

新型纳米材料补强硅橡胶的研究进展

李艳^{1,2}, 芦艾^{1,2*}, 王永杰²

(1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学 材料学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 综述 3 种具有特殊结构的新型纳米材料——蒙脱土、凹凸棒土和碳纳米管在硅橡胶补强中的应用研究进展。蒙脱土、凹凸棒土和碳纳米管均具有独特的结构, 作为橡胶的补强填料在理论上具有明显优势, 但若实际应用, 还需深入了解新型材料对硅橡胶的补强机理; 研究和探索硅橡胶复合材料的制备方法和工艺, 提高填料在橡胶中的分散性; 加强多种纳米材料协同补强硅橡胶的研究, 提高硅橡胶的综合性能。

关键词: 硅橡胶; 补强; 蒙脱土; 凹凸棒土; 碳纳米管

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.93 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2011)11-0698-05

硅橡胶是有机硅产品中应用十分广泛的一类。硫化前为相对分子质量高的线形聚硅氧烷, 硫化后为网状结构的弹性体^[1]。聚硅氧烷独特的无机和有机分子结构双重性赋予硅橡胶一系列优异的性能, 如耐高低温、耐天候、耐臭氧老化、耐辐射等^[2]。基于上述特性, 硅橡胶常作为制造垫圈、密封圈等制品的材料被广泛应用于航空航天、国防军工、电子电气等高尖端领域, 并成为必不可少的先进材料。

硅橡胶的最大弱点是未补强的硫化胶物理性能很差, 因此, 如何有效补强硅橡胶, 成为硅橡胶产品开发中的关键步骤。填料决定了硫化后橡胶大分子链的基本状态, 对橡胶强度影响最大。虽然硅橡胶的主要补强填料是表面具有活性硅羟基且与硅橡胶润湿性较好的白炭黑^[3-6], 但是随着新需求的产生以及新型纳米材料的涌现, 使用新型纳米材料补强硅橡胶成为重要的研究课题。新型纳米材料一般都具有独特的结构, 如层状或准一维, 作为橡胶的补强填料在理论上具有明显优势, 可能会成为硅橡胶补强的新途径。本文综述 3 种具有特殊结构的新型纳米材料在硅橡胶补强中的应用研究进展。

1 层状硅酸盐: 蒙脱土

Michael Alexandre 等^[7]研究表明, 加入少量的层状硅酸盐可以改善橡胶的性能, 质量分数为 0.05 以下就可以提高弹性模量和储能模量, 还能提高阻燃性能、阻隔性能和耐热性能。层状硅酸盐在高聚物中可能有 3 种分散状态(如图 1 所示), 只有在基体中呈插层或剥离状态时才能发挥纳米片层的补强作用。当添加量超过最优值后, 部分颗粒无法插层或剥离而在硅橡胶基体中呈微米级分散, 这种微米颗粒非但没有补强效果, 反而会成为应力集中点而降低材料的物理性能。

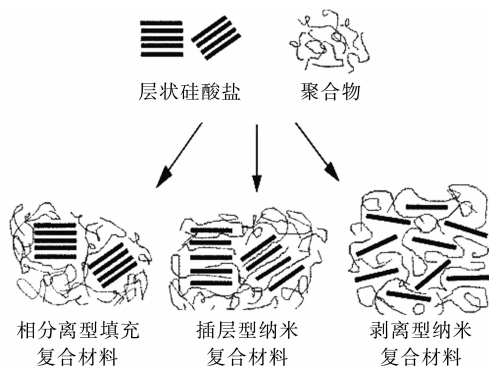


图 1 层状硅酸盐/聚合物复合材料的形态

蒙脱土价格低廉, 理论化学式为 $\text{Na}_x\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 是由两层硅四面体层和夹在中间的水铝石层构成的层状硅酸盐晶体, 活性表面积高达 $700 \sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。蒙脱土/硅橡胶纳米复合材料具有常规无机填料/硅橡胶复合材料无法比拟的优点, 可以同时明显改善硅橡胶

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金重点资助项目(2008A0302011)

作者简介: 李艳(1985—), 女, 重庆人, 中国工程物理研究院在读硕士研究生, 主要从事高性能硅橡胶的研究。

* 通信联系人

的物理性能、气体阻隔性和阻燃性等。近年来,由于其在制备、结构、性能及应用方面优于一般的硅橡胶,已成为硅橡胶开发应用的热点。

固态的热硫化型硅橡胶在加工过程中很难使蒙脱土呈纳米片层结构均匀分散其中,这已成为该体系广泛应用的瓶颈。为了制备性能优异的纳米复合材料,对蒙脱土插层方法的选择至关重要。王锦成等^[8]采用溶液插层法和母炼胶混炼工艺制备了有机蒙脱土母炼胶/甲基乙基硅橡胶纳米复合材料,并与直接共混法制备的有机蒙脱土/甲基乙基硅橡胶复合材料和白炭黑/甲基乙基硅橡胶复合材料进行了对比。试验结果表明:当有机蒙脱土质量分数为 0.2 时,有机蒙脱土母炼胶/甲基乙基硅橡胶纳米复合材料的拉伸强度比有机蒙脱土/甲基乙基硅橡胶复合材料增大了 1.5 倍,达到 1.41 MPa,拉断伸长率增大了近 1 倍,达到 490%;与白炭黑/甲基乙基硅橡胶复合材料相比,两者的拉伸强度相当,拉断伸长率增大了 30%。

蒙脱土极性大,与硅橡胶的相容性较差。改性蒙脱土可以改善蒙脱土与硅橡胶的相容性,从而提高硅橡胶的物理性能。王志成等^[9]研究了改性蒙脱土对乙基硅橡胶物理性能的影响,发现改性蒙脱土/乙基硅橡胶的拉伸强度比未改性蒙脱土/乙基硅橡胶提高了 22%,比通用型乙基硅橡胶提高了 85%;压缩永久变形减小为 15%,低于未改性蒙脱土插层的乙基硅橡胶的 35%和通用型乙基硅橡胶的 60%。赖亮庆等^[10]采用熔融共混法制备了蒙脱土/苯基硅橡胶,研究了蒙脱土对硅橡胶力学性能的影响。结果表明:有机改性利于蒙脱土在硅橡胶中的分散,提高了硅橡胶的拉伸强度;当气相法白炭黑用量为 40 份、有机改性蒙脱土的质量分数为 0.06 时,硅橡胶的拉伸强度达到 12.1 MPa,拉断伸长率为 362%。

因此,为了制备性能优异的蒙脱土/硅橡胶纳米复合材料,选择适当的蒙脱土插层方法及改性方法至关重要。

2 硅酸盐纳米纤维:凹凸棒土

纤维/橡胶纳米复合材料的制备采用纳米纤维填料与基胶直接共混的技术,如凹凸棒土/橡胶、导

电纳米纤维/橡胶和纳米晶须/橡胶等复合材料均是采用常规混炼技术制得^[11]。与粒状纳米粒子相比,现有的纳米纤维种类较少,较难获得,而且不易在与橡胶直接共混后获得较好的长度保持率。就目前的发展来看,纤维/橡胶纳米复合材料还只在特种材料和功能材料方面有所应用。

凹凸棒土(Attapulgite,简称 AT)是一种含水镁铝硅酸盐晶体矿物,具有特殊的层链状结构,其晶体呈棒状或纤维状,通过透射电子显微镜(TEM)拍得的照片如图 2 所示^[12]。与层状硅酸盐相比,纤维状硅酸盐凹凸棒土具有以下结构特点^[13](见图 3):(1)单晶即硅酸盐纳米纤维堆砌形成晶束(纤维束),晶束堆砌形成凹凸棒土微米颗粒;(2)硅酸盐纳米纤维的堆砌类似线-线接触,接触面积远比层状硅酸盐的层间接触小;(3)硅酸盐纳米纤维的作用力主要为较弱的范德华力和氢键力;(4)单晶纤维表面上有许多活性羟基^[14],这有利于凹凸棒土表面的有机改性。

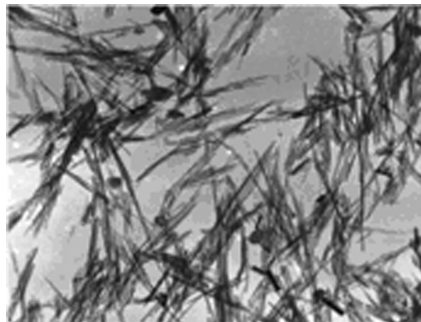


图 2 凹凸棒土的 TEM 照片

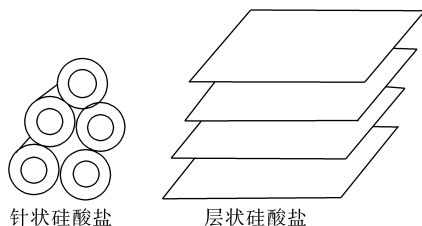


图 3 针状硅酸盐和层状硅酸盐的堆砌示意

凹凸棒土具有较大的长径比,如果能很好地分散在基体中,可以提高橡胶的物理性能。张国庆等^[15]利用熔融共混法制备了以凹凸棒土和气相法白炭黑作为复合补强填料的甲基乙基硅橡胶,研究结果表明:随着凹凸棒土用量的增大,复合材料的拉伸强度表现为先增大后减小,拉断伸

长率不断减小,硅橡胶的硬度表现为先增大后减小。在气相法白炭黑用量为 20 份、凹凸棒土用量为 30 份时,凹凸棒土与气相法白炭黑复合形成互穿网络,复合材料受外力破坏时发生载荷转移的作用较强,拉伸强度较大,约为 7 MPa。

凹凸棒土的比表面积很大,表面活性高,纳米棒晶在通常情况下容易聚集;另一方面,其表面含有极性的羟基,与非极性聚合物的亲和性极差,导致凹凸棒土与聚合物复合只能起到填充的作用,不能充分发挥其应有的特性。因此,若用物理、化学方法对其表面进行处理,改善其在基体中的分散性和亲和性以及与其基体的界面结合力等,最终可望得到纳米复合材料。

方守林等^[16]研究了采用硅烷偶联剂 KH-570 改性的凹凸棒土对甲基乙烯基硅橡胶物理性能的影响。研究发现硅橡胶的拉伸强度随改性凹凸棒土用量的增大而提高,改性凹凸棒土用量为 30 份时硅橡胶的拉伸强度达到 5.12 MPa,拉伸伸长率随着改性凹凸棒土用量的增大先升后降,在改性凹凸棒土用量为 20 份时达到最大值 423%。

徐斌海等^[17]研究了不同改性方式的凹凸棒土对甲基乙烯基硅橡胶性能的影响,结果表明,湿法改性有利于改善复合材料的综合性能,提高材料的耐热性能。物理性能测试表明,填料用量为 10 份时,湿法改性凹凸棒土填充复合材料的拉伸强度增大了 19.5%。流变性能测试结果表明,通过改性可以增强凹凸棒土与硅橡胶分子之间的界面结合力,降低 Payne 效应。

3 高模量纳米材料:碳纳米管

自 1991 年由日本 NEC 公司的 S. Iijima^[18]发现碳纳米管(carbon nanotubes,简称 CNTs)以来,碳纳米管作为长径比极大且具有优异特性的准一维纳米材料受到广泛关注,被誉为“21 世纪的新材料”。碳纳米管是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体,含有一层石墨烯片层的称为单壁碳纳米管(SWNT),其结构模拟如图 4 所示^[19-20];多于一层的则称为多壁纳米碳管(MWNT),其结构模拟如图 5 所示^[21]。1996 年, M. M. J. Treacy 等^[22]首次通过 TEM 测量多壁碳纳米管的弹性模量,结果推断碳纳米管的弹性

模量为 (1.8 ± 0.9) TPa。J. P. Lu 等^[23]利用经验晶格动力学模型研究碳纳米管的拉伸性能,结果显示碳纳米管的弹性模量为 1.0 TPa,剪切模量为 0.5 TPa。从上面的数据得出碳纳米管的弹性模量和剪切模量与金刚石相当,其强度大约是钢的 100 倍,而密度却只有钢的 $1/6$ ^[24-26]。

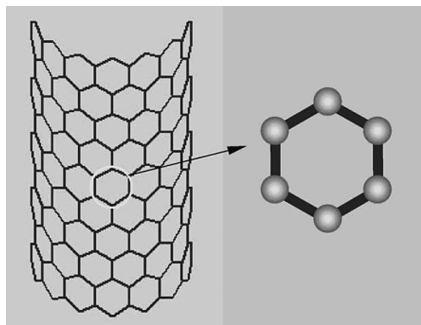


图 4 单壁碳纳米管结构模拟图

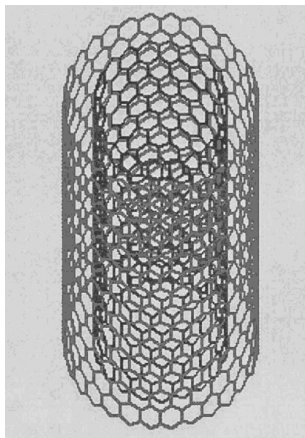


图 5 多壁碳纳米管

碳纳米管具有很大的长径比、超高的强度和模量,韧性好,密度低,作为复合材料补强组分在理论上具有明显优势。最近几年,碳纳米管也逐渐成为橡胶的补强填料,尤其是 NR^[27-30]。目前已有研究报道选用室温硫化硅橡胶作为基体并采用溶液共混法制备碳纳米管/硅橡胶复合材料,针对碳纳米管对热硫化硅橡胶物理性能影响的研究不多^[31]。

Mark D. Frogley 等^[32]通过拉伸测试观察了单壁碳纳米管补强硅橡胶复合材料的界面特性和在应变下的屈服行为,通过拉曼光谱考察了复合材料轴向应变诱使的碳管取向数,并分析了单壁碳纳米管补强硅橡胶的物理性能。试验结果表

明,碳纳米管很大的长径比和低密度的管束以及良好的分散,能够赋予室温硫化硅橡胶良好的物理性能。拉伸测试表明初始模量随着填料用量的增大而明显提高,但拉断伸长率降低。

姚凌江等^[33]利用溶液混合的方法制备了碳纳米管/室温硫化硅橡胶复合材料。物理性能研究结果表明,质量分数为 0.02 的碳纳米管能使硅橡胶的拉伸强度提高 1 倍;电学性能测试表明,质量分数为 0.075 的碳纳米管就能使硅橡胶的电阻率下降 10 个数量级;差示扫描量热测试表明,碳纳米管的加入提高了硅橡胶的热稳定性,质量分数为 0.05 的碳纳米管能使复合材料的热氧化分解温度提高 32 ℃。

2004 年,美国宇航局 Johnson 空间中心的 Bradley S. Files 和 Craig R. Forest 制备了单壁碳纳米管补强的室温硫化硅橡胶。拉伸试验表明,少量单壁碳纳米管就可使复合材料的韧度和强度提高许多。例如,质量分数为 0.01 的单壁碳纳米管使复合材料的拉伸强度提高 44%,弹性模量提高 75%;质量分数为 0.1 的单壁碳纳米管使复合材料的拉伸强度提高 125%,弹性模量提高 560%。但是大量掺用单壁碳纳米管会使复合材料变脆^[34]。

Raquel Verdejo 等^[35]将平均直径为 (13.5 ± 6.4) nm 的多壁碳纳米管引入有机硅橡胶泡沫中进行压缩试验,发现加入质量分数为 0.01 的多壁碳纳米管使复合材料的弹性模量提高 235%,而将质量分数为 0.05 的碳纤维加入聚苯乙烯泡沫中材料的模量只提高 136%。

类似于碳纳米管的高模量纳米材料的独特结构和优异性能使其作为橡胶补强填料具有明显优势,但在应用中仍存在一些问题亟待解决。决定碳纳米管作为橡胶补强填料应用效果的关键参数是其在基体中能够有效地分散并且在聚合物和填料之间存在表面相互作用。实际上,碳纳米管的一个主要问题是其具有极强的聚集倾向,影响了材料的物理性能,尽管在聚合物复合材料方面取得了很大进展,但直到目前为止,不良的分散性及碳纳米管和聚合物基体之间表面粘合性的缺失限制了碳纳米管作为纳米级补强填料的广泛应用^[36]。因此,应探索纯化和改性碳纳米管的方

法,提高纳米材料在橡胶中的分散性;寻求合适的橡胶复合材料的制备技术和工艺,有效控制高模量纳米材料在基体中的分散及网络形成等。

4 结语

新型纳米材料在硅橡胶补强中的应用,使硅橡胶在性能上展现出诱人的前景,已成为硅橡胶补强研究的热点。目前对新型纳米材料对硅橡胶补强的研究尚处于初级阶段,今后的研究重点在如下方面:深入了解新型材料如碳纳米管对硅橡胶的补强机理;研究和探索硅橡胶复合材料的制备方法和工艺,提高填料在橡胶中的分散性;加强多种纳米材料协同补强硅橡胶的研究,提高硅橡胶的综合性能,从而满足实际的需求。随着研究的不断深入、制备技术的进一步完善以及对补强机理的更深层次了解,终能设计和生产出高性能的新型硅橡胶。

参考文献:

- [1] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京:科学出版社,1998:536.
- [2] 冯圣玉,张洁,李美江,等. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:74-99.
- [3] Cohen-Addad J P. Sol or Gel-like Behavior of Ideal Silica-siloxane Mixtures; Percolation Approach[J]. Polymer, 1992, 33 (13): 2762-2767.
- [4] Cochrane H, Lin C S. The Influence of Fumed Silica Properties on the Processing, Curing and Reinforcement Properties of Silicone Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(1): 139-162.
- [5] Aranguren M I. Morphology and Rheology of Silica-reinforced Silicone Rubbers[D]. Minneapolis, MN: University of Minnesota, 1990.
- [6] Leblanc J L. Rubber-filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(4): 627-687.
- [7] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 28(1/2): 1-63.
- [8] 王锦成,陈月辉,王继虎,等. 甲基乙烯基硅橡胶/有机蒙脱土母炼胶纳米复合材料的制备、结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(3): 227-231.
- [9] 王志成,平琳. 乙烯基硅橡胶/改性蒙脱土纳米复合材料结构性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(2): 40-42.

- [10] 赖亮庆,钱黄海,苏正涛,等.蒙脱土/硅橡胶复合材料的力学和阻燃性能研究[J].有机硅材料,2008,22(1):24-27.
- [11] 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.
- [12] 王益庆,张立群,张慧峰.凹凸棒土/橡胶纳米复合材料结构和性能研究[J].北京化工大学学报,1999,26(3):25-29.
- [13] 肖春金,田明,张立群.硅酸盐纳米纤维增强橡胶复合材料的结构与性能[J].复合材料学报,2007,24(2):79-85.
- [14] Tian M, Liang W L, Rao G Y, et al. Surface Modification of Fibrillar Silicate and Reinforcing Mechanism on FS/Rubber Composites[J]. Compos. Sci. & Technol., 2005, 65(7/8): 1129-1138.
- [15] 张国庆,姚超,丁永红,等.凹凸棒石/气相白炭黑填充硅橡胶的研究[J].矿业研究与开发,2009,29(1):32-34.
- [16] 方守林,吴礼林.硅橡胶/有机凹凸棒土纳米复合材料的制备及性能[J].应用化学,2009,26(4):383-387.
- [17] 徐斌海,张国庆,姚超,等.凹凸棒土的表面处理及在硅橡胶中的应用研究[J].非金属矿,2009,32(2):4-7.
- [18] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [19] Coleman J N, Khan U, Blau W J, et al. Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-polymer Composites[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1624-1652.
- [20] Bokobza L. Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A Review[J]. Polymer, 2007, 48(17): 4907-4920.
- [21] Li Chunyu, Chou Tsu-Wei. Elastic Moduli of Multi-walled Carbon Nanotubes and the React of Van der Waals Forces [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(11): 1517-1524.
- [22] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson T M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes[J]. Nature, 1996, 381(6584): 680-687.
- [23] Lu J P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes[J]. Physical Review Letters, 1997, 79(7): 1297-1300.
- [24] Iijima S, Ajayan P M, Ichihashi T. Growth Model for Carbon Nanotubes[J]. Physical Review Letters, 1992, 69(21): 3100-3103.
- [25] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R. Physics of Carbon Nanotubes[J]. Carbon, 1995, 33(7): 883-891.
- [26] Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D, et al. A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix Shaped Graphite Nanotubes[J]. Science, 1994, 265(5172): 635-639.
- [27] Qing Zhao, Rina Tannenbaum, Karl I Jacob, et al. Carbon Nanotubes as Raman Sensors of Vulcanization in Natural Rubber[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1740-1745.
- [28] Fakhru'l-Razi A, Atieh M A, Girun N, et al. Effect of Multi-wall Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Natural Rubber[J]. Composite Structures, 2006, 75(1-4): 496-500.
- [29] Shanmugaraj A M, Bae J H, Lee K Y. Physical and Chemical Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Aminosilane and Its Influence on the Properties of Natural Rubber Composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(9): 1813-1822.
- [30] Bhattacharyya S, Sinturel C, Bahloul O, et al. Improving Reinforcement of Natural Rubber by Networking of Activated Carbon Nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(7): 1037-1045.
- [31] Thostenson Erik T, Li Chunyu, Chou Tsu-Wei. Nanocomposites in Context[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(3/4): 491-516.
- [32] Mark D Frogley, Diana Ravich, H Daniel Wagner. Mechanical Properties of Carbon Nanoparticle-reinforced Elastomers[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(11): 1647-1654.
- [33] 姚凌江,张刚,陈小华.碳纳米管改性硅橡胶研究[J].功能材料,2004,35(z1):1035-1038.
- [34] Anon. Elastomer Filled with Single-wall Carbon Nanotubes [J]. NASA Tech. Briefs., 2004: 46.
- [35] Verdejo R, Saiz-Arroyo C, Carretero-Gonzalez J, et al. Physical Properties of Silicone Foams Filled with Carbon Nanotubes and Functionalized Graphene Sheets [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(9): 2790-2797.
- [36] Bokobza L, Rahmani M. Carbon Nanotubes; Exceptional Reinforcing Fillers for Silicone Rubbers[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009, 62(3): 112-117.

收稿日期:2011-05-03

轮胎销售欲打组合拳促良性循环

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

2011年以来,国内轮胎市场形势不容乐观。除销售旺季不旺外,此前爆发的锦湖、韩泰事件折射出的经营诚信问题,给轮胎营销企业带来了不小的影响;为了规避因轮胎质量引发的索赔等问题,“割标”胎、“不三包”胎销售仍屡禁不止……如何尽快使轮胎销售市场进入健康可持续的运行轨道?在2011年9月23日举办的中国橡胶工业协

会营销工作委员会(以下简称营销工委)会员大会暨营销座谈会上,与会专家普遍表示,只有尽快进行轮胎营销市场体系改革,工商、质监等政府部门,行业协会和各省市区生产、经销企业齐心协力打好组合拳,共同开创轮胎销售市场诚信经营的新局面,才能形成良性循环。

与会专家分析认为,当前销售市场遇阻,是NR大幅涨价和进口高关税致使生产成本过高,国内轮胎投资过热、产品大多档次不高,轮胎销售