

橡胶纳米填料应用研究进展

崔明, 刘振东, 李立平

(北京服装学院 材料工程系, 北京 100029)

摘要:橡胶纳米填料的应用研究发展迅速。已研究用于橡胶的纳米填料主要有纳米粘土、纳米二氧化硅、纳米碳酸钙、炭黑-白炭黑双相纳米填料、纳米氧化锌、纳米氧化铝、纳米四氧化三铁、纳米丙烯酸金属盐、碳纳米管和纳米级纤维。橡胶纳米填料目前主要用于补强和改善橡胶的力学性能,但它也能给复合材料带来一些新功能,如加速聚合物生物降解,提高热可逆材料的机械稳定性,阻燃,增进聚合物间相容性和导电、抗菌、防辐射等。

关键词:橡胶填料; 纳米填料; 纳米复合材料

中图分类号: TQ330.38⁺3

文献标识码: C

文章编号: 1000-890X(2004)04-0249-04

运用纳米技术能够在分子水平上重组物质结构,从而使新材料具有比传统材料更优越的性能^[1~3]。通过填充纳米填料制备橡胶纳米复合材料(分散相至少有一维的尺寸介于1~100 nm)已成为目前研究的新热点^[4,5]。由于纳米粒子具有的小尺寸效应、量子效应、不饱和价效应和电子隧道效应等表面效应^[6],因此引入纳米填料将使橡胶的性质发生很大改变,并有可能获得一些新的性能^[7~9]。

1 纳米填料的种类

1.1 纳米粘土

粘土材料在全国各地均有分布,且价格低廉,很早就被作为橡胶填料使用。敖宁建等^[10]采用超声波处理,使粒径为10~150 nm的红粘土均匀分散在橡胶中,并与橡胶相界面形成良好结合,提高了材料的力学性能和热氧老化性能。Pramanik M等^[7]采用共混法将粒径为2~4 nm的有机粘土加入乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中,使共聚物的模量提高4.7倍,拉伸强度提高1.6倍,物理性能大大改善。Li X C等^[11]也进行了相关研究。郑华等^[12]的研究结果表明,预处理蒙脱土(用含有羟乙基的表面活性剂处理)加入EPDM制得的纳米复合材料具有很好的物理性能和动态力学性能。张立群等^[13]的研究结果表明,用纳米粘土与

NBR制得的复合材料,无论是定伸应力、拉伸强度,还是拉断伸长率都有大幅度提高。Chang Y W等^[14]通过共混法将EPDM橡胶分子嵌入纳米有机蒙脱土中制得的复合材料具有很好的拉伸强度、刚度、硬度以及更高的玻璃化温度。还有一些研究也表明,以纳米水平分散在橡胶中的层状粘土可以为橡胶提供非常有效的补强^[15,16],甚至可以部分替代炭黑^[16]。

1.2 纳米二氧化硅

张倩等^[17]研究了纳米二氧化硅改性氯化聚乙烯(CPE)的性能,结果表明,随着纳米二氧化硅用量的增大,改性CPE的硬度、300%定伸应力和拉断伸长率呈递增趋势,拉伸强度先上升后平缓下降,拉断永久变形增大。刘东辉等^[18]的研究表明,纳米二氧化硅能有效改善微发泡天然胶乳的热延伸性能。纳米二氧化硅能否起到相应的作用,关键在于能否打破其软团聚状态,使之以纳米级尺寸均匀分散在材料基体中。用溶胶-凝胶技术制备的纳米二氧化硅改性橡胶具有很高的拉伸强度和撕裂强度、优异的滞后生热和动/静态压缩性能^[6]。

1.3 纳米碳酸钙

碳酸钙作为增量填充剂(增大体积、降低成本)广泛应用于橡胶和塑料中。随着纳米技术的迅速发展,碳酸钙的粒径已能粉碎到小于40 nm。邹德荣^[19]的研究表明,纳米碳酸钙可以提高室温硫化型硅橡胶的交联密度并改善其物理性能。章

正熙等^[20]的研究表明,纳米碳酸钙的加入对聚丙烯具有明显的异相成核作用,使聚丙烯球晶变小,改善复合材料的韧性。张广平等^[21]在反应器原位分散共聚中加入成核剂和纳米碳酸钙制备了增强型聚丙烯共聚物。增强型共聚物的冲击强度、弯曲应力和热变形温度大幅度提高,拉伸强度也有所增大,同时其结晶峰温度显著升高,半结晶时间明显缩短。

1.4 纳米炭黑和白炭黑

炭黑-白炭黑双相纳米填料(CSDPF)是近年来开发的一种新型橡胶补强材料^[22,23],在特种橡胶制品生产中有着不可替代的作用^[6]。贾红兵等^[24]提出了纳米白炭黑/炭黑并用补强模型,认为纳米白炭黑与炭黑并用可增进补强效果,当纳米白炭黑/炭黑并用比为 6/24 时,SBR 硫化胶的拉伸性能、疲劳性能及耐磨性最佳。段咏欣等^[22]的研究表明,CSDPF 加工性能明显优于传统填料,加工能耗小,填料-聚合物作用力大,填料-填料作用力小,不易形成填料网络结构,Payne 效应小,生热低,滞后损失小,滚动阻力低。此外,纳米白炭黑/炭黑与纳米二氧化钛、纳米氧化铝并用也有很好的补强效果^[25]。

1.5 纳米氧化锌、氧化铝和四氧化三铁

纳米氧化锌与普通氧化锌相比,因其粒径小、比表面积大、吸附活性高,所以具有表面效应和高活性。魏爱龙等^[26]的研究表明,纳米氧化锌可以与橡胶分子实现分子水平上的结合,即纳米填料与橡胶分子的接枝作用,从而达到提高胶料性能的目的,尤其是胶料的耐磨性、H 抽出力和撕裂性能显著提高,成品性能也有相应改善。朱胜利等^[27]研究认为,使用纳米氧化锌能改善胶料的加工安全性,提高硫化胶的力学性能、热空气老化性能及与骨架材料的粘合性能,并能明显降低成本。填充纳米氧化铝的硫化胶具有优良的耐磨性和耐疲劳性能,但单独使用时会影响某些其它性能,而与炭黑及白炭黑并用可以弥补这一不足,获得较好的补强效果^[25]。陈守明等^[28]对纳米四氧化三铁作为橡胶填料进行了初步研究。

1.6 纳米丙烯酸金属盐

丙烯酸金属盐与橡胶有一定的相容性,可产

生增塑作用,且其初始粒径为微米级,因而复合材料的加工性能较好^[6]。赵阳等^[29]研究了 4 种纳米丙烯酸金属盐补强 NBR 的物理性能,结果显示,它们的综合力学性能均高于用炭黑 N220 补强的橡胶,具有较高的拉伸强度、100%定伸应力和撕裂强度。由于极性和交联密度的提高,纳米丙烯酸金属盐填充的橡胶具有比较优异的耐油性和耐热性。在特种橡胶制品领域,其综合优势是炭黑和白炭黑所无法比拟的^[3]。

1.7 其它纳米填料

碳纳米管(CNTs)也可用做橡胶填料。Jia Z J 等^[30]采用原位复合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/CNTs 复合材料。研究表明,反应中 CNTs 可被引发而打开 π 键,然后与 PMMA 主体形成很强的相间作用力,并使复合材料的宏观性质发生改变。此外,一些纳米级的纤维,如碳纤维、玻璃纤维和凹凸棒土等物质也可通过各种方法引入到橡胶中,制得特种材料或功能材料^[6,30]。

2 橡胶纳米填料的新功能

纳米填料除了可以用做橡胶补强剂外,还可以赋予纳米复合材料一些新的功能和性质。

2.1 在生物降解材料中的应用

随着大众环保意识的提高,生物降解聚合物不但广泛应用于食品包装、健康护理及农业生产当中^[31],而且在人工移植、药物释放和组织工程中也得到广泛的应用。目前至少有 1 000 万美国人正在使用生物降解材料制造的人工移植医疗设备^[32,33]。但结构和功能不够稳定使现有的生物降解高分子材料难以得到更广泛的应用。Daniel S 等^[31]在最新的研究中合成了基于不同无机层状纳米材料的聚左旋乳酸(PLA)。该物质的工作温度得到很大扩展,在物理性能大大改善的同时,生物降解速率提高了 6~10 倍,而且降解过程是可控制的。这一成果将很快被应用于上述用途。

2.2 在热可逆材料中的应用

热可逆材料可以用来制造人工肌肉、药物释放系统以及专用传动装置^[34]。在高低温度之间,这种材料的体积可以发生很大的可逆变化。基于

聚 N-异丙基酰胺 (NIPAM) 的材料是其中的代表,温度从室温仅升高几度,该物质的体积就可以增大 100 倍,而当温度下降到室温时,其体积又会缩小。但是,这种材料的缺陷是力学性能不够稳定,而不断更新的纳米填料将可弥补这一不足,使之能尽快投入使用^[31]。

2.3 阻燃效果

在过去的许多年里,已有很多物质被作为阻燃剂添加到高聚物中,在阻燃的同时也对材料的其它性能造成一些负面影响^[31]。最新的研究结果表明,仅仅加入质量分数为 0.02~0.06 的硅酸盐纳米粘土,就可以使材料的放热量下降 40%~60%,而且不会产生过多的一氧化碳和烟灰^[35]。此外,与传统阻燃剂不同的是,纳米填料的引入并没有对高聚物的物理和化学性能产生明显的影响^[31]。

2.4 相容效果

目前,聚合物应用中要求能将多种性质不同的聚合物混合以获得最佳效果,但聚合物性质的多样性和聚合物之间较低的混合熵使得这种混合几乎是不可能的。纳米填料的应用可以改变这一点。Voulgaris D 和 Petridis D^[36] 的研究表明,有机改性的纳米粘土填料可以在聚合物混合的过程中起到乳化剂的作用。

2.5 其它

采用纳米填料,还可以制备导电橡胶^[37]、抗菌橡胶、辐射屏蔽材料^[38]以及压力传感材料^[39]等许多功能性橡胶纳米复合材料。

3 结语

纳米填料的不断涌现为橡胶改性提供了大量的新素材,丰富了橡胶补强技术和功能橡胶材料领域的研究思路。纳米填料的应用不但可以极大地改善橡胶性能,而且可能会赋予橡胶许多新的性质,同时可以简化加工步骤,降低成本,大大提高橡胶产品的性价比。由于纳米材料用量小,功能强,符合安全、绿色、环保的发展方向,因此具有极大的发展潜力。但目前还有以下几个问题亟待研究解决。

- 纳米粒子与橡胶基体的作用机理。
- 纳米复合材料的表征和检测手段。
- 纳米复合材料的制备技术。

随着对纳米技术逐步深入的研究,纳米填料必将促使橡胶工业进入一个全新的发展阶段。

参考文献:

- [1] 孟翠省. 纳米技术在高分子材料改性中的应用[J]. 化工新型材料, 2001, 29(2): 3-6.
- [2] 贺鹏, 赵安赤. 聚合物改性中纳米复合新技术[J]. 高分子通报, 2001, 51(1): 74-81.
- [3] 郝爱. 橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 弹性体, 2001, 11(1): 37-44.
- [4] 陈晓婷, 唐旭东, 王玉忠. 聚合物纳米复合材料研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2001, 18(2): 62-66.
- [5] 高琼芝, 周彦豪, 陈福林, 等. 纳米技术在橡胶工业中的应用的新进展[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(4): 197-202.
- [6] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 71-77.
- [7] Pramanik M, Srivastava S K, Samantaray B K. Rubber-clay nanocomposite by solution blending[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 87(14): 2 216-2 220.
- [8] Zhou S X, Wu L M, Sun J. Effect of nanosilica on the properties of polyester-based polyurethane [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 88(1): 189-193.
- [9] Kim T H, Lim S T, Lee C H. Preparation and rheological characterization of intercalated polystyrene/organophilic montmorillonite nanocomposite[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 87(13): 2 106-2 112.
- [10] 敖宁建, 陈美, 周慧玲, 等. 红粘土天然橡胶纳米复合材料的结构与性能研究[J]. 电子显微学报, 2002, 21(4): 203-206.
- [11] Li X C, Ha C S. Nanostructure of EVA/organoclay nanocomposites; effects of kinds of organoclays and grafting of maleic anhydride onto EVA[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 87(12): 1 901-1 909.
- [12] 郑华, 彭宗林, 张勇, 等. 有机插层剂对粘土/EPDM 纳米复合材料性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(5): 317.
- [13] 张立群, 孙朝晖, 王一中, 等. 粘土/NBR 纳米复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 213-216.
- [14] Chang Y W, Yang Y C, Ryu S. Preparation and properties of EPDM/organomontmorillonite hybrid nanocomposites [J]. Polymer International, 2002, 51(3): 319-324.
- [15] Wang S, Long C, Wang X. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 69(8): 1 557-1 561.
- [16] Wang Y Z, Zhang L Q, Tang C H. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 78(9): 1 879-1 883.
- [17] 张倩, 汪济奎, 程树军. 纳米二氧化硅改性 CPE 的研究

- [J]. 功能高分子学报, 2002, 15(3): 271-275.
- [18] 刘东辉, 李 星, 张 健. 纳米 SiO_2 微发泡乳胶材料热延伸性能影响的初步研究[J]. 弹性体, 2002, 12(3): 33-35.
- [19] 邹德荣. 纳米碳酸钙对 RTV 硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2002, 16(2): 7-9.
- [20] 章正熙, 华幼卿. 纳米 CaCO_3 对聚丙烯的增韧增强作用[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(2): 121.
- [21] 张广平, 朱维平, 俞建勇, 等. 纳米碳酸钙增强聚丙烯共聚物[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(3): 175.
- [22] 段咏欣, 赵素合, 林 勇. 炭黑-白炭黑双相纳米填料及其增强 SBR 性能[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(6): 350-353.
- [23] Lawrence J, Murphy, Wang M J. Carbon-silica dual phase filler; Part III. ESCA and IR, characterization[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71: 998.
- [24] 贾红兵, 金志刚, 文 威, 等. 纳米白炭黑/炭黑并用对 SBR 硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2000, 47(9): 515-519.
- [25] 崔 蔚, 曹 奇, 贾红兵, 等. 纳米 Al_2O_3 /炭黑并用增强天然橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(5): 300-303.
- [26] 魏爱龙, 魏廷贤, 杨风伟, 等. 纳米氧化锌对橡胶性能的影响研究[J]. 橡胶工业, 2001, 48(9): 534-537.
- [27] 朱胜利, 施世泰, 徐锦伟. 纳米氧化锌在橡胶制品中的应用研究[J]. 弹性体, 2002, 12(2): 48-51.
- [28] 陈守明, 章永化, 熊红兵, 等. 纳米 Fe_3O_4 /聚苯乙烯复合材料结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(2): 119.
- [29] 赵 阳, 冯予星, 卢咏来, 等. 甲基丙烯酸锌/丁腈橡胶纳米-微米混杂复合材料 II 微观结构与力学性能[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(1): 35-38.
- [30] Jia Z J, Wang Z Y, Xu C L. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 271(2): 395-400.
- [31] Daniel S, Deepak S, Emmanuel P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, 6(2): 205-212.
- [32] Amass W, Amass A, Tighe B. A review of biodegradable polymers; uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies[J]. Polymer International, 1998, 47(2): 89.
- [33] Ratto J A, Stenhouse P J, Auerbach M. Processing performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system [J]. Polymer, 1999, 40 (24): 6 777-6 788.
- [34] Liang L, Liu J, Gong X Y. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)-clay nanocomposites with enhanced temperature response[J]. Langmuir, 2000, 16(25): 9 895-9 899.
- [35] Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B. Flammability properties of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites polypropylene, polystyrene and polyamide-6 clay nanocomposites[J]. Flame Retard, 2000(9): 49-68.
- [36] Voulgaris D, Petridis D. Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium-hectorite in polystyrene/poly(ethyl methacrylate) blends[J]. Polymer, 2002, 43(8): 2 213-2 218.
- [37] Das N C, Chaki T K, Khastgir D. Effect of axial stretching on electrical resistivity of short carbon fibre and carbon black filled conductive rubber composites[J]. Polymer International, 2002, 51(2): 156-163.
- [38] Gwailly S E, Badawy M M, Hassan H H, *et al.* Natural rubber composites as thermal neutron radiation shields I B_4C /NR composites[J]. Polymer Testing, 2002, 21(2): 129-133.
- [39] Hussain M, Choa Y H, Niihara K. Ceramics on electrical resistivity of carbon filled rubber materials[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(8,9): 1 203-1 206.

收稿日期: 2003-10-15

吉林石化研究院无石棉气缸垫 有机硅专用密封材料通过验收

中图分类号: TQ333.93; TQ336.4+2 文献标识码: D

日前, 中国石油吉林石化分公司研究院开发的无石棉气缸垫有机硅专用密封材料通过专家鉴定验收。

有机硅材料用于气缸垫是近年来新开发的应用领域, 是随引进国外气缸垫生产技术引入国内的, 最初用于生产高档轿车、汽车用缸垫, 后来逐渐发展到用于生产普通汽车、农用车、摩托车用缸垫, 也用于其它部位的密封。原用于气缸垫的石棉因粉尘污染已被部分发达国家限制使用。

新研制的高温硫化硅树脂复合涂料、低温硫化甲基硅树脂涂料、室温硫化丝网印刷胶和室温硫化硅橡胶 4 种产品经多家气缸垫厂生产使用证明, 产品质量稳定、使用性能良好, 用其生产的无石棉气缸垫防粘、耐热、耐油、耐水, 且密封性能良好。其中高温硫化硅树脂复合涂料产品的技术指标和使用性能达到了国外同类产品水平, 可以替代进口产品。

鉴定专家认为, 新研制的 4 种产品满足了目前国内汽车行业快速发展的需要, 具有广阔的市场前景。

(中国石油吉林石化分公司研究院
张晓君 宋立新供稿)