白炭黑结构对加成型液体硅橡胶流变性能 和力学性能的影响

赵宇航1 余凤湄2 谭龙飞3 芦艾2 康明1

(1 西南科技大学, 绵阳 621000)(2 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)(3 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

文 摘 为解决白炭黑补强液体硅橡胶加工流动性能与力学强度之间的矛盾,以3种具有典型结构特征 的气相法白炭黑作为硅橡胶的补强填料,通过白炭黑粒径分析、硅橡胶流变性能和力学性能测试以及原子力 显微镜分析等手段,对比研究分析了表面特性和聚集结构对硅橡胶流变性能和力学性能的影响。粒径分析和 原子力显微镜分析结果表明,经过表面有机改性和聚集结构优化的气相法白炭黑HT200具有更小的聚集结构 尺寸和更均匀的粒径分布;流变性能和力学性能分析结果表明,3种白炭黑中,HT200对液体硅橡胶的增黏效 应最弱,当其填充量为50份时,胶料的黏度为1045 Pa·s,显著低于相同用量的IPC300和R812S填充液体硅橡 胶的黏度,同时硅橡胶具有优异拉伸性能,拉断强度和断裂伸长率分别为8.2 MPa和1590%。本文研究结果 表明,白炭黑表面有机改性和聚集结构优化,可以明显改善白炭黑在液体硅橡胶中的分散均匀性,降低白炭黑 的增黏效用,有效协调液体硅橡胶加工流变性能和力学性能之间的矛盾,对高性能液体硅橡胶配方的设计具 有重要的参考意义。

关键词 白炭黑,液体硅橡胶,流变性能,硫化性能,力学性能 中图分类号:TQ333.93 DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.02.011

Effect of Silica Structure on Rheological and Mechanical Properties of Addition Liquid Silicone Rubber

ZHAO Yuhang¹ YU Fengmei² TAN Longfei³ LU Ai² KANG Ming¹

(1 Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000)

(2 Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

(3 Technical Institute of Physics and Chemistry CAS, Beijing 100190)

Abstract In order to solve the contradiction between processing fluidity and mechanical strength of silica reinforced liquid silicone rubber, three kinds of fumed silica with typical structural characteristics were used as reinforcing fillers of silicone rubber. By means of particle size analysis of silica, rheological and mechanical properties test of silicone rubber and atomic force microscope analysis, the effects of surface characteristics and aggregation structure on rheological and mechanical properties of silicone rubber were comparatively studied and analyzed. The results of particle size analysis and atomic force microscope analysis show that fumed silica HT200 with organic surface modification and optimized aggregation structure has smaller aggregation structure size and more uniform particle size distribution. The results of rheological and mechanical properties analysis show that HT200 has the weakest tackifying effect on liquid silicone rubber among the three kinds of silica. When the amount of HT200 is 50 phr, the viscosity of the compound is 1045 Pa·s, which is significantly lower than that of the liquid silicone rubber filled with IPC300 and R812S with the same amount. Meanwhile, the silicone rubber has excellent tensile properties, and the tensile strength and elongation at break are 8. 2 MPa and 1590 % respectively. The results show that the organic modification of silica surface and the optimization of aggregation structure can obviously improve the

收稿日期:2023-01-03

第一作者简介:赵宇航,1997年出生,硕士研究生,主要从事高分子复合材料研究。E-mil:zhaoyuhang0428@163.com

dispersion uniformity of silica in liquid silicone rubber, reduce the tackifying effect of silica, and effectively coordinate the contradiction between rheological properties and mechanical properties of liquid silicone rubber, which has important reference significance for the design of high-performance liquid silicone rubber formula.

Key words Silica, Liquid silicone rubber, Rheological properties, Vulcanization properties, Mechanical properties

0 引言

硅橡胶具有良好的耐候性、电绝缘性、耐辐射性 和生物相容性等优点,被广泛运用于航空航天、船 舶、汽车制造、医疗等领域^[1],与传统橡胶相比,柔顺 的硅氧交替主链结构还赋予硅橡胶优异的耐高低温 特性,能够满足航空航天设备中大部分外露仪器应 用的环境适应性需求,是重要的宇航材料之一。根 据固化前的胶料形态,硅橡胶可以分为固体硅橡胶 和液体硅橡胶(LSR),其中LSR具有良好的工艺流动 性,能够适应灌封、浇注以及注射成型等多种成型工 艺,尤其适合于复杂结构制品的高效精密成型,因此 兼具良好的工艺性能和力学性能的LSR一直是该领 域的研发重点。未经填料补强的硅橡胶力学性能较 差,经过硫化后的拉伸强度仅0.3 MPa左右^[2],不能 满足众多实际应用工况的需求,通常需要加入白炭 黑、硅树脂等填料进行补强^[3]。白炭黑作为硅橡胶最 好的补强填料,被大量运用于硅橡胶的加工领域,其 种类和用量都会对硅橡胶的加工性能和力学强度产 生重要影响[4]。

众所周知,白炭黑聚集结构、表面特性是影响硅 橡胶加工流变性能和力学性能的重要因素,通常气 相法白炭黑由于具有更小的原生粒子直径和更高的 比表面积,相较于沉淀法白炭黑对硅橡胶具有更显 著的增强效应,但未经表面改性的气相法白炭黑表 面存在极性羟基基团,与非极性聚有机硅氧烷分子 链的相容性较差,填料粒子之间因氢键作用极易团 聚形成较大的聚集体,使其难以在LSR中均匀分散, 同时,白炭黑表面羟基与硅氧主链间因形成氢键而 使得LSR胶料黏度急剧增加,加工性能劣化,白炭黑 的用量极其受限,难以在保证加工流动性的前提下 实现力学强度显著提升。针对白炭黑在橡胶基体中 的分散均匀性问题,目前的解决思路主要聚焦于对 白炭黑表面进行有机改性,使其表面的部分羟基基 团被有机基团或有机分子链所取代,改善白炭黑与 橡胶分子链之间的相容性,进而提高其分散均匀性, 以实现更好的补强效果^[5-9]。表面疏水改性同时也 能够显著降低气相法白炭黑对LSR的增黏效应,在 一定程度上解决了气相法白炭黑补强与LSR胶料加 工流变性能之间的矛盾,但通常在用量超过30份后, 胶料的黏度仍会随白炭黑用量的增加而显著上升,

因此,本文拟在气相法白炭黑表面疏水改性的基础 上,通过从聚集结构优化的角度,进一步改善白炭黑 在LSR中分散均匀性并弱化其增黏效应,从而拓宽 LSR力学性能调控空间。

本文以3种具有典型结构特征的气相法白炭黑 作为补强填料,通过对比研究分析了填料表面特性 和聚集结构对LSR流变性能和力学性能的影响,为 液体硅橡胶的补强和配方优化提供重要参考。

1 实验

1.1 主要原料

端乙烯基硅油:黏度5Pa·s,市售;气相法白炭黑 IPC300、改性气相法白炭黑HT200,中国科学院理化 技术研究所定制;改性气相法白炭黑:R812S,德国赢 创工业集团;含氢硅油:活性氢质量分数为0.8%,深 圳联环有机硅有限公司;铂催化剂:VM-23,浙江建 橙有机硅有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子天平:HZY-A220,福州华志科学仪器;激光 粒度仪:Zetasizer Nano ZSE,英国马尔文公司;行星搅 拌仪:MZ-5,日新基贸公司;二辊开炼机:W110,德国 Collin公司;平板硫化机:P300E,德国Collin公司;橡 胶加工分析仪:RPA2000P,美国阿尔法集团有限公 司;固体流变仪:RSA-G2,美国TA仪器公司;橡胶转 矩流变仪:Polylab OS,德国HAAKE公司。

1.3 样品制备

1.3.1 基础胶料的制备

以获得端乙烯基硅油和不同填充量白炭黑均匀混 合的胶料为目的,根据不同白炭黑对LSR 黏度的影响 程度,分别采用行星搅拌仪、橡胶转矩流变仪和二辊开 炼机,制备填充量分别为10、20、30、40、50份的3种气相 法白炭黑填充LSR的基础胶料样品。

1.3.2 硫化胶样品制备

取一定量的基础胶料,按端乙烯基硅油/含氢硅 油/铂催化剂=100/7/0.35的配比加入含氢硅油和铂 催化剂,混合均匀,然后再通过模压成型和裁剪制备 尺寸为30mm的硫化胶样条,用于拉伸性能测试。

1.4 性能测试

1.4.1 粒径分布测试

采用英国马尔文Zetasizer Nano ZSE激光粒度仪进行测试。称取10 mg样品于5 mL无水乙醇中,超

— 86 —

声分散10min后,取1.5mL悬浮液用激光粒度仪对 悬浮液中的白炭黑粒径分布进行分析。

1.4.2 流变性能测试

采用橡胶加工分析仪对1.3.1基础胶料的黏度 进行测试。采用动态时间扫描模式,测试温度为 40℃。测试频率为1Hz,扭摆角度为0.5°,测试时 间为15min,取10~15min的复数黏度的平均值作为 胶料黏度。

1.4.3 硫化曲线测试

称取一定量的胶料,再按端乙烯基硅油/含氢硅 油/铂催化剂=100/7/0.35的配比加入含氢硅油和铂 催化剂,混合均匀,再采用橡胶加工分析仪分别测试 不同胶料样品的非等温硫化曲线和等温硫化曲线。 非等温硫化曲线的测试:测试温度范围40~140℃,频 率为1 Hz,扭摆角度为0.5°;等温硫化曲线的测试: 测试温度110℃,频率为1 Hz,扭摆角度为0.5°,测试 时间为20 min。

1.4.4 拉伸性能测试

采用固体流变仪,参照GB/T 528—2009测试硫 化胶样品的拉伸性能,拉伸速率0.83 mm/s。

1.4.5 原子力显微镜分析

采用美国Bruker公司的MultiMode 8系统扫描探 针显微镜,使用形貌分析模式对硫化胶样品表面进 行分析,样品尺寸为5 cm×5 cm×0.1 cm,扫描范围为 10 μm×10 μm,图像分析采用Image J软件。

2 结果与讨论

2.1 3种白炭黑的结构和理化性能分析

本文采用的3种白炭黑均为气相法白炭黑,其主 要理化性能参数见表1。其中IPC300为通过燃烧法 制备、表面未经有机改性的普通气相法白炭黑,比表 面积为302 m²/g; R812S、HT200表面均采用六甲基二 硅氮烷(HMDS)进行有机改性,改性后的白炭黑表面 部分极性羟基基团被三甲基硅氧基所取代,能够有 效改善白炭黑与硅橡胶分子链之间的相容性,降低 白炭黑粒子之间的聚集,使白炭黑更易均匀分散在 硅橡胶基体中。表面有机改性程度可通过碳含量表 征,R812S与HT200的比表面积、碳含量和105℃挥 发分指标接近,其中R812S为德国赢创集团疏水气 相法白炭黑的典型代表产品,而HT200则是针对降 低白炭黑对硅橡胶的增稠效应,由中国科学院理化 技术研究所以 IPC300 为基础,在表面采用 HMDS 有 机改性基础上,进一步通过特殊的剪切力场进行结 构优化处理,获得的粒径更小、聚集结构更稳定的特 殊结构化疏水气相法白炭黑。结构化处理使HT200 具有与R812S不同的聚集态结构,在理化性能指标 上表现为其振实密度显著大于未经结构化处理的 IPC300和R812S,两类白炭黑的振实密度相差4倍左

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期

右,同时,HT200的比表面积相较于其初始状态的 IPC300明显降低,表明其聚集结构发生明显的变化。

为进一步表征3种白炭黑的聚集结构差异,采用 激光粒度分析仪分析了粒径分布,结果见图1。可以

表1 3种白炭黑的主要理化性能

 Tab. 1
 Comparison of physical and chemical parameters of different types of silica

白炭黑	表面改	比表面积	碳含量	105℃挥发分	振实密度
牌号	性剂	$/m^2 \cdot g^{-1}$	wt/%	1%	$/g \cdot L^{-1}$
IPC300	-	302	0	0.61	45
R812S	HMDS	219	2.9	0.50	50
HT200	HMDS	200	2.6	0.48	252



— 87 —

看出,IPC300聚集体粒径分布主要集中在600~1100 nm,平均粒径为754 nm;R812S呈现出复杂的聚集结构,其粒径分布图为三峰结构,在60~140、250~1300 和2000~6500 nm三个范围,平均粒径为858 nm,最 主要的中间部分的粒径分布范围与未改性的IPC300 粒径分布接近,由此推断R812S这种复杂的聚集结构可能是在表面疏水处理的过程中形成;HT200聚 集体粒径主要分布在90~340 nm,平均粒径为173 nm,可以看出HT200的聚集体粒径更小且分布集中, 表面疏水改性基础上进一步的特殊结构化处理降低 了白炭黑粒子的聚集程度,并使其表现出更好的粒 径分布均匀性。

2.2 白炭黑对LSR流变性能的影响

黏度是评价液体硅LSR橡胶加工流变性能的常 用参数,理想的白炭黑应在显著提升LSR力学强度 的同时尽可能对胶料的黏度影响较小,即应具有高 补强低增稠的特征。图2、表2分别为3种白炭黑填 充胶料的黏度随填充量增加的变化趋势及其具体黏 度值的比较。总体来说,不管采用何种白炭黑,胶料 的黏度都会随白炭黑用量的增加而明显上升,这主 要是由于白炭黑会在聚合物基体中形成二氧化硅网 络结构,使体系的流动性受限,起到增稠的作用^[10], 随着白炭黑填充量的增加,二氧化硅网络结构趋向 于更加完善,使得黏度就越高。





	表2 3利	中白炭黑填充LS	R的黏度	
Tab. 2	Viscosity of	LSR filled with	three different	silica

百要團組合///		黏度/Pa•s	
日灰羔组刀/伤	IPC300	R812S	HT200
10	1804	167	151
20	2551	207	169
30	4569	738	292
40	10425	3344	563
50	51822	4362	1045

对比3种不同结构白炭黑填充胶料的黏度,可发现胶料黏度随白炭黑填充量的变化趋势因白炭黑结

构的不同而存在显著的差异。对于采用未经任何处 理的气相法白炭黑IPC300填充的LSR,胶料的黏度 随填充量的增加而上升,尤其是当填充量超过40份 后,进一步增加白炭黑填充量,胶料黏度呈现急剧上 升的趋势,胶料失去流动性,呈类固体状态。这主要 是由于未经改性的白炭黑表面含有较多的羟基,与 硅橡胶分子链形成氢键型化学吸附,出现结构化现 象^[11],使其黏度急剧上升。

当采用表面经有机改性的R812S、HT200填充作 为补强填料时,胶料的黏度尽管也随白炭黑的填充 量的增加而上升,但其上升趋势远不如IPC300填充 胶料的。相同填充量时,3种白炭黑填充胶料黏度的 大小顺序为:IPC300>R812S>HT200,其中HT200对 LSR的增稠效应最小,胶料黏度随填充量的增加不明 显,即使填充量达到50份时,胶料的黏度也显著低于 40份R812S填充的。综上分析可知,两种白炭黑的 主要区别在于聚集结构的不同,振实密度指标表明, 经过特殊结构化处理的HT200聚集体具有更高的密 实度,其对分子链的吸附效应弱于具有疏松聚集结 构的R812S,因此尽管两者的表面疏水改性程度相 当,但HT200对胶料的增黏效应明显弱于R812S,由 此可见,通过聚集结构处理技术解决LSR力学性能 和加工流动性之间的矛盾具有非常重要的意义。

2.3 白炭黑对胶料硫化性能的影响

除补强填料结构和用量外,交联网络结构是影响LSR力学性能的另一重要因素,本文重点研究白炭黑对LSR流变性能和力学性能的影响,但为了获得更准确的研究结果,有必要在相同交联剂和催化剂用量基础上,研究3种白炭黑对LSR硫化性能的影响。

图 3 是利用橡胶加工分析仪对不同份数白炭黑 填充胶料在 40~140 ℃的升温硫化曲线。可见,样品 硫化后达到的最大扭矩值随白炭黑填充量的增加而 增大,相同填充量时,不同白炭黑的最大扭矩值大小 顺序依次为 IPC300>R812S>HT200,与前述白炭黑对 胶料黏度的影响趋势一致。将图中斜率最大的温度 区间作为硫化的最佳温度,可以看出,3种白炭黑填 充胶料的最佳硫化温度范围均为100~110 ℃,白炭黑 的结构以及填充量对胶料最佳硫化温度范围没有明 显影响。

基于上述结果,设置硫化温度为110℃,硫化时 间为20min,研究了白炭黑对硫化速度的影响。图4 为不同白炭黑填充胶料的正硫化时间随填充量的变 化,总体上,正硫化时间随白炭黑填充量的增加而延 长,硫化速度降低。而在相同填充量时,白炭黑结构

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期

— 88 —





Fig. 3 Non-isothermal vulcanization curves of LSR filled with different silica





宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2025年 第2期

对正硫化时间有明显影响,表面疏水改性白炭黑填 充胶料的正硫化时间明显低于未改性白炭黑IPC300 填充加料的,3种白炭黑填充胶料正硫化时间的顺序 为IPC300>R812S>HT200,与白炭黑对胶料黏度影响 的顺序一致,因此可推断白炭黑对正硫化时间的影 响与白炭黑与分子链间相互作用,以及白炭黑在胶 料中的分散均匀性相关,白炭黑与硅橡胶分子链间 的相互作用越强、白炭黑填充量越大,体系中形成的 填料网络结构越完整,从而对硫化剂、催化剂反应的 阻碍作用越明显^[12],硫化速度降低,正硫化时间延 长。图4数据表明,尽管填充不同白炭黑胶料的正硫 化时间并不一致,但最长的正硫化时间小于8 min, 因此,在110 ℃条件下硫化20 min,可以确保不同样 品均能达到硫化平衡状态。

2.4 白炭黑对LSR拉伸性能的影响

为考察3种白炭黑对LSR的补强效果,采用 110 ℃、20 min 的硫化条件制备了不同白炭黑补强 LSR样品,图5、图6分别为不同白炭黑补强LSR拉伸 强度和断裂伸长率随填充量的变化趋势。如图5所 示,3种白炭黑对LSR的补强效果存在明显差异,其 中IPC300仅在低填充量时具有较好的补强效果,在 10~20份时拉伸强度要优于R812S和HT200,在30份 及以后则补强效果明显要低于R812S和HT200.而断 裂伸长率在20份时达到最大值659%,此后随填充量 的增加而明显下降。对比R812S和HT200,可发现在 10~30份的低填充量范围内,R812S的补强效果优于 HT200,当填充量达到40份时,R812S的补强效果最 佳,拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 7.9 MPa、1 573%,继续增加填充量,拉伸强度和断裂 伸长率均出现明显下降;相较之下,HT200在填充量 为10~50份内,拉伸强度和断裂伸长率均随填充量的 增加而增大,填充量为50份时,拉伸强度和断裂伸长 率达到最大值,分别为8.2 MPa和1590%。





Fig. 5 Tensile strength of LSR reinforced with different silica

- 89 -



Fig. 6 Elongation at break of LSR reinforced with different silica

影响其增强效应的重要因素^[13],为探明3种白炭黑补 强硅橡胶力学性能的差异,对3种白炭黑在LSR中的 分散性进行了分析,图7为白炭黑填充量为50份时, 白炭黑在LSR样品表面分布的AFM分析结果,图7 (a)为AFM拍摄图,(b)(c)为以(a)为基础通过Image J软件分析获得的白炭黑颗粒分布图。

如图7所示,3种白炭黑在硅橡胶中的分散状态存在明显的差异,通过软件对图中的白炭黑颗粒尺寸进行了分析的统计平均,考虑到原子力显微镜的视场范围较小,采用了两张以上AFM图像分析的平均结果,IPC300、R812S、HT2003种白炭黑在硅橡胶中分散颗粒的平均尺寸分别为288.2、208.7和152.4 nm,HT200在硅橡胶中具有最好的分散均匀性,以小粒径均匀分散在基体中,与前述白炭黑的粒径分布测试结果基本一致,而对于IPC300和R812S,

在胶料制备过程中由于强剪切力场的作用,聚集体 被破坏,以更小尺寸的聚集体分散于LSR中,但由于 白炭黑颗粒之间仍有较强的相互作用,因此其粒径 明显大于HT200,尤其是IPC300,因表面未经疏水改 性,其在LSR中的分散尺寸最大。

上述结果表明,疏水改性气相法白炭黑对LSR 的补强效果显著优于亲水性气相法白炭黑,这主要 取决于两类白炭黑在胶料中分散均匀性的差异。当 白炭黑填充量较小时,不同白炭黑均能在胶液中实 现均匀分散,补强效果差异不明显,随着填充量的增 加,由于未经改性的亲水性白炭黑表面含有较多极 性羟基,白炭黑颗粒之间以及白炭黑与硅橡胶分子 链之间具有较强的相互作用,难以均匀分散^[14],易团 聚形成较大颗粒,在拉伸过程中这些较大的聚集颗 粒成为缺陷,诱发样品较早发生断裂,导致拉伸强度 和断裂伸长率较低,而白炭黑表面疏水改性可以显 著改善其与硅橡胶分子链之间的相容性^[15],即使在 较高填充量时也能实现较好的分散,因而可以通过 增加填充量显著提升LSR的力学性能。

对比 R812S 和 HT200 的补强 LSR 的力学性能, 发现尽管 HT200 的分散更为均匀,但在 50 份以下的 相同填充量时,其补强 LSR 的拉伸强度均略低于 R812S补强 LSR,这主要是由于 HT200 经过结构化处 理后具有更密实的聚集结构,对分子链的吸附作用 弱于具有疏松聚集结构的 R812S,增强效应略有降 低,但综合考虑两者对力学性能和流变性能的影响,





可发现在保证胶料加工流变性能的前提下,HT200 可以通过更高的填充量来实现力学强度的大幅提 升,即使在填充量高达50份时,仍未出现分散不均导 致力学性能下降的现象,其对应胶料的黏度明显小 于40份R812S填充胶料的黏度(表2),仅略高于30 份R812S填充胶料的黏度,由此可见,白炭黑聚集结 构的优化对于协调白炭黑补强与加工性能之间的矛 盾具有非常重要的意义。

3 结论

(1)白炭黑表面有机改性和结构化处理可以显 著降低白炭黑对LSR 黏度的影响,本文定制的经过 结构化处理的表面疏水气相法白炭黑HT200对LSR 的增稠效果最小,填充量为50份时,胶料的黏度显著 低于相同用量IPC300和R812S填充LSR的黏度。

(2)白炭黑结构和用量对LSR最佳硫化温度没 有明显影响,但在相同温度条件下,白炭黑结构和填 充量对硫化速度有明显的影响,正硫化时间随白炭 黑填充量的增加而延长,3种白炭黑中,HT200对硫 化速度的影响最小。

(3)采用HT200可以获得最佳的补强效果,在本 文考察范围内,当其用量为50份时,LSR的拉伸强度 和断裂伸长率达到最大值,分别为8.2 MPa和1590%, 白炭黑粒径分布及其在LSR中分散性分析结果表 明,其优异的补强效果主要源于其在LSR中优异的 分散均匀性。

(4)白炭黑表面有机改性和结构化处理有利于 协调LSR力学性能和加工流变性能之间的矛盾,本 文定制的HT200在LSR中表现出高补强低增稠特 性,在保证胶料具有较低黏度的同时获得了力学强 度优异的材料。

参考文献

[1] 王文旭,黄冰玉,谈利承,等.加成型液体硅橡胶的研究进展[J].应用化学,2018,35(9):1005-1012.

WANG W X, HUANG Y B, TAN L C, et al. Research progress of addition type liquid silicone rubber [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2018, 35(9):1005–1012.

[2] 胡丹,黄潇,贾骏,等. 气相法白炭黑对硅橡胶混炼胶 性能的影响[J]. 有机硅材料, 2017, 31(2):111-114.

HU D, HUANG X, JIA J, et al. Influence of fumed silica on properties of HTV silicone rubber [J]. Silicone Material, 2017, 31(2): 111-114.

[3]于亮,赵建青,张利萍.国外硅橡胶补强技术进展 [J].弹性体,2002,(04):50-54.

YU L, ZHAO J Q, ZHANG L P. Progress in reinforcement of silicon rubber in foreign countries[J]. China Elastomerics, 2002, 12(4):50–54.

[4] ZHAO S, XIE S C, LIU X L, et al. Covalent hybrid of

graphene and silicon dioxide and reinforcing effect in rubber composites[J]. Journal of Polymer Research, 2018.

[5] WANG M J, WOLFF S. Filler-elastomer interactions.Part V. Investigation of the surface energies of silane-modified silicas [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65 (4): 715-735.

[6] WOLFF S, WANG M J, TAN E H. Filler-Elastomer interactions. X: The effect of filler-elastomer and filler-filler interaction on rubber reinforcement[J]. Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, 1994, 47(2): 102-107.

[7] HASSE A, KLOCKMANN O, WEHMEIER A, et al. Influence of the amount of diand polysulfane silanes on the crosslinking density of silica filled rubber compounds [J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2002, 55(5):236-243.

[8] MARRONE M, MONTANARI T, BUSCA G, et al. A fourier transform infrared (FTIR) study of the reaction of triethoxysilane (TES) and bis [3-triethoxysilylpropyl] tetrasulfane (TESPT) with the surface of amorphous silica[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(11):3563-3572.

[9] GENG C Z, ZHANG Q, LEI W H, et al. Simultaneously reduced viscosity and enhanced strength of liquid silicone rubber/ silica composites by silica surface modification [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(47):45544.

[10] 君轩. 硅橡胶的结构化和结构控制剂[J]. 世界橡胶 工业,2009,36(12):1-44.

JUN X. Structure and structure control agent of silicone rubber[J]. World Rubber Industry, 2009, 36(12):1-44.

[11] 段先健,吴利民,杨本意.气相白炭黑的发展及其在 硅橡胶中的应用[J].世界橡胶工业,2004,31(10):17-21.

DUAN X J, WU L M, YANG B Y. Development of fumed silica and its application in silicone rubber [J]. World Rubber Industry, 2004, 31(10):17-21.

[12] SONG L X, LI Z H, CHEN L, et al. The effect of bound rubber on vulcanization kinetics in silica filled silicone rubber[J]. Rsc Advances, 2016, 6(103):101470-101476.

[13] 王雪飞,杨军,张立群.原位接枝改性工艺对白炭黑 补强NR性能的影响[J].橡胶工业,2007,54(4):212-214.

WANG F X, YANG J, ZHANG L Q. Effect of in-situ graft modification process on properties of silica reinforced NR [J]. China Rubber Industry, 2007, 54(4):212-214.

[14] HUANG X, FANG X L, LU Z, et al. Reinforcement of polysiloxane with superhydrophobic nanosilica [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(17):4522-4530.

[15] 胡文谦,贾晓龙,李刚,等. 气相白炭黑的比表面积 与表面特性对硅橡胶补强效果的影响[J]. 弹性体, 2011, 1 (2):57-65.

HU W Q, JIA X L, LI G, YANG X P. Effects of specific surface area and surface characteristics of fumed silica on the mechanical properties of silicone rubber[J]. China Elastomerics, 2011,21(2):57–65.