

离子液体型促进剂对丁苯橡胶胶料性能的影响

孙举涛^{1,2}, 孙佳佳¹

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 浙江省木材科学与技术重点实验室, 浙江 临安 311300)

摘要:研究离子液体型促进剂 IL-M 对乳聚丁苯橡胶(ESBR)胶料性能的影响。结果表明,与促进剂 M 相比,加入促进剂 IL-M 可以提高胶料的硫化速率,但加工性能变差,增强炭黑与 ESBR 的相互作用,改善炭黑在 ESBR 胶料中的分散性,提高硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度,同时对耐磨性能的影响不大。

关键词:离子液体;促进剂;乳聚丁苯橡胶;加工性能;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)03-0150-04

离子液体(ionic liquids,简称 IL)是一类在室温或接近室温(低于 100 ℃)下呈液体状态的物质,通常由体积相对较大、不对称的有机阳离子和体积相对较小的无机或有机阴离子组合而成^[1]。离子液体由于其优良的溶解性能、良好的稳定性、无显著的蒸气压和电化学窗口大等优点而成为近年来的研究热点^[2-3]。研究表明,离子液体可以通过氢键、 π - π 键、范德华力和静电力等作用与碳纳米管^[4-5]、炭黑^[6]、白炭黑^[7-8]、石墨^[9]、高岭土^[10]等产生相互作用,从而提高填料与基体的相互作用。乳聚丁苯橡胶(ESBR)1500E 和 1502 是目前国内用量最大的合成橡胶,其产品质量稳定,广泛应用于轮胎、胶管、胶带等行业,其中 ESBR1500E 的基础配方经常用来鉴定某些加工助剂的功效。

本工作将离子液体与传统的带有活泼氢的促进剂 M 进行离子交换反应^[11],制备了具有促进剂功能的离子液体 IL-M,并研究其对 ESBR 胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ESBR,牌号 1500E,中国石油兰州石化公

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372128);山东省高等学校科技计划项目(J11LD07);浙江省林业工程重中之重一级学科开放基金资助项目(2014lygcy014)

作者简介:孙举涛(1977—),男,山东即墨人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事橡胶加工和橡胶材料高性能化方面的研究。

司产品;炭黑 N330,美国卡博特化工有限公司产品;促进剂 M,山东尚舜化工有限公司产品;氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐,实验室自制。

1.2 试验配方

ESBR 100,炭黑 N330 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂(变品种) 1。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B 型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;GT-H2000-PA 型硫化仪、GT-7012-A 型和 GT-7012-D 型磨耗机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VC-150T-FTMO-3RT 型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;Z005 型电子拉力机,德国 Zwick 公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

(1)离子液体型促进剂 IL-M 的制备。分别将等物质的量的促进剂 M、离子液体和氢氧化钾在烧杯中用甲醇溶解,然后加入等物质的量的氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑盐,室温下搅拌 1 h,过滤无机固体,蒸发甲醇,用无水丙酮萃取,过滤氯化钾,蒸发丙酮,在 80 ℃真空干燥箱中干燥,得到棕色粘稠液体,即为促进剂 IL-M。

(2)胶料制备。在开炼机上加入 ESBR,包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂等小料,混合均匀后加入炭黑,左右各割胶 3 次,混炼均匀,最后加入硫黄,混匀后将辊距调至 0.4 mm,薄通 6 次下片,下片时间约 1 min。混炼胶在平板硫化

机上硫化,硫化条件为 160 ℃/15 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

(1)门尼粘度和硫化特性。门尼粘度按 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘度的测定》进行测试;硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

(2)物理性能。拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》在电子拉力机上测试;撕裂强度采用直角形试样,按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》在电子拉力机上测试。

(3)耐磨性能。阿克隆磨耗量按 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》在 GT-7012-A 型磨耗机上测试;DIN 磨耗量按 GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》在 GT-7012-D 型磨耗机上测试。

(4)动力学学性能。采用橡胶加工分析仪以剪切模式分别对混炼胶和硫化胶进行应变扫描。测试条件为:温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.2%~100%。

2 结果与讨论

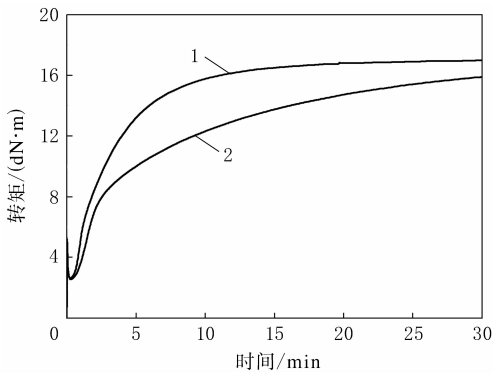
2.1 门尼粘度

加入促进剂 IL-M 或促进剂 M 的 ESRB 胶料的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]分别为 85 和 81。门尼粘度增大,则胶料的塑性变差,混炼胶的加工性能下降。但在炭黑用量相同的情况下,混炼胶的门尼粘度增大,说明炭黑与橡胶的相互作用增强,这表明加入促进剂 IL-M 可以提高填料与橡胶之间的相互作用。

2.2 硫化特性

加入不同促进剂的 ESRB 胶料的硫化曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出,加入促进剂 M 的胶料硫化曲线始终缓慢增长,没有完全达到硫化平坦期,而加入促进剂 IL-M 的胶料硫化曲线平坦期较长,无硫化返原现象,硫化平坦性好。与促进剂 M 胶料相比,促进剂 IL-M 胶料的热硫化曲线斜率较



1—促进剂 IL-M;2—促进剂 M。

图 1 加入不同促进剂的 ESRB 胶料的硫化曲线(160 ℃)大,说明其硫化速率较高。

两种促进剂对 ESRB 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 两种促进剂对 ESRB 胶料硫化特性的影响(160 ℃)

项 目	促进剂 IL-M	促进剂 M
$M_L/(dN \cdot m)$	2.59	2.54
$M_H/(dN \cdot m)$	16.98	15.90
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	14.39	13.36
t_{s2}/min	0.90	1.26
t_{10}/min	0.81	1.07
t_{90}/min	9.19	19.06
$t_{90} - t_{10}/min$	8.38	17.99

从表 1 可以看出,与促进剂 M 相比,加入促进剂 IL-M 的胶料 t_{90} 明显缩短,硫化速率提高,但焦烧时间同时缩短,造成混炼胶的加工安全性下降。 $M_H - M_L$ 值与胶料的交联密度有关,加入促进剂 IL-M 的胶料交联密度大于加入促进剂 M 的胶料。

硫化体系组分(如氧化锌、硫黄和促进剂)的分散对硫黄的活性影响很大。在硫化过程中,硫黄和促进剂在橡胶基质中分散,并被吸附在氧化锌表面。因此,离子液体型促进剂 IL-M 在硫化过程中表现出高活性是由于它使氧化锌在橡胶中分散得更加均匀^[12]。

2.3 物理性能

促进剂 IL-M 和促进剂 M 对 ESRB 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,与促进剂 M 相比,加入促进剂 IL-M 的硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率和撕裂强度稍有减小。

表 2 两种促进剂对 ESRB 硫化胶物理性能的影响

项 目	促进剂 IL-M	促进剂 M
邵尔 A 型硬度/度	68	66
100%定伸应力/MPa	2.53	2.22
300%定伸应力/MPa	10.74	9.84
拉伸强度/MPa	24.40	22.80
拉断伸长率/%	589	655
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	46	48
回弹值/%	47	47

2.4 耐磨性能

促进剂 IL-M 和促进剂 M 对 ESRB 硫化胶耐磨性能的影响如图 2 所示。

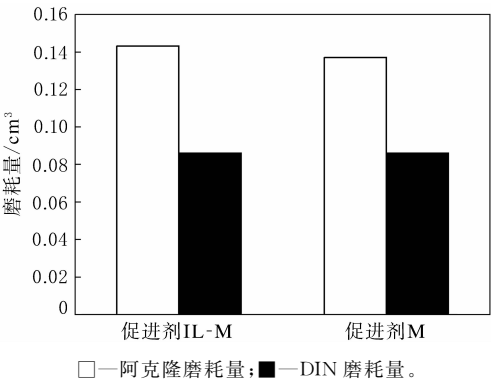


图 2 两种促进剂对 ESRB 硫化胶耐磨性能的影响

从图 2 可以看出,与促进剂 M 相比,加入促进剂 IL-M 的硫化胶阿克隆磨耗量略有增大,而 DIN 磨耗量基本相同。总体来说,促进剂 IL-M 对 ESRB 硫化胶耐磨性能的影响不大。

2.5 动态力学性能

促进剂 IL-M 和促进剂 M 对 ESRB 混炼胶和硫化胶动态力学性能的影响分别如图 3 和 4 所示,图中 G' 为剪切储能模量, ϵ 为应变。

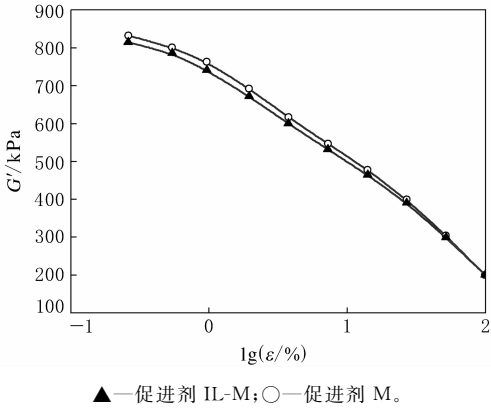


图 3 加入不同促进剂的 ESRB 混炼胶的 G' -lgε 曲线

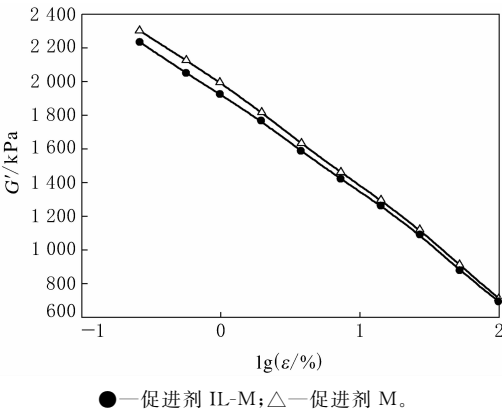


图 4 加入不同促进剂的 ESRB 硫化胶的 G' -lgε 曲线

从图 3 和 4 可以看出,两种促进剂对 ESRB 混炼胶和硫化胶的 Payne 效应影响相差不大。与促进剂 M 相比,加入促进剂 IL-M 的混炼胶和硫化胶的 Payne 效应稍小,说明促进剂 IL-M 可以促进炭黑的分散,限制填料网络的形成。

3 结论

与促进剂 M 相比,离子液体型促进剂 IL-M 可以提高胶料的硫化速率,但加工性能有所下降;增强炭黑与 ESRB 之间的相互作用,改善炭黑在 ESRB 胶料中的分散性;可提高硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度,但拉断伸长率和撕裂强度稍有下降,对硫化胶的耐磨性能影响不大。

参考文献:

[1] Anderson J L, Armstrong D W, Wei G T. Ionic Liquid in Analytical Chemistry [J]. Analytical Chemistry, 2006, 78 (9): 2892-2902.

[2] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green Processing Using Ionic Liquids and CO₂ [J]. Nature, 1999, 399 (6731): 28-29.

[3] Rogers R D, Seddon K R. Ionic Liquids-Solvents of the Future? [J]. Science, 2003, 302(5646): 792-793.

[4] Fukushima T, Kosaka A, Shimura Y, et al. Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-walled Carbon Nanotubes[J]. Science, 2003, 300(5628): 2072-2074.

[5] Fukushima T, Aida T. Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes [J]. Chemistry—A European Journal, 2007, 13(18): 5048-5058.

[6] 刘晓亮, 类延达, 郭宝春, 等. 离子液体改性炭黑增强丁基橡胶的研究[J]. 弹性体, 2009, 19(5): 1-5.

[7] Lungwitz R, Spange S. Structure and Polarity of the Phase Boundary of N-Methylimidazolium Chloride/Silica [J].

Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112 (49): 19443-19448.

[8] 申作利, 类延达, 唐征海, 等. 双离子型功能离子液体改性白炭黑/丁苯橡胶复合材料的研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(1): 5-12.

[9] Guo B C, Wan J J, Lei Y D, et al. Curing Behavior of Epoxy/Graphite Composites Containing Ionic Liquid[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(14): 154307-154312.

[10] Stepnowski P, Mrozik W, Nichthauser J. Adsorption of Alkylimidazolium and Alkylpyridinium Ionic Liquids onto Natural Soils [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(2): 511-516.

[11] Pernak J, Walkiewicz F, Maciejewsk M, et al. Ionic Liquids as Vulcanization Accelerators[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(10): 5012-5017.

[12] Przybyszewska M, Zaborski M. Effect of Ionic Liquids and Surfactants on Zinc Oxide Nanoparticle Activity in Crosslinking of Acrylonitrile Butadiene Elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 116(1): 155-164.

收稿日期: 2014-09-11

Effect of Ionic Liquid-Accelerator on Properties of SBR Compound

SUN Ju-tao^{1,2}, SUN Jia-jia¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; Key Laboratory of Wood Science and Technology, Zhejiang Province, Lin'an 311300, China)

Abstract: The effect of ionic liquid-accelerator IL-M on the properties of ESBR compound was investigated. The results showed that, compared with accelerator M, the curing rate of ESBR compound increased, while the processing property deteriorated, the interaction of carbon black and ESBR was enhanced, the dispersion of carbon black in ESBR compound was improved, the Shore A hardness, modulus and tensile strength of vulcanizate increased, and the abrasion resistance changed little.

Key words: ionic liquid; accelerator; ESBR; processing property; physical property

含氮链端链中多功能化溶聚丁苯橡胶及其制备方法

中图分类号: TQ333.1 文献标志码: D

由大连理工大学申请的专利(公开号 CN 104017133A, 公开日期 2014-09-03)“含氮链端链中多功能化溶聚丁苯橡胶及其制备方法”, 涉及的一类含氮链端链中多功能化溶聚丁苯橡胶(SSBR)是丁二烯、苯乙烯、含氮功能化单体 1,1-二苯基乙烯衍生物三元共聚物。共聚物的链两端均含有含氮功能化单体 1,1-二苯基乙烯衍生物单元, 链中含有不少于 2 个含氮功能化单体 1,1-二苯基乙烯衍生物单元; 结合含氮功能化单体 1,1-二苯基乙烯衍生物质量分数为 0.005~0.100; 含氮功能化单体选自单胺基 1,1-二苯基乙烯衍生物、双胺基 1,1-二苯基乙烯衍生物。该发明改善了炭黑在橡胶中的分散性, 增大了 SSBF 功能化基团的数量, 并有效地控制了活跃高分子链端的运动摩擦生热, 最终可实现降低轮胎内耗生热的目标。

(本刊编辑部 赵敏)

一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标志码: D

由淮北师范大学申请的专利(公开号 CN 103275524A, 公开日期 2013-09-04)“一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法”, 提供了一种石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料的制备方法: (1)高岭土预处理。将高岭土矿石原料粉碎成颗粒(粒径为 1~100 μm), 然后利用化学插层法将高岭土颗粒剥离形成纳米级高岭土, 利用复合球磨使纳米高岭土粒度均匀。(2)高岭土改性。采用偶联剂对纳米高岭土进行表面改性。(3)制备石墨烯。将氧化石墨分散到去离子水中制成石墨烯分散液。(4)制备石墨烯高岭土复合纳米橡胶填料。该填料性能可控, 工艺流程简单, 成本低, 适于工业化规模生产, 具有高导电、耐摩擦的特性, 用其制备的橡胶制品具有优良的弹性、抗屈挠性、抗静电性和耐摩擦性能。

(本刊编辑部 赵敏)