

离子束表面沉积对泡沫硅橡胶性能的影响

胡文军, 黄 琨, 潘晓霞

(中国工程物理研究院 结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用铜离子束辅助增强沉积技术对泡沫硅橡胶进行表面改性处理, 分析由此引起的材料密度、硬度及电阻率的变化, 研究了表面沉积导电薄膜对泡沫硅橡胶拉伸性能、压缩应力-应变性能及压缩永久变形的影响。结果表明, 采用铜离子束辅助增强沉积技术, 在不影响材料力学性能的前提下, 可改进泡沫硅橡胶的抗静电性能。

关键词: 泡沫硅橡胶; 离子沉积; 表面处理; 抗静电性能; 物理性能

中图分类号: TQ332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)11-0654-04

泡沫硅橡胶是在有机硅弹性体基础上发展起来的一类新型轻质材料, 具有与硅橡胶相同的耐臭氧和耐天候老化性、耐辐射性、耐热稳定性、耐寒性以及优异的高低温弹性性能, 可作为绝缘材料、承垫材料及缓冲包装材料^[1]等应用于航空航天、电子电气、兵器、医学等领域。

由于有机硅的绝缘性能良好, 其体积电阻率和表面电导率很大, 体积电阻率一般介于 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间, 长期以来一直作为绝缘材料使用。随着使用范围的不断扩大和使用要求的日益提高, 特别是电子工业和信息技术等产业的迅速发展及火工品环境的使用, 对有机硅材料又提出了抗静电要求。要解决高分子材料的抗静电问题, 一方面要求减轻或防止摩擦以减少静电荷的产生, 另一方面必须使已经产生的静电荷尽快导出, 避免静电荷的大量积累。目前高分子材料的抗静电方法有湿度调节法、机械法和表面改性法^[1-4]。通常采用表面改性法, 即通过添加导电性填料或抗静电剂使材料改性以降低其表面电阻。

由于泡沫硅橡胶的力学性能较差^[5,6], 导电填料的加入将严重影响泡沫硅橡胶的整体力学性能, 而抗静电剂易发生迁移而影响使用环境, 因此在实际应用时, 二者均具有一定的局限性。本研究采用铜离子束辅助增强沉积技术, 在泡沫硅橡

胶表面沉积一层导电薄膜, 以保持泡沫硅橡胶原有的物理性能, 并达到抗静电的要求。

1 实验

1.1 材料制备

实验研究体系由硅橡胶、补强剂、热稳定剂、硫化剂、硫化活性剂、成孔剂组成。按文献[6]方法制备泡沫硅橡胶。

1.2 铜离子束辅助增强沉积实验条件

本实验在大连理工大学三束材料改性国家重点实验室进行, 采用铜离子束辅助沉积装置。离子束能量 20 keV、溅射参数为 $\text{Ar}^+ / 2 \text{ keV} / 150 \text{ mA}$, 沉积时间为 1 ~ 1.5 h。

1.3 性能测试

1.3.1 表观密度与硬度

材料表观密度采用工程上常用的方法, 即准确称量材料的质量, 用体积法计算其密度, 并参照 GB 531—92《橡胶邵尔 A 型硬度试验方法》测试泡沫硅橡胶材料的硬度值。

1.3.2 电阻率

利用兆欧姆表和数字万用电表测定泡沫硅橡胶材料的电阻率。

1.3.3 拉伸性能测试

按 GB 10654—89 制备试样, 采用 Instron 1196 电子万能试验机测试拉伸性能, 加载速度为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3.4 压缩应力-应变性能

采用 Instron 1196 电子万能试验机, 加载速

作者简介: 胡文军(1966-)男, 重庆人, 中国工程物理研究院结构力学研究所高级工程师, 学士, 从事硅橡胶合成、硅橡胶泡沫材料制备及结构与性能研究。

度 $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$; 试样尺寸为 $65\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times \delta\text{ mm}$ (非标准试样); 压缩试验经 3 次加载、卸载, 以第 3 次测试结果作为相应试样的压缩性能数据。

1.3.5 压缩永久变形

压缩永久变形测试的试样尺寸为 $\Phi 50\text{ mm}\times \delta\text{ mm}$, 压缩率为 45%, 温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试验时间为 48 h。

1.3.6 表面微观形貌分析

经 DM RME/E 金相显微镜与 Leica Quan-

timet 600 图像分析仪联合操作, 可以观察到泡沫硅橡胶表面的微观形貌。

2 结果与分析

2.1 离子束沉积对表观密度与硬度的影响

泡沫硅橡胶表面改性前后的表观密度与硬度数据见表 1。由表 1 可知, 铜离子束辅助增强沉积对泡沫硅橡胶的表观密度值基本上无影响, 只是其硬度略有提高。因为材料表面金属膜层极薄, 泡沫硅橡胶的质量与尺寸变化极小, 故表观密

表 1 改性前后泡沫硅橡胶的表观密度和硬度

项 目	改性后				改性前				变化量
	试样 1	试样 2	试样 3	平均值	试样 1	试样 2	试样 3	平均值	
表观密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.50	0.49	0.48	0.49	0.50	0.49	0.48	0.49	0
邵尔 A 型硬度/度	12	12	12	12	10	11	10	11.3	0.7

度基本上不受影响; 金属膜的存在和离子沉积所形成的复合层间界面相互作用的增大, 导致泡沫硅橡胶材料表面“刚性”增大, 因此硬度略有提高。

2.2 离子束对体积电阻率的影响

普通泡沫硅橡胶的体积电阻率为 $1\times 10^{14}\sim 1\times 10^{15}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 不能达到抗静电的要求, 而经铜离子束辅助增强沉积后, 其体积电阻率降低到 $1\times 10^4\sim 1\times 10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 。这是由于在绝缘性好的泡沫硅橡胶表面沉积有一层薄的导电金属膜, 从而产生导电通道。而泡沫硅橡胶的表面存在孔隙, 导电金属薄膜不能完全联通, 虽然还不能形成导体, 但已经大大改善了泡沫硅橡胶的抗静电性能。

2.3 离子束沉积对拉伸性能的影响

表面改性前后泡沫硅橡胶试样的拉伸强度与扯断伸长率如表 2 所示。从表 2 可知, 铜离子束辅助增强沉积后, 泡沫硅橡胶的拉伸强度与扯断伸长率均略有下降, 但下降程度较小。离子沉积过程中, 外来离子进入固体后, 不仅改变固体的性质, 而且与固体内的原子发生碰撞。在碰撞过程中, 离子本身的能量传递给固体中的原子, 把能量沉积在固体内, 离子沉积的能量使固体表面的原子发生位移, 假如这些位移的原子从离子上获得的能量超过固体表面原子的位移能 E_d , 则又可以进一步与其它固体原子碰撞(反冲碰撞), 引起其它原子位移, 形成一种类似焰火的级联过程。因此, 离子沉积过程中, 在离子轨迹周围产生无序

区, 或形成简单的点状缺陷, 或形成更为复杂的损伤复合体, 即引起辐射损伤^[7], 这正是造成材料拉伸强度与扯断伸长率下降的原因。同时, 由于只是涉及材料表面层的改性, 表面金属膜层极薄, 对材料的整体力学性能影响不大, 因此其拉伸性能下降程度较小。

表 2 改性前后泡沫硅橡胶的拉伸性能

项 目	表面改性后	表面改性前
拉伸强度/MPa	0.76	0.78
扯断伸长率/%	171.2	192.9

2.4 离子束沉积对压缩应力-应变性能的影响

表面改性前后试样的压缩应力-应变曲线如图 1 所示。

从图1可以看出, 经铜离子束辅助增强沉积

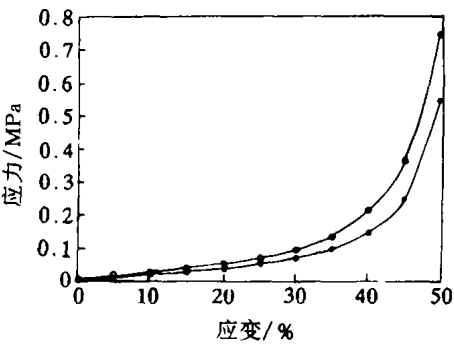


图 1 表面改性前后试样压缩应力-应变曲线比较
○—表面改性后; ●—表面改性前

后, 泡沫硅橡胶的压缩应力-应变曲线略微上移, 即同一应变下, 其应力值略有增大。因为在铜离子束辅助增强沉积过程中, 一方面, 利用溅射效应在材料表面形成金属膜层, 另一方面, 在溅射成膜的同时, 离子沉积形成了高分子-金属复合层, 这一处理过程在保持高分子材料弹性性能的同时, 提高了其表面强度, 因此相同应变下的应力有所增大。由于表面层极薄, 对整体的压缩强度影响不大。

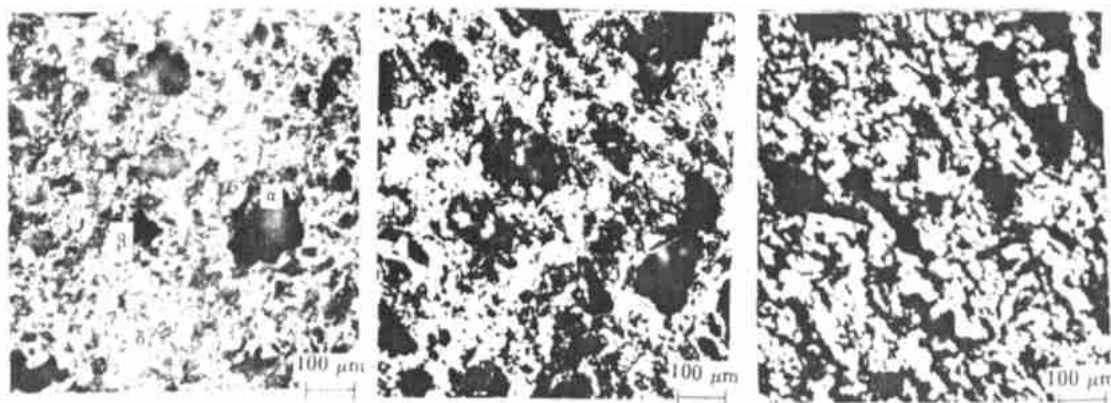
2.5 离子束沉积对压缩永久变形的影响

在温度为 45 °C、相对湿度为 75%、压缩率 45% 的条件下, 经 48 h 试验, 泡沫硅橡胶在表面改性前的压缩永久变形为 3.03%, 表面改性后的压缩永久变形为 2.99%。泡沫硅橡胶在表面改性前后, 其压缩永久变形均较小, 约为 3%。二者的差别极小, 这也进一步说明了铜离子束辅助增

强沉积只是改变了薄表面层物理、化学和机械性能, 而对材料的整体性能影响较小。

2.6 泡沫硅橡胶表面离子束沉积前后微观形貌分析

表面改性前后泡沫硅橡胶试样的显微镜照片如图 2 所示。从图 2(a)可知, 泡沫硅橡胶的表面由许多大小不同的泡孔(α , β)和硅橡胶胶质(δ)组成, 由于硅橡胶的流变性和填充成孔剂的刚性, 在成型后硅橡胶胶质呈现出一定的取向; 而泡沫硅橡胶经铜离子束表面改性后, 表面存在明显的金属膜层, 在光学显微镜下呈现出明显的反光亮点, 而且金属薄膜沿硅橡胶胶质流变取向方向呈带状分布, 见图 2(b)和(c); 由于沉积时间决定了泡沫硅橡胶表面金属离子的沉积密度, 因此不同沉积时间的泡沫硅橡胶表面金属膜的密度不同。从图 2(b)和2(c)可知: 沉积时间短(1 h)的表面, 金属



(a) 表面改性前

(b) 沉积 1 h

(c) 沉积 1.5 h

图 2 泡沫硅橡胶表面改性前后的显微镜照片

粒子小, 分布在胶质上的密度低, 在显微图上出现亮的反光区域, 泡沫材料的泡孔清晰可见; 沉积时间长(1.5 h)的表面, 金属粒子颗粒大, 分布在胶质上的密度高, 泡沫材料的表面出现带状空隙。

3 结论

采用铜离子束辅助增强沉积技术对泡沫硅橡胶进行表面改性, 在离子束能量为 20 keV、溅射参数为 Ar^+ /2 keV/150 mA、沉积时间为 1.5 h 时, 可以使泡沫硅橡胶的体积电阻率明显下降, 达到抗静电性能的要求, 而泡沫硅橡胶的拉伸性能、压缩应力-应变性能、压缩永久变形等力学性能没

有明显改变。

致谢: 本研究得到了大连理工大学三束材料改性国家重点实验室的大力支持, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 胡时胜, 王正道, 赵立中. 泡沫硅橡胶动态力学性能实验研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(13): 13.
- [2] 郭宝学, 黄锐. 抗静电高分子材料进展[J]. 工程塑料应用, 1989(3): 15.
- [3] 张福强. 复合型导电高分子材料技术进展[J]. 塑料, 1995(2): 7.
- [4] 杜仕国. 高分子材料的抗静电技术与应用[J]. 材料导报, 1994(4): 58.
- [5] 胡文军, 陈宏, 张凯, 等. 孔隙度对泡沫硅橡胶性能的影响

响[J]. 橡胶工业, 1998, 45(11): 647.

[6] 陈 宏, 胡文军. 乙烯基含量对开孔硅橡胶性能的影响[J].

橡胶工业, 2000, 47(8): 460.

[7] 张通和, 吴瑜光. 离子注入表面优化技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 10.

收稿日期: 2002-05-29

Effect of Cu ionic beam auxiliary surface deposition on properties of silicone rubber foam

HU Wen-jun, HUANG Kun, PAN Xiao-xia

(Institute of Structure Mechanics CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The surface of silicone rubber foam was modified with the Cu ionic beam auxiliary surface deposition. The changes of density, hardness and electric resistance of silicone rubber foam resulted from the modification were analysed and the influence of the surface deposited conductive film on the tensile strength, compression stress-strain and compression set of silicone rubber foam was investigated. The results showed that the anti-static property of silicone rubber foam was improved by using Cu ionic beam auxiliary surface deposition without deteriorating the mechanical properties of material.

Keywords: silicone rubber foam; ionic deposition; surface modification; mechanical properties

国内外简讯 8 则

△Automechanika China 2003——中国国际汽车维修检测诊断及汽车零部件服务用品展览会将于 2003 年 3 月 11~14 日在北京中国国际展览中心举行。本次展览会由法兰克福展览(香港)有限公司、中国汽车保修设计行业协会、中国汽车维修行业协会及华港国际展览有限公司联合主办。

(本刊讯)

△未来几年中国粘合剂市场将以 7.8% 的速度增长, 到 2005 年产量将达到 354 万 t。与之相比, 1998 年产量为 207 万 t, 1999 年产量为 227 万 t, 2000 年产量为 244 万 t, 2000 年粘合剂产值为 20 亿美元。

RPN, 2002-04-22, P4

△奥地利、法国、德国、意大利、西班牙、瑞士和英国等 7 个欧洲国家橡塑机行业共有近 4 000 家公司, 从业人员 1.6 万多人, 2000 年实现销售额 132 亿美元。

RPN, 2002-04-22, P16

△今年夏天, 拜耳公司将关闭在加拿大萨尼亚的丁基橡胶一厂, 将生产并入丁基橡胶二厂。投资 1 亿美元扩建的二厂 IIR 总产量为 14 万 t, 而且大大增加了 HIIR 的生产能力。一厂内 9 万

t 的 BR 生产装置也将停产, 因为全球 BR 生产能力过剩, 利润率下降。

RPN, 2002-04-29, P1

△埃克森美孚化学公司开始扩充巴吞鲁日厂茂金属乙烯弹性体的生产能力。该项目将于 2003 年第 3 季度投产, 届时可增加 9 万 t 的 EPDM 产能。三井工程和造船公司及一家子公司将承揽扩建工程。

RPN, 2002-04-29, P3

△继 4 月 15 日卡博特宣布将其橡胶炭黑价格提高 9% 以后, 哥伦比亚又宣布将全面提高其世界范围各品种炭黑的价格。哥伦比亚声称, 这次提价只不过是近几年炭黑降价后的反弹。

RPN, 2002-04-29, P8

△拜耳公司未来 12~15 月内将投资 1.49 亿美元扩大其在德国多尔马根厂聚氨酯中间体甲苯二胺(TDA)的生产能力, 使其 TDA 产能达到 20 万 t·a⁻¹, TDA 是二异氰酸甲苯酯的母体。

RPN, 2002-05-20, P4

△日本瑞翁公司在美国销售的合成橡胶中增加了 IR。瑞翁是西方市场上能生产 IR 的 5 家公司之一, IR 年产能力为 3.7 万 t, 现生产 IR 有 3 个品级: Nipol IR2200, IR2200L 和 IR2205。

RPN, 2002-05-20, P14