

偶联剂和离子液体改性白炭黑补强天然橡胶性能的研究

王哲鹏, 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: 研究偶联剂 (Si69和B-69) 与离子液体溴化1-丁基-3-甲基咪唑 (BMIM) 单用和并用改性白炭黑补强天然橡胶 (NR) 的性能。结果表明: 与未改性白炭黑补强NR胶料相比, 偶联剂Si69、偶联剂B-69和BMIM改性白炭黑补强NR胶料的硫化速率加快, Payne效应减弱, 物理性能和耐磨性能提高, 滚动阻力降低, 偶联剂Si69改性白炭黑的效果优于偶联剂B-69; 与偶联剂单用改性白炭黑补强NR胶料相比, 偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的硫化速率加快, 白炭黑与NR相互作用增强, 交联密度增大, 物理性能和耐磨性能显著提高, 滚动阻力降低, 偶联剂B-69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的滚动阻力小于偶联剂Si69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料, 抗湿滑性能相差不大; BMIM改性白炭黑补强NR胶料的综合性能最佳。

关键词: 白炭黑; 偶联剂; 离子液体; 改性; 天然橡胶

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-06

随着轮胎标签法的实施及环保要求的提高, 绿色轮胎越来越受重视^[1]。白炭黑虽然能够赋予轮胎良好的力学性能、较低的滚动阻力和较高的抗湿滑性能, 但是其在橡胶中易团聚。用偶联剂改善白炭黑在橡胶中的分散性和提高白炭黑与橡胶之间的相互作用的研究报道很多^[2-5]。

离子液体是一种室温熔融盐, 蒸气压力低, 分子结构可设计, 化学稳定性和热稳定性高, 可用于改性白炭黑以提高其在橡胶中的分散性, 在绿色轮胎中有着良好的应用前景^[6]。陈勇文等^[7]研究表明, 离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐与白炭黑之间存在氢键, 用其改性白炭黑, 可使白炭黑在丁苯橡胶中的分散性得到改善。张旭敏等^[8]的研究表明, 白炭黑与离子液体氯化1-烯丙基-3-甲基咪唑之间具有氢键作用, 可使白炭黑在天然橡胶 (NR) 中的分散性明显提高。高志强等^[9]用4种离子液体改性白炭黑, 通过红外光谱测试表明离子液体成功负载到白炭黑上, 改性白炭黑的疏水性增强, 在NR中的分散性改善。众多研究^[7-8, 10-11]表明, 离子液体能够明显促进橡胶的硫化。

本工作研究硅烷偶联剂Si69、硼酸酯偶联剂B-69和离子液体溴化1-丁基-3-甲基咪唑 (BMIM) 单用及偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补强NR的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCRWF, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; 高分散性白炭黑, 牌号Z1165MP, 青岛索尔维白炭黑有限公司产品; 偶联剂B-69, 青岛四维化工有限公司产品; 偶联剂Si69, 南京曙光化工集团有限公司产品; BMIM, 上海笛柏化学品技术有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 混炼工艺

胶料混炼采用两段混炼工艺。一段混炼在200 mL 哈克转矩流变仪中进行, 先加入NR塑炼30 s, 然后加入氧化锌、硬脂酸、防老剂4010NA、BMIM或/和偶联剂、1/2白炭黑, 混炼至3 min时加入剩下的1/2白炭黑, 混炼至4.5 min时扫料, 继续混炼, 温度达到150 °C时保温1 min, 排胶。二段混炼在开炼机上进行, 一段混炼胶包辊后加入硫黄

作者简介: 王哲鹏(1994—), 男, 山西平遥人, 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。

*通信联系人 (aihua@qust.edu.cn)

表1 试验配方

组 分	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
NR	100	100	100	100	100	100	100
白炭黑	0	30	30	30	30	30	30
偶联剂Si69	0	0	3	0	0	1.5	0
偶联剂B-69	0	0	0	3	0	0	1.5
BMIM	0	0	0	0	3	1.5	1.5

注:配方其他组分和用量为氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 2,硫黄 3,促进剂M 1。

和促进剂M,混炼均匀后下片。

1.4 性能测试

1.4.1 加工性能

采用GT-7080S2型门尼粘度测试仪,按照GB/T 1232.1—2000测试混炼胶的门尼粘度;采用GT-M2000FA型无转子硫化仪,按照GB/T 16584—1996测试混炼胶的硫化特性。

1.4.2 应变扫描

采用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,测试条件为:温度 100 °C,频率 1 Hz,应变 0.56%~100%。

1.4.3 溶胀试验

从硫化胶片上裁取尺寸为30 mm×5 mm×2 mm的试样,称取质量(W_0);将试样在甲苯中浸泡72 h,取出并擦干后称取质量(W_s);在70 °C下干燥15 min,然后在室温下干燥至恒质量,称取质量(W_d)。每克橡胶吸收的甲苯质量(Q)计算如下:

$$Q = \frac{W_s - W_d}{\chi W_0}$$

式中, χ 为含胶率。

白炭黑与橡胶之间相互作用可用填充白炭黑硫化胶与未填充白炭黑硫化胶溶胀比,即填充白炭黑的每克橡胶吸收的甲苯质量(Q_f)/未填充白炭黑的每克橡胶吸收的甲苯质量(Q_g)表征:

$$Q_f/Q_g = ae^{-z} + b$$

式中, z 为硫化胶中填料与橡胶的质量比, a 和 b 是常数。

每组试验测试3个试样,测试值取平均值。

1.4.4 交联密度

采用IIC MR-CDS 3500-D交联密度测定仪测试硫化胶的交联密度,测试条件为:磁场强度 3.5 A·m⁻¹,频率 15 MHz,温度 60 °C。

1.4.5 物理性能

按照相应国家标准测试硫化胶的物理性能。

1.4.6 DIN磨耗试验

采用GT-7012-D型邵坡尔磨耗试验机进行硫化胶的DIN磨耗试验,通过体视显微镜观察DIN磨耗表面。

1.4.7 动态力学性能

采用DMAQ800型动态力学分析仪对硫化胶进行温度扫描,测试条件为:拉伸模式,温度 -60~100 °C,升温速率 3 °C·min⁻¹,频率 10 Hz,应变 0.1%。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

2.1.1 加工性能

NR混炼胶的加工性能如表2所示。从表2可以看出,3[#]—5[#]配方胶料的门尼粘度小于2[#]配方胶料,表明偶联剂Si69、偶联剂B-69和BMIM能够改善白炭黑补强NR胶料的混炼工艺性能,这是由于偶联剂和BMIM能够减弱白炭黑的填料网络效应。

从表2还可以看出:5[#]配方胶料的 $F_{\max} - F_L$ 最大,6[#]和7[#]配方胶料的 $F_{\max} - F_L$ 分别明显大于3[#]和4[#]配方胶料,即偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补

表2 NR混炼胶的加工性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	21	39	36	36	36	40	33
硫化仪数据(150 °C)							
F_L /(dN·m)	1.27	2.82	2.23	2.48	2.65	2.77	2.35
F_{\max} /(dN·m)	14.06	14.88	18.70	15.20	29.57	26.17	23.05
$F_{\max} - F_L$ /(dN·m)	12.79	12.06	16.47	12.72	26.92	23.40	20.70
t_{10} /min	0.80	1.30	1.47	1.22	0.65	0.82	0.73
t_{90} /min	6.10	26.23	14.80	13.30	7.95	10.32	7.42

强NR胶料的交联密度大幅提高;2[#]配方胶料的 t_{90} 远长于1[#]配方胶料,这是因为白炭黑吸附促进剂而明显延缓硫化;3[#]和4[#]配方胶料的 t_{90} 明显短于2[#]配方胶料,这在于偶联剂改性能使白炭黑表面的硅羟基大为减少、极性下降,使其对促进剂的吸附能力下降;6[#]和7[#]配方胶料的 t_{90} 分别短于3[#]和4[#]配方胶料,即偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的 t_{90} 进一步缩短,原因是BMIM起到了促进剂的作用^[12],同时BMIM的加入也促进了白炭黑表面硅羟基与偶联剂的反应^[13],进一步减弱对原有促进剂的吸附。

2.1.2 Payne效应

NR胶料的储能模量(G')-应变曲线如图1所示,最小储能模量(G'_{min})和最大储能模量(G'_{max})如表3所示。 $G'_{max} - G'_{min}$ 常用来表征Payne效应,其值越大,Payne效应越强。

从图1和表3可以看出:2[#]配方胶料的 $G'_{max} - G'_{min}$ 最大,这是因为白炭黑未经改性,表面含有大量

强极性的硅羟基,白炭黑补强NR胶料填料网络化程度最高,Payne效应最强;3[#]—5[#]配方胶料的 $G'_{max} - G'_{min}$ 小于2[#]配方胶料,即偶联剂和BMIM单用改性白炭黑补强NR胶料的Payne效应减弱;6[#]和7[#]配方胶料的 $G'_{max} - G'_{min}$ 分别大于3[#]和4[#]配方胶料,即偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料

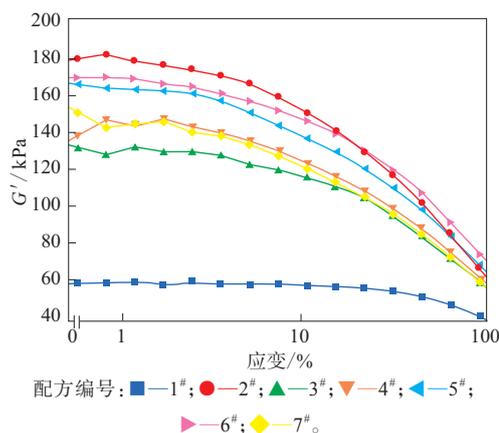


图1 NR混炼胶的 G' -应变曲线

表3 NR混炼胶的 G'_{min} 和 G'_{max}

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
G'_{min}	42.36	69.03	61.82	62.61	69.61	75.07	60.89
G'_{max}	60.92	181.12	132.32	147.45	166.11	169.51	150.55
$G'_{max} - G'_{min}$	18.56	112.09	70.50	84.84	96.50	94.44	89.66

的 $G'_{max} - G'_{min}$ 增大,表明偶联剂降低Payne效应的效果比BMIM更显著;3[#]配方胶料的 $G'_{max} - G'_{min}$ 小于4[#]配方胶料,但6[#]配方胶料的 $G'_{max} - G'_{min}$ 大于7[#]配方胶料,即偶联剂Si69改性白炭黑补强NR胶料的Payne效应弱于偶联剂B-69改性白炭黑补强NR胶料,而偶联剂B-69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的填料网络效应弱于偶联剂Si69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料。

2.2 硫化胶性能

2.2.1 交联密度

NR硫化胶的交联密度如表4所示。从表4可以看出:5[#]配方胶料的交联密度最大,即BMIM改性白炭黑补强NR胶料的交联密度最大;6[#]和7[#]配方胶料的交联密度分别大于3[#]和4[#]配方胶料,即偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的交联密度增大;3[#]配方胶料的交联密度大于4[#]配方胶

表4 NR硫化胶的交联密度 $10^4 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

配方编号	交联密度	配方编号	交联密度
1 [#]	1.228	5 [#]	1.363
2 [#]	0.974	6 [#]	1.209
3 [#]	1.075	7 [#]	1.231
4 [#]	0.946		

料,但6[#]配方胶料的交联密度小于7[#]配方胶料,即偶联剂Si69改性白炭黑补强NR胶料的交联密度大于偶联剂B-69改性白炭黑补强NR胶料,但偶联剂Si69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的交联密度小于B-69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料。

2.2.2 溶胀试验

H. Ismail等^[14]通过 Q_f/Q_g 来表征橡胶与填料之间相互作用,其值越小,橡胶与填料之间相互作用越好。NR硫化胶的溶胀比如表5所示。由表5可

表5 NR硫化胶的 Q_f/Q_g

项目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
Q	4.38	6.02	4.59	5.52	3.58	3.94	4.09
Q_f/Q_g	—	1.37	1.05	1.26	0.82	0.90	0.93

可以看出:2[#]配方胶料的 Q_f/Q_g 最大,这是未改性白炭黑粒子之间相互作用强,而白炭黑与NR之间相互作用弱所致;5[#]配方胶料的 Q_f/Q_g 最小,原因在于BMIM改性白炭黑与NR之间相互作用强;3[#]—5[#]配方胶料的 Q_f/Q_g 小于2[#]配方胶料,且6[#]和7[#]配方胶料的 Q_f/Q_g 分别小于3[#]和4[#]配方胶料,即白炭黑经过偶联剂改性后在NR中的分散性改善,与NR之间的界面粘附性能提高,偶联剂Si69的改性效果好于偶联剂B-69,而偶联剂/BMIM并用后对白炭黑改性效果进一步提高。

2.2.3 物理性能

NR硫化胶的物理性能如表6所示。从表6可以看出:5[#]配方胶料的物理性能最好,即BMIM单用改性白炭黑的补强性能最好;3[#]和4[#]配方胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度大于2[#]配方胶料,即偶联剂改性白炭黑补强NR胶料的物理性能因Payne效应减弱、交联密度增大而提高,且偶联剂Si69改性白炭黑补强NR胶料的物理性能优于偶联剂B-69改性白炭黑补强NR胶料;6[#]和7[#]配方胶料的物理性能分别优于3[#]和4[#]配方胶料,即偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料性能进一步提高,原因是白炭黑与NR之间相互作用增强,胶料

的交联密度更大。

2.2.4 DIN磨耗试验

NR硫化胶的DIN磨耗量如表7所示,磨耗表面形貌如图2所示。从表7和图2可以看出:3[#]—5[#]配方胶料的DIN磨耗量小于2[#]配方胶料,即偶联剂和BMIM改性白炭黑补强NR胶料的耐磨性能提高;6[#]和7[#]胶料的DIN磨耗量分别小于3[#]和4[#]配方胶料,且磨耗表面变得平整,卷曲大为减少,即偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的耐磨性能进一步提高,这与前面偶联剂/BMIM并用改性白炭黑与NR之间相互作用增强、交联密度增大结果一致。

2.2.4 动态力学性能

NR硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图3所示。胶料60℃时的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低;0℃时的 $\tan\delta$ 表征抗湿滑性能,其值越大,抗湿滑性能越好。

从图3可以看出:与2[#]配方胶料相比,3[#]—5[#]配方胶料的60℃时的 $\tan\delta$ 较小,0℃时的 $\tan\delta$ 相差不大,即偶联剂和BMIM单用改性白炭黑补强NR胶料的滚动阻力降低,抗湿滑性能相当;3[#]配方胶料的60℃时的 $\tan\delta$ 小于和0℃时的 $\tan\delta$ 大于4[#]配方胶料,即偶联剂Si69改性白炭黑填充NR胶料的滚动

表6 NR硫化胶的物理性能

项目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
邵尔A型硬度/度	36	44	45	43	56	51	50
100%定伸应力/MPa	0.8	0.8	1.0	0.8	1.8	1.3	1.3
300%定伸应力/MPa	1.6	1.6	3.3	1.8	5.5	4.5	3.5
拉伸强度/MPa	19.7	13.5	21.5	18.8	32.0	28.8	29.3
拉断伸长率/%	779	793	687	797	674	708	754
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	17	27	23	55	50	49

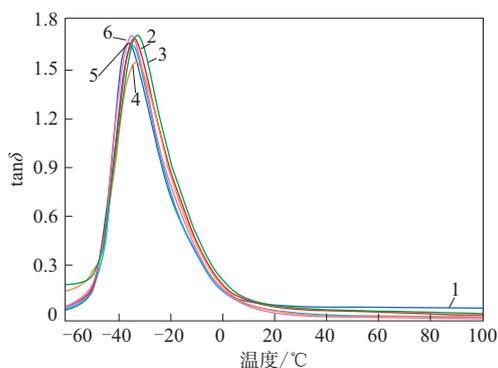
表7 NR硫化胶的DIN磨耗量 mm³

配方编号	DIN磨耗量	配方编号	DIN磨耗量
1 [#]	183	5 [#]	178
2 [#]	297	6 [#]	179
3 [#]	196	7 [#]	156
4 [#]	264		

阻力小于和抗湿滑性能好于偶联剂B-69改性白炭黑补强NR胶料;7[#]配方胶料的60℃时的 $\tan\delta$ 小于6[#]配方胶料,0℃时的 $\tan\delta$ 相差不大,即偶联剂B-69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的滚动阻力小于偶联剂Si69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料,而抗湿滑性能相差不大。



图2 NR硫化胶磨损表面的体视显微镜照片



配方编号: 1—2[#]; 2—3[#]; 3—4[#]; 4—5[#]; 5—6[#]; 6—7[#]。

图3 NR硫化胶的动态力学性能

3 结论

(1) 与未改性白炭黑补强NR胶料相比, 偶联剂和BMIM单用改性白炭黑补强NR胶料的硫化速

率加快, 白炭黑在NR中的分散性改善, 胶料的物理性能和耐磨性能提高, 滚动阻力降低, 其中偶联剂Si69的改性效果优于偶联剂B-69。

(2) 与偶联剂单用改性白炭黑补强NR胶料相比, 偶联剂/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的硫化速率加快, 白炭黑与NR之间相互作用增强, 胶料的交联密度增大, 物理性能和耐磨性能显著提高, 其中偶联剂B-69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料的滚动阻力小于偶联剂Si69/BMIM并用改性白炭黑补强NR胶料, 而抗湿滑性能相差不大。

(3) BMIM改性白炭黑补强NR胶料的综合性能最佳。

参考文献:

[1] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1):

- 105–112.
- [2] Qu L, Yu G, Xie X, et al. Effect of Silane Coupling Agent on Filler and Rubber Interaction of Silica Reinforced Solution Styrene Butadiene Rubber[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34 (10) : 1575–1582.
- [3] Theppradit T, Prasassarakich P, Poompradub S. Surface Modification of Silica Particles and Its Effects on Cure and Mechanical Properties of the Natural Rubber Composites[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2014, 148 (3) : 940–948.
- [4] Reuvekamp L A E M, Brinke J W T, Swaaij P J V, et al. Effects of Time and Temperature on the Reaction of TESPT Silane Coupling Agent During Mixing with Silica Filler and Tire Rubber [J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 2002, 75 (2) : 187–198.
- [5] Kaewsakul W, Sahakaro K, Dierkes W K, et al. Mechanistic Aspects of Silane Coupling Agents with Different Functionalities on Reinforcement of Silica-filled Natural Rubber Compounds[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55 (4) : 836–842.
- [6] Clarke C J, Tu W C, Levers O, et al. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes[J]. *Chemical Reviews*, 2018, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00571.
- [7] 陈勇文, 刘晓亮, 类延达, 等. 乳液共沉法制备离子液体改性白炭黑/SBR复合材料的研究[J]. *橡胶工业*, 2011, 58 (12) : 715–720.
- [8] 张旭敏, 刘鹏章, 马文亮, 等. 离子液体与白炭黑的相互作用及其对天然橡胶性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2016, 39 (5) : 404–409.
- [9] 高志强, 于长顺, 王少君, 等. 离子液体改性白炭黑的制备、表征及其在橡胶中的应用[J]. *大连工业大学学报*, 2017, 36 (1) : 23–26.
- [10] Matchawet S, Kaesaman A, Vennemann N, et al. Effects of Imidazolium Ionic Liquid on Cure Characteristics, Electrical Conductivity and Other Related Properties of Epoxidized Natural Rubber Vulcanizates[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 87: 344–359.
- [11] 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.
- [12] Maciejewska M, Walkiewicz F, Zaborski M. Novel Ionic Liquids as Accelerators for the Sulfur Vulcanization of Butadiene–Styrene Elastomer Composites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (25) : 8410–8415.
- [13] Tang Z, Huang J, Wu X, et al. Interface Engineering toward Promoting Silanization by Ionic Liquid for High-performance Rubber/Silica Composites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54 (43) : 10747–10756.
- [14] Ismail H, Ishak S, Hamid Z A A. Effect of Silane Coupling Agent on the Curing, Tensile, Thermal and Swelling Properties of Ethylene–Propylene–Diene Monomer Rubber (EPDM) /Mica Composites[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2014, 626 (2) : 641–651.

收稿日期: 2018-04-18

Properties of NR Reinforced with Silica Modified by Coupling Agent and Ionic Liquid

WANG Zhepeng, DU Aihua

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

Abstract: The properties of NR compound reinforced with silica modified by coupling agent (Si69 and B-69) and ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium bromide (BMIM) alone and blend were studied. The results showed that, compared to NR compound reinforced with unmodified silica, vulcanization rate of NR compound reinforced with silica modified by coupling agent Si69, coupling agent B-69 or BMIM was faster, Payne effect was weaker, physical properties and abrasion resistance were better, and rolling resistance was lower. The silica modification effect of coupling agent Si69 was better than that of coupling agent B-69. In contrast to NR compound reinforced with silica modified by coupling agent alone, vulcanization rate of NR compound reinforced with silica modified by coupling agent/BMIM blend was faster, interaction between modified silica and NR was stronger, the crosslinking density was greater, physical properties and abrasion resistance were improved obviously, and the rolling resistance was lower. The rolling resistance of NR compound reinforced with silica modified by coupling agent B-69/BMIM blend was lower than that of NR compound reinforced with silica modified by coupling agent Si69/BMIM blend, while the wet skid resistance had little difference. Comprehensive property of NR compound reinforced with silica modified by BMIM was the best.

Key words: silica; coupling agent; ionic liquid; modification; NR