

# 纳米氧化铝/天然橡胶复合材料的性能研究

丁金波<sup>1</sup>, 王振华<sup>1</sup>, 张立群<sup>1,2 \*</sup>

(1. 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;2. 北京化工大学 教育部纳米材料制备与应用科学重点实验室,北京 100029)

**摘要:**采用原位改性纳米氧化铝制备纳米氧化铝/NR复合材料,研究纳米氧化铝用量及原位改性时间、偶联剂 Si69 用量对纳米氧化铝/NR 复合材料的物理性能、动态力学性能和导热性能的影响。结果表明:随着纳米氧化铝用量的增大,复合材料的拉伸强度减小,热导率和压缩疲劳温升增大。原位改性可以提高纳米氧化铝与 NR 之间的界面结合作用。随着原位改性时间的延长或随着偶联剂 Si69 用量的增大,复合材料的拉伸强度和热导率先增后减,压缩疲劳温升逐渐减小。

**关键词:**纳米氧化铝;天然橡胶;复合材料;热导率

中图分类号:TQ330.38<sup>+7</sup>; TQ332

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2012)06-0331-08

橡胶制品在动态情况下使用会产生动态温升,进而加剧橡胶制品的损坏,降低使用寿命。通常采用加入无机导热填料的方法来提高复合材料的导热性能,以将热量及时导出<sup>[1]</sup>。

氧化铝是一种常用的导热填料,在电子电气领域常用于制备热界面材料<sup>[2-3]</sup>。氧化铝作为具有较高熔点和较大硬度的结构性材料,还被用于补强橡胶<sup>[4-5]</sup>。但无机填料在橡胶基体中存在易团聚、与橡胶基体之间的相互作用较弱等缺点,直接影响了复合材料的使用性能。在白炭黑补强橡胶中,为提高白炭黑在橡胶基体中的分散性以及与橡胶之间的界面结合作用,常加入硅烷偶联剂并采用原位改性的方法,以提高白炭黑的补强效果并降低复合材料在使用过程中的动态温升<sup>[6]</sup>。本工作采用原位改性纳米氧化铝制备纳米氧化铝/天然橡胶(NR)复合材料,研究改性纳米氧化铝用量及原位改性时间、偶联剂 Si69 用量对纳米氧化铝/NR 复合材料的物理性能、动态力学性能和导热性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, SCR5, 北京化工集团供销公司提供;纳

**作者简介:**丁金波(1986—),男,安徽宿州人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事新型补强导热填料的研究。

米氧化铝,平均粒径为 30 nm,杭州万景新材料有限公司产品;偶联剂 Si69,南京曙光化工集团有限公司产品。

### 1.2 配方

考察纳米氧化铝用量影响胶料配方:NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 4020 2, 防老剂 RD 1, 石蜡 1, 偶联剂 Si69 6, 硫黄 2, 促进剂 NS 1, 纳米氧化铝 变量。

考察热处理时间影响胶料配方中,纳米氧化铝用量为 100 份,配方其余组分和用量同考察纳米氧化铝用量影响胶料配方。

考察偶联剂 Si69 用量影响胶料配方中,纳米氧化铝用量为 100 份,偶联剂 Si69 用量为变量,配方其余组分和用量同考察纳米氧化铝用量影响胶料配方。

### 1.3 设备和仪器

SK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB-D 350×350 型电热平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;CMT4104 型电子拉力试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;橡胶压缩生热试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;P3555B2 型硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;FOX50-110 型热导率测试仪,美国 LaserComp 公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;S2250Ⅲ型扫描电子显微镜(SEM),英国剑桥公司产品。

\* 通信联系人

## 1.4 试样制备

NR 在常温开炼机上进行混炼,同时加入偶联剂 Si69 和纳米氧化铝,待混合均匀后加入防老剂,直至混合均匀,然后在高温热辊(150 °C)上热处理 5 min,待冷却后再在常温开炼机上依次加入氧化锌、硬脂酸、石蜡、促进剂和硫黄,混合均匀。胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 143 °C ×  $t_{90}$ 。

## 1.5 测试分析

### 1.5.1 物理性能

拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,哑铃形试样宽度为 6 mm;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,直角形试样宽度为 10 mm;拉伸速率均为 500 mm · min<sup>-1</sup>。压缩疲劳温升和永久变形按照 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升

和耐疲劳性能的测定 第 2 部分:压缩屈挠试验》进行测试,试验条件为:冲程 4.45 mm,负荷 1.00 MPa,温度 55 °C。

### 1.5.2 动态力学性能

动态力学性能采用 RPA 进行测试,混炼胶和硫化胶的测试条件均为:温度 60 °C,频率 1 Hz。

### 1.5.3 微观形态

复合材料的微观形貌采用 SEM 进行观察并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米氧化铝用量

#### 2.1.1 物理性能

纳米氧化铝用量对纳米氧化铝/NR 复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着纳米氧化铝用量的增大,纳米氧化铝/NR 复合材料的拉伸强度减小,当纳米氧化铝用量大于 70 份时,拉伸强度的减小

表 1 纳米氧化铝用量对纳米氧化铝/NR 复合材料物理性能的影响

项 目	纳米氧化铝用量/份								
	0	10	30	50	70	100	130	170	210
邵尔 A 型硬度/度	42	44	46	49	52	55	59	68	72
300% 定伸应力/MPa	2.7	3.1	4.1	5.1	6.0	7.5	9.3	10.9	12.3
拉伸强度/MPa	30.2	28.6	27.8	27.3	26.9	23.2	20.6	17.4	15.5
拉断伸长率/%	695	662	636	618	598	557	531	477	414
拉断永久变形/%	16	20	24	28	32	34	26	24	20
撕裂强度/(kN · m <sup>-1</sup> )	34	35	37	39	47	53	51	54	50
压缩疲劳试验									
温升/°C	1.1	1.4	1.8	2.2	3.1	5.4	7.7	11.4	17.1
永久变形/%	0.82	0.83	0.87	0.97	1.04	1.18	1.29	1.54	1.92

趋势明显。这是因为当纳米氧化铝用量较小时,纳米氧化铝容易被橡胶相润湿和分散,填料之间不易发生聚集,因而拉伸强度较大;随着纳米氧化铝用量的增大,纳米氧化铝在橡胶基体中发生聚集而形成聚集体,这些聚集体在橡胶中形成相互作用较弱的区域,其在应力作用下易被破坏,从而导致复合材料的拉伸强度减小。

随着纳米氧化铝用量的增大,复合材料的撕裂强度总体呈先增大后减小趋势。复合材料的撕裂强度与橡胶基体的撕裂强度、补强填料的粒径和分散状态以及橡胶基体与补强填料界面结合状态有关。随着纳米氧化铝用量的增大,填料与橡

胶基体之间的相互作用面积增大,破坏路径变长,能量损耗变大,因而撕裂强度增大;当纳米氧化铝用量较大时,由于纳米氧化铝表面能较高,易发生团聚,降低了能量损耗,因此撕裂强度减小。

从表 1 还可以看出,当纳米氧化铝用量小于 100 份时,复合材料的压缩疲劳温升较小;当纳米氧化铝用量大于 100 份后,压缩疲劳温升迅速增大。复合材料的生热主要来源于材料内部摩擦,其中包括填料间、填料与橡胶大分子间以及橡胶大分子间的摩擦。当纳米氧化铝用量较小时,其在橡胶中均匀分散,相互之间摩擦较少,生热少;当纳米氧化铝用量大于 100 份后,填料之间发生

聚集而形成较强的网络结构, 填料之间以及填料与橡胶大分子之间的摩擦显著增多, 因而压缩疲劳温升增大。

### 2.1.2 动态力学性能

纳米填料在聚合物基体中易发生聚集, 并形成三维网络结构。当材料承受形变时, 其内在网络结构也会发生形变, 形变达到一定程度, 网络结构被破坏, 模量骤减, 即出现 Payne 效应。由于 Payne 效应与纳米填料形成的网络结构直接相关, 因此可利用此效应来表征纳米填料的三维分散状态, 同时根据硫化胶的损耗因子( $\tan\delta$ )以及压缩疲劳温升可以了解复合材料在动态工况下的生热状况。

纳米氧化铝用量对纳米氧化铝/NR 混炼胶剪切储能模量( $G'$ )与应变( $\epsilon$ )关系曲线的影响如图 1 所示。

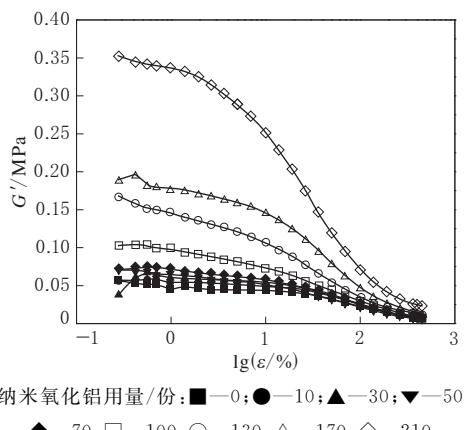
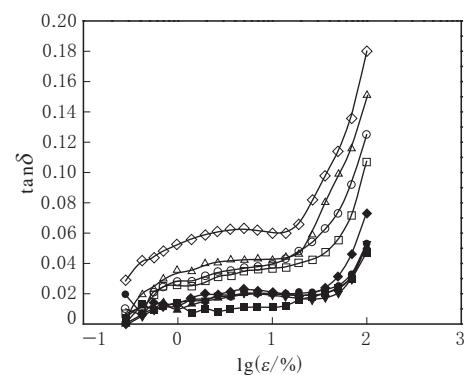


图 1 纳米氧化铝用量对纳米氧化铝/NR 混炼胶  $G'$ - $\lg\epsilon$  曲线的影响

从图 1 可以看出: 当纳米氧化锌的用量小于 100 份时, 随着  $\epsilon$  的增大, 混炼胶  $G'$  的减幅较小, Payne 效应不明显。这是由于当纳米氧化铝用量较小时, 纳米粒子易被橡胶基体润湿和分散, 在橡胶基体中未形成较强的纳米填料网络结构; 当纳米氧化铝用量大于 100 份时, 填料-填料之间距离缩短并且相互接触, 形成了相互作用较强的纳米填料网络结构, Payne 效应增加比较明显。

纳米氧化铝用量对纳米氧化铝/NR 硫化胶  $\tan\delta$  与  $\epsilon$  关系曲线的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 随着纳米氧化铝用量的增大, 硫化胶的  $\tan\delta$  增大。这是因为随着纳米氧化



注同图 1。

图 2 纳米氧化铝用量对纳米氧化铝/NR 硫化胶  $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$  曲线的影响

铝用量的增大, 纳米氧化铝在橡胶中形成的填料-填料网络结构逐渐增强, 从而使硫化胶的  $\tan\delta$  逐渐增大。

### 2.1.3 导热性能

纳米氧化铝的用量对纳米氧化铝/NR 复合材料导热性能的影响如图 3 所示。

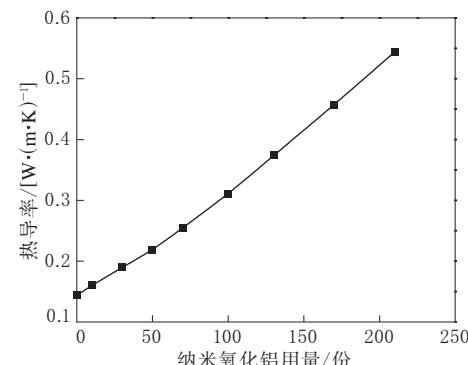
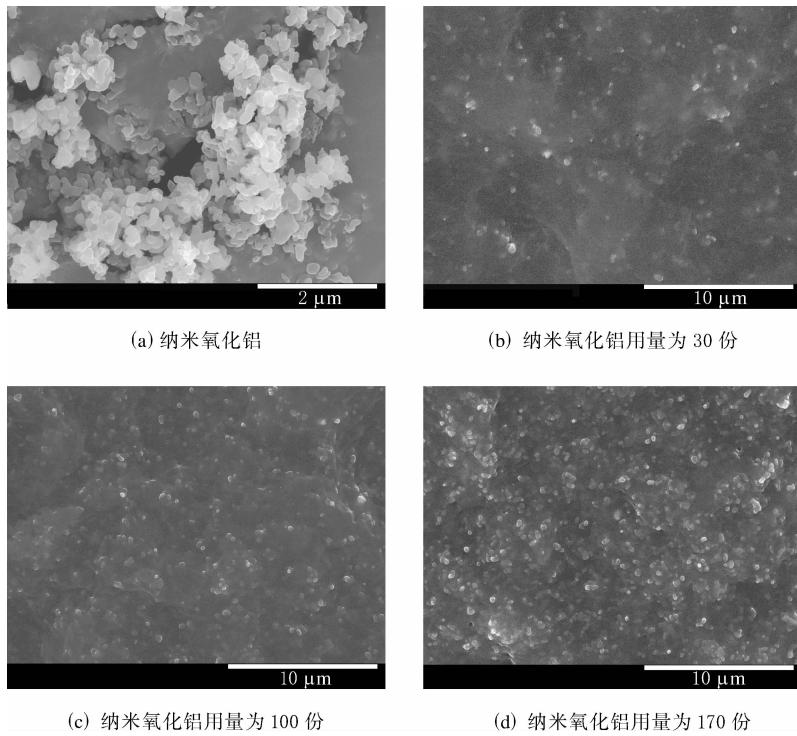


图 3 纳米氧化铝的用量对纳米氧化铝/NR 复合材料热导率的影响

从图 3 可以看出, 随着纳米氧化铝用量的增大, 纳米氧化铝/NR 复合材料的热导率增大。橡胶复合材料的热导率与橡胶性质、填料的种类和用量、填料在基体中的分散情况以及填料与基体之间的界面结合有关, 其中填料自身导热性能和用量是决定复合材料热导率的主要因素。随着纳米氧化铝用量的增大, 纳米氧化铝在橡胶基体中由孤立的粒子逐渐发展成三维网络结构的导热网络, 故复合材料的热导率逐渐增大。

### 2.1.4 微观形态

纳米氧化铝和纳米氧化铝/NR 复合材料的 SEM 照片如图 4 所示。



放大倍数:(a)—2万;(b)、(c)和(d)—5000。

图 4 纳米氧化铝和纳米氧化铝/NR 复合材料的 SEM 照片

纳米氧化铝粒子表面能较高,易团聚并形成一次聚集体,从图 4(a)可以看出,纳米氧化铝的直径在 50~300 nm 之间。从图 4(b)~(d)可以看出:当纳米氧化铝用量为 30 份时,纳米氧化铝均匀分散在橡胶基体中,只有很少部分纳米氧化铝发生团聚;当纳米氧化铝用量为 100 份时,纳米氧化铝聚集体的数量明显增多,填料-填料之间的距离缩短;当纳米氧化铝用量为 170 份时,纳米氧化铝发生聚集并形成较大的聚集体,填料-填料之间相互接触并形成一定的网络结构。橡胶基体中填料聚集体的存在降低了复合材料的物理性能,但填料-填料之间相互接触有助于提高复合材料的热导率。

## 2.2 原位改性时间

### 2.2.1 物理性能

原位改性时间对纳米氧化铝/NR 复合材料物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着原位改性时间的延长,纳米氧化铝/NR 复合材料的邵尔 A 型硬度、拉断伸长率和拉断永久变形减小,而定伸应力、拉伸强度和撕裂强度则呈现先增大后减小趋势。

从表 2 还可以看出,随着热处理时间的延长,

表 2 原位改性时间对纳米氧化铝/NR 复合材料物理性能的影响

项 目	原位改性时间/min					
	0	3	5	7	9	14
邵尔 A 型硬度/度	55	54	53	53	52	49
300% 定伸应力/MPa	6.8	7.0	7.3	7.3	7.1	7.0
拉伸强度/MPa	22.4	22.8	23.5	23.4	23.2	23.0
拉断伸长率/%	621	608	589	580	579	569
拉断永久变形/%	32	30	30	28	28	26
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	43	45	46	46	46	45
压缩疲劳试验						
温升/℃	6.7	5.8	5.3	5.1	5.1	5.2
永久变形/%	1.8	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2

纳米氧化铝/NR 复合材料的压缩疲劳温升和永久变形减小,当热处理时间超过 5 min 后,复合材料的压缩疲劳温升和压缩永久变形变化不大。这是因为对复合材料进行热处理,有利于提高纳米氧化铝与橡胶基体间的界面结合作用,减弱填料-填料之间的网络结构,因而在动态压缩条件下,填料-填料之间以及填料与橡胶大分子之间的相互摩擦减少,故复合材料的压缩疲劳温升减小。

纳米氧化铝表面具有一定数量的羟基基团,可加入偶联剂对其表面进行改性,提高填料与橡

胶基体之间的界面结合作用,改善纳米氧化铝的分散性。但羟基与偶联剂之间的反应需要一定的活化能,比较有效的方法是对复合材料进行高温预处理。随着热处理时间的延长,纳米氧化铝表面的羟基与硅烷偶联剂发生化学反应,纳米氧化铝与橡胶之间以化学键进行结合,提高了纳米氧化铝与橡胶间的亲和性,减弱了纳米氧化铝之间的相互作用,从而提高了复合材料的物理性能。但热处理时间不宜过长。

### 2.2.2 动态力学性能

原位改性时间对纳米氧化铝/NR 混炼胶  $G'$ - $\lg \epsilon$  曲线的影响如图 5 所示。

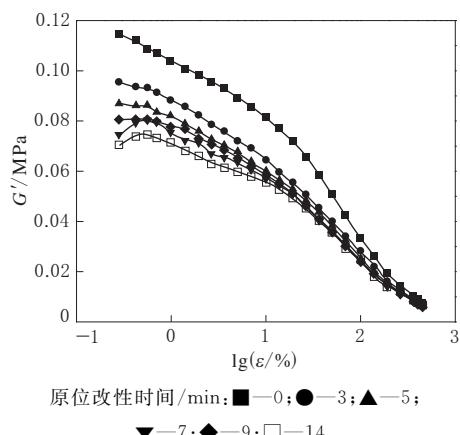


图 5 原位改性时间对纳米氧化铝/NR 混炼胶  $G'$ - $\lg \epsilon$  曲线的影响

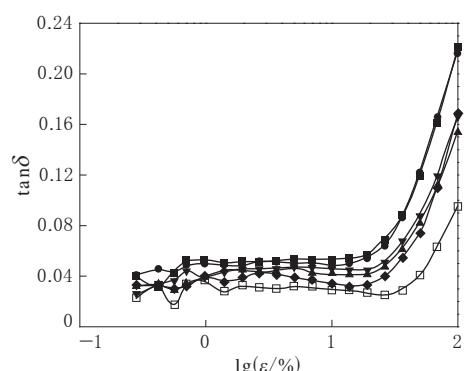
从图 5 可以看出,随着热处理时间的延长,混炼胶的  $G'$  初始值逐渐减小。复合材料经过热处理后,纳米氧化铝表面接上了有机基团,从而提高了填料与橡胶基体之间的界面结合,弱化了填料间的相互作用,填料的网络结构变得松散,从而导致  $G'$  减小。当热处理时间超过 5 min 后,Payne 效应的减弱并不明显,表明延长热处理时间,不能进一步弱化填料的网络结构。

原位改性时间对纳米氧化铝/NR 硫化胶  $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$  曲线的影响如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着热处理时间的延长,硫化胶的  $\tan \delta$  逐渐减小。这是因为复合材料经过热处理之后,弱化了填料间的相互作用,从而导致  $\tan \delta$  减小。

### 2.2.3 导热性能

当热处理时间为 0, 3, 5, 7, 9 和 14 min



注同图 5。

图 6 原位改性时间对纳米氧化铝/NR 硫化胶  $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$  曲线的影响

时,纳米氧化铝/NR 复合材料的热导率分别为 0.308, 0.315, 0.315, 0.313, 0.314 和 0.312  $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。经过热处理后,纳米氧化铝/NR 复合材料的热导率略有增大。这是因为复合材料经过热处理之后,提高了纳米氧化铝与橡胶之间的界面结合作用,从而降低了填料与橡胶之间的界面热阻,使热导率增大。

### 2.2.4 微观形态

不同热处理时间的纳米氧化铝/NR 复合材料的 SEM 照片如图 7 所示。

从图 7(a)可以看出,纳米氧化铝在未经热处理的复合材料中分散不均匀,团聚现象比较明显。从图 7(b)~(d)可以看出:纳米氧化铝分散较均匀,团聚现象明显减弱,较大粒径的纳米氧化铝团聚体数量明显减小;当热处理时间为 14 min 时,填料在橡胶基体中的分散状态无较大变化,这说明当热处理达到一定时间后,延长热处理时间并不能进一步提高纳米氧化铝的分散性。

### 2.3 偶联剂 Si69 用量

#### 2.3.1 物理性能

偶联剂 Si69 用量对纳米氧化铝/NR 复合材料物理性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出,随着偶联剂 Si69 用量的增大,纳米氧化铝/NR 复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度先增大后减小。加入适量的偶联剂 Si69 对纳米氧化铝表面进行改性,可以提高纳米氧化铝与橡胶基体之间的界面结合作用,从而提高复合材料的定伸应力和拉伸强度。当偶联剂 Si69 用量大于 6 份时,纳米氧化铝表面已没有足

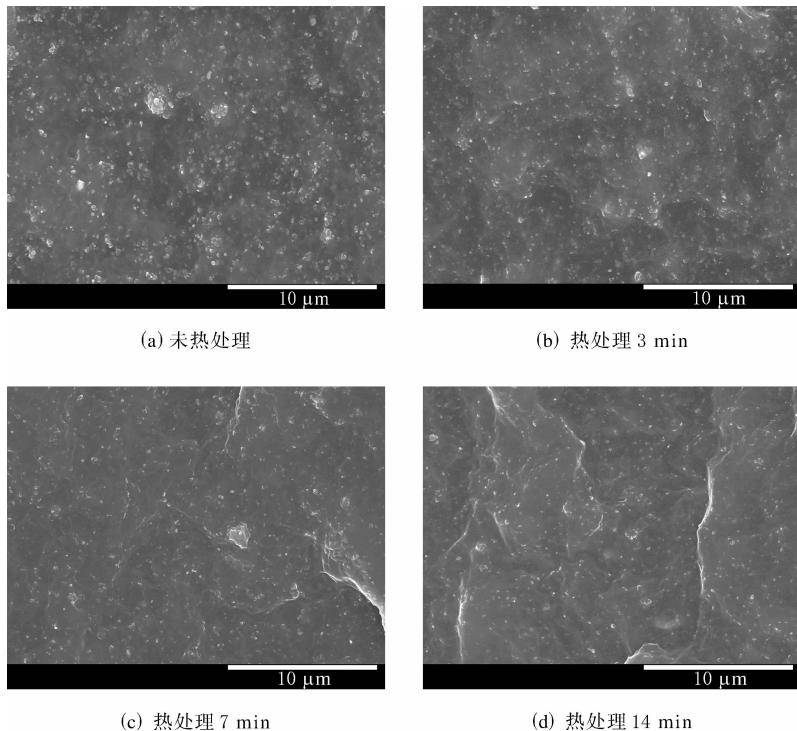


图 7 不同热处理时间的纳米氧化铝/NR 复合材料的 SEM 照片(放大 5 000 倍)

表 3 偶联剂 Si69 用量对纳米氧化铝/NR 复合材料物理性能的影响

项 目	偶联剂 Si69 用量/份						
	0	1	2	4	6	8	12
邵尔 A 型硬度/度	57	55	55	54	53	50	47
300% 定伸应力/MPa	6.3	6.5	6.9	7.4	7.0	6.2	5.4
拉伸强度/MPa	21.7	23.1	24.4	24.0	23.5	22.9	20.8
拉断伸长率/%	554	572	585	589	594	610	625
拉断永久变形/%	32	30	30	26	30	32	32
撕裂强度/ (kN·m <sup>-1</sup> )	40	43	44	45	46	43	40
压缩疲劳试验							
温升/℃	7.6	6.8	6.3	5.7	5.4	5.2	5.2
永久变形/%	2.4	1.9	1.7	1.4	1.5	1.5	1.6

够多的羟基用于反应,过量的偶联剂 Si69 在复合材料中充当增塑剂的角色,从而导致复合材料的定伸应力和拉伸强度减小。

从表 3 还可以看出,随着偶联剂 Si69 用量的增大,纳米氧化铝/NR 复合材料的压缩疲劳温升减小。纳米氧化铝经过偶联剂 Si69 改性后,提高了纳米氧化铝与橡胶之间的相互作用,减弱了填料的聚集,从而使填料间的摩擦以及填料与橡胶大分子之间的摩擦显著减少,生热降低。

### 2.3.2 动力学性能

偶联剂 Si69 用量对纳米氧化铝/NR 混炼胶

$G' - \lg \epsilon$  曲线的影响如图 8 所示。

从图 8 可以看出,随着偶联剂 Si69 用量的增大,混炼胶的  $G'$  初始值减小。当偶联剂 Si69 用量大于 4 份时,纳米氧化铝表面可用于反应的羟基已较少,其与硅烷偶联剂的反应性降低,因而混炼胶的 Payne 效应不明显。

偶联剂 Si69 用量对纳米氧化铝/NR 硫化胶  $\tan \delta - \lg \epsilon$  曲线的影响如图 9 所示。

从图 9 可以看出:随着偶联剂 Si69 用量的增大,硫化胶的  $\tan \delta$  减小;当偶联剂 Si69 用量大于

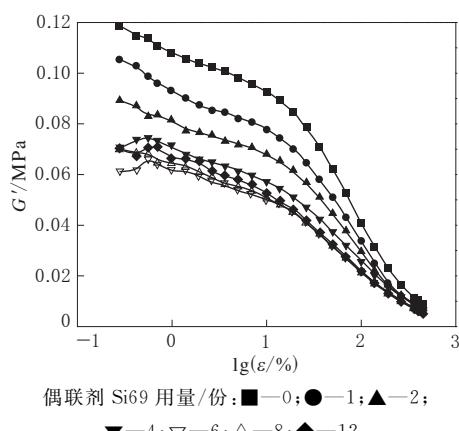
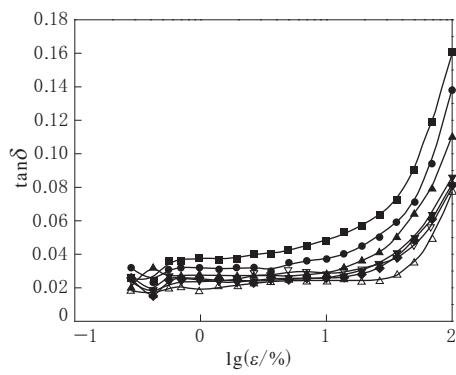


图 8 偶联剂 Si69 用量对纳米氧化铝/NR 混炼胶

$G' - \lg \epsilon$  曲线的影响



注同图 8。

**图 9 偶联剂 Si69 用量对纳米氧化铝/NR 硫化胶  $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$  曲线的影响**

4 份时,  $\tan \delta$  减小的幅度不明显。

### 2.3.3 导热性能

当偶联剂 Si69 用量分别为 0, 1, 2, 4, 6, 8 和 12 份时, 纳米氧化铝/NR 复合材料的热导率分别为 0.300, 0.308, 0.317, 0.316, 0.312, 0.304 和 0.302  $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。随着偶联剂 Si69 用量的增大, 纳米氧化铝/NR 复合材料的热导率先增大后减小。偶联剂 Si69 的加入改善了纳米氧化铝与橡胶之间的界面结合作用, 从而降低了纳米氧化铝与橡胶之间的界面热阻, 增大了复合材料的

热导率。当偶联剂 Si69 用量较大时, 由于偶联剂 Si69 的热导率较小, 过量的偶联剂 Si69 包覆在填料表面, 导致复合材料的热导率减小。

### 2.3.4 微观形态

不同偶联剂 Si69 用量的纳米氧化铝/NR 复合材料的 SEM 照片如图 10 所示。

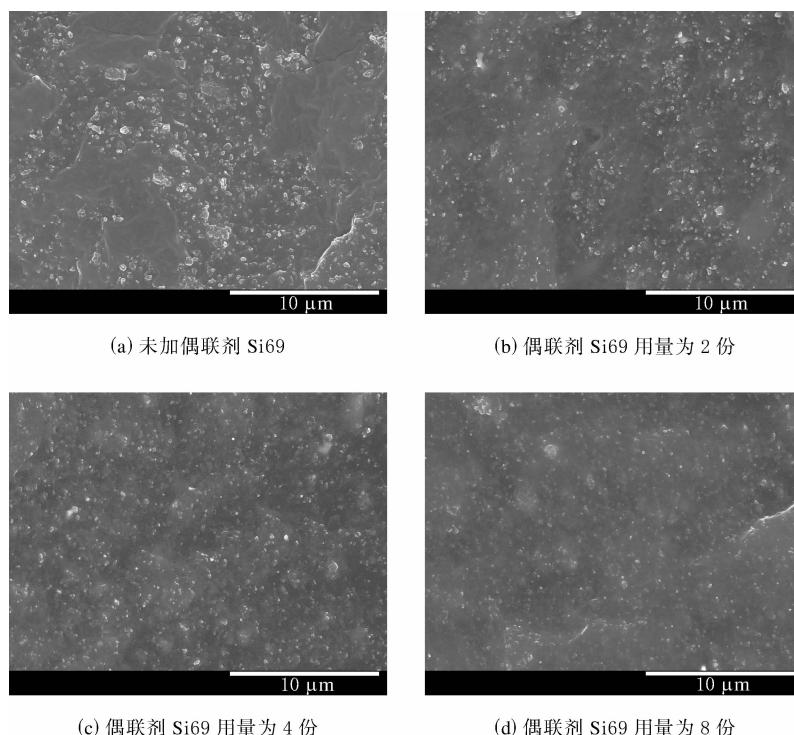
从图 10(a)可以看出, 未经偶联剂 Si69 改性的复合材料中, 纳米氧化铝团聚现象严重且分布不均匀。从图 10(b)~(d)可以看出, 经偶联剂 Si69 改性后, 纳米氧化铝在橡胶基体中的团聚现象明显减弱, 粒径较小且分布均匀, 基本无较大纳米氧化铝聚集体存在。

## 3 结论

(1) 随着纳米氧化铝用量的增大, 纳米氧化铝/NR 复合材料的拉伸强度减小、热导率和压缩疲劳温升增大。

(2) 纳米氧化铝原位改性可以提高纳米氧化铝与橡胶间的界面结合作用, 改善纳米氧化铝的分散性。

(3) 随着原位改性时间的延长, 纳米氧化铝/NR 复合材料的拉伸强度和热导率均先增大后减



**图 10 不同偶联剂 Si69 用量的纳米氧化铝/NR 复合材料的 SEM 照片(放大 5 000 倍)**

小,压缩疲劳温升逐渐减小。

(4)随着偶联剂 Si69 用量的增大,纳米氧化铝/NR 复合材料的拉伸强度和热导率均先增大后减小,压缩疲劳温升逐渐减小。

## 参考文献:

- [1] 张立群,耿海萍,朱虹,等. 导热高分子材料的研究和开发进展[J]. 合成橡胶工业,1998,21(1):57-62.
- [2] Sim L C, Ramanan S R, Ismail H, et al. Thermal Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  Reinforced Silicone Rubber as Thermal Pads for Heat Dissipation Purpose[J]. Thermochimica Acta, 2005, 430(1/2):155-165.

[3] 陈琪,卢咏来,丁雪佳,等. 氧化铝/MVQ 导热复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业,2008,55(10):581-587.

[4] Mohamad N, Muchtar A, Ghazali M J, et al. The Effect of Filler on Epoxidised Natural Rubber-Alumina Nanoparticles Composites[J]. European Journal of Scientific Research, 2008, 24(4):538-547.

[5] 崔蔚,曹奇,贾红兵,等. 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /炭黑并用增强天然橡胶[J]. 合成橡胶工业,2002,25(5):300-303.

[6] Wu Y P, Zhao Q S, Zhao S H, et al. The Influence of In-situ Modification of Silica on Filler Network and Dynamic Mechanical Properties of Silica-filled Solution Styrene-Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(1):112-118.

收稿日期:2011-12-14

## Properties of Nano-alumina/NR Composites

DING Jin-bo, WANG Zhen-hua, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The nano-alumina was modified in-situ and the nano-alumina/NR composites were prepared. The influence of addition level of nano-alumina, heat treatment time and addition level of coupling agent Si69 on the physical properties, dynamic mechanical properties and thermal conductivity of the composites were investigated. The results showed that, as the addition level of nano-alumina increased, the tensile strength of composites decreased, and thermal conductivity and temperature rise in compression fatigue test increased. Interface bonding of nano-alumina and NR was improved by the in-situ modification. As the in-situ modification time extended or the addition level of coupling agent Si69 increased, the tensile strength and thermal conductivity of composites increased first and then decreased, and the temperature rise in compression fatigue test decreased.

**Key words:** nano-alumina; NR; composite; thermal conductivity

## 晶须硫酸钙改性的硅橡胶复合材料 及其制备方法

中图分类号:TQ333.93; TQ330.38<sup>+3</sup> 文献标志码:D

由上海工程技术大学申请的专利(公开号 CN 101787213A, 公开日期 2010-07-28)“晶须硫酸钙改性的硅橡胶复合材料及其制备方法”,涉及的晶须硫酸钙改性的硅橡胶复合材料配方为:二羟基聚二甲基硅氧烷 98~100,正硅酸乙酯 2~5,催化剂二月桂酸二丁基锡 0.1~0.2,晶须硫酸钙 5~15,硅烷偶联剂 0.05~0.45。晶须硫酸钙价格便宜,且以其作为硅橡胶的补强材料可以大大增加化学反应的接触面和活性,使材料的拉伸强度、拉断伸长率和热稳定性等提高。

(本刊编辑部 赵 敏)

## 环境友好型鞋用水性胶粘剂

中图分类号:TQ330.38<sup>+7</sup> 文献标志码:D

由上海诺科化工新材料有限公司申请的专利(公开号 CN 101798482A, 公开日期 2010-08-11)“环境友好型鞋用水性胶粘剂”,涉及的环境友好型鞋用水性胶粘剂的合成方法为:用回收聚酯废料醇解合成的聚酯多元醇或聚酯多元酸的水溶液或水分散液,与助剂配合作为水性胶粘剂直接使用,或与助剂混合之后,再和特殊结构交联剂反应制得物理性能和耐水性能更好的水性胶粘剂。该环境友好型鞋用水性胶粘剂具有原料来源广泛、环境污染小、工艺简单、生产成本低等优点,对各种鞋材具有优异的粘接强度和耐热性能。

(本刊编辑部 马 晓)