

# 改性纳米 $\text{CaCO}_3$ 对 RTV 硅密封胶性能的影响

汤志松 刘润静 郭 奋 陈建峰\*

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

**摘 要:** 将湿法改性得到的活性纳米  $\text{CaCO}_3$  应用于 RTV 硅密封胶中, 扫描电镜测试结果表明, 改性的碳酸钙能够在 RTV 硅密封胶中达到很好的分散, 活性  $\text{CaCO}_3$ -RTV 硅密封胶体系黏度低, 因而有较好的加工性能; 经过改性的纳米  $\text{CaCO}_3$  能够极大地提高 RTV 硅密封胶的机械性能, 其中拉伸强度提高 300%, 断裂伸长率提高 100%, 扯断伸长率没有明显变化。

**关键词:** 纳米; 改性; 机械性能

**中图分类号:** TQ330

硅密封胶是用途广泛的新兴材料, 但是实际应用中存在强度较低的弱点<sup>[1-2]</sup>, 利用纳米材料作为填充剂对室温硫化硅密封胶进行相关性能研究是一种新颖而有效的手段<sup>[3]</sup>。邹德荣<sup>[4]</sup>在比较轻质碳酸钙和纳米碳酸钙对 RTV 硅密封胶的性能影响中发现, 轻钙只能做传统的增量填充剂, 而纳米  $\text{CaCO}_3$  可以促进 RTV 硅密封胶交联密度的提高, 提高 RTV 硅密封胶的机械性能。

在本实验中, 为了提高 RTV 硅密封胶的机械强度, 采用添加经过湿法表面处理的纳米  $\text{CaCO}_3$ , 改善了填料在 RTV 橡胶中的分散, 显著提高了 RTV 硅密封胶的加工性能和机械强度。

## 1 实验部分

### 1.1 原料试剂

碳酸钙采用北京化工大学超重力中心研制的纳米碳酸钙, 一次粒径 30~40 nm。钛酸酯偶 A, B, C, D, E, 市售。铝酸酯偶联剂 F, 市售。单组分脱脲型耐候胶, 工业品, 北京西令胶粘密封材料有限责任公司; 二月桂酸二丁基锡, 化学纯, 北京试剂公司; 正硅酸乙酯, 化学纯, 北京试剂公司。

### 1.2 实验方法

碳酸钙的改性: 取碳酸钙悬浮液倒入烧瓶中, 打

开搅拌器并启动恒温槽, 达到预定的温度后, 加入改性剂, 保持恒定温度并持续搅拌, 通过 pH 计每隔固定时间读取混合物 pH 值, 反应一定的时间, 停止加热及搅拌, 将改性后的悬浮液抽滤、烘干、研磨、过筛并贮存于密封袋中。

RTV 硅密封胶的配制: 在一定温度下, 使用真空干燥箱, 分别对硅密封胶和碳酸钙进行真空干燥。按照特定的配比, 在研钵中加入 RTV 硅密封胶和碳酸钙, 充分研磨。一部分用于测试黏度, 另一部分加入一定量的二月桂酸二丁基锡和正硅酸乙酯, 迅速混合均匀。在真空干燥箱中脱出气泡并制成样条。取出, 在一定温度下消除应力两周, 测试其机械性能。

## 2 测试分析方法

比表面积用 BET 法测定。

碳酸钙-RTV 硅密封胶体系黏度的测定: 使用同济大学机电厂 L-90 流变仪, 通过恒温水浴保持恒定温度, 在转子转动 5 min 后读取读数。

拉伸性能测试按 GB 528-88 测试, 测试速度 200 mm/min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 改性对碳酸钙表面性能的影响

图 1 中 A 为未改性碳酸钙, B 为使用改性剂 B 改性产品, C 为使用改性剂 F 改性产品。BET 测试说明, 改性后的碳酸钙具有更大的比表面积。这是因为未经表面改性的碳酸钙, 由于颗粒较小, 有很高的表面能, 极易发生团聚。经过改性后, 碳酸钙表面

收稿日期: 2004-04-22

基金项目: 国家“十五”重大科技攻关计划(2001BA310A01)

第一作者: 男, 1978 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

包覆有机物,产生了空间位阻,阻碍了团聚的发生。改性剂的使用能够起到阻止团聚的作用。

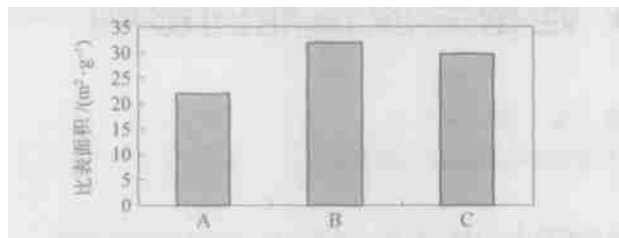


图 1 改性对纳米  $\text{CaCO}_3$  比表面积的影响

Fig. 1 Specific areas of nano- $\text{CaCO}_3$  before and after modified

图 2 是改性前后纳米  $\text{CaCO}_3$  的红外谱图,A 是

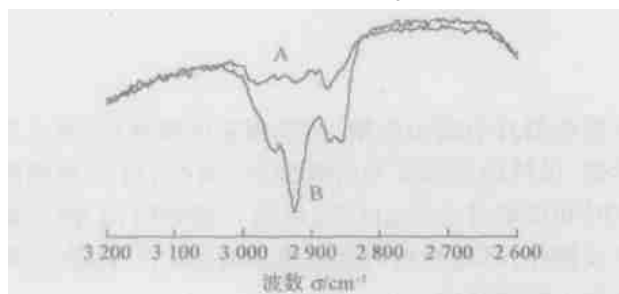


图 2 使用 F 改性前后纳米  $\text{CaCO}_3$  红外谱图的变化

Fig. 2 Nano- $\text{CaCO}_3$  infrared spectrogram before and after modified

未改性的  $\text{CaCO}_3$ ,B 是经过改性剂 F 改性的  $\text{CaCO}_3$ 。从红外谱图来看<sup>[5]</sup>,改性产品在  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $3.42\text{ }\mu\text{m}$ )和  $2860\text{ cm}^{-1}$  ( $3.49\text{ }\mu\text{m}$ )出现明显的吸收带,这表明改性过程引入了  $-\text{CH}_2-$ ,因为对于  $-\text{CH}_2-$ ,不对称伸缩模式和对称模式分别出现在  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $3.42\text{ }\mu\text{m}$ )和  $2860\text{ cm}^{-1}$  ( $3.49\text{ }\mu\text{m}$ )处。另外,改性产品明显出现在  $2960\text{ cm}^{-1}$  ( $3.38\text{ }\mu\text{m}$ )的不对称伸缩模式和  $2870\text{ cm}^{-1}$  ( $3.48\text{ }\mu\text{m}$ )的对称模式吸收带,说明改性过程中有  $-\text{CH}_3$  的引入。红外谱图的变化充分说明经过改性的纳米  $\text{CaCO}_3$  表面上接枝有有机物。这些基团的引入只能是纳米  $\text{CaCO}_3$  在改性过程中和改性剂作用的结果。

### 3.2 填料对 RTV 密封胶加工性能的影响

RTV 硅密封胶硫化后生成具有低模量终端性能 RTV 硅密封胶,容易出现高稠度难混合加工、难挤出、不便使用等工艺性能<sup>[6]</sup>。因此,尽可能降低体系的黏度,有利于硅密封胶的加工。

表 1 给出了通过不同孔径标准筛的纳米  $\text{CaCO}_3$  添加到 RTV 硅密封胶中的流变性能。实验条件:  $\text{CaCO}_3$  添加量  $40\text{ g}$  (相对于  $100\text{ g}$  RTV 硅密封胶,下同)。表 2 是不同改性产品添加后,体系的流变性

能。 $\text{CaCO}_3$  添加量  $40\text{ g}$ 。

表 1 不同转速下黏度

Table 1 Viscosity at different shearing rates

$n/(\text{r/min})$	不同 $\text{CaCO}_3$ 过筛情况下的黏度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$			
	未过筛	$63\text{ }\mu\text{m}$	$44\text{ }\mu\text{m}$	$32\text{ }\mu\text{m}$
7.5	112.5	112.5	122.0	151.5
15.0	108.0	113.0	120.5	133.5
22.5	106.5	109.5	113.0	123.0
30.0	94.5	100.5	102.0	108.0
37.5	82.0	90.0	91.0	95.0

表 2 不同改性产品对黏度的影响

Table 2 Viscosity for different modified nano- $\text{CaCO}_3$

$n/(\text{r/min})$	不同改性产品的黏度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$					
	A	B	C	D	E	F
7.5	107.56	58.67	102.67	68.44	102.67	97.78
15.0	115.70	60.34	110.60	70.40	105.60	90.51
22.5	106.26	56.45	102.94	66.42	102.94	83.02
30.0	99.31	55.31	100.60	67.89	95.54	85.49
37.5	90.00	54.00	92.00	71.00	86.00	78.00
45.0	80.53	53.13	82.19	68.08	78.04	71.40
52.5	75.12	52.94	75.84	63.38	72.26	66.54
60.0	70.53	51.80	69.90	59.92	67.40	61.16
67.5	65.72	50.13	66.28	57.92	62.94	58.48
75.0	63.00	48.00	64.00	54.50	59.00	54.50

表 1 说明在相同的情况下,未经改性的纳米  $\text{CaCO}_3$  团聚粒径小,空白  $\text{CaCO}_3$  的加入增加了有机硅体系的黏度,这是因为二次粒径很小的无机颗粒在有机硅体系中与有机硅有极大的接触表面积,在相同的剪切速率下阻力较大。表 2 说明经过改性的纳米  $\text{CaCO}_3$  表面由于有机基团的引入,能够降低无机填料和有机硅材料之间的阻力,因而体系的黏度降低,有利于材料的加工和使用。在剪切力的作用下,粒子间的距离被拉开,粒子间作用力的性质也由排斥转变为吸引。在外部剪切力消除后,布朗运动和粒子间的吸引力使得体系又恢复到静止状态的拟网络结构,但这个恢复过程需要一定的时间,从而使体系体现出触变性行为<sup>[7]</sup>。

### 3.3 填料在 RTV 硅密封胶中的分散情况

图 3 中 A,B 分别为未改性碳酸钙、铝酸酯改性碳酸钙添加到 RTV 密封胶后的试样在扯断后的断面扫描电镜照片。由图 3 可以看到,改性后的碳酸

钙能够更好的分散到 RTV 硅密封胶中,这种分散性的提高,使  $\text{CaCO}_3$  能够与 RTV 橡胶分子的接触的填料面积增大,从而提高了  $\text{CaCO}_3$  粒子与橡胶分子的有效结合,最终引起了宏观性能的变化,导致机械性能的提高。

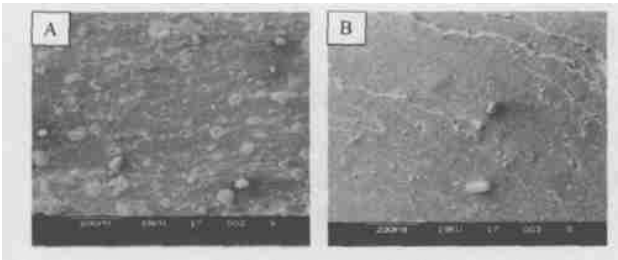


图 3 试样断面的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photos of silicon sealant after filled nano- $\text{CaCO}_3$

3.4 填料对 RTV 密封胶机械性能的影响

表 3 和 4 研究了 RTV 硅密封胶机械性能的影响因素。表 3 中填料添加量 40 g, B, F 分别表示使用改性剂 B, F 改性得到的活性碳酸钙。表 4 中使用的填料是 B 改性的活性碳酸钙。

表 3 改性前后  $\text{CaCO}_3$  填料对 RTV 硅密封胶性能的影响  
Table 3 Mechanical properties of silicon sealant filled with different modified nano- $\text{CaCO}_3$

$\text{CaCO}_3$ 试样	拉伸强 度 / MPa	50 %定 伸应力 / MPa	100 %定 伸应力 / MPa	200 %定 伸应力 / MPa	扯断伸 长率 / %	邵尔 A 硬度
空白样	0.43	0.061	0.14	0.353	291	21
未改性	0.39	0.063	0.19	-	186	23
B	1.729	0.202	0.435	0.974	287	29
F	1.59	0.257	0.593	1.002	263	31

表 4 填料用量对 RTV 硅密封胶性能的影响  
Table 4 Mechanical properties of silicon sealant filled with different contents of modified nano- $\text{CaCO}_3$

$\text{CaCO}_3$ 用量/g	拉伸强 度 / MPa	50 %定 伸应力 / MPa	100 %定 伸应力 / MPa	200 %定 伸应力 / MPa	扯断伸 长率 / %	邵尔 A 硬度
10	0.605	0.07	0.152	0.341	289	22
20	0.813	0.085	0.204	0.458	313	25
30	1.228	0.143	0.309	0.692	294	27
40	1.729	0.202	0.435	0.974	287	29
50	1.721	0.192	0.431	0.967	270	28
60	1.59	0.23	0.471	0.997	282	31

表 3 说明,改性  $\text{CaCO}_3$  的使用大幅度提高了 RTV 硅密封胶的强度,未改性的  $\text{CaCO}_3$  对 RTV 硅

密封胶的强度没有明显的提高。未改性的  $\text{CaCO}_3$  加入急剧降低断裂伸长率,改性  $\text{CaCO}_3$  对 RTV 硅密封胶断裂伸长率影响很小。改性和未改性  $\text{CaCO}_3$  的加入都能够提高 RTV 硅密封胶的硬度。

表 4 说明,随着填料用量的加大,拉伸强度整体上呈上升趋势,填料用量为 40 g 时,已经有较好的补强效果;随着填料用量的加大,断裂伸长率呈先升后降的趋势,填料用量在 40 g 以上时,断裂伸长率低于空白 RTV 的断裂伸长率;实验范围内,随着填料用量的加大,RTV 的硬度逐渐升高。

4 结论

- 1) 改性剂的使用能够降低无机填料的团聚,并使无机填料比表面积增大。改性产品比未改性填料在 RTV 硅密封胶中分散性有很大提高。
- 2) 改性产品能够降低 RTV 硅密封胶体系的黏度,未改性填料在 RTV 硅密封胶体系中黏度很大,改性产品使得 RTV 硅密封胶加工性能提高。
- 3) 改性产品大幅提高了 RTV 硅密封胶的强度,未改性填料没有明显的作用。未改性填料使得 RTV 硅密封胶扯断伸长率下降,改性产品对扯断伸长率没有明显的影响。随着填料用量加大,强度增大的趋势减缓,实验范围内硬度持续提高。

参 考 文 献

[1] 沈春林,苏立荣,李 芳. 建筑防水密封材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003

[2] 王跃林,伍 青,杜荣昵,等. 纳米碳酸钙粒子在硅酮密封胶中的增强作用[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23 (10):2011 - 2013

[3] 郭亚林,梁国正,丘哲明,等. 纳米  $\text{SiO}_2$  改性室温硫化硅密封胶研究[J]. 弹性体,2003,13(1): 19 - 22

[4] 邹德荣. 纳米碳酸钙对 RTV 硅密封胶性能的影响[J]. 有机硅材料,2002. 16(2):7 - 9

[5] Willard H H, Merritt L L, Dean J A. Instrument Methods of Analysis [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1982

[6] 高新来,潘惠铭,王跃林,等. 一种低模量室温硫化硅密封胶的制备及性能[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22 (4): 1 - 4

[7] 邹海魁,陈建峰,王国全,等. 纳米  $\text{CaCO}_3$ /PVC 增塑糊体系触变性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17 (2):207 - 211

- 数值模拟[J]. 工程热物理学学报, 2001, 22(5): 624 - 628
- [3] Lei Hong, Jin Yongli, Zhu Miaoyong, *et al.* Mathematical modeling of particle movement ahead of the solid-liquid interface in continuous casting[J]. J Mater Sci Technol, 2002, 18(5): 403 - 404
- [4] Zhu Zefei, Lin Jianzhong. Pressure gradient force, Saffman lift, and Magnus lift on the fiber-like particle in fluid[J]. Journal of China Textile University, 2000, 17(2): 24 - 25
- [5] 张 政, 谢灼利. 流体-固体两相流的数值模拟[J]. 化工学报, 2001, 52(1): 3
- [6] 由长福, 祁海鹰, 徐旭常. Basset 力研究进展与应用分析[J]. 应用力学学报, 2002, 19(2): 33
- [7] 闻建龙, 陈汇龙. 荷电两相流动颗粒运动微分方程的建立[J]. 排灌机械, 2003, 21(4): 44
- [8] 郑洽馥, 鲁钟琪. 流体力学 B[M]. 北京: 机械工业出版社. 1980, 237 - 251
- [9] 童志权. 工业废气净化与利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 23
- [10] Tripathi S N, Harrison R G. Scavenging of electrified radioactive aerosol [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 5817 - 5821

## Numerical simulation for particle-trajectory in a spray charging precipitator

YUAN Ying WANG Jing-gang

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The trajectory equation of particles was put forward with Lagrangian approach on the basis of Newton law. The mathematical model of a single particle-trajectory was established. The modeling software box was programmed based on MATLAB, by which the mathematical model was simulated to make it visual. The simulation study points out that the electrostatic power is considered as the major factor to collect the small particles of low speed and the effect of inertia and the hold-up process are important to the removal of the particles. The software box is proved reasonable and applicable in design.

**Key words:** charged water spray; dust particles; numerical simulation

(责任编辑 云志学)

(上接第 27 页)

## Application of modified $\text{CaCO}_3$ in silicon sealant

TANG Zhi-song LIU Run-jing GUO Fen CHEN Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In this study,  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles were modified hydrophobically, forming a compound functional filler. The sedimentation experimental results show that the dispersion of nano- $\text{CaCO}_3$  in an organic impregnant is improved markedly, the admixture viscosity decreases obviously and the mechanical properties of silicon sealant filled with modified nano- $\text{CaCO}_3$  are also improved evidently. The tensile strength reached a maximum value for a addition of nano- $\text{CaCO}_3$  up to 40 % of silicon sealant. The tensile strength enhanced 300 %. The rupture elongation increased 100 %.

**Key words:** nano; modified; mechanical properties

(责任编辑 云志学)