特约来稿

有机湿法改性白炭黑对天然橡胶复合材料性能的影响

王兵辉[1]，王魁业[1]，熊玉竹[1,2*]

（1. 贵州大学 材料与冶金学院，贵州 贵阳 550025；2. 贵州省橡胶复合材料工程实验室，贵州 贵阳 550025）

摘要：分别采用双-[3-（三乙氧基硅）丙基]-四硫化物（偶联剂Si69）、离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐（BMI）、离子液体1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑（AMI）对白炭黑进行改性，制备改性白炭黑/天然橡胶（NR）复合材料。研究改性剂对改性白炭黑/NR复合材料的微观结构、硫化特性、物理性能和动态力学性能的影响。结果表明：改性白炭黑的粒径明显减小，其在橡胶基体中的分散性改善，与橡胶基体之间的相互作用增强；改性白炭黑/NR复合材料的硫化速率加快，物理性能明显提高；与偶联剂Si69相比，两种离子液体明显提高改性白炭黑/NR复合材料的硫化效率和物理性能；在相同的应变和频率下，白炭黑/NR复合材料的储能模量从大到小的填料顺序为AMI改性白炭黑、BMI改性白炭黑、偶联剂Si69改性白炭黑、未改性白炭黑；AMI改性白炭黑/NR复合材料的综合性能最好。

关键词：白炭黑；改性；偶联剂；离子液体；天然橡胶；复合材料；分散性；动态力学性能

中图分类号：TQ330.38^{+}3；TQ332.6　　**文章编号：**1000-890X（2020）11-0803-09

文献标志码：A　　**DOI：**10.12136/j.issn.1000-890X.2020.11.0803

白炭黑是一种白色、无毒、难溶于水的无定型微细粉状物质[1]，是橡胶、塑料、涂料等行业大规模生产和使用的一种无机纳米补强剂[2-4]。白炭黑作为一种不依赖于石油资源的填料[5]，其产量的70%应用于橡胶工业中，在降低能耗和减少汽车尾气排放方面效果显著，在轮胎行业越来越受到重视。白炭黑具有多孔、质轻、耐高温、化学稳定性好等优异性能，其补强效果优于除炭黑以外的其他补强剂[6]，可有效降低胎面胶的生热和滚动阻力[7-8]，提高抗湿滑性能和耐磨性能[9-10]，是一种发展前景良好的环境友好型补强填料[11-12]。但是，白炭黑表面存在硅羟基和硅氧烷[13]，具有较强的表面极性和亲水性，导致白炭黑极易团聚形成聚集体，不利于其在橡胶基体中的分散，这在一定程度限制了其应用范围[14-15]，影响了其增强橡胶复合材料的效果[16]。因此，在实际应用中需要对白炭黑进行改性[17-18]，以改善其在橡胶基体中的分散性并提高疏水性，这也是近年来的研究热点[19-20]。硅烷偶联剂是橡胶工业中常用的改性剂，尤其是双-[3-（三乙氧基硅）丙基]-四硫化物（偶联剂Si69）使用较为普遍，其分子一端的硅氧烷水解形成羟基基团，与白炭黑表面的硅羟基脱水缩合，改善白炭黑的聚集状态，减弱其表面性质，达到改性目的。而偶联剂Si69分子链中的多硫键与天然橡胶（NR）分子链中的C=C双键键合，以化学交联的形式提升了白炭黑与NR的界面相互作用及复合材料的力学性能[21-22]。A. Bertora等[23]通过γ-巯丙基三甲氧基硅烷（偶联剂KH590）在白炭黑表面接枝液体聚丁烯并将其添加到丁苯橡胶（SBR）中，气相色谱分析表明，偶联剂KH590使白炭黑表面接枝率达到17%，其表面疏水性明显提高，白炭黑的聚集程度降低，分散性提高。

离子液体具有良好的热稳定性和化学稳定性与较大的离子电导率等特点[24-25]，其与白炭黑的氢键作用能够促进白炭黑在橡胶基体中的分散，提高橡胶复合材料的静态与动态力学性能。Z. Q. Gao等[26]利用4种离子液体改性白炭黑，发现橡胶复合材料的拉伸强度有一定提高。M. Przybyszewska等[27]研究发现离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐改性白炭黑有利于提高丁腈橡胶复合材料的力学性能。Z. P. Wang等[28]研究了1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐（BMI）与

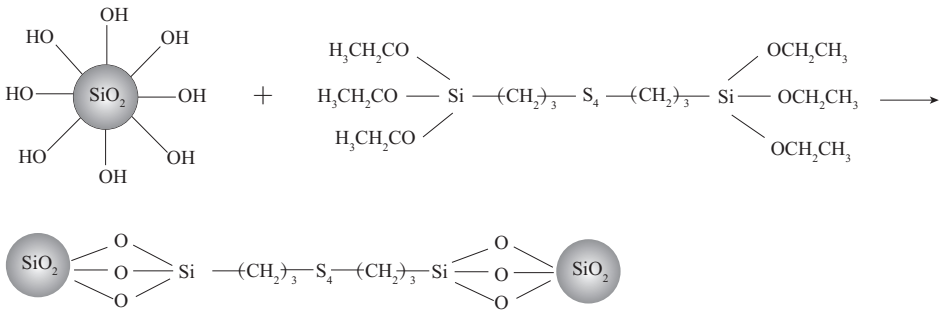
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51663003）；黔科合支撑项目（[2019]2166）

作者简介：王兵辉（1990—），男，河南周口人，贵州大学硕士研究生，主要研究聚合物复合材料的结构与性能。

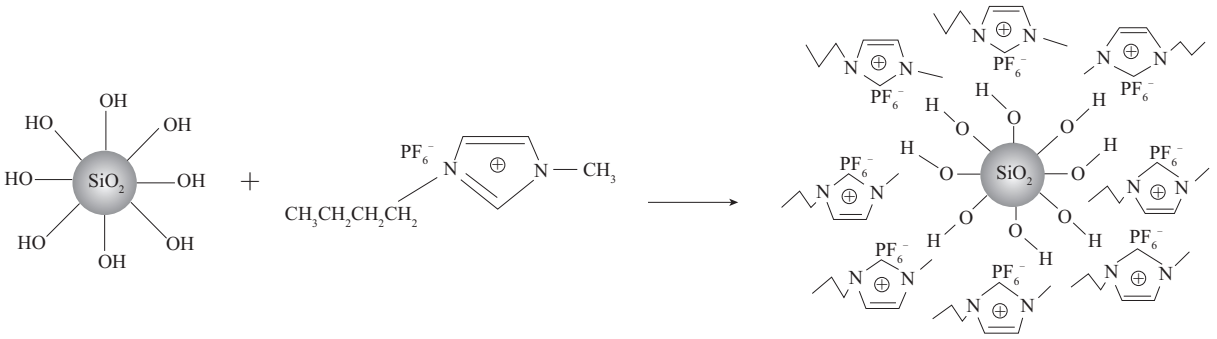
*通信联系人（932271187@qq.com）

白炭黑之间的相互作用以及改性白炭黑对SBR复合材料性能的影响。结果表明，加入BMI能显著提高改性白炭黑/SBR复合材料的硫化速率及降低硫化温度。X. M. Zhang等[29]采用离子液体1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑（AMI）改性白炭黑，结果发现AMI与白炭黑之间具有氢键作用，能够明显提高白炭黑在NR中的分散性，且AMI能改变白炭黑/NR复合材料的硫化速率。

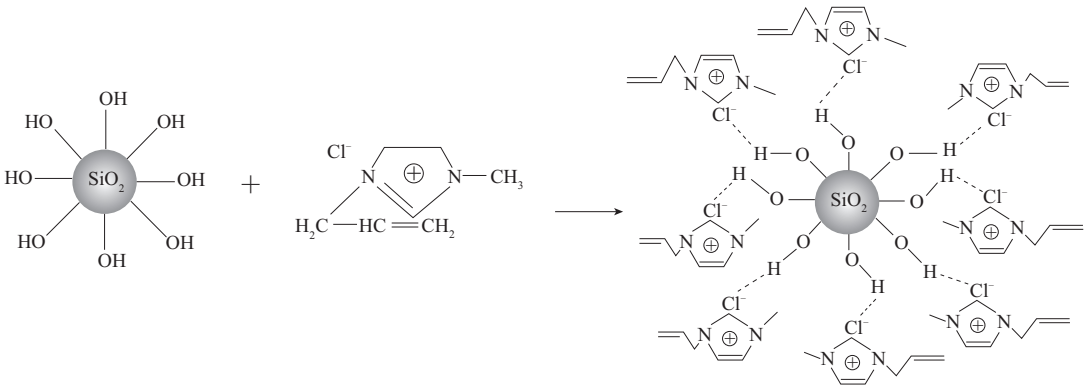
本工作分别采用偶联剂Si69，BMI和AMI三种改性剂有机湿法改性白炭黑，反应过程如图1所示，并制备改性白炭黑/NR复合材料。偶联剂Si69，BMI和AMI与白炭黑之间分别通过形成共价键、范德华力和氢键达到改性目的。偶联剂Si69分子链中的多硫键（—S_4—）可与NR分子链发生化学反应，改性白炭黑与NR基体结合以化学交联为主；BMI含有机链丁基烷烃，改性白炭黑与NR基体结合以物理缠结吸附为主；AMI一端有机烷烃链含有烯丙基，改性白炭黑与NR基体的结合兼具化学



（a）偶联剂Si69改性



（b）BMI改性



（c）AMI改性

图1 有机湿法改性白炭黑反应过程示意

交联和物理吸附。

本工作研究改性白炭黑与NR之间的不同键合作用，研究改性白炭黑/NR复合材料的性能，为白炭黑在橡胶工业中的应用提供理论基础。

1　实验

1.1　主要原材料和试剂

NR（10#标准胶），贵州轮胎股份有限公司提供；白炭黑，牌号TS-180，常州市乐环化工有限公司产品；橡胶油，牌号KN4010，广州沛瑞化工有限公司产品；偶联剂Si69，质量分数为0.9，东莞市常平昱信塑化经营部提供；BMI和AMI，质量分数为0.98，阿拉丁试剂（上海）有限公司产品；丙酮和无水乙醇，分析纯，重庆川东化工有限公司产品。

1.2　配方

NR　100，（改性）白炭黑　50，氧化锌　5，硬脂酸　4，橡胶油　2，防老剂4020　1.5，硫黄　1.71，促进剂D　0.5，促进剂M　2.21，促进剂DM　1.96，促进剂TMTD　0.32。

1.3　主要设备和仪器

XSM-05型密炼机，上海科创橡胶机械设备有限公司产品；TH6008型开炼机，东莞市昶丰橡胶机械有限公司产品；NEXUS6700型傅里叶红外光谱仪，美国Thermo公司产品；X射线光电子能谱（XPS）仪，美国赛默飞世尔科技公司产品；LA-950型激光粒度分析仪，日本掘场公司产品；JSM-7500F型扫描电子显微镜（SEM），日本电子株式会社产品；DSC-4000型差示扫描量热（DSC）仪，美国PE公司产品；MD-3000A型无转子硫化仪，中国台湾高铁科技股份有限公司产品；Inspeakt table 10 kN型万能材料试验机，德国惠博材料测试公司产品；RPA2000橡胶加工分析仪，美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4　试样制备

1.4.1　改性白炭黑

3种改性剂（偶联剂Si69，BMI，AMI）改性白炭黑的方法相同，即取适量的改性剂于超声震荡仪中超声处理30 min，称取50 g白炭黑放入三口烧瓶中，加入经超声处理的改性剂和200 mL无水乙醇，在60 ℃恒温水浴中搅拌2 h，取出后在90 ℃真空干燥箱中干燥12 h，制得改性白炭黑。偶联剂Si69，BMI，AMI改性白炭黑分别记为Si69-m-SiO_2，BMI-m-SiO_2，AMI-m-SiO_2。

1.4.2　白炭黑/NR复合材料

胶料在密炼机中分3段密炼，一段、二段和三段密炼的初始温度分别设为90，120和120 ℃，转子转速均为80 r·min^{-1}，在密炼过程加入白炭黑和橡胶油，总密炼时间为6 min。密炼胶在双辊开炼机上开炼，包辊后依次加入配合剂氧化锌，硬脂酸，促进剂D，M，DM和TMTD，防老剂4020和硫黄。胶料混合均匀后薄通7次，调节辊距下片。

1.5　测试分析

1.5.1　红外光谱分析

对改性前后白炭黑进行溴化钾压片，用红外光谱仪进行表面基团表征，扫描波数范围为400～4 000 cm^{-1}。

1.5.2　表面元素分析

采用XPS仪分析改性前后白炭黑表面元素，采用铝单色Kα源，离子枪能量为100～4 000 eV。

1.5.3　激光粒度分析

采用激光粒度分析仪测试改性前后白炭黑的粒径分布，分散介质为无水乙醇。

1.5.4　SEM分析

采用SEM观察改性前后白炭黑的形貌以及改性前后白炭黑/NR复合材料的拉伸断面形貌。

1.5.5　玻璃化温度（T_g）测试

采用DSC仪测试改性前后白炭黑/NR复合材料的T_g，试验温度为－100～200 ℃，升温速率为10 ℃·min^{-1}，先升温再降温，然后再升温。

1.5.6　硫化特性测试

用无转子硫化仪测试改性前后白炭黑/NR复合材料的硫化特性，温度为143 ℃。

1.5.7　物理性能测试

采用万能材料试验机按照GB/T 528—2009[20]测试改性前后白炭黑/NR复合材料的拉伸性能；按照GB/T 529—2008[21]测试改性前后白炭黑/NR复合材料的撕裂强度（直角形试样），拉伸速率均为500 mm·min^{-1}。

1.5.8　动态力学性能测试

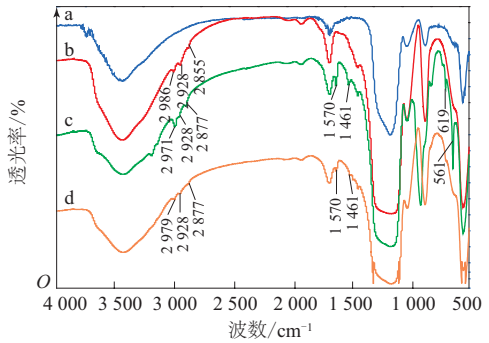
采用RPA2000橡胶加工分析仪测定白炭黑/NR复合材料的储能模量（G'）和损耗因子（tanδ），应变扫描范围为0.07%～400%，温度为60 ℃，频

率为1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 改性前后白炭黑红外光谱分析

改性前后白炭黑的红外光谱见图2。



a—未改性白炭黑；b—Si69-m-SiO_2；c—BMI-m-SiO_2；d—AMI-m-SiO_2。

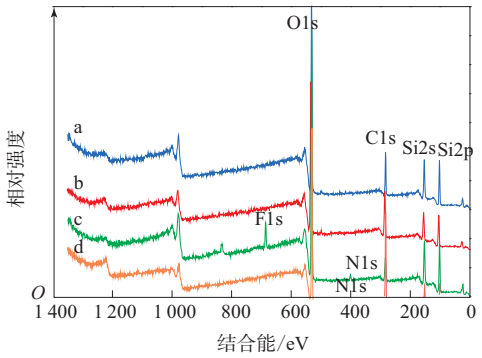
图2 改性前后白炭黑的红外光谱

由图2可知：与未改性白炭黑相比，改性白炭黑出现不同的特征吸收峰，其中波数2 928 cm^{-1}处为—CH_2—不对称伸缩振动吸收峰，波数2 979 cm^{-1}处为—CH_3不对称伸缩振动吸收峰，波数2 877cm^{-1}处为—CH_3对称伸缩振动吸收峰，波数1 570 cm^{-1}处为咪唑环不对称伸缩振动吸收峰，波数1 461cm^{-1}处为饱和C—H键面内弯曲振动吸收峰；波数561和619 cm^{-1}处为$PF6^-$中P—F键对称和不对称伸缩振动吸收峰；波数1 100～1 200 cm^{-1}处为Si—O反对称伸缩振动吸收峰，且改性白炭黑的峰型变宽并且发生红移，说明改性剂与Si—O之间存在相互作用。以上表明偶联剂Si69和离子液体均有效负载到白炭黑表面。

2.2 改性前后白炭黑表面元素分析

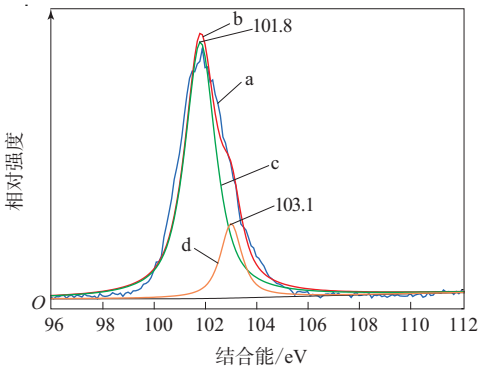
改性前后白炭黑的XPS全谱见图3。

由图3可知：BMI和AMI改性白炭黑出现了N1s和F1s特征吸收峰；偶联剂Si69与白炭黑表面硅羟基结合形成硅氧硅共价键，Si2p3/2和Si2p1/2轨道结合能明显增大（如图4所示），分别从101.8和103.1 eV移动到了104.3和105.8 eV。BMI与白炭黑之间可能只存在范德华力，硅羟基O1s的结合能由531.2 eV移动到532.6 eV（如图5所示）。AMI通过结合硅羟基与白炭黑之间形成氢键，进而达到改性目的，在284.6，286.1和287.0 eV处分别出现C═C，C—N和C═N键特征吸收峰（如图6所示）。上述结果进一步表明偶联剂Si69和离子液体均成功负载到白炭黑表面。

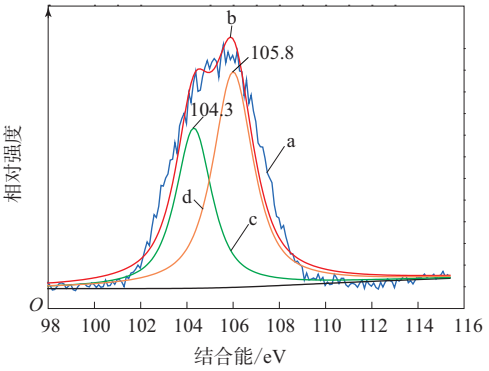


注同图2。

图3 改性前后白炭黑的XPS全谱



(a) 未改性白炭黑



(b) Si69-m-SiO_2

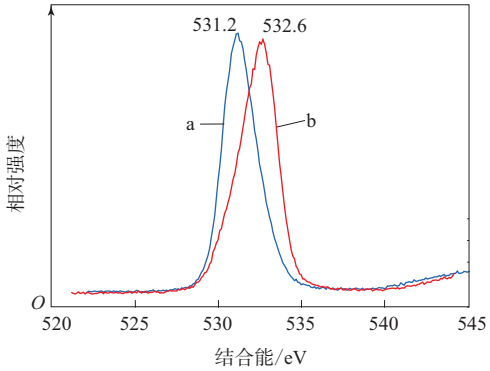
a—原始数据；b—拟合数据；c—Si2p3/2；d—Si2p1/2。

图4 偶联剂Si69改性前后白炭黑的Si2p分峰拟合谱

2.3 改性前后白炭黑激光粒度分析

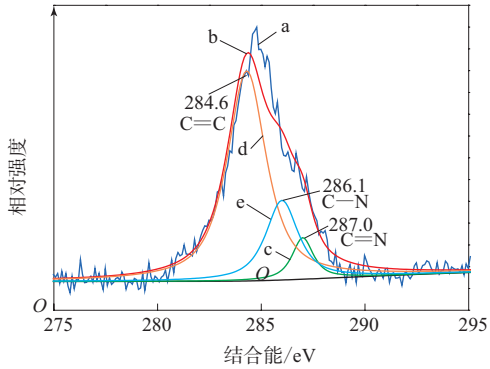
改性前后白炭黑的粒度分布曲线如图7所示。

从图7可以看出，改性白炭黑的粒径明显减小，分布趋势向粒径减小的方向移动。离子液体改性效果优于偶联剂Si69，其中偶联剂Si69与BMI



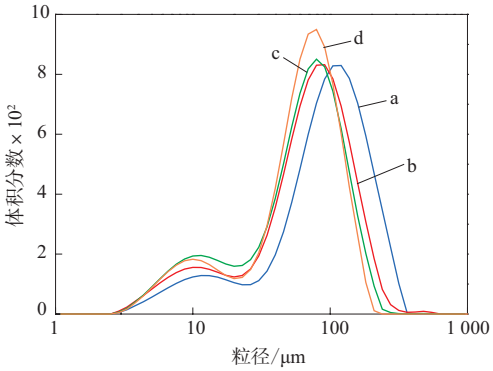
a—未改性白炭黑；b—BMI-m-SiO_2。

图5　BMI改性前后白炭黑的O1s谱



a—原始数据；b—拟合数据；c—C=C；d—C=C；e—C—N。

图6　AMI-m-SiO_2的分峰拟合谱



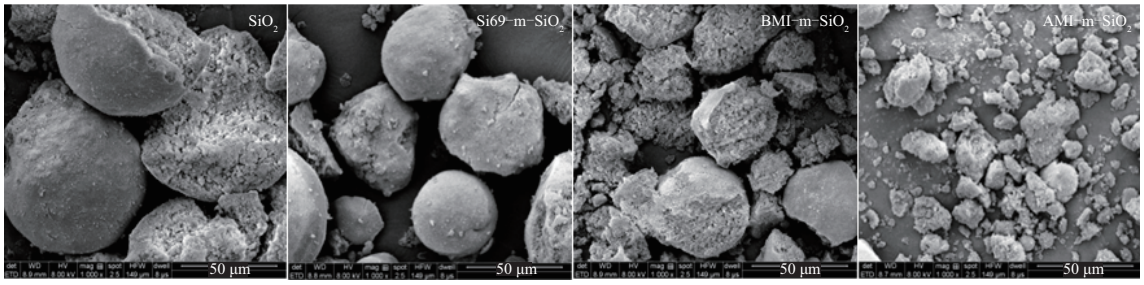
注同图2。

图7　改性前后白炭黑的激光粒度分布

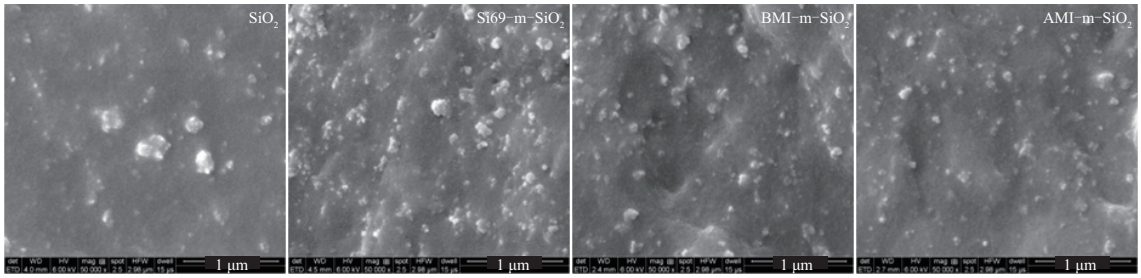
改性白炭黑粒径分布曲线相差不大，AMI改性效果最优。分析认为，由于离子液体的分子链较短，相对于硅烷偶联剂长的有机分子链，游离活性较高，空间位阻效应较弱，能够充分地与白炭黑表面硅羟基相互作用，提高白炭黑表面疏水性，减少白炭黑二次团聚现象和减小分布粒径。硅烷偶联剂由于分子链较长，有机链之间容易缠结，空间位阻效应增强，不利于偶联剂与白炭黑表面硅羟基的相互作用，改性效率相对较低。因此，与偶联剂Si69相比，离子液体改性效果较好。

2.4　白炭黑及白炭黑/NR复合材料微观形貌

白炭黑及白炭黑/NR复合材料的SEM照片见图8。



(a) 改性前后白炭黑



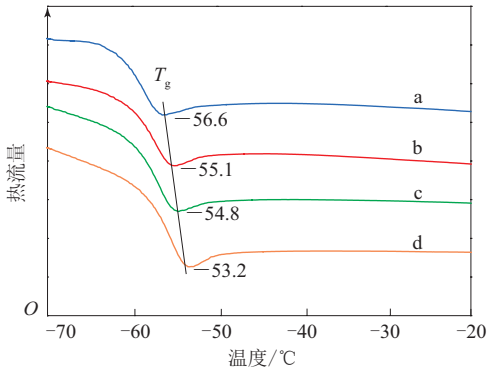
(b) 改性前后白炭黑/NR复合材料

图8　白炭黑及白炭黑/NR复合材料的SEM照片

从图8可以看出：与未改性白炭黑相比，改性白炭黑粒径减小，在橡胶基体中的聚集性减弱，分散性提高；AMI改性白炭黑粒径最小，分散性最好，BMI和偶联剂Si69改性白炭黑的分散性次之。分析认为，白炭黑表面含有较多的硅羟基，亲水性强，白炭黑容易团聚形成较大的聚集体，不利于在橡胶基体中分散，团聚现象明显。改性白炭黑的有机官能团在白炭黑表面形成阻隔层，可有效抑制白炭黑团聚现象，白炭黑之间的相互作用减弱，聚集体粒径减小，在橡胶基体中的分散性提高。

2.5 白炭黑/NR复合材料的 T_g

白炭黑/NR复合材料的T_g如图9所示。



注同图2。

图9 白炭黑/NR复合材料的 T_g

从图9可以看出，未改性白炭黑/NR复合材料的T_g最低，偶联剂Si69和BMI改性白炭黑/NR复合材料的T_g略高，AMI改性白炭黑/NR复合材料的T_g最高。T_g与白炭黑/NR复合材料的橡胶分子链受束缚程度有关，白炭黑对橡胶分子链的束缚能力越强，复合材料的T_g越高。分析认为，改性白炭黑在橡胶基体中分散良好，与橡胶基体之间的相互作用提高，其周围吸附的橡胶分子链增多，对橡胶分子链的束缚能力增强，表现出复合材料的T_g较高。

2.6 白炭黑/NR复合材料的硫化特性

白炭黑/NR复合材料的硫化特性（143 ℃）见表1。

由表1可知，与未改性白炭黑相比，改性白炭黑/NR复合材料的F_{max}和F_L减小，$F_{max}-F_L$略有增大，t_{10}略有缩短，t_{90}明显缩短，硫化效率提高。分析认为：F_L可以反映混炼胶粘度的变化，表征填料之间的相互作用，F_L值越小，表明填料间的相互作用越弱，填料分散性越好。改性白炭黑在橡胶基体中的聚集状态被打开，分散性更好，分布粒径减小，复合材料的F_L减小。$F_{max}-F_L$与胶料的交联程度有关，其值越大，胶料的交联程度越高。改性白炭黑的分散性更好，对橡胶分子链的吸附能力增强，复合材料的交联程度提高。未改性白炭黑表面强极性硅羟基使其对促进剂的吸附增强，导致复合材料的t_{90}延长，硫化效率较低，而改性白炭黑的表面极性降低，在橡胶基体中的分散性提高，对促进剂的吸附减弱，复合材料的硫化效率提高。

表1 白炭黑/NR复合材料的硫化特性

项目	白炭黑			
	未改性白炭黑	Si69-m-SiO_2	BMI-m-SiO_2	AMI-m-SiO_2
F_L/(dN·m)	2.89	2.42	1.14	0.51
F_{max}/(dN·m)	30.16	29.83	28.67	28.09
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	27.27	27.41	27.53	27.58
t_{10}/min	1.46	1.42	1.05	0.88
t_{90}/min	11.95	5.67	3.07	1.80

2.7 白炭黑/NR复合材料的物理性能

白炭黑/NR复合材料的物理性能（硫化条件为143 ℃×15 min）见表2。

表2 白炭黑/NR复合材料的物理性能

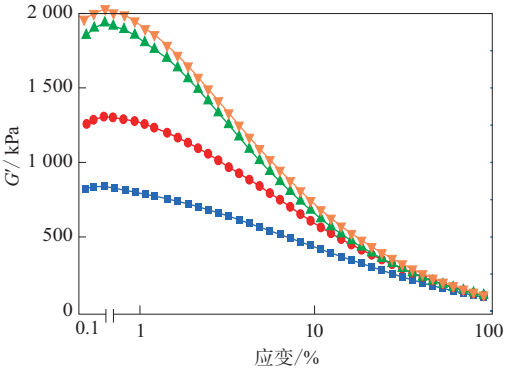
项目	白炭黑			
	未改性白炭黑	Si69-m-SiO_2	BMI-m-SiO_2	AMI-m-SiO_2
100%定伸应力/MPa	2.51	2.83	2.72	2.88
300%定伸应力/MPa	6.78	9.42	7.42	7.76
拉伸强度/MPa	25.24	28.32	27.95	29.79
拉断伸长率/%	744	642	739	697
撕裂强度/(kN·m^{-1})	85	102	104	133

从表2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100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显提高，而拉断伸长率降低。分析认为，偶联剂Si69通过结合硅羟基与白炭黑之间形成共价键，BMI与白炭黑之间存在范德华力，AMI中的氯离子与白炭黑表面硅羟基形成氢键，3种改性剂明显减弱了白炭黑的二次团聚而达到改性效果。由于与偶联剂Si69相比，离子液体的分子链较短，更容易与白炭黑表面活性羟基位点相互作用，改性效率提高；而偶联剂Si69分子链段较长，有机官能团之间容易发生缠结，影响改性效果。总的来看，AMI改性白炭

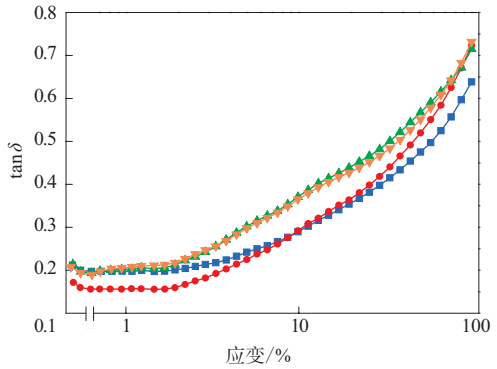
黑/NR复合材料的物理性能最好。

2.8　白炭黑/NR复合材料的动态力学性能

白炭黑/NR复合材料的应变和频率扫描曲线分别如图10和11所示。



(a) G'-应变曲线

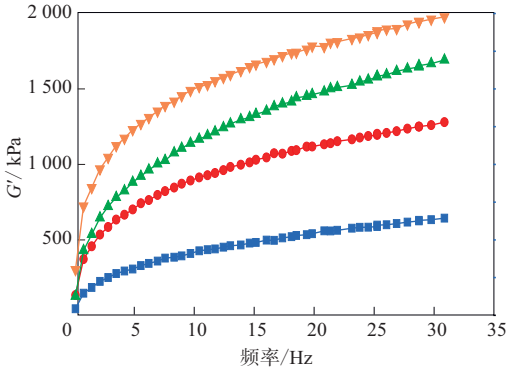


(b) tanδ-应变曲线

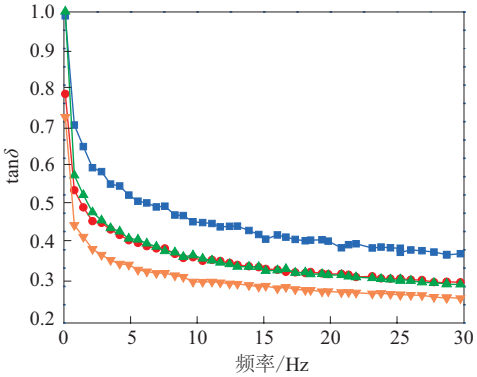
■—未改性白炭黑；●—Si69-m-SiO_2；▲—BMI-m-SiO_2；▼—AMI-m-SiO_2。

图10　白炭黑/NR复合材料的应变扫描曲线

从图10可以看出：随着应变的增大，白炭黑/NR复合材料的G'逐渐减小，tanδ逐渐增大；白炭黑/NR复合材料的G'从大到小的填料顺序为AMI改性白炭黑、BMI改性白炭黑、偶联剂Si69改性白炭黑、未改性白炭黑；两种离子液体改性的白炭黑/NR复合材料的tanδ较大。分析认为，应变的增大破坏了白炭黑/NR复合材料分子链结构，因此其G'逐渐减小。改性白炭黑在橡胶基体中的分散状态改善，其表面吸附的橡胶分子链更多，硫化后交联密度更大，因此改性白炭黑/NR复合材料的G'较大。此外，白炭黑表面吸附的橡胶分子链越多，随着应变对复合材料结构破坏程度的增加，损耗的能量



(a) G'-频率曲线



(b) tanδ-频率曲线

注同图10。

图11　白炭黑/NR复合材料的频率扫描曲线

越多，tanδ越大，因此离子液体改性白炭黑/NR复合材料的tanδ较大。

从图11可以看出：随着剪切频率的增大，白炭黑/NR复合材料的G'非线性增大，tanδ非线性减小；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G'较大，tanδ较小，其中AMI改性白炭黑/NR复合材料的G'最大，tanδ最小。分析认为，由于橡胶是由线性长链分子组成的具有粘弹性的复合材料，受到外力时，分子链能够通过不断改变自身形状来抵消外力作用。随着频率的增大，当橡胶分子链的运动速率跟不上外力作用频率的变化时，会出现滞后现象使橡胶复合材料表现出刚性，即G'增大。改性白炭黑/NR复合材料中由于改性白炭黑在橡胶基体中的分散性较好，其周围固定的橡胶分子链较多，对橡胶分链的约束能力较强，复合材料的G'较大；同时橡胶分子链运动造成的能耗较低，复合材料的tanδ较小。

3 结论

(1)改性白炭黑的粒径明显减小,分布趋势向粒径减小的方向移动。离子液体改性效果优于偶联剂Si69,AMI改性效果最优。

(2)改性白炭黑/NR复合材料的t_{90}缩短,硫化速率增大;与偶联剂Si69相比,离子液体能明显改善复合材料的硫化特性。

(3)改性白炭黑在橡胶基体中分散性良好,与橡胶基体之间的相互作用增强,改性白炭黑/NR复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显提高,而拉断伸长率略有下降。

(4)在相同的应变和频率下,白炭黑/NR复合材料的G'从大到小的填料顺序为AMI改性白炭黑、BMI改性白炭黑、偶联剂Si69改性白炭黑、未改性白炭黑。

(5)AMI改性白炭黑/NR复合材料的综合性能最好。

参考文献:

[1] Li X,Liu L L,Wang L L. Status Quo and Progress in Research Nano-SiO_2[J]. Journal of Bohai University,2006,27(4):304-308.

[2] Poluboyarov V, Zhdanok A, Korotaeva Z, et al. Preparation of WC and W2C by Self-propagating High-temperature Synthesis Using a Mixture of Tungsten, Titanium, and Carbon Black Powders[J]. Inorganic Materials,2014,50(5):469-472.

[3] Zhang J,Sun R N,Meng S W,et al. Effect of Carbon Black and High Dispersion Silica on Heat and Oil Resistance Properties of NBR[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(12):3160-3165.

[4] 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.

[5] Majeste J C, Vincent F. A Kinetic Model for Silica-filled Rubber Reinforcement[J]. Journal of Rheology,2015,59(2):405-427.

[6] Lopez J F, Perez L D, Lopez B L. Effect of Silica Modification on the Chemical Interactions in NBR-based Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,122(3):2130-2138.

[7] Wang M J,Morris M D,Kutsovsky Y. Effect of Fumed Silica Surface Area on Silicone Rubber Reinforcement[J]. KGK Rubberpoint,2008,61(3):107-117.

[8] Kaewsakul W, Sahakaro K, Dierkes W K, et al. Optimization of Mixing Conditions for Silica-reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds[J]. Rubber Chemistry & Technology,2012,85(2):277-294.

[9] Wang Y X, Wu Y P, Li W J, et al. Influence of Filler Type on Wet Skid Resistance of SSBR/BR Composites: Effects from Roughness and Micro-hardness of Rubber Surface[J]. Applied Surface Science, 2011,257(6):2058-2065.

[10] Palraj S, Selvaraj M, Maruthan K, et al. Corrosion and Wear Resistance Behavior of Nano-silica Epoxy Composite Coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2015,81:132-139.

[11] Doan V A, Nobukawa S, Ohtsubo S, et al. Selective Migration of Silica Particles between Rubbers[J]. Journal of Polymer Research, 2013,20(5):1-6.

[12] Mizutani T, Arai K, Miyamoto M, et al. Application of Silica-containing Nano-composite Emulsion to Wall Paint: A New Environmentally Safe Paint of High Performance[J]. Progress in Organic Coatings,2006,55(3):276-283.

[13] Wolff S, Gorl U, Wang M J, et al. How Does Silica Differ from Carbon Black[J]. European Rubber Journal,1994,176(1):17.

[14] Lu X F,Hao Z,Sheng X,et al. Rheological Properties of Different Modified Silica Filled Natural Rubber[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2017,33(2):72-77.

[15] Yin Q Y, Wang L T, Cao X J, et al. Influence of Grafted Silica Particles on the Crack Growth Behavior of Solution Polymerized Butadiene Styrene Rubber[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2017,33(2):167-171.

[16] Liu Q Z, Zhao H G, Hu H H, et al. Properties of Solution Polymerized Styrene-Butadiene Rubber Reinforced with Surface Modified Silica[J]. China Synthetic Rubber Industry,2014,37(2): 144-148.

[17] Song L X,Song Y Z,Ding Y,et al. Preparation of Nano-silica with Controllable Diameter[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(9):1950-1954.

[18] Song Y Z, Song L X, Lu Z Y, et al. Preparation of Hydrophobic Nano-SiO_2 by Ultrasound-assisted Precipitation Method[J]. Journal of Synthetic Crystals,2012,41(2):474-478.

[19] Qu L L, Wang L J, Xie X M, et al. Contribution of Silica-Rubber Interactions on the Viscoelastic Behaviors of Modified Solution Polymerized Styrene Butadiene Rubbers (M-S-SBRs) Filled with Silica[J]. RSC Advances,2014,4(109):64354-64363.

[20] Höltker G. Enhanced Mechanical and Gas Barrier Properties of Rubber Nanocomposites with Surface Functionalized Graphene Oxide at Low Content[J]. Polymer,2013,54(7):1930-1937.

[21] Pan Q W,Wang B B,Zhou Y,et al. Synthesis of a Silane Coupling Agent and Its Application in Silica/NR Composites[J]. ACTA Polymerica Sinica,2014,14(2):202-209.

[22] Barthel H. Surface Interactions of Dimethylsiloxy Group-modified Fumed Silica[J]. Colloids & Surfaces a Physicochemical & Engineering Aspects,1995,101(2):217-226.

[23] Bertora A, Castellano M, Marsano E, et al. A New Modifier for Silica in Reinforcing SBR Elastomers for the Tyre Industry[J]. Macromolecular Materials & Engineering,2011,296(5):455-464.

[24] Plechkova N V, Seddon K R.Applications of Ionic Liquids in the

Chemical Industry[J]. Chemical Society Reviews, 2007, 37 (1): 123-150.

[25] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation[J]. Green Chemistry, 2001, 3(4): 156-164.

[26] Gao Z Q, Yu C S, Wang S J, et al. Ionic Liquid Modified Silica: Preparation, Characterization and Application in Rubber[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2017(1): 23-26.

[27] 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, 2010, 116(1): 155-164.

[28] Wang Z P, Sun X Y, Ai-Hua D U. Effect of Modification Process on Properties of SBR Reinforced with Silica Modified by Ionic Liquid[J]. Special Purpose Rubber Products, 2018, 39(1): 10-14.

[29] Zhang X M, Liu P Z, Ma W L, et al. Interaction between Ionic Liquid and Silica and Its Effect on the Properties of Natural Rubber[J].Synthetic Rubber Industry, 2016, 39(5): 404-409.

收稿日期:2020-05-16

Effect of Silica Modified by Organic Wet Process on Properties of NR Composites

WANG Binghui[1], *WANG Kuiye*[1], *XIONG Yuzhu*[1,2]

(1. Guizhou University, Guiyang　550025, China; 2. Guizhou Province Engineering Laboratory for Rubber Composites, Guiyang　550025, China)

Abstract: Modified silica/natural rubber (NR) composite materials were prepared by using the silica modified by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]-tetrasulfide (coupling agent Si69), ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazole hexafluorophosphate (BMI) and ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazole chloride (AMI), respectively. The effects of modifier on the microstructure, vulcanization properties, physical properties and dynamic mechanical properties of the modified silica/NR composite were investigated. The results showed that the particle size of the modified silica decreased significantly, the dispersion of the modified silica in the rubber matrix was improved, and the interaction between the modified silica and rubber matrix was enhanced. The curing rate of the modified silica/NR composite was accelerated, and the physical properties were significantly improved. Compared with the coupling agent Si69, the two ionic liquids significantly improved the curing efficiency and physical properties of the modified silica/NR composite. Under the same strain or high frequency, the energy storage modulus of the composite decreased in the following order of fillers: AMI modified silica, BMI modified silica, coupling agent Si69 modified silica, and unmodified silica. AMI modified silica/NR composite had the best overall performance.

Key words: silica; modification; coupling agent; ionic liquid; NR; composite; dispersion; dynamic mechanical property

一种橡胶助剂生产废水的处理方法　由科迈化工股份有限公司申请的专利(公布号　CN 110835196A,公布日期　2020-02-25)“一种橡胶助剂生产废水的处理方法”,提供了一种橡胶助剂生产废水的处理方法。该方法的操作步骤如下:(1)将橡胶助剂生产废水进行除杂;(2)将除杂后的废水进行萃取;(3)将萃取后的废水进行蒸发浓缩、过滤,得到工业湿盐和蒸发母液;(4)将蒸发母液进行催化氧化处理,得到的处理液回用于步骤(3)蒸发浓缩。该发明对橡胶助剂生产废水中的无机盐和有机物进行分步骤处理,可以实现橡胶助剂生产废水的无害化处理和零排放,该处理方法适用范围广,可以用于处理化学需氧量为1 000～100 000 mg·L^{-1}、无机盐含量为15～300 g·L^{-1}的橡胶助剂生产废水。

(本刊编辑部　赵　敏)