http://pmse.scu.edu.cn

白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的不同方式制备与性能

王赫铭, 魏鑫宇, 冷 畯, 李 瑶, 张倍菘, 方庆红
(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 文中采用不同白炭黑填充量(10~50 phr)及不同混炼工艺制备白炭黑/杜仲胶纳米复合材料,并研究了其硫化胶的性能。3 种制备方式分别为未添加硅烷偶联剂干法混炼、干法混炼和湿法混炼。湿法混炼工艺是首先将杜仲胶(EUG)溶液与双-[γ-(三乙氧基硅)丙基]四硫化物改性的 SiO_2 悬浮液在石油醚中混合并共凝聚。湿法混炼及硅烷偶联剂的改性使 SiO_2 颗粒在 EUG 中分布均匀,改善了 SiO_2 与 EUG 之间的界面结合,相应的硫化胶具有更高的物理性能,相比于未添加硅烷偶联剂干法混炼,添加硅烷偶联剂干法混炼制备的胶料具有更优的静态、动态力学性能,更低的生热性能,更加耐磨。该方法具有减少粉尘污染、绿色环保和效率高的优势,并在制备具有卓越综合性能的橡胶复合材料方面展现了巨大的应用潜力。

关键词: 杜仲胶;白炭黑;纳米复合材料;混炼工艺
中图分类号: TQ332.2 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)03-0060-11

目前,我国天然橡胶(NR)的产量远未能满足市场需求,因此,寻找 NR 替代品已成为我国橡胶工业发展的首要任务。杜仲胶(EUG)是一种源自杜仲树的天然高分子材料,其微观链结构的主要特点有存在碳-碳双键、良好的链柔韧性及反式构型[1]。杜仲胶熔点在 60 ℃左右,常温呈结晶状态,表现为硬质材料,具备优良的加工性能和共混性[2~4]。EUG 属于非极性材料,与其他橡胶的相容性良好,与塑料相比,它又具有较高的韧性,可以与塑料共混,改善塑料的韧性。EUG 可用作热塑性材料、热弹性材料和橡胶材料[5]。

目前,橡胶增强填料中,二氧化硅(SiO_2)是一种仅次于炭黑的纳米级填料,符合绿色橡胶材料的发展要求,具有高比表面积的纳米级白炭黑在环保和高性能方面对轮胎具有显著的效果[6,7],可以显著改善橡胶的低滚阻性和抗湿滑性[8~10],而这种效果中多项关键性能在很大程度上依赖于填料的分散性[11],良好的分散不仅能提高橡胶的抗撕裂强度、耐磨性、抗湿滑性,还能减少材料中的缺陷,从而提升其综合力学性能和使用寿命[12]。

SiO_2 表面富含硅羟基,使其具有团聚性,在 EUG 等非极性橡胶基体中的分散性受限,界面结合力较弱,易形成较大的聚集体。这种聚集现象导致橡胶加工性能较差,不仅限制了其增强效果,还导致硫化过程延迟,最终形成力学性能较差的橡胶/白炭黑纳米复合材料[13,14]。为了提高界面结合力,改善白炭黑粒子在橡胶中的分散性,人们提出了 SiO_2 表面改性和橡胶分子功能化等方法[15]。其中双-[γ-(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si69)是工业中最常用的偶联剂之一,它可以用非极性烷基修饰 SiO_2 表面的羟基,提高其在橡胶中的分散性。

在传统的干法混炼中,橡胶基体和其他填料在密炼机或开炼机中混合,在热和剪切力的作用下,硅烷偶联剂与白炭黑发生接枝反应。但高能耗和严重的粉尘污染仍然是现阶段无法解决的问题[16]。并且

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0048
收稿日期: 2025-04-10
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52073178)
通讯联系人: 方庆红, 主要从事杜仲胶纳米复合材料研究, E-mail: fqh80@126.com

硅烷偶联剂的高黏度和机器相对较弱的剪切力导致白炭黑改性程度低,团聚严重。特别是气相白炭黑,相对于沉淀法白炭黑具有更高的表面积,更小的尺寸,使加工难度进一步增大,因此,开发了更环保的湿法混炼方式[17],用于杜仲胶与白炭黑的结合。

本文研究了采用不同白炭黑填充量(10 ~ 50 phr)及不同混炼工艺制备的白炭黑/杜仲胶纳米复合材料,比较了不同加工工艺制备的复合材料的性能,湿法混炼改善了白炭黑粒子在 EUG 中的分散,提高了白炭黑粒子与硅烷偶联剂的反应,与未添加偶联剂和添加偶联剂干法混炼相比具有更强的力学性能、更低压缩生热性能、更加耐磨和更优的动态力学性能。

1　实验部分

1.1　原料及设备

EUG:相对分子质量为 1.9×10^5,山东贝隆杜仲生物工程有限公司;石油醚:天津富宇精细化工有限公司;白炭黑:比表面积为 200 m^2/g,德国 Degussa AG 公司;双-[γ-(三乙氧基硅)丙基]四硫化物:上海麦克林生化科技有限公司;促进剂:NS,上海麦克林生化科技有限公司;防老剂:4010NA,中国石化集团南京化学工业有限公司;硬脂酸(SA):丰益油脂科技有限公司;其他原料:市售工业品。

两辊开炼机:BL-6175-BL 型,广东东莞宝轮精密检测仪器有限公司;硫化曲线测试仪:M-3000A 型,中国台湾高铁检测仪器有限公司;开合式密炼机:CF-0.3KH 型,广东昶丰科技有限公司;平板硫化机:SS-8160A50-S 型,松恕检测仪器有限公司;硫化仪:M-3000SH 型,中国台湾高铁检测仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM):Gemini300 型,德国 Zeiss 公司;材料万能拉力试验机:3365 型,美国 Instron 公司;压缩生热试验机:GT-RH 2000 型,中国台湾高铁检测仪器有限公司;阿克隆磨耗试验机:GT-7012-A 型,中国台湾高铁检测仪器有限公司;X 射线衍射仪:TD-3500 型,丹东通达科技有限公司;动态力学热分析仪:DMAS Ⅱ 型,美国 TA 公司。

1.2　试样配方及制备

1.2.1　*基础配方*:白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的基础配方详见 Tab.1,其中,V-EUG 为干法不添加硅烷偶联剂配方,D-EUG 为干法混炼配方,W-EUG 为湿法混炼配方。

1.2.2　*湿法混炼胶的制备*:SiO_2/EUG 母胶的制备。将气相 SiO_2 颗粒在 100 ℃干燥 5 h 至恒量,以去除吸收的水分。将 10 g SiO_2 和 2 g Si69 混合到 500 mL 石油醚中,以 15000 r/min 的速率搅拌 13 min。之后按照 SiO_2/EUG 不同配比将白炭黑改性液注入杜仲胶溶液中,在 50 ℃以 100 r/min 的速率混合 1 h。之后将 SiO_2/EUG 混合液在乙醇中凝固,多次洗涤,除去未反应的 Si69。最后将絮凝产物放于 40 ℃鼓风干燥机和真空干燥机中烘干至恒量,得到湿法母胶。

1.2.3　*SiO_2/EUG 硫化胶的制备*:采用开炼机 80 ℃热辊将杜仲胶塑炼至表面光滑,将塑炼的 EUG 放入 80 ℃,40 r/min 的密炼机中熔融 2 min,将氧化锌(ZnO),SA 和 4010NA 通过密炼机在 90 ℃混炼 2 min,分 3 次加入 SiO_2,每次密炼 2 min,待 SiO_2 全部加入后密炼 2 min,得到未添加硅烷偶联剂的干法混炼胶。

采用开炼机 80 ℃热辊将杜仲胶塑炼至表面光滑,将塑炼的 EUG 放入 80 ℃,40 r/min 的密炼机中熔融 2 min,加入 ZnO,SA 和 4010NA 密炼 2 min,分 3 次加入 SiO_2 和 Si69,每次密炼 2 min。待 SiO_2 全部加入后密炼 2 min,得到添加硅烷偶联剂的干法混炼胶。

将湿法母胶放入 80 ℃,40 r/min 的密炼机中熔融 2 min,将 ZnO,SA 和 4010NA 通过密炼机在 90 ℃混炼 2 min,均匀混合到 SiO_2/EUG 湿法母胶中,得到添加硅烷偶联剂的湿法混炼胶。

采用 80 ℃开炼机将不同工艺制备的混炼胶预热,加入促进剂 NS 和硫磺(S)混炼 2 min,等所有配合剂混合均匀后调小辊距至 0.5 mm,薄通并打三角包 10 次左右,最后调整辊距为 2 mm 左右出片,停放 12~18 h 后,测定胶料的硫化曲线,然后再将混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化时间为正硫化时间(t_{90})+ 3 min,硫化温度为 145 ℃,硫化压力设定为 35 MPa,将混炼胶根据不同的测试硫化成相应的标准试样。命名为 V-EUG,D-EUG 和 W-EUG,分别对应干法无硅烷偶联剂、干法混炼和湿法混炼制备的 SiO_2/EUG 胶料。

Tab. 1 Basic formula

Sample	V-EUG/phr	D-EUG/phr	W-EUG/phr
EUG	100	100	100
ZnO	5	5	5
SA	2	2	2
4010NA	1	1	1
SiO_2	10, 20, 30, 40, 50	10, 20, 30, 40, 50	10, 20, 30, 40, 50
Si69	0	2, 4, 6, 8, 10	2, 4, 6, 8, 10
NS	1.5	1.5	1.5
S	2.5	2.5	2.5

1.3 测试与表征

1.3.1 *扫描电子显微镜分析*:对样条在液氮中脆裂断面进行喷金处理,通过扫描电子显微镜在放大倍数 2 万倍下观察断裂面形貌及白炭黑的分散情况。

1.3.2 *X 射线衍射分析*:设置 2θ 范围为 10°~30°,扫描速度为 1(°)/min。

1.3.3 *动态力学热分析*:使用动态力学热分析仪(DMA)进行测试。采用拉伸夹具,测试频率为 10 Hz,温度范围为-100~80 ℃,升温速率为 5 ℃/min,静态应变为 1%,动态应变为 0.25%。

1.3.4 *力学性能测试*:使用材料万能拉力试验机按照国标 GB/T 528—2009 测试试样的力学性能。测试条件为拉伸速率 500 mm/min,温度 25 ℃。

1.3.5 *压缩生热性能测试*:使用压缩生热试验机进行测试。按照国标 GB/T 1687—2016 测试,每次制备 3 个样品以消除误差。测试温度 55 ℃,测试时间 25 min,压缩频率 30 Hz,施加试样 1.0 MPa 预应力。

1.3.6 *阿克隆磨耗试验*:按照国标 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测试》,使用阿克隆磨耗试验机对橡胶复合材料进行磨耗试验,试验所用胶轮需保证表面平整,首先将胶轮预磨 15 min 后取下,刷去胶屑,称量其质量为 m_1,继续将试样行驶 1.61 km 后取下试样,刷去胶屑,再次称其质量为 m_2,按式(1)计算磨损体积(V)

$$V=\frac{m_1-m_2}{\rho} \tag{1}$$

式中:ρ——EUG/SiO_2 并用硫化胶密度。每组测试 3 个样品,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的硫化性能

由 Fig.1 及 Tab.2 可知,未改性干法混炼(V-EUG)在高填充量下性能严重劣化,当白炭黑含量从 10 phr 增至 50 phr 时,扭矩差从 11 dN·m 降至 8 dN·m,正硫化时间(t_{90})从 33: 20 min 延长至 44: 56 min,且最低扭矩激增 517%,表明白炭黑含量的增加导致硫化时间变长,白炭黑含有大量羟基,容易吸附含氮小分子,导致促进剂浓度下降,进而使硫化时间变长[18,19],白炭黑团聚加重,交联网络破坏与加工性恶化。引入 Si69 后(D-EUG),50 phr 体系的扭矩差提升至 27 dN·m,t_{90} 缩短 11%,M_L 降低 68%,证实 Si69 能通过硅氧烷基团的化学键合抑制填料团聚,并增强界面应力传递效率。

湿法混炼(W-EUG)进一步放大了 Si69 的改性优势,50 phr 时扭矩差达 33 dN·m,较 D-EUG 提升 22%,t_{90} 较干法缩短 11%,归因于液相剪切力对白炭黑原生团聚体的高效解离,使硅烷偶联剂处理白炭黑表面的作用更充分,湿法改性白炭黑的表面提升,在橡胶基体中的分散性提高,对促进剂的吸附减弱,复合材料的硫化效率提高[20]。而填充量-工艺匹配规律更加显著,低填充量(≤30 phr)时,干法+Si69 可满足需求,高填充量(≥40 phr)时,湿法工艺必要性凸显——W-EUG-50SiO_2 的(M_H-M_L)为 V-EUG-50SiO_2 的 4.1 倍,且 M_L 仅 10 dN·m,证明湿法混炼

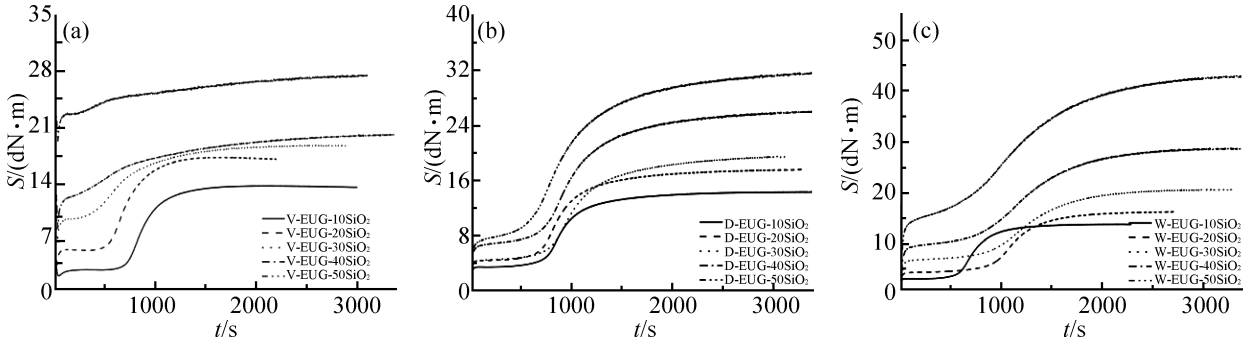


Fig. 1　Vulcanization properties of silica/EUG nanocomposites: (a) dry mixing without adding silane coupling agent; (b) dry mixing; (c) wet mixing

Tab. 2　Vulcanization performance of silica/EUG nanocomposites

Sample	M_H/(dN·m)	M_L/(dN·m)	(M_H−M_L)/(dN·m)	t_{90}/(min: s)
V-EUG-10SiO_2	14	3	11	33: 20
V-EUG-20SiO_2	17	4	13	34: 08
V-EUG-30SiO_2	19	7	12	35: 18
V-EUG-40SiO_2	20	9	11	44: 21
V-EUG-50SiO_2	27	19	8	44: 56
D-EUG-10SiO_2	14	3	11	24: 46
D-EUG-20SiO_2	16	3	13	25: 31
D-EUG-30SiO_2	19	4	15	32: 32
D-EUG-40SiO_2	27	6	21	38: 14
D-EUG-50SiO_2	33	6	27	40: 00
W-EUG-10SiO_2	14	3	11	17: 55
W-EUG-20SiO_2	16	3	13	23: 47
W-EUG-30SiO_2	21	4	17	31: 31
W-EUG-40SiO_2	29	7	22	33: 06
W-EUG-50SiO_2	43	10	33	35: 36

能通过“纳米分散-界面强化”双路径突破高填充体系性能瓶颈。

2.2　白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的 SEM 分析

Fig.2 展示了白炭黑/杜仲胶纳米复合材料样品的 SEM 图,分析了不同混炼工艺及 SiO_2 含量对 EUG 复合材料微观结构的影响。结果表明,混炼方法对 SiO_2 分散性具有显著调控作用。

干法未添加偶联剂 Si69 的样品中,SiO_2 颗粒在低含量时已出现团聚,且随含量增加团聚现象加剧,形成界面缺陷和孔隙。在低填充量(10 phr)即出现小于 1 μm 的团聚体,随填充量增至 50 phr,白炭黑分布不均,导致大面积缺陷,团聚体平均尺寸再次增加,且形成连续网状结构。这归因于杜仲胶非极性表面与白炭黑羟基间的弱界面结合,导致范德华力主导填料团聚。

添加 Si69 的干法混炼(D-EUG)通过偶联剂的

界面改性作用显著提升了分散均匀性，与 V-EUG 相比，在 10~40 phr 含量范围内颗粒分布更紧密，在 50 phr 时出现大规模团聚。硅烷偶联剂通过反应接枝至白炭黑表面，使其极性降低。在 50 phr 填充时，团聚体平均尺寸相比胶未添加 Si69 降低，但局部仍存在微米级团聚，表明干法机械剪切难以完全破坏填料间氢键。

湿法混炼因溶剂辅助分散机制展现出最优效果。湿法混炼的样品中，白炭黑颗粒在杜仲胶基体中的分散更加均匀，颗粒间的团聚现象较少，白炭黑颗粒的尺寸相对较小，且形态较为规则。硅烷偶联剂的作用更加显著，能够更有效地改善白炭黑与橡胶基体之间的相容性和界面结合强度。白炭黑与杜仲胶基体之间的界面结合更加紧密，界面处无明显

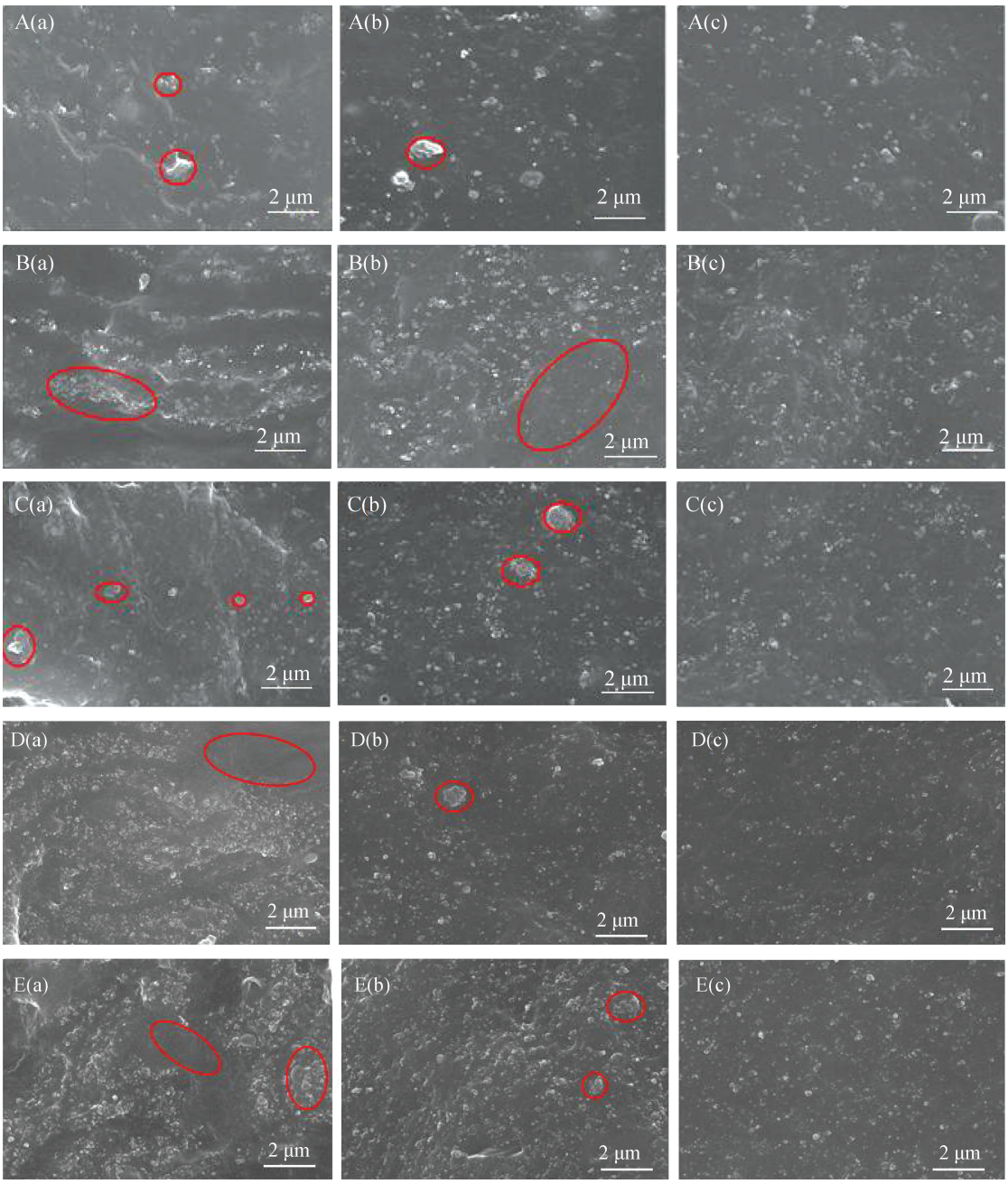


Fig. 2 SEM images of silica/EUG nanocomposites: (a) dry mixing without adding silane coupling agent; (b) dry mixing; (c) wet mixing; (A) 10SiO_2; (B) 20SiO_2; (C) 30SiO_2; (D) 40SiO_2; (E) 50SiO_2

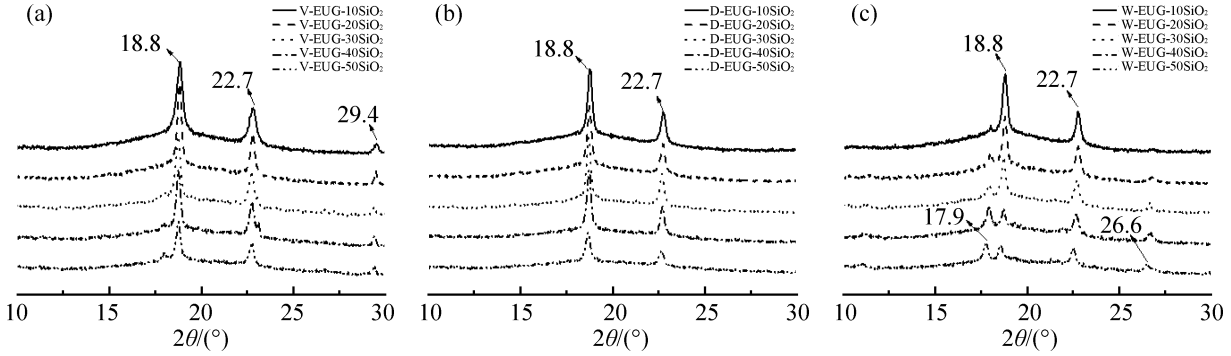


Fig. 3　XRD patterns of silica/EUG nanocomposites: (a) dry mixing without adding silane coupling agent; (b) dry mixing; (c) wet mixing

缝隙或空洞,整体结构更加致密,材料的结构完整性更好。

2.3　白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的结晶性能分析

Fig.3 展示了白炭黑/杜仲胶纳米复合材料样品的 XRD 图谱。其中,EUG 的特征峰为 $2\theta = 18.8°$ 和 22.7°处的 β 晶型衍射峰和 $2\theta = 17.9°$ 和 26.6°处的 α 晶型衍射峰,$2\theta = 29.4°$ 为填料衍射峰。

从 Fig.3 可以看出,随着白炭黑填充量增加,胶料结晶峰值降低,峰面积为依次递减的趋势,表明胶料的结晶性能下降,说明白炭黑可以抑制胶料结晶。未改性干法混炼(V-EUG)中,白炭黑因团聚形成周期性有序结构(29.4°特征峰),并诱导分子链受限形成 β 晶型(18.8°和 22.7°);添加 Si69 后,D-EUG 和 W-EUG 中 29.4°峰消失,是因为偶联剂的作用使其表面受到杜仲胶的包覆,其衍射峰无法呈现。17.9°衍射峰在 D-EUG 消失也是偶联剂的作用,使 α 晶消失。湿法混炼通过溶剂辅助分散与强界面键合,实现白炭黑纳米级分散(29.4°峰消失),并促进分子链规则排列形成热力学稳定的 α 晶型(17.9°和 26.6°)。纳米白炭黑的增加并没有使杜仲胶的结晶消失,仅仅对晶型产生了影响,因此,复合材料仍然保持较高的拉伸强度,并且 DMA 图中在 60 ℃左右形成熔融峰。湿法混炼中,在 50 ℃环境下,EUG 中 β 晶型熔融,絮凝过程中导致 EUG 再结晶,使部分 β 晶型转变更为稳定的 α 晶型。

2.4　白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的力学性能分析

力学性能对实际应用具有重要意义。由不同白炭黑填充量(10~50 phr)及混炼工艺的应力-应变曲线(Fig.4)和不同白炭黑填充量下 3 种混炼方式的 300%定伸图(a)、拉伸强度图(b)及断裂伸长率图(c)(Fig.5)可知,未改性干法混炼中,低填充量(≤30 phr)时,随着白炭黑含量增加,复合材料的拉伸强度及断裂伸长率随之增大,白炭黑的补强作用主导性能提升;高填充量(≥40 phr)时,团聚体与橡胶基体间的两相界面结合力显著弱化,形成应力集中点[21],因填料团聚导致性能骤降,断裂伸长率也直线下降,在填充量达到 50 phr 时,断裂伸长率不足 300%。而湿法混炼方式通过溶液搅拌纳米级分散维持性能稳定(50 phr 拉伸强度 24.85 MPa)。

Si69 通过硅烷化改性增强白炭黑-橡胶界面结合,干法混炼在低填充量(≤30 phr)时,300%定伸强度较未改性体系最大提升 2.2 MPa,拉伸强度最大提升 3.6 MPa。在 50 phr 时拉伸强度较未改性体系提升 65.4%,是因为适量偶联剂 Si69 改性有利于改善白炭黑在橡胶基体中的分散,提高白炭黑与橡胶基体的相互作用,增大胶料交联密度,使硫化胶的力学性能提升[22]。

湿法混炼实现白炭黑均匀分散,结合硅烷偶联剂抑制促进剂吸附,湿法工艺在高填充量下展现出最优综合性能,在相同 SiO_2 填充量下,逾渗阈值从干法 30 phr 推至≥40 phr,避免了填料团聚导致的网络脆化,表明白炭黑纳米级分散消除应力集中点,极限强度达 25.5 MPa,较未改性干法混炼提升 53%,断裂伸长率保持 441%,较未改性干法混炼提升 32%,突破高填充体系性能衰减定律。湿法混炼的橡胶样品在高应变区表现出更高的应力(50 phr 拉伸强度为 25.5 MPa,较干法混炼方式提高 4.8%),且无性能衰减,这表明湿法处理使得 SiO_2 在基质中的分散更均匀,当分散良好的纳米 SiO_2 与橡胶分子链形成有效物理缠结时,可显著提升复合材料的应力传递效

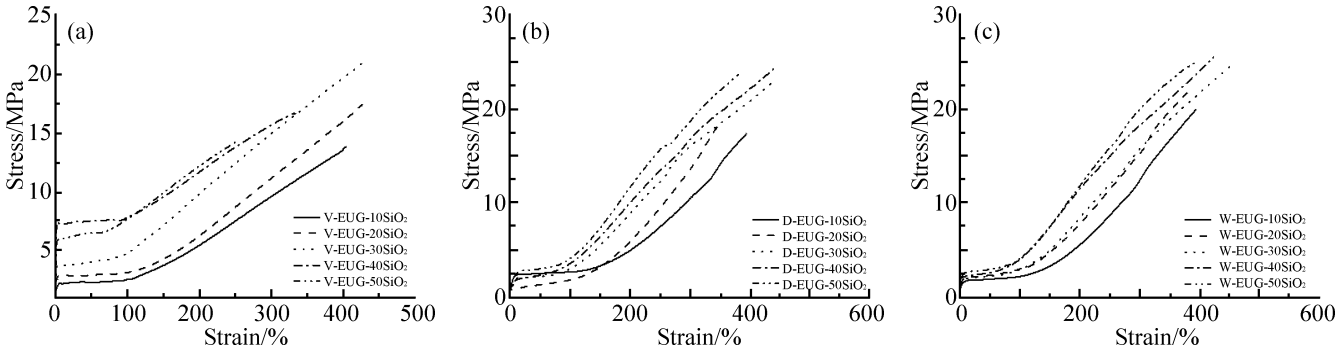


Fig. 4 Tensile properties of silica/EUG nanocomposites: (a) dry mixing without adding silane coupling agent; (b) dry mixing; (c) wet mixing

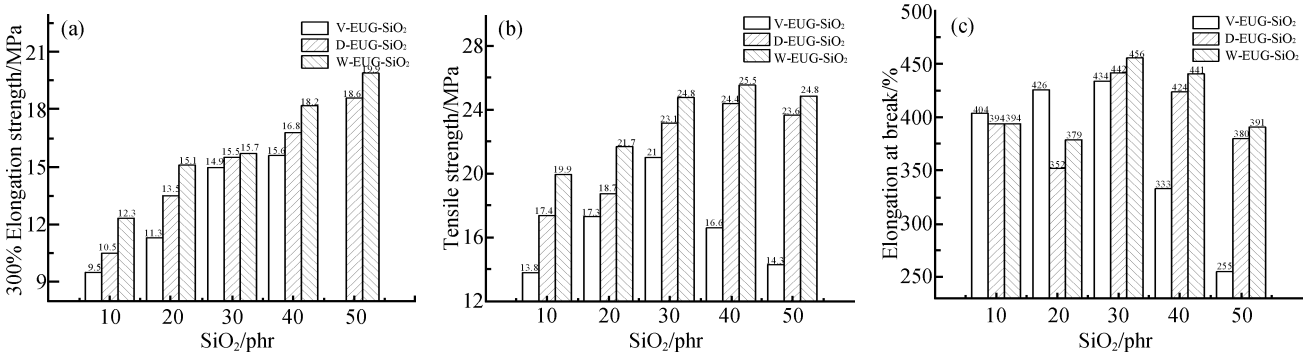


Fig. 5 (a) 300% Constant elongation comparison diagram, (b) tensile strength comparison diagram, (c) elongation at break ratio of silica/EUG nanocomposites at different silica filling amounts (10~50 phr) and by different mixing processes

率和交联网络结构完整性[18],提升橡胶的补强效果。湿法样品整体具有更好的拉伸性能,更高的断裂伸长率,说明湿法在高填料含量下效果更佳,能突破传统干法分散阈值极限。

2.5 白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的动态力学性能

Fig.6 展示了不同白炭黑填充量(10~50 phr)及混炼工艺对复合材料动态力学性能的影响。通过对比未改性干法、干法混炼及湿法混炼的曲线,可得出以下结论,无 Si69 干法混炼白炭黑因未改性而严重团聚,形成松散物理网络,仅部分限制分子链运动,导致玻璃化转变温度(T_g)最低。随着白炭黑填充量增加,玻璃化转变温度向左移动,随着白炭黑不断填充,团聚严重,形成疏松的填料网络,在分子链间引入更多界面缺陷,导致应力集中,促进分子链向低温局部滑移或重排,从而降低 T_g。引入 Si69 后,硫烷基与 SiO_2 表面羟基反应形成化学键,改善了分散性,并增强了填料-橡胶界面结合力,分子链运动受限增强,T_g 右移。湿法混炼预分散 SiO_2 能实现纳米级分布,结合 Si69 进一步强化界面交联,分子链自由体积最小化,T_g 最高。Si69 通过化学键改善界面结合,但高含量 SiO_2 仍存在未完全修饰的羟基,残留的羟基与橡胶基体极性不匹配,在界面处形成弱结合区域。当温度接近 T_g 时,这些区域优先发生分子链滑移,降低整体链段运动的能垒,导致 T_g 左移。

随着白炭黑从 10 phr 增加至 50 phr,未改性干法混炼的 0 ℃ tan δ 值在 20 phr 白炭黑填充量下先上升,后因填料团聚加剧导致界面摩擦耗能降低;添加 Si69 后,白炭黑的分散性与界面结合显著改善,抗湿滑性加强,0 ℃ tan δ 值较未添加 Si69 有较大提升;湿法混炼方式则进一步使白炭黑分散,团聚尺寸减小,突破性能极限,使抗湿滑性再次提升。

在未改性干法混炼中,在 50 ℃左右产生了熔融峰,由于白炭黑诱导了部分杜仲胶结晶,使复合材料的 T_g 向低温方向移动,当白炭黑添加量少时,这种诱导效果不明显。白炭黑增多时,杜仲胶的分子链有序结晶被硫化交联打破,结晶度下降。XRD 图谱中低填充时结晶度虽高,但晶区缺陷抑制动态生热,滚阻较低;高填充时局部大晶区熔融耗能突增,滚阻

恶化。在 60 ℃出现明显的 tan δ 峰,在 XRD 图谱中对应 β 晶型熔融吸热过程,β 晶型熔融温度较低,晶区破坏导致分子链滑移阻力突增,能量耗散显著升高,滚动阻力恶化。干法混炼添加 Si69 后,Si69 偶联剂破坏了白炭黑团聚(XRD 中 29.4°峰消失),但干法混炼的界面结合不足,残留少量 β 晶型,导致部分熔融生热。湿法改性后,XRD 图谱中出现 α 晶型,且熔融温度较高,白炭黑均匀分散彻底抑制结晶(XRD 中 β 晶型再次减小),分子链处于无定形态,无熔融生热,降低滚阻。

湿法混炼方式则彻底消除了结晶熔融峰,并且加强了白炭黑粒子分散,使滚阻达到最低,混炼方式导致结晶峰不断减小。湿法混炼彻底解聚填料团聚体,液相剪切力结合原位硅烷化,形成“物理分散-化学键合”协同界面,实现了高填充下抗湿滑性与低滚动阻力的均衡。

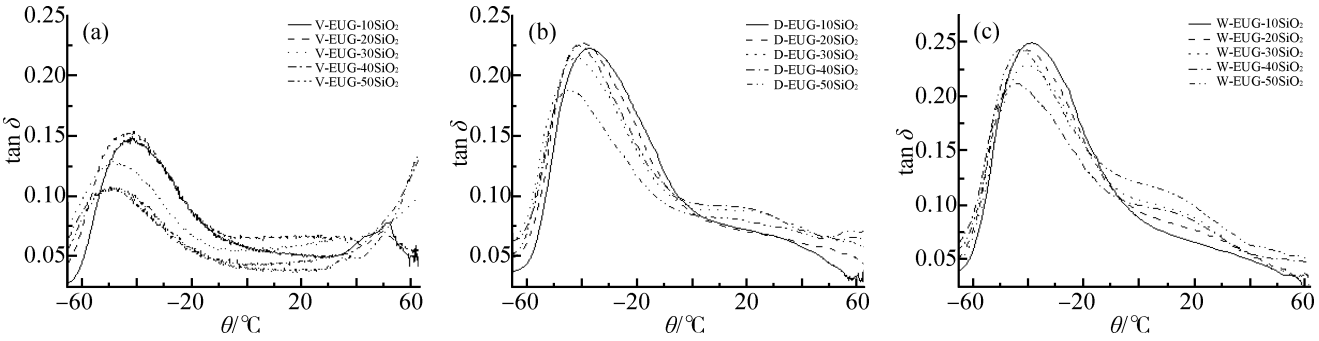


Fig. 6　Dynamic mechanical properties of silica/EUG nanocomposites: (a) dry mixing without adding silane coupling agent; (b) dry mixing; (c) wet mixing

2.6　白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的压缩生热性能

不同白炭黑填充量(10~50 phr)及混炼工艺下白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的压缩生热数据(Fig.7)表明,随着白炭黑填充量从 10 phr 增至 50 phr,由于白炭黑增强分子链摩擦,导致 3 种混炼体系的压缩生热温度均呈上升趋势,但增幅梯度与绝对温升存在显著差异。

未改性干法工艺的温升从 11 ℃激增至 55.6 ℃,这说明填料的添加量对材料的生热性能有显著影响,橡胶基体导热系数低,热量局部积聚。高含量的白炭黑会导致严重的内摩擦生热。

添加 Si69 的干法工艺通过化学键合抑制填料网络破坏,硅烷偶联剂通过 —Si—O—Si— 共价键桥接填料-橡胶,降低界面滑移,减少摩擦生热。使 50 phr 温升降至 28.9 ℃。在偶联剂用量为白炭黑质量的固定当量条件下,其对温升的影响存在饱和阈值,证明其温升控制优势主要源于分散优化,在偶联剂饱和阈值下,合理的使用硅烷偶联剂能使硫化胶的橡胶网络更加完善,生热性能降低[23]。

湿法混炼结合 Si69 进一步通过纳米级分散与界面协同改性,溶剂预分散削弱了白炭黑氢键,有助于实现纳米级分散,相比干法混炼分散均匀度提升。当填充量>30 phr 时,未改性干法因达到阈值,温升斜率突增。湿法混炼在 50 phr 仍维持线性温升,印证均质分散,推迟逾渗阈值,材料热老化寿命延长,规避胶体网络脆化。将 50 phr 温升控制在 27.8 ℃(较 V-EUG 降低 50%),且在低填充时优势更显著(10 phr 温升仅 8.7 ℃,较 V-EUG 降低 20.9%)。湿法工艺通过“物理分散-化学键合”双重机制,打破了

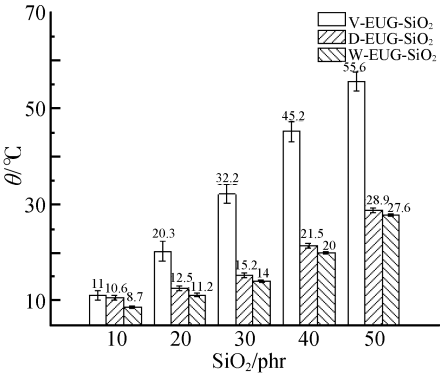


Fig. 7　Heat generation properties of silica/EUG nanocomposites at different silica filling amounts (10~50 phr) and by different mixing processes

SiO_2 团聚体的三维网络结构,从而有效抑制由填料-填料摩擦主导的能量耗散机制,突破了高填充体系的温升瓶颈。

2.7 白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的阿克隆磨耗性能

Fig.8 为不同白炭黑填充量(10~50 phr)及混炼工艺下白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的磨损体积。随着白炭黑填充量从 10 phr 增至 50 phr,未改性干法工艺的磨耗体积先降低后升高。低填充量(≤20 phr)时,橡胶的硬度较低,其抗变形能力较弱,磨砂轮表面的微凸体插入橡胶较深,从而加剧了刮擦,降低了撕裂的强度[24],随着白炭黑颗粒增加,补强作用增强,硫化胶硬度增加,磨耗降低。高填充量时(≥30 phr),白炭黑过量导致团聚,白炭黑粒子碰撞生热严重,形成弱界面区域,摩擦过程中易发生填料脱落,磨耗量急剧回升。

添加 Si69 后(D-EUG 和 W-EUG 体系),相较未添加偶联剂磨耗量大幅度下降。随着白炭黑增加,白炭黑/杜仲胶纳米复合材料的阿克隆磨耗量单调下降,是由于硅烷偶联剂使白炭黑的分散性与界面结合显著改善;高填充量时(50 phr),磨耗量有所提高,是白炭黑添加量过大出现团聚所致。

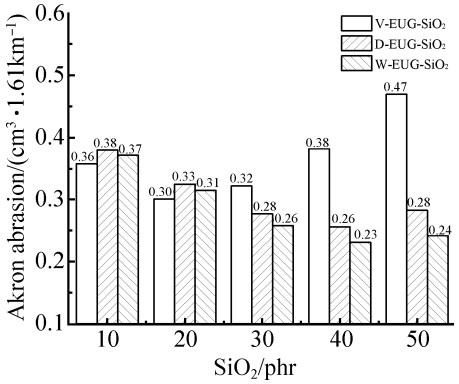


Fig. 8 Akron abrasion properties of silica/EUG nanocomposites with different silica filling amounts (10~50 phr) and by different mixing processes

湿法混炼相比较干法混炼磨耗量降低明显,在 30~50 phr 区间,湿法磨耗量从 0.26 cm^3 降低至 0.24 cm^3,始终低于干法体系。50 phr 时磨耗仅 0.24 cm^3,较干法未改性体系磨耗量 0.470 cm^3 降低 48.5%,较改性干法混炼磨耗量 0.28 cm^3 降低 14.8%。白炭黑分散程度比干法混炼更均匀。湿法混炼使白炭黑硅烷化反应程度更高,抑制填料聚集,磨耗量波动幅度降低 35%。

填料与橡胶之间的相互作用逐渐增强,使硫化胶的耐磨性得到提高[25]。

3 结论

混炼工艺对复合材料性能有着重要的影响。以 50 phr 白炭黑为例,湿法混炼相比于未添加 Si69 干法混炼,扭矩差提升 25 dN·m,t_{90} 缩短 21%,拉伸强度提高 10.5 MPa,断裂伸长率增加 136%。动态力学性能结果表明,0 ℃时,tan δ 提升 200%,60 ℃时,tan δ 降低 58%,压缩生热温升降低 28 ℃,磨耗降低 49%,添加 Si69 可以使白炭黑在橡胶中更有效、更均匀地分散,白炭黑粒子于橡胶结合得更紧密,相互作用更强。湿法混炼相比于干法混炼,扭矩差提升 6 dN·m,t_{90} 缩短 11%,拉伸强度提升 1.2 MPa,断裂伸长率增加 11%;0 ℃时,tan δ 提升 43%,60 ℃时,tan δ 降低 35%;压缩生热温升降低 1.3 ℃,磨耗降低 14%,湿法混炼方式突破了传统干法分散阈值极限,突破了高填充体系的性能瓶颈。

参考文献:

[1] Chen Z, Dong Q, Wang X, *et al*. Bio-based Eucommia ulmoides gum composites for high-performance engineering tire applications[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 208: 117911.

[2] 杨凤, 胡世睿, 李东翰, 等. 杜仲胶的提取方法研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(4): 177-182.
Yang F, Hu S R, Li D H, *et al*. Research progress on extraction methods of Eucommia gum[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(4): 177-182.

[3] Qi X, Zhao X, Li Y, *et al*. A high toughness elastomer based on natural Eucommia ulmoides gum[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50007.

[4] 方庆红. 杜仲胶的基础与应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2023, 70(9): 686-702.
Fang Q H. Progress in the basic and applied research of Eucommia gum[J]. Rubber Industry, 2023, 70(9): 686-702.

[5] Li N, Hu Z, Yao X, *et al*. Performance characterizations of vulcanized Eucommia ulmoides gum-modified[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34: 04022011.

[6] Kaewsakul W, Sahakaro K, Dierkes W K, *et al*. Optimization of

mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2012, 85: 277-294.

[7] Um G Y, Kwon T, Lee S H, *et al*. Investigation of the effect of silica particles and silane coupling agent on silica-filled tire tread compounds[J]. Functional Composites and Structures, 2024, 6: 015006.

[8] 刘春利, 罗筑, 钟金成, 等. 橡胶-填料相互作用对丁苯橡胶/白炭黑复合材料动态力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(12): 64-70.
Liu C L, Luo Z, Zhong J C, *et al*. Effects of rubber-filler interaction on the dynamic mechanical properties of styrene-butadiene rubber/white carbon black composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(12): 64-70.

[9] Um G Y, Kwon T, Lee S H, *et al*. The influence of styrene content in solution styrene butadiene rubber on silica-filled tire tread compounds[J]. Polymers, 2023, 15: 4288.

[10] Lee S Y, Kim J S, Lim S H, *et al*. The investigation of the silica-reinforced rubber polymers with the methoxy type silane coupling agents[J]. Polymers, 2020, 12: 3058.

[11] 邓硕, 徐林竹, 赵青云, 等. 1, 2-双硫环戊烷封端的硅烷偶联剂改性白炭黑及其橡胶复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(1): 30-42.
Deng S, Xu L Z, Zhao Q Y, *et al*. Preparation and properties of silane coupling agent modified silica powder with 1, 2-dithiocyclopentane terminal and its rubber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(1): 30-42.

[12] Xia L, Song J, Wang H, *et al*. Silica nanoparticles reinforced natural rubber latex composites: the effects of silica dimension and polydispersity on performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47449.

[13] Li Y, Han B, Wen S, *et al*. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 62: 52-59.

[14] Qu L, Wang L, Xie X, *et al*. Contribution of silica-rubber interactions on the viscoelastic behaviors of modified solution polymerized styrene butadiene rubbers (MS-SBRs) filled with silica[J]. RSC Advances, 2014, 4: 64354-64363.

[15] 翟小波. 白炭黑表面修饰及其在橡胶复合材料中的应用[J]. 石油化工, 2024, 53(2): 260-267.
Zhai X B. Surface modification of silica powder and its application in rubber composites[J]. Petrochemical Industry, 2024, 53(2): 260-267.

[16] Ginting E M, Bukit N, Frida E. Mechanical properties and morphology natural rubber blend with bentonite and carbon black [C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2017, 223: 012003.

[17] Sui Y, Lai Q, Nie W, *et al*. Wet continuous mixing technique based on full formula of carbon black[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52971.

[18] Wang M, Wang Y, Chen X, *et al*. Study on the effect of wet mixing process on the properties of EPDM rubber/fiber/hollow glass microsphere composite system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141: e56270.

[19] 王兵辉, 王魁业, 熊玉竹. 有机湿法改性白炭黑对天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(11): 803-811.
Wang B H, Wang K Y, Xiong Y Z. The influence of organic wet-modified silica on the properties of natural rubber composites[J]. Rubber Industry, 2020, 67(11): 803-811.

[20] Xiao Y, Li B, Huang Y, *et al*. High-value application of kaolin by wet mixing method in low heat generation and high wear-resistant natural rubber composites[J]. Applied Clay Science, 2024, 261: 107574.

[21] 王哲鹏, 杜爱华. 离子液体作为多功能助剂在白炭黑填充天然橡胶中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(2): 47-52.
Wang Z P, Du A H. Application of ionic liquids as multifunctional additives in white silica-filled natural rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(2): 47-52.

[22] 付文, 苏绍昌, 王丽. 偶联剂 Si69 改性白炭黑补强天然橡胶/反式聚异戊二烯并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(4): 436-440.
Fu W, Su S C, Wang L. Study on the properties of natural rubber/trans-isoprene copolymer adhesive reinforced by silica black modified with coupling agent Si69[J]. Rubber Industry, 2018, 65(4): 436-440.

[23] 谢士诚, 王玉超, 蔡瑞, 等. 白炭黑/石墨烯杂化填料对天然橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(8): 563-571.
Xie S C, Wang Y C, Cai R, *et al*. Effects of silica/greenshell graphene hybrid fillers on the properties of natural rubber compounds[J]. Rubber Industry, 2022, 69(8): 563-571.

[24] Shen M X, Dong F, Zhang Z X, *et al*. Effect of abrasive size on friction and wear characteristics of nitrile butadiene rubber (NBR) in two-body abrasion[J]. Tribology International, 2016, 103: 1-11.

[25] 刘涛, 杜爱华. 混炼工艺对 Si69 原位改性白炭黑填充天然橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(2): 105-110.
Liu T, Du A H. The influence of mixing process on the performance of Si69 in-situ modified silica black filled natural rubber[J]. Synthetic Rubber Industry, 2017, 40(2): 105-110.

Preparation and Properties of Silica/Eucommia Gum Nanocomposites by Different Mixing Methods

Heming Wang, Xinyu Wei, Jun Leng, Yao Li, Beisong Zhang, Qinghong Fang
(*College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China*)

ABSTRACT: Silica/EUG nanocomposites were prepared with different silica filling amounts (10 ~ 50 phr) by different mixing processes, and the properties of vulcanizing adhesive were studied. The three preparation methods were dry mixing without adding silane coupling agent, dry mixing, and wet mixing. In wet mixing process, EUG solution was firstly mixed with SiO_2 suspension modified with double-(γ-(triethoxysilane) propyl) tetrasulfide in petroleum ether and co-condensed. Wet mixing and modification of silane coupling agent make SiO_2 particles evenly distributed in EUG, to improve the interface bonding between SiO_2 and EUG, the corresponding vulcanized rubber has higher physical properties. Compared with dry mixing without silane coupling agent, the compound prepared by dry mixing with silane coupling agent has better static and dynamic mechanical properties, lower heat generation properties and better wear resistance. This method has the advantages of reducing dust pollution, environmental protection and high efficiency, and has shown wide application potential in the preparation of rubber composite materials with excellent comprehensive properties.

Keywords: Eucommia ulmoides gum; silica; nanocomposites; mixing technology