

纳米材料在硅橡胶改性中的应用

蔡登科, 蓝 磊

(武汉大学电气工程学院, 湖北 武汉 430072)

摘要:在 26 篇文献的基础上, 综述了 Al_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 SiO_2 等纳米粒子对硅橡胶的力学性能、阻隔性能、抗老化性能、电气性能等方面的影响。评价了硅橡胶纳米复合材料的工业价值, 并指出了其发展趋势。

关键词:硅橡胶; 纳米复合材料; 二氧化硅; 二氧化钛; 碳黑

中国分类号: TM215; TQ333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-9239(2003)02-0020-03

Improvements of silicone rubber by nanocomposition

CAI Deng-ke, LAN Lei

(School of Electrical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Silicone rubber nanocomposite lies in the frontier of materials science due to its superior properties. Basing on some present problems that happen in the application of silicone rubber, and the advances in this field of nano composite during the last two years, this paper gives the solving ways, principles, from mechanics properties, flamerelardation, resisting aging, and electric properties etc. four aspects. At last the industrial values of silicone rubber nanocomposite are evaluated, and the development trend of silicone rubber nanocomposite is figured out.

Keywords: silicone rubber; nanocomposite; SiO_2 ; TiO_2 ; carbon black

前 言

硅橡胶^[5]是特种合成橡胶中的重要品种之一。与一般的有机橡胶相比, 具有非常优良的耐热性、耐寒性和耐候性以及电气特性, 在航天、航空、电子电器工业等领域都有广泛的应用, 其需求量也在稳步增长。目前国内外使用的合成绝缘子, 绝大多数是硅橡胶绝缘子。随着工业生产的迅速发展, 工业化水平的不断提高, 人们对于硅橡胶的要求也越来越高, 传统的硅橡胶产品已经很难满足人们的要求, 尤其在机械性能、阻燃性、抗老化性等方面。因此对硅橡胶进行改性就显得刻不容缓。

纳米复合材料^[1]是将纳米粒子作为分散相分散于聚合物中制成的纳米复合材料, 以提高高分子材料性能。由于分散相是纳米粒子, 具有尺度效应, 很大的比表面积以极强的界面相互作用, 可以依靠化学键以及吸附等组分间协同作用, 使复合材料具有许多普通复合材料并不具备的新的优异性能, 因此制备纳米复合材料是获得高性能复合材料的重要方法之一^[2]。

1 纳米粒子对硅橡胶纳米复合材料力学性能的影响

1.1 粒径

传统理论认为硅橡胶增强剂有三个主要影响因素: 粒径、结构性和表面活性。而在这三个因素中粒径可称为第一要素^[3,4], 因为后两个因素经常与粒径有一定的关系, 即粒径因素包含着部分表面活性和结构性因素。纳米粒子由于表面原子数目在粒子总原子数目中已占有相当大的比例, 由其表面效应所引起的与硅橡胶大分子间作用力的提高, 使得它阻碍微裂纹扩展的能力也大大提高, 也限制了硅橡胶中大分子运动的能力。

美国马里兰大学材料系在实验室里制成了纳米 Al_2O_3 与硅橡胶的复合材料。这种材料与常规硅橡胶相比, 其耐磨性、拉伸强度、断裂伸长率等均有大幅度提高^[2]。

高伟^[6]等人通过研究普通 $CaCO_3$ 和纳米 $CaCO_3$ 发现: 随着粒径的减小, 复合材料的断裂伸长率逐渐提高, 添加了纳米 $CaCO_3$ 的拉伸强度显著提高, 而且起到了同时增强增韧的作用。这是普通材料无法做到的。其次还发现存在着一个最大添加量, 即拉伸强度

收稿日期: 2002-12-06

作者简介: 蔡登科(1981-), 硕士生, 从事高压绝缘材料和纳米材料的研究(Tel: 027-67802285-318)。

在纳米 CaCO_3 的含量达到一定值时不再增长,而不同的填充物性能最大点不同。

纳米粒子对橡胶增强的贡献是其体积效果(即结构性)和表面效果的作用。因为在粒径缩小的同时,其表面物理化学作用也获得增强;但粒径越小,越容易形成一次聚集体(生产过程中)和二次聚集体(橡胶基体中),这对应用是不利的。

1.2 种类

高伟^[6]等人发现,采用粒径相同但不同种类的填充物,复合材料力学性能达到最大点也不同。它们的差异主要是因为表面活性不仅是由粒径所决定的,纳米材料的官能团种类、化学键、原子数目等也有影响。如纳米 SiO_2 ^[7~9] 由于表面存在—OH,加入的偶联剂一端可与硅橡胶有机大分子发生作用,另外一端可与 SiO_2 表面上存在的—OH 发生反应,使得 SiO_2 分子可与硅橡胶中有机大分子紧密相连,提高了分子间的键合力,大大提高材料的刚性和硬度。而加入的高分子表面活性剂能够在 SiO_2 分子的表面形成部分大分子阻隔层,可能使纳米粒子间质心距大于其范德华力作用半径,从而减少纳米 SiO_2 团聚的倾向,使得 SiO_2 分子能够较均匀地分散在有机基体中。因为分散后的尺寸小,不会降低有机材料的韧性。

2 纳米粒子对硅橡胶阻隔性能的影响

纳米微粒在硅橡胶基体中受到外力作用时,具有定向排列的现象,在排列的方向上形成一道屏障,阻碍气体的渗透,从而使复合橡胶表现出优异的阻隔性^[11~13],特别是粘土/橡胶纳米复合材料。由于粘土不同于炭黑等有机填料,其本身不能燃烧,降低了橡胶的含胶率;另外,由于粘土片层的阻隔性,不仅能够隔热,防止燃烧时内部橡胶升温,而且可以隔氧,降低内部层橡胶的含氧浓度,并能防止橡胶基体内部小分子可燃气体向外散逸,使橡胶的阻隔性能提高。

Grassie 等人^[14]通过研究发现,在高于 300°C 时,硅橡胶在残存催化剂和水的作用下易发生主链降解,产生可挥发的环状硅氧烷小分子。王胜杰^[15]等人对此做了实验研究从硅橡胶及几种复合物的 TGA 曲线发现,在复合物中填料用量为 20% 的情况下,没有添加粘土的硫化胶在 381°C 开始分解,而用熔融法制备的硅橡胶/粘土复合物在 412°C 开始分解;充分说明了粘土明显的阻隔作用。

马永梅^[16]等人发现通过纳米粘土复合改性可使特殊尼龙 MXD6 的阻隔性能得到进一步的提高,其氧气透过率降低了三分之二。

Giannelis^[17]等人的研究还发现,尼龙—6/粘土纳米复合材料在引燃前就在样品的顶面形成了一层薄的连续炭化层,在随后的燃烧过程中,炭化层增强增厚,最后得到尺寸与原样品相近且具有多孔结构的坚硬炭化体。而同样情况下,尼龙—6 样品的炭化层则破裂成细小的碎片,变为烟尘。从这一实验现象可以推测,复合材料中处于纳米分散的粘土片层对聚合物的降解炭化还起到了催化的作用,同时对炭化层也起到固定和增强的作用。

值得一提的是,纳米粘土复合材料与宏观或微米级的粘土复合材料对聚合物阻隔性的影响也是大小相同的。Bourbigot^[18]将改性粘土直接掺入发泡聚丙烯体系中进行阻燃研究,结果发现粘土的加入反而降低了体系的氧指数,也就是说,提高了发泡聚丙烯的可燃性。这说明粘土在聚合物中的分散状态不同,对聚合物分解燃烧的作用完全不同,甚至相反。因此,我们在制备纳米复合材料的时候一定要确保纳米材料能够以良好的分散状态分散于基体中。利用纳米材料较强的阻隔性,我们可以将传统阻燃剂纳米化,大大提高其表面活性,当燃烧时其热分解速度可大大加快,吸热能力增强,降低材料表面温度,而且超细的纳米颗粒能覆盖在有机连续相的表面,能很好地促进炭化层的形成,在热源和基材之间形成不燃性屏障,从而提高阻燃的作用。人们通过实验发现^[9]将传统 Sb_2O_3 经过纳米化,表面改性后可制成高效 Sb_2O_3 无机阻燃剂,其氧指数是普通阻燃剂的数倍,并且不会导致材料的物理性能降低,甚至会有所增强。

3 纳米粒子对硅橡胶抗老化性能的改善

纳米 TiO_2 是一种稳定的无毒的紫外光吸收剂,在聚合物材料中具有抗紫外辐射,防止高分子链降解反应的发生的作用^[19]。抗老化性能主要来源于它的半导体性质。当受到光(紫外光或太阳光)的作用时,能使原子的价带电子被激发到导带,产生电子—空穴对的纳米微粒,从而具有了光敏特性,引起紫外光吸收,尤其是对人体有害的中长紫外线 UVA(320~400nm)、UVB(290~320nm)的吸收能力很强,效果比有机紫外吸收剂强得多^[20,26]。同时纳米 TiO_2 受光照射时,可以产生反应活性很高的过氧负离子、过氧化氢自由基和氢氧自由基,具有很强的氧化分解能力,可破坏有机物中的 C—H、N—H、O—H、C—O 等键,可以消毒杀菌。含有纳米 TiO_2 的复合材料具有明显的抗紫外辐射特性^[19]。在长期的太阳光照晒下,复合材料的光泽度不变;而非纳米 TiO_2 的基体材

料则早已失去光泽性。

粒径是影响纳米 TiO_2 散射紫外线能力的重要因素之一^[22],在很大程度上决定了纳米 TiO_2 的紫外线屏蔽能力。散射紫外线的最佳粒径应为 60~120nm 左右,粒径小于 50nm 或大于 150nm 的 TiO_2 对紫外线散射能力下降,吸收能力增强。然而由于 TiO_2 晶体中 Ti—O 键不等长^[21]产生不平衡的强烈吸收,使得 TiO_2 分子呈强极性,在有机介质中不容易分散,发生团聚;另外 TiO_2 的光催化活性较高,容易发生化学分解,因而其稳定性和耐候性较差。为更好地发挥吸收紫外线的功能,就必须对其进行表面改性。可用无机或有机化活物进行表面改性,或用高能量的紫外光、电晕放电、红外光、等离子体照射技术等进行表面处理。

4 纳米粒子对硅橡胶电气性能的影响

一些原本不导电的无机纳米微粒,在纳米复合体系中却有使导电性增大的现象^[23]。纳米 SiO_2 会使导电碳黑/硅橡胶的压阻效应愈加显著,并且在一定范围内,复合橡胶的电阻随压力的增加呈线性增加。纳米 SiO_2 还会改变导电碳黑/硅橡胶体系温阻变化趋势,使复合体系的电阻随温度升高而增加,石墨是一种半导体型插层主体,以石墨插层制备纳米复合橡胶,将会赋予复合橡胶更加优异的电学性质^[24],应用前景极好。有研究报道^[9]添加了纳米 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 ZnO 等具有半导体特性的氧化物粒子可制成具有良好的静电屏蔽性能的纳米复合材料。

5 结束语

纳米粒子和纳米复合材料技术在硅橡胶改性中的应用,使硅橡胶纳米复合材料在结构、性能展现出诱人的应用前景,已成为材料科学研究的热点。目前对其研究可以说仍处于初级阶段,理论上还不成熟,制备技术还不完善,对复合机理、结构、结构与性能的关系等方面还有待进一步探索。原位纳米复合技术具有高分散性、可设计性(物理化学结构、界面、形状、尺寸及其分布等),是硅橡胶增强技术发展方向。随着研究的不断深入、制备技术的进一步完善以及对结构与性能关系的更深层次的了解,硅橡胶纳米复合材料将会有突破性进展,能设计和生产出高性能和多功能的新型硅橡胶纳米复合材料。

参 考 文 献

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京,科学出版社,2002.
- [2] Komarneni S. Nanocomposites[J]. J Mater Chem,1992,2(12):1219.
- [3] Arimitsu U, Akihiko K, Yoshitsugu K, et al. J. Appl. Polym. Sci [J]. 1995,55(31):119~123.
- [4] Arimitsu U, Akihiko. プラスチックス[J]. 1995,46(9):31~36.
- [5] 郭守学. 橡胶配合加工技术讲座[J]. 硅橡胶,1999,(3):183.
- [6] 高伟,等. 碳酸钙与碳化硅对室温硫化硅橡胶的补强作用[J]. 高分子学报,2000,(1):1~4.
- [7] 日本シリング材工業会. シリング材ハンドブック[C],1994.
- [8] S. W. Shang, J. W. Williams, K. J. M. Soderholm, et al. Work of adhesion influence on the rheological properties of silica filled polymer composites[J]. J. Mater. Sci,1995,(30):4324~7334.
- [9] 徐国财,张立德. 纳米复合材料[M]. 北京,化学工业出版社,2002.4.
- [10] グラスチクス,1995(9).
- [11] Kersge E N. Tire inners comprising a solid rubber and a complex of a reactive rubber and layered silicate clay USPS66s183,1997.
- [12] Zhang Liqun, Wang Yizhong, Wu Yongping, et al. Study on the structure property of Clay/CNBR nanocomposites [C]. In: Proceedings of International Rubber Conference (IRC) 99[C]. Seoul Korea, Kyung Ho Chung, 1999;282~287.
- [13] Alkane Okada, Arimitsu Usuki. The chemistry of polymerclay brids[J]. Mater Sci & Eng,1995,C3(2):109~115.
- [14] Grassie N, Macfarlane I G. Eur Ploym J[J],1978,(14):875~884.
- [15] 王胜杰. 硅橡胶/蒙脱土复合材料的制备、结构与性能[J]. 高分子学报,1998,(2):149~154.
- [16] 马永梅,漆宗能. 聚合物/层状无机物纳米复合材料[J]. 塑料,2001,(6):9~13.
- [17] Giannelis E. Messermith P. J Polym Sci. A: Polym Chem[J]. 1995,(33):1047~1056.
- [18] Bourbigot S, Le Bras M. Fire and Materials[J]. 1996,(2):39.
- [19] Ye Zhang, Lide Zhang, Chimei MO, et al. Journal of Material Science & Technology[J]. 2000,16(3):277.
- [20] Heller A. Abstracts of the First international conference on TiO_2 photocatalytic purification and treatment of water and air [M]. London, Ontario, Canada, 1992:17.
- [21] Ye Zhang, et al. J. Mater. Sci. Technol[J],2000,16(3):277.
- [22] 王训,等. 纳米 TiO_2 表面改性[J]. 化工进展,2000,(1):67.
- [23] 潘伟,翟普,刘立志. 材料研究学报,1997,11(4):397.
- [24] 于中振,等. CN1277218A[P]. 2000.12.
- [25] 全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集[C]. 中国材料研究学会. 杭州,2001.5.
- [26] Frank S. N. Band A. J. I. Am, Chem. Soc, 1977,99(1):303.