

气相二氧化硅填料对聚硫密封胶流变性和力学性能的影响

Zhihui Zhang, Bihe Jiang*, Siyuan Liu, Dazhen Li, Jianze Shi

沈阳化工研究院 辽宁沈阳

【摘要】本文分别以气硅和疏水气硅与液体聚硫橡胶 JLY155 制备了两种填充聚合物，研究了比表面积为 150~380 m²/g 的气硅对填充聚合物 LP/SiO₂ 流变性的影响。结果表明，两种气硅的储能模量 (G') 和复合黏度 (η) 均随比表面积的增加而增大，而线性黏弹区变窄，黏度明显下降；与亲水气硅相比，疏水气硅的线性黏弹区宽度较窄。将不同气硅制备的填充聚合物进行力学性能测试，硫化制成聚硫密封胶，经测试力学性能发现，疏水 HB150、HB200、HB380 的拉伸强度较高。此外，断裂伸长率随比表面积的减小而增大。这一发现为聚硫密封胶配方和制备中气相硅的工艺条件提供了有价值的见解。

【关键词】气相二氧化硅；填充聚合物；聚硫密封胶

【收稿日期】2024 年 10 月 22 日

【出刊日期】2024 年 11 月 21 日

【DOI】10.12208/j.ncrm.20240002

Effect of Fumed Silica Filler on Rheological and Mechanical Properties of Polysulfide Sealant

Zhihui Zhang, Bihe Jiang*, Siyuan Liu, Dazhen Li, Jianze Shi

Shenyang Research Institute of Chemical Industry, Shenyang, Liaoning

【Abstract】In this paper, two types of filled polymers were prepared using gas-silicone and hydrophobic gas-silicon combined with liquid polysulfide rubber JLY155. The study investigated the impact of gas-silicon with specific surface areas ranging from 150-380 m²/g on the rheology of the filled polymer LP/SiO₂. The results indicated that the storage modulus (G') and composite viscosity (η) of both types of gas-silicon increased with the specific surface area, while the linear viscoelastic region narrowed, and the viscosity decreased significantly. When compared to hydrophilic gas silicon, hydrophobic gas silicon has a narrower linear viscoelastic region width. The mechanical properties of the filled polymers prepared using different gas silicones are vulcanized to create polysulfide sealants. Upon testing the mechanical properties, it was discovered that the tensile strength of hydrophobic HB150, HB200, and HB380 is higher. Additionally, the elongation at break increases with the decrease in specific surface area. This finding offers valuable insights into the process conditions of gas silicon in polysulfide sealant formulation and preparation.

【Keywords】Fumed silica; Filled with polymers; Polysulfide sealant

1 简介

加入无机填料颗粒后，聚合物材料往往比基础聚合物体系具有许多优势，包括增强的粘弹性能、机械性能和电导率^[1-3]。近年来，这些方面因其在密封胶、涂料、化妆品和汽车轮胎胎面胶等工业领域的学术兴趣和实际意义而引起了研究人员的关注。以液态聚硫橡胶为主要成分的密封胶广泛应用于航空、航天、建筑、汽车、船舶、机械等行业^[4-6]。聚

硫密封胶主要由液态聚硫橡胶以及填料、增塑剂、偶联剂等组成。在填料中，气相二氧化硅主要用作添加剂和增强剂，有助于显著提高机械性能。因此，气相二氧化硅在胶粘剂和密封胶行业中起着至关重要的作用。

然而，填料的加入使密封胶的加工变得复杂。在填料添加过程中，颗粒往往会聚集并形成团簇，导致粘度和模量增加^[7]。填充液体聚硫橡胶的流动

*通讯作者: Bihe Jiang

注: 本文于 2024 年发表在 OAJRC Material Science 期刊 6 卷 1 期, 为其授权翻译版本。

性能受各种因素的影响,例如颗粒特性(尺寸、形状、分布)、分散状态、颗粒相互作用以及填料与液体聚硫橡胶基质之间的相互作用^[8-10]。了解密封剂中填料的流变行为可以为选择密封剂填料提供参考。在聚硫密封剂的制备过程中,工艺参数会显著影响密封剂的储能模量(G')。通过监测填料的流变行为,可以调整工艺参数,有助于改善密封剂的配方和工艺条件^[11,12]。但有关气相二氧化硅填充聚物流变性能的研究鲜有报道。本文通过动态流变试验研究了粒径对 LP/SiO₂ 填充聚合物粘弹性能的影响。采用不同类型和粒径的气相二氧化硅配制聚硫密封胶。研究还深入探讨了不同类型和粒径的气相二氧化硅对聚硫密封胶力学特性的影响。

2 实验部分

2.1 实验原料

液体聚硫橡胶 JLY155:(SH%: 1.0-1.4%, 锰: 5000±400, 交联度 2%),工业级,锦西化工研究院;市售亲水气相二氧化硅(HL150、HL200、HL380)和疏水气相二氧化硅(HB150、HB200、HB380)均为工业级产品。数字 150、200、380 代表气相二氧化硅的比表面积,单位为 m²/g。湖北汇富纳米材料有限公司;硅烷偶联剂(KH560),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二氧化锰(MnO₂),工业级,闽锇科技有限公司;双戊烷四硫化二苯醚(DPTT),麦克莱恩生化技术有限公司;二苯胍,国药集团化学试剂有限公司;氢化三联苯,工业级,江苏曼托化工有限公司;炭黑 N990,天津华源炭黑有限公司。

2.2 实验仪器

扫描电子显微镜 SU8010(日本日立公司);三辊研磨机 ZYTR-80(苏州中益精密科技有限公司);电子显微镜 MS4(深圳市麦克隆科技有限公司);分散机 LSFS550(常州利安宝机械设备科技有限公司);流变仪 HR-1(美国 TA Instruments Waters 公司);万能性能验证机 SS-830(松树检测仪器有限公司)。

2.3 实验准备

2.3.1 填充聚合物的制备

按照 $m(\text{LP}): m(\text{SiO}_2)$ (HL150、HL200、HL380、HB132、HB612、HB630)=100: 6 的比例,将液态聚硫橡胶 JLY155 加入分散机中,搅拌 10 分钟,再缓慢加入气相二氧化硅,继续分散 90 分钟,确保填料分散均匀,制得填充聚合物 LP/SiO₂ 备用,

配方见表 1。

表 1 填充聚合物 LP/SiO₂ 的配方

样品名称	比表面积	亲水/疏水
LP-HL150	150	亲水性
LP-HL200	200	亲水性
LP-HL380	380	亲水性
LP-HB150	150	疏水性
LP-HB200	200	疏水性
LP-HB380	380	疏水性

2.3.2 聚硫密封胶的制备

LP/SiO₂ 填充聚合物加入硅烷偶联剂 KH560 中配制成基糊,将 MnO₂、促进剂二苯胍、DPTT、炭黑 N990、导热油按一定比例混合制成硫化糊,用三辊磨将基糊和硫化糊研磨至细度达到 5~10μm,将基糊与硫化糊按质量比 100:(8—12) 然后对配制好的聚硫密封胶进行固化,密封胶的配方如表 2 所示。

2.4 测试和特性

2.4.1 扫描电子显微镜(SEM)

将扫描电镜用金属样品台清洗干净,在导电胶上轻轻撒上少量干燥的样品颗粒,轻轻倾斜样品台,用洗耳球准确快速地吹气电胶边缘,确保样品粘牢。用金水对样品表面喷金 150 秒,然后使用 SU8010 冷场发射扫描电镜观察样品颗粒表面形貌,加速电压为 0.5~30kV,真空度为 10-4Pa。

2.4.2 流变性

流变试验采用配备有直径为 40mm 的平行板转子的 AntonPaarMCR301 流变仪进行测定,应力扫描频率为 6.28rad/s;在线的粘弹区域,应变为 0.1~1000%,所有实验均在 25℃恒温下进行。

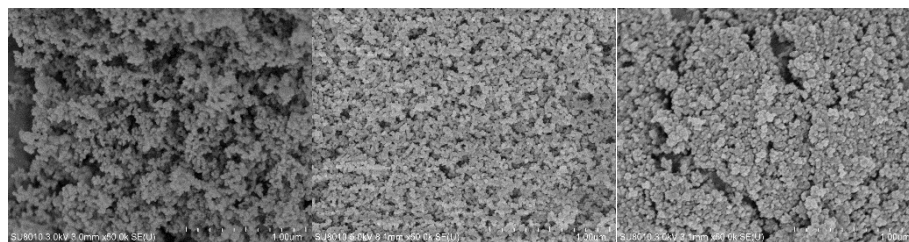
2.4.3 力学性能

拉伸强度、扯断伸长率按照 GB/T528-2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力-应变性能的测定》进行测试,拉伸速度为 500mm/min。

剥离强度试验步骤为:将铝片放入成型模具下模板凹槽内,用刮刀将混合好的密封胶涂抹在铝片上,确保模具凹槽内厚度为 3.0mm。铝片长 100mm,宽 25mm,涂胶面积为 25mm×75mm。然后将长 150mm,宽 25mm 的帆布贴在铝片涂胶面上,在帆布上反复涂抹密封胶直至渗透。然后合模,拧紧螺栓,室温硫化 24 小时,再在 70℃硫化 24 小时备用。

表 2 聚硫密封胶配方

	LP/SiO ₂ 填充聚合物/g		硅烷偶联剂 KH560/g		
	基膏	LP-HL150	95		
LP-HL200		95			5
LP-HL380		95			5
LP-HB150		95			5
LP-HB200		95			5
LP-HB380		95			5
硫化糊	二氧化锰/克	二磷酸三丁酯/克	二联苯胺/g	炭黑 N990/g	氢化三联苯/g
	2.4	0.3	0.3	1	5
	2.4	0.3	0.3	1	5
	2.4	0.3	0.3	1	5
	2.4	0.3	0.3	1	5
	2.4	0.3	0.3	1	5



HL150

HL200

HL380

图 1 不同比表面积的气相二氧化硅的形貌

剥离强度试验参照 ASTM2629。将未涂胶的铝片端头夹持在试验机上，将未涂胶端头的帆布垂直翻转 180°夹持在下夹具上，用切刀沿试件剥离线将试件胶层切开，深度约 10mm。启动拉力机，以 50mm/min 的速度剥离试件。每组试件中三条试件剥离强度的算术平均值代表该试件的剥离强度。

3 结果与讨论

3.1 不同比表面积气相二氧化硅的微观形貌

为了研究不同比表面积的气相二氧化硅颗粒对 LP/SiO₂ 填充聚合物的影响，我们利用扫描电子显微镜检查了市售的气相二氧化硅颗粒。图 1 显示了亲水性 HL150、HL200 和 HL380 颗粒的扫描电子显微镜图像。我们观察到，比表面积较小的颗粒更松散，尺寸较大，而比表面积较大的颗粒更密集，尺寸较小。填充聚合物 LP/SiO₂ 的储能模量 G' 增加^[13,14]，在用作填料制备密封剂时具有更高的拉伸强度^[15]。这也得到了后来的验证。

3.2 亲水/疏水气相二氧化硅的微观形貌

疏水性气相硅通常是通过用硅烷改性亲水性气相硅而获得的。因此，两种气相硅在液态聚硫橡胶中的分散性存在很大差异，可能会影响后续密封剂的性能。为了进行比较，我们选择了 HL150 和 HB150 气相硅。在图 2 (a) 和 (b) 中，观察到改性疏水性气相二氧化硅颗粒的尺寸略有增加。这种增加主要归因于改性疏水性气相硅^[16]表面上存在硅氧基团，导致颗粒尺寸略有增加。图 2 (c) 和 (d) 表明，使用疏水性气相硅制备的填充聚合物 LP-HB150 分散均匀。然而，填充聚合物 LP-HB150 中仍存在一些明显的气相硅团聚现象。这种团聚主要是由于材料中残留了大量硅羟基。亲水性气相硅在液体聚硫橡胶中浸润分散较困难^[17]，而疏水性气相硅经改性后，增加了颗粒间的立体位阻，从而增强了其在液体聚硫橡胶中的相容性和分散性^[18]，对所得聚硫橡胶密封胶的力学性能有显著影响。

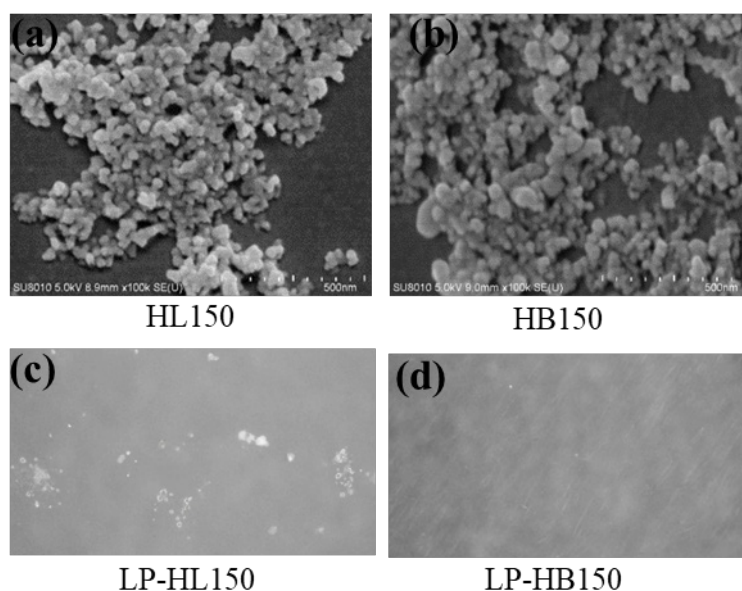


图2 (a) 和 (b) 显示了 HL150 和 HB150 的形态, (c) 和 (d) 显示了填充聚合物 LP-HL150 和 LP-HB150 的形态

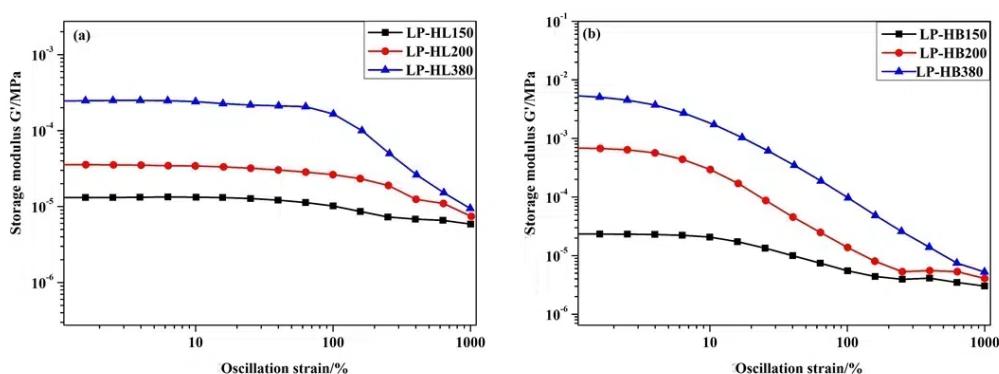


图3 (a) 和 (b) 分别为亲水和疏水气体硅填充不同比表面积聚合物的 G' 曲线;
(c) 和 (d) 分别为亲水和疏水气体硅填充不同比表面积聚合物的粘度曲线

3.3 亲水/疏水类型和比表面积对 LP/SiO₂ 填充聚合物粘弹性的影响

作为制备聚硫密封胶的一个重要方面, 填充聚合物的粘弹性能显著影响密封胶制备的工艺条件和机械性能。通过测试填充聚合物的流变性能, 可以通过监测其流变行为来调整工艺参数。这有助于稳定密封胶的性能^[19,20]。

为了研究不同类型的气相硅对 LP/SiO₂ 填料粘弹性的影响, 我们选择了两种不同的气相二氧化硅颗粒, 分为亲水性和疏水性。气相硅的比表面积范

围为 150-380m²/g, 疏水性气相硅通过硅氧烷改性使用亲水性气相硅进行改性。

图3 (a) 和 (b) 描绘了在 25°C 和 6.28rad/s 下, 由不同比表面积的亲水和疏水类型的气体硅制备的 LP/SiO₂ 填料的动态储能模量 (G') 与应变的关系。很明显, 对于图3 (a) 中的所有样品, 我们发现模量平台出现在 0-100% 之间, 保持在线性粘弹性区域。这种现象主要是由于填料气体硅和液体聚硫橡胶 JLY155 聚合物之间形成了堆积的聚合物网络, 从而限制了聚合物链段的移动。随着应变继续增加

(100%-1000%)， G' 在达到临界值后逐渐减小。这种下降主要是由于气体-硅填料颗粒之间的相互作用力逐渐破坏，称为“佩恩效应”^[19]。这种效应降低了能量储存模量 G' 。另外还观察到，当比表面积增大时 (LP-HL-150~380m²/g)，随着比表面积的增加，储能模量 (G') 逐渐增大，线性粘弹区宽度逐渐减小。这一现象归因于随着比表面积的增加，粒径减小，导致填充聚合物内不同粒径之间的相互作用增强，从而使填充聚合物的弹性得到改善^[21]。然而，随着应变的继续增大，粒径较小的气相硅填料颗粒间形成的填充网络更容易分解^[22]，导致线性粘弹区宽度变窄。图 3 (b) 显示了与 (a) 类似的趋势，即不同比表面积的气相硅填充聚合物的 G' 与应变关系。尽管如此，线性粘弹区的范围较窄，并且在较小的应变范围内其 G' 明显减小。这主要归因于图 3 (b) 中的疏水性气相硅被图 3 (a) 中的亲水性气相硅用硅氧烷等进行表面改性，改性改变了气相硅与液态聚硫橡胶基质之间的界面键合性质，降低了两极之间的极性，改善了气相硅在液态聚硫橡胶中的分散性，具有更好的流动性^[23,24]。因此，线性粘弹性区域较小，对应变的响应更为敏感。

图 3 (c) 和 (d) 显示了亲水性气体硅和疏水性气体硅的粘度曲线。可以观察到，所有样品的粘度在小应变幅度下基本保持不变，这些应变幅度属于线性粘弹性区域。随后，粘度随着应变的增加而降低。随着比表面积的增加，即粒径减小，观察到粘度增加，同时粘度降低。粒径对流动行为的影响取决于粒子固定聚合物基质的能力。在应变较低的区域，粒子之间的相互作用力起主导作用，导致尺寸较小的粒子粘度较高。随着应变的加剧，粒子聚集体结构逐渐破坏，从而减少了液态聚硫橡胶基质的截留。因此，粒径越小，粘度下降越明显^[25,26]。但在应变较

大的区域，样品的黏度主要由聚合物基体的性质决定，粒径效应不太明显，因此所有样品的黏度曲线最终是趋于一致的。图 3 (d) 中的趋势与 (c) 相同，但根据上述分析，疏水气相硅由于表面改性，分散更均匀，与基体的相容性更好，因而对应变响应更敏感。因此，下降趋势更明显。

通过以上分析，发现比表面积越大， G' 值越高。但亲水气相硅整体的 G' 值 (比表面积不同) 较高。这表明硫化填料网络将得到增强，从而可能提高密封胶的拉伸强度。这些发现将在后续的密封胶制备过程中得到阐述。

3.4 亲水/疏水类型及比表面积对聚硫密封胶性能的影响

表 3 列出了不同类型和粒径气体硫化硅填充聚硫密封胶的力学性能。可以观察到，填充 HL150、HL200 和 HL380 的样品表现出几乎相同的力学性能。但填充 HL150 的样品表现出相对较高的断裂伸长率。这可以归因于聚合物-填料体系中聚合物基质和填料之间的相互作用，导致填充颗粒形成物理交联而产生的增强机制。尽管如此，与其他气体硅相比，HL150 具有较小的比表面积和较大的粒径，导致与聚合物基质的接触点较少，因此物理交联密度较低^[22]。因此，制备的聚硫密封胶表现出较高的伸长率。进一步分析表明，表面改性 HB150、HB200 和 HB380 填充样品的力学性能相似。HB150 样品仍然表现出较高的伸长率，原因与前面分析的类似。然而，它们的拉伸强度高于 HL150、HL200 和 HL380 填充样品。这主要归因于表面改性气相硅与液态聚硫橡胶基质之间的良好相容性，从而增强了气相硅在液态聚硫橡胶中的分散性能。因此，拉伸强度较高^[15]。我们发现。比表面积越高，拉伸强度越高，这也在上面描述的流变学中得到证实。

表 3 聚硫密封胶的力学性能

LP/SiO ₂ 填充聚合物	拉伸强度, /MPa	伸长/%	剥离强度/N/25mm
LP-HL150	1.52	309.2	148.2
LP-HL200	1.57	237.1	145.1
LP-HL380	1.64	206.7	132.3
LP-HB150	1.82	251.6	126.1
LP-HB200	1.83	199.8	132.5
LP-HB380	1.90	194.3	123.3

4 结论

本文利用 SEM 测定了不同气硅样品的比表面积及改性程度,研究了比表面积在 150~380m²/g 范围内的气硅对聚硫密封胶流变性的影响,其主要原因可归因于粒子间的相互作用力,随着比表面积的增大,粒子间的相互作用增强,可以增强填充网络的结构。但与亲水性气硅相比,疏水性气硅的线性粘弹区宽度较窄,储能模量(G')和复合黏度呈现较明显的下降趋势,表明改性效果提高了气硅粒子在液态聚硫橡胶中的分散性,从而提高了流动性,对应变的敏感性增强。这进一步为气硅在聚硫密封胶中的使用及工艺条件的选择提供了参考。

参考文献

- [1] Wang Mengjiao. Effect of polymer filler and filler-filler interaction on dynamic mechanical properties of filled vulcanized rubber [J]. *Tire Industry*, 2000, 21(10):737-744.
- [2] Iyer G, Gorur RS, Krivda A. Understanding electrical discharge endurance of epoxy micro- and nano-composites through thermal analysis [J]. *Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation*, 2014, 21(1):225-229.
- [3] Kozako M, Kido R, Fuse N, Ohki Y, et al. Difference in surface degradation due to partial discharges between polyamide nanocomposite and microcomposite [J]. *Conference on Electrical Insulation & Dielectric Phenomena*, 2004:398-401.
- [4] Liu Yunxue. Preparation and performance study of room temperature curing epoxy resin adhesive [J]. *China Adhesive*, 2014, 23(9):4.
- [5] Zhang Jizheng, Ren Jie, Liu Yifan. Preparation and properties of compression-resistant polythioether sealant [J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(1):190-193.
- [6] Zhou Guoying. Modification and application progress of liquid polysulfide rubber [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2023, 50(15):98-100.
- [7] Doelder J D. Viscosity and compliance from molar mass distributions using double reptation models [J]. *Rheologica Acta*, 2006, 46(2):195-210.
- [8] Feng Ke, Wang Yu, Chen Peng. Dynamic simulation of dissipative particles in polymer-based composite filling system [J]. *Plastics*, 2023(1):170-174.
- [9] Zhou Xueying, Qin Mengmeng, Feng Wei. Optimize the packing structure to enhance the thermal conductivity of polymer composites [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(4):1.
- [10] Martha Margarita Rueda, Marie-Camille Auscher, et al. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding [J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 66:22-53.
- [11] E. A. Collins, C. H. Chen, J. P. Padolewski. The effect of shear on the yield stress and relationship to the viscoelastic nature of a thixotropic sealant [J]. *Journal of Rheology*, 1992, 36(1):131-131.
- [12] Banik K, Mennig G. Effect of mold temperature on the long-term viscoelastic behavior of polybutylene terephthalate [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 48(5):957-965.
- [13] Zhu Huaihong, Luo Jianhui, Sui Xinguang, et al. Microstructure of novel polymer solution [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2006, 27(6):5.
- [14] Song Rutong. Synthesis of Janus particles and their fluid properties [D]. Southwest Petroleum University, 2014.
- [15] Zhang Yuejun, Xu Min, Zhao Xipo, et al. Research progress on the modification of sulfur-containing silane coupling agent to reinforcing filler and its application in rubber [J]. *Synthetic Rubber Industry*, 2017, 40(4):5.
- [16] Yang Bo, He Hui, Zhou Yangbo. Research Progress of Vapor Phase White Carbon Black [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(4):6.
- [17] Dong Yufei, Ma Jianzhong, Liu Chao, et al. Research Progress on Functionalization Modification of SiO₂ and Its Interface with Polymer Matrix [J]. *Materials Reports*, 2019, 33(11):9.
- [18] Yao. Effect of surface grafted nano-SiO₂ on the properties of carbon fiber and its composites [D]. Nanchang Hangkong University, 2012.
- [19] Minster, et al. Impact of climatic ageing on the basic

- mechanical properties of viscoelastic sealants [J]. Diffusion & Defect Data.solid State Data Part A: Defect & Diffusion Forum, 2016.
- [20] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers [J]. Rubber Chemistry & Technology, 2012, 44(2):440-478.
- [21] Liu Chunli, Luo Zhu, Zhong Jincheng, et al. Effect of rubber-filler interaction on dynamic mechanical properties of styrene-butadiene rubber/silica composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(12):8.
- [22] Xu X, Gao C, Zheng Q. Rheological characterization of room temperature vulcanized silicone sealant: Effect of filler particle size [J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 48(4):656-661.
- [23] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul C, et al. Study on the reinforcing properties of silica/carbon black composite filler on natural rubber [J]. Rubber Science and Technology, 2014, 12(8):18-24.
- [24] Song Chengzhi, Chhe Yongxing, Zhang Zhiguang, et al. Effect of silane coupling agent on network structure and dynamic properties of carbon black/silica reinforced nitrile rubber filler [J]. Synthetic Rubber Industry, 2011, 34(2):128-132.
- [25] Cai Lei, Zhao Yuanjin, Zhang Xinping, et al. Effect of surface modified SiO₂ on the structure and properties of tread compound of SBR/BR green tires [J]. Chem. J. Chinese Universities, 2019, 040(011):2388-2395.
- [26] Qu Guoliang, Chen Xuemei, Ma Xinsheng. Effect of nano-calcium carbonate on mechanical properties of vulcanized rubber of filled powder styrene-butadiene rubber [J]. Journal Paper, 2011.

版权声明：©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS