

纳米氧化铈的制备及其对硅橡胶耐热性能的影响

彭亚岚¹, 张霞², 苏正涛¹, 刘君¹

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 中国纺织工业设计院, 北京 100037)

摘要:以工业级氯化铈为主要原材料, 采用化学沉淀法制备纳米氧化铈, 研究纳米氧化铈的特征及其对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)耐热性能的影响。结果表明, 纳米氧化铈粒子近似球形, 粒径为 20~35 nm, 分布均匀; 在 MVQ 中添加 2 份纳米氧化铈可有效提高胶料的耐热空气老化(250 °C × 72 h)性能。

关键词:纳米氧化铈; 化学沉淀法; 甲基乙烯基硅橡胶; 耐热性能

中图分类号: TQ333.93; TQ330.38 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2005)09-0540-03

纳米氧化铈作为一种有效的硅橡胶耐热添加剂, 在制备浅色硅橡胶制品中有着重要作用。纳米氧化铈的制备方法主要有化学沉淀法(包括醇盐水解法和柠檬酸盐沉淀法等)、水热法、溅射干燥法和燃烧法等^[1-3]。

本工作采用化学沉淀法制备极度松散的纳米氧化铈, 并将纳米氧化铈作为耐热添加剂加入到甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)中, 探讨其对 MVQ 耐热空气老化性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

氯化铈, 工业级, 内蒙古矿冶研究院产品; 无水乙醇, 化学纯, 北京化工厂产品; MVQ(牌号 110-2VT)和二苯基硅二醇, 成都有机硅研究中心产品; 气相法白炭黑, 牌号 A-380, 沈阳永新化工产品; 硫化剂双 25, 江苏强盛化工有限公司产品。

1.2 试验配方

MVQ 100, 气相法白炭黑 40, 二苯基硅二醇 10, 硫化剂双 25 0.8, 纳米氧化铈 变量。

1.3 主要仪器与设备

D8ADVANCE 型 X 射线衍射(XRD)仪, 德国 Bruker 公司产品; NanoScope IIIA 型原子力显微镜(AFM), 美国 VEECO 公司产品; SDT2960

作者简介:彭亚岚(1970-), 女, 江西丰城人, 北京航空材料研究院工程师, 硕士, 主要从事硅橡胶及橡胶制品的研究开发。

型差热-热重分析(DTA-TGA)仪, 美国 Thermal Analysis 公司产品; 高温老化试验箱, 重庆银河实验仪器有限公司产品; T-2000E 型电子拉力机, 北京友深电子仪器有限公司产品; XK-160 型开炼机, 上海第一化工机械厂产品; YX-50 型 50 t 压力成型机, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司产品。

1.4 试样制备

(1) 纳米氧化铈制备

将氯化铈溶于 85~90 °C 的去离子水中, 形成黄色透明的氯化铈水溶液, 其中氯化铈的质量分数为 0.2~0.25, 再按氯化铈与碳酸钠摩尔比为 1:(1.3~1.5)的比例将碳酸钠溶液缓慢倒入氯化铈溶液中, 边倒入边搅拌, 静置陈化 30 min, 得乳白色松散沉淀物氢氧化铈。将产物倒入抽滤漏斗中抽滤, 并用去离子水清洗 8 次, 最后用无水乙醇清洗 1 次。

将清洗后的膏状物放入 120~130 °C 的烘箱中干燥 2 h, 然后在 300 °C 下煅烧 4 h, 得到浅黄色极为松散的纳米氧化铈粉末, 密封包装后待用。

(2) 胶料制备

胶料在开炼机上混炼, 按 MVQ、白炭黑、二苯基硅二醇、纳米氧化铈的工艺顺序加料, 混炼均匀后下片; 然后进行热处理, 条件为 170 °C × 45 min; 最后加入硫化剂, 混炼均匀、薄通后下片。

混炼胶在压力成型机上进行一段硫化, 硫化条件为 170 °C × 10 min; 在烘箱中进行二段硫化,

硫化条件为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$, 鼓风。

1.5 测试分析

(1) XRD 分析

采用 XRD 仪测定纳米氧化铈晶形结构, 铜靶, PSD 快速扫描。

(2) AFM 分析

采用 AFM 对纳米氧化铈扫描, 进行形貌及粒径分析, 在接触模式下收集图像, 并以小角度测定粒径。

(3) DTA-TGA

采用 DTA-TGA 仪测定纳米氧化铈的 DTA-TGA 曲线, 试验条件为: 空气气氛, 温度范围 $20\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(4) 物理性能测试

硫化胶各项物理性能按相应国家标准测定。



图2 纳米氧化铈的 AFM 照片

(3) DTA-TGA 曲线

在试验温度范围内, 纳米氧化铈的 DTA-TGA 曲线如图 3 所示。从图 3 中 TGA 曲线可以看出, 纳米氧化铈粉末几乎无质量损失; DTA 曲线也表明粉末无明显放热和吸热变化, 性质相当稳定。因此, 纳米氧化铈可作为橡胶添加剂在高温下使用。

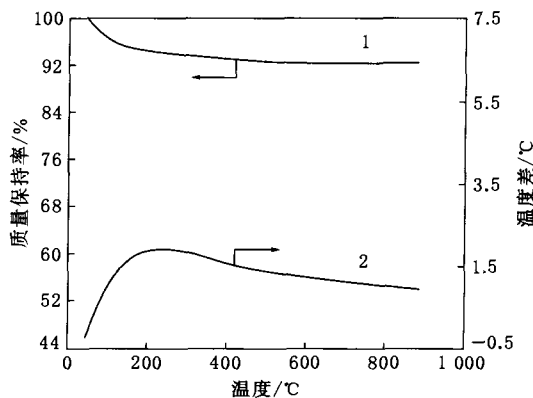


图3 纳米氧化铈的 DTA-TGA 曲线

1—TGA 曲线; 2—DTA 曲线。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化铈的特征分析

(1) XRD 谱

纳米氧化铈的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可以看出, 纳米氧化铈的衍射峰十分尖锐, 与 X 射线粉末衍射数据卡片 (PDF 卡) 上氧化铈的衍射峰一致, 可见产物为单纯的氧化铈。

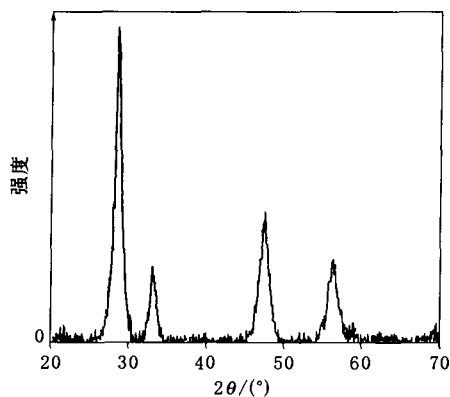


图1 纳米氧化铈的 XRD 谱

(2) AFM 照片

纳米氧化铈的 AFM 照片如图 2 所示。从图 2 可以清晰地看到, 纳米氧化铈近似球形, 分布均匀, 无明显团聚现象。经测定, 纳米氧化铈粒径大多在 $20\sim 35\text{ nm}$ 之间。

2.2 纳米氧化铈对 MVQ 耐热性能的影响

硅橡胶分子主链由硅原子和氧原子交替组成, 硅-氧键的键能为 $370\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比一般橡胶的碳-碳键键能 $240\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 大得多, 因此其热稳定性良好。随着高新技术的发展, 人们对硅橡胶耐热性能提出了更高的要求。将颗粒小到一定程度的氧化铈作为耐热添加剂加入到硅橡胶中, 可防止硅橡胶侧链的氧化交联, 提高侧基的热氧化稳定性^[4]。

本工作初步探讨了纳米氧化铈对 MVQ 耐热空气老化性能的影响,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,经 250 °C × 72 h 热空气老化后,添加纳米氧化铈的 MVQ 硫化胶的综合物

表 1 纳米氧化铈用量对 MVQ 硫化胶热空气老化性能的影响

项 目	空白	纳米氧化铈用量/份			
		0.5	1	2	3
邵尔 A 型硬度/度	63	63	63	64	64
拉伸强度/MPa	10.8	10.0	9.9	10.3	9.4
拉断伸长率/%	381	340	333	341	321
250 °C × 72 h 热空气老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+13	+8	+9	+8	+8
拉伸强度变化/MPa	-5.9	-5.2	-4.5	-4.7	-3.9
拉断伸长率变化率/%	-68	-59	-53	-51	-51

理性能优于未添加纳米氧化铈的 MVQ 硫化胶,且当纳米氧化铈用量为 2 和 3 份时, MVQ 硫化胶的耐热性能显著提高,邵尔 A 型硬度上升 8 度,拉断伸长率下降 51%;随着纳米氧化铈用量进一步增大, MVQ 硫化胶耐热性能的提高趋于平稳。一般情况下,试验选取耐热效果最好且对硫化胶综合性能影响最小的用量为合适用量。因此,选取纳米氧化铈的用量为 2 份。

3 结论

(1)以氯化铈为主要原材料,采用化学沉淀法制备纳米氧化铈,产物近似球形,粒径大多在 20 ~ 35 nm 范围内,且分布均匀。

(2)纳米氧化铈作为 MVQ 添加剂,可明显提

高 MVQ 硫化胶的耐热空气老化性能。当纳米氧化铈用量为 2 份时, MVQ 硫化胶耐热性能最佳,硫化胶其它性能受到的影响最小。

参考文献:

- [1] 唐 清,张登君,陈家镛.自蔓延高温合成现状与展望[J].材料研究学报,1995(增刊):357-359.
- [2] 曾汉民.高技术新材料要览[M].北京:中国科学技术出版社,1993.240-242.
- [3] 陶 冶,巨 新,王成云.甘氨酸-硝酸盐体系燃烧合成法制备纳米稀土氧化物[J].材料工程,1997(增刊):233-235.
- [4] 周郁菊,彭旭昀.硅橡胶耐热性研究进展[A].第九届中国有机硅学术交流会论文集[C].杭州:中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会,1998.23-26.

收稿日期:2005-03-04

日本丁基橡胶公司计划扩大 HIR 产能

中图分类号:TQ333.6 文献标识码:D

美国《橡胶与塑料新闻》2005年5月30日20页报道:

日本丁基橡胶公司计划到2006年年中将其鹿岛厂的HIR产能提高1/3,达到7万t·a⁻¹。

埃克森·美孚化学公司与日本合成橡胶公司的这家合资公司未透露扩建项目所需费用。2002年该厂的产能由3.5万t·a⁻¹提高到5.3万t·a⁻¹。

埃克森·美孚说,扩建是为了满足亚洲日益增长的需求,也是其全球供应战略的一部分。自从1997年以来,该公司已将其HIR产能提高了50%。

(涂学忠摘译)

美国运动鞋销售额增长

中图分类号:TQ336.7 文献标识码:D

美国《橡胶与塑料新闻》2005年5月2日4页报道:

美国运动用品生产者协会的一项最新调查结果表明,尽管与2003年相比,每双运动鞋的平均售价稍有下降,但2004年消费者的运动鞋支出仍增长3.1%,达到164亿美元。

2004年消费者购买的运动鞋总量比2003年增长了4.5%,但每双鞋平均少花了1.6%的钱。2004年每双运动鞋的平均售价下降到33.18美元,与这类产品多年来平均售价持续下降的长期趋势相吻合。

(涂学忠摘译)