

天然橡胶湿法混炼的研究进展

王洪振, 沈 梅, 王胜强, 辛振祥*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 根据补强填充体系种类, 分别介绍炭黑、白炭黑和石墨烯等与天然橡胶的湿法混炼工艺技术, 并对天然橡胶湿法混炼所面临的问题及发展趋势进行了分析和展望。湿法混炼研究包括不同补强填充体系水乳液的配制方式和配方优化及湿法混炼胶的后处理工艺。今后应对湿法混炼多组分复杂反应的特征和混炼胶结构与性能的关系开展深入研究, 并加强自动化与连续化生产工艺的研发。

关键词: 天然橡胶; 胶乳; 湿法混炼; 炭黑; 白炭黑; 石墨烯

中图分类号: TQ331.2; TQ330.6⁺3 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2016)12-0759-05

混炼是橡胶胶料加工生产过程的第一步也是最为关键的工序, 它的任务是将配方中的生胶与各种原材料混合均匀, 制成符合要求的混炼胶, 混炼工艺影响橡胶的加工性能, 而混炼胶性能直接影响产品的使用性能。湿法混炼技术概念由美国卡博特公司2001年提出, 是一种将胶乳状态的橡胶(天然胶乳或合成胶乳)和预先分散好的补强填料液体分散体系混合使补强填料粒子分散于胶乳体系中, 形成均匀的液态体系后, 絮凝共沉形成橡胶/填料复合材料的工艺过程。

与传统以固体橡胶和粉状填料为原料采用开炼机或密炼机机械混合法生产混炼胶不同, 湿法生产混炼胶可克服干法固有的一些缺点。湿法混炼的整个过程都是在液态条件下进行。首先, 它可以克服干法混炼工艺中大量粉状填料飞扬的污染问题, 使混炼工艺工作环境得到改善。其次, 减少混炼工序的能耗, 节能减排。最后, 也是最关键的一点, 采用湿法混炼工艺制备的混炼胶性能优异, 特别是以白炭黑为原料的湿法混炼工艺是生产绿色轮胎的关键, 该工艺制造的轮胎具有较低的滚动阻力, 使汽车燃料消耗和二氧化碳排放量也大幅下降。因此, 湿法混炼必将有广阔的发展前景。

基金项目: 绿色轮胎与橡胶协同创新中心开放课题(2014GTR0009)

作者简介: 王洪振(1988—), 男, 青岛科技大学讲师, 博士, 主要从事天然橡胶湿法混炼、再生橡胶的研究工作。

*通信联系人

1 炭黑与橡胶的湿法混炼

炭黑是使用最早也是应用最广泛的橡胶补强填充材料, 其湿法混炼工艺起步也较早, 但多以专利形式出现。佩兰·瓦达纳罗^[1]将炭黑和白炭黑等原料与稀酸溶液混合, 直至原料颗粒完全被酸溶液包覆, 然后加入胶乳或浓缩胶乳中, 通过该方法实现了炭黑、白炭黑等原料颗粒与胶乳体系凝固制备湿法混炼胶。但是该工艺仅酸化过程中原料就难以均匀地分散在酸中, 同时, 加入到胶乳中的化工原料多, 只要稍微用力搅拌, 就会凝固, 化工原料未充分均匀分散于胶乳中。其次, 酸溶液的pH值范围较小(3.5~5.0), 难以操作。

普利司通公司^[2]采用改进的方法制备炭黑天然胶乳湿法混炼胶, 所用炭黑的十六烷基三甲溴化铵吸附比表面积较大, 为120~160 m²·g⁻¹, 既保证了胶料作为轮胎材料的耐磨性, 又不会生热过高; 采用碱性蛋白酶分解胶乳中的酰胺键, 减轻由于酰胺基的氢结合性导致分子间相互缠绕, 能够改善胶料的加工性能; 同时采用高剪切混合器、高压均化器、胶体磨等分散炭黑浆料, 使胶料成分更均匀。在该公司的另一专利^[3]中提供了橡胶湿法母炼胶的制造方法, 可使炭黑的分散性得到改善, 从而提高橡胶的强度和耐磨性等。

郭舜华等^[4]为了克服炭黑等填料在水介质中易沉降的缺点, 在炭黑填料的水分散相中加入分散剂、防沉降剂和稳定剂等, 并把配合好的填料混合物在转速为60 r·min⁻¹的条件下研磨48~72 h,

然后在90~95℃下预处理4 h得到分散体,与浓缩胶乳混合均匀后,加入微生物蛋白酶与醋酸凝固,再经洗涤和干燥等工序制得湿法混炼胶。由于填料在橡胶中分散均匀性好,从而有效提高了湿法混炼胶的综合性能。

美国卡博特公司^[5]于2001年公布了一种连续液相混炼工艺生产天然橡胶(NR)与炭黑填料母炼胶的专利技术,即将粒状炭黑填料水浆在高压下形成射流加入到与胶乳混合的凝聚反应器中,该方法可以将弹性体胶乳流与炭黑填料水浆足够强有力地混合,在出料端之前使炭黑粒状填料与弹性体基本完全凝聚。该过程的混合和机械凝聚在0.1 s内完成,脱水、干燥的平均温度为125℃,干燥后制备的湿法混炼胶称为CEC材料。采用这种方法可以大大提高炭黑分散等级,显著提高硫化胶性能,包括减小滞后损失、改善抗切割性能和耐屈挠疲劳性能及耐磨性能(增大填充量)。

怡维怡橡胶研究院有限公司在炭黑的湿法混炼方面也开展了大量研究开发工作^[6-9],并根据湿法混炼过程中反应特性对湿法混炼装置进行了设计改进,取得了一系列成果。首先,使炭黑、白炭黑等填料在水介质中的分散得到了改善;其次,使炭黑-弹性体复合材料脱水操作连续化成为可能,可以更容易地实现高炭黑填充的湿法混炼胶脱水处理;最后,实现了炭黑生产与湿法混炼工艺相结合的一体化生产,充分利用在传统炭黑生产中产生的二氧化碳和热量(利用二氧化碳絮凝沉降湿法混炼胶,利用产生的热量干燥湿法混炼胶),不但优化了工艺流程、简化了生产设备,同时实现了低碳、低污染排放,达到循环利用资源的目的。青岛科技大学以废轮胎热解炭黑为原料,将其改性后与天然胶乳混合制备湿法混炼胶,由于热解炭黑性质有别于普通炭黑,使其湿法混炼胶呈现特殊的性质。

2 白炭黑与橡胶的湿法混炼

白炭黑是一种轻质超细非晶固体材料,具有密度小、比表面积大、分散性好等特点^[10-11],常作为补强填充剂被应用在橡胶和塑料工业中,采用白炭黑补强制造的轮胎具有炭黑补强所不能比拟的优点,胶料滞后损失低、滚动阻力小,且其抗湿滑

能力强,提高了车辆驾驶安全性。白炭黑补强橡胶轮胎因具有环保性而被冠以绿色轮胎的称号。1974年德国大陆公司首先将白炭黑用于轮胎胎面胶中,1992年法国米其林公司将大量白炭黑用于轿车轮胎胎面,制造了第1代节能环保轮胎,其滚动阻力比普通子午线轮胎下降20%左右,节油4%~6%。从此,绿色轮胎成为子午线轮胎的发展方向^[12]。

在实际应用中,由于白炭黑表面存在大量硅羟基基团,使其与橡胶基体的相互作用较弱^[13]。与橡胶的相容性差使白炭黑在橡胶中难以分散,从而导致胶料的物理性能较差,且白炭黑为细粉状,加料过程中存在飞扬现象,污染环境。湿法混炼将白炭黑或其前驱体在水中分散,并在液态条件下与胶乳体系充分混合,从而实现填料在橡胶烃中的充分分散。与传统干法混炼相比,湿法混炼具有能耗低、污染小、混炼效果好等优势。该技术成功解决了白炭黑与橡胶混炼的技术难题,可以制备绿色轮胎。

采用白炭黑制备绿色轮胎的技术在国外严格保密,国内也以专利形式报道。株洲安宝麟锋新材料有限公司开发的湿法混炼NR胶料的制备方法已率先获得了国家发明专利^[14],产品分别在华南橡胶轮胎有限公司和赛轮金宇集团股份有限公司试制轮胎,并于2013年通过了中国石油和化学工业联合会组织的技术成果鉴定。2015年11月9日,万吨级白炭黑/NR湿法混炼连续化生产线项目在云南西双版纳通过中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定,该项目在国际上率先实现了万吨级白炭黑/NR湿法混炼连续化生产。这一拥有完整自主知识产权的成果整体达到国际先进水平。杭州中策橡胶有限公司^[15-18]在海南NR生产基地试制了添加白炭黑的湿法混炼胶,并用于公司轮胎生产,混炼胶日产量为1~5 t,可以生产100~300条全钢子午线轮胎,产品性能与传统工艺相比有显著提高,可节油3%~4%;生热下降近10%,耐久和高速性能也明显提高。其他一些企业也开展了大量研究开发工作,在材料、工艺设备和建立自身产业链方面进行了规划。鉴于湿法混炼在生产绿色轮胎方面所发挥的巨大作用,2014年5月,由中国化工学会化工新材料专业委员会和国

家轮胎工程技术研究中心联合在云南西双版纳召开了湿法混炼共沉橡胶新材料技术与推广论坛,通过广泛的交流,为湿法混炼提供了方向,为我国橡胶工业节能降耗和绿色轮胎产业的发展提供了有力的支撑。

随着工业化广泛应用,白炭黑湿法混炼工艺的理论研究也取得了一些进展。白炭黑与NR湿法混炼胶的制备按照白炭黑原料的来源、状态及操作方式不同可以分为3种类型:乳液共沉法、乳液共凝法、溶胶-凝胶法。

乳液共沉法是使用最广泛的白炭黑与NR湿法混炼胶制备方式,该工艺中白炭黑在分散剂、防沉剂和偶联剂等作用下在水介质中均匀分散为稳定体系,在机械力的作用下与胶乳混合,混合均匀后,加入絮凝剂将复合体系沉降为白炭黑/NR湿法混炼胶。该工艺简单易行,已被很多轮胎企业采用。何映平等^[19]采用十二烷基硫酸钠(SDS)溶液处理纳米白炭黑,制备稳定分散体添加到天然胶乳中,所得改性胶乳的胶体性质稳定,且贮存性能好。纳米白炭黑用量在3~4份时可改善天然胶乳的胶体性能及硫化胶膜的力学性能。钟学林等^[20]采用乳液共沉法研究了纳米白炭黑/胶清橡胶复合材料的力学性能,发现硅烷偶联剂TESPT用量为7.5~10份、搅拌时间为30 min、纳米白炭黑用量为20~30份,可制备力学性能较好的纳米白炭黑/NR复合材料。乳液共沉法纳米白炭黑/胶清橡胶复合材料的力学性能优于机械共混法复合材料。陈伟坚等^[21]采用乳液共沉法研究了纳米白炭黑/NR复合材料的制备工艺及其力学性能。结果表明,硅烷偶联剂TESPT用量为10份、搅拌时间为60 min、天然胶乳质量分数为0.20、纳米白炭黑用量为20~30份,可制备力学性能较好的纳米白炭黑/NR复合材料。李俊娟等^[22]首先采用硅烷偶联剂Si69对白炭黑进行表面改性,然后将白炭黑制成水分散体添加到天然胶乳或合成胶乳中,再进行共沉和烘干,制得共沉橡胶新材料。试验表明,白炭黑改性条件为65℃×100 min、改性白炭黑用量为30~50份、混合时间为30 min时,所制得的共沉胶性能最佳。

与乳液共沉法不同,乳液共凝法制备白炭黑/NR复合材料的白炭黑原料是原位反应生成且在乳

液状态下不经干燥直接使用,例如前驱体水玻璃在酸、成核剂、分散剂、表面活性剂和偶联剂作用下制备成白炭黑乳液,不经干燥直接加入天然胶乳中,两者充分混合后,絮凝制备白炭黑/NR复合材料。

赵治国等^[23]在天然胶乳与硫酸钠水溶液的混合体系中滴加盐酸,原位反应生成白炭黑粒子,并与NR同时发生凝聚共沉,获得了白炭黑/NR透明复合材料。用原位反应法制备的白炭黑/NR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率随白炭黑用量增大而出现峰值,用量为25份时达到最高水平;300%定伸应力、撕裂强度、拉伸永久变形和邵尔A型硬度随白炭黑用量增大而提高;白炭黑粒子在NR基体中分散均匀,界面结合紧密。白炭黑的平均粒径随硫酸钠用量提高而增大。溶胀试验表明:白炭黑/NR具有凝胶结构;白炭黑用量不小于25份时,白炭黑/NR硫化胶表现出一定的光学透明性,当波长为600~800 nm时,透光率可达50%~72%,用量不大于18份时硫化胶无透明性。赵同建等^[24]考察了硫酸钠与盐酸在助剂作用下生成的纳米白炭黑乳液与天然胶乳共混共凝制备的纳米白炭黑/NR复合材料。通过改变工艺条件,控制乳液中纳米粒子的大小和分布,利用正交试验法得到最适宜的条件。采用该工艺制备的纳米白炭黑/NR复合材料的拉伸强度达到29.04 MPa,撕裂强度达到57 kN·m⁻¹,性能得到较大的提高。

溶胶-凝胶法通常包括两个步骤:一是将前驱体,如四乙氧基硅烷(TEOS)等引入橡胶基体中;二是通过水解和缩合反应直接生成均匀分散的纳米尺度的白炭黑粒子,从而实现对橡胶的纳米级增强。溶胶-凝胶技术的优点在于既解决了传统方法中白炭黑难分散和延迟硫化的问题,又可以对白炭黑的粒径及其分布和白炭黑与橡胶间的界面作用进行控制和人工设计,充分发挥白炭黑的补强作用^[25]。魏福庆等^[26]研究了溶胶-凝胶法制备的纳米白炭黑填充NR硫化胶的硫化特性和物理性能,并与未改性纳米白炭黑和偶联剂KH-570改性纳米白炭黑的补强效果进行了比较。试验结果表明,溶胶-凝胶法制备的超微细白炭黑对NR硫化胶的补强效果较明显,制得的NR硫化胶的综合力学性能较好,溶胶-凝胶法制备的超微细白炭黑填

充NR的最佳用量为2份。陈海燕^[27]采用溶胶-凝胶技术以硅酸钠为原料制得活性硅醇的四氢呋喃溶液,再与NR及少量偶联剂混合,原位生成白炭黑补强NR,为弹性体杂化材料的制备提供了一种更具实用价值的新方法。林艳芬^[28]采用原位生成-湿炼法制备白炭黑/NR纳米复合材料,即用NR胶乳与白炭黑的前驱体硅溶胶混合,利用硅溶胶受热生成白炭黑凝胶的性质,对湿炼体系加热,使硅溶胶在天然胶乳中原位生成纳米白炭黑粒子,然后凝聚共沉。在白炭黑用量和胶料配方相同的条件下,硫化胶的综合性能以原位生成-湿炼法最好,乳液共沉法次之,干炼法最差。段先健等^[29]研究认为,溶胶-凝胶法原位生成白炭黑纳米粒子补强橡胶的技术解决了传统方法中白炭黑难分散和延迟硫化的问题,可对原位白炭黑的粒径及其分布和白炭黑与橡胶间的界面作用进行人工设计,为弹性体的高效和特性增强提供了一条很好的技术思路。

3 石墨烯与橡胶的湿法混炼

石墨烯与橡胶的湿法混炼主要是将石墨烯或氧化石墨烯的水分散体系与胶乳混合,经破乳絮凝干燥得到石墨烯/橡胶复合材料。在液态条件下实现橡胶与石墨烯的复合,可以改善橡胶分子与石墨烯的结合性。同时,混炼不需要使用有机溶剂,可以减少对环境的危害,实现绿色生产。

J. R. Potts等^[30]采用机械共混法和乳液共沉法制备了石墨烯/NR复合材料,对两种方法制备的复合材料进行了物理性能对比。结果表明,乳液共沉法制备的复合材料中石墨烯形成网络结构,使石墨烯之间及石墨烯与橡胶之间的相互作用较强,提高了复合材料的导电性和导热性。而机械共混法制备的复合材料不能形成较强的网络结构,性能相对较差。B. Dong等^[31]通过胶乳混合-静态热压和硫化方法得到了石墨烯/NR导电复合材料,其导电逾渗阈值降低,水蒸气阻隔性和机械性能都有一定提升。研究表明,在热压硫化过程中,石墨烯排列在橡胶颗粒周围形成隔离网络,而两辊开炼机混炼的石墨烯/NR复合材料中,石墨烯的隔离网络被破坏,得到的是石墨烯均匀分散的NR复合材料。

4 其他填料与橡胶的湿法混炼

高岭土、碳酸钙等填料与NR的湿法混炼也取得了较大进展。钟学林等^[32]研究了乳液共沉法制备纳米碳酸钙/胶清橡胶复合材料的工艺和材料性能。结果表明,乳液共沉法制备的复合材料的物理性能优于机械直接共混法制备的复合材料。王炼石等^[33]采用纳米碳酸钙加入到浓缩天然胶乳中,制备超细碳酸钙填充粉末NR,有效改善了纳米碳酸钙/NR的分散性和物理性能。王江^[34]以氧化钙和天然胶乳为原料,先制备纳米碳酸钙乳液,然后再与天然胶乳混合共凝制备纳米碳酸钙/NR复合材料,大大提高了纳米碳酸钙的分散性和复合材料的物理性能。吴明生等^[35]采用高压均质机制备纳米碳酸钙分散体,用乳液压力共附聚法制备纳米碳酸钙/NR复合材料。研究结果表明:经高压均质机处理的纳米碳酸钙分散体粒径小,分布窄,分散性好,沉降量小,贮存稳定;高压处理后纳米碳酸钙粒子与天然胶乳粒子发生了共附聚,纳米碳酸钙粒子分散良好,混合乳液胶膜物理性能明显提高;制备的复合材料门尼粘度高,低应变下弹性模量高,损耗因子小,纳米碳酸钙粒子与NR之间相互作用强。陈巧等^[36]研究了凝聚共沉法制备稀土掺杂高岭土/NR复合材料的性能,并与粉体高岭土/块状NR机械混炼硫化胶进行对比。结果表明:稀土掺杂高岭土在NR基体中具有良好的分散性,二者界面结合牢固;硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度有较大提高;与镧和钕的化合物相比,镨化合物对高岭土的掺杂改性效果更明显。

5 展望

湿法混炼研发工作已取得了一系列成就。首先,研究了不同补强填充体系水乳液的配制方式,优化了湿法混炼的配方;第二,研究了湿法混炼胶后处理工艺;第三,国内多家轮胎企业设计了湿法混炼工艺自动化生产线,并批量试制了轮胎产品,取得了良好效果,为绿色轮胎生产打下了基础。

但是,湿法混炼工艺涉及多种组分的复杂反应,人们对其多组分复杂反应的特征认识不够深入,混炼胶的结构与性能的关系不明确;生产的绿色轮胎虽然达到了低能耗的效果,但是在耐磨性和抗湿滑性等方面无法与炭黑补强轮胎比拟。因

此湿法混炼工艺研发仍然任重道远。

综上所述,湿法混炼橡胶复合材料研究需要在以下几方面进一步努力。

(1) 应明确多种组分的复杂反应特征及各组分的相互影响关系。

(2) 白炭黑/NR湿法混炼胶的硬度较高,加工困难,磨耗性能不如炭黑补强胶料,研究白炭黑/炭黑并用工艺有望解决该问题。

(3) 开展具有特殊结构的功能性填料在NR湿法混炼胶中的应用研究。

(4) 加强湿法混炼自动化与连续化生产工艺的研发。

参考文献:

- [1] 佩兰·瓦达纳罗. 湿法天然胶复合物及其制备方法[P]. 中国:CN 02148897. 5, 2003-08-04.
- [2] 山田浩, 中山敦, 蒲田智裕. 天然橡胶母炼胶的制造方法、天然橡胶母炼胶、橡胶组合物、轮胎[P]. 中国:CN 101883812A, 2010-11-10.
- [3] 中山敦, 泉池正明, 西浦史晃. 橡胶湿法母炼胶的制造方法、橡胶组合物及轮胎[P]. 中国:CN 102356120A, 2012-02-15.
- [4] 郭舜华, 蔡克平, 孙建华. 一种湿法天然胶混炼方法[P]. 中国:CN 102516418A, 2012-06-27.
- [5] 王梦蛟, 王婷, 王应龙, 等. 连续液相混炼工艺生产的NR炭黑母炼胶[J]. 轮胎工业, 2004, 24(3): 135-143.
- [6] 王梦蛟, 宋建军, 戴德盈. 填料在橡胶溶液中的分散方法[P]. 中国:CN 103205001A, 2013-07-17.
- [7] 王梦蛟, 宋建军, 戴德盈. 橡胶母炼胶的连续式制造方法及该方法制备的橡胶母炼胶[P]. 中国:CN 103113597A, 2013-05-22.
- [8] 王梦蛟. 一种填料、合成橡胶、湿法混炼一体化生产方法[P]. 中国:CN 103224659A, 2013-07-31.
- [9] 王梦蛟, 周宏斌, 石超. 一种含有机硅烷偶联剂及炭黑的橡胶组合物及其制备方法[P]. 中国:CN 103897225A, 2014-07-02.
- [10] Ward D A, Ko E I. Preparing Catalytic Materials by Sol-Gel Method[J]. Industrial Engineering Chemical Research, 1995, 34(2): 421-433.
- [11] 曹淑超, 伍林, 易德莲, 等. 纳米白炭黑的制备工艺及其进展[J]. 化学与生物工程, 2005, 22(9): 1-3.
- [12] 程锐. 硅烷偶联剂在填充白炭黑斜交轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2001, 21(10): 600-605.
- [13] 张耀明, 李巨白, 姜肇中. 玻璃纤维与矿物棉全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 440-445.
- [14] 麦千里, 彭魁, 胡颂平, 等. 湿法混炼天然橡胶料的制备方法[P]. 中国:CN 102153792A, 2011-08-17.
- [15] 楼齐森, 徐新建, 洪佳, 等. 含液相分散白炭黑胶乳混合物的矿山胎面胶胶料及其制备方法和应用[P]. 中国:CN 201210281738. 0, 2012-12-05.
- [16] 楼齐森, 徐新建, 洪佳, 等. 含液相分散白炭黑胶乳混合物的基部胶胶料及其制备方法和应用[P]. 中国:CN 201210281772. 8, 2012-11-07.
- [17] 楼齐森, 徐新建, 洪佳, 等. 含液相分散白炭黑胶乳混合物的垫胶胶料及其制备方法和应用[P]. 中国:CN 201210281897. 0, 2012-11-07.
- [18] 楼齐森, 徐新建, 洪佳, 等. 含液相分散白炭黑胶乳混合物的胎面胶胶料及其制备方法和应用[P]. 中国:CN 201210282514. 1, 2012-11-14.
- [19] 何映平, 陈国雄, 梁友军. 纳米SiO₂改性天然胶乳的制备及其性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(6): 1-3.
- [20] 钟学林, 符新. 纳米SiO₂/胶清橡胶复合材料力学性能的研究[J]. 化学工程师, 2008, 34(8): 51-53.
- [21] 陈伟坚, 方海旋, 符新. 纳米CaCO₃/NR复合材料的制备研究[J]. 广东化工, 2008, 35(5): 66-68.
- [22] 李俊娟, 王宝品, 攸路军, 等. 湿法混炼共沉淀新材料的制备与研究[J]. 合成材料老化与应用, 2015(1): 23-26.
- [23] 赵治国, 王炼石, 王芳, 等. 就地反应法制备天然橡胶/二氧化硅复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(2): 142-145.
- [24] 赵同建, 符新, 王江, 等. 纳米SiO₂/NR复合材料制备新工艺的研究[J]. 弹性体, 2004, 14(4): 12-17.
- [25] Yuan Q W, Mark J E. Reinforcement of Poly (Dimethylsiloxane) Networks by Blended and in-situ Generated Silica Fillers Having Various Sizes, Size Distributions, and Modified Surfaces[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 1999, 200(1): 206-220.
- [26] 魏福庆, 李志君, 张财明, 等. 超微细SiO₂的制备及其对天然橡胶硫化胶结构与性能的影响[J]. 弹性体, 2003, 13(6): 4-8.
- [27] 陈海燕. 以硅酸钠为硅源原位生成SiO₂增强橡胶[J]. 泰州职业技术学院学报, 2006, 6(6): 55-59.
- [28] 林艳芬. 湿炼法NR/*n*SiO₂和NR/炭黑复合材料的制备、结构与性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [29] 段先健, 张立群, 伍社毛, 等. 用溶胶-凝胶法原位生成SiO₂增强橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(3): 148-152.
- [30] Potts J. R, Shankar O, Du L, et al. Processing-Morphology-Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide/Natural Rubber Nanocomposites[J]. Macromolecules, 2012, 45(15): 6045-6055.
- [31] Dong B, Liu C, Zhang L, et al. Preparation, Fracture, and Fatigue of Exfoliated Graphene Oxide/Natural Rubber Composites[J]. Rsc Advances, 2015, 5(22): 17140-17148.
- [32] 钟学林, 符新. 纳米CaCO₃/胶清橡胶复合材料的研究[J]. 化学工程师, 2008, 34(7): 63-64.
- [33] 王炼石, 周奕雨, 杨春龙. 超细CaCO₃填充粉末NR的制备及其硫化胶的力学性能[J]. 橡胶工业, 2000, 47(9): 530-533.
- [34] 王江. 纳米CaCO₃/天然橡胶复合材料的研究[D]. 广州: 华南热带农业大学, 2003.
- [35] 吴明生, 来庆存, 邹玉荣. 乳液压力共附聚法制备纳米碳酸钙/天然橡胶复合材料的研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(1): 10-14.
- [36] 陈巧, 王芳, 曹秀华, 等. 凝聚共沉淀法稀土掺杂高岭土/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(6): 325-330.

收稿日期: 2016-06-01