

纳米材料的特性和制备方法及应用

陈月辉¹, 赵光贤²

(1. 上海工程技术大学 化学化工学院, 上海 200065; 2. 上海市胶鞋研究所, 上海 200051)

摘要:概述纳米材料的特性、制备方法及其应用。纳米材料具有表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。纳米材料的制备方法有气相法(包括气体中蒸发法、化学气相反应法、化学气相凝聚法和溅射法)、液相法和固相法; 纳米复合材料的制备方法有溶胶-凝胶法、就地合成法、层间插入法和共混法。纳米材料用于橡胶工业中可起到补强、活化、交联、灭菌、耐老化、增白、抗静电、防震等作用。

关键词:纳米材料; 纳米复合材料; 纳米效应; 功能橡胶

中图分类号: TB383; TQ330.38

文献标识码: B

文章编号: 1000-890X(2004)03-0182-07

早在纳米科学诞生之前, 在橡胶工业中就已经使用炭黑和白炭黑这两种纳米材料了。但当时只知其然(补强效果与其粒径和比表面积有关), 而不知其所以然(未能从原子、分子和量子的角度加以解释)。本文概述了纳米材料的特性、制备方法及其应用。

1 基本概念

1.1 纳米材料

1992 年国际纳米材料会议对纳米材料定义如下: 一相任一维的尺寸达到 100 nm 以下的材料为纳米材料^[1]。由此可知, 纳米材料的几何形状既可以是粒径小于 100 nm 的零维纳米粉末, 也可以是径向尺寸小于 100 nm 的一维纳米纤维或二维纳米膜、三维纳米块体等。纳米材料的材质可以是金属或非金属; 相结构可以是单相或多相; 原子排列可以是晶态或非晶态。当物质进入纳米级后, 其在催化、光、电、热力学等方面都出现特异化, 这种现象被称为“纳米效应”。

橡胶工业常用的纳米材料以非金属类为主, 可分为金属氧化物(如氧化锌、三氧化二铝、二氧化钛、三氧化二铁等)和无机盐类(如轻质碳酸钙和陶瓷)。

1.2 纳米复合材料

纳米复合材料在橡胶工业中应用较多的是有

机-无机纳米复合材料, 目前正成为一个新兴的、极富生命力的研究领域^[2]。它是由无机相和有机相在纳米至亚微米范围内结合形成的, 两相界面之间存在着较强或较弱的化学键(范德华力、氢键)。其中有机相可以是橡胶、锦纶、有机玻璃、塑料等; 无机相可以是金属、氧化物、陶瓷、半导体等。纳米复合材料集无机、有机、纳米粒子的诸多特性于一身。

2 纳米材料的特性

2.1 表面与界面效应

固体颗粒的比表面积与其粒径的关系可由下式表示:

$$S_w = K / \rho D$$

式中 S_w ——粒子的比表面积;

K ——形状因子(球形和立方体粒子的 K 为 6);

ρ ——粒子的理论密度;

D ——粒子的平均直径。

由上式可知, 粒子的比表面积随着其粒径的减小而增大, 从而导致处于表面的原子个数越来越多。当粒子粒径分别为 10, 4, 2 和 1 nm 时, 表面原子所占比例分别为 20%, 40, 80% 和 99%。此时表面效应所带来的作用不可忽略。纳米粒子所具有的大比表面积使键态严重失配, 出现许多活性中心, 表面台阶和粗糙度增加, 出现非化学平衡、非整数配位的化学键, 从而导致纳米体系的化

学性质与化学平衡的体系有很大差异。若用高倍电子显微镜对金属超微粒进行观察,会发现这些颗粒没有固定的形态,且随着时间的变化而自动变成各种形状,它既不同于一般固体,又不同于液体,可视为一种准固体。在电子显微镜的电子束照射下,表面原子仿佛进入了“沸腾”状态^[3]。因此纳米粒子具有极高的活性,很容易与其它原子相结合而出现一些非常规现象,如金属的纳米粒子在空气中会燃烧,无机纳米粒子暴露在空气中会吸附气体,并与气体发生反应等。

2.2 量子尺寸效应

随着颗粒尺寸的减小,在一定条件下会引起颗粒性质的变化。一般而言,如果某种结构的某一方向的线度小于费米面上的德布罗意波的波长,则在该方向上的量子尺寸效应非常明显。由于纳米材料的尺寸小到与物理特征量相差不多,即可与电子的德布罗意波长、超导相干波长、磁场穿透深度及激子玻尔半径相比拟,电子被局限于一个体积非常微小的纳米空间,其运动受到限制,平均自由程变得很短,电子的局域性和相干性增强。几何线度的下降使纳米体系所包含的原子数大大减少。日本科学家久保(Kubo)提出了能级间距与金属颗粒直径之间的关系,即著名的久保公式:

$$\delta = E_F / 3N$$

式中 δ ——能级间距;

E_F ——费米能级;

N ——总电子数。

宏观物体包含无限个原子,即所含电子数 $N \rightarrow \infty$,则宏观物体的能级间距 $\delta \rightarrow 0$;而纳米微粒包含的原子数有限, N 值很小,导致 δ 有一定的值,即能级间距发生分裂,电子结构类似于原子的分立的能级,量子尺寸效应十分显著^[4]。由于粒子尺寸减小、比表面积显著增大,使处于表面的原子、电子与处于粒子内部的原子、电子的行为出现很大的差别。这就使得纳米体系中的光、热、电、磁等物理性质及化学性质与宏观物体显著不同。如当金属被细分到小于光波波长时,就失去原有的光泽而呈黑色^[5]。尺寸越小,颜色越黑。因此,金属超细微颗粒对光的反射率很低。利用此特性可以作为高效率的光热、光电等变换材料,可以高

效地将太阳能转变为热能和电能。此外,还可用于红外敏感元件、红外隐身技术等。又如颗粒的磁化率和比热容随着所含电子的奇偶性会产生光谱线的频移、介电常数的变化等现象。近年来,人们还发现纳米微粒在含有奇数或偶数电子时显示出不同的催化性质^[6]。

2.3 宏观量子隧道效应

微观粒子如电子具有波粒二象性,因而存在隧道效应^[7]。近年来,人们发现一些宏观物理量,如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也显示出隧道效应,通常称之为宏观量子隧道效应。量子尺寸效应和宏观量子隧道效应将是未来微电子器件的基础,或者说它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。如在制造半导体集成电路时,当电路的尺寸接近波长时,电子借助隧道效应而溢出器件,器件便无法工作。经典电路的物理极限尺寸大约为 $0.25 \mu\text{m}$ 。目前研制的量子共振隧穿晶体管就是利用量子效应而制成的新一代器件。

3 纳米材料和纳米复合材料的制备方法

3.1 纳米材料

3.1.1 气相法

气相法是指直接利用气体或通过各种手段将物质变成气体,在气体状态下发生物理变化或化学反应,并在冷却过程中凝聚成纳米微粒的方法。炭黑和气相法白炭黑就是利用气相法制备的。气相法大致可分为气体中蒸发法、化学气相反应法、化学气相凝聚法和溅射法等。

3.1.1.1 气体中蒸发法

气体中蒸发法是指在惰性气体或活泼性气体中将金属、合金或陶瓷蒸发汽化,然后与惰性气体冲突,冷却、凝结(或与活泼性气体反应后再冷却、凝结)而形成纳米微粒。20 世纪 80 年代初,Gleiter H^[8] 首先将气体冷凝法制得的纳米微粒在超高真空条件下紧压致密得到多晶体(纳米微晶)。

用气体冷凝法制得的纳米微粒表面清洁,粒径分布窄,粒度容易控制。目前,根据加热源的不同,气体冷凝法又可分为电阻加热法、高频感应加热法、等离子体加热法、电子束加热法、激光加热法、通电加热蒸发法、流动油面上真空沉积法和爆

炸丝法等方法^[9]。

3.1.1.2 化学气相反应法

化学气相反应法又称化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, 简称 CVD), 是利用金属化合物的蒸汽, 通过化学反应生成所需要的化合物, 在保护气体环境下快速冷凝, 从而制备各类物质的纳米微粒。所制备的纳米微粒具有反应活性高、工艺可控和过程连续等优点, 可广泛应用于特殊复合材料、原子能反应堆材料、刀具和微电子材料等领域。自 20 世纪 80 年代起, CVD 技术开始用于粉状、块状材料和纤维等的制备。为了使化学反应发生, 还必须活化反应物系分子, 一般利用加热和射线辐照方式来进行。因此又出现了热管炉加热化学气相反应法、激光诱导化学气相反应法 (LICVD) 和等离子加强化学气相反应法^[10]。

3.1.1.3 化学气相凝聚法

1994 年 Chang W 等提出了一种新型的纳米微粒合成技术——化学气相凝聚技术, 简称 CVC 法^[11]。它是利用气态原料在气相中通过化学反应形成基本粒子并进行冷凝合成纳米微粒。利用高纯惰性气体作为载气, 携带金属有机前驱体 (如六甲基二硅烷等) 进入钨丝炉, 炉温为 1 100~1 400 °C, 气氛的压力保持在 100~1 000 Pa 的低压状态下。在此环境下原料热解成团簇, 进而凝聚成纳米粒子, 最后附着在内部充满液氮的转动衬底上, 经刮刀刮下进入纳米粉收集器。采用该方法已成功地合成了碳化硅、氮化硅、二氧化锆和二氧化钛等纳米微粒^[11,12]。

3.1.1.4 溅射法

利用两块金属板分别作阳极和阴极, 阴极为蒸发用的材料, 在两极内充入氩气 (40~250 Pa), 两极内施加的电压为 0.3~1.5 kV。由于两电极间的辉光放电使氩离子形成, 在电场的作用下氩离子冲击阴极靶材表面, 使靶材原子从其表面蒸发出来形成超微粒子, 并在附着面上沉积下来。粒子的大小及尺寸分布主要取决于两电极间的电压、电流和气体压力。靶材的面积越大, 原子的蒸发速率越大, 超微粒子的获得量越多。

采用溅射法制备纳米微粒具有以下优点:

(1) 适用面广, 可制备低熔点和高熔点纳米

金属;

(2) 可制备多组元的化合物纳米微粒, 如二氧化锆等;

(3) 通过加大被溅射的阴极表面, 可提高纳米微粒的获得量^[13]。

3.1.2 液相法

液相法是以均相的溶液为出发点, 通过各种途径使溶质与溶剂分离, 溶质形成一定形状和大小的颗粒, 得到所需粉末的前驱体, 热解后得到纳米微粒。其主要方法有沉淀法、水解法、喷雾法、溶剂热法、蒸发溶剂热解法、氧化还原法、乳液法、辐射化学合成法和溶胶-凝胶法 (sol-gel) 等^[9,12]。橡胶工业中应用的纳米材料大部分采用液相法制备。

溶胶-凝胶法是目前应用很多、也比较完善的方法之一。几十年前该技术主要用于制备陶瓷和玻璃^[14], 近年来再次引起人们的重视。溶胶-凝胶技术是制备纳米材料的特殊工艺, 可用于制备微粉、薄膜、纤维、体材及复合材料^[15]。在制备过程中无需机械混合, 不易掺入杂质, 产品纯度高。由于在溶胶-凝胶过程中, 溶胶由溶液制得, 化合物在分子级水平混合, 因此胶粒内及胶粒间的化学成分完全一致, 化学均匀性好; 颗粒细, 胶粒尺寸小于 0.1 μm ; 工艺、设备简单。其应用前景十分广阔。

3.1.3 固相法

固相法是通过从固相到固相的变化来制造粉体。对于固相, 分子或原子的扩散很迟缓, 集合状态是多样的。按照物质的微粉化机理大致可分为两类方法: 一类是将大块物质极细地分割, 包括机械粉碎 (用球磨机、喷射磨等)、化学处理 (溶出法) 等; 另一类是将最小单位 (分子或原子) 组合, 包括热分解法 (大多是盐的分解)、固相反应法 (大多数是化合物)、火花放电法 (用金属铝生产氢氧化铝) 等。

在矿物加工、陶瓷工艺和粉末冶金工业中所使用的基本方法是材料的球磨。其主要作用是减小粒子尺寸、固态合金化、混合或融合以及改变粒子的形状。

由于球磨的动能是其质量和速度的函数, 在连续、严重的塑性形变中, 粉末粒子的内部结构被

连续地细化到纳米级尺寸,在球磨过程中温度上升得不是很高,一般低于 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。球磨法具有产量大、工艺简单等特点,工业上很早就使用该方法。近年来,高能球磨法已成为制备纳米材料的一种重要方法,被广泛应用于合金、磁性材料、超导材料、金属间化合物、过饱和固溶体材料以及非晶、准晶、纳米晶等亚稳态材料的制备^[16]。

3.2 纳米复合材料

聚合物纳米复合材料是以聚合物为基体,无机物以纳米尺寸(粒径小于 100 nm)分散于基体中所得到的。与传统的复合材料相比,由于纳米粒子所带来的纳米效应和纳米粒子与基体间较强的界面相互作用,聚合物纳米复合材料的物理和热学性能均优于相同组分常规聚合物复合材料,这为制备高性能、多功能的新一代复合材料提供了可能。目前,聚合物纳米复合材料的研究已成为当前材料科学研究的热点和前沿课题,具有重大的科学意义和广阔的应用前景。

纳米复合材料的制备方法有以下4种^[17~19]。

3.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将分散相(即纳米材料)的前驱体(烷氧金属或金属无机盐)与聚合物基体混合溶于共溶剂中,使前驱物通过水解和结合形成凝胶,干燥后得到纳米复合材料。该方法的优点是分散均匀,可达到分子复合,但所使用的前驱物价格昂贵,因此该方法很难推广应用。

3.2.2 就地合成法

就地合成法是将纳米粒子在单体溶液用超声波分散,或进行共混,然后再聚合得到纳米复合材料。该方法的优点是一次成型,无需热加工,但因属于本体聚合,故在应用上还有局限性。

3.2.3 层间插入法

许多无机物具有片层状(鳞片状)结构,其片层间距一般在几十纳米到 100 多纳米之间,层间往往具有某些活性,可以嵌入有机物作为某些有机、金属有机或无机物分子与之形成主/客体包接或进行化学反应的主体场所。许多纳米级的无机化合物,如硅酸盐类粘土、磷酸盐类、石墨、金属氧化物、二硫化物等,都具有典型的层状结构,均可采用层间插入法制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料。

3.2.4 共混法

共混法是先制得纳米粒子,然后再与有机高分子材料混合,具体应用方法又分为以下3种。

(1)溶液共混法

溶液共混法是指在聚合物溶液中加入纳米粒子,充分搅拌均匀,除去溶剂后得到纳米复合材料。该方法的缺点是易团聚。

(2)乳液共混法

乳液共混法除以乳液替代溶液外,其余过程均同溶液共混法,适用于难溶的聚合物。由于NR和乳聚合成橡胶在制造过程中都经历乳液共混阶段,因此对它们来说采用乳液共混法比较省事,如华南理工大学的汪磊等^[20]采用乳液共混法将有机改性蒙脱土与NR复合,得到的复合材料具有良好的物理性能;北京化工大学的张惠峰等^[21]也采用此法制备了SBR粘土纳米复合材料,并对其微观结构和流变性能进行了研究,结果表明纳米复合材料具有良好的加工性能。

(3)熔融共混法

熔融共混法是对纳米粒子先进行表面处理,以增加与高聚物的亲和性,再添加到高聚物中进行共混,当达到均匀分散后保持系统稳定,不出现团聚。由于此方法可用传统的橡塑混炼设备(如密炼机、炼塑机等)进行加工,简单易行,容易达到共混的目的,因此在橡胶工业中较多采用。

4 纳米材料的应用

纳米材料在橡胶工业中的应用正方兴未艾,表现为纳米材料的应用领域不断扩大,应用方式呈多样化。各种应用均可归纳为纳米纤维和纳米粉体的应用。

4.1 纳米纤维

纳米纤维是指径向尺寸符合纳米范畴而轴向尺寸较大的纤维状材料,其粒径大小介于分子互锁结构(0.1 nm)和微米纤维($1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$)之间。目前纳米纤维在纳米材料中起着核心作用,在高、精、尖领域,特别是在信息、生物、环保等产业中具有广阔的发展前景。已开发的纳米纤维品种有碳纳米管、塑料光纤、有机电子发光元件、生物电子元件、生物传感器和电池解析器,其中以碳纳米管最受重视^[22]。

目前纳米纤维在橡胶工业中尚无直接应用,但考虑到碳纳米管具有超高的强度和韧性,其理论强度可达到高强度钢的15倍,因此用它制造帘线,可将高强度、高韧性及高导热性等优点综合为一体,其性能大大优于现用的芳纶、钢丝等帘线,是一种有望在子午线轮胎、输送带及高功率传动带中应用的骨架材料。

4.2 纳米粉体

纳米粉体是指粒径大小在纳米范畴内的粉体材料或微粒。纳米粉体大多被添加到橡胶中构成纳米复合材料。根据功能要求的不同,纳米粉体可起到补强、活化、交联、灭菌、耐老化、增白、抗静电、防震等作用。

(1)补强作用

纳米材料在橡胶中的补强作用随着其细度的增大而提高。表1所示为4种纳米材料和炭黑(用量均为40份)对硫化胶物理性能的相对影响,以炭黑硫化胶的参考值为100计^[23]。

表1 纳米材料和炭黑 N330 对硫化胶物理性能的相对影响

项 目	纳米三氧化二铝	纳米二氧化钛	纳米二氧化硅	纳米碳酸钙	炭黑 N330
拉伸强度	97.3	81.4	98.8	85.5	100
撕裂强度	48.4	47.2	49.0	47.8	100
100℃×72h老化后					
拉伸强度保持率	106.8	116.2	106.8	98.5	100
疲劳寿命	351	360	225	189	100
磨耗量	74	92	80	99	100

由表1可见,4种纳米材料硫化胶的拉伸强度虽然低于炭黑 N330,但经 100℃×72h 老化后的拉伸强度保持率除纳米碳酸钙外,其余均略大于炭黑 N330,而它们的疲劳寿命和耐磨性均较炭黑 N330 有所提高。对非纳米级的三氧化二铝、二氧化钛和碳酸钙来说,要达到这样的水平是难以想象的。

纳米活性碳酸钙(商品名白艳华)也是应用成功的纳米填料,其平均粒径为 40 nm,以树脂包覆改性;当填充量达到 75~200 份时,能表现出较好的物理性能^[14]。

(2)活化作用

利用纳米氧化锌的界面效应,可以增大表面

反应活性。纳米氧化锌的粒径仅为普通间接法氧化锌的 1/10,而比表面积大 8~44 倍(如表 2 所示),从而可以实现减量替代普通氧化锌^[24]。

表2 纳米和普通氧化锌的粒径和比表面积比较

项 目	纳米氧化锌	普通氧化锌
粒径/nm	50	500
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	45	1~5

试验^[25]表明,当纳米氧化锌减量 40%~60%(即由原来的 5 份减小至 2~3 份)时,在硫化速度和硫化周期基本相同的情况下,纳米氧化锌胶料的各项物理性能与普通氧化锌胶料基本持平。

纳米氧化锌在二烯类橡胶中普遍适用,用于 NBR 时,胶料的耐油性也有所提高^[26];适用于轮胎、胶鞋、胶辊、胶板、桥梁支座及各类模型制品等产品。

(3)交联作用

与在二烯类橡胶中作硫化活性剂一样,纳米氧化锌在 CR 中替代普通氧化锌也可实现减量应用,减幅可达 20%(即由传统的 5 份减至 4 份)。纳米氧化锌用作 CR 交联剂与普通氧化锌的效果对比如表 3 所示^[25]。由表 3 可见,4 份纳米氧化锌所达到的性能水平与 5 份普通氧化锌基本持平。

表3 纳米和普通氧化锌用作 CR 交联剂的效果对比

项 目	4 份纳米氧化锌	5 份普通氧化锌
邵尔 A 型硬度/度	44	45
拉伸强度/MPa	6.30	6.11
拉断伸长率/%	590	640
拉断永久变形/%	34	30

注:试验配方为 CR(牌号 SC-22) 100,氧化镁 4,硬脂酸 2.5,防焦剂 1.5,促进剂 NA-22 2,防老剂 1.2,补强填充剂 118,软化剂 80;硫化条件为 160℃×25 min。

(4)灭菌作用

无机抗菌材料是一种新型抗菌材料,按其对抗微生物的作用机理可分为两类:一类为光催化半导体材料,它们是金属氧化物,如纳米氧化锌、二氧化钛等;另一类为抗菌活性金属材料,如银系无机抗菌材料。无机抗菌材料对紫外线普遍具有较强的吸收及反射作用,可杀灭有效空间内的菌类。

通过对纳米氧化锌和银系抗菌材料进行对比

表明,两类材料均有抑菌特效,但银系材料的效果更佳(见表 4)。但纳米氧化锌价廉易得,更具实用价值^[27]。胶料或织物处理剂中的纳米氧化锌用量为 2 份即可。

表 4 纳米氧化锌与银系灭菌剂的抑菌圈

品 种	直径对比				mm
	时间/d				
	1	2	3	4	
纳米氧化锌	13.96	13.96	13.96	9.12	
银系灭菌剂	20.6	20.6	20.6	18.3	

青岛双星集团已将纳米氧化锌作为灭菌剂用于胶鞋产品,效果良好。其具体应用方式有:可采用经纳米灭菌材料处理的织物作鞋帮;也可将纳米氧化锌分散到胶乳合布浆中,透过织物发挥作用;也可在中底料中混入纳米灭菌剂,因为人在着鞋时,足部与中底或鞋帮的距离均在抑菌圈的范围^[28]。

(5)耐老化性能

由于纳米材料具有吸收和反射紫外线的能 力,可给橡胶提供屏蔽功能,有助于降低橡胶的光老化和热老化降解,因此在胶乳或干胶中,在大量填充的情况下,可提高胶料的耐老化性能^[1]。

(6)增白作用

白色填料的粒子越细,白度越高。当粒径达到纳米级时,白度会普遍提高 2~3 度,因此白色纳米材料具有增白功能,这一特点在鞋类等生活用橡胶制品中显得尤为重要。

(7)静电屏蔽功能

纳米二氧化钛、纳米氧化锌、纳米碳酸钙及纳米三氧化二铁都具有静电屏蔽功能,特别有利于抗静电橡胶的开发。

(8)防震功能

纳米材料中的碳纳米管因晶体结构特殊,有较强的韧性和弹性形变能力,能持续经受 100 GPa 的高压,是理想的防震材料,加入橡胶中可制作承受特大载荷的防震胶垫,如高层建筑物的防震垫。

5 结语

在过去的 20 年里,我国橡胶工业对纳米材料的应用已经有了良好的开端,但广度和深度都还

不够,已投入使用的纳米材料品种不多,成熟应用范围迄今仍局限于补强和硫化两个方面。为了让纳米技术在橡胶工业中推广应用,提出以下几点建议。

(1)巩固业已取得的成果,推广行之有效的成功经验,为下一步在更大范围内应用奠定基础。

(2)大力开拓纳米材料在功能橡胶方面的应用,解决功能橡胶制品在开发过程中遇到的材料性能方面的问题,着重进行对功能的评价、应用研究与交流。

(3)确保纳米微粒在橡胶基质中均匀分散是用好纳米材料的关键工艺,也是当前应用好纳米材料所面临的挑战。重点应放在阻止纳米微粒在体系中分散后的重新集聚。其对策可以是对纳米材料进行外包覆,或者进入橡胶基质后与橡胶大分子进行接枝,以达到稳定。

参考文献:

[1] 周彦豪. 纳米科技与橡胶工业的发展[J]. 中国橡胶,2002, 18(21):23.

[2] 王丽萍,洪广言. 无机-有机纳米复合材料[J]. 功能材料, 1998,29(4):343.

[3] Kalia R K. Multiresolution algorithms for massively parallel molecular dynamics simulations of nanostructured materials [J]. Computer Physics Communication,2000,128:245.

[4] Ekimov A I, Efros A L, Onushchenko A A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals[J]. Solid State Communications,1985,56(11):921.

[5] Niklasson G A. Optical properties of square lattices of gold nanoparticles[J]. Nanostructured Materials,1999,11(12): 725.

[6] 严东生,冯 瑞. 纳米新星——纳米材料科学[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1997. 17.

[7] Landau L D,Lifshits E M. Quantum Mechanics;Non-relativistic Theory[M]. New York:Pergamon Press,1977. 178.

[8] Gleiter H. Nanocrystalline materials[J]. Progress in Materials Science,1989,33(4):223.

[9] 尾崎义治,贺集诚一郎. 纳米微粒导论[M]. 赵修建,张联盟译. 武汉:武汉工业大学出版社,1991. 121.

[10] 曹茂盛. 超微颗粒制备科学与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998. 33.

[11] 王世敏,许祖勋,傅 晶. 纳米材料制备技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002. 55.

[12] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001. 122.

- [13] 刘吉平,郝向阳. 纳米科学与技术[M]. 北京:科学出版社, 2002. 21.
- [14] Vossen J L, Kern W. Thin Film Process II[M]. New York: Academic Press, 1991. 501.
- [15] Brinker C J, Hurd A J, Schunk P R, *et al.* Review of sol-gel thin film formation [J]. Non-crystalline Solids, 1992 (147&148):424.
- [16] 张志琨,崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2000. 145.
- [17] 贺 鹏,赵安赤. 聚合物改性中纳米复合新技术[J]. 分子通报, 2001(1):74.
- [18] 马永梅,漆宗能. 聚合物/层状无机物纳米复合材料[J]. 塑料, 2001, 30(6):9.
- [19] 王韶辉,赵树高,张 萍. 橡胶纳米复合材料制备研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(1):58.
- [20] 汪 磊,周 艳,贾德民. 橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 弹性体, 2002, 12(4):20.
- [21] 张惠峰,冯予星,吴友平,等. SBR 粘土纳米复合材料流变性能的研究[J]. 橡胶工业, 2001, 48(1):10.
- [22] 潘 剑. 纳米纤维:二十一世纪的材料[N]. 参考消息, 2003-01-14(7).
- [23] 张士齐. 功能纳米材料及其在橡胶工业的应用前景[J]. 中国橡胶, 2002, 18(2):21.
- [24] 赵光贤. 纳米氧化锌及其在橡胶中的应用[J]. 中国橡胶, 2002, 18(8):18.
- [25] 中国鞋业大全编委会. 中国鞋业大全(上)[M]. 北京:化学工业出版社, 1998. 452.
- [26] 拾景阁,严家宏,殷保林. 纳米氧化锌在 NBR 密封制品胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2002, 49(12):733.
- [27] 李彦峰,汪斌华,黄婉霞,等. 纳米无机抗菌材料抗菌性能研究[J]. 化工新型材料, 2002, 30(6):44.
- [28] 赵光贤. 克服胶鞋闷、潮、臭[J]. 中国皮革, 2002, 31(14):101.

收稿日期:2003-09-24

应用万能材料试验机测定橡胶 压缩应力松弛

中图分类号:TQ330.4⁺92 文献标识码:B

1 万能材料试验机

万能材料试验机具有试验精度高、操作简便、数据储存量大和便于分析等特点。日本岛津的 AG-50KNG M₂STD EX 型万能材料试验机采用安装了配套试验软件系统的 PC 机进行控制,精度达到±0.5%。它可调节试验机横梁移动方向和速度,进行拉伸和压缩试验,并可循环试验。试验数据可自动处理,绘制出应力-应变曲线并打印试验报告。该试验机还具有再分析功能,试验结束后,如果对预先设置的取值点不满意,可重新取点。其配套软件使用 VB 程序设计语言,并可根据需要随时增加功能。

2 压缩应力松弛测试

试验采用英国 BSW 产品标准中的应力衰减试验方法。压缩应力松弛试验的操作过程如下。

(1)准备直径为(13.0±0.5)mm、高度为(6.3±0.3)mm 的标准试样。

(2)在标准实验室温度下将试样装入压缩夹具,30 s 内使试样压缩率达到 30%(在 30 min 后测定试样在 30 s 内变形增量达到 0.05 mm 时的

初始作用力)。

(3)根据试验要求输入参数:试验类型 压缩;压缩速度 0.1 mm·min⁻¹;最大压缩位移 0.05 mm;取值点 0.05 mm 时的应力值(N)。

(4)把试验工装和压头安装到位,将压缩夹具固定在工装上。

(5)按下开始按钮,此时试验数据由计算机以 50 个·s⁻¹的速度高速取值。

(6)试验结束后,自动记录压缩位移 0.05 mm 时的应力值(k_0)并绘制应力-应变曲线,保存试验数据。

(7)将压缩样品放入 100℃恒温箱内,72 h 后取出,在标准实验室温度下放置 2 h 后重复上述试验步骤,最后得到应力值 k_1 。

(8)压缩应力松弛量(S_R)按下式计算:

$$S_R = \frac{k_0 - k_1}{k_0} \times 100\%$$

3 结语

较一般压缩应力松弛仪而言,应用万能材料试验机测试压缩应力松弛提高了测量的准确性,并为相关试验(如拉伸应力松弛、蠕变等)提供了新的思路。

(江苏省橡胶杂件制品质量监测站 缪惠娟供稿)