

# 纳米粒子对硅橡胶的增强改性研究进展

邸明伟 张丽新 何世禹 杨德庄

(哈尔滨工业大学空间材料与环境工程实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 纳米粒子和纳米复合技术对于开发新型功能复合材料具有十分重要的意义, 其中纳米粒子对橡胶的复合改性为硅橡胶性能的提高提供了新的途径。评述了二氧化硅、黏土、氧化铝、碳酸钙、二氧化钛等纳米粒子对硅橡胶的物理机械性能、耐热性能、阻燃性能及耐老化性能等方面的增强改性, 简述了溶胶-凝胶法、层间插入法及共混法三种纳米硅橡胶复合材料的制备方法, 并指出了纳米硅橡胶复合材料的研究发展方向。

**关键词:** 纳米粒子; 硅橡胶; 增强; 改性

中图分类号: TQ330.383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0065-03

## Advances in reinforcement and modification of silicone rubber by nano-particles

DI Ming-wei, ZHANG Li-xin, HE Shi-yu, YANG De-zhuang

(Space Materials and Environment Engineering Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** It is very important for nano-particles and nano-compound technology to exploit a new type of functional composites, and the compound modification of rubber by nano-particles provides a new method for silicone rubber to improve the property of it. The reinforcement and modification of silicone rubber by nano-particles such as silica, clay, alumina, calcium carbonate and titania in physical, mechanical property, heat-resistant property, fire-retardant property and ageing resistance is summarized. The preparation methods such as sol-gel, intercalation and mixing of silicone rubber nanocomposite are also briefly introduced. The research aspect of silicone rubber nanocomposite is proposed.

**Key words:** nano-particles; silicone rubber; reinforcement; modification

硅橡胶具有优异的耐高低温、耐候、耐臭氧、抗电弧、电气绝缘性、耐化学品、高透气性及生理惰性, 在航空、宇航、电气电子、化工仪表、汽车、机械等工业以及医疗卫生、日常生活的各个领域得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。随着橡胶工业的发展和工业化水平的提高, 人们对于硅橡胶性能的要求也越来越高, 传统的硅橡胶产品已很难满足航天等特殊环境的要求, 尤其在机械性能、阻燃性能、抗老化性能等方面。因此人们对硅橡胶进行了大量的增强改性研究。纳米材料的涌现与研究为开发高性能材料和对现有材料进行改性提供了一个新的途径<sup>[2]</sup>。分散相纳米粒子具有很大的比表面积, 界面相互作用极强, 可以依靠化学键以及吸附等组分间协同作用, 使纳米复合材料具有普通复合材料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<sup>[3]</sup>。其中纳米材料与橡胶的复合改性已成为当前橡胶增强改性研究的热点。

## 1 纳米粒子对硅橡胶的增强改性

### 1.1 纳米二氧化硅

硅橡胶中添加纳米二氧化硅(白炭黑)是硅橡胶增强最主要的手段。补强用的白炭黑按其制法可分为气相法和沉淀法两大类。气相法白炭黑是由四氯化硅在氢气和氧气中燃烧生成, 纯度高, 粒径细, 比表面积大, 补强效果好, 所得硅橡胶的电性能、密封耐热性、疲劳耐久性、热空气硫化性较好。沉淀法白炭黑则是由水玻璃(硅酸钠)在盐酸或硫酸中反应制得, 其粒子表面 SiOH 较多, 比表面积小, 补强效果不如气相法白炭黑。但是气相法白炭黑价格较高, 约为生胶的 1.5~2 倍, 而沉淀法白炭黑成本低廉, 价格仅为生胶的 1/4~1/2。实际使用中经常选择沉淀法白炭黑代替部分气相法白炭黑以降低硅橡胶的成本。

白炭黑表面含有大量的硅羟基, 故粒子间的凝聚力相当强, 在生胶中很难分散, 并且还易与生胶分子中的 Si—O 键或 Si—OH 作用, 产生结构化现象,

收稿日期: 2003-12-31; 修回日期: 2004-04-20

作者简介: 邸明伟(1972-), 男, 博士; 何世禹(1937-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事材料的冷热疲劳、模具钢的强化热处理及空间环境与材料交互作用的研究, 通讯联系人, 0451-86414055, syhe@21cn.com。

胶料的存储、加工及应用带来问题,因此填充前常对白炭黑表面进行处理。但是表面处理并非越彻底越好,二氧化硅表面需要保留一定数量的 Si—OH,才能起到补强的效果<sup>[4-7]</sup>。

气相法白炭黑的性质及用量对硫化硅橡胶性能有重要的影响<sup>[8]</sup>,为使硫化硅橡胶获得较佳的物理机械性能,使用的气相法白炭黑的比表面积应大于 110 m<sup>2</sup>/g,添加量(质量分数,下同)达到 30%~40%时,硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率达到最高值;不同类型的白炭黑对硅橡胶的物理机械性能也有影响,当填充量为 31%~40%时,亲水型气相法白炭黑的补强效果优于憎水型气相法白炭黑,但当填充量超过 42%时,则憎水型气相法白炭黑的补强效果超过亲水型气相法白炭黑,且其填充量可高达 60%。Okel 等<sup>[9]</sup>系统地研究了沉淀法白炭黑的各种物理性能对硅橡胶物理机械性能的影响,希望通过白炭黑物理性能的组合找到可以定量预测硅橡胶机械性能的经验公式。他们认为:根据沉淀法白炭黑的比表面积、吸油度、pH 值、粒径、吸湿性、残余钠及金属盐类等综合性能参数,才能确定硅橡胶的最终性能。一般来说,高比表面积和吸油度、较小聚集粒径、低吸湿性、低残留钠和金属盐类,以及 pH 值在 5.5~6.0 之间的沉淀法白炭黑有好的补强性能。

溶胶-凝胶法原位生成二氧化硅纳米粒子增强硅橡胶是另一种很好的硅橡胶补强方法<sup>[10-12]</sup>。将纯的硅橡胶硫化胶以浸泡法渗透进纳米粒子的前驱体,一定条件下进行溶胶-凝胶反应,反应完毕后减压干燥,即可得到基质为硫化胶、分散质为原位生成的纳米相无机粒子的复合橡胶;此外,还可将带有端羟基的聚硅氧烷,与纳米粒子的前驱体在一定条件下共同水解缩合,同时完成橡胶的硫化和增强。利用溶胶-凝胶技术可以有效地控制所得原位二氧化硅的粒径和粒径分布,而且二氧化硅在基质中的分

散非常均匀,二氧化硅与橡胶间的界面键合也可进行人工设计<sup>[13]</sup>。溶胶-凝胶法制成的纳米复合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态/静态压缩性能,在最优化条件下的综合性能明显超过炭黑和白炭黑增强的橡胶,同时还可省去部分混炼加工过程。利用溶胶-凝胶法还可以在硅橡胶中原位生成其他纳米粒子,如 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 等,适合制备特殊要求的硅橡胶复合制品。

## 1.2 黏土纳米粒子

黏土的主要组成是黏土矿物。黏土矿物是一类颗粒极细、具有层状结晶的水化硅酸盐。黏土粒子由很多晶层组成,晶层表面氧元素比重较大,且有过剩电荷,因而极易结合正离子。层与层间因共用正离子而形成非常紧密的结合,常规的聚合物机械混合力不足以将黏土分层,因此,黏土与聚合物简单的机械熔体共混得到的只是微米级黏土/聚合物复合材料,要想获得黏土在聚合物中的单层或多层的纳米级分散,必须利用黏土的结构特性形成更强的插层驱动力。

用于制备纳米复合材料的黏土,应具有以下特殊性质<sup>[14]</sup>:层状结构;纯度高;黏土表面化学特性可以调节;稳定性好。黏土有众多品种,其中高纯度蒙脱土是优选的分散相材料,具有上述结构特性的其他黏土也可选用,如伊利石、绿泥石等。黏土增强的硅橡胶可以达到满意的增强效果,并且成本较低,同时还可避免使用白炭黑操作时易被人体吸入,影响身体健康的弊病。

采用熔融插层法,借助有机季铵盐的离子交换,可以制得硅橡胶和有机蒙脱土的纳米复合材料。此法中有机蒙脱土被剥落成约 50 nm 的厚度,均匀分散在硅橡胶的基体中,聚二甲基硅氧烷分子进入到有机蒙脱土的层与层之间,制得的硅橡胶物理机械性能和抗油性有很大的提高,接近气相法白炭黑补

(上接第 64 页)

[16] General Electric Company. Polyetherimide resin/polyester resin blends [P]. EP 900828A1, 1999-03-10.  
 [17] Frigione M, Naddeo C, Acierno D. [J]. J Polym Eng, 1997, 16(3): 217-229.  
 [18] Shin S, Jang J. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65(11): 2237-2246.  
 [19] Chen H H, Schott N R. [J]. Polym Prepr, 1992, 33(1): 498-500.  
 [20] General Electric Company. Flame retardant polyetherimide-containing compositions [P]. EP 637607A2, 1995-02-08.  
 [21] General Electric Company. Flame retardant polyetherimide ester elastomers [P]. EP 281003A1, 1988-09-07.

[22] Liu J, Gao Y, Wang F, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 75(3): 384-398.  
 [23] Liu J, Gao Y, Wang F, et al. [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(14): 3085-3088.  
 [24] General Electric Company. Flame retardant siloxane polyetherimide copolymer compositions [P]. EP 526161A1, 1993-02-03.  
 [25] General Electric Company. Silicone-modified polyetherimides [P]. US 4663378, 1987-05-05.  
 [26] Diehl R G. Application of continuous fiber reinforced thermoplastics in aircraft interiors [R]. N94-10775. Hampton, VA: NASA Langley Research Center, 1994.  
 [27] 高良吕, 沈毅忠. [J]. 高分子材料, 1989, (4): 6-10. ■

强的效果<sup>[15]</sup>。Burnside等<sup>[16]</sup>将有机黏土先分散在有机溶剂中,然后加入硅橡胶溶液,混合,脱去溶剂制得黏土/硅橡胶纳米复合材料。这种方法的工艺简单,当溶液浓度较低时,分散性较熔体插层法高,但其插层驱动力为物理作用,分散性不如反应插层法,而且所需溶剂量较大。

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。王胜杰等<sup>[17]</sup>研究了硅橡胶及硅橡胶/黏土复合物的热重分析曲线,发现在复合物中填料用量为20%的情况下,没有添加黏土的硫化胶在381℃开始分解,而用熔融法制备的硅橡胶/黏土复合物在412℃开始分解,充分说明了黏土明显的阻隔作用。当以少量正硅酸乙酯参与硅橡胶插层黏土时,使大分子链与黏土产生化学键作用,进一步增强了硅橡胶插层复合材料的热稳定性和耐溶剂性<sup>[18]</sup>。

### 1.3 其他纳米粒子

Komarneni<sup>[19]</sup>研究了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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的提高。高伟等<sup>[20]</sup>在研究普通 $\text{CaCO}_3$ 和纳米 $\text{CaCO}_3$ 对硅橡胶的补强作用时发现,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 $\text{CaCO}_3$ 的硅橡胶拉伸强度显著提高,而且起到了同时增强增韧的作用。

纳米 $\text{TiO}_2$ 是一种稳定的紫外光吸收剂,在聚合物材料中具有抗紫外辐射作用,防止高分子链的光解老化,含有纳米 $\text{TiO}_2$ 的硅橡胶复合材料抗紫外辐射性能明显提高。抗老化性能主要缘于它的半导体性质,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,尤其是对中长紫外线的吸收能力很强。粒径是影响纳米 $\text{TiO}_2$ 散射紫外线能力的重要因素之一<sup>[21]</sup>,在很大程度上决定了纳米 $\text{TiO}_2$ 的紫外线屏蔽能力。散射紫外线的最佳粒径应为60~120 nm,粒径小于50 nm或大于150 nm的 $\text{TiO}_2$ 对紫外线散射能力下降,吸收能力增强。然而由于 $\text{TiO}_2$ 晶体中Ti—O键不等长产生不平衡的强烈吸收,使得 $\text{TiO}_2$ 分子呈现强极性,在有机介质中分散困难,易发生团聚,因而填充前需对其进行表面改性。

潘伟等<sup>[22]</sup>研究了导电炭黑/硅橡胶复合材料的电气性能。发现一些原本不导电的无机纳米粒子,在纳米复合体系中却有使导电能力增大的现象。其

中纳米 $\text{SiO}_2$ 会使导电炭黑/硅橡胶的压阻效应更加显著,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 $\text{SiO}_2$ 还会改变导电炭黑/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。

### 1.4 纳米硅橡胶复合材料的制备

纳米硅橡胶复合材料常用的制备方法主要有:溶胶-凝胶法<sup>[10-12,23-24]</sup>、层间插入法<sup>[15-18]</sup>及共混法<sup>[8-9,19-22,25]</sup>。溶胶-凝胶法的基本原理是利用烷氧金属或金属盐等前驱物,在硅橡胶存在的前提下,使前驱物水解和缩合反应逐渐凝胶化,再经相应的后处理而在基质中原位生成增强粒子;层间插入法是利用无机化合物具有的可以嵌入有机物的层状结构,通过合适的方法将硅橡胶分子插入其中,可获得纳米复合材料,包括反应插层法、熔体插层法、溶液插层法等;共混法是指将纳米粒子通过各种方式与硅橡胶混合,包括机械共混、溶液共混、乳液共混和熔融共混等,其中如何保证均匀分散是该法的关键所在。

## 2 结语

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、性能上展现出诱人的应用前景,已成为材料科学研究的热点。目前对其研究尚处于初级阶段。今后的研究重点应集中在如下几方面:深入研究纳米粒子与硅橡胶的复合机理、结构与性能的关系;研究纳米粒子与硅橡胶复合材料的制备方法,其中原位生成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;开发经济实用的纳米填充材料,提高纳米复合硅橡胶的性能价格比;加强多复合纳米材料的研究开发,即多种纳米粒子与硅橡胶的复合材料,提高硅橡胶的综合性能。我们相信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] 幸松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.536.
- [2] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2002.

剂首先引发连续相中的亲水单体形成具有自由基的预聚体,然后该自由基会伸入到胶束内从而引发油性单体聚合,接着这个含有自由基的大分子又会伸入到连续相再次引发水性单体,就这样进行聚合直到与其他自由基发生终止反应。因而胶束法所得大分子主链上具有一定的疏水嵌段,疏水嵌段的长度可通过改变疏水单体/胶束的比率来调节;而非均相法、均相法所得共聚物中的疏水单元在大分子链上分布是无规的。

高保娇等<sup>[5]</sup>采用微乳液聚合法合成了丙烯酰胺与苯乙烯的双亲嵌段共聚物,并采用差示扫描量热法对聚合物中的嵌段结构进行了表征。赵勇等<sup>[6]</sup>采用反相微乳液法合成了疏水缔合性聚丙烯酰胺。

经典自由基聚合法的优点是:可引发共聚的单体种类多,反应速率快,反应时间短,引发体系简单,具有重要的应用价值,尤其在合成疏水缔合性双亲聚合物方面有很大的贡献。此法的缺点是:反应速率不易控制,难以实现对大分子链的设计,进而很难得到结构清晰的双亲聚合物。

## 1.2 活性离子聚合法

该法可分为阴离子聚合法和阳离子聚合法,其活性中心是离子或离子对。Creutz等<sup>[7]</sup>通过活性阴离子聚合法合成甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯与甲基丙烯酸叔丁酯的嵌段共聚物,经过定量季铵化得到双亲聚合物。此外,他们还制备了甲基丙烯

酸-2-(二甲氨基)乙酯与 $\alpha$ -甲基苯乙烯的嵌段共聚物,并采用体积排斥色谱法对其进行表征,结果表明:共聚物实际相对分子质量与理论相对分子质量一致,且相对分子质量分布较窄。Nakano等<sup>[8]</sup>采用活性阳离子聚合法合成了以十八烷基醚为疏水段、聚(2-羟乙基乙烯醚)为亲水段的两嵌段双亲聚合物,研究结果表明:聚合反应可控,实际相对分子质量与理论相对分子质量一致;水解反应彻底,十八烷基在水解条件下是稳定的。

活性离子聚合法具有聚合速率快,共聚效率高,反应具有可控性,可得结构清晰的大分子,能实现对大分子链结构的设计等优点。但活性离子聚合也存在聚合反应条件要求苛刻,微量水、空气和杂质对反应影响大,实验重现性差等缺点;此外,该法可供选择的共聚单体种类比经典自由基聚合法少得多。因而,活性离子聚合法的工业化生产困难。

## 1.3 “活性”/可控自由基聚合法

该法既保持了活性离子聚合法对反应的控制能力,又不失自由基聚合法所具有的优点。因而,近年来“活性”/可控自由基聚合法受到了高度重视。根据引发体系的不同,“活性”/可控自由基聚合法可分为原子转移自由基聚合法(ATRP)、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物体系(TEMPO)自由基聚合法、可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合法等<sup>[9]</sup>。

(上接第67页)

- [3] Carotenuto G. [J]. Polym News, 2000, 25(6): 191 - 193.
- [4] Toray Silicone Company, Ltd. Method for modifying the surface of finely divided silica [P]. EP 251176A2, 1988 - 01 - 07.
- [5] General Electric Company. Method for treating fumed silica [P]. US 4554147, 1985 - 11 - 19.
- [6] Wacker-Chemie GmbH. Process for preparing hydrophobic particulate solids containing Si-OH groups and a process for using the same [P]. DE 3839900A1, 1990 - 05 - 31.
- [7] ゼネラル・エレクトリック・カンパニー(通用电气公司). 充填剤の高密度増加方法 [P]. JP 特开昭 61 - 81442, 1986 - 04 - 25.
- [8] 伊藤邦雄. シリコンハンドブック(硅酮橡胶手册) [M]. 东京: 日刊工业新闻社, 1990. 227.
- [9] Timothy A Okel, Walter H Waddell. [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68(1): 59 - 75.
- [10] McCarthy D W, Mark J E, Schaefer D W. [J]. Journal of Polymer Science Part B, 1998, 36(7): 1167 - 1189.
- [11] Breiner J M, Mark J E, Beaucage G. [J]. Journal of Polymer Science Part B, 1999, 37(13): 1421 - 1427.
- [12] Sharaf M A, Kloczkowski A, Mark J E. [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68(4): 601 - 608.

- [13] Yuan Q W, Mark J E. [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1999, 200(1): 206 - 220.
- [14] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [15] Wang Shengjie, Long Chengfen, Wang Xinyu, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(8): 1557 - 1561.
- [16] Burnside S D, Giannelis E P. [J]. Chemistry of Materials, 1995, 7(9): 1597 - 1600.
- [17] 王胜杰, 李强, 漆宗能, 等. [J]. 高分子学报, 1998, (2): 149 - 154.
- [18] Burnside S D, Giannelis E P. [J]. Journal of Polymer Science Part B, 2000, 38(12): 1595 - 1604.
- [19] Komarneni S. [J]. Journal of Materials Chemistry, 1992, 2(12): 1219.
- [20] 高伟, 汪倩, 杨始燕, 等. [J]. 高分子学报, 2000, (1): 1 - 4.
- [21] 王训, 祖庸, 李晓娥, 等. [J]. 化工进展, 2000, 19(1): 67 - 70.
- [22] 潘伟, 翟普, 刘立志. [J]. 材料研究学报, 1997, 11(4): 397 - 401.
- [23] Mark J E. [J]. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1992, 50: 273 - 282.
- [24] 王世敏, 吴崇浩, 赵雷, 等. [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 205 - 207.
- [25] 郭亚林, 梁国正, 丘哲明, 等. [J]. 弹性体, 2003, 13(1): 19 - 22. ■