

碳酸钙与碳化硅对室温硫化硅橡胶的补强作用*

高 伟 汪 倩 杨始燕 邓晓东 谢择民**

(中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘 要 在有关硅橡胶补强的研究中,人们已经对 SiO_2 等补强性填料对硅橡胶的补强作用进行了深入的研究,但对非补强填料对室温硫化硅橡胶的补强作用则相对涉及较少.作者研究了 CaCO_3 和 SiC 两类非补强性填料以及填料的粒径与分布对室温硫化硅橡胶拉伸强度、断裂伸长率和耐温性能等的影响,发现合适粒径的非补强性填料对室温硫化硅橡胶有较好的补强效果,且在填料粒径及分布匹配时有最好的补强效果,选用 SiC 时还可以有效提高室温硫化硅橡胶的热稳定性.

关键词 室温硫化硅橡胶,补强作用,非补强填料,热稳定性

典型的未填充硅橡胶的抗张强度只有 0.4MPa 左右,几乎没有实用价值,通过补强后硅橡胶的力学性能会有大幅度的提高,对于高温胶,用白炭黑补强后强度可提高 20~30 倍,但室温硫化硅橡胶的强度则相对较低,通常在 1~2MPa. 硅橡胶是一种具有很高热稳定性的聚合物,所以要求添加的填充剂也应具有热稳定性,以免因填充剂的加入而降低聚合物本身的稳定性.无机化合物是满足这种热稳定性要求的最好填料,一般可将它们分为补强填料和非补强填料(或称增容填料).补强填料主要包括气相法白炭黑和沉淀法白炭黑,非补强填料则是指石英、硅藻土、氧化锌、碳酸钙等等.填料的种类、比表面积、粒径、表面活性和添加量等都可影响补强效果.在补强后的硅橡胶中存在着聚硅氧烷分子间、填料间以及聚硅氧烷分子与填料间的多种化学和物理相互作用,使补强后的硅橡胶强度有较大的提高,也有人提出填料与大分子之间的化学键并不是实现补强的必要条件^[1].在提高硅橡胶的热稳定性方面的研究中,人们发现体系中微量酸、碱、水和羟基等的存在都会引起硅橡胶主链的降解,从而降低硅橡胶的热稳定性,在白炭黑中存在着或多或少的羟基,所以选用其它不含羟基或羟基含量更少的非补强性填料还可达到提高硅橡胶热稳定性的目的.

1 实验部分

1.1 室温硫化硅橡胶胶料的制备

本研究中配制了一系列的室温硫化硅橡胶胶

料,其各组份的配比情况如表 1 所示.

1.2 硫化胶的制备

在 100 份的室温胶料中加入一定量的交联剂,混合均匀后倒入模具中,真空下脱气数分钟后在室温下硫化,制备 2mm 厚的硫化胶片,供下一步实验使用.本研究中选用的交联剂有 KH-CL ^[2] 和原硅酸乙酯,未经特别注明的硫化胶均为加入 4 份 KH-CL 硫化制得.

1.3 力学性能的测试

硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率的测定按国标 GB528-92 进行.

1.4 硫化胶在高温空气中的热稳定性

将厚度为 2mm 的硫化胶片切成标准哑铃形状,悬挂于带有鼓风的热老化箱中,在 250℃ (控温误差 $\pm 2^\circ\text{C}$) 下老化一定时间后测定其失重.

2 结果与讨论

2.1 不同填料对室温硫化硅橡胶的补强效果

在表 2 中列出了几类填料对室温硫化硅橡胶的补强情况,从中可见用非补强性填料时生胶的粘度远小于用白炭黑补强时生胶的粘度,这点对室温硫化硅橡胶尤其是对双组分室温硫化硅橡胶成型工艺来讲是十分有利的.从硫化后胶料的力学性能看选用纳米级 CaCO_3 时,其拉伸强度与补强性填料相仿,用 KH-CL 硫化时可兼有较高拉伸强度和伸长率.同样对于非补强性填料 SiC 在我们的实验情况下也有较好的补强效果.室温硫化硅橡胶的使用情况与高温硫化硅橡胶有较大的

Table 1 Composition of room temperature vulcanizable (RTV) silicone rubber samples

Sample	Polysiloxane	Filler type micron (μm)	Filler contents (prs)
No. 1	108 ^a	Fumed silica aerogel	10
No. 2	108	Precipitated silica aerogel	25
No. 3	108	CaCO_3^{d}	40
No. 4	108	$\text{SiC}(1.4)$	40
No. 5	107 ^b	$\text{SiC}(1.4/7.8)$	117/233 ^e
No. 6	107	$\text{SiC}(1.4/12)$	117/233
No. 7	107	$\text{SiC}(1.4/15)$	117/233
No. 8	107	$\text{SiC}(0.8/6)$	17/333
No. 9	107	$\text{SiC}(0.8/6)$	32/318
No. 10	107	$\text{SiC}(0.8/6)$	58/292
No. 11	107	$\text{SiC}(0.8/6)$	117/233
No. 12	107	$\text{SiC}(0.8/6)$	175/175
No. 13	107	$\text{SiC}(0.8/6)$	13.3/26.7
No. 14	KH-SP ^c	$\text{SiC}(1.4/12)$	117/233
No. 15	KH-SP	CaCO_3 /Precipitated silica aerogel	20/5
No. 16	KH-SP	Precipitated silica aerogel	25

a) 108-product of Chengguang Chemical Plant. Viscosity 3000 cp;

b) 107-product of Beijing Second Chemical Plant. Viscosity 5400 cp;

c) KH-SP-product of Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, high purity hydroxy terminated polydimethylsiloxane-diphenylsiloxane copolymer, diphenylsiloxane mole content 8%, viscosity 9000cp; d) nanometer grade CaCO_3 , product of Beijing University of Chemical Technology, average particle size is 50nm; e) the expression means 117 parts 1.4 μm SiC particle and 233 parts 7.8 μm SiC particle are added

不同,对胶料的性能要求也有较大差异,所以对其补强效果的要求是不同的,通常室温硫化硅橡胶的拉伸强度一般在 1~2MPa,其中的高模量品种也只在 2MPa 左右.通过上述实验结果可见选择合适的非补强性填料可以得到流动性好且有合适

拉伸强度和断裂伸长率的室温硫化硅橡胶.

2.2 填料粒径分布对室温硫化硅橡胶补强的影响

通过有关填料粒径对硅橡胶补强作用的影响,已熟知选用小粒径的填料可提高拉伸强度达到更好的补强效果,而有关填料粒径分布对硅橡胶拉伸强度的影响却较少报道.

通过实验研究我们发现,在填充的填料总重量份数保持不变时,选用两种粒径的填料对室温硫化硅橡胶进行填充,两种粒径的填料的加入的重量比例相同时,随大小粒径填料的粒径比的变化,所得到的硫化胶的拉伸强度有一个最高值,如图 1 所示.图 1 中大小粒径填料径比分别为 5.5, 8.4 和 10.6 的三个数据点分别代表样品 No. 5, No. 6 和 No. 7.与此类似,填充的填料总量分数仍保持不变,用两种粒径的填料对硅橡胶进行补强,保持粒径比不变,而改变两种粒径填料的重量分数,我们看到硫化胶的拉伸强度随小粒径填料占填料总重量的百分比变化也出现了一个极值,如图 2 所示,图中各点依次代表样品 No. 8~No. 13.对于颗粒填充的高分子体系,它的许多本体性能如粘度、模量、介电常数等都会受到所填充的颗粒粒径分布的影响^[3],填料的粒径分布是以填料的实际堆砌份数 Φ_m (Φ_m 为填料的真实体积/填料占有的表观体积)的形式对体系的这些本体性能造成影响的,即当填料的粒径分布发生变化时,其 Φ_m 也会随之变化,当填料颗粒之间能够堆砌致密时, Φ_m 达到某一极值,此时体系的一些本体性能也会达到极值.通过上述实验结果我们看到作为材料本体性能之一的拉伸强度随填料粒径分布的改变也会有规律地变化,所以我们认为这可能是由于当填料粒径比和不同粒径填料比例适合时填料可以堆积致密,而呈现出最佳的补强效果.

Table 2 Reinforcing action of different fillers on RTV silicone rubber

Sample	Gum viscosity ($\times 10^3$ cp)	Crosslinking type	agent parts	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
No. 1	260	$\text{Si}(\text{OEt})_4^*$	2	1.5	230
No. 2	>400	$\text{Si}(\text{OEt})_4^*$	2	0.9	56
No. 3	47	KH-CL	4	1.5	190
		$\text{Si}(\text{OEt})_4^*$	2	1.6	83
No. 4	10	$\text{Si}(\text{OEt})_4^*$	2	1.1	230

* 1 part dibutyltin dilaurate is also added as curing catalyst

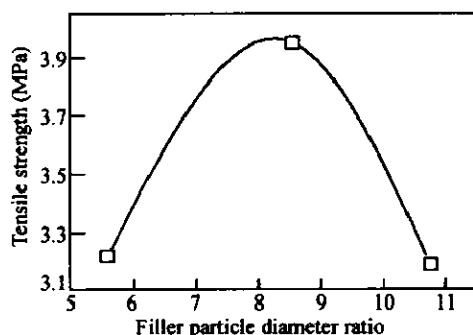


Fig. 1 Dependence of reinforcing action on filler particle average diameter ratio (larger particle/small particle)

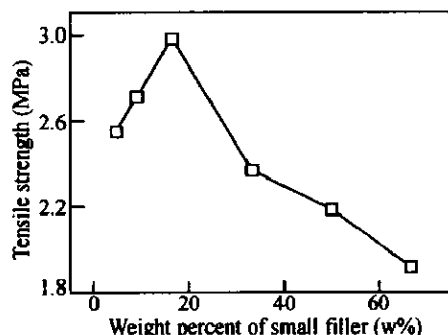


Fig. 2 Dependence of reinforcing acting weight percent of different size fillers

2.3 不同填料对室温硫化硅橡胶耐热性的影响

本研究组曾发现用硅氮聚合物作交联剂可大幅度提高缩合型室温硫化硅橡胶的热稳定性^[4], 在本研究中我们比较了不同的填料对室温硫化硅橡胶耐热性的影响. 各种填料补强的室温硫化硅橡胶在 250℃ 的高温空气中的热失重情况如图 3 所示, 从图中可见加有 CaCO_3 的样品 (No. 15) 的失重最大, 而用非补强性填料 SiC 填充的硫化胶有很好的热稳定性, 长时间老化后样品的失重小于 1%.

根据 Brodlo^[5] 和 Mol^[6] 的研究表明硅橡胶的热降解反应为一级反应, 其降解速率方程为:

$$-\ln Y = -kt + C; \quad Y = \frac{W_t - W_\infty}{W_0 - W_\infty}$$

W_0 为初始重量; W_∞ 为最终重量; W_t 为在任一老化时间的重量.

王清正等^[7] 曾用此方法对硅氮聚合物交联的室温硫化硅橡胶在氮气下的热降解动力学进行了研究, 王一等^[8] 也曾用此方法对硅氮橡胶和甲基硅橡胶在氮气下的热降解动力学进行了研究. 为了进一步比较填料对硅橡胶热稳定性的影响, 我们用此方法对硫化胶在 250℃ 的空气中老化初

期的热分解速率进行了计算, 从图 4 中可见, 扣除了填料量的影响外, 不同填料填充的室温胶的热稳定性有明显的区别. 求得的 No. 14, No. 15, No. 16 三种样品的分解速率常数分别为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, $27.5 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 和 $8.3 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, 可见碳酸钙的加入会降低室温胶的热稳定性, 其分解速率与白炭黑填充的情况相比加大了 3 倍多, 所用的碳酸钙是由氢氧化钙水溶液通二氧化碳制得的, 所以其中可能会含有微量的水分和碱性物质如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 这些微量物质的存在会影响硅橡胶的耐温性; 而用非补强性填料 SiC 完全代替白炭黑对硅橡胶进行填充时, 可明显提高室温硫化硅橡胶的热稳定性, 这可能是因为所用的 SiC 填料中不含可导致硅橡胶主链的降解微量酸、碱、水和羟基等.

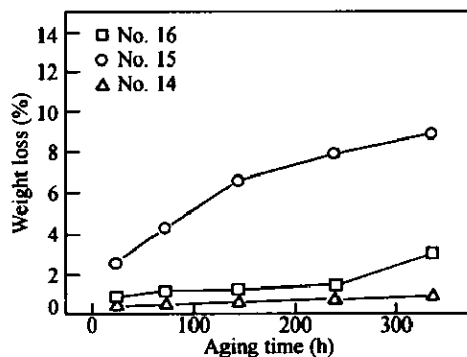


Fig. 3 Isothermal degradation of different filler reinforced silicone rubber in 250°C air

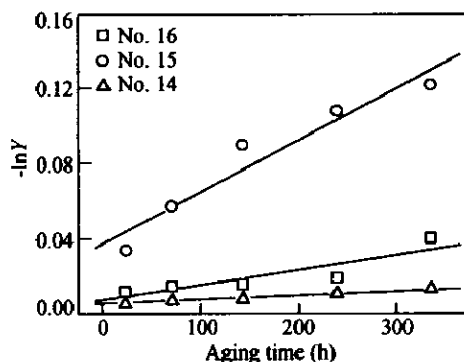


Fig. 4 The relationship between $-\ln Y$ and aging time

综上所述, 选用一定粒径的 CaCO_3 和 SiC 非补强性填料可对室温硫化硅橡胶进行有效的补强, 而且胶料有更好的工艺性能. 此外我们还发现当用多种粒径的填料进行补强时, 填料粒径的搭配对补强效果有显著影响, 粒径搭配合适时可取

得最好的补强效果,而且不同粒径填料的比例变化时,硅橡胶的力学性能会发生规律性的变化,当填料粒径比及匹配合适时有最好的补强效果,选

用 SiC 时还可以有效提高缩合型室温硫化硅橡胶在空气中的热稳定性.

REFERENCES

- 1 Polmanteer K E. Rubber Chemistry and Technology, 1981, 54;5:1051~1080
- 2 Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭), Wang Qingzheng(王清正), Shi Tong(师彤). CN patent, C08L, 1038136C. 1998-04-22
- 3 Nielson L E. J Appl Phys, 1970, 41:4626~4627
- 4 Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭), Wang Qingzheng(王清正), Shi Tong(师彤). CN patent, C08K, 1037353C. 1998-02-11
- 5 Broido A. J Polymer Sci, 1969, A-2, 7:1761~1773
- 6 Mol G. Polymer Preprints, 1973, 14(1):618~623
- 7 Wang Qingzheng(王清正), Shi Tong(师彤), Xie Zemin(谢择民). Silicone Material and Application(有机硅材料及应用), 1994, 6:9~12
- 8 Wang Yi(王一), Xie Zemin(谢择民), Wang Qingzheng(王清正), Chen Zonghan(陈宗翰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, 2: 202~209

REINFORCING ACTION OF RTV SILICONE RUBBER BY CALCIUM CARBONATE AND SILICON CARBIDE FILLERS

GAO Wei, WANG Qian, YANG Shiyan, DENG Xiaodong, XIE Zemin

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The reinforcing action of reinforcing fillers, such as many kinds of silica aerogel on silicone rubber, has been widely studied. However, the reinforcing action of non-reinforcing fillers were less concerned. In this study, several non-reinforcing fillers were used to reinforce the room temperture vulcanizable (RTV) silicone rubber. The effects of filler type, filler particle size and distribution on the tensile strenght, elongation and thermal stability of filled silicone rubber were disscussed. The result indicated that some of non-reinforcement fillers could reinforce RTV silicone rubber effectively, if the filler particle sizes are proper. It is interesting to find a maximum reinforcing action when the filler particle size and filler particle size distribution are optimized. The isothermal degradation indicated that the SiC could improve the thermal stability of silicone rubber effectively.

Key words RTV silicone rubber, Reinforcing action, Non-reinforcing filler, Thermal stability