

纳米 SiO_x 改性 6109 硅橡胶研究

陈江涛 唐 波 赵云峰

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

摘要:以纳米 SiO_x 取代 6109 硅橡胶用料沉淀法白炭黑,采用传统的硅橡胶混炼方法进行纳米 SiO_x 在其中的分散,可使 6109 硅橡胶在其它性能数据变化不大的情况下,拉伸强度由原来的 4.5MPa 提高到 6.7MPa,即提高 55%。

关键词:纳米 SiO_x; 硅橡胶; 拉伸强度

纳米微粒是指那些尺寸在 0.1~100nm 之间的物质。近年来,纳米材料已在许多科学领域引起了广泛的重视和研究,成为材料科学研究的热点。当微粒尺寸进入纳米范围时,其比表面积很大。表面原子的无序分布状态使它具有独特的性质,表现为量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、小尺寸效应、界面效应等。这些纳米效应将赋予材料全新的特性和特征,因而展现出许多特有的性质。如在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面具有广阔的应用前景。上世纪 80 年代以来国内外对采用纳米材料改性聚合物进行了大量的研究。研究表明,纳米相改性聚合物在工程塑料、橡胶、光电材料、催化、摩擦学等领域有巨大的应用潜力。

用纳米相对传统硅橡胶材料进行改性,可以提高硅橡胶的某些性能。纳米相改性硅橡胶是指采用特殊工艺或技术手段将制备好的纳米相材料均匀分散于硅橡胶基体中使得原硅橡胶的性能得到提高。纳米相改性硅橡胶可使不同母体组分的性质结合于一体,它不是材料的简单加合,而是材料性能的优化。在纳米相改性硅橡胶体系中除了存在纳米颗粒之间的相互作用外,还存在纳米颗粒与硅橡胶基体间的作用;同时,改性硅橡胶中除了纳米颗粒本身具有特殊的纳米效应外,还与硅橡胶基体颗粒周围局部场效应的形式发生协同

作用,因此在其内部各组分的协同作用下会产生一些母体不具备的特异性质。纳米相改性硅橡胶因基体的不同,应采取不同的改性技术,无论采用何种改性技术,需要解决的核心问题均是防止纳米材料在改性过程中发生自团聚。本文以纳米 SiO_x 取代 6109 硅橡胶混炼胶补强用料沉淀法白炭黑,进行了纳米 SiO_x 在 6109 硅橡胶中的应用研究。

1 实验原料与实验方法

1.1 实验原料

主要成分:110-2 硅橡胶,晨光化工研究院产品;纳米硅基氧化物(SiO_x),舟山明日纳米材料有限公司产品。

1.2 实验仪器

JIC-752 开炼机, YX-50 压力成型机, PHH-101 高温试验箱, ZDM 5T/91 型拉力试验机。

1.3 实验方法

在室温条件下,将各种试验用原料按一定比例和顺序加入 JIC-752 开炼机进行胶料混炼,混炼完成后,胶料停放 24h。然后,返炼,出片并按照规定方法制备硫化试片。试片按照标准方法进行力学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 6109 硅橡胶的力学性能

6109 硅橡胶具有加工工艺性能良好,耐高温、低温、盐雾、油雾、霉菌等优点而广泛应用于工业各领域。但与其它牌号硅橡胶相比,拉伸强度较低,实测拉伸强度在 3.5~4.5MPa 间波动。6109 硅橡胶常规力学性能数据见表 1。

表 1 6109 硅橡胶常规力学性能数据

测试项目	测试数据
拉伸强度/MPa	3.5~4.5
扯断伸长率/%	188
扯断永久变形/%	2.8
压缩永久变形/%	7.2
邵尔 A 型硬度/度	65
脆性温度/℃	<-70

2.2 纳米填料的选择

纳米材料可作为新型橡胶材料的补强填料,纳米粒子的加入能极大地改善材料的力学性能。如纳米 Al_2O_3 粒子与橡胶复合可以提高橡胶的介电性和耐磨性。纳米 SiO_2 是极好的提高硅橡胶强度的材料。添加纳米 SiO_2 的新型橡胶不但具有优越的力学性能,同时还可以根据需要进行特殊性能的新型橡胶,这种新型材料中的纳米 SiO_2 不仅具有补强作用,而且具有常规橡胶不具备的一些功能特性,例如通过控制纳米 SiO_2 的颗粒尺寸可以制备对不同波段光敏感性不同的橡胶,既可作抗紫外线辐射的橡胶,又可作反射红外线的橡胶,还可利用纳米 SiO_2 的高介电特性制成绝缘性能良好的橡胶。通常添加纳米 SiO_2 的橡胶的强度、弹性、耐磨性能均明显优于常规橡胶。因此,对于常规橡胶的改性及扩大橡胶的应用范围,添加纳米 SiO_2 是一个主要途径。通过筛选,在本文的研究中选择了舟山明日纳米材料有限公司制备的纳米硅基氧化物 SiO_x (x 在 1.2~1.6 之间,其技术指标见表 2。)取代沉淀法白炭黑作为 6109 硅橡胶的补强填料。在不改变原配方的基础上,采用传统的硅橡胶混炼方法进行分散,改性后 6109 硅橡胶的力学性能数据见表 3。

2.3 结果与讨论

比较表 1 及表 3 数据可知,以纳米级 SiO_x 取

表 2 纳米硅基氧化物 (SiO_x) 主要技术指标

项目	技术指标
产品代号	MNIP
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	640 ± 50
粒径/nm	10 ± 5
表面羟基/%	48
摇实密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	< 0.18
SiO_x 含量/%	> 99.9
杂质含量/%	Al<0.001, Fe<0.001, Cu<0.003, Ca<0.002, Mg<0.001, Cl<0.028, Sn<0.001

表 3 纳米改性后 6109 硅橡胶
常规力学性能数据

测试项目	测试数据
拉伸强度/MPa	6.73
扯断伸长率/%	180
扯断永久变形/%	2.8
压缩永久变形/%	8.4
邵尔 A 型硬度/度	72
脆性温度/℃	<-70

代沉淀法白炭黑(填料添加份数相同),采用传统的混炼方法进行纳米材料的分散,可使 6109 硅橡胶在其它性能数据变化不大的情况下拉伸强度由原来的 4.5MPa 提高到 6.7MPa,即拉伸强度提高 55%。其原因在于:将纳米 SiO_x 添加到 6109 硅橡胶中,在结构上与添加沉淀法白炭黑的 6109 硅橡胶完全不同。沉淀法白炭黑一般作为普通补强填料加入,它主要分布在 6109 硅橡胶的链节中,而纳米 SiO_x 由于表面严重的配位不足、庞大的比表面积以及表面欠氧等特点,使它表现出极强的活性,很容易和 6109 硅橡胶分子链的氧起键合作用,提高分子间的键合力,同时还有一部分纳米 SiO_x 颗粒仍然分布在高分子链的空隙中,与沉淀法白炭黑相比,表现出很高的流动性,从而使添加纳米 SiO_x 的 6109 硅橡胶拉伸强度得到提高。

3 结论

以纳米级 SiO_x 取代沉淀法白炭黑,在不改变原配方的基础上,采用传统混炼方法进行纳米填料的分散,可使 6109 硅橡胶在其它性能数据变化不大的情况下拉伸强度提高 55%。

参考文献:略