

二氧化硅-硅油分散体系粘度的研究*

李玉福 曹杰 李光亮

(中国科学院化学研究所)

摘 要

不同结构或相同结构不同表面处理的二氧化硅,可用其硅油分散体在一定体积分数和特定剪切速率下测定的表现粘度来进行表征。从热老化前后分散体粘度变化的结果表明,二氧化硅表面羟基是引起硅氧烷降解的重要因素,硅烷化处理可改进在密闭条件下体系的热稳定性。

微粒二氧化硅是硅橡胶的增强填料,它对橡胶的热老化性能也有影响。它们之间的相互作用已有报导^[1-3]。Pocknell等^[4]以二氧化硅和硅油的分散体系模拟填充硅橡胶,研究分散体粘度,求出各种填料的作用系数 K 值和增强性能有一定关系。但手续比较复杂,而且对于表面性质不同的填料难于区分。本工作表明:二氧化硅-硅油分散体是非牛顿体系,但对于一系列不同填料的分散体来说,只要体积分数相同,在一定的剪切速率下测得的粘度值仍然可作为填料的一种表征。利用这种表征可把结构或表面不同的填料加以区别;找出粘度和其硫化胶的力学性能之间的一些相关性;并且通过分散体老化前后粘度的变化研究填料对聚有机硅氧烷高温降解的影响。

实 验 部 分

1. 吸液值的测定

在10毫升离心管中准确称取约0.1克二氧化硅,其比表面积($\text{米}^2/\text{克}$)和表面羟基含量($\text{OH}/\text{毫微米}^2$)分别为:气相法1#126, 5.4; 2#179, 4.0; 4#370, 3.8; 沉淀法51, 5.8。加入7.5毫升的二氧六环均匀分散,然后在2500(转/分)离心机上离心10分钟。取出后倾去上层清液,再用小片滤纸小心迅速把沉淀层以外之液体吸去,称重,从溶剂的重量计算吸液值:二氧六环·克/二氧化硅·克。

2. 二氧化硅表面处理

先将二氧化硅在 120°C 干燥3小时除去表面吸附水,再于0.3毫米真空下抽半小时。加入不同克分子比的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (简称 MM^N)或者 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ (简称 D_4),在真空减压下反应,前者在 160°C 3小时,后者在 200°C 24小时,然后在空气中 200°C 加热12小时去掉吸附物,即可得到处理程度不同的二氧化硅。用氢化铝锂-气相色谱法分析表面羟基含量^[5]。

* 1980年2月27日收到。

3. 分散体粘度的测定

将分子量 95,000 的甲基硅油与各种不同的二氧化硅按一定的比例混合, 然后在三滚筒混炼机上混炼 7—10 分钟。用 Ferranti-Shirley 锥板粘度计于 30°C , 在一定剪切速率下 (33 秒^{-1} — 1328 秒^{-1}) 测其表观粘度。在混合前气相法二氧化硅事先在 120°C 加热 3 小时以除去湿气。

4. 热老化实验

将 2—3 克混炼好的分散体装入试管中, 在 0.3 毫米真空下封管, 于不同温度老化 18—30 小时, 冷后测其粘度。

5. 凝胶色谱分析

将分散体用甲苯溶解, 离心除去二氧化硅, 上层清液用甲醇沉淀分离硅油, 再除去微量溶剂, 以甲苯为淋洗液测凝胶色谱。

结 果 与 讨 论

1. 关于分散体粘度的测定

二氧化硅-硅油分散体系是非牛顿体, 其粘度随剪切速率和二氧化硅的体积分数而改变。不同种类的二氧化硅受剪切速率和体积分数的影响幅度各不相同, 如图 1、2 所示。虽然粘度与剪切速率和体积分数有关, 但如果采用较低的体积分数和一定的剪切速率 (166 秒^{-1}) 仍然可用分散体的粘度把不同品种的二氧化硅区别开来。如实验表明分散体的增粘顺序为: 气相法 $4^{\#}$ > $1^{\#}$ > $2^{\#}$ > 沉淀法, 改变剪切速率此顺序不变。从表 1 可见上述顺序和用 Pocknell 方法求得的 K 值顺序是一致的。

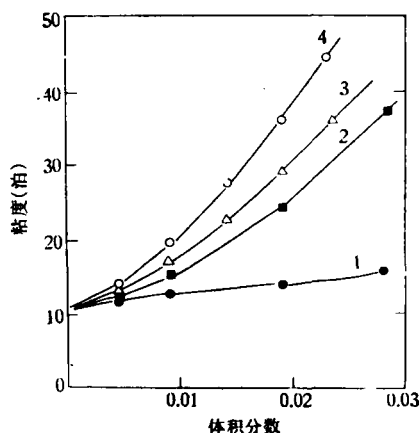


图1 二氧化硅体积分数与硅油分散体粘度的关系

1. 沉淀法二氧化硅; 2. MMN 处理的气相法 $4^{\#}$ 二氧化硅; 3. 气相法 $1^{\#}$ 二氧化硅; 4. 气相法 $4^{\#}$ 二氧化硅。

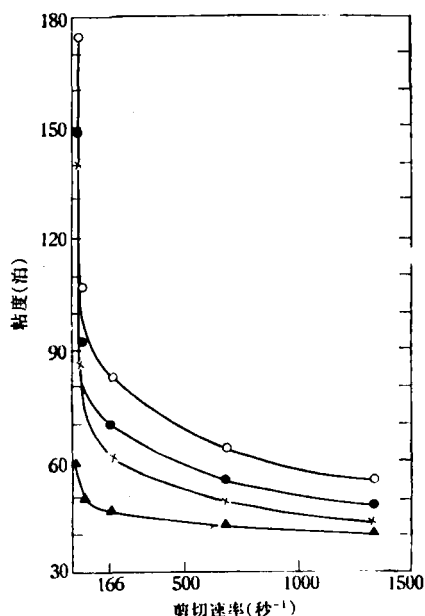


图2 剪切速率对不同二氧化硅-硅油分散体粘度的影响

▲ 沉淀法二氧化硅; × 气相法 $2^{\#}$ 二氧化硅;
● 气相法 $1^{\#}$ 二氧化硅; ○ 气相法 $4^{\#}$ 二氧化硅。

2. 二氧化硅结构的影响

二氧化硅的聚集状态(结构)对硅橡胶的性能影响甚大,这在硅油分散体的粘度上也应反映出来。我们用一种简单的方法来表征结构,即测定填料在二氧六环中的吸液值,图3表明吸液值与分散体之粘度有线性关系;从表1可见数种填料的吸液值,分散体的粘度,按 Pocknell 方法求得的K值以及抗张、抗撕强度之间有一定的相关性。

3. 二氧化硅表面性质的影响

二氧化硅表面有羟基和吸附水,两者都影响它和聚有机硅氧烷的作用。但吸附水的多少是由羟基含量所决定。如图4表明,羟基多的填料吸水甚大,经过化学处理的表面则吸水很小。吸附水对分散体粘度的测定也有些影响,但把它除去后在干燥空气中混炼则影响甚微。

填料表面和聚有机硅氧烷的相互作用可由分散体的粘度反映出来。表2说明:羟基

表1 二氧化硅性质和硅橡胶力学性能的相关性

测 定 项 目	二 氧 化 硅			
	气 相 法 4*	气 相 法 1*	气 相 法 2*	沉 淀 法
吸液值(克/克)	22.7	19.6	17.3	3.6
粘 度 (泊*)	272	222	200	145
K 值	35.5	25.6	—	12.2
抗张强度** (公斤/厘米 ²)	73	50	47	34
撕裂强度 (公斤/厘米 ²)	16	10	11	6

* 剪切速率为: 166 秒⁻¹;

** 配方: 甲基乙烯基生胶 100, 二氧化硅 30, DTBP 1.2, 170°C 硫化 15 分钟。

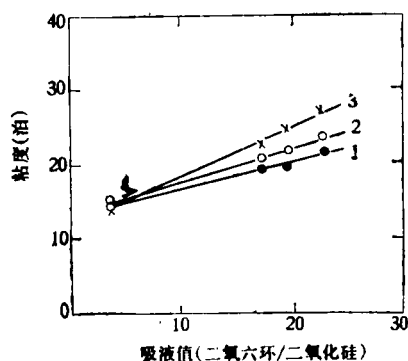


图3 不同剪切速率的吸液值和分散体粘度的关系
剪切速率: 1. 996 秒⁻¹; 2. 664 秒⁻¹; 3. 332 秒⁻¹。

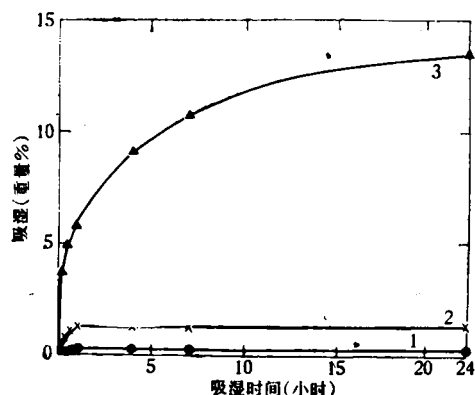


图4 不同羟基含量的二氧化硅吸湿曲线
羟基含量: 1. 0.42%; 2. 1.20%; 3. 4.11%。

表 2 二氧化硅羟基含量对分散体粘度的影响

OH(%)		4.11	1.86	1.68	1.02
粘度(泊)*	体积分数(3%)	25.0	22.6	22.2	17.5
	体积分数(6%)	59.6	42.8	40.6	37.5

* 剪切速率为: 166 秒⁻¹。

含量高相互作用强,粘度大;羟基含量少相互作用弱,粘度小。两种不同体积分数的分散体规律是一致的。

4. 从粘度研究分散体之热老化

Кузьминский^[6], Bobear^[7] 等报导填充的硅橡胶在封闭体系中进行高温老化时,水是使硅氧链降解的主要因素。但填料的吸水量是由表面羟基多少而决定(图 4),可见表面羟基对降解起着更为重要的作用。我们首先研究表面处理与否对硅油降解的影响。从图 5 可见未经化学处理的填料分散体(I)在 210℃ 以前老化 24 小时其粘度基本不变,在 250℃ 则粘度下降甚大;经过 D₄ 和少量 MM^N 处理的填料(仍有残余羟基 0.84%)的分散体(II),则在 250℃ 以前老化粘度并不下降,在 130—220℃ 反而有所升高(这种现象似乎可用 Schätz^[8] 所说高温时被屏蔽的羟基也活化起来形成较多的氢键来解释)。分散体 I、II 在 170° 经不同时间老化粘度都改变甚少,但 250℃ 老化时 I 的粘度随时间加长下降甚快,见图 6。这些实验说明没有经过处理的填料对硅油的热稳定性影响较大,250° 是转变较大的温度。为了进一步说明这种影响是由表面的羟基引起,我们用表面羟基含量不同的填料与硅油一起老化,结果表明羟基含量越高分散体粘度下降越大,见表 3。

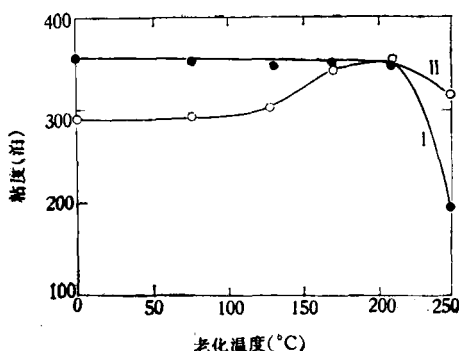


图 5 热老化温度对分散体粘度的影响

I. 未处理的二氧化硅-硅油分散体; II. D₄ 和少量 MM^N 处理的二氧化硅-硅油分散体。

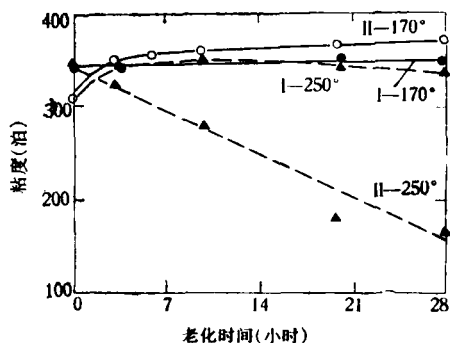


图 6 热老化时间对分散体粘度的影响

I. 未处理的二氧化硅-硅油分散体; II. D₄ 和少量 MM^N 处理的二氧化硅-硅油分散体。

为了说明分散体粘度降低是由高分子链的降解引起而不是因填料粒子聚集状态改变所致,我们把在 270° 热老化后从分散体 I、II 中分离出来的硅油做凝胶色谱(图 7)。从图 7 可见分散体 I 得来的 GPC 曲线 1 低分子部分严重拖尾,而从分散体 II 得来的曲线 3 则比较对称。已知用甲苯作冲洗液时聚有机硅氧烷的 GPC 曲线拖尾是因为末端羟基被

表 3 二氧化硅表面羟基含量对分散体老化的影响

OH%*	0.24	0.42	0.96	1.02	1.35	4.11
分散体粘度下降%**	28.2	36.7	50.2	58.7	60.4	85.8

* 4# 二氧化硅用 MM^{N} 处理; ** 270° 老化 24 小时.

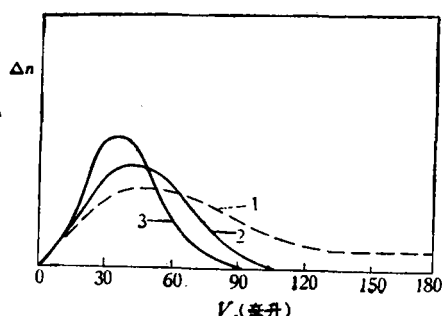
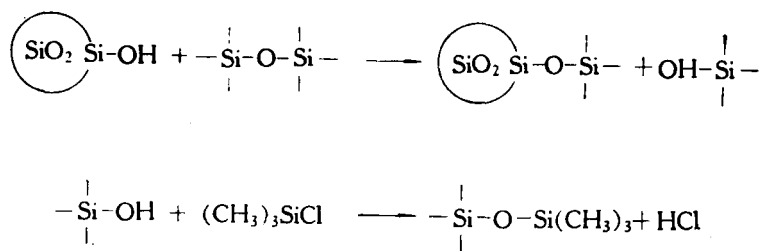


图 7 凝胶色谱曲线

二氧化硅-硅油分散体在 270° 老化 22 小时后, 分离出硅油测定.

1. 分散体 I; 2. 分散体 I 经三甲基氯硅烷封头; 3. 分散体 II.

硅胶吸附引起^[9], 我们用三甲基氯硅烷处理从 I 分离出来的硅油得曲线 2, 其拖尾即行消失. 这说明在加热时有一部分硅氧链被打断, 而且表面上羟基转移到链末端上, 如下式所示:



比较曲线 2 和 3, 2 的分布宽其分子量为 44,500; 3 的分布窄其分子量为 75,000. 和起始分子量 95,000 相比硅油在两个体系中都有降解, 而未处理的填料引起的降解更大, 此种现象在我们的另一项关于二氧化硅和 D_4 在高温反应的研究中得到进一步论证^[10]. 上述事实均说明填料处理可以减少它对聚有机硅氧烷在密闭系统中的降解作用.

致谢 本工作承林一同志提出宝贵意见, 姚燕斌同志在技术上给予协助, 杨亚君同志测定凝胶色谱, 特此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Bode, R., Ferch, H., Fratzscher, H., *Kautsch. Gummi. Kunstst*, **20**, 699(1967).
- [2] Boonstra, B. B., Cochrane, H., Dannenberg, F. M., *Rubb. Chem. Technol.*, **48**, 558(1975).
- [3] 安又楨编, 橡胶参考资料, 第 1 集, 未发表.

- [4] Poeknell, D., Thomas, D. R., Kendrick, T. C., International Synthetic Rubber Symposieen 4th(1), 5(1969).
- [5] 李玉福、夏永侠、徐东鹏、李光亮, 分析化学, No.8, 389(1980).
- [6] Чубарова Г. В., Голдовский Н. А., Кузьминский А. С., *Кауч. Рез.*, 1977 (6), 31.
- [7] Bobear, W. J., Rubber Age, 84, 448(1958).
- [8] Schätz, M., Vandráček, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 3211(1977).
- [9] 杨亚君、张兴华, 北京化学会报告 1979 年.
- [10] 李玉福、夏永侠、徐东鹏、李光亮, 中国化学会, 1980 年高分子学术会议上宣读.

ON THE VISCOSITY OF SILICA-SILICONE OIL DISPERSION

Li Yufu Cao Jie Li Guangliang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Silica of different structures and silica of the same structure but prepared by different surface treatments can be characterized by their apparent viscosity of dispersion in silicone oil, that was determined at a given shear rate and a given volume fraction.

From the variation in dispersion viscosity before and after heat ageing in the confined condition it was found that the hydroxyl groups on the surface of silica are responsible for the degradation of polydimethylsiloxane chain. When the hydroxyl groups were replaced with methylsiloxy groups the thermal stability of the system was improved.