

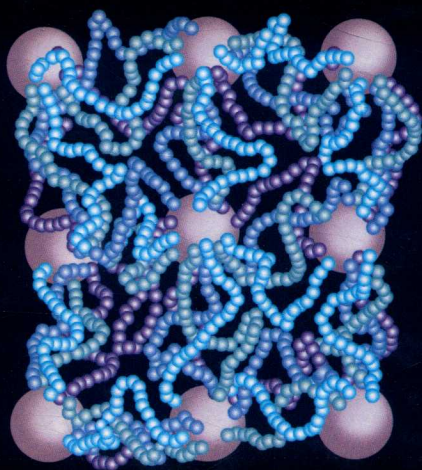


纳米材料前沿 >

Rubber Nanocomposites: Basics and Applications

# 橡胶纳米复合材料 基础与应用

张立群 主编



化学工业出版社



“十三五”国家重点出版物  
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Rubber Nanocomposites: Basics and Applications

# 橡胶纳米复合材料 基础与应用

张立群 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书依据作者研究团队及国内外橡胶纳米复合材料的最新研究进展,从基础到应用详细地介绍了各种纳米颗粒/橡胶复合材料的制备、结构及性能,阐述了纳米颗粒对橡胶材料模量、强度、耐磨性、耐疲劳性、动态生热性能、抗湿滑性能等物理性能的影响,以及对阻隔、阻燃、阻尼、电热声传导等功能的影响,并介绍了一些重要的工业化案例和工业化新进展。

本书适合于高校和科研院所从事纳米材料和纳米复合材料研究与开发的学生以及专家学者参考使用,也适合橡胶工业领域从事材料与产品开发的研究人员阅读。

#### 图书在版编目(CIP)数据

橡胶纳米复合材料:基础与应用/张立群主编. —北京:化学工业出版社,2018.12

(纳米材料前沿)

ISBN 978-7-122-33424-4

I. ①橡… II. ①张… III. ①橡胶-纳米材料-复合材料 IV. ①TQ336②TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第283214号

---

责任编辑:韩霄翠 仇志刚

文字编辑:向东

责任校对:边涛

装帧设计:尹琳琳

---

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京瑞禾彩色印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张41¼ 字数723千字

2018年12月北京第1版第1次印刷



---

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:268.00元

版权所有 违者必究

# NANOMATERIALS

纳米材料前沿

编委会

主 任 万立骏

副主任 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

刘云圻 孙世刚 张洪杰

周伟斌

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

顾忠泽 刘 畅 刘云圻

孙世刚 唐智勇 万立骏

王春儒 王 树 王 训

杨俊林 杨卫民 张洪杰

张立群 周伟斌

## 橡胶纳米复合材料：基础与应用

## 编写人员名单

(按姓氏汉语拼音排序)

- |     |                    |
|-----|--------------------|
| 郭宝春 | 华南理工大学             |
| 韩冬礼 | 北京化工大学             |
| 李凡珠 | 北京化工大学             |
| 李红霞 | 北京北化新橡特种材料科技股份有限公司 |
| 刘 军 | 北京化工大学             |
| 刘 力 | 北京化工大学             |
| 卢咏来 | 北京化工大学             |
| 陆 明 | 中国航发北京航空材料研究院      |
| 孟 阳 | 无锡宝通科技股份有限公司       |
| 宁南英 | 北京化工大学             |
| 秦 璇 | 北京化工大学             |
| 孙树泉 | 北京化工大学             |
| 田 明 | 北京化工大学             |
| 王益庆 | 北京化工大学             |
| 魏 征 | 中国人民解放军92578部队     |
| 温世鹏 | 北京化工大学             |
| 吴晓辉 | 北京化工大学             |
| 吴友平 | 北京化工大学             |
| 张立群 | 北京化工大学             |
| 赵秀英 | 北京化工大学             |

纳米材料是国家战略前沿重要研究领域。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要》中明确要求：“推动战略前沿领域创新突破，加快突破新一代信息通信、新能源、新材料、航空航天、生物医药、智能制造等领域核心技术。”发展纳米材料对上述领域具有重要推动作用。从“十五”期间开始，我国纳米材料研究呈现出快速发展的势头，尤其是近年来，我国对纳米材料的研究一直保持高速发展，应用研究屡见报道，基础研究成果精彩纷呈，其中若干成果处于国际领先水平。例如，作为基础研究成果的重要标志之一，我国自2013年开始，在纳米科技研究领域发表的SCI论文数量超过美国，跃居世界第一。

在此背景下，我受化学工业出版社的邀请，组织纳米材料研究领域的有关专家编写了“纳米材料前沿”丛书。编写此丛书的目的是为了及时总结纳米材料领域的最新研究工作，反映国内外学术界尤其是我国从事纳米材料研究的科学家们近年来有关纳米材料的最新研究进展，展示和传播重要研究成果，促进学术交流，推动基础研究和应用基础研究，为引导广大科技工作者开展纳米材料的创新性工作，起到一定的借鉴和参考作用。

类似有关纳米材料研究的丛书其他出版社也有出版发行，本丛书与其他丛书的不同之处是，选题尽量集中系统，内容偏重近年来有影响、有特色的新颖研究成果，聚焦在纳米材料研究的前沿和热点，同时关注纳米新材料的产业战略需求。丛书共计十二分册，每一分册均较全面、系统地介绍了相关纳米材料的研究现状和学科前沿，纳米材料制备的方法学，材料形貌、结构和性质的调控技术，常用研究特定纳米材料的结构和性质的手段与典型研究结果，以及结构和性质的优化策略等，并介绍了相关纳米材料在信息、生物医药、环境、能源等领域的前期探索性应用研究。

丛书的编写，得到化学及材料研究领域的多位著名学者的大力支持和积极响应，陈小明、成会明、刘云圻、孙世刚、张洪杰、顾忠泽、王训、杨卫民、张立群、唐智勇、王春儒、王树等专家欣然应允分别

担任分册组织人员，各位作者不懈努力、齐心协力，才使丛书得以问世。因此，丛书的出版是各分册作者辛勤劳动的结果，是大家智慧的结晶。另外，丛书的出版得益于化学工业出版社的支持，得益于国家出版基金对丛书出版的资助，在此一并致以谢意。

众所周知，纳米材料研究范围所涉甚广，精彩研究成果层出不穷。愿本丛书的出版，对纳米材料研究领域能够起到锦上添花的作用，并期待推进战略性新兴产业的发展。

万立骏

识于北京中关村

2017年7月18日

橡胶材料的高弹性、大形变能力来自于其长链柔性大分子链结构和无定形的聚集态结构，十分独特，奠定了它在轮胎工业、密封行业、阻尼减震行业等诸多领域的不可替代的地位。从航空航天、高铁、汽车，到建筑桥梁，再到舰船潜艇、深海探测，从衣食住行到生命健康，从电子通信到人工智能，从国防军工到国民经济，橡胶材料无处不在。每年全世界的橡胶耗量超过2000万吨。

橡胶材料或许是最早与纳米材料相结合并实现大规模工业化应用的材料了。炭黑，这种具有纳米尺度的颗粒，早在1904年就被发现能对橡胶材料产生高增强效果，加入炭黑后，橡胶材料的模量、耐磨性能够提高10倍以上，非拉伸结晶性橡胶材料的强度也可被提高10倍以上。可以说，没有纳米材料，橡胶工业就不会发展到今天。2017年，全球用于橡胶工业的炭黑的产量已达1200万吨，纳米二氧化硅的产量已达240万吨，比任何一个行业所消耗的纳米材料都要多。

今天，随着纳米科技的发展，学术界已经将各种各样的纳米颗粒与橡胶材料进行复合，不但在纳米强化方面有了许多进展，而且在声光电磁和生物性能赋予等功能化方面也有了诸多发现，既为橡胶材料和橡胶工业的发展与进步提供了大量的新方法和新储备，也为纳米材料和纳米科技的发展做出了重要贡献。可以说，橡胶纳米复合材料是橡胶材料科学与工程领域最为重要的方面之一，也是纳米材料科技中的一个重要方向。

为了推动我国纳米材料科技研究与应用的迅速发展，万立骏院士组织此领域的一批优秀专家和学者编写了“纳米材料前沿”丛书，由化学工业出版社出版发行。笔者有幸受邀编写《橡胶纳米复合材料：基础与应用》一书。本书基于笔者团队20多年来在橡胶纳米复合材料领域的研究成果，同时对国内外橡胶纳米复合材料领域的研究与发展进行了梳理、总结，以期凝练出对橡胶行业以及纳米材料科技领域发展有价值的内容与方向。本书从“基础”和“应用”两个方面入手，力图从机理上阐述纳米颗粒在橡胶基体中分散的复杂机制，描述纳米颗粒与橡胶大分子链复杂的界面作用以及在高浓度下形成的复杂网络



结构, 阐述各种纳米颗粒对橡胶材料模量、强度、耐磨性、耐疲劳性、动态生热性能、抗湿滑性能等物理机械性能的影响, 以及对阻隔、阻燃、阻尼、电热声传导等功能的影响, 也总结和描述了各种纳米颗粒/橡胶复合材料的性能及相应的纳米复合方法, 并介绍了一些重要的工业化案例和工业化新进展。

全书共分12章。第1章概括凝练了橡胶纳米复合材料的发展历程、工业应用以及未来的发展方向, 并提出了十大挑战。第2章介绍了橡胶纳米复合材料的界面、纳米颗粒、分散结构及网络结构, 总结了这些微观结构的多种表征方法。第3章阐述了橡胶纳米增强机理, 总结了纳米复合材料的本构关系, 介绍了近些年研究很热的牺牲键增强方法与机理。第4章介绍了橡胶纳米复合材料的动态黏弹性的机理、分子模拟研究及纳米复合对橡胶材料阻尼性能的影响。第5章阐述了橡胶纳米复合材料的磨损现象和磨耗机理, 介绍了纳米抗磨技术和其他增强耐磨性的技术。第6章首先重点综述了橡胶纳米复合材料的疲劳机制, 然后介绍了纳米耐疲劳技术及其他耐疲劳技术。第7章概述了橡胶纳米复合材料的湿滑机制及抗湿滑技术, 也介绍了中低分子量树脂等在橡胶中的微纳分散结构及其对橡胶抗湿滑性能的影响。第8章综述了橡胶纳米复合材料的传导/阻隔机理, 包括在导电、介电、导热、阻隔、阻燃等方面的应用与相关机理。第9章综述了常见的零维纳米颗粒/橡胶纳米复合材料的制备及基本性能与应用, 涉及的填料包括炭黑、白炭黑、纳米碳酸钙、纳米氧化锌、纳米有机球、不饱和羧酸金属盐、多面体低聚硅倍半氧烷、淀粉等。第10章综述了碳纳米管、凹凸棒土、埃洛石和纳米微晶纤维素等一维纳米颗粒填充的橡胶纳米复合材料, 介绍了其制备过程、性能及应用。第11章展示了层状硅酸盐、石墨烯等二维纳米颗粒等填充的橡胶复合材料的制备、性能与应用。第12章首先介绍了嵌段型橡胶纳米复合材料, 而后介绍了应变诱导产生的纳米晶体增强橡胶, 最后展示了先进自组装聚氨酯超级弹性体的设计和制备过程。

全书由张立群教授统稿和校核，郭宝春教授和刘军教授除了参与一些章节编写外，还协助进行了大量的组稿工作，对此书出版做出了特殊贡献。化学工业出版社对此书的编写与出版也给予了大力支持，一并表示感谢。

本书适合于高校和科研院所从事纳米材料和纳米复合材料研究与开发的学生以及专家学者参考使用，也适合橡胶工业领域从事材料与产品开发的研究人员阅读。由于时间限制，再加上作者水平有限，书中疏漏之处在所难免，恳请读者批评指正。

张立群

2018年7月16日

# Chapter 1

## 第1章 绪论

001  
张立群  
(北京化工大学材料科学与工程学院)

1.1 橡胶材料的基本性能及应用	002
1.2 橡胶纳米复合材料的发展历史与现状	005
1.2.1 炭黑/橡胶纳米复合材料	005
1.2.2 白炭黑/橡胶纳米复合材料	007
1.2.3 纳米碳酸钙/橡胶复合材料	009
1.2.4 黏土/橡胶纳米复合材料	009
1.2.5 纳米氧化锌/橡胶复合材料	011
1.2.6 碳纳米管/橡胶纳米复合材料	012
1.2.7 石墨烯/橡胶纳米复合材料	013
1.2.8 其他纳米颗粒/橡胶复合材料	014
1.2.9 嵌段聚合物自组装型橡胶纳米复合材料	016
1.3 橡胶纳米复合材料的未来与挑战	017
参考文献	018

# Chapter 2

## 第2章 橡胶纳米复合材料的 微观结构

023  
郭宝春, 刘军, 孟阳  
(华南理工大学材料科学与工程学院,  
北京化工大学材料科学与工程学院,  
无锡宝通科技股份有限公司)

2.1 橡胶纳米复合材料的界面表征方法	024
2.1.1 结合胶或预处理颗粒的表征	024
2.1.2 填料-橡胶相互作用能量的理论计算	028
2.1.3 界面可视化表征	030
2.1.4 界面松弛谱表征	037
2.1.5 溶胀法和冰点下降法表征	043
2.1.6 比热容测定表征	045
2.1.7 应力-应变表征	046

<b>2.2 纳米分散结构的表征</b>	<b>048</b>
2.2.1 显微观察	049
2.2.2 理论计算与分子模拟	055
<b>2.3 物理网络结构的表征</b>	<b>066</b>
<b>参考文献</b>	<b>067</b>

<b>3.1 橡胶纳米增强的机理</b>	<b>074</b>
3.1.1 橡胶增强中的逾渗现象	074
3.1.2 橡胶增强逾渗现象的机理	078
3.1.3 临界粒子间距问题的探讨	083
3.1.4 临界粒径的探讨	089
3.1.5 橡胶增强影响因素的进一步探讨	091
<b>3.2 橡胶高弹性本构方程</b>	<b>093</b>
3.2.1 基本概念	093
3.2.2 唯象理论模型	095
3.2.3 分子统计理论模型	099
3.2.4 材料试验数据与超弹性方程确定	103
3.2.5 总结	105
<b>3.3 牺牲键增强橡胶机理</b>	<b>108</b>
3.3.1 可逆牺牲键增强	108
3.3.2 不可逆牺牲键	111
3.3.3 展望	112
<b>参考文献</b>	<b>113</b>

## Chapter 3

### 第3章

### 橡胶纳米增强机理

073

张立群, 李凡珠, 郭宝春  
(北京化工大学材料科学与工程学院,  
华南理工大学材料科学与工程学院)

# Chapter 4

## 第4章

### 橡胶纳米复合材料的动态黏弹性及生热/阻尼

119

张立群, 刘军, 吴友平, 赵秀英,  
吴晓辉  
(北京化工大学材料科学与工程学院)

# Chapter 5

## 第5章

### 橡胶纳米复合材料的磨耗机理及抗磨技术

171

张立群, 吴晓辉  
(北京化工大学材料科学与工程学院)

<b>4.1 橡胶纳米复合材料黏弹性机理</b>	<b>120</b>
4.1.1 Payne效应	120
4.1.2 Mullins效应	135
4.1.3 动态生热及低生热技术	137
<b>4.2 纳米阻尼技术</b>	<b>155</b>
4.2.1 橡胶纳米复合材料的阻尼机理	156
4.2.2 纳米填料对橡胶材料阻尼性能的影响	157
<b>参考文献</b>	<b>166</b>

<b>5.1 磨耗机理</b>	<b>172</b>
5.1.1 疲劳磨耗	173
5.1.2 卷曲磨耗	173
5.1.3 磨蚀磨耗	175
5.1.4 切割磨耗	177
5.1.5 降解磨耗	178
<b>5.2 纳米抗磨技术</b>	<b>179</b>
5.2.1 炭黑	180
5.2.2 白炭黑	183
5.2.3 黏土	185
5.2.4 氧化石墨烯	189
5.2.5 碳纳米管	191
<b>5.3 其他抗磨技术</b>	<b>193</b>
5.3.1 橡胶材料的影响	193
5.3.2 硫化体系	196
5.3.3 防护体系	197
<b>参考文献</b>	<b>198</b>

<b>6.1 橡胶纳米复合材料的疲劳机制</b>	<b>204</b>
6.1.1 基本理论	204
6.1.2 影响因素	206
6.1.3 研究方法	215
<b>6.2 纳米耐疲劳技术</b>	<b>219</b>
6.2.1 炭黑	219
6.2.2 白炭黑	221
6.2.3 纳米黏土	222
6.2.4 碳纳米管	226
6.2.5 石墨烯	228
6.2.6 淀粉	230
<b>6.3 其他耐疲劳技术</b>	<b>232</b>
6.3.1 橡胶基体	232
6.3.2 交联体系	235
6.3.3 防老剂	236
<b>参考文献</b>	<b>236</b>

<b>7.1 湿滑现象</b>	<b>242</b>
<b>7.2 湿滑机制</b>	<b>243</b>
7.2.1 橡胶材料的动态黏弹性与抗湿滑性能之间的关系	244
7.2.2 胎面胶料表面粗糙度与抗湿滑性能之间的关系	246
<b>7.3 纳米抗湿滑技术</b>	<b>249</b>

## Chapter 6

### 第6章

#### 橡胶纳米复合材料的疲劳机制及耐疲劳技术

203

温世鹏, 刘力, 张立群  
(北京化工大学材料科学与工程学院)

## Chapter 7

### 第7章

#### 橡胶纳米复合材料的湿滑机制及抗湿滑技术

241

吴友平, 卢咏来, 张立群  
(北京化工大学材料科学与工程学院)

# Chapter 8

## 第8章

### 橡胶纳米复合材料的传导/阻隔机理

261

郭宝春, 宁南英, 卢咏来, 田明, 李红霞  
(华南理工大学材料科学与工程学院, 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京北化新橡特种材料科技股份有限公司)

7.4 树脂-橡胶杂化体系抗湿滑技术 251

参考文献 258

8.1 橡胶纳米复合材料的导电性能 262

8.1.1 橡胶纳米复合材料的导电机理 262

8.1.2 影响橡胶纳米复合材料导电性能的因素 263

8.2 橡胶纳米复合材料的介电驱动机理和影响因素 279

8.2.1 介电弹性体材料的机电性能及驱动机理 279

8.2.2 DE 纳米复合材料的机电性能及其影响因素 282

8.3 橡胶纳米复合材料导热机制及影响导热性能的因素 294

8.3.1 橡胶纳米复合材料的导热机制 294

8.3.2 影响橡胶纳米复合材料导热性能的因素 295

8.3.3 高导热橡胶纳米复合材料的应用 299

8.4 橡胶纳米复合材料的阻隔机理和影响因素 302

8.4.1 阻隔的一般机理 302

8.4.2 影响橡胶纳米复合材料阻隔性的因素 303

8.5 橡胶纳米复合材料的阻燃机理及影响因素 311

8.5.1 橡胶纳米复合材料的阻燃机理	311
8.5.2 橡胶纳米复合材料的阻燃性能及其影响因素	312
<b>参考文献</b>	<b>325</b>

<b>9.1 炭黑/橡胶纳米复合材料</b>	<b>342</b>
9.1.1 炭黑及其工业发展概述	342
9.1.2 炭黑制备工艺	343
9.1.3 炭黑基本结构与分类	347
9.1.4 炭黑的多层次多尺度微观结构	349
9.1.5 炭黑改性进展	360
<b>9.2 白炭黑/橡胶纳米复合材料</b>	<b>365</b>
9.2.1 白炭黑/橡胶纳米复合材料的制备	365
9.2.2 白炭黑/橡胶纳米复合材料的结构与性能	380
9.2.3 湿法混炼制备白炭黑母胶的中试或产业化应用	382
<b>9.3 纳米碳酸钙/橡胶纳米复合材料</b>	<b>382</b>
9.3.1 力学性能	382
9.3.2 其他性能	384
<b>9.4 纳米氧化锌/橡胶纳米复合材料</b>	<b>385</b>
9.4.1 活化性能	386
9.4.2 力学性能	386
9.4.3 导热性能	387
9.4.4 抗紫外辐射性能	388
<b>9.5 纳米有机球/橡胶纳米复合材料</b>	<b>388</b>

# Chapter 9

## 第9章

### 零维纳米颗粒/橡胶 纳米复合材料

341

卢咏来, 韩冬礼, 郭宝春, 陆明, 孟阳, 吴友平, 魏征  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 华南理工大学材料科学与工程学院, 中国航发北京航空材料研究院, 无锡宝通科技股份有限公司, 中国人民解放军92578部队)



9.5.1	交联聚苯乙烯纳米有机球	390
9.5.2	交联 $\alpha$ -甲基苯乙烯/丙烯腈共聚物 纳米有机球	391
9.5.3	核壳型交联聚苯乙烯-聚异戊二烯纳 米有机球	393
9.5.4	工业化应用的前景	397
<b>9.6</b>	<b>不饱和羧酸金属盐增强橡胶纳米 复合材料</b>	<b>398</b>
9.6.1	MSUCA 增强橡胶纳米复合材料的制备	398
9.6.2	MSUCA 原位聚合反应机理	399
9.6.3	影响 MSUCA 原位聚合反应的主要因素	401
9.6.4	MSUCA 增强效果及增强机理	404
9.6.5	MSUCA 对橡胶基体其他性能的改善	406
9.6.6	MSUCA 与其他填料并用增强效果	406
<b>9.7</b>	<b>多面体低聚硅倍半氧烷/橡胶纳米 复合材料</b>	<b>407</b>
9.7.1	多面体低聚硅倍半氧烷/橡胶复合材料的 制备方法	408
9.7.2	POSS/橡胶复合材料应用展望	415
<b>9.8</b>	<b>淀粉/橡胶纳米复合材料</b>	<b>416</b>
9.8.1	淀粉/橡胶复合材料的制备、结构与性能	416
9.8.2	淀粉/橡胶复合材料的应用	418
<b>9.9</b>	<b>其他零维纳米颗粒/橡胶纳米复合材料</b>	<b>421</b>
9.9.1	纳米二氧化钛/橡胶复合材料	422
9.9.2	富勒烯/橡胶复合材料	424
9.9.3	纳米金刚石/橡胶复合材料	426
9.9.4	量子点及碳纳米点/橡胶复合材料	427
9.9.5	展望	428
	<b>参考文献</b>	<b>429</b>