

专家论坛 SPECIAL REPORT

纳米材料在橡胶工业中的应用

吕百龄

(北京橡胶工业研究设计院 北京 100039)

纳米科技是 20 世纪 80 代末、90 年代初逐步发展起来的一门跨学科的新兴边缘科学,是当今公认的包括信息技术、生物工程在内的 21 世纪三大高新技术之一,它的发展将会对未来经济和社会的发展带来革命性的变化。

鉴于纳米科技诱人的发展前景,美国、西欧、日本等西方发达国家高度重视纳米材料的研究与发展,竞相投入巨资于这个领域,如美国的“星球大战计划”、西欧的“尤里卡计划”和日本的“高技术探索研究计划”等。尤其是美国总统 2001 年“国家纳米技术计划”的出台,使纳米热在世界范围内急剧升温。我国也在国家自然科学基金、“攀登计划”、“863 计划”中列入纳米专项和相关项目,并由 100 多家企业、50 多所高校、几十个科研单位介入研究开发工作,成立了纳米研究中心。

橡胶工业的发展与纳米材料的应用有密切的关系。补强剂中用量最大、最普通的是炭黑和白炭黑,它们中相当一部分品种粒径在纳米级范围,其余在亚微米级范围。

橡胶工业还大量使用无机非矿粉体材料作为填充剂,其用量约占总耗胶量的 1/4。这类材料中,粒径为微米级的通常用作非功能型填充剂,粒径为亚微米级和纳米级的则可用作功能型填充剂。

高分子材料(橡胶、塑料)使用纳米材料的难点在于,用现有的工艺技术和设备无法实现纳米材料在复合材料中以纳米形态分散。这是当前制约纳米材料扩大应用的核心技术难题。有人估计,这个问题要取得真正突破可能需要

15~20 年或更长的时间。

当前我们可以做到的仅仅是通过对纳米材料的表面化学改性,改善其在高分子复合材料中的分散性和相容性,进而增强其在复合材料中的力学性能。

1 纳米材料特性

1.1 基本概念

纳米是长度单位,纳米等于 10 亿分之一米(10⁻⁹m),相当于头发的十万分之一。其表示符号为 nm。纳米科技是指对纳米量级(一般指粒径范围为 1~100nm)超细物质的制备、性能研究和应用的一门综合性科学技术体系。

纳米材料是一种既不同于晶态,又不同于非晶态的第三类固体材料,通常指三维空间尺寸至少有一维处于纳米量级(1~100 nm)的固体材料。

1.2 材料特性

由于纳米材料粒径小,比表面积大,处于粒子表面无序排列的原子百分数高达 15%~50%,并且在同一纳米粒子内还常存在各种缺陷,甚至还有不同的亚稳相共存,纳米粒子的这种特殊结构导致它具有不同于传统材料的物理化学性能。

1. 表面效应 指纳米粒子表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大引起的性质变化。如表面能增高、化学活性增强。金属纳米粒子在空气中发生剧烈氧化甚至燃烧即源于此。无机材料的纳米粒子会吸附气体并与之反应。纳米金属熔点比普通金属低几百度,气体

在纳米材料中的扩散速度比在普通材料中快几千倍,均由其表面效应所致。

2. 尺寸效应 指由于粒子尺寸变小引起的宏观物理化学性质变化。如随着粒子尺寸变小会使材料的光学、热学、磁学、力学、绝导性、介电性、声学及化学性能发生变化。

3. 体积效应 指由于纳米粒子体积极小,所包含的原子数很少,与界面状态有关的吸附、催化、扩散、烧结等物理化学性质与大颗粒传统材料的特性不同。

纳米材料与常规材料相比,还具有高强度、高韧性、高比热、高热膨胀系数、高电导率、高扩散率和高磁化率等宝贵特性。

2 纳米材料应用

随着纳米科技的发展,利用纳米材料的光、电、磁、热、声、力学、化学和生物学的特殊性能,广泛应用于国民经济各个领域,不仅在高科技领域发挥着独特的作用,也为传统产业带来了生机和活力。橡胶工业应用纳米材料已有相当长的历史,主要用作补强填充剂。

2.1 炭黑和白炭黑

1. 炭黑 橡胶用炭黑粒径在 11~500nm 之间,即处于纳米和亚微米范围。按粒径分类分别见表 1 和表 2。

表 1 纳米级炭黑品种分类

ASTM 系列	粒径范围/nm	典型炭黑品种		
		ASTM 名称	英文缩写	中文名称
N100	11~19	N110	SAF	超耐磨炉黑
N200	20~25	N220	ISAF	中超耐磨炉黑
N300	26~30	N330	HAF	高耐磨炉黑
N400	31~39	N472	XCF	特导电炭黑
N500	40~48	N550	FEF	快压出炉黑
N600	49~60	N660	GPF	通用炉黑
N700	61~100	N765	SRF-HS	高结构半补强炉黑
N200	20~25	S212	ISAF-LS-SC	代槽炉黑(中超耐磨型)
N300	26~30	S315	HAF-LS-SC	代槽炉黑(高耐磨型)
		S301	MPC	可混槽黑

注:表中 N 表示正常硫化速度,S 表示慢硫化速度。N 和 S 后的三位数字,第一位表示平均粒径范围,第二、三位数无明确意义。

表 2 亚微米级炭黑

ASTM 系列	粒径范围/nm	典型炭黑品种		
		ASTM 名称	英文缩写	中文名称
N800	101~200	N880	FT	细粒子热裂炭黑
N900	201~500	N990	MT	中粒子热裂炭黑

由表 1、2 可看出,用炉法和槽法生产的炭黑,粒径均为纳米级;用热裂法生产的炭黑,粒径均为亚微米级。

由于炭黑粒子很细,比表面积大,表面能很高,使其有很高的活性,很容易团聚在一起形成带有若干连接面的尺寸较大的聚集体,这就是炭黑的结构性。炭黑通常是以这种聚集态存在的。测定这一特性的常规方法是使用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的吸收值来表征,DBP 值越高,炭黑的结构越高。对橡胶的补强,炭黑的粒径和结构影响很大。一般说,炭黑的粒径越小,

比表面积越大,结构越高,对橡胶的补强作用越大。

炭黑在生产和贮存过程中,在其表面会形成或吸附氢、氧以及它们组成的官能团,如羧基、酮基、酚基、内酯基等。还有少量硫、水分、灰分、溶剂抽出物等杂质。这些表面化学物质对橡胶中炭黑的补强作用影响很小。

2. 白炭黑 在橡胶中白炭黑主要用作白色或浅色制品的补强剂,也用于黑色制品。其补强性能逊于炭黑,优于其他非常用炭黑补强剂。按其生产工艺不同又分为气相法白炭黑和

沉淀法白炭黑,其化学成分为无定形二氧化硅。按粒径分类见表 3。

表 3 白炭黑按粒径分类

ASTM 系列/nm	商品	ASTM 系列/nm	商品
11~19	HS-100	40~48	HS-500
20~25	HS-200	49~60	HS-600
26~30	HS-300	61~100	HS-700
31~39	HS-400		

橡胶用白炭黑粒度均为纳米级。气相法白炭黑平均粒径为 3~40nm,比表面积为 50~500m²/g;沉淀法白炭黑平均粒径为 16~100nm。比表面积为 40~170 m²/g。白炭黑也有类似炭黑的“结构性”,也用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的吸收值来表征其结构特性。

白炭黑的表面化学基团与炭黑完全不同。气相法白炭黑表面有 Si-OH 硅醇基,沉淀法

白炭黑表面有 Si-OH、也有 $\text{Si} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ 硅醇基。

气相法白炭黑呈酸性,会延迟橡胶硫化速度;沉淀法白炭黑呈酸性的会延迟硫化速度,呈碱性的加快硫化速度。在使用白炭黑时,要根据其 pH 值调整硫化速度。

使用白炭黑的胶料有较高的拉伸强度、撕裂强度、弹性和伸长率,较好的耐热性,与钢丝、尼龙、聚酯、人造丝等骨架材料有较好的粘合性能。轮胎胎面胶使用白炭黑可以改善其抗切割损伤,减少崩花掉块,提高与路面的抓着性能,在浅色或粉色橡胶制品中应用,则有明显的优势。

2.2 金属氧化物和非矿粉体材料

2.2.1 金属氧化物

氧化锌是橡胶工业应用最广泛的活性剂,近几年开发成功的纳米氧化锌用于橡胶可减少普通氧化锌用量 30%~70%,而且能提高橡胶制品的耐磨性和抗老化性能,延长制品使用寿命。

2.2.2 非矿粉体材料

橡胶工业中大量使用非金属矿物材料作为填充剂。比如含碳酸钙的大理石、石灰石、白垩、贝壳;含碳酸镁的白云石;含硅酸钙的硅灰石;含硅酸镁的滑石、海沧石;含氟铝酸钠的冰

晶石;含大量无定形碳的石墨、煤粉;含硫酸盐的重晶石、石膏及其他含硅的陶土(粘土、高岭土)、硅藻土(粉石英)、石棉、叶蜡石、煤矸石、油页岩、粉煤灰、凹凸棒土、赤泥等。年用量约为 58 万 t,这类材料中粒度为纳米级和亚微米级的,可用作补强剂或半补强填充剂,其分类见表 4。

表 4 纳米和亚微米级非矿材料分类

ASTM 分类系列	粒径/nm	ASTM 分类系列	粒径/nm
HM-010	1~10	HM-500	40~48
HM-100	11~19	HM-600	49~60
HM-200	20~25	HM-700	61~100
HM-300	26~30	HM-800 *	101~200
HM-400	31~39	HM-900 *	201~500

注: * 粒度为亚微米级

粒度为微米级的非矿粉体材料在橡胶中主要用作非补强型填充剂,除具有增量、增容作用外,有的还兼有隔离剂、脱模剂或着色剂的作用。使用这类材料的目的是,主要是为了降低橡胶制品的生产成本,改善加工工艺,提高生产效率。

2.3 表面化学改性

纳米粒子具有很高的表面能和表面活性,极不稳定,很容易团聚在一起形成带有若干连接面的尺寸较大的团聚体。这种团聚现象可以产生于纳米材料生产过程及后处理过程。这使得纳米材料不能以其纳米颗粒形态在橡胶中均匀分散。采用传统的工艺设备如密炼机、开炼机和挤出机等,依靠机械剪切力不可能将这些团聚体打开。不能以纳米形态分散,就不能充分发挥纳米材料应有的效能,这必将对扩大使用纳米材料产生不利的影响,解决纳米形态分散是当前应用中最大的技术难题。

通过表面化学改性可以改善纳米材料在橡胶中的分散性,进而提高橡胶的力学性能。

白炭黑粒子细,表面呈亲水性,在橡胶中不易分散。使用硅烷偶联剂 Si-69[双-(三乙氧基丙基)四硫化物]进行表面改性处理,能显著改善其在橡胶中的分散性,降低混炼胶粘度,成倍提高压出速度,降低硫化胶生热,改善耐磨性。这种改性白炭黑用作绿色轮胎补强剂已引起世人的注目。

我国共混型热塑性硫化橡胶 市场需求及投资建议

冯予星

(北京化工大学 57 号信箱 北京 100029)

1 总论

1.1 热塑性弹性体的分类

热塑性弹性体(TPE)是指在高温下能塑化成型,而在常温下又能显示橡胶弹性的一类新型材料。这类材料兼有热塑性塑料的加工成型特征和硫化橡胶的弹性性能。TPE 是一大类材料,经过多年的发展它已有若干品种。若按交联性质分,主要可分为物理交联型和化学交联型两大类;若按高分子的结构特征分,主要可分为嵌段聚合物和接枝聚合物两大类;但在商业流通中习惯按其制备生产方法不同而划分成化学合成法和橡/塑机械共混法两大类(见表1)。

1.2 TPE 的特点

TPE 与传统硫化橡胶相比,有如下特点:

碳酸钙是橡胶非功能型填充剂,用硬脂酸及其盐类对纳米碳酸钙进行表面改性处理,能改善其在橡胶中的分散性,增加橡胶和钙粒子表面的湿润度,进而大幅度提高其对橡胶的补强性能。这类经表面改性处理的纳米碳酸钙,日本称之为“白艳华”,其补强性能可与白炭黑媲美。

用硬脂酸改性纳米氧化锌,可以使橡胶制品耐磨性提高 10%~15%,提高橡胶与骨架材料的粘合力约 20%。

3 结语

纳米技术是当今世界三大高新技术之一,它的发展对全球未来经济和社会的发展有重要影响。

1. TPE 有类似于硫化橡胶的物理机械性能,如较高的弹性,类似于硫化橡胶的强力、形变特性等等。在性能满足使用要求的情况下,TPE 可以代替一般硫化橡胶。此外,TPE 还能提供传统橡胶所不能提供的性能,填补硬的硫化橡胶与高抗冲塑料之间的过渡区。

2. TPE 代替常规橡胶用于热塑性塑料的改性有一系列的优点:首先,绝大多数常规橡胶是块状的,与塑料混合时需破碎,既耗时又耗能;而 TPE 是粒料,很容易与塑料混合,混合均匀度高,加工成本低。其次,常规橡胶对热塑性塑料进行改性时,只能以未硫化状态使用,未硫化橡胶很软,强度低,导致共混物强度、刚性、耐温性下降幅度较大。而 TPE 的强度要比未硫化胶的强度高的多,其与热塑性塑料共混,共混

橡胶行业使用纳米炭黑和白炭黑已有很久历史。近十年来纳米氧化锌、纳米碳酸钙和其他纳米非矿材料的出现和应用为橡胶工业的发展提供了新的亮点。

纳米材料应用中的一个突出难点在于目前的工艺技术无法打开其团聚结构。这一难点影响纳米材料独特性能的发挥并制约着它的扩大应用。突破这一难点尚需时日。

当前我们可以通过对纳米材料进行表面化学改性,以改善其在橡胶中的分散性和湿润程度,部分发挥纳米材料的独特功能。一旦实现纳米形态分散技术取得突破,纳米技术将为橡胶行业打开一个新的天地,对全行业的技术改造、产品创新、结构调整将起到不可估量的作用,为行业发展注入前所未有的活力。