

离子液体改性白炭黑补强丁苯橡胶性能的研究

孙雪洋, 刘 涛, 杜爱华*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究离子液体(IL)AMI和BMI改性白炭黑补强丁苯橡胶(SBR)的性能,并与未改性白炭黑补强SBR进行对比。结果表明:IL可以改善白炭黑的分散性,抑制白炭黑填料网络的形成,增强白炭黑与SBR的相互作用,促进硫化反应,大大缩短 t_{10} 和 t_{90} ,提高硫化胶的交联密度和物理性能;与AMI相比,BMI的改性效果更好。

关键词: 丁苯橡胶;离子液体;白炭黑;分散性;填料网络;门尼粘度;结合胶

中图分类号: TQ333.1;TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

炭黑和白炭黑作为应用广泛的活性补强填料,对橡胶制品的补强作用各具优势。白炭黑在提高橡胶物理性能的同时,还赋予橡胶更低的滚动阻力和生热^[1-2]。但白炭黑表面大量的硅羟基具有很强极性,影响其在橡胶中的分散和胶料的硫化特性。为改善白炭黑在橡胶中的分散,需对其进行改性,而关于硅烷偶联剂改性白炭黑的研究报道较多^[3-7]。

近年来,离子液体(IL)作为一种新型改性剂,可以改善无机填料在橡胶基体中的分散。IL是由阴离子和阳离子组成的低熔点熔融盐,具有良好的溶解性和热稳定性,几乎不挥发,同时具有强极性和结构设计性等优点^[8]。IL还可与填料发生相互作用力,如氢键、阳离子- π 作用力、范德华力等。文献^[9-10]对IL改性白炭黑在橡胶基体中的分散性进行了研究。

本工作以丁苯橡胶(SBR)作为橡胶基体,研究两种IL对白炭黑补强SBR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号1502,中国石化齐鲁石油化工公司产品;高分散性白炭黑Z1165MP,青岛索尔维白炭黑有限公司产品;IL(化学结构如图1所示),上海笛柏化学品技术有限公司产品。

作者简介: 孙雪洋(1991—),女,辽宁锦州人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶补强及高性能化的研究工作。

*通信联系人

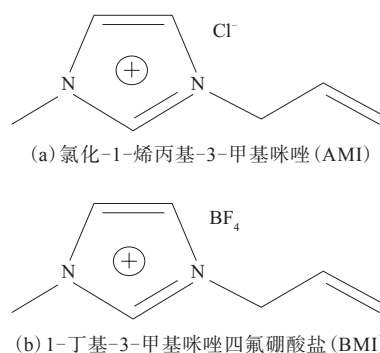


图1 两种IL的化学结构

1.2 主要设备和仪器

SK-160B型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000-A型硫化仪,台湾高铁检测仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;电子拉力实验机和GT-7012-D型邵坡尔磨耗试验机,台湾高铁科技股份有限公司产品;JSM7500F型扫描电镜,日本JEOL公司产品;尼康SMZ1500型体视显微镜,苏州欧米特光电科技有限公司产品。

1.3 试验配方

SBR 100,白炭黑1165MP 30,IL 3,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂NS 1。

1.4 试样制备

采用两辊开炼机制备SBR混炼胶,混炼工艺为:生胶在开炼机包辊,依次加入氧化锌和硬脂酸,混炼均匀后加入白炭黑和IL混合物,左右割刀5次,调整至最小辊距,打三角包6次,下片。

混炼胶在平板硫化机上进行硫化。

1.5 测试分析

(1) 加工性能。采用门尼粘度仪测试胶料的门尼粘度;采用硫化仪测试硫化特性。

(2) 结合胶含量。将约0.5 g的混炼胶试样剪碎,放入400目不锈钢网中,在甲苯溶液中浸泡12 h,然后放入盛有180 mL甲苯溶液的索氏抽提器中,调节回流速度,连续抽提24 h。取出后置于通风橱内干燥12 h,在50℃烘箱中干燥至恒重。按下式计算结合胶含量:

$$\omega = \frac{W_0 - (W_1 - W_2)}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ω 为结合胶含量; W_0 为试样中橡胶质量; W_1 为试样质量; W_2 为试样被溶剂抽提并干燥后的质量。

(3) 应变扫描。测试条件为:温度 100℃,频率 1 Hz,应变 0.27%~100%。

(4) DSC分析。测试条件为:温度 -90~+200℃,升温速率 10℃·min⁻¹。

(5) 交联密度。采用溶胀平衡法测试交联密度,甲苯为溶剂。从硫化胶片上取质量约为1 g的试样称得质量 m_1 ,放入体积为40 mL甲苯的磨口广口瓶中。在25℃下溶胀72 h,达到平衡后取出。用滤纸吸净表面溶剂,立即称得质量 m_2 ,然后在70℃真空干燥箱中干燥至恒重,并称的质量 m_3 。根据flory公式计算硫化胶的交联密度。

(6) 物理性能。按照相应国家标准进行测试。

(7) 微观结构表征。采用尼康体视显微镜观察磨耗试样表面形貌。硫化胶拉伸断面喷金后,采用扫描电镜观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

SBR混炼胶储存时间与门尼粘度的关系曲线如图2所示。

从图2可以看出,相同储存时间下,门尼粘度大小顺序依次为:未添加IL的混炼胶,添加AMI的混炼胶,添加BMI的混炼胶。分析认为,未添加IL的混炼胶由于存在大量白炭黑,其表面羟基会形成较强填料网络,故门尼粘度最大;IL由于其结构特殊性,与白炭黑粒子间有极强的氢键作用,削弱了白炭黑的填料网络,且IL对橡胶具有增塑作用,

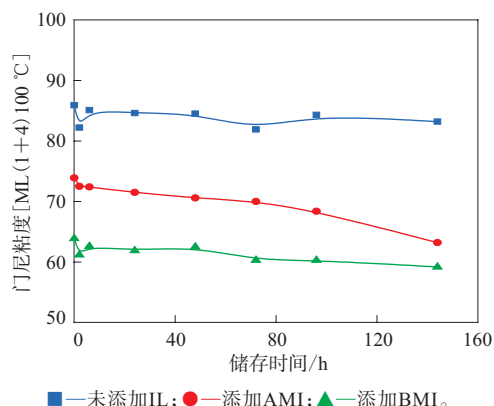


图2 SBR混炼胶储存时间与门尼粘度的关系曲线

故添加IL的混炼胶门尼粘度较低;添加AMI的混炼胶门尼粘度大于添加BMI的混炼胶,这可能是因为AMI中的烯丙基中双键在混炼过程及门尼粘度测试过程发生了聚合反应,抑制了白炭黑与AMI之间的相互作用。随着储存时间延长,未添加IL的混炼胶门尼粘度变化不大,而添加IL的混炼胶门尼粘度呈下降趋势,这可能是由于随着储存时间延长,未添加IL的混炼胶中白炭黑进一步聚集,形成越来越强的填料网络,而时间延长则有利于IL在混炼胶中均匀分散,使IL与白炭黑更好地相互作用,从而改善白炭黑在橡胶基体中的分散。

2.2 硫化特性

SBR混炼胶的硫化曲线如图3所示。

从图3可以看出:当硫化时间为70 min时,未添加IL的混炼胶硫化曲线未达到硫化平坦期,硫化速率慢;添加IL的混炼胶早已达到硫化平坦期, t_{10} 和 t_{90} 大大缩短,添加AMI的混炼胶 t_{10} 和 t_{90} 分别仅为

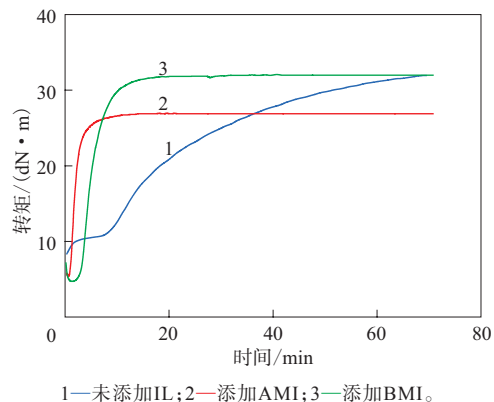


图3 SBR混炼胶的硫化曲线

1.09和4.26 min, 添加BMI的混炼胶 t_{10} 和 t_{90} 分别为3.16和9.43 min; 添加AMI的混炼胶 $F_{\max} - F_L$ 值最小, 添加BMI的混炼胶 $F_{\max} - F_L$ 值大, 说明BMI不仅可以提高胶料的硫化速率, 还能提高交联密度。

2.3 结合胶含量

结合胶含量可以用来衡量橡胶与填料间的相互作用。未添加IL的混炼胶中结合胶质量分数为0.2197, 添加AMI的混炼胶中结合胶质量分数为0.2297, 添加BMI的混炼胶中结合胶质量分数为0.2368, 这表明添加AMI与BMI的混炼胶中, 橡胶基体与白炭黑具有较好的相互作用。

SBR混炼胶的储能模量与应变(ϵ)的关系曲线如图4所示。

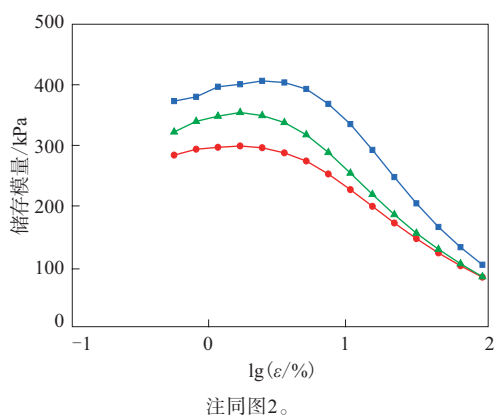


图4 SBR混炼胶的储能模量与应变(ϵ)的关系曲线

从图4可以看出, 添加AMI和BMI的混炼胶储能模量均低于未添加IL的混炼胶, 说明白炭黑在添加AMI与BMI的混炼胶橡胶基体中分散更均匀, 与橡胶之间具有较好地相互作用, 这与结合交含量测试结果一致。

2.4 DSC分析

SBR混炼胶的DSC测试结果如表1所示。

表1 SBR混炼胶的DSC测试结果

项 目	未添加IL	添加AMI	添加BMI
硫化温度/ $^{\circ}\text{C}$	175.62~190.00	148.81~189.70	145.66~191.20
热流量/ ($\text{w} \cdot \text{g}^{-1}$)	2.75	13.02	14.72

从表1可以看出: 未添加IL的混炼胶硫化反应起始温度为175.62 $^{\circ}\text{C}$, 热流值为2.75 $\text{w} \cdot \text{g}^{-1}$; 添加AMI的混炼胶硫化反应起始温度为148.81 $^{\circ}\text{C}$, 热

流值为13.02 $\text{w} \cdot \text{g}^{-1}$, 添加BMI的混炼胶硫化反应起始温度为145.66 $^{\circ}\text{C}$, 热流值为14.72 $\text{w} \cdot \text{g}^{-1}$, 这说明IL能够促进硫化反应, 影响硫化反应动力学, 这与硫化特性测试结果一致。

2.5 交联密度

未添加IL的硫化胶交联密度为 $7.49 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 添加AMI的硫化胶交联密度为 $6.13 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 添加BMI的硫化胶交联密度为 $18.64 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。由此可知, 添加AMI的硫化胶交联密度低于未添加IL的硫化胶, 这可能与AMI的增塑作用有关; 添加BMI的硫化胶交联密度最大, 相比未添加IL的硫化胶增大148.87%, 表明BMI不但可以增大混炼胶的硫化速率, 还能够增大硫化胶的交联密度, 这与硫化特性的测试结果一致。

2.6 耐磨性能

未添加IL的硫化胶DIN磨耗量为162 mm^3 , 添加AMI的硫化胶DIN磨耗量为160 mm^3 , 添加BMI的硫化胶DIN磨耗量为145 mm^3 。由此可知, 添加AMI的硫化胶耐磨性能与未添加IL的硫化胶相当, 添加BMI的硫化胶耐磨性能较好。

SBR硫化胶的DIN磨耗表面照片如图5所示。

从图5可以看出: 相同放大倍数下, 未添加IL的硫化胶磨耗表面花纹呈现卷曲状; 添加AMI与BMI的硫化胶磨耗表面花纹依次从粗糙变光滑, 沟槽从深变浅, 卷曲程度逐次降低, 这与硫化胶的交联密度有关, 交联密度越大, 硫化胶的耐磨性能越好, 磨耗表面越光滑。

2.7 物理性能

SBR硫化胶的物理性能如表2所示。

由表2可知, 与未添加IL的硫化胶相比, 添加IL的硫化胶定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高, 这与IL可以改善白炭黑的分散性有关。

2.8 SEM分析

SBR硫化胶的SEM照片如图6所示。

从图6可以看出: 未添加IL的硫化胶中出现较大的白炭黑聚集体; 添加AMI的硫化胶中出现不同于白炭黑聚集体的片状物质, 这可能是AMI自聚合产生的聚集体; 添加BMI的硫化胶中白炭黑均匀的分散于橡胶基体中。

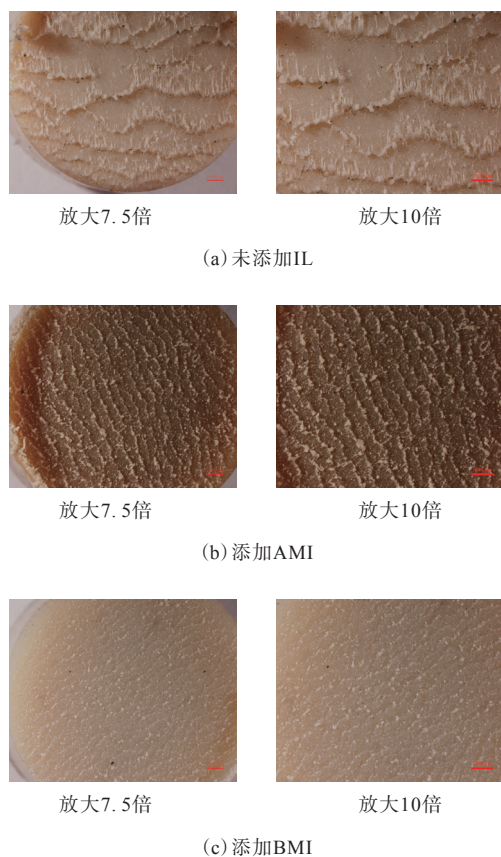


图5 SBR硫化胶的DIN磨耗表面照片

表2 SBR硫化胶的物理性能

项 目	未添加IL	添加AMI	添加BMI
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.103	1.107	1.109
邵尔A型硬度/度	57	57	60
100%定伸/MPa	0.97	1.15	1.34
300%定伸/MPa	1.5	1.94	2.23
拉伸强度/MPa	11.18	14.23	15.13
拉伸伸长率/%	893	855	777
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	27	31	32

3 结论

(1) IL可以改善白炭黑的分散性,抑制填料网络的形成。

(2) AMI和BMI能够促进交联反应,缩短 t_{10} 和 t_{90} ,同时BMI还能增大硫化胶的交联密度。

(3) 添加IL的硫化胶物理性能提高,其中添加BMI的硫化胶的耐磨性能显著提高。

参考文献:

[1] Ooi Z X, Ismail H, Bakar A A. Optimisation of Oil Palm Ash as

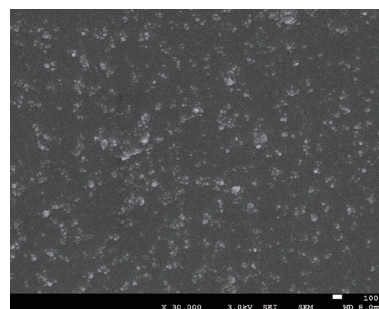
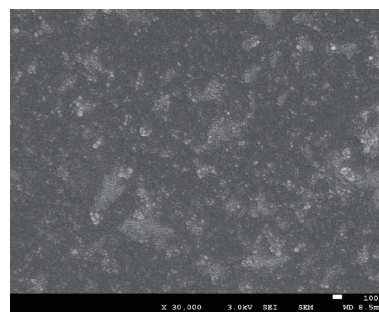
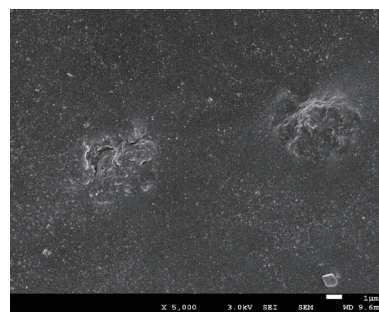


图6 SBR硫化胶的SEM照片

Reinforcement in Natural Rubber Vulcanisation: A Comparison between Silica and Carbon Black Fillers[J]. Polymer Testing, 2013, 32(4): 625-630.

- [2] Wang M J, Morris M D, Kutsovsky Y. Effect of Fumed Silica Surface Area on Silicone Rubber Reinforcement[J]. K GK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 2008, 61(3): 107-117.
- [3] 刘涛, 刘东, 陈亚薇, 等. 交联密度对白炭黑/炭黑复合补强NR胎面胶性能的影响[J]. 弹性体, 2015, 25(5): 28-34.
- [4] 刘涛, 陈亚薇, 孙雪洋, 等. 白炭黑/炭黑并用与炭-硅双相填料对NR胎面胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 36(6): 31-36.
- [5] Zhuravlev L T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 173(1): 1-38.
- [6] 孙举涛, 孙佳佳. 离子液体型促进剂对丁苯橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(3): 150-153.
- [7] Keskin S, Kayrak-Talay D, Akman U, et al. A review of Ionic Liquids Towards Supercritical Fluid Applications[J]. The Journal of

- Supercritical Fluids, 2007, 43 (1) : 150–180.
- [8] Maciejewska M, Zaborski M. Effect of Ionic Liquids on the Dispersion of Zinc Oxide and Silica Nanoparticles, Vulcanisation Behaviour and Properties of NBR Composites[J]. Express Polymer Letters, 2014, 8 (12) : 932–940.
- [9] Lei Y D, Tang Z H, Guo B C, et al. Synthesis of Novel Functional Liquid and Its Application as a Modifier in SBR/Silica Composites[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2010, 4 (11) : 692–703.
- [10] Wang J, Jia H, Ding L, et al. The Mechanism of Carbon–Silica Dual Phase Filler Modified by Ionic Liquid and Its Reinforcing on Natural Rubber [J]. Polymer Composites, 2015, 36 (9) : 1721–1730.
- 收稿日期: 2017-08-16

Properties of Silica Modified by Ionic Liquids Reinforced SBR

SUN Xueyang, LIU Tao, DU Aihua

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The properties of silica modified by ionic liquids (IL) AMI and BMI reinforced SBR was investigated and compared with unmodified silica reinforced SBR. The results showed that, IL could improve the dispersibility of silica, inhibit the formation of silica filler network, enhance the interaction between silica and SBR, promote the curing reaction, shorten t_{10} and t_{90} , improve the crosslink density and physical property of vulcanizate. BMI showed better modifying effect than that of AMI.

Key words: SBR; ionic liquid; silica; dispersibility; filler network; Mooney viscosity; bound rubber