http://pmse.scu.edu.cn

硅灰石表面改性及其对丁苯橡胶力学性能、硫化性能及止滑性能的影响

陈佳敏[1]，黎官羽[1]，何松迪[1]，缪培峰[2]，徐建平[1]
（1. 常州大学 材料科学与工程学院，江苏 常州 213164；2. 江苏培达塑料有限公司，江苏 张家港 215600）

摘要：采用硬脂酸（SA）对硅灰石进行表面改性，考察了改性前后不同量硅灰石对丁苯橡胶硫化性能、力学性能的影响，并对改性后硅灰石填充丁苯橡胶（SBR）的抗滑性能进行了测试。红外光谱分析及接触角测试证实，硬脂酸与硅灰石表面的羟基发生了化学反应，这一反应显著提升了硅灰石的疏水性能。力学性能和硫化性能测试表明，经硬脂酸改性后，硅灰石复合材料的力学性能得到增强，硫化速度也相应加快。动态力学分析和止滑性能测试结果进一步表明，添加改性硅灰石降低了复合材料的滚动阻力，显著提升了其止滑性能，特别是在抗油滑性能方面表现突出。当改性硅灰石含量达到30 phr时，复合材料在油面上的摩擦系数达到最高值0.64，相较于未添加硅灰石的复合材料，提升幅度高达256%。

关键词：硅灰石；表面改性；丁苯橡胶；力学性能；止滑性能
中图分类号：TQ333.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0088-08

硅灰石是一种新型的天然无机矿物材料，具有特殊的针状结构，价格低廉，如何将其充分利用一直是人们感兴趣的研究课题[1,2]。丁苯橡胶（SBR）具有多种优良的性能，如耐磨、耐热、耐老化和良好的硫化速度，广泛应用于轮胎、密封件、鞋底材料、橡胶板等的制造[3]。炭黑是丁苯橡胶材料常用的增强剂，但炭黑来源于不可再生资源（如石油和天然气），不仅会造成粉尘污染，还不符合环保的概念[4]，且其增强制品具有较低的抗湿滑性能[5]。随着人们对轮胎、鞋底材料抗滑性能要求的提高，其应用缺陷更加明显。

近年来，针对止滑填料的研究呈现出蓬勃发展的态势。众多研究成果表明，二氧化硅[6]、玻璃纤维[7]、聚对苯撑苯并二噁唑纤维[8]及四针状氧化锌晶须[9]等填料均具备提升橡胶材料表面粗糙度的能力。并且，凸出于橡胶材料表面的填料能够有效刺破水膜（或油膜），从而显著增大橡胶材料与其他物体的摩擦系数。硅灰石具有针状结构，在丁苯橡胶中填充硅灰石能否提高摩擦系数，是一个值得研究的课题。

硅灰石表面含有羟基基团，这赋予了它较高的极性，然而，也正因如此，其与丁苯橡胶的相容性不佳。基于这一情况，对硅灰石进行表面改性尤为必要。采用油酸钾[4]、丙烯酸[10]、硅烷偶联剂[11]及马来酸酐[12]等物质对硅灰石进行表面改性处理均取得了较为可观的成效。但是这些研究大多着重于改性方法的探索，对硅灰石在橡胶中的应用性能研究较少，尤其是防滑性能。基于此，本文采用硬脂酸（SA）对硅灰石表面实施改性处理以增强其疏水性能，进而提升硅灰石与橡胶之间的相容性；将其应用于丁苯橡胶体系中，利用硅灰石特有的针状结构来提高复合材料的力学性能，探究了SBR/硅灰石复合材料在不同环境中的防滑性能，尤其是摩擦系数，为防滑鞋底

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0053
收稿日期：2024-03-19
基金项目：江苏省研究生科研与实践创新计划（KYCX22-3030）
通讯联系人：徐建平，主要从事聚合物加工改性的研究，E-mail: xjp@cczu.edu.cn

或轮胎等产品的生产与开发提供了参考。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

针状硅灰石:1000目,长径比为20:1,新余思远矿业有限公司;SBR:牌号为ESBR 1502,中国石油吉林石化公司;炭黑:牌号为N330,宁夏竹林活性炭有限公司;氧化锌:纯度98.9%,景县龙源化工有限公司;硬脂酸:徐州市伟宏助剂有限公司;硫磺、促进剂DM、TMTD:青岛广德新材料有限公司。

开炼机:XK 160-320型,东莞市力显仪器科技有限公司;平板硫化机:YF-8017型,江苏天源实验设备有限公司;拉伸测试机:TM 2101-T7-01型,江苏天源实验设备有限公司;无转子硫化仪:XH-200型,江苏天源实验设备有限公司;扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LA型,日本岛津公司;摩擦系数测试仪:JK-MC-200型,济南蓝光机电有限公司;带刀片皮机:SG-420型,浙江亨利数控有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　*硅灰石改性*:改性工艺采用干法,硬脂酸为改性剂,其添加量为2%(以质量分数计)。改性条件:r=3000 r/min,t=30 min,t=100 ℃。把定量称取的硅灰石加热至预设的实验温度,随后向其中加入表面改性剂,启动高速混合机并使其持续反应一定时长,反应结束后停止搅拌,即可获得经过表面改性的硅灰石。

1.2.2　*混炼*:基本配方为ESBR1502 100 phr,炭黑N330 20 phr,氧化锌5 phr,促进剂TMTD 0.6 phr,DM 1 phr,硫磺3 phr。在基础配方体系中添加不同用量的硅灰石。首先对ESBR1502开展塑炼工序,随后将开炼机预热至80 ℃。接着,按顺序依次加入炭黑、氧化锌等辅助小料,待小料完全融入橡胶基体后,再加入硅灰石。最后,加入促进剂和硫磺,通过打三角包的方式进行充分混炼,确保各组分均匀分散,之后进行薄通操作并出片。每次加料混炼3~5 min,打8次三角包,整个混炼周期大概20 min。

1.2.3　*硫化*:用平板硫化机硫化试样,硫化条件为170 ℃,正硫化时间1.3×T_{90}。

1.3　测试与表征

1.3.1　*接触角测定*:取适量改性硅灰石粉体制备物料薄片,以去离子水为介质,采用JC2000D1接触角测量仪直接测量。

1.3.2　*红外光谱分析*:取样品(约1 mg)与溴化钾按照1∶100的比例进行混合研磨,待研细均匀后装入压片模具中,制成厚度不大于0.5 mm的样片进行红外光谱分析。

1.3.3　*力学性能测试*:按照国标GB/T 528-2009测试试样的拉伸性能,拉伸速率为500 mm/min;邵式A硬度按照国标GB/T 531.1-2008进行测定。

1.3.4　*硫化性能测定*:按照国标GB/T 16584-1996测定。设置温度170 ℃,测试其最小转矩(M_L)、最大转矩(M_H)、焦烧时间(T_{10})和正硫化时间(T_{90}),计算得到硫化速率指数(CRI)。

1.3.5　*摩擦系数测定*:用片皮机将复合材料切割成厚薄均匀的片材,根据国标GB/T 10006-2021,对其在干、湿润、油玻璃表面、冰面的动摩擦系数进行测定。

1.3.6　*微观形态分析*:将拉抻试样在液氮中脆断后,用扫描电子显微镜观察其微观形态。

1.3.7　*动态力学热分析*:采用DMA8000动态热机械分析仪,双悬臂模式,测试频率为1 Hz,温度范围为−80~80 ℃,升温速率3 ℃/min。

2　结果与讨论

2.1　硅灰石改性

2.1.1　*红外分析*:将经过硬脂酸(SA)改性的硅灰石置于二甲苯中进行抽提处理,以去除其中未参与反应的硬脂酸。随后,将处理后的硅灰石烘干3 h,之后进行红外分析。

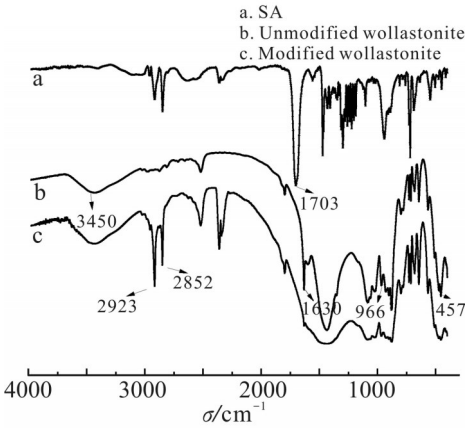


Fig. 1　FT-IR of SA, unmodified wollastonite and SA-modified wollastonite

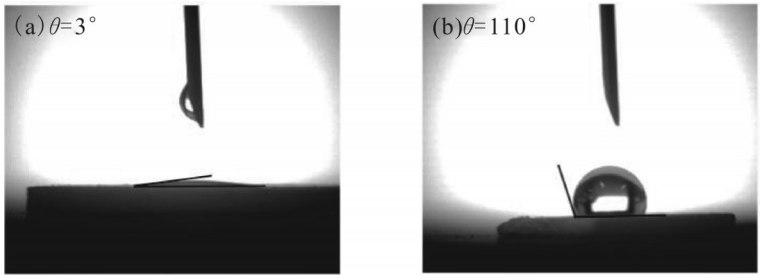


Fig. 2 Contact angle between wollastonite and water surface (a) before (b) after modification

Tab. 1 Mechanical properties of SBR/unmodified wollastonite composite materials

Unmodified wollastonitet/phr	Tensile strength/MPa	Elongation at break /%	Hardness	100% Constant tensile stress/MPa
30	16.4±0.2	489±20	52±1	1.3±0.1
40	17.2±0.2	509±20	58±1	1.5±0.1
50	18.0±0.2	621±20	60±1	1.6±0.1
60	15.6±0.2	532±20	61±1	1.7±0.1

Tab. 2 Mechanical properties of SBR/modified wollastonite composite materials

Modified wollastonite/phr	Tensile strength/MPa	Elongation at break /%	Hardness	100% Constant tensile stress/MPa
30	17.8±0.2	532±20	60±1	1.4±0.1
40	18.3±0.2	608±20	62±1	1.7±0.1
50	19.1±0.2	635±20	64±1	1.8±0.1
60	17.2±0.2	587±20	65±1	1.9±0.1

Fig.1展示的是硬脂酸及硅灰石改性前后的红外谱图。从Fig.1中能够清晰观察到，硅灰石在966 cm^{-1}和457 cm^{-1}附近出现吸收峰，属于O—Si—O的伸缩振动峰；在1630 cm^{-1}和3450 cm^{-1}处出现了羟基的伸缩振动峰。经过SA改性之后，3450 cm^{-1}处的羟基峰强度显著降低，而1630 cm^{-1}附近的羟基峰则完全消失。这一现象表明，经SA改性的硅灰石中羟基的数量减少。推测其可能的原因是，SA中含有的羧基与硅灰石表面的羟基发生了酯化反应，并且形成了氢键作用[4]。这种反应和作用有助于提升硅灰石填料与非极性橡胶之间的相容性。改性后的硅灰石在2923 cm^{-1}和2852 cm^{-1}处出现了2个强度很高的吸收峰，分别归属于硬脂酸中—CH_3的C—H键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动特征吸收峰，这充分证明SA成功吸附在硅灰石表面。而硬脂酸原本在1703 cm^{-1}附近的特征吸收峰消失，由此可以推断，硬脂酸与硅灰石发生了化学反应生成了硬脂酸盐[13]。

2.1.2 *表面接触角*：Fig.2为SA改性前后硅灰石与水的表面接触角。接触角指标是衡量填料极性高低的重要参数[14]。具体而言，接触角数值越大，填料的疏水性越强，极性相应减弱，意味着改性效果越显著。观察Fig.2不难发现，未经改性的硅灰石呈现出较小的表面接触角，大约在3°左右，这直观地反映出硅灰石原本具有较强的极性和亲水性特性，这种强极性和亲水性不利于硅灰石在介质中的均匀分散，同时也会削弱其与一些非极性橡胶的界面粘结强度。相比之下，经过改性处理的硅灰石，其接触角显著提升，达到了约110°，这证明硅灰石的极性得到了有效降低，疏水性显著增强。这一变化将有利于优化其在橡胶基质内的分散均匀度，并增强其与非极性橡胶之间的界面粘合强度，从而提升复合材料的整体性能[15]。

2.2 改性硅灰石对丁苯橡胶性能的影响

2.2.1 *SBR/硅灰石复合材料的力学性能*：Tab.1和

Tab. 3 Sulfurization properties of SBR/unmodified wollastonite composite materials

Unmodified wollastonite/phr	M_L/(N·m)	M_H/(N·m)	(M_H−M_L)/(N·m)	T_{10}/min	T_{90}/min	CRI/min^{-1}
30	0.02	0.58	0.56	2.22	6.38	24.04
40	0.03	0.62	0.59	2.18	6.15	25.19
50	0.02	0.65	0.63	2.09	6.05	25.25
60	0.02	0.77	0.75	1.85	5.78	25.46

Tab. 4 Sulfurization properties of SBR/modified wollastonite composite materials

Modified wollastonite/phr	M_L/(N·m)	M_H/(N·m)	(M_H−M_L)/(N·m)	T_{10}/min	T_{90}/min	CRI/min^{-1}
30	0.02	0.33	0.31	1.54	5.50	25.25
40	0.04	0.46	0.42	1.44	5.26	26.18
50	0.04	0.54	0.50	1.40	5.13	26.81
60	0.02	0.61	0.59	1.34	5.04	27.03

Tab.2 分别为硅灰石改性前后填充 SBR 复合材料的力学性能测试结果。实验结果表明,采用 SA 改性处理的硅灰石与 SBR 混炼成的复合材料,其各项力学性能指标均显著优于未改性体系,这证实硬脂酸改性有效改善了硅灰石与橡胶基体间的界面相容性和相互作用。

从图中清晰可见,当改性硅灰石的含量小于 50 phr 时,随着其添加量逐渐增加,SBR 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐增大;造成这一现象的原因可能是在这个填充范围内,改性硅灰石能够在 SBR 基体中均匀且有效分散,其高长径比的针状结构与 SBR 橡胶形成了紧密的结合,从而极大地提升了橡胶的补强效果,使得 SBR 复合材料的力学性能得以显著增强。而当硅灰石填充量超过 50 phr 时,一方面,硅灰石在 SBR 基体中的分散性变差,填料分散不均,粒子聚集成团,导致复合材料性能恶化;另一方面,填料添加量过大会导致填料粒子间距过近、伸长链数目减少、增强效果减弱,断裂伸长率变低[16]。在本文探讨范围内,硅灰石的含量从 30 phr 逐渐增加到 60 phr 时,其填充的 SBR 复合材料的硬度和 100%定伸应力逐渐增大,这是因为橡胶分子链的运动受到限制,不易变形,进而复合材料的定伸应力变大,硬度上升。

2.2.2 SBR/硅灰石复合材料的硫化性能:Tab.3 和 Tab.4 为改性前后硅灰石填充 SBR 复合材料的硫化性能测试结果。可以看到,当硅灰石含量相同时,经 SA 改性的硅灰石填充的 SBR 复合材料的焦烧时间和正硫化时间缩短,硫化速度变快,这是因为改性后的硅灰石在橡胶中分散的更加均匀。

随着硅灰石含量的增加,胶料的焦烧时间和正硫化时间缩短,硫化速率指数变大,这是因为硅灰石呈弱碱性[17],可以作为硫化促进剂促进胶料的硫化,提高硫化速度。最大扭矩可以表征胶料的硬度和交联密度,M_H 越大,硬度越大,交联密度越大[18]。随着硅灰石含量的增加,复合材料的最大扭矩逐渐变大,这说明硅灰石作为填料可以提高胶料的硬度,其存在降低了橡胶的大分子链的流动性[18]。同时胶料的焦烧时间和正硫化时间随硅灰石填充含量的增加而缩短,焦烧时间缩短不利于胶料的安全加工,当硅灰石填充份数过多时,胶料可能会发生早期硫化,影响后续的进一步加工。

2.2.3 SBR/改性硅灰石复合材料的止滑性能:橡胶表面的摩擦力由黏附力和滞后阻力组成[19],黏附力主要与橡胶的黏弹性,橡胶与基材的接触面积等有关[20];滞后阻力主要与基材的表面粗糙度等有关[21]。

Fig.3 是不同用量的改性硅灰石对 SBR 复合材料摩擦系数的影响。从图中可以看到,在干燥玻璃表面,当硅灰石的用量为 0~30 phr 时,摩擦系数从 0.34 升至 0.45,呈现缓慢上升的趋势。这主要是因为硅灰石独特的针状结构及相对较大的粒径,使得材

料表面的粗糙度有所增加，进而增大了滞后阻力，导致摩擦系数上升。然而，当硅灰石的用量超过30 phr时，复合材料的摩擦系数开始减小。这是因为随着硅灰石添加量的进一步提升，橡胶与玻璃之间的接触面积减少，导致橡胶与玻璃表面间的黏附力降低，从而使得摩擦系数下降。

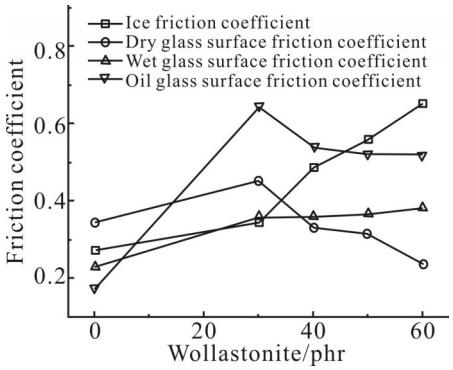


Fig. 3 Effect of modified wollastonite dosage on various friction coefficients of SBR composite materials

在水湿润玻璃表面，随着硅灰石的添加量从0增加至60 phr，复合材料的摩擦系数从0.25升至0.38，逐渐变大。究其原因，在水润滑的玻璃表面，样品与玻璃间会形成一层水膜。加入硅灰石后，它能有效地刺破这层润滑水膜，从而显著增大复合材料与玻璃表面的实际接触面积。

在冰面，随着硅灰石的添加量从0增加至60 phr，复合材料的冰面摩擦系数从0.26升至0.65，有较大的提升。这一现象的根源在于硅灰石独特的针状结构，该结构能在一定压力条件下穿透冰面。此时，摩擦力主要由扎入冰面的硅灰石与冰面间的相互作用所贡献。因此，添加的硅灰石越多，其扎入冰面的数量越多，进而使摩擦系数提升越明显。

在油玻璃表面，当改性硅灰石的添加量从0增加至60 phr时，SBR的摩擦系数从0.18增大至0.52，升高明显。特别是，当其添加量达到30 phr时，SBR在油面上的摩擦系数升至峰值0.64，相比于没有添加填料的SBR，这一数值提升了256%。这一显著提升的原因在于，经过SA改性后，硅灰石的亲水性减弱，亲油性增强，使得硅灰石更容易刺穿油膜，从而增大了复合材料与玻璃表面的实际接触面积。此外，硅灰石吸油后，胶料表层会变得柔软并产生增黏效果，进而增强了界面间的粘着力，即黏附摩擦力显著增大，这也是油面摩擦系数大幅提升的关键因素。然而，当硅灰石的添加量为40 phr~60 phr时，油面摩擦系数呈现出下降的趋势。这是因为其在基材表面所占体积比例的增加，黏附摩擦力减小的幅度开始超越滞后阻力增强的幅度。

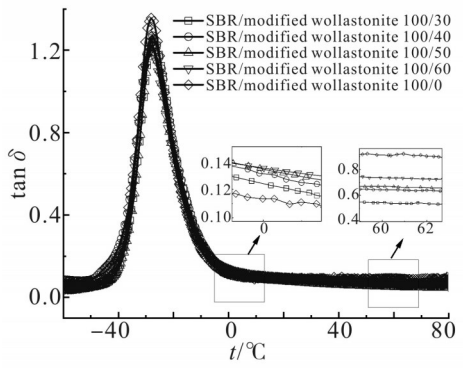


Fig. 4 Loss factor temperature curve of composite materials

2.2.4 SBR/改性硅灰石复合材料的动态力学性能：橡胶是汽车轮胎常用的材料，以上研究结果证明硅灰石填充SBR具有良好的力学性能，将其应用到汽车轮胎中具有一定的可行性。抗湿滑性和滚动阻力是衡量轮胎行驶、尤其是在雨天行驶的安全性的重要指标[22,23]。Fig.4显示了硫化胶损耗因子（tan δ）与温度之间的关系。一般认为，0 ℃的tan δ可表征轮胎的湿滑特性，tan δ越大，抗湿滑性越好[22]；60 ℃的

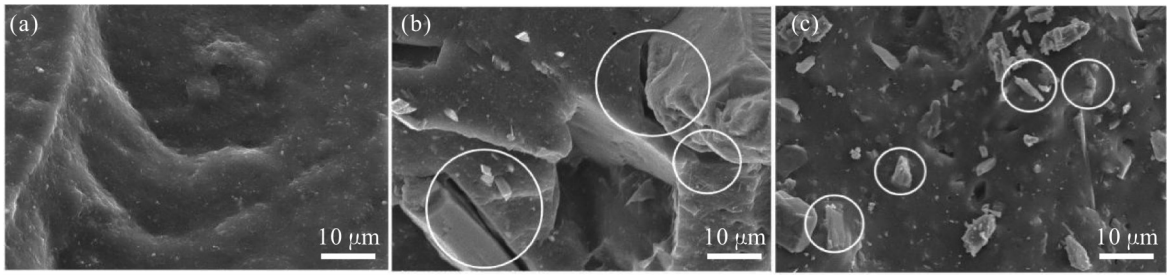


Fig. 5 Cross section morphology of SBR composite material
(a): no added wollastonite; (b): 40 phr unmodified wollastonite added; (c): 40 phr SA modified wollastonite added

tan δ 可表征滚动阻力,tan δ 越小,滚动阻力越低[23]。从图上可以看到,随着改性硅灰石含量的增加,SBR复合材料在0 ℃的tan δ 逐渐增大,表明硅灰石的加入可以改善其抗湿滑性能;与未添加硅灰石的复合材料相比,添加硅灰石的复合材料在60 ℃附近的tan δ 较小,代表其滚动阻力较低,说明在一定范围内,硅灰石作为填充剂能够提高橡胶复合材料抗湿滑性能的同时还能降低其滚动阻力。

2.3　复合材料断面微观形貌分析

Fig.5是未添加硅灰石和改性前后硅灰石填充SBR复合材料的SEM图。可以发现,Fig.5(a)中不添加硅灰石的材料表面相当平整;对比之下,Fig.5(b)与(c)则明显看到有物质存在于胶料表面,这些物质是添加的硅灰石填料。在Fig.5(b)中,这些物质与SBR胶料之间有着较为显著的间隙,表明两者之间的相容性并不理想。反观Fig.5(c),大部分硅灰石与SBR基体展现出了良好的相容性,他们之间基本看不到间隙,硅灰石被SBR基体紧紧包裹,实现了更好的嵌入。这一变化使得硅灰石与SBR之间的界面结合更为紧密,而这正是SA改性硅灰石所带来的显著成效。

3　结论

(1)硅灰石经硬脂酸改性后,提高了其与丁苯橡胶的相容性,进而提高了SBR复合材料的力学性能。当改性硅灰石含量为50 phr时,力学性能最佳。拉伸强度为19.1 MPa,断裂伸长率为635%,100%定伸应力为1.84 MPa,邵氏硬度为64。

(2)改性硅灰石的加入降低了复合材料的滚动阻力,提高了其止滑性能。尤其是抗油滑性能,当改性硅灰石含量为30 phr时,复合材料油面摩擦系数最高,达到了0.64,与未添加硅灰石的相比,提升幅度高达256%。

参考文献:

[1] Chan X J, Wong F J, Hassan A, *et al*. Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: a review[J]. Polymer Composites, 2020, 41(2): 395-429.

[2] 蒋浩东, 李树蔚, 丁建, 等. 国内外硅灰石资源现状及应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 162-168.
Jiang H D, Li S W, Ding J, *et al*. Current status and application research progress of wollastonite resources at home and abroad [J]. Mineral Protection and Utilization, 2023, 43(1): 162-168.

[3] 向平, 李豪祥, 宋昊, 等. 压力与温度对炭黑填充丁苯橡胶复合材料动静态性质影响的分子模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 93-99.
Xiang P, Li H X, Song H, *et al*. Molecular simulation of the effects of pressure and temperature on the dynamic and static properties of carbon black filled butadiene styrene rubber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 93-99.

[4] Yan L Z, Xiao Y, Tang S S, *et al*. Application of environmentally friendly potassium oleate modified wollastonite in carbon black/natural rubber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e53723.

[5] Rwei S P, Manas Z I, Feke D L. Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows[J]. Polymer Engineering & Science, 1990, 30: 701-706.

[6] Srinivasa Perumal K P, Selvarajan L, Manikandan K P, *et al*. Mechanical, tribological, and surface morphological studies on the effects of hybrid ilmenite and silicon dioxide fillers on glass fibre reinforced epoxy composites[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2023, 146: 106095.

[7] 汪文杰, 倪忠斌, 杨思毅, 等. 丁腈橡胶/玻璃纤维防滑材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(10): 131-136.
Wang W J, Ni Z B, Yang S Y, *et al*. Preparation and performance study of nitrile rubber/glass fiber anti slip materials[J] Plastic Industry, 2021, 49(10): 131-136.

[8] Yan Y F, Meng Z J, Wang J Z, *et al*. The effect of different grafting extent of PBO-MoS_2 hybrids on the tribological performance of TPI - based composites at high temperatures[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 2030-2041.

[9] 李键. 新型鞋底防滑橡胶复合材料的制备与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.

Li J. Preparation and properties of a new type of anti slip rubber composite material for shoe soles[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.

[10] Leontiadis K, Achilias D S, Tsivintzelis I. Effect of the filler modification on the thermal and mechanical properties of composite polypropylene/wollastonite drawn fibers[J]. Polymers, 2023, 15: 2986.

[11] 陶忠, 陈晓龙, 郝晓宇, 等. 硅灰石表面改性及其在聚丙烯中的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2023, 40(3):17-20.
Tao Z, Chen X L, Hao X Y, *et al*. Surface modification of wollastonite and its application in polypropylene[J]. Synthetic Resins and Plastics, 2023, 40(3): 17-20.

[12] Abdul K A F, Ismail H. The effects of a compatibiliser on processing, tensile properties and morphology of polystyrene (PS)/styrene butadiene rubber (SBR)/wollastonite composites[J]. Polymers and Polymer Composites, 2018, 26: 454-460.

[13] 赵宇龙, 沈上越, 苏芳. 硬脂酸改性硅灰石机理的红外光谱研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(2):17-20.
Zhao Y L, Shen S Y, Su F. Infrared spectroscopic study on the mechanism of stearic acid modified wollastonite[J]. Mineral Protection and Utilization, 2003(2): 17-20.

[14] Anjali T G, Basavaraj M G. Contact angle and detachment energy of shape anisotropic particles at fluid-fluid interfaces[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 478: 63-71.

[15] Feng D X, Nguyen A V, Tong X. Effect of contact angle and contact angle hysteresis on the floatability of spheres at the air-water interface[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2017, 248: 69-84.

[16] 徐红燕. 针状硅灰石/橡胶复合材料制备与性能[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2012.
Xu H Y. Preparation and properties of needle shaped wollastonite/rubber composite materials[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2012.

[17] 王晓明. 硅纤维填充天然橡胶复合材料的制备与性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
Wang X M. Preparation and performance study of silicon fiber filled natural rubber composite materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.

[18] Geethamma V G, Joseph R, Thomas S. Short coir fiber-reinforced natural rubber composites: effects of fiber length, orientation, and alkali treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55: 583-594.

[19] Hu G, Ma J B, Yuan G J, *et al*. Effect of hard particles on the tribological properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber under different lubricated conditions[J]. Tribology International, 2022, 169: 107457.

[20] Moore D F, Geyer W. A review of adhesion theories for elastomers[J]. Wear, 1972, 22: 113-141.

[21] Moore D F, Geyer W. A review of hysteresis theories for elastomers[J]. Wear, 1974, 30: 1-34.

[22] Pan X D. Impact of reinforcing filler on the dynamic moduli of elastomer compounds under s hear deformation in relation to wet sliding friction[J]. Rheologica Acta, 2005, 44: 379-395.

[23] Pan X D. Significance of tuning bulk viscoelasticity via polymer molecular design on wet sliding friction of elastomer compounds [J]. Tribology Letters, 2005, 20: 209-219.

Surface Modification of Wollastonite and Its Effect on the Mechanical Properties, Vulcanization Properties and Slip Resistance of Butadiene Styrene Rubber

Jiamin Chen[1], Guanyu Li[1], Songdi He[1], Peifeng Miao[2], Jianping Xu[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Peida Plastic Co., Ltd., Zhangjiagang 215600, China*)

ABSTRACT: Surface modification of wollastonite was carried out with stearic acid (SA), and the effects of different amounts of wollastonite before and after modification on the vulcanization and mechanical properties of butadiene styrene rubber (SBR) were investigated. The anti slip performance of modified wollastonite filled rubber was also tested. FT-IR and contact angle testing show that stearic acid reacts with hydroxyl groups on the surface of wollastonite, resulting in a significant increase in its hydrophobicity. The mechanical and vulcanization performance tests show that after modification with stearic acid, the mechanical properties of the composite material of wollastonite increase and the vulcanization rate becomes faster. The results of dynamic mechanics analysis (DMA) and anti slip performance testing show that the addition of modified wollastonite reduces the rolling resistance of the composite material, improves its anti slip performance, especially the anti oil slip performance. When the modified wollastonite content is 30 phr, the oil surface friction coefficient of the composite material is the highest, reaching 0.64, and the improvement is as high as 256% compared to the one without wollastonite added. SEM results show that the interface gap between unmodified wollastonite and rubber is clear, while the interface gap is blurred after modification, further indicating that wollastonite is an effective surface modifier that can improve the compatibility between wollastonite and rubber.

Keywords: wollastonite; surface modification; styrene butadiene rubber; mechanical properties; anti slip performance