

硅橡胶着色用含硅活性分散染料的结构与性能

于宁^{1,2}, 张淑芬^{1*}, 唐炳涛¹, 马威¹, 邱金晶¹

(1.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2.中国化工集团有限公司, 北京 100080)

摘要:硅橡胶是用途最广的精细功能高分子材料之一,为了达到更好的着色效果,分别以对硝基苯胺为重氮组分,三聚氯氰和 1,3,5-吡唑啉酮的一缩物为偶合组分,3-氨基三甲氧基二甲基硅烷、3-氨基二甲氧基甲基硅烷和 3-氨基三甲氧基硅烷为硅烷偶联剂,合成了一类新型黄色含硅活性分散染料。通过 UV-Vis、FT-IR、¹H-NMR 以及 MS 等分析测试手段对染料进行表征。将该类染料用于硅橡胶着色,着色橡胶的干、湿摩擦牢度和耐洗牢度均达到 4~5 级,升华牢度也在 4 级以上,呈现出优异的牢度性能,且同色染料色光基本一致,着色后的硅橡胶色泽鲜艳饱满,静态力学性能保持不变。

关键词:活性分散染料;硅橡胶;着色;含硅基团

中图分类号:TQ617.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)08-0121-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.026

Structure and coloring properties of silicon-containing reactive disperse dyes for silicone rubbers

YU Ning^{1,2}, ZHANG Shu-fen^{1*}, TANG Bing-tao¹, MA Wei¹, QIU Jin-jing¹

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.China National Chemical Corporation, Beijing 100080, China)

Abstract: Silicone rubber is one of the fine functional polymer materials with widest applications. For the sake of better coloring effect, a series of novel yellow silicon-containing reactive disperse dyes are designed and synthesized by using *p*-nitroaniline as diazonium component, the first condensation product between cyanuric chloride and pyrazolone as coupling component and 3-aminopropylmethoxydimethylsilane, 3-aminopropylmethylmethoxydimethylsilane and 3-aminopropyltrimethoxydimethylsilane as silane coupling agents. The dyes samples are characterized by UV-Vis, ¹H-NMR, FT-IR, and MS. The obtained silicon-containing reactive disperse dyes are used to color silicone rubbers, making the dry/wet rubbing and washing fastnesses of colored silicone rubbers all reach grade 4-5 and the sublimation fastness exceed grade 4, which indicates outstanding performance in terms of color fastness. Such colored silicone rubbers show bright and rich colors without affecting its static mechanical properties.

Key words: reactive disperse dyes; silicone rubber; coloring; silicon-containing group

硅橡胶是用途最广的精细功能高分子材料之一,由于其兼具无机材料和有机材料的性能^[1-4],因而具有耐高低温、抗氧化、耐辐射、介电性能好、难燃、憎水、脱膜、温黏系数小、无毒无味以及生理惰性等优异性能^[5-9]。广泛应用于电子电气、建筑、化工、纺织、轻工、医疗等行业^[10-16],并且随着有机硅产品数量和品种的持续增长,应用领域不断拓宽^[17-21]。在很多用途中,要使用不同颜色的硅橡胶,其常规着色技术有内着色、外着色、纹色^[22],3种着色方法都是把颜料与硅橡胶通过物理作用混合。内着色会导致硅橡胶的机械性能下降^[23];外着色表面颜色由于不可避免地接触外部环境而造成褪色或沾色^[24-25];纹色耗时多、费用高,且众多针刺点

还会降低硅橡胶的物理机械性能(尤其是较薄的边缘区域)。

笔者设计合成了含硅活性分散染料并用于硅橡胶的化学键着色。关于带有多官能团的偶氮染料,后修饰可以使染料分子有着更加广泛的用途^[26-28]。染料分子是偶氮染料和含硅基团通过三聚氯氰进行连接。在着色过程中,含硅活性分散染料和硅橡胶 Si—O 共价键连接。通过重氮化、偶合与缩合反应,将硅烷偶联剂 3-氨基三甲氧基二甲基硅烷、3-氨基二甲氧基甲基硅烷和 3-氨基三甲氧基硅烷引入分散染料结构中,合成了新型的含硅活性分散染料,如图 1 所示。通过紫外吸收光谱、¹H-NMR、红外光谱和质谱对其进行光谱与结构表征。测试了着

收稿日期:2018-04-09;修回日期:2018-06-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0307401);国家自然科学基金重点基金(21536002,21421005);创新群体资助项目(IRT-13R06)

作者简介:于宁(1978-),男,硕士,教授级高级工程师,研究方向为硅化学品的基础研究及应用,yuning@chemchina.com;张淑芬(1960-),女,博士,教授,研究方向为染料化学与光化学、生物质化学品和精细化工合成新技术,通讯联系人,zhangshf@dlut.edu.cn。

色后硅橡胶的耐水洗、耐摩擦和耐升华牢度及着色后硅橡胶静态力学性能,并进行了颜色评价。

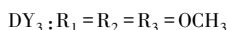
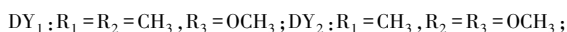
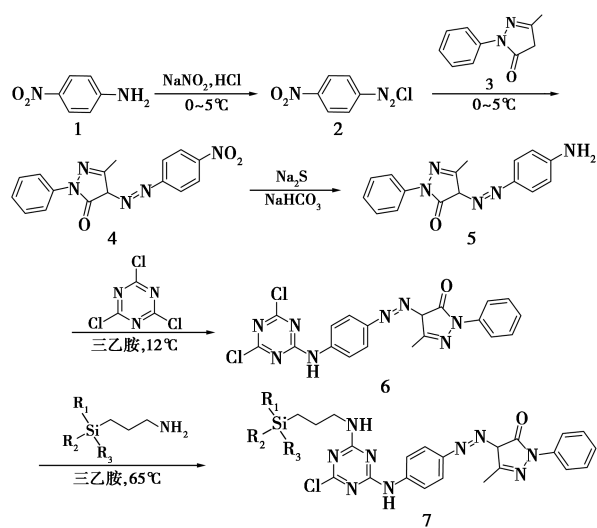


图 1 染料的合成路线

1 实验部分

1.1 含硅活性分散染料的合成

1.1.1 试剂与仪器

所有化学品为分析纯,没有经过进一步提纯处理;实验用水为蒸馏水;有机硅橡胶为江西星火有机硅厂沉淀胶 1860。

紫外吸收光谱 Agilent 8453, Agilent, USA; Varian INOVA 400 核磁共振光谱, Varian, USA; Nicolet 红外光谱(model20Dxb), Nicolet, USA; CID = 50 V to 200 V 的质谱与 HP 1100 高效液相色谱联用, Hewlett Packard, USA。

1.1.2 黄色含硅活性分散染料的合成

将对硝基苯胺 2.070 g (15.0 mmol)、水 30 mL 混合并搅拌升温至 75°C 溶解。加入 5.5 mL 浓盐酸,待完全溶解后搅拌 0.5 h。对反应体系进行冰浴降温(0~5°C)。取 1.140 g 亚硝酸钠(16.5 mmol),加入 5 mL 水振荡溶解,置于冰浴中降温。将亚硝酸钠水溶液缓慢滴加至上述溶液中,滴加过程中保持体系温度维持在 5°C 以下。利用薄层液相色谱(TLC)监测反应进程[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=4:1;比移值 $R_f=0.25$],反应 20 min 后,原料已转化完全,得到对硝基苯胺重氮盐的溶液 2(灰绿色)。

将 2.615 g 1,3,5-吡唑啉酮(15 mmol)、1.680 g 碳酸钠(15.9 mmol)和 25 mL 水混合得到水溶液 3。

0~5°C 冰浴条件下,将 2 的水溶液滴加至 3 的水溶液中。滴加过程中调 pH=9,30 min 后滴加完毕。在 0~5°C 下继续反应 2.5 h,调节 pH=7。对反应液进行抽滤,滤饼在 60°C 真空干燥箱中干燥,得 4.086 g 红色粉末状固体 4。

将 2.460 g 中间体 4(7.5 mmol)和 30 mL 甲苯在 75°C 下搅拌溶解。取 14.250 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (60 mmol)和 1.995 g 碳酸氢钠(23.6 mmol)溶于 15 mL 水中,滴加至上述溶液中。反应 1 h 后,利用薄层液相色谱(TLC)监测反应进程[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=1:1;比移值 $R_f=0.5$],原料基本反应完全。反应 3 h 后,反应停止,调节 pH 至 7~7.5,对反应液进行抽滤,得 1.846 g 红色粉末状固体 5。

将 0.550 g 中间体 5(1.88 mmol)溶于 25 mL 1,4-二氧六环中,室温下搅拌,加入缚酸剂三乙胺 0.25 mL。对体系冰浴降温至 14°C,控制冰浴温度高于 12°C(溶剂 1,4-二氧六环结晶点)以保证溶液搅动顺畅;搅拌 20 min 后,加入 0.363 g 三聚氯氰。溶液变黏稠,由红色变成橙红色。30 min 后,利用薄层液相色谱(TLC)监测反应进程[V(甲苯):V(乙酸乙酯)=14:3;比移值 $R_f=0.8$],中间体 5 反应完全。将反应液在 40°C 下旋蒸得黄色活性分散染料 6,置于冰箱中保存。

将 0.440 g 黄色活性分散染料 6(1 mmol)和 15 mL 1,4-二氧六环混合,升温至 65°C;迅速搅拌至体系中固体不再溶解。加入 0.100 g 无水碳酸钠作缚酸剂,缓慢滴加 3-氨丙基二甲氧基甲基硅烷,滴加速度为 6 $\mu\text{L}/\text{min}$,每隔 5 min 利用薄层液相色谱(TLC)监测反应进程[V(甲苯):V(乙酸乙酯)=14:3;比移值 $R_f=0.4$]。随着反应的进行,中间体 6 全部溶解得到橘红色溶液。TLC 跟踪监测至原料点无明显变化,再加入稍过量 3-氨丙基二甲氧基甲基硅烷,共加入 3-氨丙基二甲氧基甲基硅烷 180 μL (1.06 mmol)。从滴加 3-氨丙基二甲氧基甲基硅烷开始至反应结束总计 30 min。趁热过滤,滤液在 65°C 下旋蒸,得到含硅活性分散染料 DY2。

中间体 6 与 3-氨丙基二甲氧基二甲氧基硅烷和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的二缩反应条件与上述反应条件类似,可成功制备另 2 种含硅活性分散染料 DY1 与 DY3。

1.1.3 结构表征

黄色染料 $\text{DY}_1: \text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_9\text{O}_2\text{Si}$; MS(API-ES) [M+H]⁺: 552。¹H-NMR data(ppm): (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ : 0.061(s, 6H), 0.493(t, $J=6.6$ Hz,

2H), 1.488~1.562(m, 2H), 2.268(s, 3H), 3.307(s, 1H), 3.499~3.747(m, 5H), 7.185~7.193(m, 1H), 7.426~7.434(m, 2H), 7.537~7.549(m, 2H), 7.775~7.991(m, 4H)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3271(N—H); 1718, 1655(吡唑酮环特征峰); 1583, 1520, 1497(苯环或三氟环骨架振动); 1279, 1245(Si—Me); 1051(Si—OMe)。UV-Vis(nm): 433.0; 摩尔消光系数($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 2.21×10^4 。

黄色染料 DY₂: C₂₅H₃₀ClN₉O₃Si; MS(API-ES) [M+H]⁺: 568. ¹H-NMR data(ppm): (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ : 0.061(s, 3H), 0.442(t, $J=6.6$ Hz, 2H), 1.576~1.586(m, 2H), 2.283(s, 3H), 3.163(s, 1H), 3.492~3.741(m, 8H), 7.194~7.202(m, 1H), 7.436~7.448(m, 2H), 7.565~7.578(m, 2H), 7.780~7.898(m, 4H)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3405, 3265(N—H); 1718, 1655(吡唑酮环特征峰); 1541, 1487(苯环或三氟环骨架振动); 1275, 1242(Si—Me); 1076, 1049(Si—OMe)。UV-Vis(nm): 433.0; 摩尔消光系数($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 2.21×10^4 。

黄色染料 DY₃: C₂₅H₃₀ClN₉O₄Si; MS(API-ES) [M+H]⁺: 583. ¹H-NMR data(ppm): (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ : 0.646(t, $J=6.6$ Hz, 2H), 1.596~1.608(m, 2H), 2.301(s, 3H), 3.165(s, 1H), 3.480~3.752(m, 11H), 7.215~7.223(m, 1H), 7.455~7.467(m, 2H), 7.589~7.601(m, 2H), 7.797~7.912(m, 4H)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3413, 3271(N—H); 1762, 1720, 1655(吡唑酮环特征峰); 1583, 1520, 1489(苯环或三氟环骨架振动); 1074, 1049(Si—OMe)。UV-Vis(nm): 433.0; 摩尔消光系数($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 2.21×10^4 。

1.2 硅橡胶着色

1.2.1 着色方法

在室温下将染料(0.1 g)溶于四氢呋喃(3 mL)。将高温硫化硅橡胶生胶室温下在开放式双辊筒炼胶机加工。首先将硅橡胶生胶加到辊筒上,开动机器胶料包辊后,逐步加入染料溶液(3 mL)、填料(沉淀法白炭黑)(1 g)和铂金交联剂(9 g),混炼时间为20 min。将混好的硅橡胶在平板硫化机上硫化,硫化温度为120℃,硫化时间为8 min。所有硅橡胶均在10 MPa压力下模压成型。

1.2.2 染色牢度测试

摩擦牢度采用国标 GB/T 3920—2008 进行测试;升华牢度采用国标 GB/T 5718—1997 进行测试;水洗牢度采用国标 GB/T 3921—2008 进行测试。

1.2.3 色光性能测试

变色采用国标 GB/T 250—2008 进行测试;沾色采用国标 GB/T 251—2008 进行测试。

着色后的硅橡胶用乙酸和乙醇、质量分数为1%氨水、*N,N*-二甲基甲酰胺和水(体积比1:1)、*N,N*-二甲基甲酰胺进行剥色。在每个步骤中,将样品在每种试剂中煮沸4 min,并在步骤之间用冷水冲洗干净。测试硅橡胶的颜色强度(K/S)及其他的颜色数据(UltraScan XE 颜色测试仪, Hunter Lab Co., USA)。

1.2.4 机械性能测试

拉伸强度、定伸应力伸长率、拉断伸长率测试参考 GB/T 528—2009/ISO 37: 2005;撕裂强度参考 GB/T 529—2008;硬度参考 GB/T 531.1—2008/ISO 7619-1: 2004;回弹性参考 GB/T 1681—2009/ISO 4662:1986。

2 结果与讨论

2.1 染料合成与结构性能

三聚氯氰分子结构中含有3个活泼氯,当其中1个氯与氨基化合物反应后,基于氨基的供电性,将钝化剩余氯的反应活性,因此具有温度控制的梯度反应活性。基于上述特性,以三聚氯氰为连接基,在不同温度下分别连接染料发色体与硅烷偶联剂,设计合成系列新型含硅活性分散染料(图1)。即在0~5℃下对硝基苯胺重氮盐首先与1,3,5-吡唑啉酮偶合,得到染料中间体(化合物4)后,经硫化钠还原后,与三聚氯氰连接,得到染料中间体(化合物6)后,最后在30℃下,分别与3-氨基二甲氧基二甲硅烷、3-氨基二甲氧基甲基硅烷和3-氨基三甲氧基硅烷反应,得到新型含硅活性分散染料,并研究其对硅橡胶的着色性能。

DY1、DY2、DY3 最大吸收波长分别为423.6、423.2、423.9 nm,其摩尔吸光系数为 2.21×10^4 、 2.21×10^4 、 2.21×10^4 L/(mol·cm),具有较强的发色能力。在质谱表征中,在552、568、583 nm 出现[M+H]⁺,证明所合成染料分子质量正确。结合红外的特征吸收与核磁氢谱归属表明,所合成染料分子结构正确。

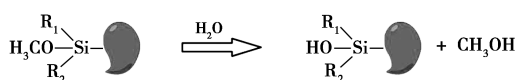
2.2 着色橡胶的色牢度性能

将合成的黄色含硅活性分散染料 DY1、DY2、DY3 分别用于硅橡胶着色,着色橡胶的色牢度数据如表1所示。

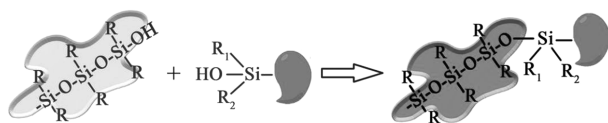
表 1 含硅活性分散染料着色橡胶的色牢度

染料	水洗			摩擦		升华		
	变色	涤纶	棉	干	湿	变色	涤纶	棉
DY1	4~5	4~5	4	4~5	4~5	4	4~5	4~5
DY2	4~5	4	4	4~5	4~5	4	4~5	5
DY3	4~5	4~5	4	4~5	4~5	4	4~5	4~5

从表 1 可以看出,黄色染料 DY1、DY2、DY3 的干、湿摩擦牢度均达到了 4~5 级,耐洗牢度均达到了 4~5 级,升华牢度也在 4 级以上,呈现出优异的耐摩擦、耐洗与耐升华牢度性能,其原因在于所合成的新型含硅染料分子结构中含有硅氧基团,在硫化过程中,硅氧烷基团转变为硅羟基,如图 2(a) 所示。与硅橡胶上的硅羟基发生缩合,生成硅氧硅化学键,进而通过共价键将染料连接到硅橡胶分子结构中,如图 2(b) 所示,从而赋予其优异的耐升华色牢度。



(a) 染料硅醇的形成过程



以黄色染料为例 $\begin{cases} DY_1: R_1=R_2=CH_3 \\ DY_2: R_1=CH_3, R_2=OCH_3 \\ DY_3: R_1=R_2=OCH_3 \end{cases}$

(b) 染料硅醇与硅橡胶通过共价键连接

图 2 硅橡胶着色示意图

2.3 着色橡胶的色光性能

对黄色染料 DY1、DY2、DY3 的着色橡胶进行色光性能测试,比较了色深 K/S 和颜色参数 L^* 、 a^* 、 b^* 、 C^* 和 h^* 的变化。着色橡胶的色光数据如表 2 所示。

表 2 含硅活性分散染料着色橡胶的色光数据

	DY1	DY2	DY3
K/S	10.43	10.96	11.14
L^*	70.85	69.74	70.52
C^*	75.01	76.42	77.42
h^*	76.48	73.16	75.38
a^*	17.53	22.14	19.54
b^*	72.94	73.15	74.92
X	45.65	45.59	45.86
Y	41.97	40.38	41.50
Z	6.08	5.59	5.49
x	0.4872	0.4979	0.4939
y	0.4479	0.4411	0.4469
YI E313	124.89	131	128.58
WI E313	-295.52	-294	-299.66

由表 2 可以看出,所设计合成的染料中,黄色染料摩尔吸光系数展现出其具有较高的发色能力,因此在其质量分数为 0.1% 的条件下,黄色染料 DY1、DY2、DY3 染色硅胶的 K/S 值在 10 左右,均达到 1:1 色深。黄色染料 DY1、DY2、DY3 的 L^* 、 C^* 、 h^* 相差不大,表明同色染料色光基本一致。此外,同一色染料的色度坐标 x 、 y 值均相差不大,染色织物色泽鲜艳饱满。

2.4 着色橡胶的机械性能

对黄色染料 DY1、DY2、DY3 的着色橡胶进行机械性能测试,比较着色前后橡胶的拉伸强度、定伸应力、拉断伸长率、撕裂强度、硬度、回弹性等性能参数的变化。黄色含硅活性分散染料着色橡胶静态力学性能如表 3 所示。

表 3 黄色含硅活性分散染料着色橡胶静态力学性能

	空白	DY1	DY2	DY3
拉伸强度/MPa	6.09	5.78	6.01	6.19
拉断伸长率/%	381.50	372.33	380.22	397.69
100%定伸应力/MPa	1.68	1.64	1.66	1.72
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	20.42	27.99	28.15	29.10
硬度(邵氏 A)	51.3	52.0	52.3	50.0
回弹/%	50.0	52.7	51.5	50.9

从表 3 可以看出,着色后的硅橡胶的拉伸强度均为 5.78~6.19 MPa,定伸应力伸长率为 1.64~1.72 MPa,拉断伸长率为 372%~397%,与着色前相比变化不大,说明该类染料着色后,不影响硅橡胶的拉伸性能;而硬度均在 51,回弹性也达 51% 左右,无明显变化,不会影响硅橡胶的弹性性能;其撕裂强度则明显提升,由着色前的 20.42 kN/m 提升至 27.99~29.10 kN/m,提升率达 37.1~42.5%,表明染料的引入不仅赋予其优异的着色性能,同时赋予硅橡胶优异的抗撕裂性能,其原因在于所用染料在分子水平上与硅橡胶进行化学交联键合,增加硅橡胶的交联程度,从而有效提升其抗撕裂性能。

3 结论

以 3-氨丙基甲氧基二甲基硅烷、3-氨丙基二甲氧基甲基硅烷和 3-氨丙基三甲氧基硅烷为硅烷偶联剂,首次设计合成了一类新型的黄色含硅活性分散染料。将该类染料用于硅橡胶着色,染色硅胶的 K/S 值在 10 左右,均达到 1:1 色深,色泽鲜艳饱满。着色橡胶的干、湿摩擦牢度和耐洗牢度均达到了 4~5 级,升华牢度也在 4 级以上,呈现出优异的

牢度性能,具有较好的机械性能。含硅活性分散染料用于硅橡胶的着色具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Wu J, Dong J, Wang Y, *et al.* Thermal oxidation ageing effects on silicone rubber sealing performance [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 135: 43–53.
- [2] Zhao Q, Liu Q, Xu H, *et al.* Preparation and characterization of room temperature vulcanized silicone rubber using α -amine ketoximesilanes as auto-catalyzed cross-linkers [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (44): 38447–38453.
- [3] Chen W, Zeng X, Lai X, *et al.* Synergistic effect and mechanism of platinum catalyst and nitrogen-containing silane on the thermal stability of silicone rubber [J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 632: 1–9.
- [4] Wang D, Klein J, Mejía E. Catalytic systems for the cross-linking of organosilicon polymers [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2017, 12 (11): 1180–1197.
- [5] Namitha L K, Sebastian M T. High permittivity ceramics loaded silicone elastomer composites for flexible electronics applications [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (3): 2994–3003.
- [6] Mei H, Chen G, Zhu Q, *et al.* Improving properties of silicone rubber composites using macromolecular silane coupling agent (MMSCA) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133 (19): 43415.
- [7] Liu D, Chen J, Song L, *et al.* Parameterization of silica-filled silicone rubber morphology: A contrast variation SANS and TEM study [J]. *Polymer*, 2017, 120: 155–163.
- [8] Pan Z, Sun R, Zhu S, *et al.* The synthesis, characterization and properties of silicone adhesion promoters for addition-cure silicone rubber [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, 32 (14): 1–14.
- [9] Sun Z, Huang Q, Wang Y, *et al.* Structure and properties of silicone rubber/styrene-butadiene rubber blends with in situ interface coupling by thiol-ene click reaction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56 (6): 1471–1477.
- [10] Seyedmehdi S A, Zhang H, Zhu J. Influence of production method, silicone type and thickness on silicon rubber superhydrophobic coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 291–295.
- [11] Valentini L, Bon S B, Pugno N M. Severe graphene nanoplatelets aggregation as building block for the preparation of negative temperature coefficient and healable silicone rubber composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 134: 125–131.
- [12] Xue Y, Li X, Zhang D, *et al.* Comparison of ATH and SiO₂ fillers filled silicone rubber composites for HTV insulators [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 155: 137–143.
- [13] Xiang H P, Rong M Z, Zhang M Q. A facile method for imparting sunlight driven catalyst-free self-healability and recyclability to commercial silicone elastomer [J]. *Polymer*, 2017, 108: 339–347.
- [14] Buijssen K J D A, Oosterhof J J H, Basil L, *et al.* Influence of surface roughness on silicone rubber voice prostheses on in vitro biofilm formation and clinical lifetime in laryngectomised patients [J]. *Clinical Otolaryngology*, 2017, 42 (6): 1235–1240.
- [15] Ketchum A R, Kappler M P, Wu J, *et al.* The preparation and characterization of nitric oxide releasing silicone rubber materials impregnated with S-nitroso-tert-dodecyl mercaptan [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4 (3): 422–430.
- [16] Berahman R, Raiati M, Mazidi M M, *et al.* Preparation and characterization of vulcanized silicone rubber/halloysite nanotube nanocomposites; Effect of matrix hardness and HNT content [J]. *Materials & Design*, 2016, 104: 333–345.
- [17] Emelyanenko A M, Boinovich L B, Bezdomnikov A A, *et al.* Reinforced superhydrophobic coating on silicone rubber for longstanding anti-icing performance in severe conditions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (28): 24210–24219.
- [18] Guo X, Huang Y, Cai X, *et al.* Capacitive wearable tactile sensor based on smart textile substrate with carbon black/silicone rubber composite dielectric [J]. *Measurement Science and Technology*, 2016, 27 (4): 045105.
- [19] Heo G, Pyo K, Lee D H, *et al.* Critical role of Diels-Adler adducts to realise stretchable transparent electrodes based on silver nanowires and silicone elastomer [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25358.
- [20] Yoshimura K, Nakano K, Hishikawa Y. Flexible tactile sensor materials based on carbon microcoil/silicone-rubber porous composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 123: 241–249.
- [21] Liu P, Liu C, Huang Y, *et al.* Transfer function and working principle of a pressure/temperature sensor based on carbon black/silicone rubber composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133 (7): 42979.
- [22] Guiotti A M, Goiato M C, Dos Santos D M. Comparison of conventional and plant-extract disinfectant solutions on the hardness and color stability of a maxillofacial elastomer after artificial aging [J]. *The Journal of Prosthetic Prosthet*, 2016, 115 (4): 501–508.
- [23] Eltayyar N H, Alshimy A M, Abushelbi M N. Evaluation of intrinsic color stability of facial silicone elastomer reinforced with different nanoparticles [J]. *Alexandria Dental Dent Journal J*, 2016, 41: 50–54.
- [24] Mancuso D N, Goiato M C, Santos D M. Color stability after accelerated aging of two silicones, pigmented or not, for use in facial prostheses [J]. *Braz Oral Res Brazilian Oral Research*, 2009, 23 (2): 144–148.
- [25] Al-Harbi F A, Ayad N M, Saber M A. Mechanical behavior and color change of facial prosthetic elastomers after outdoor weathering in a hot and humid climate. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2015, 113 (2): 146–151.
- [26] Dan X, Zhu L, Yu-Xin P, *et al.* Post-modification of 2-formylthiophene based heterocyclic azo dyes [J]. *Dyes Pigm*, 2016, 133: 143–152.
- [27] Xiao-Lei Z, Jiao G, Hui-Fen Q, *et al.* pH-induced azo-keto and azoenol tautomerism for 6-(3-methoxypropylamino) pyridin-2-one based thiophene azo dyes [J]. *Dyes Pigm*, 2017, 147: 318–326.
- [28] Kew-Yu C, Che-Wei C, Hsing-Yang T. 1, 6- and 1, 7-Regioisomers of highly soluble amino-substituted perylene tetracarboxylic dianhydrides: Synthesis, optical and electrochemical properties [J]. *Materials*, 2015, 8: 4943–4960. ■