# 碳酸钙分散状态对硅橡胶流变性能的影响

李冈效<sup>1</sup>,王天强<sup>2</sup>,张立群<sup>1</sup>,王腾腾<sup>2</sup>,邹百军<sup>2</sup>,王有治<sup>2</sup>,吴友平<sup>1\*</sup>

(1.北京化工大学先进弹性体材料研究中心,北京 100029;2. 硅宝科技股份有限公司,四川 成都 610041)

摘要:使用3种纳米活性碳酸钙为填料制备室温硫化硅橡胶材料,通过透射电子显微镜观察碳酸钙在硅橡胶中的分 散状态,分析碳酸钙分散状态对其流变性能的影响。结果表明,碳酸钙在硅橡胶中的分散状态与其二次团聚程度有关, 填料的团聚与网络结构化均会使硅橡胶的储能模量产生显著变化,温度扫描也能反映碳酸钙在硅橡胶中的分散状态。 关键词:碳酸钙:硅橡胶;二次团聚;网络结构化;分散状态;流变性能

中图分类号:TQ333.93;TQ330.38<sup>+</sup>3 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2018)00-0000-05

硅橡胶是以硅氧键为主链的聚合物,具有优 异的热稳定性、耐气候性、耐老化性和电绝缘性, 在现代各领域得到广泛应用。硅橡胶由于物理性 能较差,需要通过填料补强及调节粘度后才具有 使用价值。碳酸钙作为液体硅橡胶的主要填料之 一,通常起增容填充剂的作用。随着纳米技术的 发展,纳米碳酸钙和纳米白炭黑已经广泛应用于 橡胶、塑料工业中。当碳酸钙粒径达到纳米级别 时,其晶体结构和表面电子结构发生变化,产生普 通碳酸钙所不具有的效应:纳米碳酸钙相对于白 炭黑具有成本优势,可以作为半补强填料代替白 炭黑来填充室温硫化硅橡胶<sup>[1]</sup>。而填料的分散程 度与产品性能息息相关,由于无机颗粒与有机基 体的相容性差以及纳米粉体具有很高的表面能等 因素,填料极易发生团聚,因此难以得到具有理想 性能的纳米复合材料。

评价填料分散状态的方法有直接评价法和间 接评价法。直接评价法是通过诸如电子显微镜等 手段直接观察样品中粉料的分散情况;间接评价 法是通过表征材料的物理性能、热性能等的变化 进行评价。填料的分散状态不同会引起材料流变 性能变化,流变性能也可以作为间接评价法参数 来表征粉体在基体中的分散状态。然而,研究纳 米填料填充的聚合物复合材料的流变行为一直是 一项具有挑战性的工作,至今人们仍不能很好地

\*通信联系人

预测其流变行为。聚合物与纳米填料之间的相互 作用十分复杂,填料结构、聚合物基体和填料-聚 合物界面作用等都是影响填充聚合物流变行为的 重要因素<sup>[2]</sup>。研究发现,对于填充碳酸钙的硅橡 胶,碳酸钙粒径的减小以及填充量的增加均会导 致其动态储能模量(G')和粘度增大;碳酸钙的粒 径分布也会对硅橡胶的流变性能产生影响,主要 原因归结于不同的分散状态下填料与基体相互作 用面积的变化<sup>[3-5]</sup>。

本工作以流变仪结合透射电子显微镜(TEM) 研究碳酸钙在硅橡胶基体中的分散状态,旨在寻 找有关规律和分析方法,以便更快地对填料分散 情况作出判断。

# 1 实验

#### 1.1 主要原材料

α,ω-二羟基聚二甲基硅氧烷(简称107橡胶), 粘度为20 Pa•s,瓦克化学有限公司产品;纳米活 性碳酸钙A、B、C,市售品;二月桂酸二丁基锡,湖 北新蓝天新材料股份有限公司产品;正硅酸乙酯, 硅源科技有限公司产品。

# 1.2 试验配方

基本配方:107橡胶 100,碳酸钙(变厂牌) 130,二月桂酸二丁基锡 0.46,正硅酸乙酯 7。

其中1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方分别采用纳米活性碳酸钙A、 B和C。

1.3 试样制备

分别将107橡胶与不同纳米活性碳酸钙按照

作者简介:李冈效(1992—),男,四川达州人,北京化工大学硕 士研究生,主要从事硅橡胶领域的研究。

相同的质量比在成都硅宝科技股份有限公司自制 捏合机中高温除水混炼均匀得到基料,取部分基 料用于流变性能测试;其他基料分别按相同质量 加入到高速搅拌机中,并在干燥条件下,加入相同 计量的交联剂和催化剂进行搅拌,制得室温硫化 硅橡胶胶料并将其涂覆在聚四氟乙烯模具内,标 准条件下养护7天,得到固化后的硅橡胶样品。

# 1.4 测试与分析

红外光谱。通过TENSOR 27型傅立叶变换红 外光谱仪对碳酸钙进行分析。

热重(TG)分析。采用梅特勒公司的热分 析仪对碳酸钙进行TG分析,在氮气氛围下以10 ℃・min<sup>-1</sup>的升温速率从30℃升温至800℃。

粒径分布。采用Bettersize 2000型激光粒度 仪进行测定。

微观形貌。采用Hitachi S-4800型扫描电子显 微镜 (SEM) 观察碳酸钙形貌。

填料分散状态。采用日立公司生产的H-800 型TEM观察硅橡胶中填料的分散状态,样品固化 后经冷冻制成超薄切片,放大倍数为20 000。

动态流变性能。采用安东帕公司生产的 MCR301型旋转流变仪测量,测量样品均为未固 化的基料样品,应变扫描条件为:温度 30℃,频 率( $\omega$ ) 10 rad • s<sup>-1</sup>;温度扫描条件为:应变( $\varepsilon$ ) 1%, $\omega$  10 rad • s<sup>-1</sup>。

#### 2 结果与讨论

# 2.1 碳酸钙表面性质

通过表面改性可以减少纳米粒子间的团聚, 提高碳酸钙与硅橡胶的相容性以及碳酸钙在硅橡 胶中的分散性,从而改善硅橡胶制品的性能。3种 纳米活性碳酸钙的红外光谱如图1所示。

根据文献报道,714,875,1800,2510 cm<sup>-1</sup>处的峰是CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的振动吸收峰及合频峰<sup>[6]</sup>,2920和2850 cm<sup>-1</sup>处为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,1500 cm<sup>-1</sup>处的峰宽与羰基的对称与反对称伸缩振动有关,说明3种纳米活性碳酸钙都经过了脂肪酸改性剂的表面处理。

图2所示为纳米活性碳酸钙的TG曲线。从图 2可以看出,在200 ℃前质量有略微下降(质量损失 率<1%),主要为碳酸钙表面吸附的水与羟基的脱



# 注同图1。

#### 图2 3种纳米活性碳酸钙的TG曲线

出,第1步质量损失主要在300~550 ℃之间发生, 为样品表面改性剂的分解与脱出,第2步为碳酸 钙的分解,残余物质为氧化钙。纳米活性碳酸钙 A、B和C的表面改性剂含量分别为4.2%、4.0%和 4.4%。

### 2.2 碳酸钙粒度分析

表1示出了3种纳米活性碳酸钙的激光粒径分 布数据,与碳酸钙粒子自身的一次粒径不同,激光 粒度仪所反映的粒径分布为碳酸钙粒子二次团聚 后的粒径。

表1 3种纳米活性碳酸钙的激光粒径分布 μm

ļ	粉 料	D10	D25	D50	D75	D90
	碳酸钙A	0.140	0.185	0.303	1.463	3.434
	碳酸钙B	0.659	1.133	2.035	3.318	5.594
	碳酸钙C	0.227	0.788	1.647	3.466	9.780

注:D10、D25、D75和D90分别表示所测粉料里10%、25%、 75%和90%的颗粒粒径小于等于的值,D50表示平均粒径。

从表1可以看出,纳米活性碳酸钙B和C的团聚 程度比纳米活性碳酸钙A严重得多。从平均粒径 D50可以看出,纳米活性碳酸钙B的团聚程度最为 严重。

3种纳米活性碳酸钙的SEM照片如图3所示。

从图3可以看出,3种纳米活性碳酸钙的原生 粒径在50~80 nm,形貌介于立方体和球形之间, 即使经超声分散后仍存在着轻度聚集。不同碳酸 钙的二次团聚程度差异明显,这是不同厂家制备 碳酸钙使用的原料、助剂以及工艺差异所致。

# 2.3 硅橡胶TEM分析

3种固化硅橡胶的TEM照片如图4所示。

从图4可以看出,纳米粉体与聚合物熔体机械 共混时,粉体在剪切流场下会被分散得比较均匀, 但停止混合后,纳米粒子会通过热运动和相互吸 引重新聚集<sup>[7]</sup>,而未固化的样品不能直接用SEM观 察。虽然固化前后的碳酸钙聚集状态会有一定差 异,但结合样品的流变性能仍可通过填料的聚集 结构得到合理反映。对比三者的TEM图像发现, 碳酸钙分散状存在较大差别,结合激光粒度仪的 数据,碳酸钙A二次聚集程度较小,其在硅橡胶的 分散均匀程度最高;碳酸钙B二次聚集程度最为严 重,在硅橡胶中以大团聚体的形式存在;碳酸钙C 二次聚集程度低于碳酸钙B,在硅橡胶中中形成了 较为严重的填料网络结构,可以观测到填料形成 了相互连接的条带状结构。

#### 2.4 动态流变性能测试

动态应变增大时模量的非线性降低的现象称 为Payne效应,在无机颗粒填充聚合物的材料中, 通常借助Payne效应的大小来研究填料网络结构 的变化。网络结构会随着应变的增大发生形变, 当应变超过临界值时部分网络结构会被破坏,同 时也伴随着网络结构的重新形成。填料-聚合物 相互作用和填料填充量会均会影响Payne效应的 大小,填料网络结构破坏时还伴随着分子链从粉 体表面的脱离、填料在网络结构上的的重排<sup>[8-9]</sup>。

3种硅橡胶胶料的lgG'-lgɛ和lgG'-温度曲线 分别如图5和6所示。

从图5可以看出:1<sup>\*</sup>配方胶料的填料分散均匀, Payne效应低;2<sup>\*</sup>配方胶料由于碳酸钙以大团聚体 的形式存在,填料-填料的相互作用强于其他配方 胶料,而团聚体对储能模量的贡献很小<sup>[10]</sup>,导致2<sup>\*</sup> 配方胶料的G'一直最小;3<sup>\*</sup>配方胶料形成了大量 的填料网络结构且初始G'较高,因在小应变下G' 主要由填料网络结构贡献,随着应变的增大,填料 网络结构被破坏,G'迅速减小。平台区(线性粘弹



(a)碳酸钙A





(c)碳酸钙C



(a)纳米活性碳酸钙A



图3 3种纳米活性碳酸钙的SEM照片

(b)纳米活性碳酸钙B图4 3种固化硅橡胶的TEM照片



(c)纳米活性碳酸钙C



图6 3种硅橡胶胶料的lg G'-温度曲线

区)的长度也可以作为填料分散均匀程度的评判 参考;1\*和2\*配方胶料在应变扫描初期存在一个平 台,而拥有高度填料网络结构的3\*配方胶料的平台 区直接消失。在小应变时,高度填料网络结构的 薄弱连接处首先断裂破坏,分裂为数个小范围的 填料网络结构;应变继续增大时,小范围的填料网 络结构才被破坏。在应变大于10%时,1\*配方胶料 的G'开始高于3\*配方胶料的G',这是由于在大应 变时,粒径分布对G'起主导作用。当填料网络结 构破坏时碎裂成多个部分,一些部分以小聚集体 的形式存在且不再相互连接,样品分散均匀程度 改善并不大,导致初始分布均匀的1\*配方胶料在大 应变时的G'高于其他配方胶料。

从图6可以看出:1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>配方胶料的G'随着温 度的增大而增大,这是因为在30℃时,1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>配方 胶料网络结构化程度较低,随着温度升高,硅橡胶 体系粘度降低,碳酸钙粒子的热运动加强,使得粒 子相互接触的机会增大,导致体系的网络结构程 度随着温度的增大而增大;在温度达到100 ℃后, 不再有新的网络结构形成,G'值开始趋于稳定。 1<sup>#</sup>配方胶料的G'上升幅度比2<sup>#</sup>配方胶料大,一是因 为2<sup>#</sup>配方胶料本身填料团聚严重,二是因为团聚体 相互接触形成的网络结构支化程度较低,所以其 G'要低于分散均匀的1<sup>#</sup>配方胶料。相比其他样品, 填料网络结构化严重的3<sup>#</sup>配方胶料的G'较高且变 化不大,这是因为3<sup>#</sup>配方胶料已经形成了大量的 填料网络结构,填料网络结构在1%应变下基本不 会被破坏,导致温度升高没有形成新的填料网络 结构。

综上所述,在温度扫描中,分散均匀样品的G' 上升较快,团聚严重的样品的G'上升幅度较小,填 料网络程度严重的样品的G'变化不大,这与应变 扫描的结果相对应。

通过流变测试结果可以看出,并不能单纯用 Payne效应的大小来评价填料分散程度的好坏,2<sup>#</sup> 配方胶料的Payne效应比3<sup>#</sup>配方胶料小,从TEM中 可以看出2<sup>#</sup>配方胶料的分散性并不好。相对于分 散均一的样品,无机颗粒相互连接形成填料网络会 导致样品均一性变差,而大团聚体的形成虽然削弱 了填料网络的形成,但样品的分散性同样不好。

### 3 结论

碳酸钙在硅橡胶中的分散状态与其二次聚集的程度有关。在应变扫描中,与分散较均匀的样品相比,填料团聚程度增大会使其G'降低,而填料网络结构的形成会带来高的初始G';在大应变时,粒径分布均匀的样品G'更高。在温度扫描中,随着温度升高,相对于填料团聚严重的胶料,分散均匀的样品的G'上升幅度更大,而填料网络结构化 严重的胶料的G'趋于稳定。

# 参考文献:

- [1] 黄文润. 液体硅橡胶[M]. 成都:四川科学技术出版社,2009.24.
- [2] 宋义虎,郑强. 粒子填充高分子熔体的动态流变行为[J]. 高分子通报, 2013 (9): 22-34.
- [3] Hassanabadi H M, Rodrigue D. Effect of Particle Size and Shape on the Reinforcing Efficiency of Nanoparticles in Polymer Nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014,299:1220-1231.
- [4] Xu X, Song Y, Zheng Q, et al. Influence of Incorporating CaCO3 into

Room Temperature Vulcanized Silicone Sealant on Its Mechanical and Dynamic Rheological Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103:2027–2035.

- [5] Kaully T, Siegmann A, Shacham D. Mechanical Behavior of Highly Filled Natural CaCO<sub>3</sub> Composites: Effect of Particle Size Distribution and Interface Interactions[J]. Polymer Composites, 2008, 29 (4), 396–408.
- [6] 关爽. 功能性纳米碳酸钙的制备及性质研究[D]. 长春:吉林大学, 2011.
- [7] 张琦,田明,吴友平,等.纳米氢氧化镁/橡胶复合材料的分散特性 及分散机理[J].复合材料学报,2003,20(4):88-95.

- [8] 张帅,赵素合,吴友平,等.不同填料填充集成橡胶对复合材料动态 粘弹性能的影响[J].橡胶工业,2015,62(5):261-266.
- [9] Shen J, Liu J, Gao Y, et al. Elucidating and Tuning the Strain-induced Non-linear Behavior of Polymer Nanocomposites: A Detailed Molecular Dynamics Simulation Study[J]. Soft Matter, 2014, 10 (28),5099.
- [10] Boyle J, Manas-Zloczower I, Feke D L. Influence of Particle Morphology and Flow Conditions on the Dispersion Behavior of Fumed Silica in Silicone Polymers[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2004, 21 (3) , 205–212.

收稿日期:2016-11-18

# Effect of Calcium Carbonate Disperse State on Rheological Properties of Silicone Rubber

LI Gangxiao<sup>1</sup>, WANG Tianqiang<sup>2</sup>, ZHANG Liqun<sup>1</sup>, WANG Tengteng<sup>2</sup>, ZOU Baijun<sup>2</sup>, WANG Youzhi<sup>2</sup>, WU Youping<sup>1</sup>

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Chengdu Guibao Science and Technology Co., Ltd, Chengdu 610041, China)

Abstract: Three activated calcium carbonate  $(CaCO_3)$  were used as filler for room temperature vulcanized silicone rubber. The disperse state of  $CaCO_3$  in the silicone rubber was compared. The effect of the disperse state of  $CaCO_3$  on the rheological properties of silicone rubber was analyzed. The results showed that, the disperse state of  $CaCO_3$  in the silicone rubber was related to the degree of the second aggregation. The storage modulus of silicone rubber would be changed significantly by the aggregation and network structure of the filler, and the dispersion of  $CaCO_3$  in silicone rubber could be reflected by temperature scanning as well.

Key words: activated calcium carbonate; second aggregation; network structure; silicone rubber; disperse state; rheological property