

硅橡胶/蒙脱土复合材料的制备、结构与性能*

王胜杰 李 强 漆宗能** 谢择民 王金亭

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用溶液法和熔融法制备了硅橡胶/蒙脱土复合材料,测定了力学性能、耐热性、耐溶剂性等性能,并与通常采用的2[#]气相法白炭黑填充补强硅橡胶的性能作了对比.实验表明,溶液法能使蒙脱土更好地分散在硅橡胶基体中,所得到的复合物的性能有了很大的提高,与2[#]气相法白炭黑填充补强的硅橡胶性能相当.

关键词 蒙脱土,硅橡胶,混杂材料

插层复合是制备高性能复合材料的有效手段之一,它是将高分子插层于层状结构的填料中,特别是具有层状结构的云母类硅酸盐,如蛭石、云母、蒙脱土^[1].蒙脱土是由1nm厚的硅酸盐片层中间吸附有可交换的K⁺、Na⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺、Cs⁺等离子组成,片层之间的距离一般在0.96~2.1nm之间变化^[2].高分子插层进入其中的硅酸盐片层之间,可使片层之间距离扩大.高分子与蒙脱土在纳米量级上的复合使材料的力学性能、热学性能较一般的微米复合材料更为优异^[3,4].

硅橡胶是特种合成橡胶中最重要的品种之一,是侧基为有机基的硅氧烷的链状聚合物,可以相互交联成为橡胶状弹性体,具有优异的耐热性、耐寒性和电绝缘性能,广泛应用于电绝缘制品和密封制品等.硅橡胶最初使用天然二氧化硅作补强剂,物理性能不好,应用面有限.1950年开始使用比表面极大的细粒子合成二氧化硅,物理性能得到较大提高,在性能要求不高的情况下也可以采用CaCO₃或沉淀法二氧化硅来增强^[5].现在主要是用气相法二氧化硅(白炭黑)来增强,但这种二氧化硅价格较贵,而且因为它的粒径非常小(5~20nm),易聚集成团,不易均匀分散在生胶中,操作时也容易被吸入人体,对操作者身体健康影响很大,易造成“硅肺”^[6].

本文报道用价格便宜的蒙脱土来增强硅橡胶,利用硅橡胶分子链插层进入蒙脱土的硅酸盐片层之间使最后得到的补强橡胶具有理想的性能.

1 实验部分

1.1 原料

钠基蒙脱土,工业级,中科院化冶所提供,阳离子交换容量100mequiv/100g土,粒径40 μ m.

端羟基聚二甲基硅氧烷(硅橡胶生胶),室温硫化107型,北京化工二厂生产,分子量6.8万,室温下粘度7000mPa·s.

* 1996-12-23 收稿,1997-05-05 修稿;国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

2[#] 气相法二氧化硅(白炭黑), 正硅酸乙酯, 二月桂酸二丁基锡(有机锡)均为国产。

1.2 样品制备

1.2.1 蒙脱土的插层处理 浓度为 5wt% 的钠基蒙脱土的水溶液于 80℃ 搅拌滴加过量的十六烷基三甲基溴化铵的水溶液, 1h 后抽滤, 并用水洗至无 Br⁻ (0.1mol/L 的 AgNO₃ 溶液检测无白色沉淀), 真空干燥至恒重, 并磨碎成粒径约 50~100μm 的粉末。

1.2.2 溶液法制备硅橡胶/蒙脱土复合物 称取一定重量的蒙脱土分散于氯仿中(约 1g 蒙脱土/10mL 氯仿), 然后加入一定重量的硅橡胶生胶混合均匀, 数小时后稍加热以挥发溶剂, 冷却至室温, 加入 1.25phr 正硅酸乙酯和 0.3phr 有机锡(相对于 100 份硅橡胶), 搅拌均匀, 真空抽气泡, 再慢慢倒入 80×50×2mm 的有机玻璃模具中, 室温下放置 24h。

1.2.3 熔融法制备硅橡胶/蒙脱土复合物 一定重量的蒙脱土与一定重量的硅橡胶生胶直接混合均匀, 并在 90℃ 下加热 8h, 然后冷却至室温, 加入 1.25phr 正硅酸乙酯和 0.3phr 有机锡(相对于 100 份硅橡胶), 搅拌均匀, 真空抽气泡, 再慢慢倒入 80×50×2mm 的有机玻璃模具中, 室温下放置 24h。

1.2.4 制备硅橡胶/白炭黑复合物 一定重量的 2[#] 白炭黑与一定重量的硅橡胶生胶混合均匀, 加入 1.25phr 正硅酸乙酯和 0.3phr 有机锡(相对于 100 份硅橡胶), 搅拌均匀, 真空抽气泡, 再慢慢倒入 80×50×2mm 的有机玻璃模具中, 室温下放置 24h。

1.3 测试

1.3.1 X-射线衍射(XRD) 为了测量插层前后蒙脱土的层间距变化, 用日本理学 D/max-RB 型 12kW X-射线衍射仪连续记谱扫描, 测试条件: CuKα 辐射(λ = 0.154nm), 后单色器, 管电压 40kV, 管电流 100mA, 扫描速度 2°/min, 样品为 1cm×1cm×0.1cm 的光滑平面的小片。

1.3.2 力学性能 裁样及测试均按 GB 528-76, 试样为标准哑铃形(GB 528-76 中的 A 型), 在 Instron 1122 型拉力试验机上进行, 拉伸速度为 200mm/min, 拉伸强度取拉伸过程中最大值, 断裂伸长率为拉断时的形变值。

1.3.3 热失重分析(TGA) 在 Perkin-Elmer 7 型热分析仪上进行, 氮气保护, 升温速率为 10℃/min, 温度范围 0~1000℃。

1.3.4 耐溶剂性能 一定重量的样品浸泡在甲苯中, 隔一定时间取出轻揩其表面溶剂后称重, 直至样品溶胀至恒重, 认为此时样品吸收甲苯到达平衡状态。甲苯吸收率 = 吸收的甲苯的重量/样品原重。

2 结果与讨论

蒙脱土及两种方法制备的蒙脱土填充硅橡胶复合物的 X-射线衍射图示于图 1, 复合物中蒙脱土用量均为 10phr。蒙脱土在衍射角 2θ = 4.38° 的位置上出现很强的衍射峰, 用溶液法制备的硅橡胶/蒙脱土复合物在 2θ = 2.38° 的位置上出现强衍射峰, 用溶液法制备的硅橡胶/蒙脱土复合物在 2θ = 4.40° 的位置上出现强衍射峰。根据 Bragg 方程可以算出蒙脱土的硅酸盐片层之间的距离:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

式中 d 为硅酸盐片层之间的平均距离, θ 为半衍射角, λ 为入射 X-射线波长($\lambda =$

0.154nm)。因此,计算得到插层蒙脱土的硅酸盐片层之间距离为 2.02nm,溶液法制备的硅橡胶/蒙脱土复合物中硅酸盐片层之间距离为 3.71nm,熔融法制备的硅橡胶/蒙脱土复合物中硅酸盐片层之间距离为 2.01nm。用熔融法制备的复合物的硅酸盐片层间距与原来的蒙脱土相比几乎完全相同,说明此复合物中硅酸盐片层在制备前后无明显变化,而溶液法制备的复合物的硅酸盐片层间距比原来的蒙脱土明显增加,说明有一部分硅橡胶的大分子进入到蒙脱土的硅酸盐片层中间。究其原因,可能是因为溶液法中溶剂从蒙脱土的硅酸盐片层中间退出时的熵增加弥补了硅橡胶大分子进入硅酸盐片层间的熵减少,使溶液法插层成为可能,而熔融法中硅橡胶大分子与蒙脱土硅酸盐片层间的阳离子基团缺少相互作用,不能使制备过程的自由能变化(ΔG)小于零。因此,硅橡胶大分子不能插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间。

溶液法和熔融法制备的硅橡胶/蒙脱土复合物具有不同的微观结构,表现在性能上就会不同。这两种复合物及 2[#] 白炭黑填充硅橡胶的复合物的力学性能示于图 2 和图 3。从图 2 中曲线可以看出,随着蒙脱土用量的增加,溶液法硅橡胶/蒙脱土复合物的拉伸强度迅速提高。蒙脱土用量为 10phr(4.2vol%) 和 20phr(8.1vol%) 时,复合物的拉伸强度分别已达到 0.9MPa 和 1.5MPa,而市售的已混有 2[#] 白炭黑的硅橡胶(白炭黑的用量约为 10phr)的拉伸强度为 1.1MPa,本文制备的 2[#] 气相法白炭黑用量为 20phr 的硅橡胶的拉伸强度为 1.5MPa。由此可见,溶液法硅橡胶/蒙脱土复合物具有与白炭黑填充的硅橡胶复合物相近的力学强度。图 3 中的断裂伸长率随填料用量变化曲线也说明溶液法硅橡胶/蒙脱土复合物与硅橡胶/2[#] 白炭黑复合物的伸长率都在 200% 左右。

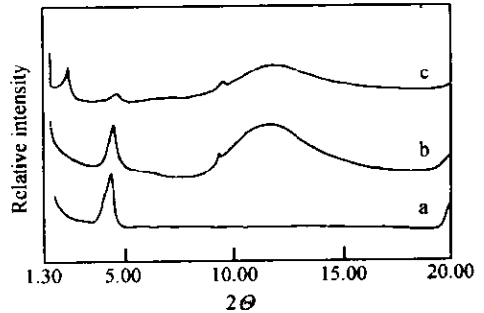


Fig. 1 XRD patterns of silicone rubber/montmorillonite composites and montmorillonite
a. Montmorillonite; b. Silicone rubber/montmorillonite by melting; c. Silicone rubber/montmorillonite by solution

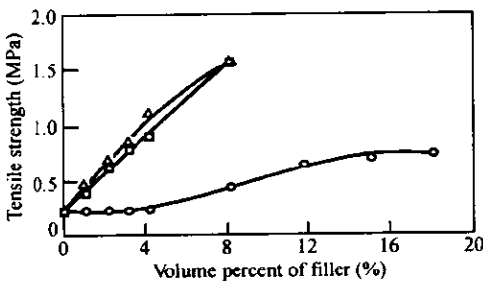


Fig. 2 Tensile strength of composites versus volume percent of filler
(□) Silicone rubber/montmorillonite by solution; (○) Silicone rubber/montmorillonite by melting; (△) Silicone rubber/aerosilica

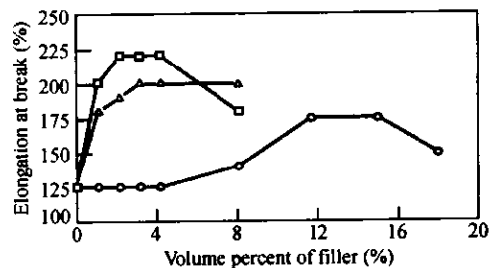


Fig. 3 Elongation at break of composites versus volume percent of filler
(□) Silicone rubber/montmorillonite by solution; (○) Silicone rubber/montmorillonite by melting; (△) Silicone rubber/aerosilica

因此可以认为溶液法硅橡胶/蒙脱土复合物的力学性能与 2[#] 气相法白炭黑补强硅橡胶相当. 蒙脱土在复合物中的补强作用可能在于硅橡胶生胶的聚二甲基硅氧烷分子链插层进入蒙脱土的硅酸盐片层中间并最终硫化交联, 使蒙脱土的硅酸盐片层与硅橡胶基体形成一个不可分割的整体, 虽然蒙脱土的硅酸盐片层没有能够完全分散于基体中, 但这些硅酸盐片层在硅橡胶基体受到外力时将会起到传递、转移、分担应力并阻碍银纹进一步发展的作用. 熔融法硅橡胶/蒙脱土复合物的力学性能则较差, 即使蒙脱土填充到 50phr (18.0vol%), 复合物的拉伸强度也只有 0.74MPa, 断裂伸长率只达到 150%, 可用于对力学性能要求比较低的领域.

硅橡胶比其它有机橡胶具有高得多的耐热性, 但由于硅橡胶中硅氧键极性高, 其主链又是柔性的螺旋结构, 在高于 300℃ 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^[7]. 希望填料的加入能进一步提高硅橡胶的耐热性. 硅橡胶及几种复合物的 TGA 曲线如图 4 所示, 复合物中填料用量均为 20phr. 没有添加填料的硫化胶在 381℃ 开始分解, 而几种复合物热分解温度都明显高于硅橡胶. 用熔融法制备的硅橡胶/蒙脱土复合物在 412℃ 开始分解; 溶液法制备的复合物起始分解温度为 433℃, 2[#] 白炭黑填充的复合物则为 440℃. 复合物耐热性的进一步提高主要是由于以下几个方面的原因. 首先, 填料的加入使残存催化剂(有机锡)的浓度降低, 其次, 硅氧烷主链降解时的活性末端触碰到填料时会失去活性, 不再引发主链剩余部分的降解; 而且硅橡胶的分子链插层进入蒙脱土的硅酸盐片层中间, 这些大分子链可能直接与硅酸盐片层相连, 也可能与片层间阳离子相连, 这种相连使很多的硅橡胶大分子链连接在一起而使复合物的交联点增加, 较高的交联密度会抑制硅氧烷主链的解扣式降解.

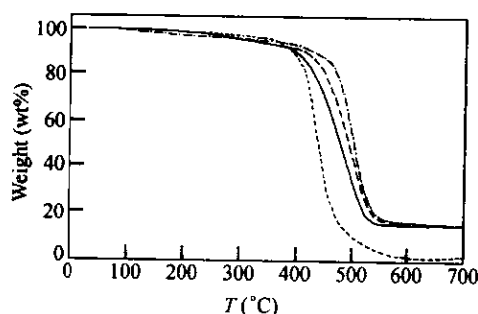


Fig. 4 TGA traces for silicone rubber and its composites with 20phr filler

(.....)Silicone rubber without filler; (—)Silicone rubber/montmorillonite by melting; (---)Silicone rubber/montmorillonite by solution; (-·-)Silicone rubber/aerosilica

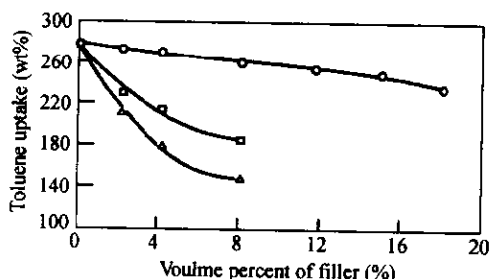


Fig. 5 Toluene uptake of composites versus filler concentration

(□) Silicone rubber/montmorillonite by solution; (○) Silicone rubber/montmorillonite by melting; (△) Silicone rubber/aerosilica

硅橡胶具有良好的耐化学药品和耐溶剂性能. 添加蒙脱土的复合物的甲苯吸收率随复合物中填料用量的变化曲线如图 5 所示. 图中数据也说明蒙脱土在复合物中的分散程度对复合物的耐溶剂性有明显影响. 纯的硅橡胶吸收甲苯的重量比率为 278%, 当填料用量为 20phr 时, 熔融法制备的硅橡胶/蒙脱土复合物的甲苯吸收率为 260%, 溶液法复合

物为 185%, 2# 白炭黑填充的复合物则为 148%。

REFERENCES

- 1 Wu J, Lerner M M. *Chem Mater*, 1993, 5(6):835~838
- 2 Sun W L(孙维林), Wang T J(王铁军), Liu Q W(刘庆旺). *Physical and Chemical Properties of Clays(粘土理化性能)*. Beijing: Geological Press of China, 1992. 58~70
- 3 Aranda P, Ruiz-Hitzky E. *Chem Mater*, 1992, 4:1395~1400
- 4 Usuki A. *J Mater Res*, 1993, 8:1179~1184
- 5 Sun Y T(孙月亭). *Organo-Silicone Materials and Applications(有机硅材料及应用)*, 1996, (4):9~13
- 6 Wang Y M(王月眉). *Organo-Silicone Materials and Applications(有机硅材料及应用)*, 1992, (5):11~15
- 7 Grassie N, Macfarlane I G. *Eur Polym J*, 1978, 14:875~884

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICONE RUBBER/MONTMORILLONITE COMPOSITES

WANG Shengjie, LI Qiang, QI Zongneng, XIE Zemin, WANG Jinting

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Silicone rubber/montmorillonite hybrids were synthesized by means of solution and melt mixing. The mechanical properties, thermal stability and solvent resistance of the hybrids were compared with that of silicone rubber filled by aerosilica. The results proved that montmorillonite could be dispersed in the silicone rubber matrix more uniformly by solution than by melt mixing. The resulting hybrid had properties close to that of aerosilica filled silicone composite.

Key words Montmorillonite, Silicone rubber, Hybrid