

液体天然橡胶对湿法混炼制备白炭黑/天然橡胶复合材料界面相互作用的影响

何凡, 李文朋, 游建华, 袁天元, 杨晓红, 廖双泉*

(海南大学 材料与化工学院 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海口 570228)

摘要: 采用液体天然橡胶(LNR)作为增容剂,通过湿法混炼工艺制备白炭黑/天然橡胶(SiO_2/NR)复合材料。利用 SEM、橡胶加工分析仪(RPA)、差示扫描量热分析仪(DSC)、溶胀法和核磁共振交联密度仪分别对改性前后 SiO_2/NR 复合材料的界面形态、Payne 效应、玻璃化转变温度(T_g)、结合胶含量及交联密度进行分析,研究 LNR 对 NR 与 SiO_2 相互作用的影响。结果表明,采用 LNR 改性后, SiO_2/NR 复合材料中 SiO_2 与 NR 结合紧密,两相界面变得模糊,断面表现为韧性断裂。一定 SiO_2 用量下, SiO_2/NR 复合材料 Payne 效应明显减弱。当 SiO_2 与 NR 质量比为 60 : 100 时,玻璃化转变温度(T_g)由 -59.57°C 提高到 -56.61°C ,结合胶含量由 40.24% 增加到 44.02%。Lorenz-Park 方程定量计算表明,经 LNR 改性后, SiO_2/NR 复合材料界面相互作用增强。核磁共振测试结果表明,改性后, SiO_2/NR 复合材料交联密度增加,横向松弛时间(T_2)减小, SiO_2 与 NR 质量比分别为 30 : 100、50 : 100 和 70 : 100 时, T_2 分别缩短 4.20 ms、5.84 ms 和 7.86 ms, SiO_2 与 NR 相互作用增强, NR 分子链运动受限。LNR 具有较好的增容效果,经 LNR 改性的 SiO_2/NR 复合材料界面相互作用增强。

关键词: 天然橡胶;液体天然橡胶;湿法混炼;白炭黑;复合材料;界面相互作用

中图分类号: TQ332.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)01-0185-07

Effect of liquid natural rubber on interfacial interactions of SiO_2/NR composites prepared by wet mixing method

HE Fan, LI Wenpeng, YOU Jianhua, YUAN Tianyuan, YANG Xiaohong, LIAO Shuangquan*

(Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Materials of Tropical Island Resources, College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The silica/natural rubber (SiO_2/NR) composites was prepared by wet mixing technology with liquid natural rubber (LNR) as compatibilizer. The tensile fracture surface morphology, Payne effect, glass transition temperature (T_g), bound rubber contents and crosslink density of SiO_2/NR composites were characterized by SEM, rubber processing analyzer (RPA), differential scanning calorimetry (DSC), swelling method and nuclear magnetic resonance instrument. The effect of LNR on the rubber-filler interaction was also investigated. The results show that SiO_2 particles are tightly encompassed by NR and fracture surfaces appear toughness fracture in the presence of LNR. The Payne effect of SiO_2/NR composites is obviously decreased under certain amount of silica SiO_2 . T_g is observed from -59.57°C to -56.61°C and bound rubber content is observed from 40.24% to 44.02% when the mass ratio of SiO_2 to NR is 60 : 100. The interfacial interaction of SiO_2/NR composites quantitatively evaluated by Lorenz-Park equation is strengthened in the presence of LNR. Nuclear magnetic resonance test shows that the crosslink density has great enhancements and transverse relaxation time (T_2) decrease for modified SiO_2/NR composites, T_2 decreases 4.20 ms, 5.84 ms and 7.86 ms when the mass ratio of SiO_2 to NR are 30 : 100, 50 : 100 and

收稿日期: 2017-01-13; 录用日期: 2017-04-11; 网络出版时间: 2017-04-18 17:11

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170418.1711.010.html>

基金项目: 国家自然科学基金(51363006); 公益性行业(农业)科研专项经费项目(201403066); 海南省自然科学基金(20165183; 214021); 海南省重大科技计划(ZDKJ2016020-02)

通讯作者: 廖双泉, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为天然橡胶基础及改性 E-mail: shqliao@263.net

引用格式: 何凡, 李文朋, 游建华, 等. 液体天然橡胶对湿法混炼制备白炭黑/天然橡胶复合材料界面相互作用的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(1): 185-191.

HE Fan, LI Wenpeng, YOU Jianhua, et al. Effect of liquid natural rubber on interfacial interactions of SiO_2/NR composites prepared by wet mixing method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(1): 185-191 (in Chinese).

70 : 100, respectively, which can be ascribed to the stronger filler-rubber interfacial interaction that limites the extensibility of NR chains with incorporation of LNR. It is revealed that LNR has good compatibility, which contributes to strengthening interfacial interaction of SiO₂/NR composites.

Keywords: natural rubber; liquid natural rubber; wet mixing; silica; composite; interfacial interaction

白炭黑(SiO₂)是橡胶工业中的重要补强剂之一,其补强效果仅次于炭黑。SiO₂补强橡胶制造的汽车轮胎具有抗湿滑性能好和滚动阻力低等显著优点^[1-2]。因此, SiO₂在橡胶加工领域的应用越来越广泛^[3-4]。然而, SiO₂表面存在大量的活性硅醇基使其易团聚、难以分散、与非极性橡胶如天然橡胶(NR)相容性差,导致较弱的橡胶-填料相互作用,所制备的填料/橡胶复合材料综合性能较差^[5-7]。改善填料/橡胶复合材料综合性能的关键是提高填料的分散性和增强橡胶基体与填料的界面相互作用^[8-12]。目前,湿法混炼^[13-15]可改善 SiO₂在NR基体中的分散,增容剂改性可提高NR和SiO₂的相容性,提高NR和SiO₂的界面相互作用。

液体天然橡胶(LNR)由顺式-1, 4-异戊二烯结构单元组成,与NR的微观结构相近、相容性良好,其含有—OH等活性基团可与SiO₂形成氢键或化学键,可作为NR和SiO₂的增容剂。研究表明, LNR在橡胶工业中作为软化剂用于SiO₂混炼可改善填料在橡胶基体中的分散性^[16]。Ibrahim等^[17]以LNR为增容剂,应用于NR与线型低密度聚乙烯(LLDPE)的共混,结果表明, LNR的加入明显改善材料的力学性能及LLDPE粒子在橡胶基体中的分散性,增强NR/LLDPE界面相互作用。Ahmad等^[18]采用LNR对NR与高密度聚乙烯(HDPE)共混体系增容,结果表明, LNR增容效果明显, NR/HDPE的力学性能及交联密度有所提高。然而, LNR用于无机(SiO₂)/有机(NR)复合材料的增容研究未见报道。

本文采用LNR作为增容剂,基于湿法混炼工艺制备白炭黑/天然橡胶(SiO₂/NR)复合材料。通过分析表征SiO₂在SiO₂/NR复合材料中的分散、Payne效应、复合材料玻璃化转变温度、结合橡胶含量及交联密度的变化,分析SiO₂与NR的结合机制,研究LNR对SiO₂与NR的相互作用影响。

1 实验材料及方法

1.1 试剂与原材料

天然胶乳干胶含量为30%, 氨含量为0.2%, 取自海南金联橡胶加工厂; 沉淀白炭黑(SiO₂)Ul-

trasil VN3, 青岛德固赛化学有限公司产品; 液体天然橡胶(LNR), 端基含OH基和SH基, 平均分子量为800~6 000, 深圳市玛斯尼弹性体有限公司产品; 氧化锌、硬脂酸, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品; 乳化剂, 实验室自制产品; 乙酸, 分析纯, 广州化学试剂厂产品; 硫磺、硬脂酸、氧化锌、硫化促进剂M、硫化促进剂DM等均为市售工业品。

1.2 试样制备

1.2.1 湿法 SiO₂/NR 复合材料的制备

将干燥后的SiO₂分散于蒸馏水中, 加入稳定剂、表面活性剂及乳化的LNR对SiO₂进行增容改性(LNR用量为SiO₂干含重量5%), 高速搅拌一定时间, 得到分散均匀并稳定的SiO₂悬浮液。将天然胶乳加入SiO₂悬浮液中制备胶乳混合液, 进行凝固、压片、洗涤、脱水、干燥, 得到增容改性湿法母炼胶(LNR-SiO₂/NR)。采用相同方法, 不加LNR, 制备未增容的湿法母炼胶(SiO₂/NR)。

1.2.2 SiO₂/NR 混炼胶及硫化胶的制备

采用开炼机按表1制备SiO₂/NR混炼胶, 停放6~8 h, 测定SiO₂/NR混炼胶硫化曲线及正硫化时间(T₉₀), 室温下停放24 h后, 采用平板硫化仪按145℃×T₉₀制备SiO₂/NR硫化胶。

表1 SiO₂/NR 复合材料配方
Table 1 Formula of SiO₂/NR composites

Ingredients	Mass ratio to NR
NR	100
SiO ₂	30—80
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Anti-aging agent 4010NA	1.5
Accelerator M	1
Accelerator DM	1.2
Sulfur	2

1.3 样品的表征

复合材料硫化胶拉伸断面形貌在日本S-300N型扫描电镜(SEM)下观察; 混炼胶的流变特性采用英国Prescott公司的MFR型橡胶加工分析仪(RPA)测试; 结合橡胶含量测试: 取0.5 g左右未硫化的混炼胶, 采用滤纸包好, 置于100 mL甲苯

溶剂中连续浸泡 72 h(每 24 h 换一次溶剂), 再于丙酮溶剂中浸泡 48 h, 除去甲苯溶剂并干燥至恒重。结合橡胶含量 C_{BR} 计算如下:

$$C_{BR} = (m_2 - m_1 w_2) / m_1 w_1$$

式中: m_1 为混炼胶的质量 (g); m_2 为浸泡后混炼胶干燥至恒重的质量 (g); w_1 为混炼胶中 NR 的质量分数 (%); w_2 为混炼胶 SiO_2 的质量分数 (%)。玻璃化转变温度采用英国瑞士梅特勒-托利多仪器公司 DSC822/400 型差示扫描量热分析仪(DSC)对样品进行测试分析; 交联密度采用上海纽迈科技电子有限公司 VTMR20-010V-T 型核磁共振交联密度仪(NMR)进行测试分析。核磁共振交联密度仪是通过测定分子间和分子内氢质子间的磁化偶极相互作用引起的弛豫来得到有关局部和全部分子运动性的相关信息^[19]。采用交联密度测试模式: 测出交联密度(XLD)、相邻交联点间的质量(M_c)、横向松弛时间(T_2)、网链部分的含量(AM_c)和自由悬挂链末端及活动性强的小分子等部分的含量(AT_2)。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 /NR 复合材料的微观形貌

图 1 和图 2 分别为不同 SiO_2 与 NR 质量比的

SiO_2 /NR 及 LNR- SiO_2 /NR 硫化胶拉伸断面的 SEM 图像。由图 1 可见, SiO_2 /NR 硫化胶拉断后在 SiO_2 与 NR 质量比分别为 30 : 100 和 50 : 100 时, 出现粒子较大裸露的 SiO_2 颗粒(见图 1(a)和图 1(b)), 在 SiO_2 与 NR 质量比为 70 : 100 时, 甚至形成光滑的孔洞(见图 1(c)), SiO_2 粒子与 NR 基体界面清晰, 表明 NR 基体与 SiO_2 分散相相容性差, 界面粘合效果不佳, 导致 SiO_2 分散相的“相畴”明显。由图 2 可见, LNR- SiO_2 /NR 相区尺寸减小, SiO_2 均匀分散在 NR 基体中, 两相界面变得模糊, 且断面裂纹比较粗糙, 出现明显的拉伸状, 表现出韧性断裂的基本特征, 断裂能很高。采用 LNR 增容后, NR 与 SiO_2 相容性明显改善, 两相结合紧密且不易发生界面剥离, 界面相互作用增强。

2.2 SiO_2 /NR 复合材料的 Payne 效应

Payne 效应主要是反映填料与橡胶的相互作用程度, 常用低应变(G'_0)与高应变(G'_∞)下的模量差值($\Delta G = G'_0 - G'_\infty$)来表示填料的网络化结构程度^[20-23]。 SiO_2 在 NR 基体中的分散程度可通过填料网络结构来表征, 进一步弥补 SEM 测试区域较小的缺点, 而不能完全表征填料在复合材料中分散性的问题。因此, 通过 Payne 效应来研究 LNR 改

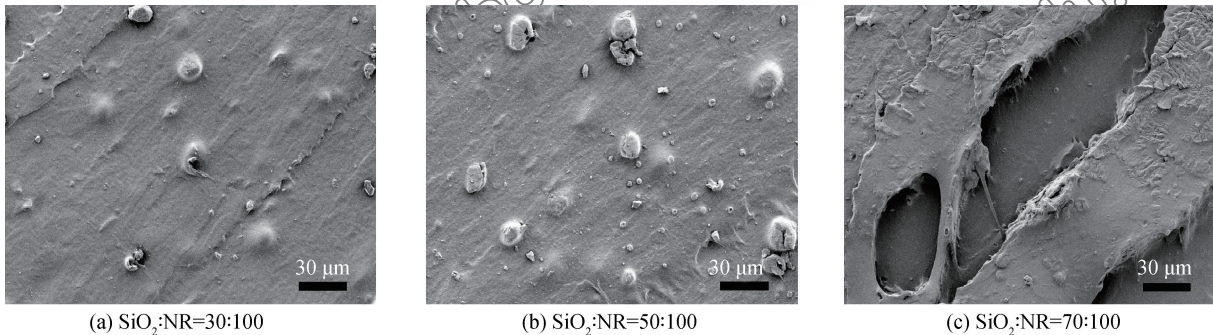


图 1 不同白炭黑与天然橡胶质量比的 SiO_2 /NR 硫化胶拉伸断面 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of tensile fracture surface of SiO_2 /NR vulcanizates with various mass ratios of SiO_2 to NR

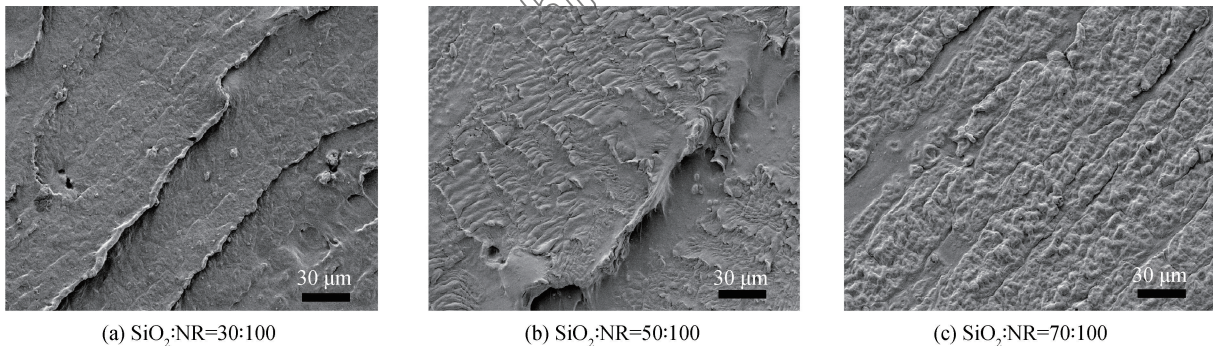


图 2 不同白炭黑与天然橡胶质量比的 LNR- SiO_2 /NR 硫化胶拉伸断面 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of tensile fracture surface of LNR- SiO_2 /NR vulcanizates with various mass ratios of SiO_2 to NR

性前后 SiO₂/NR 复合材料中 SiO₂ 的网络化结构强度^[23]。

图 3 为 SiO₂/NR 及 LNR-SiO₂/NR 混炼胶 Payne 效应变化曲线。从图 3(a) 和图 3(b) 可知, SiO₂/NR 及 LNR-SiO₂/NR 混炼胶 Payne 效应随着 SiO₂ 用量的增加而增大。SiO₂ 用量越多, 其粒子越容易团聚, 形成的填料网络结构明显增加, 橡胶-填料相互作用就会减弱, 即 Payne 效应明显加强。显然, 在 SiO₂ 用量一定情况下, 图 3(b) 比图 3(a) 中混炼胶 Payne 效应减弱, 说明 SiO₂ 改性后, 橡胶-填料网络结构较弱。SiO₂ 进行改性后, SiO₂ 之间的表面极性下降, SiO₂ 自身的聚集减弱, 与 NR 之间相互作用增强。

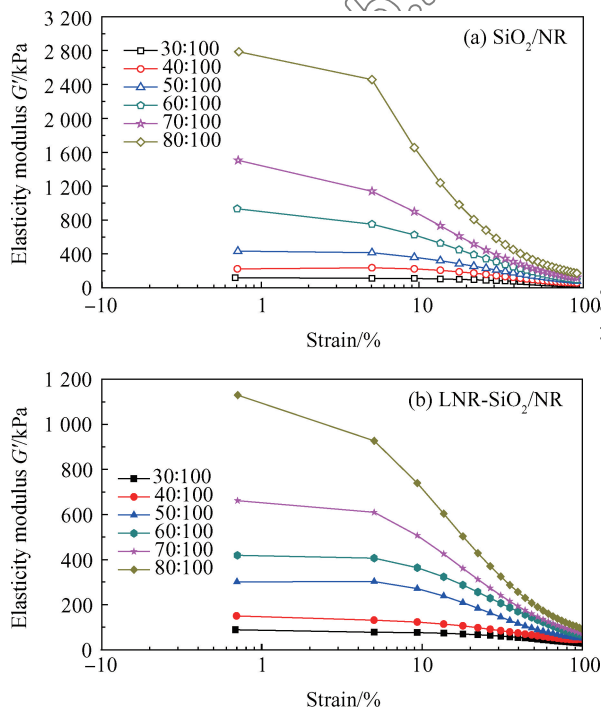


图 3 不同 SiO₂ 与 NR 质量比的 SiO₂/NR 和 LNR-SiO₂/NR 混炼胶的 Payne 效应

Fig. 3 Payne effect of SiO₂/NR and LNR-SiO₂/NR compounds with various mass ratios of SiO₂ to NR

2.3 SiO₂/NR 复合材料的玻璃化转变温度

图 4 是 SiO₂ 与 NR 质量比为 60 : 100 时改性前后 SiO₂/NR 复合材料硫化后的 DSC 曲线。可知, SiO₂/NR 与 LNR-SiO₂/NR 的玻璃化转变温度 (T_g) 分别为 -59.57℃ 和 -56.61℃。凡是影响高分子链柔性的因素都会引起 T_g 的变化^[24], 经 LNR 增容后 SiO₂/NR 复合材料的 T_g 向高温移动, 表明改性 SiO₂ 对 NR 分子链的束缚效果增强, 分子链

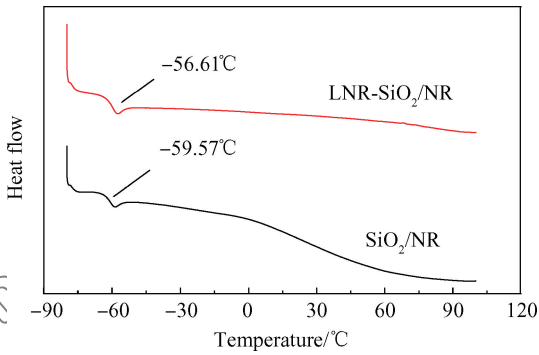


图 4 SiO₂/NR 和 LNR-SiO₂/NR 硫化胶的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of SiO₂/NR and LNR-SiO₂/NR vulcanizates

柔性降低, 改性 SiO₂ 与 NR 之间的相互作用程度更高。

2.4 SiO₂/NR 复合材料的结合橡胶含量

图 5 为 SiO₂/NR 及 LNR-SiO₂/NR 混炼胶的结合橡胶含量 (C_{BR}) 曲线。可以看出, C_{BR} 随着 SiO₂ 用量的增加而增大, 且在 SiO₂ 用量一定情况下, LNR-SiO₂/NR 比 SiO₂/NR 混炼胶的 C_{BR} 高, SiO₂ 与 NR 质量比为 60 : 100 时提高最明显, 复合材料的 C_{BR} 由 40.24% 增加到 44.02%。

填料与 NR 基体间界面相互作用影响结合橡胶的形成。因此, 填料/NR 复合材料的界面相互作用可以通过溶胀平衡法来测定。根据 Lorenz-Park 公式可用来计算复合材料的溶胀平衡^[25-26]:

$$\frac{Q_f}{Q_r} = ae^{-x} + b$$

式中: Q 为单位质量 NR 所吸收的溶剂质量, 下标 f 和 r 分别代表增容改性复合材料和空白样; a 和 b 为与 SiO₂ 的活性相关的常数; x 为复合材料中 SiO₂ 的质量分数。 Q_f/Q_r 值越小, 表明填料-橡胶

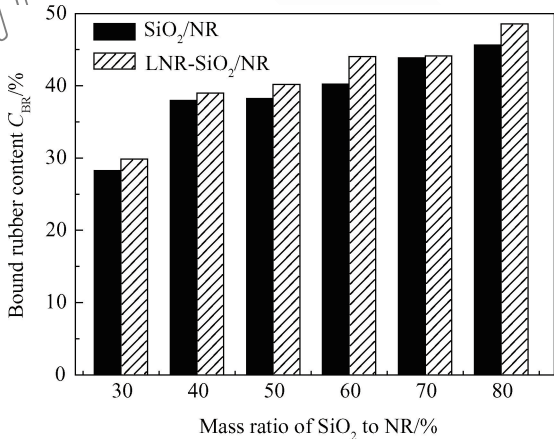


图 5 SiO₂/NR 和 LNR-SiO₂/NR 的结合橡胶含量

Fig. 5 Bound rubber content of SiO₂/NR and LNR-SiO₂/NR

基体界面相互作用越强, 反之越弱^[26-27]。Q 值按下式计算:

$$Q = \frac{(m_s - m_d)}{W_0 \Phi}$$

式中: m_s 为复合材料溶胀平衡后的质量; m_d 为复合材料溶胀干燥至恒重的质量; W_0 为复合材料溶胀前重量; Φ 为 SiO_2 的质量分数。图 6 为 Q_t/Q_r 值计算结果。可知, LNR- SiO_2 /NR 复合材料的 Q_t/Q_r 值均比 SiO_2 /NR 的小, 在 SiO_2 与 NR 质量比为 60 : 100 时, 复合材料的 Q_t/Q_r 值由 1 减少至 66.68%, 这与结合橡胶的变化是一致的。说明改性 SiO_2 与 NR 基体间的界面相互作用明显增强, 这与前文所得结论是一致的。结合橡胶含量提高, 溶胀程度下降, 归根于改性后 SiO_2 能有效均匀的分散在 NR 基体中, 形成丰富的三维填料网络, 这与文献[26]的报道一致。

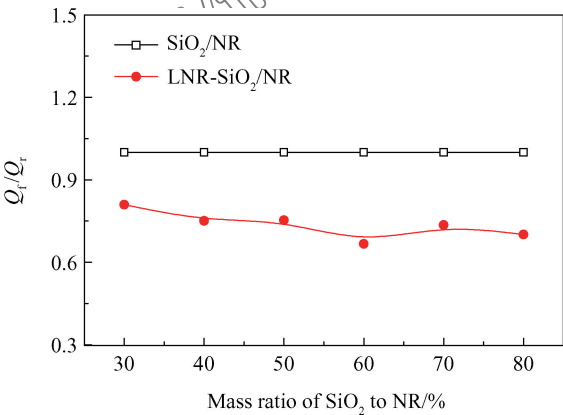


图 6 SiO_2 /NR 和 LNR- SiO_2 /NR 的溶胀平衡 Q_t/Q_r 值

Fig. 6 Value of swelling equilibrium Q_t/Q_r of SiO_2 /NR and LNR- SiO_2 /NR

2.5 SiO_2 /NR 复合材料的交联密度

表 2 为 SiO_2 /NR 及 LNR- SiO_2 /NR 的 XLD 和其他特征物理参数。可以看出, 在 SiO_2 用量一定

的情况下, LNR- SiO_2 /NR 的交联密度比 SiO_2 /NR 的大, AM_c 的变化规律与 XLD 变化相似, 而 At_2 与 XLD 相反。此外, LNR- SiO_2 /NR 的 AM_c 更高, At_2 更低, 表明 NR 分子链中自由末端数减少, 普遍大分子均连接到网状结构上, 复合材料交联网络结构具有更好的完整性^[28]。在 SiO_2 与 NR 质量比分别为 30 : 100、50 : 100 和 70 : 100 时, 改性后复合材料的 t_2 分别缩短了 4.20 ms、5.84 ms 和 7.86 ms。这是因为在硫化过程中, 交联程度加大, 网链的有效链段尺寸减小, 有效链段平均分子量减小, 微观分子运动松弛时间缩短, 弛豫速率加快, 所以 LNR- SiO_2 /NR 表现出更小的 t_2 。 M_c 与 XLD 成反比, 在 SiO_2 用量一定的情况下, LNR- SiO_2 /NR 的 M_c 均比 SiO_2 /NR 低。经 LNR 改性后, 复合材料 XLD 更大, 具有更多的交联点, 其相邻交联点间的 NR 分子链更短^[28]。

图 7 为 SiO_2 /NR 及 LNR- SiO_2 /NR 复合材料硫化胶 ϵ_2 衰减变化的曲线。NMR 测试的 t_2 常用来表征填料表面橡胶分子链运动情况, 核磁信号衰减速率越快即 t_2 越短, 则表示填料对橡胶分子链的限制作用越强^[29-30]。从图 7 可以看出, LNR- SiO_2 /NR 的磁化衰减曲线随着时间衰减的速率比 SiO_2 /NR 的快。经改性后的 SiO_2 表面极性下降, 导致自身亲和作用减弱, SiO_2 间的间距增大, 增加了复合材料的物理交联点。因此, LNR- SiO_2 /NR 硫化胶的 XLD 比 SiO_2 /NR 的高, 改性后 SiO_2 对橡胶分子链的束缚作用更强, 即填料-橡胶的相互作用更强。

2.6 SiO_2 与 NR 结合机制

NR 分子链在 SiO_2 表面存在状态如图 8 所示。 SiO_2 表面的 NR 分子链分为三个区域: 第 1 区是紧靠 SiO_2 并被其束缚最紧密的分子链, 其性质与 SiO_2 相似; 第 2 区的分子链具有一定的活动性, 较

表 2 SiO_2 /NR 和 LNR- SiO_2 /NR 硫化胶的交联密度及相关参数

Table 2 Crosslink density and other parameters of SiO_2 /NR and LNR- SiO_2 /NR vulcanizes

Relevant parameters	Mass ratio of SiO_2 to NR/%					
	SiO_2 /NR			LNR- SiO_2 /NR		
	30	50	70	30	50	70
t_2/ms	27.89	29.92	27.74	23.69	24.08	19.88
$At_2/\%$	45.91	43.26	43.09	36.93	34.64	34.93
$AM_c/\%$	54.09	56.74	56.91	63.07	65.36	65.07
$M_c/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	5.01	4.42	4.75	4.59	4.23	4.46
Crosslink density/ $(\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.99	2.26	2.10	2.17	2.36	2.24

Notes: t_2 —Transverse relaxation time; At_2 —Percentage of high-mobile fractions; AM_c —Percentage of crosslinking fractions; M_c —Molecular weight between crosslinking points.

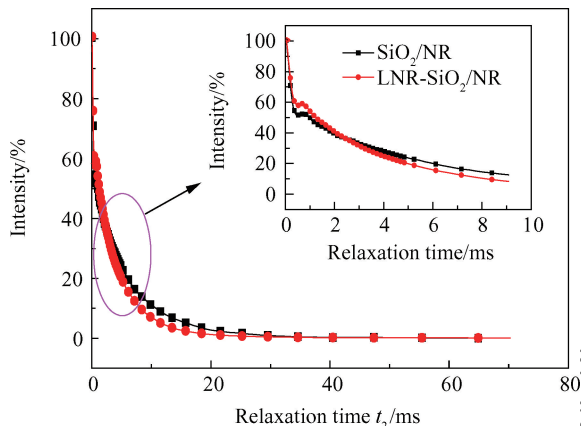


图7 SiO_2/NR 和 $\text{LNR-SiO}_2/\text{NR}$ 硫化胶的横向弛豫时间曲线
Fig. 7 Curves of transverse relaxation time of SiO_2/NR and $\text{LNR-SiO}_2/\text{NR}$ vulcanizates

未填充 NR 分子链活动性弱,第3区的分子链的性质与未填充的 NR 自由分子链保持一致。 C_{BR} 可以测试出第3区,自由分子链通过溶剂浸泡后脱离填料的束缚;DSC测试出第2区,分子链在添加 LNR 后,橡胶分子链活动性受到限制;NMR 可以测试到第1区,即 SiO_2 表面接触的分子链与 SiO_2 的相互作用。

SiO_2 经 LNR 增容改性后对 NR 的限制作用更强,即填料-橡胶相互作用更强。NR 分子链通过 LNR 的“桥梁”作用固定在 SiO_2 表面,形成物理或化学结合位点,形成稳定的结构而不被溶剂析出,这是 $\text{LNR-SiO}_2/\text{NR}$ 具有更高结合橡胶含量的根本原因。LNR 改性后的 SiO_2 对 NR 分子链限制作用更强,与结合位点密度的差异性有关^[22],改性 SiO_2 表面与 NR 分子链的相互作用更强,因而在 DSC 中测试表现出更高的 T_g ,在 NMR 测试中表现出更

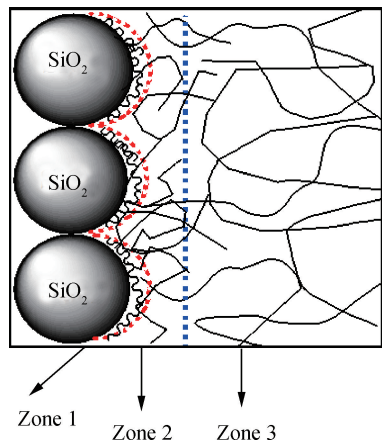


图8 NR 分子链在 SiO_2 表面存在状态图

Fig. 8 Sketch of the state of SiO_2/NR molecular chains on SiO_2

低的 T_2 值。

3 结论

(1) 基于湿法混炼,使用液体天然橡胶(LNR)增容后,天然橡胶(NR)基体与白炭黑(SiO_2)两相界面变得模糊,界面作用更强, SiO_2/NR 复合材料的 Payne 效应减弱, SiO_2 网络化结构减弱,从而橡胶-填料相互作用增强。

(2) LNR 加入后, SiO_2/NR 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)在 SiO_2 与 NR 质量比为 60 : 100 时,由 -59.57°C 提高到 -56.61°C ,增容改性 SiO_2 对 NR 分子链的束缚作用增强。

(3) LNR 加入后,结合胶含量增大,在 SiO_2 与 NR 质量比为 60 : 100 时变化最为明显,结合胶含量由 40.24% 增加到 44.02%,Lorenz-Park 定量计算表明 SiO_2 与 NR 基体间的界面相互作用增强。

(4) 使用 LNR 改性后, SiO_2/NR 复合材料交联密度(XLD)升高,松弛时间(t_2)降低,在 SiO_2 与 NR 质量比分别为 30 : 100、50 : 100、70 : 100 时, t_2 分别缩短了 4.20 ms、5.84 ms、7.86 ms, SiO_2 对 NR 分子链的限制作用增强。

参考文献:

- [1] 张兆红. 橡胶补强填充剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
ZHANG Z H. Rubber reinforcing fillers[M]. Beijing: Chemical Industry Publisher, 2013 (in Chinese).
- [2] 潘其维, 王兵兵, 陈朝晖. 表面接枝防老剂的白炭黑在天然橡胶中的应用[J]. 复合材料学报, 2013, 30(5): 1-8.
PAN Q W, WANG B B, CHEN Z H. Application of antioxidant functionalized silicas in natural rubber[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(5): 1-8 (in Chinese).
- [3] BYERS J T. Fillers for balancing passenger tire tread properties[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2002, 75(3): 527-548.
- [4] SUZUKI N, ITO M, YATSUYANAGI F. Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems[J]. Polymer, 2005, 46(1): 193-201.
- [5] HILONGA A, KIM J K, SARAWADE P B, et al. Synthesis of mesoporous silica with superior properties suitable for green tire[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2012, 18(5): 1841-1844.
- [6] PARK S J, CHO K S. Filler-elastomer interactions: Influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 267(1): 86-91.
- [7] 穆晓东, 崔雨果, 方庆红, 等. 白炭黑的功能化改性及其改性橡胶基复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 67-74.

- MU X D, CUI Y G, FANG Q H, et al. Preparation and characterization of functionalization of silica and its rubber matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(1): 67-74 (in Chinese).
- [8] 张士齐, 文威, 贾红兵, 等. 白炭黑与 NR 的相互作用研究[J]. *橡胶工业*, 2009, 56(3): 449-460.
- ZHANG S Q, WEN W, JIA H B, et al. Study on the interaction of silica/NR composite[J]. *China Rubber Industry*, 2009, 56(3): 449-460 (in Chinese).
- [9] 欧阳星, 罗远芳, 贾德民. 白炭黑/NR 复合材料界面相互作用研究[J]. *橡胶工业*, 2009, 56(3): 137-140.
- OUYANG X, LUO Y F, JIA D M, et al. Study on the interface interaction of silica/NR composite[J]. *China Rubber Industry*, 2009, 56(3): 137-140 (in Chinese).
- [10] ZHANG W, LEONOV A I. IGC study of filler-filler and filler-rubber interactions in silica-filled compounds[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(10): 2517-2530.
- [11] NOORDERMEER J W M. Filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber as visualized by TEM network visualization[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 54(1): 118-127.
- [12] CHAN A J, STEENKES K, CANETTE A, et al. Natural rubber filler interactions: What are the parameters? [J]. *Langmuir*, 2015, 31(45): 12437-12446.
- [13] 陆铭, 丁爱武, 王婷, 等. 湿法白炭黑/天然橡胶母胶在全钢载重子午线轮胎带束层中的应用[J]. *轮胎工业*, 2015, 36(5): 279-284.
- LU M, DING A W, WANG T, et al. Application of silica/NR master batch prepared by wet process in belt of truck and bus radial tire[J]. *Tire Industry*, 2015, 36(5): 279-284 (in Chinese).
- [14] 廖禄生, 张福全, 王兵兵, 等. 基于湿法混炼的天然橡胶/白炭黑/炭黑复合材料的性能研究[J]. *热带农业科学*, 2016, 36(7): 93-98.
- LIAO L S, ZHANG F Q, WANG B B, et al. Properties of natural rubber/silica/carbon black composite based on wet compounding[J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2016, 36(7): 93-98 (in Chinese).
- [15] PRASERTSRI S, RATTANASOM N. Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(5): 593-605.
- [16] 周荣杰, 李超群, 杨晓红, 等. 液体天然橡胶作软化剂对 NR/白炭黑复合材料性能的影响[J]. *材料导报: 研究篇*, 2015, 29(4): 60-63.
- ZHOU R J, LI C Q, YANG X H, et al. Effect of liquid natural rubber as softener on the property of NR/silica composite[J]. *Materials Review: Research*, 2015, 29(4): 60-63 (in Chinese).
- [17] IBRAHIM A, SAHRIM A, SOM S C. Blending of natural rubber with linear low-density polyethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58(58): 1125-1133.
- [18] KARGARZADEH H, AHMAD I, ABDULLAH I, et al. Functionalized liquid natural rubber and liquid epoxidized natural rubber: A promising green toughening agent for polyesters[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(3): 1-15.
- [19] PARKER A A, MARCINKO J J, RINALDI P, et al. A relationship between NMR cross-polarization rates and dynamic storage modulus of polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 48(48): 677-681.
- [20] LIU Y, LI L, WANG Q. Effect of carbon black/nanoclay hybrid filler on the dynamic properties of natural rubber vulcanizates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(2): 1111-1120.
- [21] MEERA A P, SAID S, GROHEND Y, et al. Nonlinear viscoelastic behavior of silica-filled natural rubber nanocomposites[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2009, 113(42): 17997-18002.
- [22] PAYNE A. R. Strainwork dependence of filler-loaded vulcanizates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 8(6): 2661-2686.
- [23] 马建华. 胎面橡胶复合材料的微观结构-黏弹性-使用性能关系的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- MA J H. Study on the relationship of microstructure-viscoelasticity-performance of tire tread composite[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013 (in Chinese).
- [24] 汪志芬, 余晓东, 李思东, 等. 用核磁共振法研究微生物凝固天然橡胶硫化过程交联密度的变化[J]. *广东化工*, 2010, 37(1): 8-9.
- WANG Z F, SHE X D, LI S D, et al. Variation of cross-link density of natural rubber coagulated by microorganisms during the vulcanization process studied by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(1): 8-9 (in Chinese).
- [25] LORENZ O, PARKS C R. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber[J]. *Journal of Polymer Science*, 1961, 50(154): 299-312.
- [26] 吴思武. 橡胶/纳米碳素复合材料的分散与界面研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- WU S W. Rubber/nanocarbon composites: Dispersion and interface[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [27] ROOJ S, DAS A, STOCKELHUBER K W, et al. Understanding the reinforcing behavior of expanded clay particles in natural rubber compounds[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(14): 3798-3808.
- [28] ROBERTSON C G, ROLAND C M. Glass Transition and interfacial segmental dynamics in polymer-particle composites[J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 2008, 81(3): 506-522.
- [29] SAALWACHTER K. Artifacts in transverse proton NMR relaxation studies of elastomers[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1508-1512.
- [30] LUO H J, KLPPPEL M, SCHNEIDER H. Study of filled SBR elastomer using NMR and mechanical measurements. *Macromolecules*, 2004, 37(21): 8000-8009.