

# 白炭黑/炭黑混合填料补强仿生橡胶的性能

王珂<sup>1,2</sup>, 王玉阁<sup>2</sup>, 贺天成<sup>2</sup>, 冯雪阳<sup>1,2</sup>, 潘立佳<sup>1,2</sup>, 陈思源<sup>2</sup>,  
尹园<sup>2</sup>, 孙洪国<sup>2</sup>, 郑雅芳<sup>2</sup>, 卫来<sup>1</sup>, 孙昭艳<sup>1,2</sup>

(1. 伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000;  
2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

**摘要** 白炭黑/炭黑混合填料是近年来发展最快的一种新型橡胶材料补强剂, 主要用来改善橡胶材料的动态性能. 为了探究混合填料比例和密炼工艺对仿生橡胶动静态力学性能的影响机制, 设计了两组实验: (1) 固定密炼时间为 6 min, 采用不同混合比例的白炭黑/炭黑填料填充仿生橡胶, 并对其分散、拉伸、疲劳及滚动阻力等性能进行系统研究. 结果表明, 当白炭黑在填料中的质量分数 < 50% 时, 随着白炭黑质量分数的增加, 硫化胶拉伸强度显著下降, 这是由于混合填料引起的分子链最大交联程度下降所致. 进一步增加白炭黑含量, 硫化胶的拉伸性能变化不明显, 但分散等级由约 1 级提升至约 9 级, 填料团聚体尺寸的减小使硫化胶的断裂伸长率和伸张疲劳寿命显著提高. (2) 在固定混合比(填料中白炭黑的质量分数为 75%)条件下, 研究了密炼时间对硫化胶动静态力学性能的影响. 结果表明, 在 2~10 min 密炼时间范围内, 4 min 密炼即显著提升拉伸强度、300% 定伸应力以及断裂伸长率, 同时降低滚动阻力. 主要原因是此时分子链的最大交联程度较大, 分散等级和分散度较高. 进一步延长密炼时间(6~10 min), 填料在橡胶中易发生重新聚集, 聚集体平均粒径增大且分散度下降, 对橡胶的动静态性能会产生负面影响.

**关键词** 仿生橡胶; 白炭黑; 炭黑; 动静态力学性能

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20230512

## Properties of Bionic Rubber Reinforced by Silica/carbon Black

WANG Ke<sup>1,2</sup>, WANG Yuge<sup>2</sup>, HE Tiancheng<sup>2</sup>, FENG Xueyang<sup>1,2</sup>, PAN Lijia<sup>1,2</sup>, CHEN Siyuan<sup>2</sup>,  
YIN Yuan<sup>2</sup>, SUN Hongguo<sup>2</sup>, ZHENG Yafang<sup>2</sup>, WEI Lai<sup>1</sup>, SUN Zhaoyan<sup>1,2\*</sup>

(1. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China;  
2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract** Silica/carbon black (CB) mixed filler is one of the fastest-developing novel reinforcement agents for rubber materials in recent years, primarily employed to enhance the dynamic performance of rubber materials. In order to explore the influence of hybrid filler ratios and mixing processes on the dynamic and static mechanical properties of bionic rubber, two sets of experiments were designed: (1) with a fixed mixing time of 6 min, the bionic rubber was filled with silica/CB fillers at different mixing ratios, and a systematic study of properties, such as dispersion, tensile strength, fatigue and rolling resistance of the bionic rubber was conducted. The results show that when the mass fraction of silica in the fillers is less than approximately 50%, the tensile strength decreases with increasing the silica content, attributed to the decrease in the maximum cross-linking degree of molecular chains.

收稿日期: 2023-12-14. 网络首发日期: 2024-02-21.

联系人简介: 孙昭艳, 女, 博士, 研究员, 主要从事高分子物理方面的研究. E-mail: zysun@ciac.ac.cn

基金项目: 国家重点研发项目(批准号: 2022YFB3707303)和国家自然科学基金(批准号: 52293471)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2022YFB3707303), and the National Natural Science Foundation of China (No. 52293471).

However, with a further increase in silica content, the dispersion grade of vulcanizate increases from about 1 to about 9, leading to a reduction in filler agglomerate size and a significant increase in elongation at break and stretching fatigue life. (2) Under fixed mixing ratio conditions (mass fraction of silica in the fillers is 75%), the influence of mixing time on its dynamic and static mechanical properties was studied. The results show that within the studied mixing time range of 2—10 min, 4 min mixing significantly increases tensile strength, 300% modulus, and elongation at break, while reducing rolling resistance. This is mainly attributed to the larger maximum cross-linking degree of molecular chains and higher dispersion level and dispersion at this time. With a further increase in the mixing time (6—10 min), fillers in rubber tend to re-aggregate, leading to an increase in the mean agglomerate size and a decrease in dispersion, negatively impacting the dynamic and static properties of the rubber.

**Keywords** Bionic rubber; Silica; Carbon black; Dynamic and static mechanical property

异戊橡胶的结构与天然橡胶的相似,是天然橡胶的优良替代品,被广泛应用于航空航天、国防军工和生物医疗等领域<sup>[1-3]</sup>。尽管稀土异戊橡胶的组成成分、物理性能与天然橡胶最为相似,但由于缺少非橡胶组分(蛋白质、磷脂及多糖等生物大分子),其抗冲击强度及耐撕裂等性能通常较差。近年来,研究人员采用嵌段共聚和仿生改性的方法对异戊橡胶进行改性,提高了异戊橡胶的综合性能,制备了新型仿生橡胶<sup>[4,5]</sup>。

随着绿色轮胎的出现,白炭黑(Silica)被广泛用于轮胎胎面。由于白炭黑表面的羟基与橡胶分子链上的氢原子形成氢键,增强了填料与橡胶之间的相互作用<sup>[6]</sup>,限制了橡胶分子链的移动,从而改善了橡胶材料内部结构,提高了其分散性、抗撕裂性和模量等动静态性能<sup>[7-9]</sup>。此外,绿色轮胎可以有效增强抗湿滑性并降低滚动阻力,使燃油消耗更低,驾驶安全性更高<sup>[10,11]</sup>。然而,由于白炭黑和橡胶表面的极性差异,白炭黑和弹性体界面之间的结合不够充分。白炭黑表面具有大量高极性硅醇基团,这些硅醇基团增强了填料与填料间相互作用,因此很难将白炭黑很好地分散在非极性橡胶中并获得足够的界面相容性<sup>[12]</sup>。为了减少这些负面影响,通常添加一定比例的硅烷偶联剂来提高分散性和交联密度<sup>[13,14]</sup>。但使用白炭黑作为唯一的补强剂时会增加生产成本,并使轮胎的耐磨性和静电性能下降。因此,轮胎工业中通常混合白炭黑和炭黑(CB)填料来补强橡胶,以达到最优的性能和成本效益<sup>[15-17]</sup>。

我们<sup>[18]</sup>采用炭黑补强仿生橡胶的研究表明,橡胶中的长分子链对炭黑的分散性有影响,需要充分塑炼和包辊工艺来改善炭黑在仿生橡胶中的分散,进而提升仿生橡胶的伸张疲劳等性能。本文分析了白炭黑/炭黑混合比例对仿生橡胶动静态性能的影响规律,并进一步探索了混合填料填充仿生橡胶体系的最佳密炼工艺。(1)采用硅烷偶联剂和不同配比的白炭黑/炭黑混合填料填充仿生橡胶,总填料含量恒定在52 phr(质量份数),密炼时间固定为6 min,研究不同比例白炭黑/炭黑混合体系对于仿生橡胶的网络结构及力学性能的影响。研究发现,加入硅烷偶联剂后,白炭黑含量的增加可以有效改善填料的分散性,降低胶料的滚动阻力,同时提高断裂伸长率和疲劳寿命等力学性能。(2)固定白炭黑在填料中的质量分数为75%,此时胶料的综合性能较为优异,进一步研究了密炼时间对混合填料的分散度及仿生橡胶力学性能的影响。结果表明,在短时间(4 min)内密炼就可以提高填料在橡胶中的分散程度,从而增强橡胶的动静态力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

仿生橡胶(型号FSJ-19#),由中国科学院长春应用化学研究所百吨级生产装置制备<sup>[3-5]</sup>;白炭黑(Silica,型号ZQ356),株洲兴隆新材料股份有限公司;炭黑(型号N220),上海卡博特化工有限公司;硅烷偶联剂(Si-69),南京坤成化工有限公司;硬脂酸,天津丰益油脂科技有限公司;氧化锌,大连金石氧化锌有限公司;促进剂*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS),天津科迈化工股份有限公司;防老剂*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺(4010NA),山东圣奥化学科技有限公司;硫磺(OT-20),山东阳谷华泰化工股份有限公司。

SS-RPMS-01型和SS-RPMS-02型高精度橡塑加工成型系统, 东莞松恕仪器有限公司; M-3000AU型无转子硫化仪、MV-3000-A型门尼黏度测试仪、GT-7014-H50型平板硫化机和GT-7011-D型曲折试验机, 东莞高铁检测仪器有限公司; Z005型万能试验机, 上海兹韦克罗睿测试技术有限公司; GZX-9070MBE型电热鼓风干燥箱, 上海博迅实业有限公司; Premier RPA型橡胶加工分析仪(RPA)和DGAV型补强填料分散度仪, 美国Alpha科技公司; DMA850型动态热机械分析仪(DMA), 美国TA Instruments公司。

## 1.2 实验过程

1.2.1 胶料配方 生胶: 100 phr; 氧化锌: 5 phr; 硬脂酸: 2 phr; 防老剂4010NA: 1.5 phr; 促进剂NS: 0.8 phr; 硫磺OT-20: 2.2 phr; 填料: 52 phr; 硅烷偶联剂Si-69(为白炭黑质量的20%)。其中填料中白炭黑的质量分数为0, 33%, 50%, 67%, 75%或100%。

1.2.2 胶料的制备 分两段密炼制备密炼胶: 一段密炼机初始温度为70 °C, 转子转速恒定在60 r/min。二段密炼机初始温度为70 °C, 转子转速保持在30 r/min。开炼机辊距为2.5 mm, 转速为16 r/min, 前辊温度45 °C, 后辊温度50 °C。

硫化胶的制备: 先用无转子硫化仪测定密炼胶的正硫化时间(TC90, 即复合材料达到最大扭矩90%所需的时间), 然后在TC90的基础上增加5 min作为硫化时间, 硫化温度为145 °C, 硫化压力为50 ton( $4.9 \times 10^5$  N)。

在固定密炼时间为6 min的条件下探究了白炭黑/炭黑含量对橡胶动静态性能的影响。工艺流程为: 橡胶密炼0.5 min后, 添加氧化锌、硬脂酸、防老剂4010NA、偶联剂Si-69和白炭黑, 密炼0.5 min后添加炭黑, 然后密炼5.5 min后扫药, 到6 min时排胶, 将块状母料样品从密炼机里取出, 在双辊开炼机上进行压片, 一段片状母料在室温下冷却12 h。进行二段实验前将母料放入烘箱加热10 min, 烘箱温度为75 °C。然后将促进剂、硫磺和母料加入密炼机, 密炼2 min后取出, 在开炼机上压片得到密炼胶。密炼胶静置8 h后, 使用平板硫化成型机制备硫化胶。

然后在固定填料配比条件下, 探究了密炼时间对橡胶动静态性能的影响。工艺流程为: 橡胶密炼0.5 min后, 添加氧化锌、硬脂酸、防老剂4010NA、偶联剂Si-69和白炭黑, 密炼0.5 min后添加炭黑, 其中 $m(\text{白炭黑}):m(\text{炭黑})=3:1$ (即填料中白炭黑的质量分数为75%), 密炼结束前0.5 min扫药, 分别密炼2, 3, 4, 6, 8和10 min排胶, 将母料样品从密炼机里取出, 在双辊开炼机上进行压片, 一段片状母料在室温下冷却12 h。进行二段实验前将母料放入烘箱加热10 min, 烘箱温度为75 °C。然后将促进剂、硫磺和母料加入密炼机, 密炼2 min后取出, 在开炼机上压片得到密炼胶。密炼胶静置8 h后, 使用平板硫化成型机制备硫化胶。

1.2.3 测试与分析 参照GB/T 16584-1996方法测试橡胶的硫化性能, 测试温度145 °C。

参照GB/T 1232.1-2016方法测试橡胶的门尼黏度, 将经室温调节后的试样置于100 °C下恒温的门尼黏度测试仪中, 测试程序包括1 min样品预热、4 min门尼黏度测试时间及2 min应力松弛测试, 将4 min测试后的门尼黏度(不含松弛时间)记为 $ML_{1+4}^{100\text{ }^\circ\text{C}}$ 。

采用Premier RPA型橡胶加工分析仪(RPA)测试橡胶的应变, 测试频率1 Hz, 温度60 °C, 应变扫描范围0.07%~150%, 计算储能模量在低应变(取1%)与高应变(取100%)处的差值, 即 $\Delta G' = G'(1\%) - G'(100\%)$ , 以此衡量佩恩(Payne)效应的大小。

参照GB/T 6030-2006中方法E测试橡胶的分散性能, 测试4个试样, 计算平均值。

参照GB/T 528-2009方法测试橡胶的拉伸性能, 拉伸速率500 mm/min, 测试10个哑铃形试样, 计算平均值。

用曲折试验机测试橡胶的疲劳性能, 测试频率5 Hz, 夹具间距55~100 mm可调, 矩形试样的尺寸为100 mm×10 mm×2 mm, 测试6个试样计算平均值。

用DMA850型动态热机械分析仪(DMA)测试橡胶的损耗因子( $\tan\delta$ )拉伸模式, 测试频率10 Hz, 应变0.1%, 温度扫描范围-80 °C~80 °C, 升温速率2 °C/min。

## 2 结果与讨论

通过改变白炭黑/炭黑混合填料比例和密炼工艺,分别研究其对橡胶分散性及动静态力学性能的影响规律.首先,固定密炼时间为6 min,采用硅烷偶联剂和不同配比的白炭黑/炭黑混合填料填充仿生橡胶,对比分析其门尼黏度、分散、拉伸、疲劳及滚动阻力等性能;然后,根据所得硫化胶的综合性能评估获得白炭黑在填料中的最佳质量分数为75%,固定填料中白炭黑的质量分数为75%,通过系统改变密炼时间制备不同的胶料,研究密炼时间对仿生橡胶动静态性能的影响.

### 2.1 白炭黑含量对仿生橡胶性能的影响

2.1.1 白炭黑含量对仿生橡胶硫化特性及门尼黏度的影响 图1(A)给出了填料中不同白炭黑质量分数下胶料的硫化特性.结果表明,焦烧时间(TC10)随着白炭黑含量的增加而降低,随着白炭黑用量的增加,硅烷偶联剂用量也增加,较多的偶联剂会减少促进剂与白炭黑表面上硅醇基团反应,使胶料更易焦烧<sup>[19]</sup>.正硫化时间随着白炭黑含量的增加先大幅上升,当填料中白炭黑质量分数大于50%时,该值保持平稳,说明白炭黑含量较多会延长交联反应时间,增大胶料的正硫化时间.实验中用最大扭矩(MH)和最小转矩(ML)的差值来表征胶料中分子链的最大交联程度<sup>[20]</sup>.由图1(B)可知,最大扭矩和最大交联程度随着白炭黑用量的增多先下降后上升.当白炭黑在填料中的质量分数小于50%时,胶料的正硫化时间较短,所提供的剪切力和流动性较小.随着白炭黑用量的进一步增加,剪切力增大,使填料分散性得到改善,更多的促进剂和硫磺参与交联反应,最大扭矩和分子链最大交联程度有所上升.

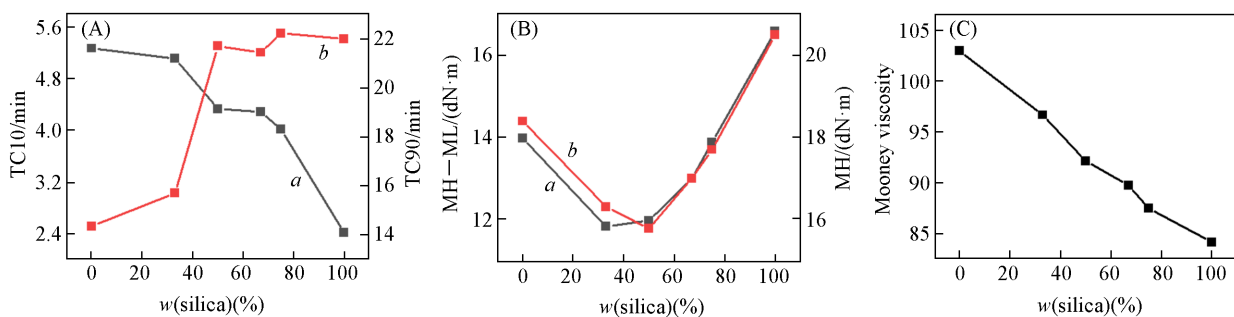


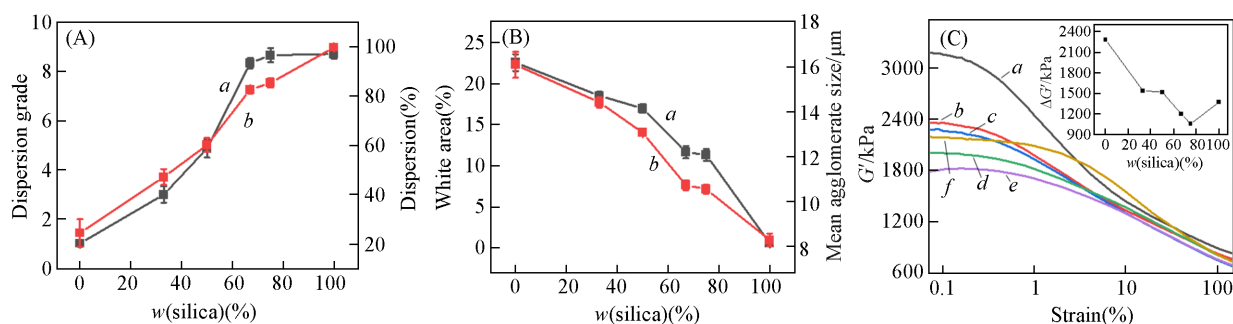
Fig. 1 Scorch time(a) and positive vulcanization time(b)(A), difference between maximum and minimum torque(a) and maximum torque(b)(B), Mooney viscosity(C) of bionic rubber filled with different silica content relative to total fillers

w(silica) is the mass fraction of silica in the fillers.

由[图1(C)]可见,门尼黏度随着白炭黑含量的增加呈下降趋势.与极性白炭黑相比,N220炭黑与仿生橡胶具有更好的相容性,接触面积增加,因此橡胶的黏度更高.纯白炭黑胶料的门尼黏度值最低,这是由于炭黑表面的极性官能团数量有限,所需的剪切力较小,而白炭黑表面存在大量羟基,填料与填料之间相互作用力更强,需要更多的剪切力来破坏填料网络结构<sup>[6]</sup>,门尼黏度值降低.因此,在橡胶混合物中添加白炭黑后门尼黏度会大幅下降,有利于加工过程中胶料的密炼及挤出.

2.1.2 白炭黑含量对仿生橡胶分散性及佩恩效应的影响 填料在橡胶基体中分散的均匀程度将直接影响胶料的最终性能,良好的分散有利于填料发挥其补强作用、减小团聚体的尺寸、改善外力作用下的应力集中现象,提升胶料的耐疲劳特性,并且有助于后续的挤出、压延等工艺<sup>[21-23]</sup>.从图2(A)和(B)可以看出,纯炭黑填充仿生橡胶的分散等级(Dispersion grade)和分散度(Dispersion)最低,这是由于仿生橡胶富含蛋白和磷脂等成分,具有较强的氢键相互作用,使得分子链运动困难<sup>[3-5,18]</sup>;同时,炭黑颗粒之间的相互作用较强,在密炼过程中易于团聚成块.随着白炭黑含量的增加,填料分散等级和分散度显著提高,白区面积(White area)和聚集体平均粒径(Mean agglomerate size)明显减小,这表明白炭黑和硅烷偶联剂并用会增强填料与橡胶基体间的相互作用力,加快相互浸润和扩散速度,因而得到较好的分散效果.

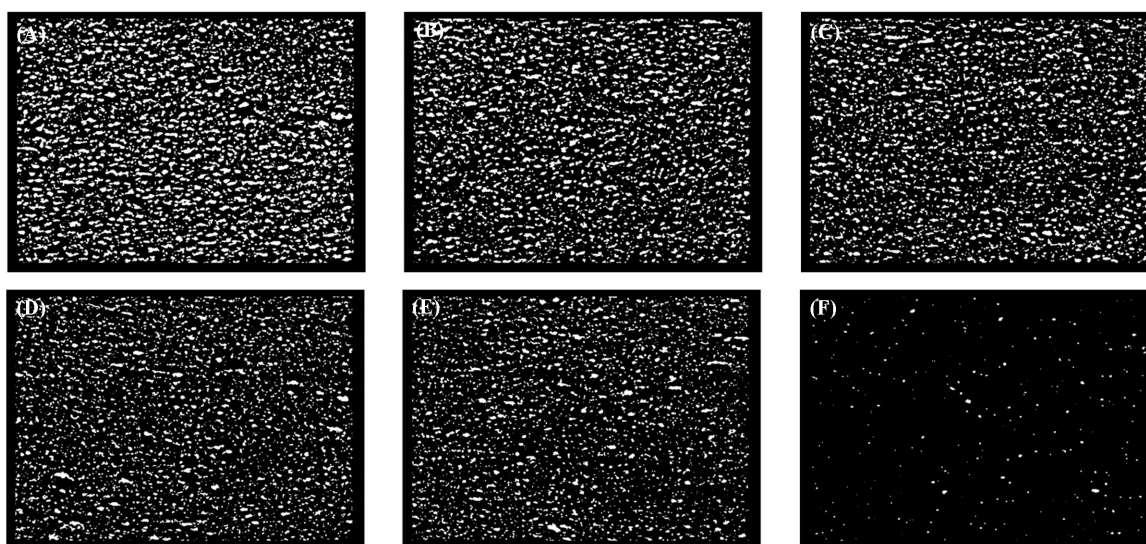
通常以佩恩(Payne)效应来确定填料间相互作用力的强弱. 当应变(Strain)增加时, 填料网络结构被破坏, 储能模量( $G'$ )迅速减小<sup>[24,25]</sup>. 将储能模量在小应变和大应变处的差值( $\Delta G'$ )作为研究Payne效应的一个重要参数<sup>[26,27]</sup>. 由图2(C)可见, 随着填料中白炭黑含量的增加, Payne效应减弱, 这是由于白炭黑与炭黑之间相容性较差, 白炭黑的加入在一定程度上破坏了原本由炭黑团聚体形成的填料网络, 因而使得储能模量显著降低. 已有实验结果表明, 异戊橡胶中的炭黑和白炭黑混合填料倾向于各自形成聚集体<sup>[20]</sup>. 由于此时白炭黑的加入使得炭黑和白炭黑的有效填充份数均降低, 影响了炭黑网络和白炭黑网络的形成.



**Fig. 2 Dispersion grade(a) and dispersion(b)(A), white area(a) and mean agglomerate size(b)(B) of bionic rubber filled with different silica content and storage modulus of vulcanized rubber under different strains(C)**

Inset of (C): the storage modulus difference between small strain and large strain of vulcanized rubber filled with different silica content. From a to f, the silica mass fraction in total fillers are 0, 33%, 50%, 67%, 75%, 100%, respectively.

图3示出了硫化胶中填料的分散状态, 由图3可以看出, 随着白炭黑含量的增加, 填料分散度显著提高, 白区面积明显减小.



**Fig. 3 Dispersion diagram of fillers in vulcanizates**  
w(silica): (A) 0; (B) 33%; (C) 50%; (D) 67%; (E) 75%; (F) 100%.

2.1.3 白炭黑含量对仿生橡胶动静态性能的影响 拉伸强度与橡胶分子间的相互作用和交联网络相关. 橡胶的分子量较高时, 其门尼黏度值一般也较高, 分子间作用力和内聚力较大, 分子链在拉伸时不易滑动, 则拉伸强度较高; 当交联网络均匀且致密时, 需要更大的外力才能破坏交联网络<sup>[28]</sup>, 此时拉伸强度也较高. 图4(A)示出了不同白炭黑填充比例条件下硫化胶的拉伸性能. 随着白炭黑含量的增多, 硫化胶的拉伸强度显著下降, 这可能是由于加入少量白炭黑后橡胶分子链交联程度下降, 分子

间相互作用力减小使分子链更易滑移所致. 当白炭黑在填料中的质量分数超过50%时, 硫化胶拉伸强度的下降趋势趋向于缓和. 此外, 白炭黑/炭黑混合填充体系的300%定伸应力明显低于纯炭黑体系. 关于炭黑增强弹性体, Fukahori<sup>[29]</sup>提出了一种新界面模型, 指出在小拉伸下包围在炭黑颗粒的外部粘硬(SH)层较为柔软, 此时橡胶基体对体系的应力承载起主要贡献; 但在大拉伸时, 高能的SH层承受了系统几乎所有的应力. 随着炭黑含量的增加, 应力大幅增加, 这是碳颗粒周围产生的强烈应力集中及传递到整个系统的结果. 这与本文中观察到的在胶料中添加含量较高的炭黑时300%定伸应力较高结果一致.

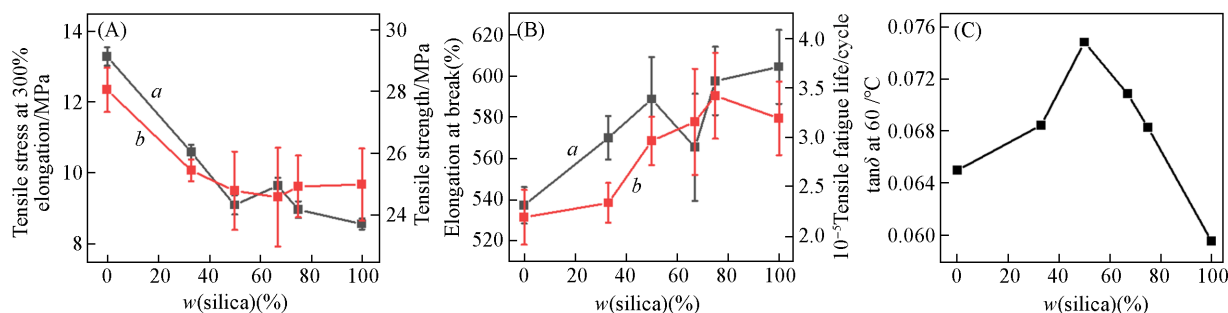


Fig. 4 Tensile stress at 300% elongation(a) and tensile strength(b)(A), elongation at break(a) and tensile fatigue life(b)(B) and loss factor(tan $\delta$  at 60 °C)(C) of bionic rubber with different silica content in total fillers

图4(B)给出了白炭黑含量对仿生橡胶断裂伸长率和疲劳性能的影响. 随着白炭黑含量的增加, 硫化胶的断裂伸长率从约540%提升至约600%. 这是由于硅烷偶联剂的加入提升了白炭黑在橡胶中的分散性, 减小了聚集体的平均粒径, 减少了橡胶加工过程中的分子链断裂, 进而提高了橡胶的断裂伸长率. 疲劳性是决定橡胶材料使用寿命的重要指标<sup>[30]</sup>. 随着白炭黑含量的增加, 硫化胶的疲劳寿命显著提高, 当白炭黑在填料中的质量分数由0增加到75%时, 硫化胶的疲劳寿命从约22万次提高到约35万次. 这是由于添加白炭黑和硅烷偶联剂后胶料的分散性得到改善, 可以有效延缓裂纹扩展速率, 抑制橡胶基体的断裂, 从而延长橡胶的使用寿命. 在炭黑增强仿生橡胶中添加多份白炭黑并没有降低橡胶分子链的交联度, 而是提高了混合物微观结构中的内聚力, 最终提高疲劳寿命, 这有利于提高轮胎的抗疲劳性能.

实际应用中橡胶轮胎是在动态环境中使用的, 因此对胶料动态力学性能的研究极为重要. 轮胎工业中, 通常用60 °C下硫化胶的损耗因子(tan $\delta$ )表示橡胶在动态变形下的损失能量, 其大小与轮胎滚动阻力有关<sup>[11]</sup>, 损耗因子越低, 滚动阻力越小, 汽车耗能就越少, 即环保性能越高. 由图4(C)可以看出, 随着填料中白炭黑含量的增加, 硫化胶的损耗因子先升高后降低. 当白炭黑在总填料中的质量分数为50%时, 损耗因子最大, 此时滚动阻力较大. 随着白炭黑含量进一步增加, 硅烷化反应程度提高, 填料和橡胶分子间相互作用力增强, 填料网络结构化程度减弱, 从而降低了胶料的滞后损失, 轮胎滚动阻力得到改善.

## 2.2 密炼时间对仿生橡胶性能的影响

2.2.1 密炼时间对仿生橡胶硫化特性及门尼黏度的影响 图5(A)示出了填料中白炭黑质量分数为75%时不同密炼时间下密炼胶的焦烧时间和正硫化时间. 结果表明, 胶料的焦烧时间随着密炼时间的延长而增加. 正硫化时间随着密炼时间的延长先升高后降低, 短时间(4 min)内密炼硫化速率较快, 胶料达到最大交联密度的时间较短. 从图5(B)可以看出, 分子链的最大交联程度和最大转矩随着密炼时间的延长都减小. 填料在胶料里的分散过程本质是通过胶料施加剪切应力来克服填料聚集体的内聚力, 使填料聚集体不断被剪碎. 随着密炼时间的延长, 橡胶分子链受到转子剪切应力作用的时间和幅度有所增加, 橡胶分子链被切割的次数增多以致破碎严重, 这使得最大转矩和分子链的最大交联程度减小.

由图5(C)可见, 门尼黏度随着密炼时间的延长而降低. 密炼过程中橡胶分子链在转子的剪切应力

作用下会发生一定程度的断裂,导致密炼胶的分子量下降,门尼黏度有所降低.此外,排胶温度是影响硅烷化反应的关键参数<sup>[12]</sup>,较高的排胶温度增强了填料与橡胶间的相互作用,促进了更大程度的硅烷化反应,使得门尼黏度也逐渐下降.

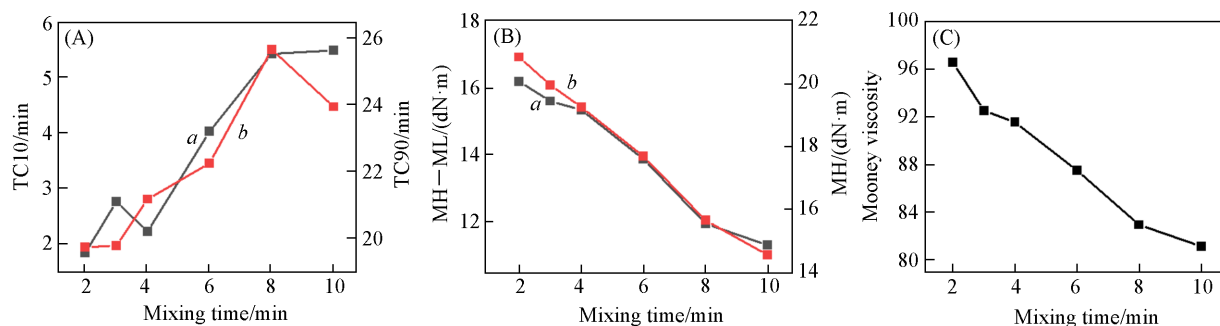


Fig. 5 Scorch time(a) and positive vulcanization time(b) (A), difference between maximum and minimum torque(a) and maximum torque(b) (B) and Mooney viscosity(C) of bionic rubber with different mixing time

2.2.2 密炼时间对仿生橡胶分散性及Payne效应的影响 图6(A)和(B)示出了不同密炼时间下混合填料在橡胶中的分散结果.短时间密炼,硫化胶的分散等级和分散度逐渐增加,白区面积和聚集体平均粒径逐渐减小.这是因为添加硅烷偶联剂后,短时间内密炼硅烷偶联剂和白炭黑颗粒表面之间形成了稳定的Si—O—Si键,显著减少了白炭黑表面硅醇基团之间的分子间氢键作用力和填料与填料之间的相互作用,提供了填料和聚合物之间的化学键,从而改善了混合填料填充仿生橡胶的界面附着力,增强填料与橡胶基体间的相互作用力,有助于混合填料更好地分散,因此短时间内密炼即可得到较好的分散效果<sup>[14]</sup>.延长密炼时间,分散好的填料颗粒在基体中进一步重新聚集形成更大尺寸的附聚体,分散性显著降低,表明长时间密炼不利于填料在橡胶基体中的分散.本文使用单一炭黑补强仿生橡胶的结果表明,分散等级随着密炼时间的延长由1级提升到约4级,分散度较低,聚集体平均粒径较大,因此需要充分塑炼和包辊工艺来改善炭黑在仿生橡胶中的分散,进而提升仿生橡胶的伸张疲劳等性能.

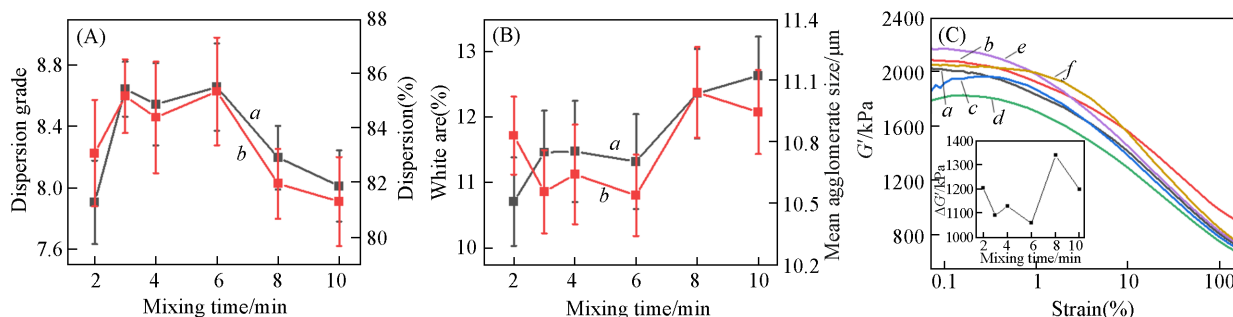


Fig. 6 Dispersion grade(a) and dispersion(b) (A), white area(a) and mean agglomerate size(b) (B) of bionic rubber with different mixing time and storage modulus of vulcanized rubber under different strains(C)

Inset of (C) shows the storage modulus difference between small strain and large strain of vulcanized rubber with different mixing time. From a to f, the mixing time of bionic rubber are 2, 3, 4, 6, 8, 10 min, respectively.

密炼时间对胶料Payne效应的影响如图6(C)所示.延长密炼时间,储能模量的差值先减小后增加.随着密炼时间的延长,填料聚集体在剪切作用下被打碎,聚集体平均粒径减小,Payne效应下降;但随着密炼时间进一步延长,胶料的门尼黏度显著降低,聚集体平均粒径增加,Payne效应显著增强,这与分散性的结果一致.

2.2.3 密炼时间对仿生橡胶动静态性能的影响 图7(A)示出了密炼时间对拉伸强度和300%定伸应力的影响.结果表明,密炼4 min以内,硫化胶拉伸强度下降不显著,此后随着密炼时间的延长,拉伸强度从约27 MPa显著降低至约21 MPa.这是因为长时间密炼使填料分散性变差,硫化胶在拉伸过程中易

出现局部应力集中现象,从而降低了硫化胶的拉伸性能. 延长密炼时间, 300%定伸应力明显下降, 这是长时间对胶料施加剪切应力使橡胶分子链断裂次数增加, 最大交联程度下降所致. 因此, 密炼时间过长对橡胶的拉伸强度和300%定伸应力具有一定的负面影响. 而本文采用单一炭黑补强仿生橡胶的结果表明, 拉伸强度和300%定伸应力随密炼时间的延长变化波动不明显, 其中拉伸强度约28 MPa, 300%定伸应力约13.5 MPa. 与混合填料填充仿生橡胶相比, 其拉伸强度和300%定伸应力性能更优.

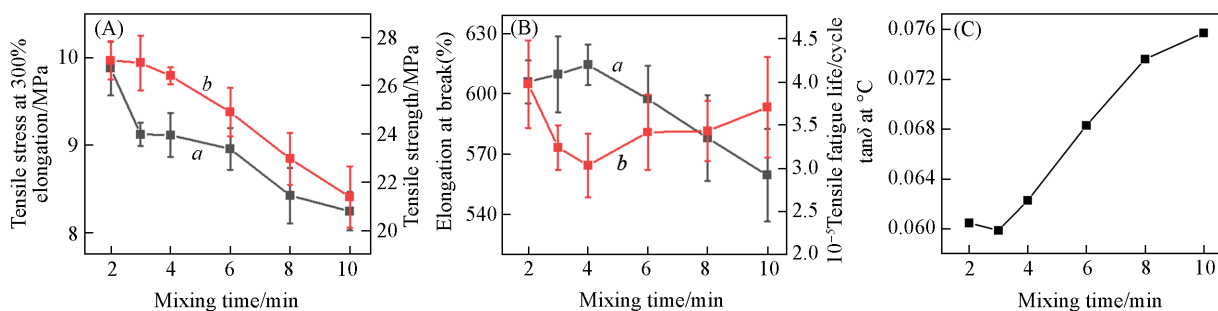


Fig. 7 Tensile stress at 300% elongation(a) and tensile strength(b) (A), elongation at break(a) and tensile fatigue life(b) (B) and  $\tan\delta$  at 60 °C (C) of bionic rubber with different mixing time

由图7(B)可以看出, 延长密炼时间, 胶料的断裂伸长率从约605%逐渐增加到约615% (密炼时间为4 min), 随后显著下降至约560%. 短时间密炼下, 硫化胶的断裂伸长率较大, 进一步延长密炼时间, 分子链的破碎程度加重, 分子量降低, 引起断裂伸长率的下降. 对于胶料的伸张疲劳性能, 随着密炼时间的增加, 疲劳寿命从约40万次下降至约30万次, 随后逐渐上升至约37万次. 值得注意的是, 延长密炼时间, 虽然疲劳寿命进一步提升, 但其并没有高于短时间(2 min)密炼下的疲劳寿命, 故短时间内密炼就可以获得较好的伸张疲劳性能. 当用单一炭黑补强仿生橡胶时, 在所研究的密炼时间(2~10 min)范围内, 硫化胶的断裂伸长率由约500%增加至约540%, 伸张疲劳寿命由约10万次增加至约30万次, 显然混合填料填充仿生橡胶的断裂伸长率和伸张疲劳性能更优.

密炼时间对硫化胶损耗因子的影响见图7(C). 短时间密炼, 硫化胶的损耗因子处于较低的水平且变化不明显, 此时轮胎的滚动阻力较低. 60 °C下橡胶处于高弹态, 此时能量损失主要来源于填料之间的内摩擦, 短时间密炼使填料的分散度提升, 增强了填料与橡胶间的相互作用, 束缚了橡胶分子链的滑移并降低填料间的相互摩擦, 因此损耗因子较低. 进一步延长密炼时间, 胶料的热量积聚和滞后变大, 损耗因子大幅上升.

### 3 结 论

系统研究了白炭黑/炭黑混合填料比例和密炼时间对仿生橡胶动静态性能的影响. 固定密炼时间为6 min, 探究了白炭黑含量对仿生橡胶的网络结构及力学性能的影响. 结果表明, 增加白炭黑含量可以有效降低门尼黏度, 提升胶料的分散等级和分散度, 从而显著提高硫化胶的断裂伸长率和伸张疲劳寿命. 固定白炭黑在填料中的质量分数为75% (此时胶料的综合性能较优), 进一步探究了密炼时间对填料的分散性及仿生橡胶力学性能的影响. 结果表明, 在所研究的密炼时间(2~10 min)范围内, 密炼4 min内分子链的最大交联程度较大, Payne效应较弱, 拉伸强度、300%定伸应力和断裂伸长率维持在较高的水平. 进一步延长密炼时间(6~10 min), 硫化胶的拉伸性能显著降低, 并且此时损耗因子较高, 轮胎的滚动阻力较大. 因此, 添加硅烷偶联剂和白炭黑质量分数为75%的填料后, 仿生橡胶在短时间(4 min)内密炼即可具备良好的动静态力学性能. 本文研究结果可以为混合填料填充仿生橡胶的动静态性能和橡胶的密炼工艺设计提供参考.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Borges F. A., de Barros N. R., Garms B. C., Miranda M. C. R., Gemeinder J. L. P., Ribeiro-Paes J. T., Silva R. F., de Toledo K. A., Herculano R. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 134(39), 45321

- [ 2 ] Zou L., Phule A. D., Sun Y., Zhu T. Y., Wen S., Zhang Z. X., *Polym. Test*, **2020**, *85*, 106451
- [ 3 ] Fan W. F., He J. Y., Dai Q. Q., Bai C. X., *Preparation of High-strength Aviation Tire Tread Bionic Rubber Involves Mixing Alkyl Aluminum with Ketone Compound to Obtain Alkyl Aluminum Modified Ketone Compound, Mixing with Rare Earth Catalytic Reaction System of Monomer Isoprene, and Reacting*, CN113929803A, 2022-01-14(范卫锋, 贺剑云, 代全权, 白晨曦. 一种高强度航空轮胎胎面仿生橡胶及其制备方法、应用, CN113929803A, 2022-01-14)
- [ 4 ] Dong W., Fan W. F., Cui L., Dai Q. Q., Bai C. X., *Bionic Rubber Useful in Preparing Aviation Tyre Tread Prepared by Reacting Isoprene Monomer and Auxiliary Agent under the Catalysis of Rare Earth Catalyst*, CN113861323A, 2021-12-31(董巍, 范卫锋, 崔龙, 代全权, 白晨曦. 一种高强度、高定伸应力的仿生橡胶及其制备方法和应用, CN113861323A, 2021-12-31)
- [ 5 ] Bai C. X., He J. Y., Dai Q. Q., Qi Y. L., Cui L., *Modified Fluorosilicone Isoprene Rubber Useful in Rubber Material, Preferably Bionic Aviation Tire Rubber Material, Is Obtained by Preparing Isoprene Monomer, Fluorosilicone Monomer and Proteins*, CN108409975-A, 2018-08-17(白晨曦, 贺剑云, 代全权, 祁彦龙, 崔龙. 一种改性氟硅异戊橡胶及其制备方法、仿生型航空轮胎橡胶材料及其制备方法, CN108409975-A, 2018-08-17)
- [ 6 ] Choi S. S., Nah C., Lee S. G., Joo C. W., *Polym. Int.*, **2003**, *52*(1), 23—28
- [ 7 ] Sae-oui P., Suchiva K., Sirisinha C., Intiya W., Yodjun P., Thepsuwan U., *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2017**, *2017*, 1—8
- [ 8 ] Han J., Shi N., Xie L., Ma Y., Wu C., *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.*, **2010**, *49*(3), 429—439
- [ 9 ] Wang Y. X., Ma J. H., Zhang L. Q., Wu Y. P., *Polym. Test*, **2011**, *30*(5), 557—562
- [ 10 ] Guyard A., Persello J., Boisvert J. P., Cabane B., *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, **2006**, *44*(7), 1134—1146
- [ 11 ] Ostad-Movahed S., Ansar Yasin K., Ansarifar A., Song M., Hameed S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *109*(2), 869—881
- [ 12 ] Sattayanurak S., Sahakaro K., Kaewsakul W., Dierkes W. K., Reuvekamp L. A. E. M., Blume A., Noordermeer J. W. M., *Polym. Test*, **2020**, *81*, 106173
- [ 13 ] Choi S. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, *99*(3), 691—696
- [ 14 ] Noriman N. Z., Ismail H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *124*(1), 19—27
- [ 15 ] Zhu L., Tian X., Pan Y., Chang T., Wang K., Niu G., Zhang L., Wang C., Han W., *Polymers*, **2020**, *12*(2), 416
- [ 16 ] Qian M., Huang W., Wang J., Wang X., Liu W., Zhu Y., *Polymers*, **2019**, *11*(11), 1763
- [ 17 ] Barghamadi M., Karrabi M., Ghoreishy M. H. R., Naderi G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, *140*(21), e53863
- [ 18 ] He T. C., Wang Y. G., Chen S. Y., Yin Y., Sun H. G., Zheng Y. F., Sun Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(8), 20230093 (贺天成, 王玉阁, 陈思源, 尹园, 孙洪国, 郑雅芳, 孙昭艳. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(8), 20230093)
- [ 19 ] Rattanasom N., Saowapark T., Deeprasertkul C., *Polym. Test*, **2007**, *26*(3), 369—377
- [ 20 ] Xiao J. S., Wang Y. G., Gu Q. Q., Zhang Z. C., Lyu Y. P., Yin Y., Sun H. G., Zheng Y. F., Sun Z. Y., *Chin. J. Appl. Chem.*, **2022**, *39*(12), 1833—1841(肖建数, 王玉阁, 谷倩倩, 张之材, 吕永鹏, 尹园, 孙洪国, 郑雅芳, 孙昭艳. 应用化学, **2022**, *39*(12), 1833—1841)
- [ 21 ] Grunert F., Wehmeier A., Blume A., *Polymers*, **2020**, *12*(3), 567
- [ 22 ] Chen K. J., Xu S., Xu D. L., *Adv. Mat. Res.*, **2013**, *750—752*, 806—810
- [ 23 ] Zhang Z. C., Wang Y. G., Gu Q. Q., Lyu Y. P., Xiao J. S., Yin Y., Sun H. G., Zheng Y. F., Sun Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(8), 20220155(张之材, 王玉阁, 谷倩倩, 吕永鹏, 肖建数, 尹园, 孙洪国, 郑雅芳, 孙昭艳. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(8), 20220155)
- [ 24 ] Noordermeer J. W. M., Dierkes W. K., Sarkawi S. S., *Rubber Chem. Technol.*, **2014**, *87*(1), 103—119
- [ 25 ] Pan Y., Han D., Zhu L., Zhang M., Bian H., Wang C., Han W., *Materials*, **2020**, *13*(5), 1071
- [ 26 ] Lyu Y. P., Wang Y. G., Gu Q. Q., Zhang Z. C., Xiao J. S., Yin Y., Sun H. G., Zheng Y. F., Sun Z. Y., *Chin. J. Appl. Chem.*, **2022**, *39*(12), 1842—1853(吕永鹏, 王玉阁, 谷倩倩, 张之材, 肖建数, 尹园, 孙洪国, 郑雅芳, 孙昭艳. 应用化学, **2022**, *39*(12), 1842—1853)
- [ 27 ] Cui G. J., Wang S. W., Yin P. G., Guo L., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2016**, *34*(4), 457—465
- [ 28 ] Zhang B., He Y., Ma L. X., *Key Eng. Mater.*, **2012**, *501*, 479—483
- [ 29 ] Fukahori Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *95*(1), 60—67
- [ 30 ] Tang Z., Zhang C., Wei Q., Weng P., Guo B., *Compos. Sci. Technol.*, **2016**, *132*, 93—100

(Ed.: W, K, M)