



亲水性纳米白炭黑在橡胶基体中的良好分散与性能影响

王庆国^{①*}, 谢竞慧^①, 乔金樑^②, 张立群^③, 张晓红^②, 宋志海^②

① 青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042;

② 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013;

③ 北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029

* E-mail: qwang@qust.edu.cn

收稿日期: 2011-05-30; 接受日期: 2011-11-28

国家自然科学基金(批准号: 50873049)、国家高技术研究发展计划(“863”计划)(批准号: 2009AA03Z338)和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(批准号: 2007BS04038)资助项目

摘要 应用羧基丁苯橡胶乳液辐射硫化、亲水性纳米白炭黑(SiO_2)浆体制备、喷雾干燥等工业技术制备了纳米级超细全硫化粉末羧基丁苯橡胶(UFPCSBR)/ SiO_2 纳米复合粉末, 其中, 纳米级 SiO_2 颗粒与 UFPCSBR 颗粒处于相互隔离依附的状态. 在 UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合粉末与 SBR 等生胶的混炼过程中, 借助于 UFPCSBR 颗粒在 SBR 生胶基体中的良好分散, 依附在 UFPCSBR 颗粒上的 SiO_2 颗粒也能够良好分散在橡胶基体中, 从而制备成橡胶/UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合材料. 实验结果表明, 由 UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合粉末制备的橡胶/UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合材料具有较好的耐磨性、撕裂强度和较低的压缩生热. 值得注意的是, 在 0~40°C 范围内, 这种新颖的橡胶/UFPCSBR/ SiO_2 复合材料的 $\tan\delta$ - T 曲线上新出现了一个侧峰, 有效提高了 0~20°C 范围内的 $\tan\delta$ 值, 但 60°C 附近的 $\tan\delta$ 值变化较小, 从而表现为在橡胶复合材料的滚动阻力变化不大的情况下, 其抗湿滑性明显提高, 这将为绿色轮胎胎面胶纳米复合材料的设计开发提供新的研究思路.

关键词

橡胶纳米复合材料
超细全硫化粉末橡胶
亲水性纳米 SiO_2
纳米分散
抗湿滑性

1 引言

橡胶具有自由体积大、分子间作用力小和缺乏结晶能力的特点, 其强度、硬度、耐磨、疲劳等综合性能差, 采用炭黑、白炭黑、黏土等补强剂制备橡胶复合材料是实现橡胶补强和功能性提高的有效方法^[1-5]. 其中, 纳米白炭黑具有粒径小、比表面积大、低生热和低滚动阻力等特点, 已在绿色轮胎胎面胶研究中

发挥重要作用^[6-8]. 但是, 纳米白炭黑粒子具有附聚力强、填充胶料的加工性能差以及难以良好分散等缺点. 如何实现纳米白炭黑在橡胶连续相中的纳米分散, 消弱白炭黑-白炭黑网络, 降低胶料粘度, 改善胶料加工性和工业生产中的白炭黑扬尘现象, 已成为橡胶/白炭黑纳米复合材料研究领域的一个重要课题. 目前, 工业生产中常采用填加偶联剂和高温混炼的方法来提提高纳米白炭黑在橡胶基体中的分散程度和

改性效果, 但仍然存在纳米白炭黑粒子分散不匀和扬尘等现象. 因此, 如何应用工业技术实现纳米白炭黑粒子在橡胶基体中的良好分散, 充分发挥纳米白炭黑粒子的增强作用, 同时避免扬尘现象, 这将对橡胶纳米复合材料的发展, 尤其是对绿色轮胎胎面胶的研究开发具有重要的意义.

近年来, 应用 γ 射线辐射橡胶乳液、亲水性纳米无机填料(HNIF)浆体制备、硫化橡胶乳液与 HNIF 浆体共混、喷雾干燥等工业技术, 我们制备了几种超细全硫化粉末橡胶(UFPR)/HNIF 纳米复合粉末^[9-17]. 在 UFPR/HNIF 纳米复合粉末中, UFPR 颗粒与 HNIF 颗粒呈彼此隔离、依附的状态, 有效避免了 HNIF 颗粒以及 UFPR 颗粒自身的团聚. 在前期工作基础上, 本文应用亲水性纳米白炭黑(SiO_2)在水中的良好分散性, 设计、制备了超细全硫化粉末羧基丁苯橡胶(UFPCSBR)/ SiO_2 纳米复合粉末. 在 UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合粉末与丁苯橡胶(SBR)等生胶的混炼过程中, 由于 UFPCSBR 颗粒与 SBR 生胶之间具有良好的相容性, UFPCSBR 颗粒能够良好分散在 SBR 生胶基体中, 以 UFPCSBR 颗粒为分散载体, 与 UFPCSBR 颗粒彼此隔离、依附的 SiO_2 颗粒也能够良好分散在 SBR 基体中, 同时也解决了传统工业生产中单独使用 SiO_2 引发的扬尘现象. 本文介绍了橡胶/UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合材料的制备及性能, 以期为绿色轮胎胎面胶纳米复合材料的研究提供新的研究思路.

2 实验部分

2.1 原料

SBR, 牌号 1502, 齐鲁石化公司橡胶厂. NR, 5 号标准胶, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司. BR, 牌号 9000, 齐鲁石化公司橡胶厂. 纳米 SiO_2 , 市售. 羧基丁苯橡胶乳液, 146C, 固含量 40%, 齐鲁石化公司橡胶厂. 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), 北京东方化工厂. 其他试剂, 市售.

2.2 橡胶/UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合材料的制备

图 1 为橡胶/UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合材料的制备过程示意图.

在羧基丁苯橡胶乳液中加入干胶重量 5% 的辐射交联助剂 TMPTA, 搅拌 60 min 后, 应用钴源进行辐照交联, 辐照剂量为 50 kGy, 剂量率为 50 Gy/min.

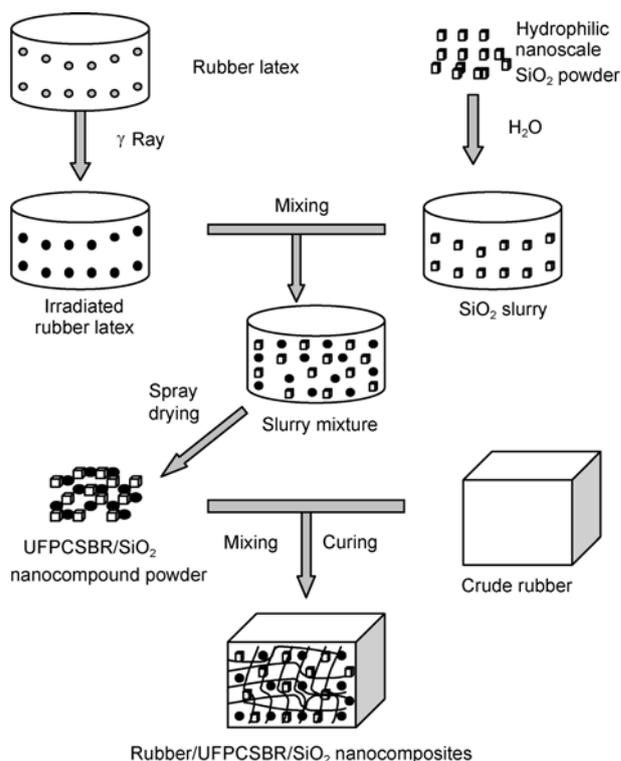


图 1 橡胶/UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合材料的制备过程示意图

将纳米 SiO_2 粉体加入水中, 高速搅拌 30 min, 制备成固含量为 10% 的纳米 SiO_2 浆体. 将辐射后羧基丁苯橡胶乳液与纳米 SiO_2 浆体混合(固体重量比为 6/5), 并搅拌 30 min, 经喷雾干燥, 制备成 UFPCSBR/ SiO_2 复合材料. 喷雾干燥器的进口温度为 140°C , 出口温度为 50°C , 喷雾压力为 0.2 MPa.

如表 1 的橡胶复合材料配方所示, 分别称取 UFPCSBR 粉末、 SiO_2 粉末和 UFPCSBR/ SiO_2 纳米复合粉末以及橡胶生胶、炭黑和各种添加剂等, 置于密炼机中混炼, 密炼机转速 50 r/min, 密炼时间 8 min. 密炼后的橡胶复合材料置于开炼机中, 加硫磺混炼 3 min, 下片. 再经高温硫化制成各种测试样品.

2.3 性能测试

拉伸强度和撕裂强度分别按 GB/T 528-1998 和 GB/T 529-1999 测定. 阿克隆磨耗实验按 GB/T 1689-1998 测试. 动态压缩疲劳实验试样的直径为 17.8 ± 0.2 mm, 高为 25 ± 0.25 mm; 压缩室温度为 $55 \pm 1^\circ\text{C}$, 预热时间为 30 min, 实验时间为 25 min, 频率为 30 Hz. 应用场发射扫描电镜(JSM-6700)观察经喷金处理后

表 1 几种橡胶复合材料的配方

Recipe No.	SBR (phr)	NR (phr)	SiO ₂ (phr)	UFPCSB (phr)	UFPCSB/SiO ₂ (phr)	Si69 (phr)
1	80	20	—	—	—	—
2	80	20	—	6	—	—
3	80	20	5	—	—	0.7
4	80	20	5	6	—	0.7
5	80	20	—	—	11	0.7

Other reagents are: Carbon black (N330), 50 phr; Hst, 2 phr; sulphur, 1.5 phr; ZnO, 5 phr; antioxidant (4020), 1 phr; RD, 1.5 phr; CZ, 1 phr; oil, 4 phr.

的 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末表面. 应用 Philips Tecnai 20 透射电镜观察橡胶纳米复合材料的微观形态. 橡胶复合材料样品在-80°C 下冷冻切片, 厚度为 50~100 nm. 动态热力学性能测试采用双悬臂变形模式, 测试温度范围为-100~100°C, 升温速率 3°C/min, 频率为 10 Hz.

3 结果与讨论

3.1 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末及其在 SBR/NR 橡胶基体中的分散

图 2 为 UFPCSB/SiO₂(6/5) 纳米复合粉末的 SEM 照片, 可以看出, 在 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末中, 纳米尺寸的 SiO₂ 颗粒与 UFPCSB 颗粒随机分布, 没有大的 SiO₂ 颗粒团聚体出现.

图 3(a) 为 6 phr UFPCSB 粉末和 5 phr SiO₂ 粉末依次加入 NR/SBR 混合胶后的 TEM 照片, 图 3(b) 为 11 phr UFPCSB/SiO₂ 改性 NR/SBR 混合胶后的 TEM 照片. 在图 3(a) 中, SiO₂ 颗粒分布很不均匀, 既有明

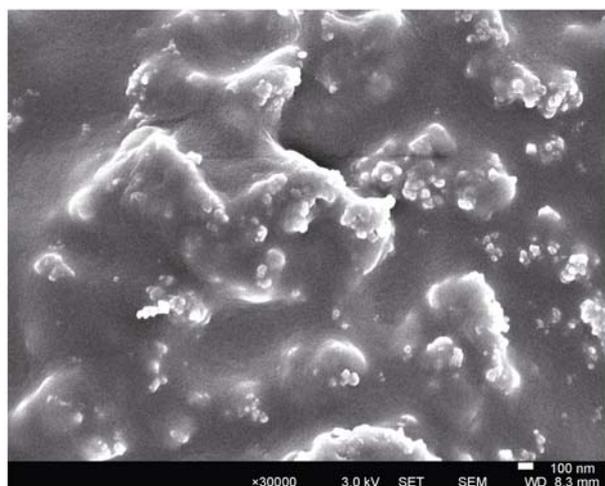


图 2 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末的 SEM 照片, 白色部分为 SiO₂ 颗粒

显的 SiO₂ 颗粒团聚体, 也有 SiO₂ 颗粒分布稀疏的区域; 可以看出, 采用 UFPCSB 粉末与 SiO₂ 粉末依次加入改性 NR/SBR 混合胶的方法, 不能有效地使纳米 SiO₂ 颗粒分散在橡胶基体中. 相比而言, 在图 3(b) 中, 纳米 SiO₂ 颗粒较为均匀地分散在橡胶基体中, 没有形成较大尺寸的团聚体. 这是因为, 在 UFPCSB/

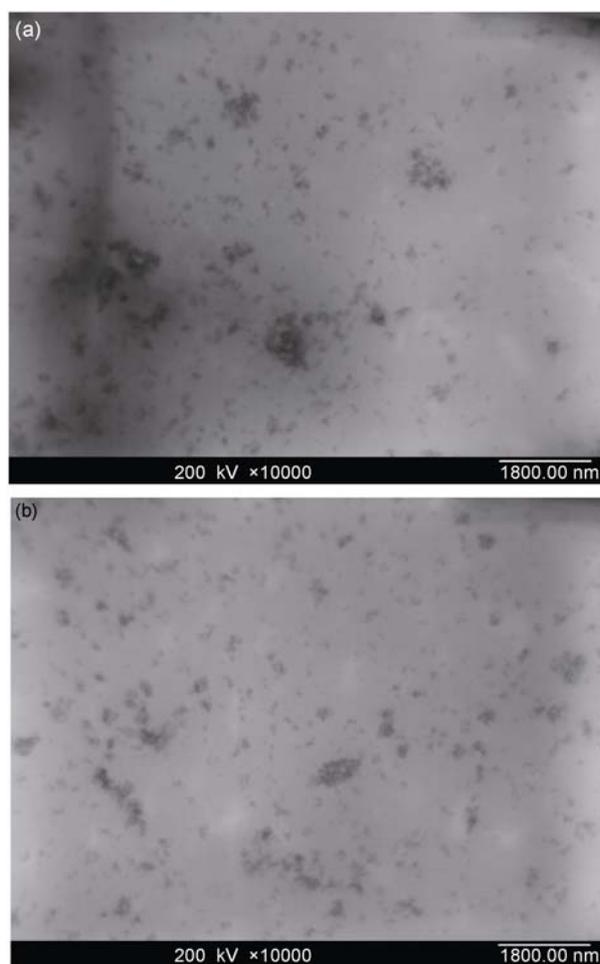


图 3 两种橡胶/UFPCSB/SiO₂(100/6/5, wt/wt/wt) 复合材料的 TEM 照片, 黑色部分为 SiO₂ 颗粒
(a) 6 phr UFPCSB + 5 phr SiO₂; (b) 11 phr UFPCSB/SiO₂

SiO₂ 纳米复合粉末与 SBR 等生胶的混炼过程中, 由于 UFPCSB_R 颗粒与 SBR 生胶之间具有良好的相容性, UFPCSB_R 颗粒能够良好地分散在 SBR 等橡胶基体中. 所以, 与 UFPCSB_R 颗粒彼此依附的纳米 SiO₂ 颗粒在 UFPCSB_R 颗粒的助分散作用下也能够良好分散在 SBR 等橡胶基体中, 从而制备成 UFPCSB_R 颗粒和亲水性 SiO₂ 颗粒都能够良好分散的橡胶/UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合材料.

3.2 UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末对 SBR/NR 复合材料的力学性能的影响

表 2 为纯 SBR/NR 复合材料, 以及由 UFPCSB_R 粉末、纳米 SiO₂ 单独和混合使用及 UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末改性 SBR/NR 复合材料的力学性能. 与纯橡胶材料相比, 除拉伸性能和扯断伸长率稍有下降外, UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末改性的 SBR/NR 复合材料的 100%, 300% 定伸应力和撕裂强度都有提高. 对于 4# 和 5# 两种含有相同组分和用量的 SBR/NR 复合材料, 其力学性能有较大差异. 比较而言, UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末能够赋予 SBR/NR 复合材料更好的拉伸强度, 具有较好的补强作用. 这是因为, 一方面, UFPCSB_R 颗粒和纳米 SiO₂ 颗粒能够良好分散橡胶基体中, 提高了橡胶复合材料中的物理交联点数目, 具有一定的补强作用; 另一方面, 良好分散的 SiO₂ 颗粒增加了橡胶基体与 SiO₂ 颗粒之间的界面和界面作用力, 也有利于橡胶材料的强度提高.

3.3 UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末对 SBR/NR 橡胶复合材料的耐磨性能的影响

图 4 为纯 SBR/NR 复合材料, 以及由 UFPCSB_R 粉末、纳米 SiO₂ 单独和混合使用及 UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末改性 SBR/NR 复合材料的阿克隆磨耗数值. 相对于纯 SBR/NR 复合材料的阿克隆磨耗数值 (0.285 cm³) 而言, 使用 UFPCSB_R 粉末、纳米 SiO₂ 粉末以及 UFPCSB_R 和 SiO₂ 粉末混合使用改性的 SBR/NR 复合材料的阿克隆磨耗数值分别增加为 0.437, 0.473 和 0.406 cm³, 使用 UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末改性后的 SBR/NR 复合材料的阿克隆磨耗数值降低为 0.208 cm³, 可见, UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末具有提高橡胶复合材料的耐磨性能的作用.

表 2 几种 SBR/NR 复合材料的力学性能

Recipe No.	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Stress at 300% strain (MPa)	Stress at 100% strain (MPa)	Tear strength (N mm ⁻¹)
1	20.1	730	5.8	1.50	51.3
2	16.0	730	4.9	1.49	51.8
3	20.4	650	8.1	1.89	53.7
4	16.4	640	6.7	1.95	54.5
5	19.2	640	7.6	1.85	54.6

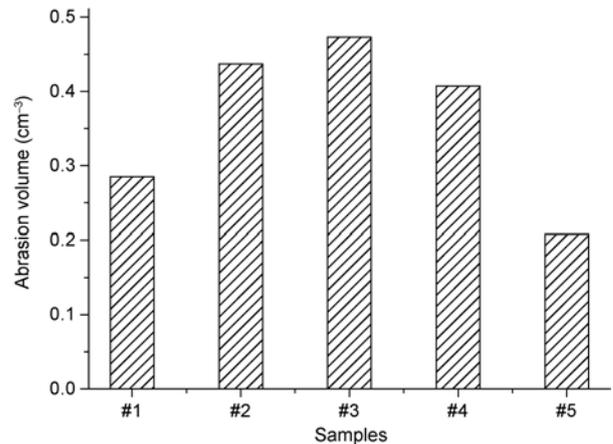


图 4 几种 SBR/NR 复合材料的阿克隆磨耗体积

UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末提高橡胶复合材料耐磨性的原因可能是, 良好分散在橡胶基体中的 UFPCSB_R 颗粒和纳米 SiO₂ 颗粒增加了分散相与橡胶连续相之间的界面和界面作用, 尤其是 SiO₂ 颗粒能够以纳米尺寸分散在橡胶基体中, 增加了纳米 SiO₂ 颗粒分散相与橡胶连续相之间的界面, 由于偶联剂 Si69 的作用, 提高了橡胶基体与纳米 SiO₂ 分散相之间的界面作用, 即橡胶-填料间的界面作用力增大, 宏观表现为橡胶复合材料的耐磨性提高. 同时, 橡胶基体中均匀分散的 UFPCSB_R 颗粒、纳米 SiO₂ 颗粒也有利于硫化剂和其他助剂的分散, 使得橡胶大分子链能够充分交联, 形成完善的化学交联网络和物理交联网络结构, 从而提高了橡胶复合材料的耐磨性.

3.4 UFPCSB_R/SiO₂ 纳米复合粉末对 SBR/NR 橡胶复合材料的动态压缩疲劳性能的影响

表 3 为几种 SBR/NR 复合材料的压缩生热和永久变形数据(在动态压缩疲劳实验中, UFPCSB_R 粉末改性的 SBR/NR 复合材料试样因扭曲严重变

表3 几种 SBR/NR 复合材料的压缩疲劳性能

Recipe No.	Heat build-up (°C)	Permanent set value (%)
1	19.95	5.0
3	20.55	4.2
4	24.75	5.9
5	19.55	6.6

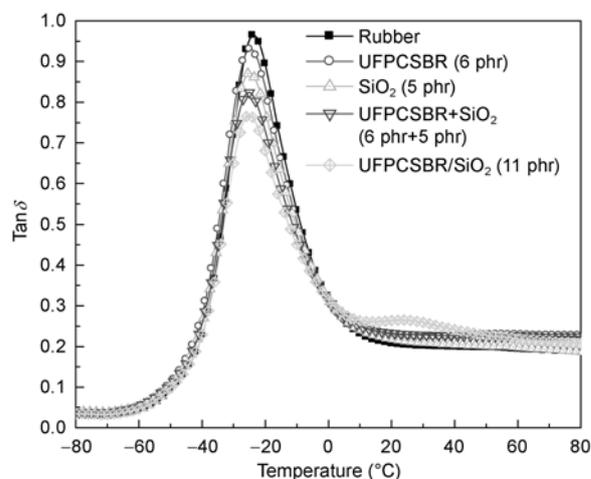
形, 未能得到相应的实验数据). 可以看出, UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末改性的 SBR/NR 复合材料具有最小的压缩生热和最大的压缩永久变形值.

在外力作用下, 填料颗粒的模量越高, 填料颗粒之间的磨擦作用愈大, 产生的压缩生热量越大. 相对于 SiO₂ 团聚体中 SiO₂ 颗粒之间的作用力, 良好分散的 SiO₂ 颗粒之间或 SiO₂ 颗粒与橡胶基体之间的作用力较小. 因此, 在动态压缩过程中, 良好分散的 SiO₂ 颗粒与周围颗粒或橡胶基体之间的剪切作用力较小, 生热量较小; 而 SiO₂ 团聚体中的纳米 SiO₂ 颗粒之间则容易磨擦生热, 导致橡胶复合材料的温度升高. 另外, 由于良好分散的 UFPC-SBR 颗粒、纳米 SiO₂ 颗粒在橡胶基体中形成了物理交联网络结构, 在外部作用力下, 这种物理交联网络容易打开, 从而导致 UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末改性的 SBR/NR 复合材料的压缩永久变形增大.

3.5 UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末对 SBR/NR 复合材料的动态力学性能的影响

图5为纯橡胶与由 UFPC-SBR、纳米 SiO₂ 单独和混合使用及 UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末改性 SBR/NR 复合材料的 tan δ 值随温度变化曲线. 与其他几种 SBR/NR 复合材料的 tan δ -T 曲线不同, 在 0~40°C 范围, UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末改性的 SBR/NR 复合材料的 tan δ -T 曲线上新出现了一个侧峰, 有效提高了 0~20°C 范围的 tan δ 值; 在 50~70°C 的温度区间内, 其 tan δ 值与其他几种 SBR/NR 复合材料的 tan δ 值相差不大.

Bond 等人^[18, 19]的研究表明, 1~110 Hz 频率下, -20~20°C 范围内橡胶材料的 tan δ 值越大, 则其抗湿滑性越好; 50~70°C 范围内橡胶材料的 tan δ 值越小, 则其滚动阻力越小. 可见, UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末具有提高橡胶复合材料的抗湿滑性的作用. 这是因为, 在橡胶/UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合材料中, 良

图5 几种 SBR/NR 复合材料的 tan δ 值随温度变化曲线

好分散在橡胶基体中的水亲性纳米 SiO₂ 增大了 SiO₂ 颗粒与橡胶连续相基体之间的界面, 进而增大了橡胶复合材料与路面之间的亲和力, 表现为橡胶复合材料的抗湿滑性增加、安全操作性提高. 当温度升至 50°C 后, 由于 UFPC-SBR 颗粒具有 C-C 交联键方式的交联结构, 在高温下, 大分子链之间的化学交联结构相对稳定, 交联橡胶大分子链的损耗因子小, 滚动阻力较小. 因此, 在保持 SBR/NR 复合材料的滚动阻力变化不大的情况下, UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末具有提高 SBR/NR 复合材料的抗湿滑性的作用, 这对设计、制备绿色轮胎胎面胶纳米复合材料有着重要的意义.

3.6 UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末改性 SBR/BR 复合材料的动态热力学性能研究

在上述工作基础上, 本文以 SBR/BR(40/60, wt/wt)混合胶为基体胶(含 50 phr 炭黑), 进一步研究了 UFPC-SBR 粉末、SiO₂ 粉末、UFPC-SBR 粉末与 SiO₂ 粉末混合使用以及 UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末对 SBR/BR 复合材料的动态热力学性能的影响.

图6为上述几种 SBR/BR 复合材料的 tan δ 值随温度变化曲线. 与 UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末改性 SBR/NR 复合材料的实验结果一致, UFPC-SBR/SiO₂ 纳米复合粉末改性 SBR/BR 复合材料的 tan δ -T 曲线同样出现 2 个 tan δ 峰值, 在 25°C 附近, SBR/BR 复合材料的 tan δ -T 曲线上也出现了一个 tan δ 峰值, 有效提高了 -10~20°C 范围的 tan δ 值, 表现为 SBR/BR 复合材料具有较好的抗湿滑性; 在 60°C~70°C 范围,

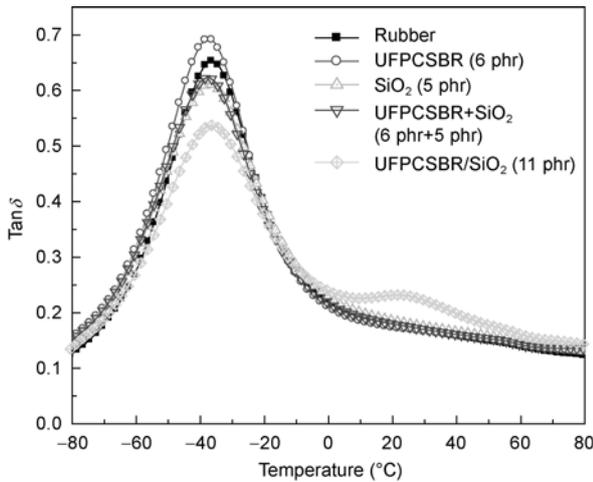


图6 几种 SBR/BR 橡胶复合材料的损耗因子随温度变化曲线

$\tan\delta$ 值与其他几种 SBR/BR 复合材料的 $\tan\delta$ 值之间的差值明显变小. 可见, 在 SBR/BR 复合材料的滚动阻力稍有提高的情况下, UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末同样能够显著提高 SBR/BR 复合材料的抗湿滑性.

对比 11 phr UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末改性后的橡胶复合材料与 6 phr UFPCSB 粉末和 5 phr 纳米 SiO₂ 粉末混合使用改性的橡胶复合材料, 尽管 2 种橡胶复合材料中的 UFPCSB、SiO₂、橡胶基体、填料等各组分的用量相同, 但 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末能够明显改变橡胶复合材料 $\tan\delta$ - T 曲线, $\tan\delta$ - T 曲线在 0~40°C 范围新出现一个侧峰, 显著提高了 0~20°C 范围的 $\tan\delta$ 值, 表现为橡胶复合材料的抗湿滑性明显提高, 这是一个有趣的现象.

图7为不同 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末用量改性 SBR/BR 复合材料(不含炭黑)的损耗因子随温度变化曲线. 如果改变 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末的用量, 则 UFPCSB 颗粒和纳米 SiO₂ 颗粒与橡胶连续相之间的界面层厚度、界面层体积分数和界面作用就会发生相应改变, 从而影响 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末改性橡胶复合材料的动态热力学性能.

与 11 phr UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末改性 2 种橡胶复合材料的 $\tan\delta$ - T 曲线相似, 在 20°C 附近, 不同 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末用量改性的 SBR/BR 复合材料的 $\tan\delta$ - T 曲线上出现了第 2 个 $\tan\delta$ 峰值, 随着 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末用量的增加, 第 2 个 $\tan\delta$ 峰值逐渐增大, $\tan\delta$ - T 曲线的 $\tan\delta$ 主峰峰值逐渐减小, 同时, 第 2 个 $\tan\delta$ 峰值向低温方向移动, $\tan\delta$

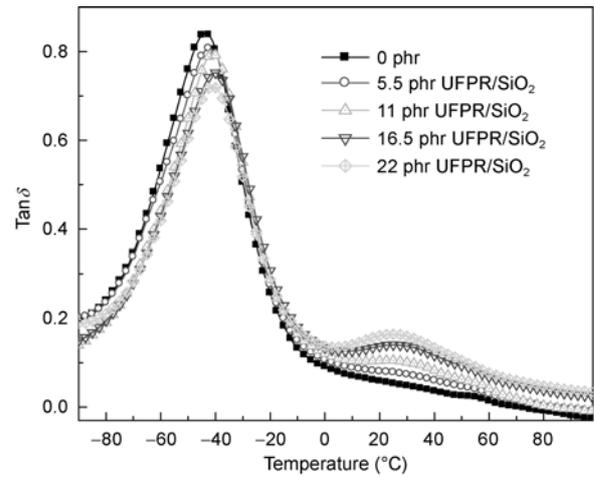


图7 不同 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末用量改性 SBR/BR 复合材料的 $\tan\delta$ - T 曲线

主峰峰值逐渐向高温方向移动.

对于具有不同 T_g 的 2 种聚合物共混物, 在界面高 T_g 的聚合物会限制低 T_g 聚合物分子的链段运动, 从而使低 T_g 聚合物的 T_g 升高; 而具有低 T_g 的聚合物会使高 T_g 聚合物的分子链段更容易运动, 从而降低高 T_g 聚合物的玻璃化温度. 可见, 在 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末改性的橡胶复合材料中, 也存在 2 种不同 T_g 的聚合物, 其中高 T_g 的聚合物可能是纳米 SiO₂ 颗粒的表面界面层部分, 一种新形成的相态. 此界面层上的橡胶大分子链运动能力小于橡胶连续相中的大分子运动能力, 大分子链运动显得相对“僵硬”, 表现为高的 T_g . 随着 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末用量的增加, 纳米 SiO₂ 颗粒之间的距离减少, 附着在 SiO₂ 颗粒表面或连接 SiO₂ 颗粒之间的“新相”界面层部分在橡胶复合材料中的比例不断增加, 橡胶连续相部分的比例减小, 从而导致对应的复合材料的 $\tan\delta$ - T 曲线的 $\tan\delta$ 侧峰峰值升高, $\tan\delta$ 主峰峰值降低. 当 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末用量较少(低于 5 份)时, 分散相表面的界面层体积相对较少, 橡胶复合材料的第 2 个玻璃化转变相对不明显.

综上所述, 一定用量的 UFPCSB/SiO₂ 纳米复合粉末能够明显提高橡胶复合材料的抗湿滑性. 因此, 进一步研究、设计各种 UFPR/SiO₂ 纳米复合粉末, 并将其应用于轮胎胎面胶纳米复合材料的研究, 将会对高性能绿色轮胎胎面胶的研究开发产生积极的推动作用.

4 结论

应用羧基丁苯橡胶乳液辐射硫化、亲水性纳米白炭黑(SiO₂)浆体制备、喷雾干燥等工业技术成功制备了超细全硫化粉末羧基丁苯橡胶(UFPCSBR)/SiO₂ 纳米复合粉末. 在 UFPCSBR/SiO₂ 纳米复合粉末与 SBR 等生胶的混炼过程中, 与橡胶生胶具有良好相容性的 UFPCSBR 颗粒能够良好分散在橡胶生胶中, 在 UFPCSBR 颗粒的助分散作用下, 与 UFPCSBR 颗粒相互、依附的纳米 SiO₂ 颗粒也能够良好分散在橡胶生胶基体中, 从而制备成橡胶/UFPCSBR/SiO₂ 纳米

复合材料. 与纯橡胶、以及由 UFPCSBR 粉末、纳米 SiO₂ 单独和混合使用改性的橡胶复合材料相比, UFPCSBR/SiO₂ 纳米复合粉末能够赋予橡胶/UFPCSBR/SiO₂ 纳米复合材料较好的耐磨性、拉伸强度、撕裂强度和较低的压缩生热. 值得注意的是, 在橡胶基体中良好分散的纳米 SiO₂ 颗粒增加了分散相与橡胶连续相之间的界面区域, SiO₂ 颗粒表面附着了较厚的界面层, “新相”界面层的产生和变化赋予橡胶/UFPCSBR/SiO₂ 纳米复合材料新的 $\tan\delta$ - T 曲线侧峰, 有效提高了 0~20°C 范围内的 $\tan\delta$ 值, 这对开发高性能轮胎胎面胶复合胶材料有着重要的意义.

参考文献

- 1 Bulgin D. Reinforcement of rubbers and plastics by particulate fillers. *Composites*, 1971, 2: 165-169
- 2 Sahakaro K, Beraheng S. Reinforcement of maleated natural rubber by precipitated silica. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 3839-3848
- 3 Tabsan N, Wirasate S, Suchiva K. Abrasion behavior of layered silicate reinforced natural rubber. *Wear*, 2010, 269: 394-404
- 4 Ansarifar A, Azhar A, Ibrahim N, et al. The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber. *Int J Adhes Adhes*, 2005, 25: 77-86
- 5 Stöckelhuber K W, Das A, Jurk R, et al. Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber. *Polymer*, 2010, 51: 1954-1963
- 6 Wang M J, Zhang P, Mahmud K. Carbon-silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber Part IX. Application to truck tire tread compound. In: the Rubber Division, American Chemical Society. Dallas, Texas, April 4-6, 2000
- 7 Fray M E, Goettler L A. Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications. Chapter 24. Application of Rubber Nanocomposites. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2010. 675-696
- 8 Annemieke ten B. Silica Reinforced Tyre Rubbers. Dissertation of Doctoral Degree. Twente: University of Twente, 2002
- 9 刘轶群, 乔金梁, 张晓红, 等. 一种复合粉末及其制备方法和用途. 专利号: ZL03109108.3, 2003-04-03
- 10 刘轶群, 乔金梁, 张晓红, 等. 复合粉末及其制备方法和用途. 专利号: ZL 200480009116.6, 2004-04-05
- 11 Dong W, Liu Y, Zhang X, et al. Preparation of high barrier and exfoliated-type nylon-6/ultrafine full-vulcanized powdered rubber/clay nanocomposites. *Macromolecules*, 2005, 38: 4551-4553
- 12 Wang Q, Zhang X, Dong W, et al. Rigid poly (vinyl chloride) ternary nanocomposite containing ultrafine full-vulcanized powdered rubber and nano-sized calcium carbonate. *Mater Lett*, 2007, 61: 1174-1177
- 13 Wang Q, Zhang X, Jin Y, et al. Preparation and properties of PVC ternary nanocomposites containing elastomeric nanoscale particles and exfoliated sodium-montmorillonite. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291: 655-660
- 14 Dong W, Zhang X, Liu Y, et al. Process for preparing a nylon-6/ clay/acrylate rubber nanocomposite with high toughness and stiffness. *Polym Int*, 2007, 56: 870-874
- 15 Gui H, Zhang X, Liu Y, et al. Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites. *Compos Sci Technol*, 2007, 67: 974-980
- 16 Dong W, Zhang X, Liu Y, et al. Effect of rubber on properties of nylon-6/unmodified clay/rubber nanocomposites. *Eur Polym J*, 2006, 42: 2515-2522
- 17 Dong W, Zhang X, Liu Y, et al. Flame retardant nanocomposites of polyamide 6/clay/silicone rubber with high toughness and good flowability. *Polymer*, 2006, 47: 6874-6879
- 18 Bond R, Morton G F, Krol L H. A tailor-made polymer for tire applications. *Polymer*, 1984, 25: 132-140
- 19 Nordsiek K H. The “integral rubber” concept—an approach to an ideal tire tread rubber. *Kauts Gummi Kunstst*, 1985, 38: 178-185
- 20 Lipatov Y S, Rosovitsky V F, Babich B V, et al. On shift and resolution of relaxation maxima in two-phase polymeric systems. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 1029-1039