

# 霞石正长岩作为硅弹性体中结晶二氧化硅填料的替代材料

霞石正长岩是一种少硅功能填料和添加剂，广泛应用于各种聚合物、粘合剂、涂料、油墨和着色剂中。微粉化霞石具有色彩纯正、光泽淡、在聚烯烃薄膜和涂料中抗阻尼、易于分散、粘度低、耐磨和耐候性优异等优点。它由三种比例接近相等的长石矿物组成，包括：白云石（ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ ）；微晶石（ $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ ）；霞石（ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-2\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ ）。其矿物学和化学示意图见图1。

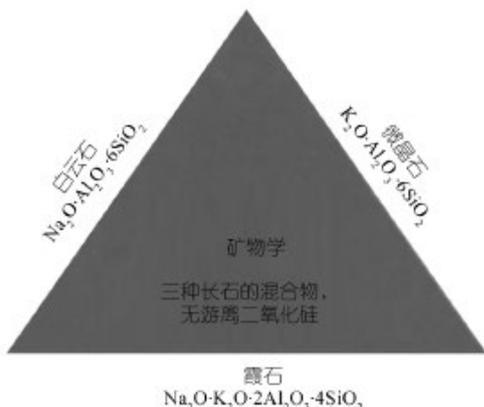


图1 霞石正长岩的矿物学和化学成分

霞石正长岩是地质上常见的矿床，是一种成岩火成岩，主要由霞石、钠长石和钾长石组成。从外观上看，它是一种浅色粗粒材料，与花岗岩相似，不含任何游离二氧化硅。霞石正长岩储量分布在俄罗斯、挪威、加拿大和土耳其。霞石正长岩矿床也是一些采矿项目的副产品。霞石正长岩的高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 含量使其成为玻璃和陶瓷工业中可以与长石竞争的材料。更具体地说，霞石正长岩可以被用作陶瓷中玻璃相成形的活性剂，以提高最终产品的物理强度。对于玻璃工业来说，霞石正长岩的高铝含量可以提高其抗断裂性、耐热性和化学耐久性。还发现它在多个行业中可用作石英或晶体二氧化硅填料的替代材料，特别是在涂料、粘合剂和密封剂中的应用。

在地质学上，只有在缺“硅”的变质环境中，经过

缓慢冷却和结晶，才能形成被称为霞石的长石组合。白云石、微绿辉石和霞石的化学式中所含的 $\text{SiO}_2$ 并非“游离二氧化硅”，因为硅和氧与铝以及钠/钾结合在一起，在矿体中检测不到 $\text{SiO}_2$ 或石英的组合。长石虽然含碱，但也被认为具有高度不溶性，对大多数酸碱具有抗性，因为碱是化学结合的；但与大多数含有大量游离结晶二氧化硅的长石矿床不同，霞石正长岩矿床不含任何游离结晶二氧化硅。含铁矿物（如斜长石和绿帘石）或非铁矿物（如钠长石、白云母或白云母）被视为杂质，通常与霞石矿石和晶粒结构相关联。

加拿大安大略省的蓝山是规模最大、白度较高、化学性质较稳定的矿床之一。本文将主要讨论该矿床的霞石材料，以及它的特性和在有机硅弹性体中日益广泛的应用。图2和图3分别提供了利用独特的透射和反射照明以及透射偏振光显微镜技术从矿石中提取的典型蓝山霞石晶粒的照片。显微照片显示了晶粒的形状和透明度，偏振光图像突出显示了利用这些技术在霞石正长岩晶粒中发现的三种长石和矿物界面。

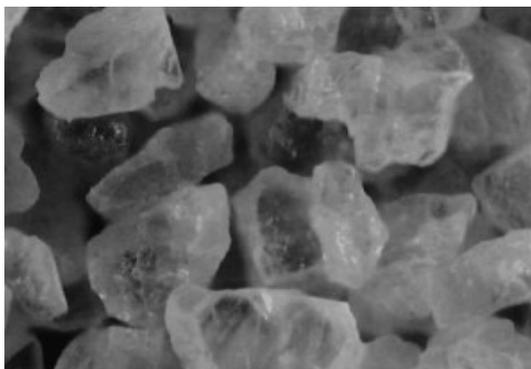


图2 矿石中释放出的霞石正长岩颗粒的反射和透射显微照片

由于霞石填料功能是天然提取的，并且不含游离二氧化硅和重金属或过渡金属，因此它们通常不会受到REACH、OSHA、RoHS和TSCA等法规要求的限制。这里讨论的蓝山矿藏中的微粉霞石填料

也被美国食品及药物管理局（FDA）认为是安全的（GRAS），可直接用于聚合物中的食品添加剂，最高添加量可达50%（按重量计）。

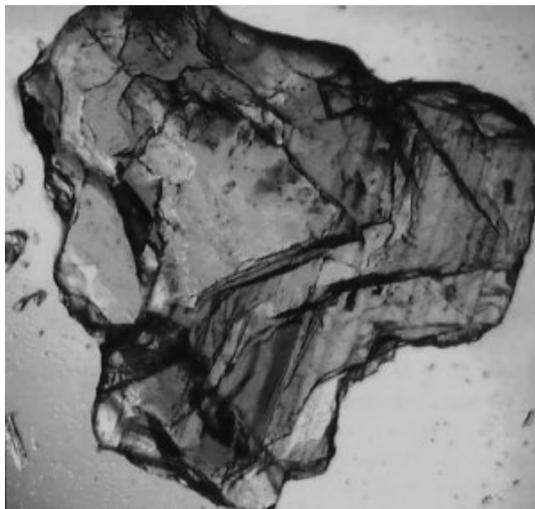


图3 霞石正长岩颗粒的透射偏振光显微照片

### 1 霞石正长岩特性与研磨结晶和微晶二氧化硅的比较

图4比较了研磨的NS、GCS和MCS扩展体的典型颗粒和形状。与MCS相比，NS延展体的颗粒形状从棱角状到块状都有，在颗粒形态上与GCS更为相似，而MCS则更多是结节状或不规则的 $\alpha$ -石英，具有更细的特定粒度（因此其性质表现为更易风化）。

表1列出了NS扩展剂与GCS和MCS相比的典型特性。NS和GCS同样具有较低的吸油率和表面积。在1~10级莫氏硬度中，NS的莫氏硬度约为6，硬度略低于GCS和MCS。根据这一特性，NS对混料和加工设备的磨损通常较小。NS颗粒本身硬度适中，无孔，具有较高的抗压强度，可在聚合物基体中提供有效的耐磨性。低表面积和碱铝硅酸盐表面化学成分有助于实现易润湿、快速分散和高负载以及低粘度。与大多数二氧化硅和硅酸盐矿物一样，NS的表面化学性质也具

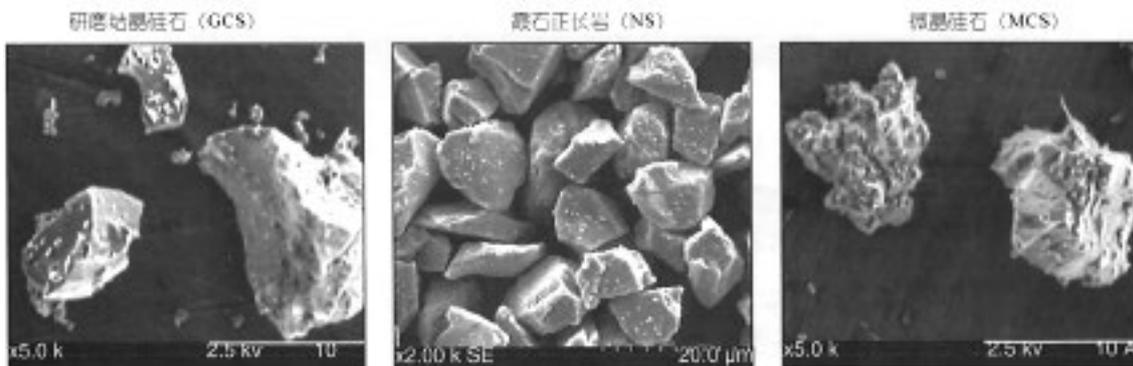


图4 SEM显微照片，比较了硅弹性体中使用的微粉化耐用矿物填料的颗粒形状和形态

表1 霞石正长岩（NS）填料与研磨结晶（GCS）和微晶二氧化硅（MCS）填料典型特性的比较

属性	GCS	NS	MCS
形状	棱角状	棱角状、块状	结核状
莫氏硬度	7	6.0-6.5	6.5
折射率 (RI)	1.55	1.52	1.55
BET表面积(m <sup>2</sup> /g)	2~7	2-7	5~8
GE亮度	88	92	86
比电阻 ( $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{-3}$ )	26	23	25.7
100 °C时的导热系数 (W/m×K)	6	3	5
水分百分比	0.1~0.3	0.1~0.3	0.1~0.3
比重 (克/立方厘米)	2.65	2.61	2.65

有丰富的硅醇（即，Si—OH）或表面羟基（—OH）基团，可有效使用硅聚合物化学中常用的偶联剂。从光学角度看，NS粉末的颜色更中性，折射率（RI）较低，为1.51至1.52，而传统的GCS和MCS的折射率多为1.55。与GCS和MCS相比，NS的颜色更白、更亮或更不黄，而且可以产生更干净、更明亮的颜色，或者在

需要时产生更高的透明度。

与所有长石矿物一样，NS的pH值为碱性，在9.5至10.3的范围内，高于MCS和GCS的pH值，两者都略偏酸性。NS的pH值还有助于提高硅橡胶的硫化率或/或与功能硅烷偶联。在绝缘弹性体的应用中，如绝缘布线、火花塞护套和外套绝缘体，NS的比电阻特性与

GCS和MCS一致；这三种材料都是非常好的绝缘体。众所周知，GCS和MCS还具有良好的导热性能，这在热管理应用中正变得越来越重要。NS具有长石性质，在环境温度下的热导率（K）较低，但与石英基填料处于同一数量级。石英的K值会随着温度的升高而降低，而NS或长石矿物则不同，它们受温度升高的影响较小。而高温在许多有机硅应用中都很常见。蓝山NS扩展剂的其他杂质（如硫）含量也很低，因此业内专

家认为它在铂催化有机硅弹性体中的一致性更高。

表2比较了常用于硅树脂弹性体扩展剂的NS和GCS填料尺寸的具体特性。顶部粒径尺寸为1.5μm（即D98<15 μm）的NS15和GCS15扩展剂以及NS10和GCS10（D98<10 μm）是弹性体中最常用的尺寸。数据收集自公布的技术数据表或内部测试。前面已经讨论过与NS相关的较高亮度和pH值。同等牌号的中值粒度和报告的吸油率也相对相似。

表2 有机硅弹性体中使用的标准霞石填料与标准粒度的研磨结晶二氧化硅填料的扩展性能比较

硅扩展剂	中值粒径 (μm)	顶部粒径尺寸 (D98<%, μm)	%>+325目	pH	GE亮度	吸油率
NS30	6.8	30	0.1	10	87	26
GCS30	5.5	30	0.1	6.5	84	29
NS15	3.6	15	0.1	10	90	31
GCS15	3.0	15	0.1	6.5	86	39
NS10	2.5	10	0	10	92	33
GCS10	2.0	10	0	6.5	86	39
NS5	1.7	6	0	10	94	40
GCS5	1.3	5	0	6.5	88	35

## 2 霞石在有机硅弹性体中的应用和引入时间表

直到最近，霞石才在有机硅弹性体中充分发挥出其优势。NS在有机硅弹性体中的应用已超过20年，甚至更久。1997年，IARC（国际癌症研究机构）将晶硅从II类重新归类为已知的I类有害物质，这是点燃这把

火的导火线。一些主要的汽车制造商对IARC级材料重新进行了限制，一些OEM汽车硅树脂弹性体供应商也注意到了这一点。2000年，NS10尺寸在硅橡胶OEM汽车排气连接器中作为GCS10的直接替代品进行了试用，报告显示其性能与GCS10完全相同，并且至今仍在使用。

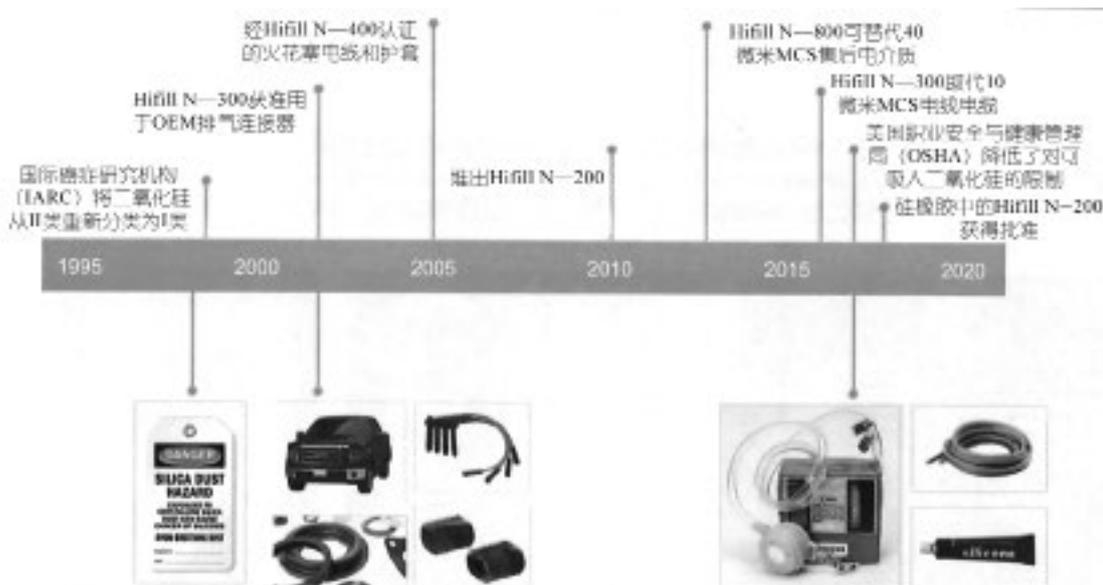


图5 过去二十年有机硅系统引入NS的时间表

图5列出了有机硅应用中引入NS填料的大致时间表。目前在有机硅聚合物和弹性体中使用的微粉化NS还包括火花塞电线和护套、电线电缆绝缘体、耐用消费品、垫圈、O形圈、RTV粘合剂、密封剂和弹性屋

顶涂料等。据估计，在北美硅橡胶市场上，传统上使用GCS或MCS填料的硅弹性体材料中，有高达20%的材料现在使用NS填料。随着2016年美国职业安全与健康管理局（OSHA）再次降低二氧化硅粉尘暴露限

制，以及新的性能数据验证了大量客户反馈的关于更高的拉伸强度和更清洁的颜色的传闻，预计这一趋势将继续下去。此外，NS是一种天然填充剂，可改善有机硅弹性体的环境、社会和管理（ESG）状况；一些以前未填充的弹性体应用正在考虑使用NS以降低成本，同时改善ESG状况。

### 3 实验

尽管多年来业内一直在讨论有关NS在硅橡胶中性能的大量传闻，但很少有公开或共享的数据。最近，我们对标准牌号的NS15和GCS15在标准和商用硅弹性体片状成型材料中的性能进行了比较。表3和表4列出了两种基本配方。GCS15和NS15扩展剂在两种硬度水平下的等量添加量为50份，并在商用混料生产线上制备。含有两种不同扩展剂的片状成型材料被送往一家经认可的第三方实验室，并根据ASTMAA-59588B进行盲测比较。

表3 用于在硬度为60的硅树脂弹性体中比较测试同等尺寸的GCS15和NS15扩展剂的商用硅树脂片状成型材料

硬度为60的片状成型材料	
成分	部件
硬度为60的硅树脂基料	100
DBPH-50催化剂	1.0
扩展剂	50.0

表5 根据ASTMAA-59588B标准，60硬度片状成型材料中标准尺寸的霞石和研磨结晶二氧化硅扩展剂的比较

硬度为60的片状成型材料				
规格	AA-59588B	GCS15	NS15	限制
ASTM方法	测试			
	外观	通过	通过	通过/未通过
D792	SG(g/cc)	1.427	1.429	报告
2240	硬度 (A)	511	56	55~65
D412	拉伸 (psi)	801	850	最低650
D412	伸长率 (%)	343	294	最低100
D412	模量100%	342	394	报告
D624	撕裂强度, PPI模具B	93	90	报告
D395方法B, 150 °C 70 h	压缩永久变形(%)	11.70	13.8	最高25
D573, 225 °C 时70 h				
	耐干热性, 硬度变化 (点)	+6.4	+2.7	最大+10
	拉伸变化(%)	+3.1	+1.2	最大-20
	伸长率变化(%)	-40.9	-26.5	最大-40
D2137, 62.2 °C 时	耐低温性			
	脆性	通过	通过	通过/未通过
D471, 100 °C 时70 h	水浸泡			
	体积变化	-0.75	-0.41	最高+5

### 5 结论

霞石是一种多功能、独特耐用的扩展剂，具有可用于各种填充弹性体的特性。与传统的研磨二氧化硅相比，它具有理想的工业卫生优势，具有相似的物

表4 用于在硬度为70的硅树脂弹性体中比较测试同等尺寸的GCS15和NS15扩展剂的商用硅树脂片状成型材料

硬度为70的片状成型材料	
成分	部件
硬度为70的硅树脂基料	100
DBPH-50催化剂	1.0
扩展剂	50.0

### 4 结果和讨论

NS15和GCS15在60和70硬度硅基配方中的并行测试结果分别见表5和表6。在硬度为60的系统中，比重相似。一般来说，NS (2.61 g/cc) 的密度略低于GCS (2.65 g/cc)。奇怪的是，GCS15硬度计硬度低于预期目标，尽管它通常被用于商业配方中；而NS15则符合规格要求。NS15测得的拉伸强度更高，这也是NS阻燃剂的一贯报告结果。两种材料都能轻松达到伸长率和模量目标。撕裂强度相似。GCS15在百分比伸长率方面几乎合格，在压缩永久变形方面略胜一筹；但NS15在干热老化试验方面更有优势。

在70硬度配方中，NS15和GCS15都能轻松满足所有要求，但热老化除外。GCS15的热老化物理性能不如NS15稳定，但NS15的拉伸性能更好；在压缩永久变形方面，两者表现则完全相同。

理特性和较高的拉伸强度，以及良好的模压和导热特性，可满足未来有机硅配方设计师对扩展剂的需求。霞石对于弹性体行业来说并不陌生，在要求苛刻的应

(下转第 13 页)