不同维度纳米填料改性氯化聚乙烯橡胶的研究进展

厉　枝，宗成中*

（青岛科技大学 高分子科学与工程学院，山东 青岛　266042）

摘要：综述纳米二氧化硅、碳纳米管、石墨烯等多种不同维度纳米填料改性氯化聚乙烯橡胶的研究进展。介绍利用不同填料改性氯化聚乙烯橡胶的机理及改性后氯化聚乙烯橡胶的应用概况，提出不同填料改性氯化聚乙烯橡胶的性能优化和应用的展望。

关键词：氯化聚乙烯橡胶；纳米填料；改性

中图分类号：TQ333.92；TQ330.38^{+}3　　**文献标志码：**B　　**文章编号：**1000-890X(2018)00-0000-05

氯化聚乙烯是由高密度聚乙烯经过与氯气的取代反应制得的线型饱和无规聚合物，其主链结构与聚乙烯相同，为碳-碳单键，只是连接在主链碳原子上的部分氢原子被氯原子无规取代，因此可看作是由乙烯、氯乙烯和1，2-二氯乙烯3种链段组成的三元共聚物，几乎不含有双键。根据其不同的性质与使用范围，可分为氯化聚乙烯橡胶（CM）和氯化聚乙烯树脂（CPE）两种[1-2]。CM是一种非结晶性的饱和含氯橡胶，特殊的化学结构使它具有优异的热稳定性，在耐化学腐蚀、耐老化、阻燃等方面性能突出，可适用温度较为宽泛。CM分子链中包含极性与非极性链段，使其与许多高分子材料都具有较好的相容性。与其他橡胶相比，CM因一系列突出的特点与优异的性能被广泛应用在树脂改性、电线电缆、密封件、胶带胶管、防水卷材和汽车制造等方面[3-4]。

通常在橡胶配方中通过添加填料来实现对橡胶的改性，提高、改善胶料的加工性能、赋予胶料某些特殊性能，并且在一定程度上降低生产成本。与其他改性方法相比，使用填料实现对橡胶的改性具有成本低、生产方便、适用范围广的优点。而CM由于其自身性能的不足，通过添加填料的方式进行改性，一方面可以提升性能，另一方面也能降低生产成本。

本工作综述二氧化硅、碳纳米管、石墨烯和纳米蒙脱土等多种从零维到二维的不同维度填料对CM改性的研究进展。

1　纳米二氧化硅

纳米二氧化硅是一种具有零维纳米结构的粒子，近年来越来越受到关注，被用作高分子材料改性填料，但由于其表面的含氧官能团具有活性，彼此相近的基团可生成氢键，而孤立基团上的氢具有正电性，会吸附负电性原子，影响二氧化硅分散，限制二氧化硅与橡胶基体的作用。结合二氧化硅表面基团的性质，加入偶联剂等有机物，使二氧化硅与有机物发生反应，改善二氧化硅在高分子材料基体中的分散，增强其与橡胶基体界面的结合能力，制备性能更为优异的有机纳米复合材料。如使偶联剂KH-560与二氧化硅表面羟基等含氧基团反应，生成化学键，将偶联剂的环氧基接枝到二氧化硅表面上，生成的这个基团在一定条件下可以发生开环反应生成羟基，即可实现二氧化硅与基体发生接枝反应，制备有机纳米复合材料。试验结果表明，经过KH-560处理后的二氧化硅，团聚获得改善，添加到CM中时与橡胶的反应活性明显增大，对胶料的力学性能与加工性能均有较大提升，反应机理见图1[5-7]。

采用溶胶-凝胶法，将偶联剂KH-550与正硅酸乙酯（TEOS）引入CM/二氧化硅复合材料制备中，在杂化材料中形成Si-O-Si键，实现CM与二氧化硅的杂化。扫描电镜分析结果表明KH-550硅TEOS的反应主要在CM颗粒的表面进行，并且

作者简介：厉枝（1993—），女，山东日照人，青岛科技大学在读硕士研究生，主要从事高分子的合成、结构与性能研究。

*通信联系人（qdzcz@qust.edu.cn）

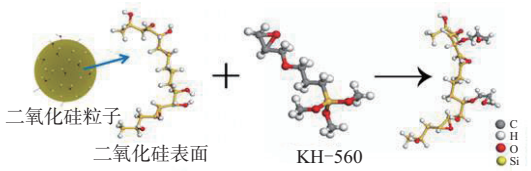

图1 KH-560改性二氧化硅反应机理

有均匀的杂化网络在二氧化硅与CM的表层间形成。热重分析试验结果表明，有机硅烷对CM的耐热性能有明显改善，复合材料的力学性能也有较为明显的提升，并且增大硅烷用量对性能改善更为显著[8]。

曹江勇等[9]将白炭黑应用于CM/丁腈橡胶并用体系中，在一定的范围内，白炭黑可以有效地提升胶料的性能，这是由于白炭黑中的硅烷醇基与CM可以形成物理交联，而这种交联可以分散一定的应力，从而导致胶料的拉断伸长率等力学性能在一定范围内随白炭黑的用量增大而提高。白炭黑用量的增大同时还会提高胶料的硫化速率、耐油性能和老化后物理性能。

2 原位合成零维丙烯酸盐

零维的丙烯酸盐由丙烯酸与金属过氧化物反应生成，可用于对吸水膨胀橡胶的改性。吸水膨胀橡胶是从20世纪70年代末开发的一种新型功能高分子材料，具有独特的弹性密封止水以及吸水膨胀、以水止水的双重止水功能，既能够保持橡胶的高弹性，也可以实现吸水止水的功能，广泛应用在隧道、地铁等的防水止漏和各种建筑施工的缝隙中[10-11]。吸水膨胀橡胶的制备是将吸水性基团引入到橡胶基体中，体系中丙烯酸与金属氧化物或氢氧化物发生原位反应生成零维的丙烯酸盐，丙烯酸盐与过氧化物在硫化条件下发生原位聚合反应生成聚丙烯酸盐，实现对CM的改性，赋予硫化胶吸水膨胀的功能，并且大大地提升了材料的力学性能[12]。

3 碳纳米管

碳纳米管作为碳家族的新成员，是由日本学者S. Iijima在20世纪90年代发现的，具有极大的长径比，是一维材料，具有十分优异的力学、电学、光学、热学性能，化学稳定性高，受热不易分解，由于其特别的结构与各方面出色的性能，引起了世界科学研究的热潮，特别是在碳纳米管/聚合物复合材料方面。碳纳米管具有易聚集的特点，为获得性能优异的碳纳米管/橡胶复合材料，必须克服这一缺陷，可以通过对碳纳米管改性来实现这一目标[13-14]。

将碳纳米管应用于CM中可明显提升其力学性能。采用亲电加成的方法对碳纳米管进行化学修饰，将—OH和—$CHCl_2$基团引入到碳纳米管表面，提高碳纳米管在橡胶基体中的分散能力，同时也使填料与橡胶基体间的相互作用增强。对经过化学修饰的碳纳米管进行红外表征，结果表明，亲电加成反应在碳纳米管与三氯甲烷之间发生，加成产物与—OH发生反应将—Cl取代，将—OH与—$CHCl_2$两种基团成功引入到碳纳米管表面，红外光谱中有明显特征吸收峰，反应机理见图2。

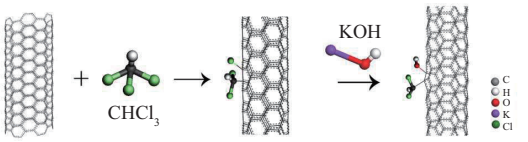

图2 亲电加成修饰碳纳米管反应机理

将经过改性处理的碳纳米管加入CM中，材料性能测试结果说明，在一定程度上，经化学修饰的碳纳米管对CM的补强效果有明显提高。扫描电镜结果显示，经化学修饰的碳纳米管在CM基体中分散性明显增强，嵌入橡胶基体中的碳纳米管两端经拉伸后有明显的作用效果，说明其与橡胶基体界面有良好的相互作用，即经改性处理后的碳纳米管对CM的力学性能提升有明显作用[15]。

利用硝酸与硫酸酸化处理碳纳米管制备羧酸化的碳纳米管（CNTs-COOH），将羧酸化产物CNTs-COOH与聚乙二醇接枝反应，制得CNTs-g-PEG产物，反应机理见图3。

将该接枝产物用于CM发泡材料制备中，对材料性能进行表征，碳纳米管的加入使材料的发泡特

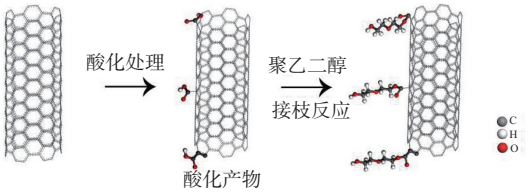

图3 碳纳米管与聚乙二醇接枝反应机理

性有所提升，碳纳米管经酸化处理但未接枝时对发泡性能的影响更为明显，酸化并接枝处理过的碳纳米管并不利于发泡倍率的增大，这与经酸化接枝后产物的结构有关，酸化接枝处理增大了碳纳米管与橡胶基体的相容性，对发泡倍率增大不利。在导电性能方面，CM本身不具备导电性，而碳纳米管的加入形成了导电网络，从而降低了复合材料的电阻率，使体系从绝缘体转变为半导体，而经过酸化接枝处理的碳纳米管增加了导电网络中的有效搭接点数量，使导电效果更佳，这在一定程度上扩大了CM的应用范围[16]。

4　石墨烯

石墨烯作为一种新型的二维碳材料，是由英国的科学家安德烈·盖姆与康斯坦丁·诺沃肖洛夫在2004年首次发现的，具有稳定的化学结构，厚度仅为单原子层厚度（0.34 nm），这也是目前世界上已知的最硬、最薄的片状材料。石墨烯具有非常大的比表面积，由于特殊的化学结构和出色的晶体性质，因此在力学性能、电性能、热性能等方面具有突出表现，被视为一种理想的纳米填料[17-19]。在石墨烯与聚合物基体纳米复合材料制备中，由于石墨烯具有非常大的比表面积以及表面能，在聚合物基体中不易分散，易“抱团”，因此为保证制备的复合材料具有优异的性能，必须保证石墨烯在聚合物基体中有效分散，同时使石墨烯与聚合物基体的界面间有良好的相互作用[20-22]。

石墨烯经氧化制备氧化石墨烯（GO），再用乙二胺对其进行接枝改性，制备乙二胺（EDA）接枝氧化石墨烯（EDA-GO）纳米填料。以CM为增韧剂，使CM上的氯原子与EDA-GO纳米填料上的氨基产生氢键作用，从而达到促进填料分散、增大界面间相互作用的效果，其反应机理见图4。

将经过此种改性处理的EDA-GO纳米填料应用于聚苯乙烯树脂中，随CM用量的增大，材料力学性能在一定程度上有明显提升，可见EDA-GO纳米填料对聚苯乙烯有明显的增强增韧作用[23]。

5　纳米蒙脱土

蒙脱土是一种具有2∶1型硅酸盐晶体结构的矿物材料，为二维层状结构，具有分散性好、膨胀

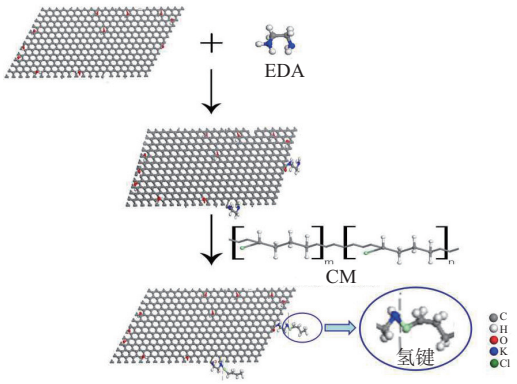

图4　GO与CM作用机理

性大、来源丰富、价廉易得的优势，当分散在聚合物材料中，所具有的天然纳米片层结构的优势就显现出来，在聚合物基复合材料的应用中具有广阔的前景[24]。

将蒙脱土用于聚合物材料中，制备蒙脱土/聚合物纳米复合材料，可以赋予材料优异的物理性能、耐热性能、更高模量，提升气体阻隔性。华东理工大学郑忠伟采用熔融插层法制备了CM/蒙脱土纳米复合材料，力学性能有明显提升，并且X射线衍射显示材料为插层型复合材料[25]。将纳米蒙脱土（OMMT）加入CM与聚丙烯（PP）中，制备OMMT-CM-PP纳米复合材料，可有效提升PP的阻燃性能，增强复合材料的耐老化性能[26]。而将蒙脱土应用于CM发泡材料中，发泡材料的性能并未有明显提升，说明蒙脱土在CM中的应用仍有局限性[27]。

6　纳米高岭土

纳米高岭土作为一种非常重要的非金属层状矿物，是由多种含水铝硅酸盐矿物组成的集合体，具有比表面积大、颗粒表面原子具有活性。与其他原子结合容易的特点，广泛应用于化学、材料、农业等各个方面，用作二维填料可以实现填充材料体积、增大电阻、提高绝缘性、增强阻隔红外线等效果[28]。

将纳米高岭土应用于CM材料中，利用其特殊的二维层状结构，可以有效提升材料物理性能。将纳米高岭土添加于CM中，其良好的分散性可使橡胶基体内部的应力均匀分布，从而提高力学性能，并且随纳米高岭土用量的增大，其补强效果可与白炭黑、半补强炭黑相媲美，制备的材料综合性能优

异，可实现部分或者完全代替白炭黑的作用[29]。

7 HFR-3000

HFR-3000是一种新型的无机功能性改性填料，具有优异的性能以及低成本、环保低碳的优点，在轮胎胎肩垫胶、天然橡胶的共混胶中已经有所探索研究，近年来已经开始逐步替代橡胶制品中白炭黑、减少使用炭黑，降低生产成本。将HFR-3000用于CM的补强，与传统橡胶填料相比，加工性能优异，并且硫化速率快，补强效果好于滑石粉、碳酸钙等，绝缘性能优于炭黑，经偶联剂改性处理后有助于在胶料中的分散，团聚现象减弱，复合材料有更为优异的综合性能。另一方面，HFR-3000在价格上具有一定优势，应用于生产中可降低生产成本，性价比较高[30]。

8 马来酸酐(MAH)

CM具有化学稳定性好，耐臭氧、耐老化、耐油以及阻燃性好等乙烯突出的性能，并且生产方法较为便捷，成本低廉，广泛应用于胶管、胶带、电线电缆以及汽车配件等领域，但其自身也有限制其发展与应用的较大缺陷，即自粘性差，力学强度不高以及硫化工艺性能不好等。通过改性的方法可以实现对其性能的改善[31]。将转矩流变仪升至一定温度，加入CM熔融后加入马来酸酐与引发剂，引发剂引发CM的烯丙位或脱HCl后双键位置，将马来酸酐接枝到CM主链上，实现对CM的改性，制备得到MAH-g-CM复合材料。试验结果表明，经过接枝的CM在工业生产中的硫化工艺性能有明显改善，力学性能有明显提升，材料的自粘性也有较大改善[32]。

9 展望

CM是一种非结晶性的饱和含氯橡胶，在耐化学腐蚀、耐老化、阻燃等方面性能突出，但其力学强度、自粘性以及硫化工艺性能存在明显不足，因此通过添加改性填料改善其性能，同时降低生产成本。

添加零维的二氧化硅能在CM表面形成均匀的杂化网络，团聚获得改善，复合材料的力学性能与加工性能有较大提升；添加经化学修饰一维的碳纳米管，碳纳米管在CM中的分散性明显提高，嵌入橡胶基体中的碳纳米管两端拉伸后有明显作用效果，复合材料力学性能提高；添加经氧化制备再用EDA改性的二维EDA-GO，CM上的氯原子与纳米填料上的氨基产生氢键作用，对复合材料起到明显的增韧作用。

通过添加不同维度的填料对CM进行改性，不仅可以改善各类橡胶的性能，而且因CM价格低廉，与各类橡胶并用成本优势明显。在未来，应在生产新技术方面加大开发力度，在应用方面除与各胶种共混并用外，还需在其本身产品生产方面扩宽渠道，满足更为广泛的生产实际需求。

参考文献：

[1] 孙彬，赵晓培，张昕，等. 氯化聚乙烯橡胶自由发泡性能的研究[J]. 橡胶工业，2017，64(6)：335-339.

[2] 吴新民，吴凡，王松，等. 硅烷偶联剂KH550改性氯化聚乙烯橡胶及其水浴交联反应的研究[J]. 橡胶工业，2018，65(5)：518-523.

[3] 崔小明，李明. 氯化聚乙烯橡胶的生产和应用概况及发展前景(一)[J]. 橡胶科技，2010，8(9)：1-4.

[4] 郭翠翠，于丽，宫小曼，等. 氯化聚乙烯橡胶的研究进展及其应用[J]. 弹性体，2013，23(2)：84-88.

[5] 黄之杰，费逸伟，尚振锋，等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化$_{硅}$表面亲油改性研究[J]. 表面技术，2006，35(1)：63-65.

[6] 张新，张勇. 纳米二氧化$_{硅}$表面改性及在氯化聚乙烯橡皮护套中应用[J]. 电线电缆，2012(4)：22-24.

[7] 邹梦娇，陈福林，岑兰，等. 纳米填料的改性及其在橡胶中的分散研究进展[J]. 橡胶工业，2012，59(4)：247-255.

[8] 吴凡，吴新民，宋永海，等. 二氧化硅杂化改性氯化聚乙烯橡胶的制备与性能[J]. 合成橡胶工业，2017，40(4)：267-270.

[9] 曹江勇，张振秀，辛振祥. 白炭黑填充氯化聚乙烯/丁腈橡胶并用胶性能的研究[J]. 特种橡胶制品，2011，32(2)：31-35.

[10] 潘美，郝明芝，张玉玲，等. 特种防水材料——遇水膨胀橡胶[J]. 橡胶工业，1997，44(6)：369-372.

[11] Yamamoto Y，Shigematsu H，Tanaka H，et al. Corrosion Resistant Water Expandable Composition[P]. USA：USP 5011875 A，1991.

[12] 任文坛，彭宗林，张勇等. 原位合成丙烯酸盐改性氯化聚乙烯制备吸水膨胀橡胶的研究[J]. 橡胶工业，2005，52(2)：69-74.

[13] Iijima S. Helical Microtubules of Graphic Carbon[J]. Nature，1991，354(7)：56-58.

[14] Ajayan P M，Stephan O，Colliex C，et al. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin—Nanotube Composite. [J]. Science，1994，265(5176)：1212-1214.

[15] 孙艳妮，张润鑫，冯莺，等. 氯化聚乙烯/碳纳米管复合材料的制备及其性能研究[J]. 材料工程，2006(s1)：124-127.

[16] 张保生，吕秀凤，晏红卫，等. 碳纳米管在氯化聚乙烯橡胶发泡中

的应用[J]. 合成橡胶工业,2013,36(2):119-122.
[17] Novoselov K S,Geim A K,Morozov S V,et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science,2004,306(5696):666.
[18] Liu F, Ming P, Li J. Ab initio Calculation of Ideal Strength and Phonon Instability of Graphene under Tension[J]. Phys. Rev. B, 2007,76(6):471-478.
[19] Novoselov K S,Jiang D,Schedin F,et al. Two-dimensional Atomic Crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,2005,102(30):10451-10453.
[20] 唐征海,郭宝春,张立群,等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料[J]. 高分子学报,2014(7):865-877.
[21] 乌皓,张建明,段咏欣,等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料的研究进展[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2015,36(5):473-481.
[22] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, et al. Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites[J]. Progress in Polymer Science,2010, 35(11):1350-1375.
[23] 胡文梅,周强,孙坤程,等. EDA-GO/CPE/PS纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 弹性体,2015,25(2):21-26.
[24] 马继盛,漆宗能,张树范. 聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成、结构与性能[J]. 高分子学报,2001,1(3):325-328.
[25] 郑忠伟. 氯化聚乙烯(CPE)橡胶/蒙脱土纳米复合材料的研究[D]. 上海:华东理工大学,2006.
[26] 周文斌,邱琪浩,方义红. 纳米蒙脱土-CPE-PP复合材料制备和性能研究[J]. 化工生产与技术,2012,19(4):7-9.
[27] 张保生,吕秀凤,辛振祥. 纳米蒙脱土在氯化聚乙烯橡胶发泡中的应用[J]. 合成橡胶工业,2011,34(3):215-217.
[28] 程宏飞,刘钦甫,王陆军,等. 我国高岭土的研究进展[J]. 化工矿产地质,2008,30(2):125-128.
[29] 栗娟,辛振祥. 纳米高岭土在氯化聚乙烯橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品,2009,30(1):40-42.
[30] 龚毅生,林兴,蒋智杰,等. 无机功能性改性填料HFR-3000对氯化聚乙烯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2015,62(3):158-162.
[31] Ren W,Peng Z,Zhang Y,et al. Water-swelling Elastomer Prepared by in Situ,Formed Lithium Acrylate in Chlorinated Polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,92(3):1804-1812.
[32] 陈尔凡,李中浩,马驰,等. 马来酸酐熔融接枝氯化聚乙烯[J]. 合成橡胶工业,2015,38(4):274-278.

收稿日期:2018-06-30

Progress of Chlorinated Polyethylene Rubber Modified by Nano-filler in Different Dimensions

LI Zhi, ZONG Chengzhong