

纳米填料的改性及其在橡胶中的分散研究进展

邹梦娇, 陈福林, 岑 兰, 周彦豪

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 论述纳米填料的改性及其在橡胶中的分散研究进展。填料的分散程度受橡胶品种、填料性质及其预处理效果、某些添加剂的品种和用量以及胶料加工方法和工艺条件等因素的影响。在橡胶中用量较大的纳米填料粒径小、比表面积大、表面能高、粒子间易团聚, 需进行表面改性(如活化、接枝)以及预分散处理(如在填料制造过程中加入表面活性剂、制备母炼胶等)等以提高填料分散性, 改善填料对橡胶的补强效果。其中多功能聚合物型填料分散剂具有使用方便、适应范围广的优点, 具有广阔的应用前景。

关键词: 橡胶; 纳米填料; 改性; 分散

中图分类号: TQ330.38⁺1/⁺3 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2012)04-0247-09

橡胶制品是一种生胶和多种配合剂经过混炼、硫化成型后制得的非均质复合材料, 配合剂参与了复杂的物理分散过程和化学反应。配合剂在橡胶中的分散状态是决定胶料和硫化胶性能的基本因素; 当配合剂在橡胶中分散不好时, 会引起胶料加工性能和硫化胶物理性能波动等问题。当炭黑和白炭黑等纳米填料用量较大时, 其在橡胶中的分散状态对胶料加工性能和硫化胶各项性能的影响尤为明显。

填料的分散程度受橡胶品种、填料性质及其预处理效果、某些添加剂的品种和用量以及胶料加工方法和工艺条件等因素的影响。

1 橡胶基体

橡胶性质对填料分散性的影响首先体现在橡胶分子链的极性方面。因为极性橡胶大分子的极性基团能够与填料的极性基团产生强烈作用, 减少填料粒子团聚, 导致填料网络结构难以形成或形成范围较小, 从而使填料在橡胶中容易分散, 增强填料对橡胶的补强效果。

L. Wang 等^[1]研究了溶聚丁苯橡胶(SSBR)和大分子链末端有叔丁基二苯基氯硅烷(TBCSi)的溶聚丁苯橡胶(T-SSBR)的炭黑填充复合材料的综合性能, 结果发现, 与 SSBR 复合材料相比,

T-SSBR 复合材料的 Payne 效应较小, 硬度、内摩擦和永久变形较低, 拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和弹性较高, 而且硫化胶的抗湿滑性较好, 滚动阻力较低。这是由于 T-SSBR 的 TBCSi 端基吸附炭黑, 提高了炭黑的分散性, 增强了填料-橡胶之间的相互作用。对于填充白炭黑的轻度环氧化顺丁橡胶(EBR)与顺丁橡胶(BR)的并用胶, 其结合橡胶的含量随着 EBR 用量的增大线性增大, 与加入偶联剂双(三乙氧基丙基硅烷)四硫化物(TESPT)的填充白炭黑的 BR 胶料相比, 由于并用胶中极性环氧基团使聚合物-填料之间的相互作用增强, 并用胶中的 Payne 效应变小, 低温时的内磨耗损失变大^[2]。

Verge Pierre 等^[3]采用熔融混合法研究了碳纳米管(CNT)在丁腈橡胶(NBR)中的分散状态, 发现 NBR 中的丙烯腈(CAN)单元在热或者剪切力作用下产生自由基, NBR 分子链通过自由基在 CNT 表面产生接枝反应, 且接枝率随 CAN 含量的增大而增大, NBR 中 CAN 单元含量越高, CNT 的分散效果越好。

Y. R. Liang 等^[4]研究了 NBR/粘土纳米复合材料中纳米填料的分散, 结果表明, 纳米填料的分散效果由橡胶极性、粘土结构以及它们之间的相互作用决定。NBR 中的 —CN 与粘土中的 —OH 之间的强氢键作用, 使得粘土在橡胶基体中均匀分散, 从而改善了 NBR 的物理性能, 且

—CN 含量越高,有机粘土分散越均匀,NBR 物理性能改善越明显。

橡胶性质对填料分散性的影响还体现在混炼条件下胶料粘度方面。如果胶料处于最佳粘度状态,则填料混合和分散容易,且耗时少,能耗小^[5]。最佳粘度范围不仅取决于填料种类、炼胶机技术参数和胶料温度,也与橡胶品种密切相关。例如,天然橡胶(NR)加工性能优异,填料在 NR 中易分散。这是由于 NR 相对分子质量分布较宽,其低相对分子质量部分可以起到内润滑的作用,从而提供较好的流动性、可塑性及加工性,具体表现为混炼速率快、收缩率小、挤出膨胀率小;而高相对分子质量部分不仅有利于提高机械强度和耐磨性能等,还有利于在混炼条件下提供合适的胶料粘度和强度,从而促进填料的分散。

橡胶材料的并用有利于弥补单一橡胶材料性能包括混炼加工性能的不足。氯丁橡胶(CR)具有优异的耐老化和自补强性能,但 CR 一般在 70~90℃下发生粘流态转变,与工业生产中的开炼机混炼温度接近,混炼时容易粘辊,薄通困难,配合剂在 CR 中不易分散。为了改进 CR 的混炼工艺性能,通常将 CR 与 NR、BR 或三元乙丙橡胶(EPDM)并用^[6]。并用组分的粘度较大,有利于提高胶料的粘度和强度,促进填料分散,防止粘辊现象发生。

反式 1,4-聚异戊二烯(TPI)在室温下以结晶态存在,结晶度约为 30%。一旦外界温度上升到 60℃,结晶熔融,粘度提高,能在普通炼胶机上操作。有关研究^[7]发现,与炭黑填充普通 CR 相比,炭黑填充 CR/TPI/氯化反式 1,4-聚异戊二烯(CTPI)共混物中炭黑的分散性得到改善,这主要是由于 TPI 和 CTPI 的粘度比 CR 大,使共混物粘度提高,从而促进了炭黑的分散。此外,CR/TPI/CTPI 共混物中的极性基团能够与炭黑的极性基团产生作用,使得硫化胶表面的疲劳断裂形貌与 CR 硫化胶明显不同,CR/TPI/CTPI 硫化胶的耐屈挠性能得到明显改善。

2 填料品种及其预处理

填料对橡胶制品性能的影响主要与填料的粒径、表面活性、结构度、用量以及填料在橡胶中的

分散性有关。在填料品种确定的情况下,填料的用量及其在橡胶中的分散性成为主要影响因素。一般情况下,填料的粒径小、结构度低、用量大,其在橡胶中的分散性就差。通过对填料进行表面改性(如活化、接枝)以及预分散处理(如在填料制造过程中加入表面活性剂、制备母炼胶等),不仅能够改善填料分散性,而且能够提高混炼效率,简化混炼操作工艺。

2.1 炭黑

炭黑作为补强剂被广泛用于改善橡胶的物理性能。炭黑的微观结构、粒子形态和表面性能极其特殊,基本粒子为层状石墨微晶结构,表面含有羧基、酚基、酸酐基、内酯基、吡喃酮基、羰基、醌基和环状过氧基等含氧基团^[8],使炭黑的表面活性非常大,粒子间容易自聚,而且一般炭黑的粒径较小,其在橡胶中难以均匀分散。通过预处理或在配方中加入某些添加剂能够明显改善炭黑分散,从而提高炭黑的补强效果。

炭黑表面的官能团是其进行化学改性的反应点,自由基对化学吸附影响很大,表面氢比较活泼,容易发生取代反应^[8]。J. J. Han 等^[9]以间苯二酚-甲醛乳液(RFL)加入到炭黑 N330 中制备改性炭黑(GCB),发现 RFL 侧链上的嘧啶官能团能与炭黑表面的酸性官能团反应,而且 RFL 主链与橡胶基体有很好的相容性,从而增强了填料-橡胶之间的相互作用,促进炭黑在 NR 中分散均匀。关兵峰等^[10]采用蓖麻油酸对炭黑进行改性,结果表明,与普通炭黑相比,改性炭黑间的自聚作用减弱,其在 NR 中的分散程度提高,改性炭黑与橡胶之间的相互作用减弱,导致结合橡胶含量减小,同时改性炭黑与橡胶之间柔性接点的数量增大,硫化胶的拉伸强度增大。

刘晓亮等^[11]先采用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[(BMIM)PF₆]处理炭黑,而后进行微波处理得到改性炭黑,并用改性炭黑补强 NBR,发现 BMIM 可被炭黑表面吸附,且部分 BMIM 强烈吸附于炭黑表面,使得改性炭黑补强 NBR 硫化胶的拉断伸长率、拉伸强度和撕裂强度均有较大提高,而模量和硬度略有下降,混炼胶硫化时间延长。Shakeri Alireza 等^[12]用聚环氧乙烷(PEO)处理炭黑,使 PEO 与炭黑接枝,提高了

橡胶与预处理炭黑表面的相互作用力;在 PEO 接枝量高于 10% 时,预处理炭黑填充橡胶的粘度比未处理炭黑填充胶料小,炭黑在橡胶基体中分散更加均匀。

目前针对炭黑改性研究最为广泛的是基于表面接枝反应包括自由基、阴离子和阳离子等各种反应的改性方法。这些接枝改性方法能够防止炭黑粒子之间发生自聚,改善炭黑在胶料中的分散效果,提高炭黑的补强作用。但是,炭黑预处理工艺要求较复杂,还存在接枝效率低,石墨烯结构会发生破坏等缺点。

2.2 白炭黑

白炭黑是橡胶工业中除炭黑外最重要的补强剂。白炭黑为纳米级粒子,具有粒径小、比表面积大、表面能高等特点,粒子间容易发生团聚,难以在非极性橡胶中均匀分散。为促进白炭黑与胶料结合,使用硅烷偶联剂把硅醇官能团固定在白炭黑表面的烷基化处理成为白炭黑表面处理的重要手段,这不仅改善了橡胶的物理性能,还改善了胶料的加工性能^[13]。

目前,用于白炭黑预处理的硅烷偶联剂主要有 TESPT、双(三乙氧基丙基硅烷)二硫化物(TESPD)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APS)和 3-甲基丙烯酰基三甲氧基硅烷(MPS)等^[14]。此外,某些活性改性剂,例如聚亚甲基联苯二异氰酸酯(MDI)和环己胺(CA)等也用于白炭黑的预处理^[15]。

A. Ansarifar 等^[16-17]用 TESPT 预处理白炭黑,发现预处理能促使白炭黑粒子在 BR 或丁苯橡胶(SBR)中均匀分散,白炭黑聚集现象明显减少,硫化胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度、耐磨性、模量和疲劳寿命等性能均明显提高。

Choi Sung-seen^[18]采用 TESPD 对白炭黑进行改性,并研究改性白炭黑对 NR 硫化胶弹性回复行为的影响。结果表明,经烷基化处理后,白炭黑和橡胶之间形成了交联结构,添加改性白炭黑的硫化胶弹性回复比添加未改性白炭黑的硫化胶快,而且二者之间的差别随着白炭黑用量的增大而增大。

Jarnthong Methakarn 等^[14]用 APS 和 MPS 分别处理白炭黑,将处理过的白炭黑粒子混合到

环氧化天然橡胶(ENR)乳液中制备 ENR 纳米复合材料。结果表明,与未处理白炭黑相比,处理白炭黑在橡胶中分散效果较好,且补强效果更显著。

Jeong Dong Shin 等^[19]用白炭黑和 MDI 制备网络状白炭黑,这种网络状结构是由 MDI 在硅烷表面通过尿烷跟相邻的白炭黑粒子连接形成的。由于网络结构的存在,白炭黑粒子之间的空隙和白炭黑的良好分散效果使得橡胶分子容易插入,且网络状白炭黑能通过橡胶分子与 MDI 分子链之间产生物理交联,从而增强 SBR 的物理性能。

J. W. Liu 等^[15]用 CA 溶液改性白炭黑。结果表明,与未改性白炭黑相比,改性白炭黑在橡胶基体中分散较均匀,基体的交联密度增大,NR 硫化胶的物理性能提高,60 和 90 °C 时的内摩擦降低,滚动阻力和生热性能也降低。

目前白炭黑经过硅烷偶联剂烷基化预处理得到的高分散白炭黑早已工业化应用。与普通白炭黑相比,高分散白炭黑在橡胶中分散良好,且混炼工艺简单,但价格较高。

2.3 其他纳米级填料

天然无机矿物材料在橡胶中主要用作非活性填料或增量剂,大量填充的目的是降低含胶率,进而降低生产成本,有时也能改善加工工艺性能。粒径较大的矿物材料对橡胶的补强效果不明显,往往需要纳米化并预处理以提高补强效果和分散性。

确保纳米微粒在橡胶基质中均匀分散是用好纳米材料的关键,也是当前用好纳米材料所面临的挑战。阻止纳米微粒在体系中分散后重新集聚主要依靠采取合适的工艺来实现。迄今见诸报道的能改进性能的工艺措施有以下 3 项:一是在混炼过程中连续多次薄通,缺点是费时、耗工;二是采取母炼胶方式,加强纳米粉体在橡胶基质中的预分散;三是将纳米填料进行预分散处理。

橡胶工业常用的纳米填料包括纳米碳酸钙、纳米粘土和碳纳米管等。

2.3.1 纳米碳酸钙

纳米活性碳酸钙是应用成功的填料之一,其平均粒径小于 100 nm,用脂肪酸、树脂酸和钛酸酯偶联剂进行表面改性,以提高与聚合物界面的

湿润性及与聚合物的相互作用,达到改善分散和混炼加工工艺、提高物理性能的目的。高级脂肪酸分子的一端为长链烷基,与聚合物分子结构相似,故与聚合物有一定的相容性,其另一端为亲水性基团如羟基,与碳酸钙分子之间进行化学结合,形成单分子活性层,在活性层上由于存在脂肪酸的亲油性基团,可防止碳酸钙粒子团聚结块,提高分散程度。

“白艳华”碳酸钙系列产品,就是根据碳酸钙使用场合的不同,选用了不同的脂肪酸类表面处理剂,如脂肪酸、树脂酸和木质素等对碳酸钙粉末进行表面处理,以达到活化改性的效果。

孙凌云等^[20]研究了纳米碳酸钙对 SBR 性能的影响。结果表明:随着纳米碳酸钙用量的增大,胶料的硫化速度加快,硫化胶的硬度、拉伸强度和撕裂强度增大,回弹值减小,耐磨性能和抗湿滑性能提高;与普通轻质碳酸钙填充体系相比,纳米碳酸钙填充体系在拉伸强度、屈挠性能、耐磨性能等方面皆优于轻质碳酸钙填充体系。李琦等^[21]用带有酚醛结构的反应性有机改性剂对纳米碳酸钙进行表面改性,发现改性纳米碳酸钙对 SBR 的补强效果明显优于工业化生产的硬脂酸包覆型纳米碳酸钙,且在 SBR 中的分散性更好,与基体的界面结合力增强,硫化胶的热稳定性和耐热空气老化性能提高。

2.3.2 纳米粘土

粘土是组成粘土岩和土壤的主要矿物,是一些以铝、镁等为主要成分的含水硅酸盐矿物。粘土矿物除了蒙脱土(MMT)外,还有高岭石、凹凸棒石、海泡石、蛭石、坡缕石、累脱石等。大部分粘土具有链层状结构,其余均具层状结构,其片层间距一般在几十到一百多纳米之间,层间往往具有某些活性,可以嵌入有机物制备纳米填料。由于层状硅酸盐片层的总比表面积及形变系数都很高,达到纳米级分散的蒙脱土粒子赋予了橡胶许多优异和特殊的性能,能明显改善复合材料的物理性能、热稳定性能和气体阻隔性能等。以往人们研究较多的是 MMT 和凹凸棒石等。

谷正等^[22]的相关研究结果表明,纳米有机蒙脱土(OMMT)在 BR/NR 基体中分散均匀,与 BR/NR 复合材料相比,OMMT/BR/NR 纳米剥

离型复合材料具有优异的物理性能、磨耗性能和耐溶剂性能。

刘庆丰^[23]采用异丙醇溶解的钛酸酯偶联剂二(二辛基焦磷酸酰氧基)亚乙基钛酸酯对凹凸棒石粘土进行超声湿法表面改性,改性后凹凸棒石粘土粉体的活性增大。将改性过的凹凸棒石粘土应用到 NR 中,胶料的拉伸强度、拉断伸长率和屈挠性能均提高,但撕裂强度和耐磨性能下降。

2.3.3 CNT

CNT 作为一维纳米材料,质量小,六边形结构连接完美,具有许多优异的力学、电学和化学性能。CNT 结构特殊,有较强的韧性和弹性形变能力,能持续经受 100 GPa 的高压,是理想的防震材料。

B. C. Guo 等^[24]采用四氢呋喃溶液把(BMIM)PF₆离子液体涂覆在 CNT 表面上制备改性 CNT(m-CNT),用来补强 SBR。与填充未改性 CNT 的胶料相比,填充 m-CNT 的胶料硫化速度增大,拉伸强度提高,硬度降低。

目前,纳米材料在橡胶工业中的应用方兴未艾,表现为纳米材料的应用领域不断扩大,应用方式多样化。由于大多数层状纳米填料结构特殊,一般的预处理方法很难实现纳米填料的均匀改性和纳米级分散,在填充硫化胶受到应力作用时未改性部分成为薄弱点,造成相应硫化胶的拉断永久变形较大,达不到一般沉淀白炭黑的补强效果,离工业化应用还有较大距离。

2.3.4 填料并用

填料并用能够有效避免使用单一填料的不足,实现优势互补。与炭黑和白炭黑等纳米填料相比,某些矿物填料如重质碳酸钙、陶土和滑石粉等在胶料中容易分散。这些粒径较大的矿物填料在橡胶基体中对炭黑或白炭黑有隔离作用,可以改善炭黑或白炭黑在橡胶中的分散,降低胶料粘度,改善胶料加工流动性,并能在一定程度上降低经济成本。

例如,滑石粉能够改进炭黑和沉淀法白炭黑的分散效果。滑石粉与其他填料并用,可作为一种加工助剂,降低粘度,改善加工流动性,并使橡胶具有较好的热稳定性、耐候性以及耐气体和液

体侵蚀性^[25]。N. Rattanasom 等^[26]用陶土部分替代炭黑制备了相同硬度的 NR 硫化胶,发现在相同硬度条件下,与填充炭黑 N330 的 NR 硫化胶相比,填充陶土和炭黑的 NR 硫化胶具有较高的拉伸强度、撕裂强度和耐热老化性能。

白炭黑分散在炭黑相中形成双相结构的炭黑/白炭黑双相填料(CSDP)已经系列商品化。与纯炭黑或白炭黑相比,CSDP 填料加工性能优异,容易混炼,填料掺入时间较短;填料-聚合物相互作用强,可显著降低轮胎的滚动阻力,提高牵引力,且耐磨性能保持不变。

3 添加剂

为了促进填料在橡胶中的分散,常在橡胶混炼过程中加入一些添加剂,包括低分子偶联剂、相容剂、分散剂和表面活性剂等。正确、合理地选用添加剂,可以提高填料在橡胶中的分散性,使胶料获得理想的物理性能。其中,低分子偶联剂包括硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂等,相容剂主要包括聚合物型偶联剂,分散剂的常见组分包括脂肪酸、脂肪酸酯及不饱和脂肪酸锌皂、蔬菜油、脂肪酸二胺盐类表面活性剂和烃类树脂等。

3.1 低分子偶联剂

偶联剂的加入使橡胶和填料之间生成了柔性交联键。与填料和橡胶的硬性化学结合键相比,柔性交联键增加了橡胶与填料之间的界面结合,更利于橡胶在填料表面滑移,使橡胶分子所受应力更均匀,从而提高硫化胶的物理性能。常用硅烷偶联剂主要是含巯基的硅烷,如 TESPT (Si-69)、3-巯基丙基三乙氧基硅烷(Si-263)、2-巯基丙基三乙氧基硅烷(Si-264, TCPTS)、TESPD (Si-75)等。

TESPT 是一种多功能硅烷偶联剂,对提高白炭黑的补强性能作用尤为显著,亦可用于改性陶土和炭黑,适用于硫黄硫化体系。其可降低胶料的粘度,提高硫化胶的拉伸强度、耐磨性能、耐疲劳性能和弹性。部分 TESPT 还可通过物理扩散进入炭黑聚集体空隙内,形成物理吸附,从而使炭黑在橡胶中更容易分散。

杨军等^[27]研究了白炭黑补强乳聚 SBR (ESBR) 混炼胶中的网络结构及其对胶料门尼粘度

和动态粘弹性能的影响。结果表明:在白炭黑补强 ESRB 胶料中加入偶联剂 TESPT 并进行热处理,可显著提高胶料中结合橡胶含量及网络结构的稳定性,网络结构受停放时间和温度的影响较小;加入偶联剂 TESPT 并进行热处理(温度为 145~148 °C,时间为 10 min)的胶料,门尼粘度和动态模量较小,且动态模量对应变变化不敏感,温度较低时动态损耗较大,温度较高时动态损耗较小。

在混炼加工过程中硅烷与橡胶的反应活性较低,封端型巯基硅烷有两个活跃的末端官能团,能够与白炭黑和橡胶起化学反应,改善白炭黑填充橡胶的性能,同时还有利于高温混炼,可避免胶料粘度增大或发生早期硫化。彭华龙等^[28]研究了分别添加封端型巯基硅烷偶联剂 3-丙酰基硫代-1-丙基-三甲氧基硅烷(PXT)、TESPT 和 TESPd 的白炭黑填充 NR 混炼胶的填料网络结构,并考察了 3 种偶联剂对白炭黑填充 NR 混炼胶的门尼粘度及流变形为的影响。结果表明:3 种偶联剂均使白炭黑填料网络化程度大幅降低,弹性模量和损耗模量减小,Payne 效应大大减弱,胶料流动性增大,加工性能改善;与 TESPd 相比,PXT 和 TESPT 能够更有效地降低填料的网络化程度。

方嘉等^[29]研究了封端型硅烷偶联剂 3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷(NXT)改性白炭黑填充 NR 的硫化特性、动态力学性能以及物理性能。结果表明:与 TESPT 相比,加入 NXT 的胶料具有较好的抗焦烧性能和耐热老化性能,两者硫化胶的动态力学性能相当;多官能团有机硅烷与白炭黑表面以及橡胶的有效结合和反应提高了填料的分散性,提高了硫化胶的物理性能。

3.2 聚合物型相容剂

聚合物型相容剂能有效地增强纳米填料粒子与橡胶基体间的界面作用,提高纳米填料粒子与非极性聚合物之间的相容性,改善纳米填料粒子在聚合物中的分散效果,提高复合材料的物理性能。与低分子偶联剂相比,聚合物型相容剂的分子上带有能与共混体系中某种高分子基体发生反应的活性官能团,分子链易与橡胶基体分子链产生柔性缠结,并能在高分子混合物制备条件下发生有效反应,反应活性高、用量小、效果好、效率

高、成本低、挥发性小。

到目前为止,研究最多的聚合物型相容剂是各种马来酸酐(MAH)接枝的聚合物。因为MAH是极性单体,分子链上的羧基作为相容剂的反应基团,能与填料表面的羟基、氨基等多种官能团反应。

Sahakaro Kannika 等^[30]在熔化状态下制备MAH接枝NR(NR-g-MAH)并应用于白炭黑填充NR复合体系。结果表明:随着马来酸酐接枝量的增大,胶料的门尼粘度增大;接枝有适量MAH的NR-g-MAH能够急剧减小填料与填料之间的相互作用,改善白炭黑的分散效果,增强NR硫化胶的物理性能。

S. H. Lee 等^[31]研究了纳米白炭黑对聚丙烯(PP)/聚烯烃弹性体(POE)复合材料性能的影响。首先将白炭黑加入到MAH接枝的PP(PP-g-MAH)中,由于PP-g-MAH与PP和POE均有很好的相容性,白炭黑可以在POE和PP基体中均匀分散。PP-g-MAH的加入改善了填料在复合材料中的分散效果,提高了复合材料的抗冲击性能、抗弯曲性能和杨氏模量。

3.3 分散剂

在橡胶中加入一定量的分散剂能帮助分散和改善加工性能。分散剂中所含的常见组分为脂肪酸、脂肪酸酯及不饱和脂肪酸锌皂、蔬菜油^[32]、脂肪酸二胺盐类表面活性剂、烃类树脂。这些物质有一些共同的特点:自身不容易凝聚,容易与一些极性或非极性物质产生一定的物理吸附作用。在橡胶中可湿润填料,分离填料聚集体,从而减小填料粒子间的相互作用,降低胶料粘度,提高流动性^[32]。但分散剂用量过大,则会降低胶料的拉伸强度和硬度、提高拉断伸长率,这是由于过多的分散剂削弱了橡胶与填料之间以及橡胶分子之间的相互作用^[33]。

Y. D. Lei 等^[34]研究采用1-甲基咪唑啉季铵盐山梨酸酯(MimS)离子液体改善橡胶/白炭黑复合材料的性能。结果表明,MimS与白炭黑之间的氢键可以抑制Payne效应,减小胶料的门尼粘度,MimS增强了白炭黑和橡胶界面之间的相互作用,使白炭黑在橡胶基体中分散均匀,从而改善了橡胶的物理性能。

B. C. Guo 等^[35]用山梨酸(SA)直接与SBR和白炭黑混合,发现SA分散在白炭黑与橡胶基体之间,使白炭黑与SBR的界面发生粘合,提高了白炭黑在SBR中的分散效果,增强了SBR的物理性能。

商品化的烃类树脂作为橡胶工业的均匀剂,也常用作炭黑分散剂,具有增塑、增粘和润滑功能,可改善炭黑的分散性,提高混炼胶的加工性能和混炼效率。Park Gayoung 等^[36]在EPDM/SBR共混体系中,用AAHR(一种脂肪族和芳香族碳氢化合物的混合物)增强EPDM与SBR的相容性,改善炭黑分散,提高硫化胶的拉伸强度和耐疲劳性能。贺春江等^[37]研究发现在NR胶料中加入炭黑分散剂(主要成分是碳氢化合物及表面活性剂的混合物),可以延长胶料的焦烧时间,提高硫化胶的定伸应力和拉伸强度,减小压缩永久变形。

聚乙二醇(PEG)是一种非离子表面活性剂,常用作白炭黑的活性剂和分散剂。PEG能与白炭黑表面的羟基发生反应,使得白炭黑表面的羟基数量显著减小,白炭黑酸性减弱,从而促进白炭黑的分散。郭海军等^[38]研究了PEG-6000和TESPT对白炭黑填充NBR胶料性能的影响。结果表明,PEG-6000和TESPT均使白炭黑表面的羟基数量减小,从而使NBR混炼胶的硫化速度提高,白炭黑团聚现象减少。

4 混合方法

填料加入橡胶中的混合方法分为固相法和液相法。固相法通过炼胶设备将填料加入到橡胶中,适应范围广,但能耗大。液相法是将填料预先均匀混入胶乳中,使胶乳凝聚成膜,形成均匀的填料-橡胶预分散体的方法。

4.1 固相法

固相法包括机械混炼法、直接加入法和原位改性法等。

方胜阳等^[39]用甲基丙烯酸锌原位聚合改性纳米氮化硅,制备了氮化硅/EPDM复合材料,发现改性纳米氮化硅在一定程度上提高了EPDM的撕裂强度、拉断伸长率和拉伸强度,邵尔A型硬度也小幅上升。马丕明等^[40]用甲基丙烯酸

(MAA)原位改性纳米碳酸钙补强 SBR。研究表明,MAA 含有双官能团,具有碳-碳双键的一端可以参与 DCP 引发 SBR 的交联反应,从而接枝到橡胶分子链上,具有羧基的一端则与纳米碳酸钙颗粒表面的二价钙离子以离子键结合,纳米碳酸钙与 SBR 基体之间因此产生强相互作用,从而使 MAA 原位改性纳米碳酸钙补强 SBR 硫化胶的物理性能大幅提高。

孙玉海等^[41]研究了固相法制备的 NR/MMT 纳米复合材料的结构与性能的关系。发现 MMT 在 NR 中可以实现纳米级分散,固相改性 MMT 不但具有明显的补强效果,大幅度提高了 NR 的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和硬度,而且能够促进 NR 的硫化,同时还可以明显改善 NR 的耐热氧老化性能。

4.2 液相法

液相法包括胶乳共沉法、溶胶-凝胶法和溶液法等。

液相法操作比较复杂,如沉淀法反应过程中要控制物料的比例、流量及反应的压力、温度、时间,还要经过过滤、洗涤和干燥等后处理,优点是填料分散较好,能耗较低。

张洪林等^[42]用胶乳共沉法制备了一种 SBR/OMMT 插层型纳米复合材料,并研究了其性能。结果表明,与填充炭黑的 SBR 胶料相比,乳液共沉胶的拉断伸长率和压缩永久变形有所增大,耐磨耗性能大幅提高,拉伸强度、撕裂强度、硬度和回弹值等基本相当。

谷正等^[43]采用溶液法制得了 BR/OMMT 纳米复合材料,并研究了复合材料的应力-应变行为和耐油性能。结果表明:OMMT 的层间距增大,制得了插层型纳米复合材料;在较高的应变下,BR/OMMT 纳米复合材料的拉断伸长率和拉伸强度随 OMMT 用量的增大而增大;当 OMMT 用量小于 9 份时,BR/OMMT 纳米复合材料的耐油性能随 OMMT 用量的增大而有所提高。

张玉德等^[44]用乳液共混法制备了 SBR/高岭土纳米复合材料,研究了填料的分散性能、复合材料的物理性能和热稳定性能。结果表明,高岭土在橡胶基体中具有良好的分散性,随着纳米高岭土用量的增大,复合材料的拉伸强度先增大后减

小,当纳米高岭土用量为 40 份时,复合材料的综合性能最好。

相对于传统的机械混炼法而言,溶胶-凝胶法原位生成白炭黑补强橡胶很好地解决了粒子在橡胶基体中的分散问题。目前,这方面的研究主要是通过四乙氧基硅烷(TEOS)溶胶-凝胶法原位生成白炭黑补强橡胶。与传统的机械混炼法相比,溶胶-凝胶法操作简单,可以在室温下进行,并且由于橡胶网络是在白炭黑存在的情况下形成的,因此白炭黑在橡胶基体中分散性很好,解决了传统的机械混炼法胶料中白炭黑粒子间易相互聚集的问题^[45]。

5 结语

在橡胶配合剂中,用量较大的纳米填料如炭黑和白炭黑等的粒径小、比表面积大、表面能高、粒子间容易发生团聚,难以在橡胶中均匀分散,对橡胶的物理性能和使用寿命均有较大影响。为了提高纳米填料对橡胶的补强效果,需要重视纳米填料在橡胶中的分散性研究。多功能聚合物型填料分散剂具有使用方便、适应范围广的优点,具有广阔的应用前景,有待进一步研究开发。

参考文献:

- [1] Wang L, Zhao S H, Li A, et al. Study on the Structure and Properties of SSBR with Large-volume Functional Groups at the End of Chains[J]. Polymer, 2010, 51(9): 2084-2090.
- [2] Jacobi M M, Braum M V, Rocha T L, et al. Lightly Epoxidized Polybutadiene with Efficient Interaction to Precipitated Silica[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2007, 60(9): 460-466.
- [3] Verge Pierre, Peeterbroeck Sophie, Bonnaud Leila, et al. Investigation on the Dispersion of Carbon Nanotubes in Nitrile Butadiene Rubber: Role of Polymer-to-Filler Grafting Reaction[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(10): 1453-1459.
- [4] Liang Y R, Cao W L, Zhang X B, et al. Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Different Polarities of Nitrile-Butadiene Rubber with Clay[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(5): 3087-3094.
- [5] 张海, 麦均洪, 贺德化, 等. 密炼机中橡胶混炼的流变理论及应用[J]. 橡胶工业, 2001, 48(5): 293-299.
- [6] Chen F L, Cen L, Lei C H. Study of the Milling Behavior of Chloroprene Rubber Blends with Ethylene-Propylene-Diene

- Monomer Rubber, Polybutadiene Rubber and Natural Rubber [J]. *Polymer Composites*, 2007, 28(5): 667-673.
- [7] Du A H, Liu Y P, Huang B C, et al. Effects of Chlorinated Trans-1,4-polyisoprene on Cure, Morphology, and Mechanical Properties of Neoprene Blends and Their Vulcanizates [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2010, 49(3): 479-486.
- [8] 岑兰, 周彦豪, 陈福林. 炭黑改性及其在橡胶中的应用[J]. *特种橡胶制品*, 2007, 28(4): 7-10.
- [9] Han J J, He X L, Guo W H, et al. Effects of Filler-Rubber Interaction on Dynamic Mechanical Properties and Reinforcement of NR Vulcanizates[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2007, 36(4): 149-154.
- [10] 关兵峰, 陈兵勇, 马国富, 等. 蓖麻油酸改性炭黑对 NR 性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2010, 57(2): 90-92.
- [11] 刘晓亮, 姜延达, 郭宝春, 等. 离子液体改性炭黑增强丁腈橡胶的研究[J]. *弹性体*, 2009, 19(5): 1-5.
- [12] Shakeri Alireza, Karrabi Mohammad. Effects of Surface Treatment of Carbon Black by Polymerization Compounding on Rheological Behaviour of Carbon Black Composites [J]. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 2006, 15(1): 47-54.
- [13] Putman Matthew C, Putman John B. The Effect of Silica Dispersion on Physical Properties[J]. *Rubber World*, 2006, 233(6): 39-44.
- [14] Jarnthong Methakarn, Peng Zheng, Nakason Charoen, et al. Surface Modification of Silica Nanoparticles for Reinforcement of Epoxidized Natural Rubber [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 93-94: 370-376.
- [15] Liu J W, Wu C F, Zhang P, et al. Effects of Cyclohexylamine Modified Silica on the Mechanical Properties of Filled Natural Rubber[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2008, 47(4): 689-700.
- [16] Ansarifar A, Wang L, Ellis R J, et al. Novel Technique for Crosslinking and Reinforcing High-cis Polybutadiene Rubber Using a Silanized Silica Nanofiller[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(2): 1135-1145.
- [17] Ansarifar A, Wang L, Ellis R J, et al. Enhancing the Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber by Optimizing the Chemical Bonding Between Silanized Silica Nanofiller and the Rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(2): 322-332.
- [18] Choi Sung-seen. Influence of Polymer-Filler Interactions on Retraction Behaviors of Natural Rubber Vulcanizates Reinforced with Silica and Carbon Black [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(3): 691-696.
- [19] Jeong Dong Shin, Hong Chang Kook, Lim Gyun Taek, et al. Networked Silica with Exceptional Reinforcing Performance for SBR Compounds; Interconnected by Methylene Diphenyl Diisocyanate[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2009, 41(4): 353-368.
- [20] 孙凌云, 杜广华, 宗成中. 纳米碳酸钙对 SBR 胶料性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2007, 54(5): 289-291.
- [21] 李琦, 古菊, 罗远芳, 等. 固相法改性纳米碳酸钙对丁苯橡胶的补强作用[J]. *特种橡胶制品*, 2006, 27(6): 1-4.
- [22] 谷正, 宋国君, 王宝金, 等. 顺丁橡胶/天然橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. *特种橡胶制品*, 2008, 29(2): 13-15.
- [23] 刘庆丰. 凹凸棒石粘土的改性及其在天然橡胶中的应用[J]. *弹性体*, 2008, 18(1): 31-34.
- [24] Guo B C, Liu X L, Zhou W Y, et al. Adsorption of Ionic Liquid onto Halloysite Nanotubes; Mechanism and Reinforcement of the Modified Clay to Rubber[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2010, 49(5): 1029-1043.
- [25] Noel Osca, Meli Gilles, Thakkar Hemant. Talc as a Dispersion Aid for Reinforcing Fillers in Rubber [J]. *Rubber World*, 2008, 237(6): 35-39.
- [26] Rattanasom N, Prasertsri S. Relationship among Mechanical Properties, Heat Ageing Resistance, Cut Growth Behaviour and Morphology in Natural Rubber; Partial Replacement of Clay with Various Types of Carbon Black at Similar Hardness Level[J]. *Polymer Testing*, 2009, 28(3): 270-276.
- [27] 杨军, 吴友平, 徐春燕, 等. 白炭黑补强 ESRB 混炼胶中网络结构的研究[J]. *橡胶工业*, 2006, 53(10): 586-590.
- [28] 彭华龙, 刘岚, 罗远芳, 等. 含硫硅烷偶联剂对白炭黑填充天然橡胶填料网络结构及流变行为的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2009, 32(3): 227-231.
- [29] 方嘉, 颜和祥, 孙康, 等. 偶联剂 NXT 对白炭黑补强 NR 性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2005, 52(1): 9-13.
- [30] Sahakaro Kannika, Beraheng Sumsuriya. Reinforcement of Maleated Natural Rubber by Precipitated Silica [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(6): 3839-3848.
- [31] Lee S H, Kontopoulou M, Park C B. Effect of Nanosilica on the Co-continuous Morphology of Polypropylene/Polyolefin Elastomer Blends[J]. *Polymer*, 2010, 51(5): 1147-1155.
- [32] Sirisinha C, Prayoonchatphan N. A Study of Carbon Black Distribution and Properties in BR/NBR Blends; Roles of Commercial Homogenizer and Slipping Agent [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2001, 40(4): 577-592.
- [33] 陈福林, 王志远, 岑兰, 等. 加工助剂对炭黑填充丁腈橡胶性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2007, 30(4): 280-285.
- [34] Lei Y D, Tang Z H, Guo B C, et al. SBR/Silica Composites Modified by a Polymerizable Protic Ionic Liquid[J]. *Polymer Journal*, 2010, 42(7): 555-561.
- [35] Guo B C, Chen F, Lei Y D, et al. Significantly Improved Performance of Rubber/Silica Composites by Addition of Sorbic

- Acid[J]. Polymer Journal, 2010, 42(4): 319-326.
- [36] Park Gayoung, Kim Yun Hee, Kim Dong Soo, et al. Morphology and Vulcanizate Properties of Ethylene-Propylene-Diene Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blends [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(5): 3720-3722.
- [37] 贺春江, 刘凤山, 党佳, 等. 炭黑分散剂对 NR 胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2007, 54(5): 287-288.
- [38] 郭海军, 陈福林. 改性剂对白炭黑填充 NBR 胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2008, 55(12): 740-742.
- [39] 方胜阳, 李方山, 章于川, 等. 纳米氯化硅/三元乙丙橡胶复合材料的制备与性能[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(1): 60-63.
- [40] 马丕明, 陈莺飞, 周亚斌, 等. MAA 甲基丙烯酸原位改性纳米碳酸钙增强丁苯橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(6): 458-462.
- [41] 孙玉海, 傅伟文, 刘岚, 等. 天然橡胶/固相改性蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 246-249.
- [42] 张洪林, 宋国君, 谷正, 等. 乳液共沉法丁苯橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料在轮胎胎面中的应用[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(4): 275-280.
- [43] 谷正, 宋国君, 李培耀, 等. 顺丁橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(5): 362-364.
- [44] 张玉德, 刘钦甫, 陆银平. 丁苯橡胶/高岭土纳米复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(4): 269-272.
- [45] 尹常杰, 张秋禹, 张和鹏, 等. 二氧化硅增强双烯类非极性橡胶的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(3): 251-256.

收稿日期: 2011-10-19

摩擦型高阻尼橡胶减震支座

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由上海路博橡胶减振器技术有限公司申请的专利(公开号 CN 101775843A, 公开日期 2010-07-14)“摩擦型高阻尼橡胶减震支座”, 涉及一种用于土木工程结构的减震支座, 其球形支座主体包括上支座板、下支座板、中间球面板、高阻尼橡胶环、中间体和耗能摩擦副。中间球面板位于上支座板和下支座板之间, 高阻尼橡胶环位于下支座板内侧, 中间体位于中间球面板与下支座板之间; 中间体的上表面与中间球面板的下表面配套, 中间体的下表面与下支座板的上表面之间设有耗能摩擦副。该摩擦型高阻尼橡胶减震支座综合了摩擦耗能和高阻尼橡胶耗能的优点, 减震效果明显。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种阻燃弹性支撑橡胶制品的胶料配方

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由铁岭华晨橡塑制品有限公司申请的专利(公开号 CN 101787149A, 公开日期 2010-07-28)“一种阻燃弹性支撑橡胶制品的胶料配方”, 涉及的阻燃弹性支撑橡胶制品胶料配方为: 氯丁橡胶(21 型-322) 25~35, 天然橡胶 65~75, 半补强炭黑 10~20, 氧化锌 7~9, 轻质氧化镁

4~6, 三氧化二锑 15~25, 氢氧化铝 50~60, 防老剂 4010 0.8~1.2, 促进剂 CZ 1.3~1.7, 促进剂 NA-22 0.4~0.6, 硫黄 0.6~1。该阻燃弹性支撑橡胶制品物理化学性能较好, 氧指数较高, 烟气指数较低, 在铺设公共场所、客运列车、地铁、公交车等地板时可用作地板骨架与地板之间的橡胶弹性支撑制品。

(本刊编辑部 赵 敏)

具有耐辐照性能的缩合型室温硫化硅橡胶及其制备方法

中图分类号: TQ333.93; TQ336.8 文献标志码: D

由山东大学申请的专利(公开号 CN 101768362A, 公开日期 2010-07-07)“具有耐辐照性能的缩合型室温硫化硅橡胶及其制备方法”, 涉及具有耐辐照性能的缩合型室温硫化硅橡胶配方为: α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷 100, 气相法白炭黑 10~60, 抗辐照剂 5~60, 交联剂 2~7, 催化剂 0.5~2.5。该缩合型室温硫化硅橡胶环境适应性强, 可用于生产包括橡胶衬垫、密封零件、减震缓冲件、隔套、膜片等各种具有耐辐照性能的橡胶制品, 广泛应用于航空航天、核工业、电子通讯、化工、医学和船舶等领域高能辐射环境中。

(本刊编辑部 赵 敏)