

# 改性二氧化硅在硅橡胶中的应用研究

刘浩<sup>1</sup>, 赵桂英<sup>2</sup>

(1. 和承特种橡胶(太仓)有限公司, 江苏 太仓 215400;

2. 徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221140)

**摘要:** 将改性二氧化硅用于硅橡胶中, 研究了其种类对硅橡胶工艺性能、力学性能、老化性能及电性能等的影响, 并与沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶料进行性能对比; 结果表明, 改性二氧化硅填充胶料的工艺正硫化时间  $T_{90}$  较短, 硫化效率较高; 与沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶料相对比, 改性二氧化硅填充胶料的拉伸强度和伸长率较小, 而硬度、撕裂强度及绝缘电阻率均较大; 对比两种类型的改性二氧化硅填充胶料, 2号改性二氧化硅填充胶料的综合性能较好, 其拉伸强度、最大伸长率、撕裂强度、老化后硬度变化值、拉伸强度变化率、伸长率变化率以及体积电阻率分别为 3.91 MPa、296%、15.37 N/mm、0、+2.05%、-8.8% 以及  $9.53 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ ; 同时改性二氧化硅在优化成本, 降低混炼能耗, 减少环境污染等方面具有明显的优势。

**关键词:** 改性二氧化硅; 硅橡胶; 性能

**中图分类号:** TQ330.93

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1009-797X(2025)11-0032-04

**DOI:** 10.13520/j.cnki.rpte.2025.11.007

硅橡胶具有优异的耐热性、耐寒性和电性能, 广泛用于电绝缘制品和密封制品等, 硅橡胶按化学结构分类, 主要有二甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基乙烯基硅橡胶和氟丙基乙烯基硅橡胶等, 在实际生产应用最多的是甲基乙烯基硅橡胶, 通过选择适当的补强填充剂等措施, 可以制作成高压导线外皮、绝缘外壳、密封制品等<sup>[1]</sup>。白炭黑是橡胶工业常用的浅色补强剂, 按制造方法分为沉淀法白炭黑和气相法白炭黑, 气相法白炭黑粒径较小, 比表面积较大, 含水量较低, PH 值相对较低; 沉淀法白炭黑呈较为疏松的无规排列的三维网络状结构, 粒子表面固有的亲水疏油性, 导致其在橡胶中分散困难<sup>[2-3]</sup>。

改性二氧化硅是利用稻壳, 秸秆等可再生资源为原料, 经二氧化碳碳化法工艺制备 NS 系列生物基二氧化硅(又称生物基白炭黑/稻壳二氧化硅/稻壳白炭黑), 是一种白色、无毒、无定形微珠状物, 具有多孔性、易分散、质轻、化学稳定性好、耐高温、不燃烧、电绝缘性好等优异性能的重要无机硅化合物。改性二氧化硅可作为橡胶补强剂广泛应用于汽车轮胎、鞋底、胶带、橡胶板、橡胶管、热水袋、胶辊、耐磨杂件等橡胶制品业<sup>[4]</sup>。

本项目采用 2 种类型的改性二氧化硅作为补强剂, 研究了改性二氧化硅对硅橡胶工艺性能、力学性能、

老化及电性能的影响, 并于沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶料进行性能对比, 为改性二氧化硅在特种橡胶中的应用提供参考依据。

## 1 实验

### 1.1 主要原料及设备

原料: 甲基乙烯基硅橡胶 MVQ, 兰州石化有限公司产品; 改性二氧化硅, 安徽进化硅纳米材料科技有限公司产品; 沉淀法白炭黑, 山东立华新材料有限公司产品; 气相法白炭黑, 山东合展化工有限公司产品; 双二五, 东莞市迈腾橡塑材料有限公司产品; 羟基硅油, 济南赢裕化工有限公司产品。

设备: 开炼机和平板硫化机, 均为无锡第一橡塑机械厂产品; 热空气老化箱、无转子硫化仪、电脑拉力机、高阻计均为台湾高铁科技股份有限公司产品。

### 1.2 试样制备

混炼胶配方: 甲基乙烯基硅橡胶 MVQ, 100(质量份, 下同); 双二五, 0.8; 羟基硅油, 2; 补强剂分别为 1 号、2 号改性二氧化硅、沉淀法白炭黑、气相法白炭黑, 补强剂如下表 1 所列。

**作者简介:** 刘浩(1989-), 男, 助理工程师, 主要研究方向为橡胶混炼胶及其制品的研发与制造。

表 1 补强体系组成

| 补强剂类型     | 配方             |                |                |                |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|           | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |
| 1 号改性二氧化硅 | 40             |                |                |                |
| 2 号改性二氧化硅 |                | 40             |                |                |
| 沉淀法白炭黑    |                |                | 40             |                |
| 气相法白炭黑    |                |                |                | 40             |

混炼工艺：打开开炼机，调整辊距至合适大小，加入硅橡胶后依次加入改性二氧化硅（或沉淀法白炭黑、气相法白炭黑）、羟基硅油，混炼均匀后，加入双二五，待硫化剂分散后，调小辊距打三角包 5 个→打大卷 3 个→下片。适当停放后，进行后续的工艺性能测试和硫化<sup>[6]</sup>。

硫化工艺：根据测试的  $T_{90}$  设定硫化工艺条件，

预热模具至 180 ℃，并将按一定方向裁好的混炼胶快速放入预热好的模具中硫化成型。硫化好的胶片按规定时间停放后，采用专门的冲片机制备试样。

1.3 性能测试

工艺性能、力学性能、老化性能、电性能测试等均采用相应的最新国家标准进行；热空气老化条件：试验温度 150 ℃，试验时间：48<sup>[7]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 改性二氧化硅对硅橡胶工艺性能的影响

表 2、表 3 分别为改性二氧化硅对硅橡胶硫化特性和门尼黏度的影响。

表 2 不同补强剂 / 硅橡胶胶料的硫化特性

| 补强剂类型     | 硫化特性参数       |              |                 |                 |                  |
|-----------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------|
|           | $M_H/(dN.m)$ | $M_L/(dN.m)$ | $t_{c10}/(m:s)$ | $t_{c90}/(m:s)$ | $t_{c100}/(m:s)$ |
| 1 号改性二氧化硅 | 16.95        | 2.14         | 0:40            | 2:04            | 10:00            |
| 2 号改性二氧化硅 | 14.49        | 1.61         | 0:45            | 2:11            | 6:18             |
| 沉淀法白炭黑    | 14.44        | 1.06         | 0:34            | 1:37            | 7:56             |
| 气相法白炭黑    | 14.54        | 1.02         | 0:34            | 1:29            | 9:55             |

表 3 不同补强剂 / 硅橡胶胶料的门尼黏度

| 补强剂类型     | 门尼黏度  |        |
|-----------|-------|--------|
|           | MV    | Max MV |
| 1 号改性二氧化硅 | 18.82 | 31.15  |
| 2 号改性二氧化硅 | 13.75 | 21.01  |
| 沉淀法白炭黑    | 12.35 | 20.88  |
| 气相法白炭黑    | 11.07 | 16.73  |

从表 2 可以看出，相对于沉淀法炭黑和气相法白炭黑填充胶料来讲，改性二氧化硅填充胶料的焦烧时间稍有延长，其中 2 号改性二氧化硅填充胶料的焦烧时间  $t_{10}$  相对较大，该胶料的操作安全性最好；各配方胶料的工艺正硫化时间  $T_{90}$  均比较短，在 1' 50" 左右，说明不同补强剂填充胶料的硫化速度快，生产效率高，

节约能源。

从表 3 可见，1 号改性二氧化硅填充胶料的门尼黏度和最大门尼黏度数值最大，分别为 18.82、31.15，2 号改性二氧化硅填充胶料的门尼黏度和最大门尼黏度数值次之，而气相法白炭黑填充胶料的门尼黏度和最大门尼黏度数值最小，分别为 11.07 和 16.73；总体来看，改性二氧化硅、沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶料的门尼黏度相差不大，且整体较小，胶料的流动性大。

2.2 改性二氧化硅对硅橡胶力学性能的影响

表 4 为改性二氧化硅对硅橡胶力学性能的影响。

表 4 不同补强剂 / 硅橡胶胶料的力学性能

| 补强剂类型     | 力学性能     |           |                |        |              |
|-----------|----------|-----------|----------------|--------|--------------|
|           | 邵氏 HA 硬度 | 拉伸强度 /MPa | 100% 定伸应力 /MPa | 伸长率 /% | 撕裂强度 /(N·mm) |
| 1 号改性二氧化硅 | 58       | 4.14      | 2.64           | 252    | 15.01        |
| 2 号改性二氧化硅 | 54       | 3.91      | 1.5            | 296    | 15.37        |
| 沉淀法白炭黑    | 54       | 5.43      | 1.23           | 465    | 14.63        |
| 气相法白炭黑    | 53       | 6.11      | 1.33           | 432    | 13.30        |

从表 4 可以看出，拉伸强度由大到小的顺序为：气相法白炭黑>沉淀法白炭黑>1 号改性二氧化硅>2 号改性二氧化硅；最大的为气相法白炭黑填充胶料，达到 6.11 MPa，沉淀法白炭黑填充胶料次之，为 5.43 MPa，最小的为 2 号改性二氧化硅填充胶料，其值为 3.91 MPa；总体来讲，改性二氧化硅填充胶料的拉伸

强度均小于沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶料，原因是气相法白炭黑粒径较小，比表面积较大，胶料的抗拉伸破坏能力最好，因此其在硅橡胶中的补强效果最好；100% 定伸应力由大到小的顺序为：1 号改性二氧化硅>2 号改性二氧化硅>气相法白炭黑>沉淀法白炭黑；最大的为 1 号改性二氧化硅，达到 2.64

MPa；最小的为沉淀法白炭黑，其值为 1.23 MPa；胶料硬度最大的是 1 号改性二氧化硅，达到 58 邵 A，最小的是气相法白炭黑胶料，仅为 53 邵 A；扯断伸长率由大到小的顺序为：沉淀法白炭黑 > 气相法白炭黑 > 2 号改性二氧化硅 > 1 号改性二氧化硅，沉淀法白炭黑填充胶料的扯断伸长率最大，达到 465%，气相法白炭黑填充胶料次之，为 432%，最小的为 1 号改性二氧化硅填充胶料，其值仅为 252%。

从表 4 可以看出，撕裂强度由大到小的顺序为：2

号改性二氧化硅 > 1 号改性二氧化硅 > 沉淀法白炭黑 > 气相法白炭黑；最大的为 2 号改性二氧化硅填充胶料，达到 15.37 kN/m，1 号改性二氧化硅填充胶料为 15.01 kN/m，均高于沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶料的撕裂强度。

## 2.3 改性二氧化硅对硅橡胶老化性能的影响

表 5 为改性二氧化硅对硅橡胶老化性能的影响。

通常采用硬度变化值、拉伸强度变化率及伸长率变化率表示老化性能的结果。

表 5 不同补强剂 / 硅橡胶胶料的老化性能

| 老化后性能      | 补强剂类型     |           |        |        |
|------------|-----------|-----------|--------|--------|
|            | 1 号改性二氧化硅 | 2 号改性二氧化硅 | 沉淀法白炭黑 | 气相法白炭黑 |
| 邵氏硬度       | 60        | 54        | 51     | 54     |
| 拉伸强度 /MPa  | 3.87      | 3.99      | 5.19   | 6.67   |
| 最大伸长率 /%   | 210       | 270       | 382    | 420    |
| 硬度变化值      | 2         | 0         | -3     | 1      |
| 拉伸强度变化率 /% | -6.5      | 2.05      | -4.4   | 9.17   |
| 伸长率变化率 /%  | -16.7     | -8.8      | -17.8  | -2.8   |

由表 5 可以看出，老化后胶料的硬度变化不一致，其中硬度变化最大的是沉淀法白炭黑填充胶料，为 -3，最小的是 2 号改性二氧化硅填充胶料，为 0，但硬度变化值在 -3~+2 之间，差别不明显；老化前后胶料的拉伸强度变化也不一致，其中 2 号改性二氧化硅填充胶料的拉伸强度变化率最小，为 +2.05%；老化后胶料的最大伸长率与老化前相比均呈下降趋势，

其中沉淀法白炭黑填充胶料的伸长率变化率最大，达到 -17.8%，而气相法白炭黑填充胶料的伸长率变化率最小，为 -2.8%；综合来看，2 号改性二氧化硅填充胶料的性能变化率最小，其耐老化性能最好。

## 2.4 改性二氧化硅对硅橡胶电性能影响

表 6 为改性二氧化硅对硅橡胶电性能的影响

表 6 不同补强剂 / 硅橡胶胶料的电性能

| 补强剂类型     | 电性能                   |                       |                      |                       |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
|           | 体积电阻 /Ω               | 体积电阻率 /(Ω·m)          | 表面电阻 /Ω              | 表面电阻率 /(Ω·m)          |
| 1 号改性二氧化硅 | $0.99 \times 10^{10}$ | $9.41 \times 10^{13}$ | $1.5 \times 10^{10}$ | $1.22 \times 10^{12}$ |
| 2 号改性二氧化硅 | $1 \times 10^{10}$    | $9.53 \times 10^{13}$ | $6.2 \times 10^9$    | $5.06 \times 10^{11}$ |
| 沉淀法白炭黑    | $0.94 \times 10^{10}$ | $9.13 \times 10^{13}$ | $3.5 \times 10^9$    | $2.85 \times 10^{11}$ |
| 气相法白炭黑    | $0.92 \times 10^{10}$ | $9.16 \times 10^{13}$ | $4.2 \times 10^9$    | $3.43 \times 10^{11}$ |

从表 6 可知，2 号改性二氧化硅填充胶料的体积电阻和体积电阻率最大，分别为  $1 \times 10^{10} \Omega$ 、 $9.53 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ ，1 号改性二氧化硅方胶料的表面电阻和表面电阻率最大，分别为  $1.5 \times 10^{10} \Omega$ 、 $1.22 \times 10^{12} \Omega \cdot m$ ；总体来看，改性二氧化硅填充胶料的体积电阻率和表面电阻率均大于气相法白炭黑和沉淀法白炭黑填充胶料；其中，沉淀法白炭黑填充胶料的表面电阻率和体积电阻率最小，分别为  $9.13 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 、 $2.85 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ ，胶料的体积电阻率和表面电阻率整体相差不明显。

## 3 结论

(1) 相对于沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶

料来讲，改性二氧化硅填充胶料的焦烧时间、正硫化时间稍有延长，门尼黏度稍大。

(2) 改性二氧化硅填充胶料的拉伸强度和伸长率均小于沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶料，而硬度、撕裂强度及绝缘电阻率均大于沉淀法白炭黑和气相法白炭黑填充胶料。

(3) 老化后胶料的硬度、拉伸强度变化不一致，但老化后扯断伸长率均小于老化前，相对来讲，2 号改性二氧化硅填充胶料的老化前后性能变化最小，其耐老化性能最好。

(4) 对比 2 种类型的改性二氧化硅填充胶料，2 号改性二氧化硅填充胶料的综合性能较好，其拉伸强

度、最大伸长率、撕裂强度、硬度变化值、拉伸强度变化率、伸长率变化率及体积电阻率分别为 3.91 MPa、296%、15.37 N/mm、0、+2.05%、-8.8% 及  $9.53 \times 10^{13}$ ；同时改性二氧化硅在优化成本，降低混炼能耗，减少环境污染等方面具有明显的优势。

#### 参考文献：

- [1] 王晓玲, 姬爽, 廖志中, 等. 硅橡胶材料及其应用 [J]. 山东农机, 2002,03:16-18.
- [2] 梁火寿, 董杰, 谭信文, 等. 气相法 / 沉淀法白炭黑填充氟橡

- 胶性能研究 [J]. 特种橡胶制品, 2024,45(5):32-51.
- [3] 郭振芳, 胡雪岩, 薄学微, 等. 气相法和沉淀法白炭黑对混炼硅橡胶性能的影响 [J]. 电磁避雷器, 2016(5):28-34.
- [4] 毛义梅, 田庆丰, 王廷鹏, 等. 纳米二氧化硅的制备及其在橡胶中的应用研究进展 [J]. 橡胶工业, 2004,51(6):348-351.
- [5] 谢遂志. 橡胶工业手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989,230.
- [6] 翁国文. 配合与塑混炼操作技术 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2008,28-32.
- [7] 赵桂英, 王忠光. 高分子材料性能测试 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.08.

## Research on the application of modified silica in silicone rubber

Liu Hao<sup>1</sup>, Zhao Guiying<sup>2</sup>

- (1. Hecheng Special Rubber (Taicang) Co. LTD., Taicang 215400, Jiangsu, China;
2. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, Jiangsu, China)

**Abstract:** The use of modified silica in silicone rubber was investigated, focusing on the impact of its type on the processability, mechanical properties, aging properties, and electrical properties of the silicone rubber. Performance comparisons were also made with precipitated silica and fumed silica-filled rubber compounds. The results indicated that the modified silica-filled rubber compound exhibited a shorter processing optimum cure time ( $T_{90}$ ) and higher curing efficiency. Compared to precipitated silica and fumed silica-filled rubber compounds, the modified silica-filled rubber compound showed lower tensile strength and elongation, but higher hardness, tear strength, and insulation resistivity. Among the two types of modified silica-filled rubber compounds, No. 2 modified silica-filled rubber compound demonstrated superior comprehensive performance, with tensile strength, maximum elongation, tear strength, change in hardness after aging, change rate in tensile strength, change rate in elongation, and volume resistivity of 3.91 MPa, 296%, 15.37 N/mm, 0, +2.05%, -8.8%, and  $9.53 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ , respectively. Additionally, modified silica offers significant advantages in optimizing costs, reducing mixing energy consumption, and minimizing environmental pollution.

**Key words:** modified silica; silicone rubber; performance

(R-03)

