

白炭黑的功能化改性及其改性橡胶基复合材料的制备与表征

穆晓东, 崔雨果, 方庆红*, 王娜

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘要: 利用沉淀法白炭黑生产工艺, 在相同的条件下, 选用不同质量分数的羟基羧酸酯作为改性剂进行湿法改性, 研究了白炭黑/天然橡胶(NR)复合橡胶的力学性能、动态性能以及动态生热性能。结果表明:制备的白炭黑均为非晶态白炭黑, 采用质量分数为 6% 的羟基羧酸酯改性的白炭黑, 其分散性好, 颗粒分布均匀, 呈近球状, 经羟基羧酸酯改性后的白炭黑有效的去除了部分亲水基团, 改善了其在 NR 中的分散性。随着白炭黑用量的增加, 分散性变差, 损耗因子和动态温升均有所提高, Payne 效应增大。当白炭黑用量达到临界值(白炭黑与 NR 质量比为 40 : 100)时, 白炭黑/NR 复合材料表现出较好的性能, 改性白炭黑/NR 复合材料比未改性白炭黑/NR 复合材料的硬度、拉伸强度、断裂伸长率有所提高, 而磨损体积和动态生热则有所下降。动态力学性能测试结果表明, 改性白炭黑与天然橡胶的质量比为 40 : 100 时, 改性白炭黑/NR 复合材料的 60 °C 滚动阻力损耗因子由 0.123 降到 0.104。SEM 结果表明, 改性白炭黑在橡胶基体中的分散性优于未改性白炭黑, 与 NR 基体界面结合的更加紧密。

关键词: 白炭黑; 天然橡胶; 复合材料; 动态生热; Payne 效应

中图分类号: **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)01-0067-08

Preparation and characterization of functionalization of silica and its rubber matrix composites

MU Xiaodong, CUI Yuguang, FANG Qinghong*, WANG Na

(School of Material Science & Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Using the process technology of precipitated silica, under the same condition, different mass fractions of hydroxy carboxylic ester were added into precursors as modifier in order to wet modification, the mechanical properties, dynamic properties and dynamic heat generation properties of silica/nature rubber (NR) composites were investigated. The results show that the silica prepared is amorphous silica, the dispersion of silica modified by the mass fraction of 6% of hydroxy carboxylic ester is good, particles are distributed evenly, which shapes like a ball, and some hydrophilic groups of silica are eliminated effectively by using hydroxy carboxylic esters, therefore, the dispersity of silica in NR is improved. When the amounts of silica increase, the mechanical property, loss factor and dynamic heat generation of the composites are enhanced, meanwhile, the Payne effects are also increased. By the time the content of silica reaches its critical value (the mass ratio of silica to NR is 40 : 100), the mechanical properties of silica/NR composites would have better performance, the properties of modified silica/NR composites is better than unmodified silica/NR composites, as results of the hardness and tensile strength and elongation at break are increased, the wear volume and dynamic heat generation are decreased. Dynamic mechanical performance test shows that when the mass ratio of modified silica to NR is 40 : 100, the rolling resistance of modified silica/NR composites loss factor at 0 °C keep almost constant, but the skid resistance of composites loss factor at 60 °C drops from 0.123

收稿日期: 2016-01-26; 录用日期: 2016-03-14; 网络出版时间: 2016-04-01 11:49
网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160401.1149.004.html
基金项目: 国家自然科学基金(51173110, 515473098)
通讯作者: 方庆红, 博士, 教授, 研究方向为橡胶复合材料 E-mail: fqh80@126.com
引用格式: 穆晓东, 崔雨果, 方庆红, 等. 白炭黑的功能化改性及其改性橡胶复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 67-74.
MU X D, CUI Y G, FANG Q H, et al. Preparation and characterization of functionalization of silica and its rubber matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 67-74 (in Chinese).

to 0.104. The results of SEM prove that better dispersion and stronger interfacial interaction are achieved in NR matrix filled by modified silica than unmodified silica.

Keywords: silica; nature rubber; composites; dynamic heat genration; Payne effect

白炭黑具有独特的三维网状结构，是目前被大规模生产和使用一种无机纳米材料。白炭黑中95%~99%的成分是SiO₂，是一种无毒、无味、耐高温、难溶于水的无定型材料^[1]。白炭黑表面有很多的硅氧烷基、羟基，表面活性较高，其超细效应能有效提升复合材料的综合性能^[2-5]，其耐热性、化学性质、电绝缘、分散性、密度等性能优越，因此，在橡胶、塑料、制药、造纸、等多个领域都有非常广泛的应用^[6-7]。白炭黑生产方法主要有沉淀法和气相法，气相法制备的白炭黑的表面活性、粒径、比表面积等各种理化性质都较理好，但是成本很高^[8]，因此，工业生产中主要采用沉淀法，而湿法沉淀一般是将水玻璃通过酸化获得疏松，以絮状结构沉淀出来的白炭黑，但是由于白炭黑表面有大量的硅羟基，它们具有很强的吸水性，从而使白炭黑表现出亲水性，导致其分散性差^[9-13]，因此，需要对白炭黑进行功能化改性处理，来提高白炭黑在聚合物的之中的分散性，提高纳米复合材料的力学性能^[14]。

在制备白炭黑的过程中直接对其进行改性，不仅工艺流程简单便捷，产品成本降低，而且有利于杂质离子的清洗，提高产品的分散性^[15]。本文使用羟基羧酸酯作为改性剂，改善白炭黑在橡胶基体中的相容性，利用机械共混的方法添加到橡胶中，制备白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料，研究其分散性、力学性能、动态生热性能与动态性能。

1 实验方法

将水玻璃溶液(自制)稀释至质量浓度为30%后加入2%的NaCl(天津市科密欧化学试剂有限公司)作为稳定剂，置于1 000 mL的三口烧瓶中，在70℃恒温条件下用DFG-101S型集热式磁力加热搅拌器进行搅拌(北京市永光明仪器厂)，使反应体系均匀，然后控制丙酸(天津市科密欧化学试剂有限公司)的滴加速度，至pH为7时，加入不同质量分数的羟基羧酸酯(沈阳东兴试剂厂)和催化剂对甲苯磺酸(天津市大茂化学试剂厂)，继续反应3 h，陈化24 h，然后用无水乙醇(天津市科密欧化学试剂有限公司)洗涤5次，进行抽滤，得到白炭黑滤饼；将滤饼在DZF-6020型电热鼓风恒温干燥箱(北京市永光明仪器厂)80℃的条件下干燥24 h，利用

球磨机对其进行研磨，待用，采用Avatar360傅里叶变换红外光谱仪(美国Nicolet公司)测定，采用X射线衍射仪(XRD)(德国鲁克有限公司)测定白炭黑衍射谱图，采用日本日立SU8010场发射扫描电镜(SEM)(日本日立分析)观察白炭黑形貌，反应机制如图1所示：

按照表1制备白炭黑/NR复合材料，具体步骤如下。将天然橡胶在XK-160型开炼机(上海双翼橡胶机械有限公司)上薄通13次，然后调大辊距并使其包辊，依次加入硬脂酸(SA)(山东阳谷华泰化工有限公司)、氧化锌(山东阳谷华泰化工有限公司)、防老剂4010NA(山东阳谷华泰化工有限公司)、白炭黑、硫化促进剂NOBS和TMTD(山东阳谷华泰化工有限公司)和硫磺(山东阳谷华泰化工有限公司)，混炼温度控制在30~50℃，混合均匀后打五次三角包，再薄通五次后出片，停放6~8 h后，在150℃下用GT-M2000-A型橡胶硫化测定仪在150℃下测定硫化特性曲线测定混炼胶硫化曲线，室温下停放混炼胶24 h后，在150℃下用XL-QD型平板硫化仪(青岛第三橡胶机械)，制备试样，采用3365型微机控制电子拉伸试验机(美国因斯特朗公司)，拉伸速度为500 mm/min，测定白炭黑/NR复合材料的拉伸强度、断裂伸长率；GT-

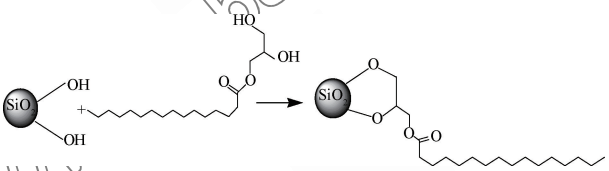


图1 改性白炭黑反应机制

Fig.1 Reaction mechanism of modified silica

表1 白炭黑/橡胶复合材料配方

Material	Mass ratio to NR
NR	100
SA	2
ZnO	4
4010NA	2
KH-570	1
Silica	0~50
S	2.5
NOBS	1.5
TMTD	0.3

7012-A 型阿克隆耐磨试验机(高铁检测仪器有限公司)测定白炭黑/NR 复合材料磨耗体积, 采用 GT-RH-2000 型压缩生热实验机(高铁检测仪器有限公司)测定白炭黑/NR 复合材料的动态生热性能试样高为 25 mm、直径为 17.5 mm, 在 1.0 MPa 预应力、5.70 mm 冲程、55 ℃ 恒温下进行测试, 采用 RPA-8000 型橡胶加工分析仪(高铁检测仪器有限公司)测试改性白炭黑/NR 复合材料的动态性能, 采用测试用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜(日本日立)对橡胶复合材料样品进行微观形貌分析, 在制备白炭黑/NR 复合材料的过程中, 加入偶联剂 KH-570, 以改善白炭黑在橡胶的分散性, 是因为羧基羧酸酯改性白炭黑不能与白炭黑表面的羟基完全反应, 白炭黑表面残留部分羟基, 加入偶联剂 KH-570 与白炭黑表面剩余的部分羟基反应, 提高白炭黑的疏水性, 从而改善与橡胶的结合性, 反应机制如图 2 所示。

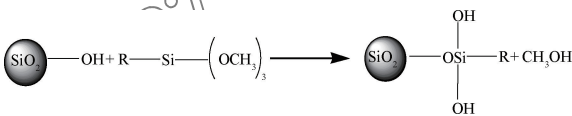


图 2 偶联剂 KH-570 与白炭黑反应机制
Fig.2 Reaction mechanism between coupling agent KH-570 and silica

2 结果与讨论

2.1 白炭黑微观结构

图 3 为未改性白炭黑及羧基羧酸酯改性的白炭黑的红外光谱。467 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 弯曲振动峰、790 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 对称伸缩振动峰、960 cm^{-1} 处为 Si—O—H 弯曲振动峰和

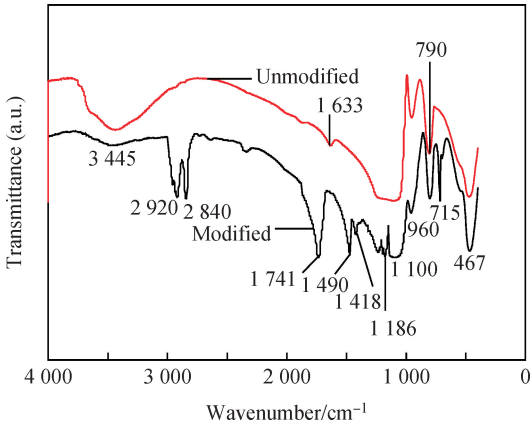


图 3 未改性白炭黑及羧基羧酸酯改性白炭黑的红外光谱
Fig.3 FTIR spectra between unmodified silica and hydroxy carboxylic ester modified silica

1 100 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, 3 445 cm^{-1} 处附近的宽峰为—OH 反对称伸缩振动峰, 1 633 cm^{-1} 处附近的峰为水的 H—OH 弯曲伸缩振动峰^[16-18], 这些特征峰说明所得样品为白炭黑。经过改性后白炭黑, 红外谱图发生了很大的变化, 3 445 cm^{-1} 附近的吸收峰、与 1 633 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱, 说明白炭黑的物理吸附水量减少, 而 960 cm^{-1} 处的 Si—O—H 振动峰和 467 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 吸收峰增强, 这可能是因为羧基羧酸酯与白炭黑的表面部分羟基作用, 生成了 Si—O 键, 表面有机成分增多。同时, 在 2 840 cm^{-1} 、2 920 cm^{-1} 、1 418 cm^{-1} 、1 490 cm^{-1} 处出现了甲基和亚甲基振动峰, 在 1 741 cm^{-1} 、715 cm^{-1} 处出现了酯基(C=O)的振动峰和 $[-\text{CH}_2-]_n (n \geq 4)$ 的面内摇摆振动峰, 由此说明, 羧基羧酸酯已接枝到白炭黑上, 并且有效地改善了白炭黑的亲水性。

2.2 白炭黑结晶行为

图 4 为不同质量分数的羧基羧酸酯改性白炭黑 XRD 谱图。可以看出, 5 种样品仅在 23°左右出现了一个弥散峰, 可见, 所制备的样品均是非晶结构, 产品为无定形非晶态的白炭黑粉末。未改性白炭黑样品与质量分数为 8% 的羧基羧酸酯改性的白炭黑样品在 23°左右弥散峰是较尖锐, 质量分数为 6% 的羧基羧酸酯改性的白炭黑样品弥散峰更加平缓, 说明样品性能最好。这可能是因为未改性白炭黑样品粒子间发生团聚, 结晶度增大, 非晶态趋势减弱, 导致弥散峰峰强增加; 羧基羧酸酯的浓度较小时, 其改性的作用不明显; 经 6% 的羧基羧酸酯改性的白炭黑, 羧基羧酸酯中的羟基与白炭黑表面的

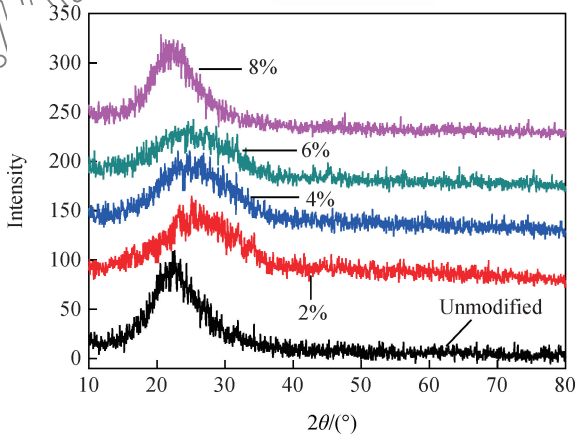


图 4 不同质量分数的羧基羧酸酯改性白炭黑 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of silica modified by different mass fractions of hydroxy carboxylic ester

羟基反应来阻碍白炭黑表面的顶氧形成硅-氧联结,抑制颗粒的增长,从而呈现出明显的非晶态结构,结晶度的减小;经质量分数为 8% 的羟基羧酸酯改性的白炭黑,改性剂浓度过大,产生絮凝作用,导致白炭黑发生团聚,结晶度增大,导致弥散峰峰强增加。

2.3 白炭黑微观形貌

图 5 为不同质量分数的羟基羧酸酯改性白炭黑 SEM 照片。可以看出,为未改性的白炭黑团聚明显,很难找到单独的粒子。图 5(b)~图 5(d)中白

炭黑分散性良好,团聚现象明显改善,且改性剂用量为 6% 时,白炭黑分散性最好,颗粒分布均匀,粒径较小。图 5(e)中,当改性剂用量达到 8% 时,白炭黑团聚明显,几乎没有单独的粒子。这是可能因为羟基羧酸酯的浓度较小时,其改性的作用不明显;而浓度较大时,产生絮凝作用,导致白炭黑发生团聚;只有当浓度适宜时,羟基羧酸酯中的羟基与白炭黑表面的羟基反应来阻碍白炭黑表面的顶氧形成硅-氧联结,抑制颗粒的增长,从而阻碍了粒子间的团聚^[19]。

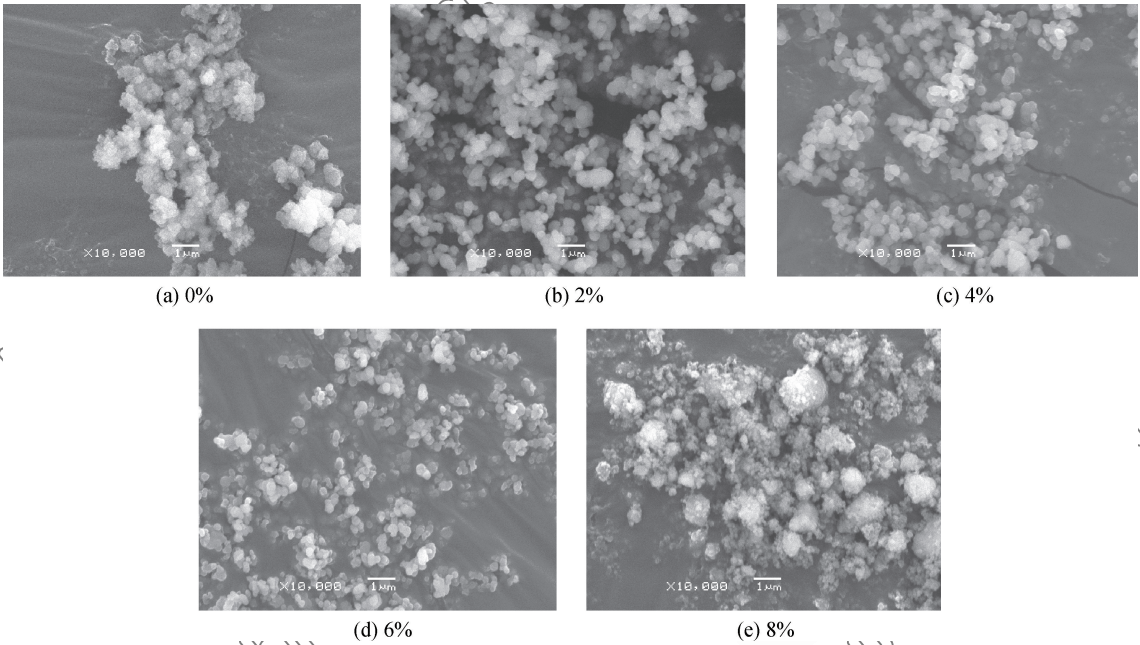


图 5 不同质量分数的羟基羧酸酯改性白炭黑 SEM 照片
Fig. 5 SEM photographs of silica modified by different mass fraction of hydroxy carboxylic ester

2.4 吸油值分析

采用 HG/T 3062—2008^[20] 标准进行测定,用邻苯二甲酸二丁酯测定样品的吸油值(DBP),DBP 是衡量白炭黑聚集程度的基本指标。吸油值越高,结构度越好,其与橡胶大分子链融合的越好,从而橡胶的力学性能也会增强。图 6 为不同质量份数的羟基羧酸酯改性白炭黑 DBP 值。可以看出,用质量分数为 6% 的羟基羧酸酯改性的白炭黑时吸油值最高,疏水性最好,这是因为改性剂与白炭黑表面的羟基反应,去除了部分亲水基团,使其疏水性增加。

2.5 白炭黑/NR 复合材料的力学性能

图 7 为填充不同量白炭黑的白炭黑/NR 复合材料的力学性能。可以看出,与未改性白炭黑/NR 复合材料相比,改性白炭黑/NR 复合材料的力学性

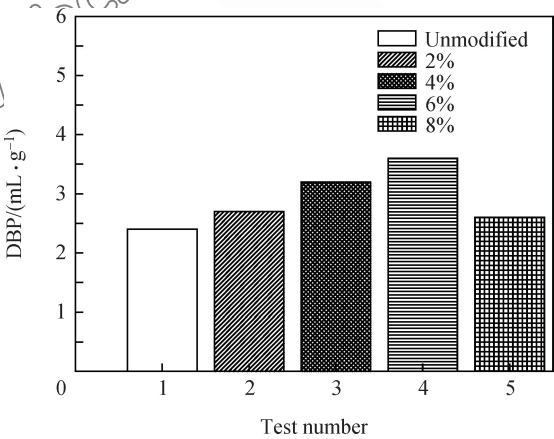


图 6 不同质量份数的羟基羧酸酯改性白炭黑 DBP 值
Fig. 6 DBP values of silica modified by different mass fraction of hydroxy carboxylic ester

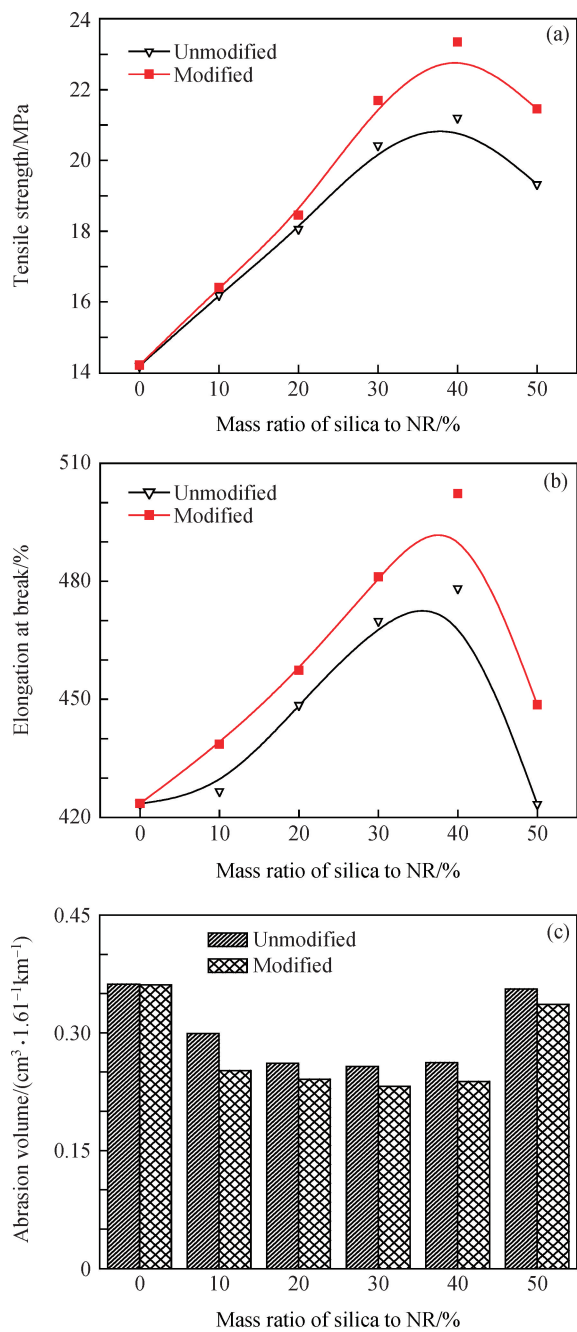


图7 填充不同量白炭黑的白炭黑/NR复合材料的力学性能
Fig. 7 Properties of silica/NR composites filled with different contents of silica

能均有提高,这是因为经改性后的白炭黑疏水性能改善,在橡胶基体中分散性提高。改性白炭黑用量的增大生成的结合点多,与橡胶基体亲和性好,结合力大,在拉伸受到外力时橡胶大分子不易从填料上脱下产生空隙,能够很好的传递所承受的外力,从而达到增强的作用。另一方面,改性白炭黑表面的疏水基团增加了与橡胶基体的结合点,复合材料的力学性能因而提高。同时,随着改性白炭黑用量

的增加,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率在白炭黑用量(白炭黑与NR质量比)达到40:100时各性能最佳,磨耗值在白炭黑用量达到30:100时性能最佳;且随着改性白炭黑量的继续增大,复合材料的综合性能下降,这是因为随着白炭黑份数的继续增加,橡胶基体受到外力作用易产生应力集中现象,使整个橡胶体系伸长性能降低,而断裂伸长率和拉伸强度之间的关系密切相关,只有复合材料有较高的拉伸强度,使其在形变过程中不破坏,才能有较高的断裂伸长率^[21],因此,断裂伸长率基本保持与拉伸强度一样的趋势;而磨耗值的降低可能是因为白炭黑用量的增大,发生团聚,产生应力集中,形成了裂纹源,从而使复合材料的耐磨性能下降^[22]。

2.6 白炭黑/NR复合材料的动态生热性能

图8为填充不同量白炭黑的白炭黑/NR复合材料的动态生热。可以看出,随着白炭黑和改性白炭黑用量的增加,白炭黑/NR和改性白炭黑/NR复合材料的动态温升均逐渐升高。这是因为随着白炭黑和改性白炭黑用量的增加,部分填料聚集,增加了填料与橡胶基体之间的内摩擦,容易打破的填料网络增加,因而增加了损耗和生热,另外,白炭黑/NR复合材料的温升高于改性白炭黑/NR复合材料的温升。这是因为未改性白炭黑表面的亲水基团较多,在橡胶中更易于团聚,白炭黑与橡胶基体的内摩擦较大,损耗因子增大,生热大。

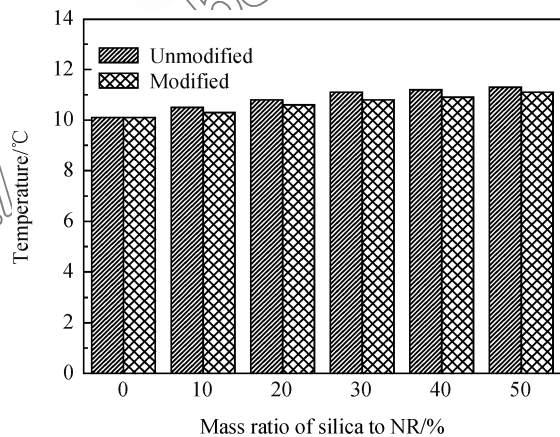


图8 填充不同量白炭黑的白炭黑/NR复合材料的动态生热
Fig. 8 Dynamic heat generation of silica/NR composites filled with different contents of silica

2.7 不同含量改性白炭黑/橡胶复合材料动态性能

图9为改性白炭黑/NR复合材料的动态性能,应变范围为1%~200%,频率为1 Hz。从图9(a)

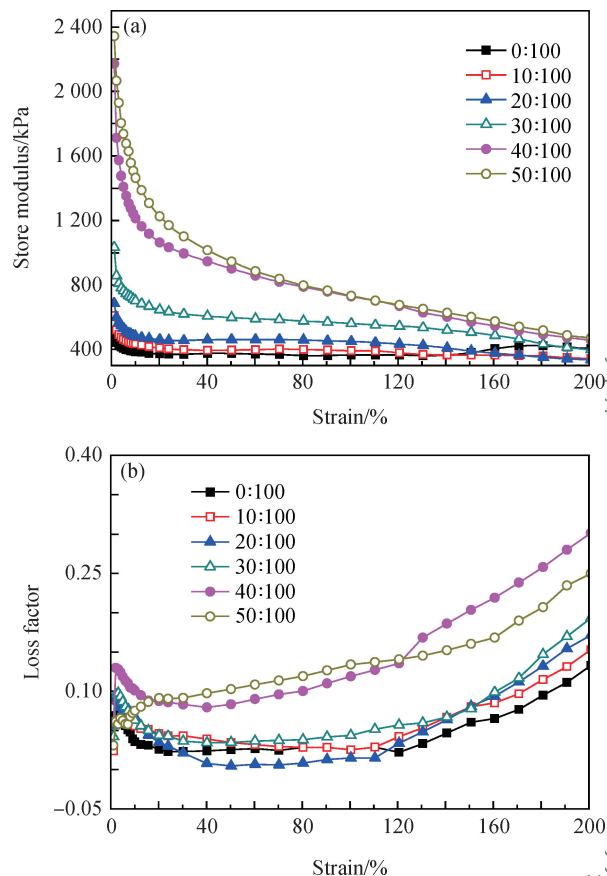


图9 不同白炭黑与橡胶质量比的改性白炭黑/NR复合材料的动态性能

Fig. 9 Dynamic property of modified silica/NR composites with different mass ratio of silica to NR

可以看出,硫化胶储能模量随着应变增加而减小;份数的增加使不同应变下的储能模量也有所提高,且改性白炭黑的用量越大复合材料的储能模量的差值越大,Payne效应越明显。这是因为白炭黑在天然橡胶中可以自发地发生聚集形成三维网络结构,使材料的弹性模量有所提高。应变的增加会导致三维网络发生变形或者破裂,故当应变较小时,形成网络的速率大于网络破坏的速率,因此,储能模量变化较小,当应变达到一定值时,网络的破坏速率迅速增加,三维网络来不及形成,导致储能模量迅速减小,这就是Payne效应^[23]。Payne效应越大,说明白炭黑相互作用较强而变得比较容易聚集,反映出粒子比表面积越大,粒子越容易吸附在一起,越容易形成网络结构。

图9(b)为不同用量的改性白炭黑/橡胶复合材料损耗因子的影响。随着应变和改性白炭黑用量的增加损耗因子均增加。改性白炭黑与橡胶分子链通过物理吸附作用和化学结合作用更充分的接触连

接,当橡胶大分子链受到动态作用时,随着用量的增加白炭黑容易聚集在一起,白炭黑与橡胶表面容易产生滑动,进而提高了填料网络破坏和重建时所消耗的能量。在小应变时,白炭黑与橡胶基体的内摩擦较小,复合材料的滞后性较弱,当产生较大应变时,改性白炭黑与橡胶间内摩擦较大,因而损耗因子的变化与图9(b)呈现的趋势一致。

2.8 白炭黑/NR复合材料动态热力学性能

图10为未改性白炭黑/NR复合材料与改性白炭黑/NR复合材料的损耗因子。可以看出,与未改性白炭黑/NR复合材料相比,改性白炭黑填充的复合材料的力学滞后峰值(T_g)移向高温方向;由于弹性体复合材料在60℃下的损耗因子值表征滚动阻力,从图10可以看出,未改性的白炭黑/NR复合材料在60℃下的损耗因子为0.123,改性白炭黑/NR复合材料在60℃下的损耗因子为0.104,改性白炭黑/NR复合材料在60℃下的损耗因子变小,说明改性白炭黑可以有效的降低复合材料滚动阻力。

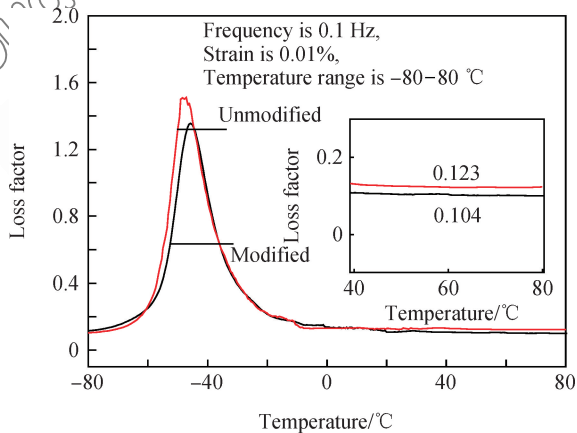
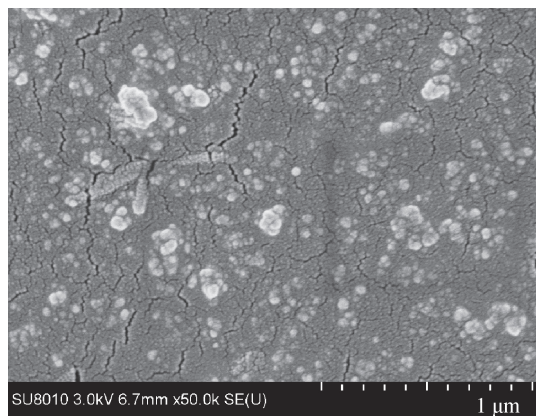


图10 未改性白炭黑/NR复合材料与改性白炭黑/NR复合材料(质量比为40:100)的损耗因子

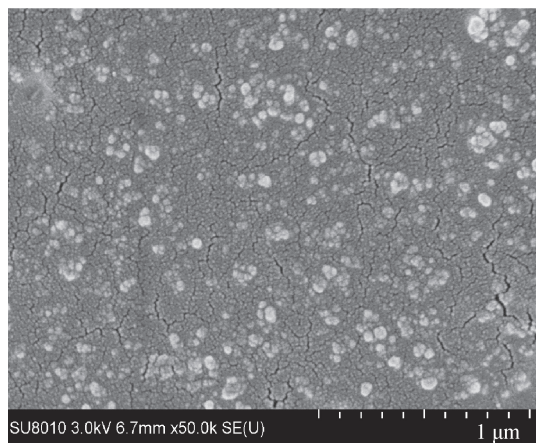
Fig. 10 Loss factors of unmodified and modified silica/NR composites(mass ratio is 40:100)

2.9 白炭黑/NR复合材料的微观形貌

图11为未改性白炭黑/NR复合材料与改性白炭黑/NR复合材料的SEM照片。可以看出,未改性的白炭黑在胶料中分散不均匀,胶料内部有很多白炭黑的聚集体;而改性的白炭黑复合材料的断面上,白炭黑的分散较均匀。说明改性剂与纳米白炭黑表面的羟基发生的反应,可以消除或减少表面硅羟基的数量,使其由亲水性变为疏水性,从而提高同聚合物的亲和性,有效的提高白炭黑在橡胶中的分散性。



(a) Unmodified silica in composites



(b) Modified silica in composites

图 11 未改性白炭黑/NR 复合材料与改性白炭黑/NR 复合材料(质量比为 40 : 100)的 SEM 照片

Fig. 11 SEM photographs of unmodified and modified silica/NR composites(mass ratio is 40 : 100)

3 结 论

(1) 用质量分数为 6% 的羟基酸酯作为改性剂所得白炭黑样品, 在衍射图谱中弥散峰更加平缓, 非晶态明显, 改性效果最好。

(2) SEM 表明, 改性剂用量为 6% 时效果最佳, 白炭黑颗粒团聚改善, 粒子尺寸较小。

(3) 经改性剂改性后的白炭黑的吸油值都比未改性的吸油值高, 其中改性剂用量为 6% 是吸油值最高, 在胶料中相容性最好。

(4) 随着改性白炭黑含量的增加, 分散性变差; 改性白炭黑在橡胶基体中的分散性优于未改性白炭黑。

(5) 加入改性白炭黑后, 白炭黑/NR 复合材料的滞后损失有所降低。

(6) 经过改性的白炭黑疏水性得以改善, 且提高了在 NR 中的分散性和界面结合性; 与未改性白

炭黑/NR 复合材料相比, 改性白炭黑/NR 复合材料的力学性能均有所提高。

参考文献:

- [1] 李曦, 刘连利, 王莉莉. 纳米二氧化硅的研究现状与进展[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2006, 6(27): 305-307.
LI X, LIU L L, WANG L L. The research status and progress of nano silicon dioxide[J]. Journal of Bohai University (Natural Science Edition), 2006, 6(27): 305-307 (in Chinese).
- [2] KIM S H, AHN S H, HIRAI T. Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nano particle-filled poly(ethylene 2, 6-naphthalate)[J]. Polymer, 2003, 44(19): 5625-5635.
- [3] KAYALI O, ZHU B. Corrosion performance of medium strength and silica fume high-strength reinforced concrete in a- chloride solution[J]. Cement Concrete Composites, 2005, 27: 117-124.
- [4] KALKAN E, ARBULUT S. The positive effects of silica fume on the permeability, swelling pressure and compressive strength of natural clay liner[J]. Engineering Geology, 2004, 73: 145-156.
- [5] 沈军, 王珏, 甘礼华. 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 及气凝胶及其特性研究[J]. 无机材料学报, 1995, 10(1): 69-74.
SHEN J, WANG J, GAN L H. Preparation of SiO_2 aerogels with sol-gel method and the study of their properties[J]. Journal of Inorganic Materials, 1995, 10(1): 69-74 (in Chinese).
- [6] LIU Y L, HSU C Y, WEI W J. Preparation and thermal properties of epoxy-silica nano composites from nano scale colloidal silica[J]. Polymer, 2003, 44(18): 5159-5168.
- [7] 于欣伟, 陈姚. 白炭黑的表面改性技术[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2002, 1(6): 12-16.
YU X W, CHEN Y. Surface modification technology of silica [J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition), 2002, 1(6): 12-16 (in Chinese).
- [8] KIM S Y, KIM E H, KIM S S. Surface modification of silica nano particles by UV- induced graft polymerization of methyl-methacrylate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 292(1): 93-98.
- [9] 张云升, 胡国胜. 尼龙 11/白炭黑纳米材料的原位制备、结构及性能研究[D]. 中北大学, 2011.
ZHANG Y S, HU G S. In-situ preparation, structure and properties of nylon 11/silica nanocomposites [D]. North University of China, 2011 (in Chinese).
- [10] 张越峰, 张裕卿. 复合纳米二氧化硅的应用研究进展[J]. 塔里木大学学报, 2010, 22(1): 152-156.
ZHANG Y F, ZHANG Y Q. Applications research progress of composite nano- SiO_2 [J]. Journal of Talimu University, 22 (1): 152-156(2010) (in Chinese).

- [11] SATO M, GOTO M, HIROSE T. Fractional extraction with supercritical carbon dioxide for the removal of terpenes from citrus oil[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34(11): 3641-3946.
- [12] 全鹏, 方庆红. 不同分散剂对纳米白炭黑的改性研究[J]. *当代化工*, 2014, 43(7): 1168-1171.
- QUAN P, FANG Q H. Study on modification of nano silica with different dispersants [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2014, 43(7): 1168-1171 (in Chinese).
- [13] 潘其维, 王兵兵, 陈朝晖. 表面接枝防老剂的白炭黑在天然橡胶中的应用[J]. *复合材料学报*, 2013, 5(30): 1-8.
- PANG Q W, WANG B B, CHEN Z H. Application of antioxidant funtionalized silicas in nature rubber[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 5(30): 1-8 (in Chinese).
- [14] 陈希, 刘咏梅. 纳米二氧化硅在聚合物中的应用[J]. *中国塑料*, 2012, 26(8): 16-25.
- CHEN X, LIU Y M. Application of nano-SiO₂ in polymers [J]. *China Plastic*, 2012, 26(8): 16-25 (in Chinese).
- [15] 张秋, 杨云峰, 胡国胜. 水溶液中制备疏水型纳米白炭黑的研究[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(3): 103-105.
- ZHANG Q, YANG Y F, HU G S. Study on hydrophobic nano-silica synthesized directly in water solution [J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(3): 103-105 (in Chinese).
- [16] 辛高峰, 何寿林. 正辛醇改性白炭黑表面工艺研究[D]. 武汉工程大学, 2012.
- XIN G F, HE S L. Surface modification of silica by n-octyl alcoho[D]. Wuhan Institute of Technology, 2012 (in Chinese).
- [17] MIRA B, BLASCO M, BERN A. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel: Effect of operation conditions on the extract composition[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1999(14): 95-104.
- [18] ATTI-SANTOS A C, ROSSATO M, SERAFINI L A. Extraction of essential oils from lime (*citrus latifolia tanaka*) by hydroid still at ion and supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2005, 48(1): 155-160.
- [19] 张明明, 李凤生, 姜 炜. 纳米球形二氧化硅的制备研究[D]. 南京理工大学, 2008.
- ZHANG M M, LI F S, JIANG W. The preparation of nano-meter spherical silica[D]. Nanjing University of Science and Technology, 2008 (in Chinese).
- [20] 国家发展和改革委员会, 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会炭黑分技术委员会. 沉淀水合二氧化硅干燥样品二氧化硅含量的测定: HG/T3062—2008[S]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- National Development and Reform Commission. National Rubber and Rubber Products Standardization Carbon Black Sub Technical Committee. Determination of silica content in dried samples of precipitated silica: HG/T3062—2008[S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008 (in Chinese).
- [21] 宋博, 高雨, 王娜, 等. 多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料的结构和动态性能[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(1): 7-11.
- SONG B, GAO Y, WANG N, et al. Properties of multi-walled carbon nano tubes (CNTs)/natural rubber (NR) composites[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 27(1): 7-11 (in Chinese).
- [22] 唐晋, 管晓纳, 何明骏, 等. 无机颗粒增强聚合物基复合材料耐磨性能影响因素研究进展[J]. *复合材料学报*, 2015, 6(32): 1547-1557.
- TANG J, GUAN X N, HE M J, et al. Research advance on factors impacting wear resistance performances of polymer matrix composites reinforced by inorganic particulates[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 6(32): 15 47-1557 (in Chinese).
- [23] 方庆红, 宋博, 高雨, 等. 纳米石墨/天然橡胶复合材料的应力软化与动态性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 6(31): 1446-1451.
- FANG Q H, SONG B, GAO Y, et al. Stress softening and dynamic properties of nano-graphite/nature rubber composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 6(31): 1446-1451 (in Chinese).