,它更容易吸附到白炭黑表面,与白炭黑表面的羟基反应,接枝改性效果好。疏水性测试结果与红外分析结果吻合。

采用 A171 为处理剂,研究不同用量 A171 对白炭黑疏水性的影响,结果如图 2。

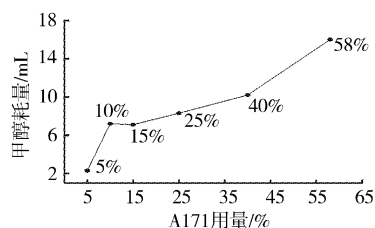


图2 白炭黑疏水率结果

Figure 2 Hydrophobic rate of silica

由图 2 可知:随着偶联剂 A171 用量的增加,甲醇耗量迅速增大,气相白炭黑的疏水性变强。在 A171 用量达到 10% 以后,气相白炭黑的疏水性随偶联剂 A171 用量增加而变强的趋势在减缓。A171 用量达到 25% 后,疏水性增强。其后随着偶联剂 A171 用量的增大,甲醇耗量呈增多趋势。

表 4 硅橡胶力学性能

Table 4 The mechanical properties of room temperature vulcanizable (RTV) silicone rubber

处理方式	白炭黑加入量(与 107 胶质量比)	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	邵尔 A 硬度/(°)	铝-硅橡胶板粘接强度/MPa
未加白炭黑	0	0.2	10	42	0.3
未处理白炭黑	5%	0.4	31	55	0.5
15% KH560 处理白炭黑	5%	0.5	39	56	0.7
	10%	0.78	56	59	0.9
	15%	1.3	85	63	1.1
15% KH570 处理白炭黑	5%	0.45	35	58	0.8
	10%	0.65	46	61	1.0
	15%	1.37	76	66	1.2
15% A171 处理白炭黑	5%	0.57	51	57	0.7
	10%	0.9	54	62	1.1
	15%	1.5	108	63	1.3

由表 4 可知,加入白炭黑后,硅橡胶力学强度明显提高。加入表面处理后的白炭黑的室温硫化硅橡胶的拉伸强度、扯断伸长率、硬度等力学性能均有较大幅度提高。拉伸强度和扯断伸长率随处理后的白炭黑的加入量增加而增大,说明偶联剂处理后白炭黑的补强效果好。其中加入 A171 处理后的白炭黑的室温硫化硅橡胶的力学性能最好,这与前述的疏水性能的结果比较吻合,说明 A171 处理后的白炭黑与液体硅橡胶 107 胶的相容性最好。加入 15% A171 处理的白炭黑用量 15% 的 RTV 硅橡胶硫化后拉伸强度最大能达到 1.5MPa,由其配制的胶粘剂对金属与硅橡胶板的粘接强度达到 1.3MPa。

当白炭黑加入量为 15% 时,探讨白炭黑处理剂(A171)用量对硅橡胶拉伸性能的影响,结果如图 3。

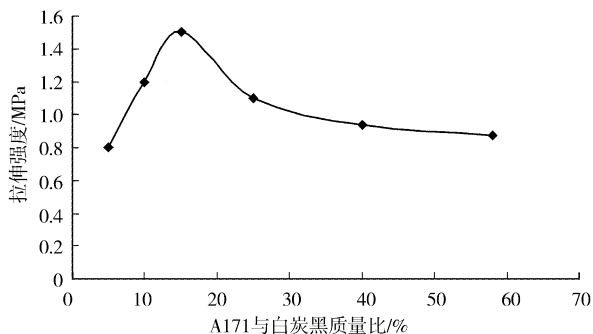


图 3 白炭黑处理剂(A171)用量与硅橡胶的拉伸强度的关系图

Figure 3 The relationship about the tensile strength of silicone rubber and the amount of silica treatment agent (A171)

由图 3 可见:随偶联剂 A171 处理白炭黑用量增加,拉伸强度先升后降。当 A171 用量小于 15% 时,硅橡胶拉伸强度随偶

2.3 偶联剂类型和用量对硅橡胶力学性能的影响

本试验采用了不同类型的偶联剂处理白炭黑,以及通过改变偶联剂的用量对白炭黑进行处理,处理后作为增强填料制备了室温硫化硅橡胶,硅橡胶的力学性能测试结果见表 4。

联剂用量的增加而增大,原因是随偶联剂用量增大,接枝到白炭黑表面羟基的偶联剂越多,处理后的白炭黑与液体硅橡胶 107 胶的相容性变好,补强效果越明显。当 A171 用量大于 20% 后,硅橡胶拉伸强度逐渐减低,这可能是由于偶联剂的用量越多,白炭黑表面的羟基与偶联剂分子反应的越多,与聚硅氧烷分子形成氢键的白炭黑表面羟基数减少,从而使得分子间化学键键合力减小,拉伸强度随之降低。A171 用量为白炭黑质量 15% 时,硅橡胶拉伸强度最大达到 1.5MPa。

3 结 论

- 1) 红外测试结果表明,偶联剂处理白炭黑都能使白炭黑表面接枝上偶联剂基团。疏水率测试结果表明,A171 处理白炭黑效果最好。
- 2) 随着处理后的白炭黑加入量的增大,硅橡胶的力学性能均有所提高,由其配制的胶粘剂对金属与硅橡胶的粘接性能也有所提高。
- 3) 随着处理白炭黑的偶联剂 A171 用量的增大,其拉伸强度先升后降,A171 用量为白炭黑质量 15% 时,拉伸强度最大可达到 1.5MPa,由其配制的胶粘剂对铝-硅橡胶板的粘接强度达到 1.3MPa。

[参 考 文 献]

- [1] 段先健,吴利民. 气相法白炭黑在硅橡胶中的应用[J]. 有机硅氟资讯,2005,43(7): 39-41
- [2] 于欣伟,陈晓. 白炭黑的表面改性技术[J]. 广州大学学报(自然科学版),2002,1(6):12-16

(下转第 70 页)

的原子数分数分布检测结果。

表2 柠檬酸化学钝化后试样主要金属元素的原子数分数

Table 2 The composition of stainless steel after citric acid passivation

元素	基体中原子数分数/%	表面的原子数分数/%
Fe	72.37	44.90
Ni	8.47	0
Cr	19.16	55.10

图5、图6、图7分别是对柠檬酸化学钝化后的不锈钢试样采集的Fe2p、Cr2p、O1s高分辨能谱图。曲线5为原始曲线,曲线1、曲线2、曲线3是通过计算机软件分解出的曲线,曲线4为曲线1、曲线2、曲线3的拟合线。图5中,曲线1、曲线2、曲线3的峰值所对应的结合能值分别为706.91、709.87、712.59eV。图6中,曲线1、曲线2、曲线3的峰值所对应的结合能分别为574.11、576.49、578.65eV。图7中,曲线1、曲线2、曲线3的峰值所对应的结合能分别为529.87、531.48、533.05eV。

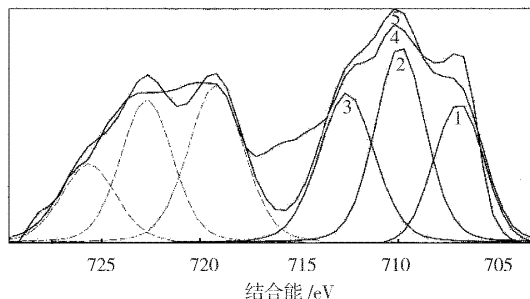


图5 不锈钢柠檬酸化学钝化试样Fe2p的XPS谱
Figure 5 Fe2p XPS peak of stainless steel after citric acid chemical passivation

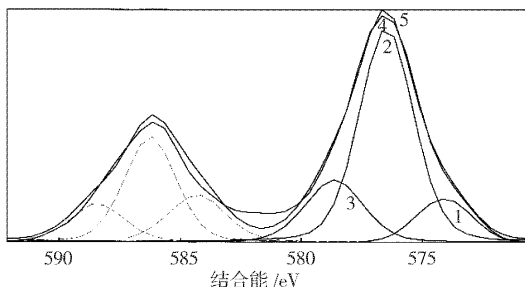


图6 不锈钢柠檬酸化学钝化试样Cr2p的XPS谱
Figure 6 Cr2p XPS peak of stainless steel after citric acid chemical passivation

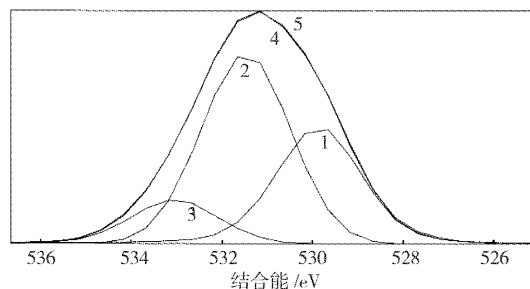


图7 不锈钢柠檬酸化学钝化试样O1s的XPS谱
Figure 7 O1s peak XPS of stainless steel after citric acid chemical passivation

对表2、图5、图6及图7进行综合分析,可得出以下结果:

不锈钢柠檬酸化学钝化产生的钝化膜主要由金属氧化物组成,含有少量的金属单质;Fe的氧化物和Cr的氧化物在表面钝化膜中占的比例相当;Fe元素主要以FeO或Fe₃O₄存在,还有部分以Fe₂O₃、FeOOH等形式存在;Cr元素主要以Cr₂O₃存在于表面膜中,还有部分以CrO₃、CrO₂、CrOOH、Cr(OH)₃等形式存在。

3 结论

1) 柠檬酸化学钝化工艺主要考虑了柠檬酸质量分数、钝化温度、钝化时间以及后处理时间对钝化效果的影响,结果表明,较优的钝化工艺为:柠檬酸质量分数4%、温度65℃、钝化时间15min,不锈钢试样的点蚀电位能达到1 095mV。

2) 由浸泡试验可以看出,经过钝化后的不锈钢试样耐腐蚀性明显优于未经处理的试样,进一步验证了通过测量阳极极化曲线所得到的结论。

3) 钝化后不锈钢试样的表面膜由金属氧化物、金属氢氧化物以及少量的金属单质和结晶水组成。金属Cr元素主要以Cr₂O₃的形式存在,同时还存在于CrO₃、CrO₂、CrOOH、Cr(OH)₃等结构中;金属Fe元素主要以Fe₃O₄的形式存在,同时还存在于FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、FeOOH等结构中。

[参考文献]

- [1] 汪轩义,吴荫顺,张琳,等. 不锈钢钝化膜研究进展[J]. 材料导报, 1999,13(3):13-14
- [2] 陈天玉. 不锈钢表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 198-237
- [3] Zhang Junxi, Yuan Jun, Qiao Yinan, et al. The corrosion and passivation of SS304 stainless steel under square wave electric field [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 79(3): 43-48
- [4] 任东. 奥氏体和马氏体不锈钢的钝化[J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(1): 56-57
- [5] 马李洋,丁毅,马立群,等. 316L不锈钢柠檬酸钝化工艺及其耐点蚀性能研究[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 39-41
- [6] 于元春,李宁,胡会利,等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 6-9

(上接第23页)

- [3] 王小燕,姚素微,张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(10): 42-45
- [4] 朱捷,葛奉娟. 超细二氧化硅的制备与改性[J]. 南阳师范学院学报(自然科学版), 2004, 3(12): 51-54
- [5] 郑丽华,刘钦甫,程宏飞. 白炭黑表面改性研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008, 61(1): 12-15
- [6] 欧阳兆辉. 纳米二氧化硅的改性及其在丁基橡胶中应用研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2005. 16-49
- [7] Barthel H. Surface interactions of dimethylsiloxy group-modified fumed silica[J]. Hysicochemical and Engineering Aspect, 1995, 101: 217-226
- [8] Mathieu Etienne, Alain Walcarius. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium[J]. Talanta, 2003, 59: 1 173-1 188