

# 硅溶胶改性及其对水性硅橡胶涂料的补强作用

高超, 曾一兵, 吴晓峰, 范海波, 赵璐露

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**摘要:** **目的** 改善硅溶胶的储存稳定性, 提高水性硅橡胶涂料的强度。**方法** 将硅烷偶联剂 KH-560 缓慢加入硅溶胶中, 60 °C 下缓慢搅拌, 使其建立化学键。通过体系 pH 值及宏观形态变化对其改性机理进行分析, 并对改性前后的形貌、尺寸、热稳定性、Zeta 电位和冻融稳定性等进行表征。将改性硅溶胶和耐热纤维加入自制的硅橡胶乳液中, 制备水性硅橡胶涂料, 对固化后涂层的拉伸强度、断裂伸长率、拉剪强度及拉开强度进行测试, 考察改性硅溶胶的补强作用。**结果** KH-560 的甲氧基与硅溶胶粒子表面的 silica-O<sup>-</sup> 或 silica-OH 反应, 建立新的 Si—O—Si 键, 增大了硅溶胶粒子的空间排斥力, 双电层效应减弱。改性硅溶胶经历 5 次冻结—融化循环仍能很快恢复胶体状态, 且粒子形貌、尺寸及分布没有明显差异。以改性硅溶胶为补强填料, 水性硅橡胶涂层的力学强度随硅溶胶添加量的增大而逐渐增强。添加 30% 硅溶胶时, 涂层的拉伸强度为 3.03 MPa, 断裂伸长率为 37.1%, 拉剪强度为 1.68 MPa, 拉开强度为 1.85 MPa。**结论** 硅烷偶联剂 KH-560 可以有效改善硅溶胶的储存稳定性, 改性硅溶胶对水性硅橡胶涂料有很好的补强作用。

**关键词:** KH-560; 改性硅溶胶; 空间排斥力; 储存稳定性; 水性硅橡胶涂料; 力学性能

**中图分类号:** TQ63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0148-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.022

## Modification of Silica Sols and Its Reinforcing Effects on Water-based Silicone Rubber Coatings

GAO Chao, ZENG Yi-bing, WU Xiao-feng, FAN Hai-bo, ZHAO Lu-lu

(Aerospace Research Institute of Materials & Technology, Beijing 100076, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the storage stability of silica sols and enhance the mechanical properties of water-based silicone rubber coatings. Silane coupling agent, KH-560, was added into silica sols and stirred gently at 60 °C to establish chemical bonds. The modification mechanism was analyzed by the change of the pH value and macroscopic morphology. The morphology, size, thermal stability, Zeta potential and freeze-thaw stability were before and after modification were characterized. The modified silica sols and heat-resistant fibers were blended with the self-made silicone emulsions to prepare the water-based silicone coatings. The tensile strength, elongation at break, shear strength and pull strength of the cured coatings were tested to detect the reinforcing effects of silica sols. The methoxy group of KH-560 reacted with silica-O<sup>-</sup> or silica-OH on the surface of silica sol particles to establish new Si—O—Si bonds. The volume exclusion effect of silica sol particles was increased and the double layer effect was weakened. The modified silica sols restored the colloidal state quickly through 5 freeze-thaw cycles. The morphology, size and distribution of particles did not change significantly. With the modified silica sols as reinforcing

收稿日期: 2017-12-06; 修订日期: 2018-02-01

Received: 2017-12-06; Revised: 2018-02-01

作者简介: 高超 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水性硅橡胶涂层。

**Biography:** GAO Chao (1993—), Female, Master candidate, Research focus: water-based silicone rubber coatings.

通讯作者: 曾一兵 (1964—), 男, 硕士, 研究员, 主要研究方向为功能涂层。

**Corresponding author:** ZENG Yi-bing (1964—), Male, Master, Researcher, Research focus: functional coatings.

ing filler, the mechanical strength of water-based silicone coatings increased as the addition amount of silica sols improved. When 30% silica sol was added, the tensile strength, elongation at break, shear strength, and pull strength of the coatings were 3.03 MPa, 37.1%, 1.68 MPa, 1.85 MPa, respectively. Silane coupling agent KH-560 can effectively improve the storage stability of the silica sols. The modified silica sols have a good reinforcing effect on water-based silicone coatings.

**KEY WORDS:** KH-560; modified silica sols; volume exclusion effect; storage stability; water-based silicone coatings; mechanical properties

硅橡胶是分子量高的线型聚硅氧烷, 柔韧性好, 耐热性能突出, 广泛用作涂料的基础聚合物<sup>[1-2]</sup>, 但其本身力学强度较差, 一般需经补强填料补强后方可应用<sup>[3]</sup>。随着人们环保意识的增强, 水性硅橡胶涂料成为发展趋势。白炭黑常用作液体硅橡胶的补强填料, 但与水系相容性不好, 在水性硅橡胶涂料体系中无法起到很好的补强作用。硅溶胶是以水分散液形式存在的二氧化硅胶体, 表面存在大量羟基基团, 与水系相容性好, 且二氧化硅粒子表面的硅羟基能够与硅橡胶形成氢键作用, 从而起到很好的补强效果<sup>[4-5]</sup>。

由于硅溶胶需要靠电荷或其他稳定剂来辅助分散, 是一种热力学不稳定体系, 在储存过程中很容易因环境条件变化而发生溶胶向凝胶的转变, 出现凝胶化、絮凝或结块等问题, 即使是在室温下, 高纯度硅溶胶也很容易自动聚结, 产生凝聚。而低温状态下, 硅溶胶会发生不可逆转的析出, 从而失效。为改善其稳定性及其与其他组分的分散均匀性, 通常需对其进行表面改性<sup>[6]</sup>, 通过各种不同的有机官能团与二氧化硅粒子表面建立共价键, 使其具有特殊的表面活性和空间稳定性<sup>[7-11]</sup>。最常用的表面改性剂为硅烷偶联剂, 分子结构一般为  $R'-Si-(OR)_3$ ,  $R'$  基团亲有机, 可以是乙烯基、烷基氨基、烷基环氧基等, 能够加强与硅橡胶的亲合力;  $OR$  基团可以是烷氧基、乙酰氧基等, 能够水解并与二氧化硅表面的硅羟基发生反应<sup>[12]</sup>。

本文以 KH-560 ( $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷) 为表面改性剂, 对碱性硅溶胶进行改性, 分析 KH-560 改性硅溶胶的反应机理, 并对改性硅溶胶的形貌、尺寸、Zeta 电位、储存稳定性等进行研究。以改性硅溶胶为补强填料, 制备水性硅橡胶涂层, 研究 KH-560 浓度及改性硅溶胶添加量对涂层力学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

硅溶胶购于深圳傲新源科技有限公司, 固含量为 30%, 粒径 12 nm 左右,  $Na^+$  稳定。KH-560、正硅酸

乙酯均购于国药集团化学试剂北京有限公司, 化学纯。硅橡胶乳液及去离子水, 自制。芳纶纤维购于上海津柏实业有限公司, 长度 1 mm 左右。二月桂酸二丁基锡购于天津市化学试剂一厂。

### 1.2 制备工艺

将一定量的 KH-560 缓慢滴加至盛有硅溶胶的三口烧瓶中, 通冷却水的情况下在 60 °C 缓慢搅拌 2 h, 制备 KH-560 改性硅溶胶。将一定比例的硅溶胶和纤维加入自制的硅橡胶乳液中, 选取适当的工艺进行分散, 使其混合均匀, 制备水性硅橡胶涂料。添加适当比例的固化剂后, 将其倒入聚四氟乙烯的模具中固化, 制备水性硅橡胶涂层。

### 1.3 测试方法

硅溶胶改性过程的 pH 值由 pH 计进行测定。改性硅溶胶的形貌由场发射透射电子显微镜观察, 加速电压为 200 kV。热稳定性用热重分析表征, 氮气气氛, 升温速率 10 °C/min。Zeta 电位用 Zeta 电位仪测定。冻融稳定性用冻结-融化循环次数进行评价。拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040.2—2006 测试。拉剪强度按 Q/Dq 139—94 测试。拉开强度按 GB/T 5210—2006 测试。

## 2 结果

### 2.1 KH-560 改性硅溶胶的合成

#### 2.1.1 KH-560 改性硅溶胶的反应机理

硅溶胶是以水分散液形式存在的二氧化硅胶体, 最内层为  $SiO_2$  胶核, 结构为硅氧键 ( $Si-O-Si$  键), 表面层由许多硅羟基 ( $-SiOH$ ) 所覆盖, 其中, 硅羟基的 H 可能会发生电离, 形成  $-SiO^-$  和  $H^+$ , 这些离子紧密地吸附在二氧化硅胶核表面。硅溶胶粒子的表面状态如图 1。

KH-560 的结构如图 2 所示, 能够与硅溶胶中二氧化硅粒子表面基团发生化学反应建立化学键的是三个反应活性高的甲氧基。

KH-560 改性硅溶胶过程中, pH 值的变化能够反映 KH-560 与二氧化硅粒子表面基团反应形成共价键

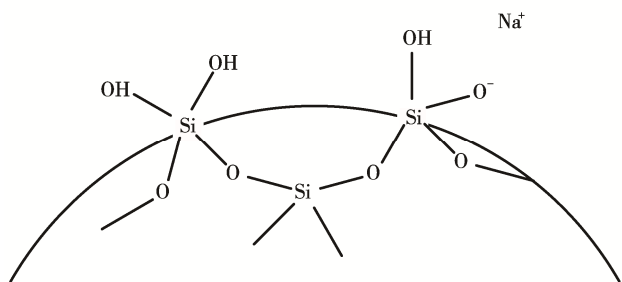


图1 硅溶胶粒子表面状态

Fig.1 Surface condition of silica sol particles

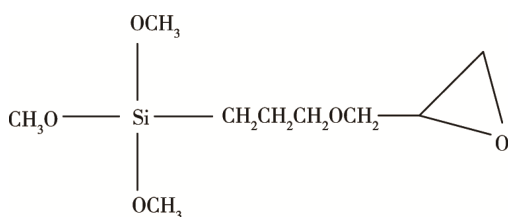


图2 KH-560 结构

Fig.2 Chemical structure of KH-560

的过程。KH-560 浓度（占硅溶胶中二氧化硅粒子的质量百分比，后同）3%时，pH 值的变化如图 3 所示。

从图 3 可以看出，反应体系的 pH 值在 20 min 内急剧上升，20~30 min 缓慢上升，30 min 后则不再有明显升高，保持在稳定状态。由此可以推断，KH-560 加入硅溶胶后，迅速发生水解反应<sup>[14]</sup>，甲氧基变为羟基。然后，KH-560 的硅羟基与二氧化硅粒子表面硅醇基团之间的反应分两步进行：首先是水解的 KH-560 与 O<sup>-</sup>-silica 反应，生成 OH<sup>-</sup>，导致 pH 值不断升高；然后是水解的 KH-560 与 HO-silica 发生脱水

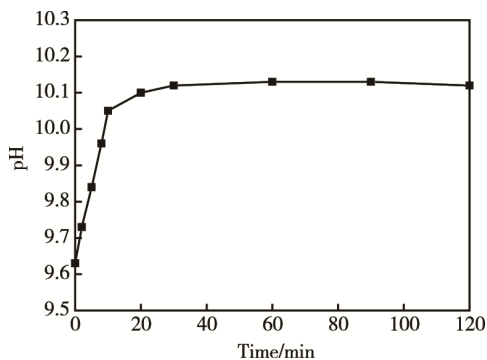


图3 KH-560 改性硅溶胶的 pH 变化曲线

Fig.3 pH curve of KH-560 modified silica sols

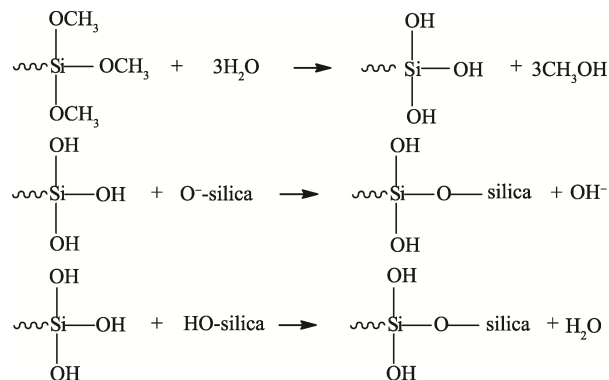


图4 反应机理

Fig.4 Reaction mechanism

反应，反应体系的 pH 不发生明显改变（图 4）。

### 2.1.2 KH-560 添加量对改性硅溶胶的影响

图 5 为不同浓度 KH-560 改性硅溶胶的照片，可以看出，随着 KH-560 浓度的增加，硅溶胶逐渐变混浊。

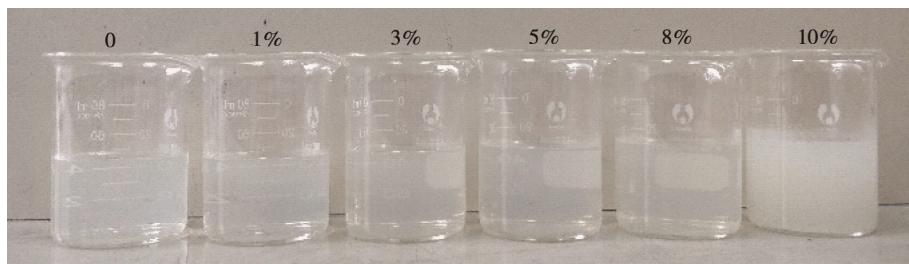


图5 不同浓度 KH-560 改性硅溶胶

Fig.5 Modified silica sols with KH-560 in different concentration

原始硅溶胶中二氧化硅粒子的平均粒径约为 15 nm，其比表面积约为 181 m<sup>2</sup>/g，其单位表面羟基数  $N$  按式（1）推算<sup>[14]</sup>，为 7.5 个。

$$N = b/s = \frac{24.6d^2 - 17.6d + 4.18}{\pi d^2} = 7.5 \quad (1)$$

式中： $d$  为平均粒径（nm）。

KH-560 浓度为 1% 时，水解得到的硅羟基数是二氧化硅粒子表面硅羟基数的 40 倍，KH-560 浓度的增加，水解得到的硅羟基数目随之增加。KH-560 水解得到的硅羟基数相对二氧化硅粒子表面的硅羟基过

量，除了这二者发生反应，将 KH-560 以 Si—O—Si 键连接在二氧化硅粒子表面，KH-560 还会发生自缩合反应，形成硅氧烷的低聚物（图 6）。

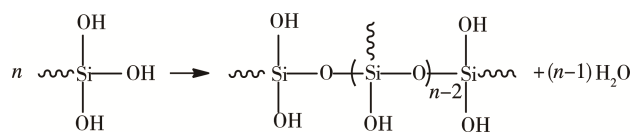


图6 KH-560 自缩合反应

Fig.6 Self-condensation reaction of KH-560

2.2 KH-560 改性硅溶胶的表征

2.2.1 KH-560 改性硅溶胶的形貌与尺寸

透射电子显微镜可以直观地观察二氧化硅粒子的形貌、大小及分布情况，硅溶胶改性前后的 TEM

照片如图 7 所示。其中，图 7a 为原始硅溶胶，呈规则的球形，尺寸在 10~20 nm 之间；b—d 分别为 3%、5%、8%KH-560 改性的硅溶胶，仍然为规则的球形，且尺寸没有明显增长，仍在 10~20 nm 之间。

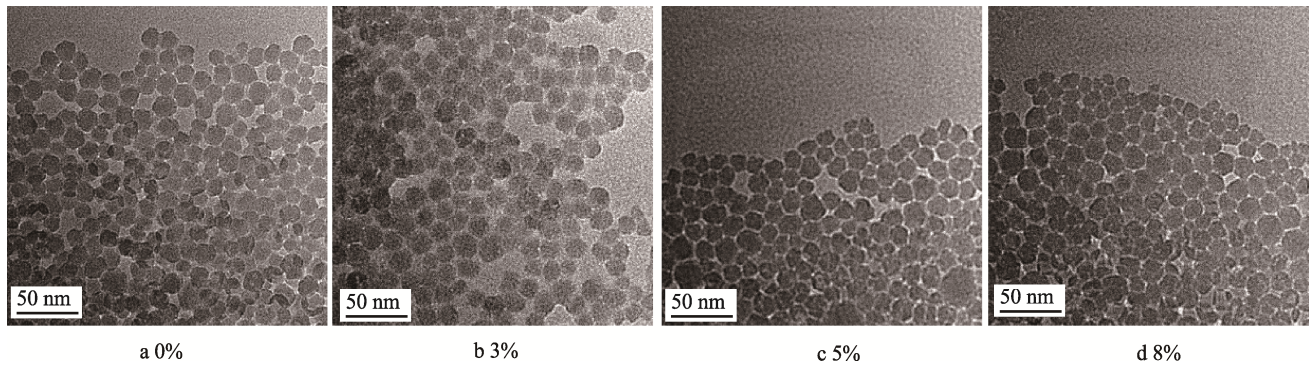


图 7 不同浓度 KH-560 改性硅溶胶 TEM 照片  
Fig.7 TEM images of the modified silica sols with KH-560 at (a) 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 8 wt%

2.2.2 KH-560 改性硅溶胶的热稳定性

改性硅溶胶的热稳定性由热重分析法来表征，图 8 是硅溶胶改性前后的热失重曲线，测试样品用相对分子质量为 3000 的透析袋透析 12 h，每 1 h 换水 1 次。从图 8 可以看出，随着温度的升高，原始硅溶胶的质量逐渐减小，主要是吸附水的脱除以及二氧化硅粒子表面羟基的脱水。改性硅溶胶的质量损失在室温~200 ℃之间与原始硅溶胶差别不大，200 ℃以后，与二氧化硅粒子以化学键相连的 KH-560 的有机部分开始分解，随着 KH-560 浓度的增大，硅溶胶的失重也逐渐增大。

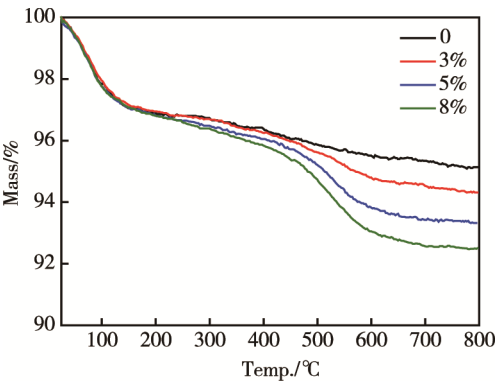


图 8 原始硅溶胶及不同浓度 KH-560 改性硅溶胶 TG 曲线  
Fig.8 TG curve of the modified silica sols

2.2.3 KH-560 改性硅溶胶的 Zeta 电位及储存稳定性

硅溶胶是以水分散液形式存在的二氧化硅胶体，分子式可表示为  $m\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，以  $\text{Na}^+$  稳定的碱性硅溶胶的胶团结构模型如图 9<sup>[15]</sup>。

二氧化硅粒子的扩散双电层结构示意图 10，对原始硅溶胶而言，粒子在分散介质中运动的剪切面上的

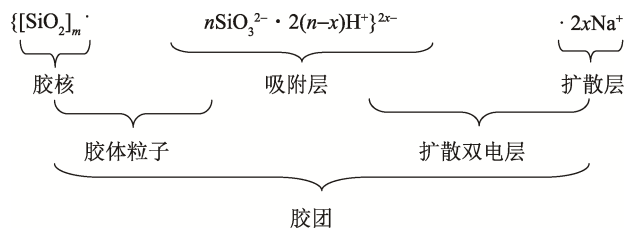


图 9 硅溶胶胶团结构模型  
Fig.9 Structure model of silica sol micelle

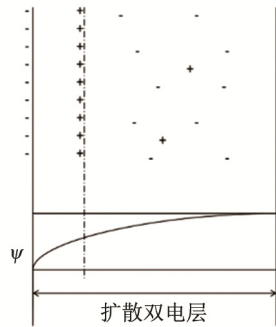


图 10 扩散双电层示意图  
Fig.10 Diagram of the diffused double-layer

电位（即 Zeta 电位），是硅溶胶能够稳定分散的原因。

硅溶胶改性前后的 Zeta 电位如表 1 所示，从表 1 可以看出，随着 KH-560 浓度的增大，硅溶胶的 Zeta 电位绝对值逐渐减小。这是因为 KH-560 对硅溶胶的改性使二氧化硅粒子吸附层的电荷减少，从而导致扩散双电层电荷减少，Zeta 电位随之减小。

另外，原始硅溶胶在 5 ℃及以下环境储存或运输时，会发生不可逆的粒子析出，严重制约硅溶胶的使用及运输。KH-560 改性硅溶胶在经过 5 次冻结-融化循环后仍能恢复到胶体状态，且其形貌和尺寸不发生明显改变（见图 11），仍为规则的球形，粒径为 10~20 nm。



表 1 硅溶胶 Zeta 电位  
Tab.1 The Zeta potential of silica sols

| 样品 | KH-560 浓度/% | Zeta 电位/mV |
|----|-------------|------------|
| 1  | 0           | -60.67     |
| 2  | 3           | -54.37     |
| 3  | 5           | -48.50     |
| 4  | 8           | -41.43     |

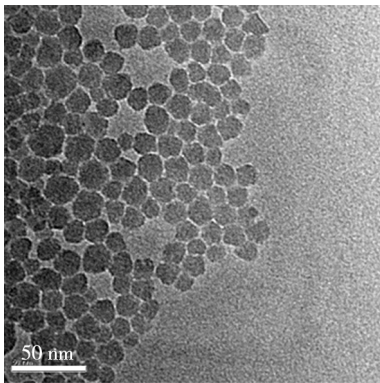


图 11 改性硅溶胶 5 次冻融循环后 TEM 照片  
Fig.11 TEM image of the modified silica sols through 5 freeze-thaw cycles

这是因为 KH-560 与二氧化硅粒子建立化学键，使二氧化硅粒子表面被 KH-560 包覆，增大了硅溶胶粒子的空间排斥力，这种空间排斥力对温度和介质不敏感，可以有效减弱粒子的碰撞。所以虽然改性后的硅溶胶 Zeta 电位有所下降，但其稳定性反而更好。

### 2.3 水性硅橡胶涂层

#### 2.3.1 KH-560 浓度对涂层性能的影响

硅溶胶通常在水性硅橡胶涂层中起补强作用，硅烷偶联剂 KH-560 对硅溶胶进行改性又在体系中引入了环氧基团。表 2 为不同 KH-560 浓度时涂层的拉伸强度、断裂伸长率、拉剪强度和拉开强度指标，其中，硅溶胶添加量为 20%，纤维添加量为 5%。从表 2 可以看出，以改性硅溶胶作为补强填料的涂层与原始硅溶胶补强的涂层相比，拉伸强度、拉剪强度和拉开强度均有所提升，KH-560 为 8%时，拉伸强度提高到 2.37 MPa，断裂伸长率减小到 35.7%；KH-560 为 5%

表 2 不同 KH-560 浓度时涂层力学性能  
Tab.2 Mechanical properties of the coatings with KH-560 in different concentrations

| 样品 | KH-560/% | 拉伸强度 /MPa | 断裂伸长率/% | 拉剪强度 /MPa | 拉开强度 /MPa |
|----|----------|-----------|---------|-----------|-----------|
| 1  | 0        | 2.16      | 41.8    | 1.22      | 1.31      |
| 2  | 3        | 2.32      | 38.3    | 1.29      | 1.33      |
| 3  | 5        | 2.34      | 37.9    | 1.51      | 1.38      |
| 4  | 8        | 2.37      | 35.7    | 1.48      | 1.36      |

时，拉剪强度提高到 1.51 MPa。KH-560 作为表面改性剂，不仅加强了硅溶胶和硅橡胶之间的相互作用，还增加了体系的交联密度，从而使涂层的力学性能得到提升。

#### 2.3.2 硅溶胶添加量对涂层性能的影响

表 3 为不同硅溶胶添加量时涂层的拉伸强度、断裂伸长率、拉剪强度和拉开强度指标，其中，KH-560 改性时的浓度为 5%，纤维添加量为 5%。从表 3 可以看出，随着硅溶胶添加量的增大，涂层的拉伸强度、拉剪强度、拉开强度均逐渐增大，其中，改性硅溶胶添加量为 30%时，涂层的拉伸强度提高到 3.03 MPa，拉剪强度提高到 1.68 MPa，拉开强度提高到 1.85 MPa。这说明随着硅溶胶的不断增多，硅橡胶涂层的网络结构逐渐形成、发展。补强网络开始形成时，网络密度小，强度低，但断裂伸长率高；随着补强网络的发展，网络密度增大，强度逐渐升高，但在网络的束缚下，形变能力得到一定的抑制，断裂伸长率逐渐减小。

表 3 不同硅溶胶添加量时涂层力学性能  
Tab.3 Mechanical properties of the coatings with different addition amount of silica sols

| 样品 | 硅溶胶添加量/wt% | 拉伸强度 /MPa | 断裂伸长率/% | 拉剪强度 /MPa | 拉开强度 /MPa |
|----|------------|-----------|---------|-----------|-----------|
| 1  | 0          | 0.635     | 75.5    | 0.850     | 0.459     |
| 2  | 10         | 0.888     | 47.6    | 1.16      | 0.755     |
| 3  | 20         | 2.34      | 37.9    | 1.51      | 1.38      |
| 4  | 30         | 3.03      | 37.1    | 1.68      | 1.85      |

### 3 结论

1) 采用硅烷偶联剂 KH-560 对硅溶胶表面进行了化学改性，水解后的 KH-560 先与硅溶胶表面的 O<sup>-</sup>-silica 反应，再与 HO-silica 发生脱水反应。热失重分析和 Zeta 电位测试结果表明，KH-560 与硅溶胶粒子表面以化学键相连，而非物理共混。硅溶胶改性后的储存稳定性较改性前有明显提升，经历 5 次冻结-融化循环仍能很快恢复胶体状态。

2) 以甲基硅橡胶乳液为基体，改性硅溶胶为补强填料，制备了水性硅橡胶涂料，对其固化后涂层的力学性能进行了表征。随着 KH-560 浓度的增加，硅溶胶与甲基硅橡胶之间的相互作用增强，涂层的力学性能提升；随着改性硅溶胶添加量的增大，水性硅橡胶涂层的交联密度增大，力学强度升高。

#### 参考文献：

[1] 冯圣玉，张洁，李美江，等. 有机硅高分子及其应用

- [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- FENG Sheng-yu, ZHANG Jie, LI Mei-jiang, et al. Silicone Polymer and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [2] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- LI Guang-liang. Silicone Polymer Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [3] PAUL D R, MARK J E. Fillers for Polysiloxane Elastomers[J]. Progress in Polymer Science, 2010(35): 893-901.
- [4] 殷馨, 戴媛静. 硅溶胶的性质、制法及应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(6): 27-32.
- YIN Xin, DAI Yuan-jing. Characteristics, Manufacture and Application of Silica Sol[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2005, 3(6): 27-32.
- [5] SERBESCU A, SAALWACHTER K. Particle-induced Network Formation in Linear PDMS Filled with Silica[J]. Polymer, 2009, 50(23): 5434-5442.
- [6] 黄月文, 刘伟区, 任昕. 水性纳米硅溶胶的表面改性及其应用研究[J]. 广州化学, 2009, 34(1): 14-21.
- HUANG Yue-wen, LIU Wei-qu, REN Xin. Surface Modification and Application of Water-based Nano Silica Sol[J]. Guangzhou Chemistry, 2009, 34(1): 14-21.
- [7] KLINT A. Amphiphilic Surface Modification of Colloidal Silica Sols[D]. Sweden: Chalmers University of Technology, 2011.
- [8] LEE C H, PARK S H, CHUNG W, et al. Preparation and Characterization of Surface Modified Silica Nanoparticles with Organo-silane Compounds[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 36: 318-322.
- [9] HE W, WU D, LI J, et al. Surface Modification of Colloidal Silica Nanoparticles: Controlling the Size and Grafting Process[J]. Bulletin of The Korean Chemical Society, 2013, 34(9): 2747-2752.
- [10] RAHMAN I A, PADAVETTAN V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-polymer Nanocomposites—A Review[J]. Journal of Nanomaterials, 2012, 569: 354.
- [11] KANG H U, PARK J K, KIM S H, et al. Material and Rheological Properties of (Glycidioxypropyl) Trimethoxysilane Modified Colloidal Silica Coatings[J]. Korea-australia Rheology Journal, 2004, 16(4): 175-182.
- [12] 何敏婷. 偶联剂在涂料及复合材料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2000(2): 32-34.
- HE Min-ting. Application of Coupling Agents in Coatings and Composites[J]. Modern Paint & Finishing, 2000(2): 32-34.
- [13] 王金晞, 刘海澄, 陈荣三. 用  $^{29}\text{Si}$ -NMR 谱测定硅溶胶胶粒表面硅羟基数[J]. 化学通报, 1986(1): 33-34.
- WANG Jin-xi, LIU Hai-cheng, CHEN Rong-san. The Number of Silanols on the Surface of Colloidal Silica Particles Measured by  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spectroscopy[J]. Chemistry Bulletin, 1986(1): 33-34.
- [14] GREENWOOD P, GEVERT B. Aqueous Silane Modified Silica Sols: Theory and Preparation[J]. Pigment & Resin Technology, 2011, 40(5): 275-284.
- [15] 陈金芳, 徐洁. 硅溶胶  $\zeta$  电位与胶体结构研究[J]. 涂料工业, 1990(5): 1-4.
- CHEN Jin-fang, XU Jie. The  $\zeta$  Potential and Colloidal Structure of Silica Sol[J]. Paint & Coating Industry, 1990(5): 1-4.