

乳液共沉法制备离子液体改性白炭黑/SBR 复合材料的研究

陈勇文, 刘晓亮, 类延达, 唐征海, 朱立新, 郭宝春*

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(Bmim. PF₆) 离子液对白炭黑进行改性, 采用乳液共沉法制备改性白炭黑/SBR 复合材料, 并对其硫化特性、物理性能和微观结构进行研究。结果表明: Bmim. PF₆ 与白炭黑之间的相互作用为氢键作用; 与未改性白炭黑/SBR 复合材料相比, 改性白炭黑/SBR 复合材料的交联密度增大, 白炭黑在橡胶基体中的分散性得到改善, 拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能均明显提高。

关键词:离子液体; SBR; 白炭黑; 复合材料; 分散

中图分类号: TQ333. 1; TQ330. 38⁺ 1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2011)12-0715-06

白炭黑作为仅次于炭黑的补强填料, 可提高橡胶的物理性能和降低成本^[1-3], 但白炭黑是一种极性很强的填料, 表面含有大量的硅羟基, 直接添加至橡胶中易导致严重的填料团聚现象^[4-5]。此外, 白炭黑表面的羟基显酸性, 易强烈吸附一些碱性促进剂而影响胶料的加工性能及硫化特性^[6]。为了阻止白炭黑团聚, 改善其在橡胶中的分散及白炭黑-橡胶的界面结合作用, 使胶料获得更好的物理性能, 必须对白炭黑进行改性^[4,7-9]。

离子液体是指由有机阳离子与有机或无机阴离子组成的熔点低于 100 °C 的盐^[10]。在前期研究^[11]中发现, 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(Bmim. PF₆) 可通过氢键相互作用而强烈吸附于埃洛石纳米管(HNTs) 表面, 有效提高了 HNTs/SBR 复合材料的物理性能。

本工作采用悬浮液分散法, 使 Bmim. PF₆ 吸附于白炭黑表面, 并采用乳液共沉法制备白炭黑/SBR 复合材料, 研究 Bmim. PF₆ 与白炭黑之间的作用机理, 并对比研究改性白炭黑/SBR 和未改

性白炭黑/SBR 复合材料物理性能和微观结构。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯胶乳(固形物质量分数为 0.33), 牌号为 SBR1500, 中国石油兰州石化公司产品。白炭黑, 牌号 WL180, 比表面积为 177 m² · g⁻¹, 福建省南平嘉联化工有限公司提供。Bmim. PF₆ (纯度 99%), 上海成捷化学有限公司产品, 其结构式如图 1 所示。

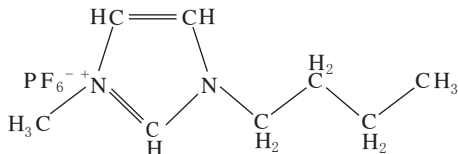


图 1 Bmim. PF₆ 的结构式

1.2 试验配方

SBR 100, 白炭黑(或质量比为 1/10 的 Bmim. PF₆/白炭黑) 0~60, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂 4010NA 1.5, 硫黄 1.5, 促进剂 CZ 1, 促进剂 DM 1.5。

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机和 25 t 平板硫化机, 上海橡胶机械一厂产品; UR2030 型硫化仪和 UT2060 型电子拉力机, 中国台湾优肯科技股份

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50603005, 50873035, 50933001); 广东省自然科学基金资助项目(151008901000137); 中央高校基本科研业务经费资助项目(2009ZZ0007); 国家“863”计划项目(2009AA03Z338)

作者简介: 陈勇文(1984—), 男, 湖南湘潭人, 华南理工大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶补强的研究。

* 通信联系人

有限公司产品;Q20型示差扫描热量(DSC)仪和Q5000型热重分析(TG)仪,美国TA公司产品;Bruker Vector 33型傅里叶转换红外光谱(FT-IR)仪和Bruker Avance Digital核磁共振(NMR)仪,德国Bruker公司产品;LEO1530VP型扫描电子显微镜(SEM),德国LEO公司产品。

1.4 试样制备

(1)m-白炭黑。将2 g白炭黑分散至15 mL甲醇中得到悬浮液,超声后缓慢滴入Bmim. PF₆的甲醇溶液(Bmim. PF₆/白炭黑质量比为15/100),在60℃下搅拌12 h后离心除去甲醇,得到模型化合物m-白炭黑。

(2)m-白炭黑/SBR复合物。白炭黑在甲醇中经悬浮液超声后,滴入Bmim. PF₆的甲醇溶液(Bmim. PF₆与白炭黑用量比为1/10),在60℃下搅拌12 h,加入丁苯胶乳继续搅拌2 h后加入过量甲醇破乳,然后在80℃的真空中干燥,得m-白炭黑/SBR复合物。

(3)m-白炭黑/SBR复合材料。将m-白炭黑/SBR复合物与其他配合剂在开炼机上混炼,混匀后下片,混炼胶停放过夜后,在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×*t*₉₀。

未改性白炭黑/SBR复合材料的制备过程除了不加入Bmim. PF₆外,其他步骤同上。

1.5 性能测试

1.5.1 DSC分析

Bmim. PF₆、Bmim. PF₆/m-白炭黑和白炭黑的DSC曲线采用DSC仪进行测试,试样先从常温骤降至-80℃,再以10℃·min⁻¹的速率升温至200℃,气氛为氮气。

1.5.2 FTIR分析

m-白炭黑和白炭黑的FTIR谱采用FTIR仪进行测试,以溴化钾为背景,采用透射模式。

1.5.3 核磁共振分析

采用NMR仪对Bmim. PF₆和Bmim. PF₆/m-白炭黑的¹H-NMR谱进行测试,以氘代氯仿作溶剂。

1.5.4 物理性能

复合材料的拉伸性能按ISO 37:2005《硫化或热塑性橡胶拉伸应力应变特性的测定》进行测试,撕裂性能按ISO 34-1:2004《橡胶撕裂强度测

试》进行测试,拉伸速率均为500 mm·min⁻¹。

复合材料的交联密度采用溶胀平衡法进行测试^[12]。

1.5.5 SEM分析

复合材料淬断后断面喷金,采用SEM进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 Bmim. PF₆与白炭黑的相互作用

在氮气氛围下,对m-白炭黑进行TG分析(升温速率为10℃·min⁻¹)后,得出滞留在白炭黑表面的Bmim. PF₆质量分数为0.15。将m-白炭黑反复用甲醇洗涤、离心3次、干燥后得到的产物的Bmim. PF₆质量分数仍为0.07,表明Bmim. PF₆不可逆地吸附在白炭黑表面。分别将白炭黑和m-白炭黑分散于甲醇中再静置2 h,静置后的照片如图2所示。

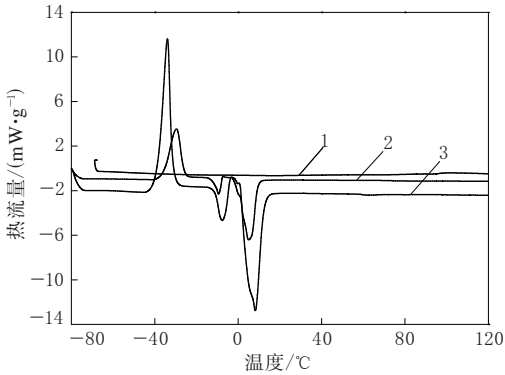


图2 白炭黑(左)和m-白炭黑(右)分散在甲醇中的状态

从图2可以看出,m-白炭黑可以稳定地分散在甲醇中,而未改性白炭黑则很快出现沉淀,这也表明Bmim. PF₆与白炭黑间有较强的相互作用。

Bmim. PF₆是一种可通过C—H…F相互作用力而结晶的有机盐^[13]。Bmim. PF₆、白炭黑和Bmim. PF₆/m-白炭黑混合物(Bmim. PF₆和m-白炭黑质量比为100/1)的DSC曲线如图3所示。

从图3可以看出,Bmim. PF₆的结晶温度为-29.6℃,相转变温度和熔点分别为-9.3和5.2℃,Bmim. PF₆/m-白炭黑混合物的结晶温度为-34.3℃,明显向低温方向移动;Bmim. PF₆/m-白炭黑混合物的相转变温度和熔点分别变为-7.8和8.3℃,相比Bmim. PF₆略有升高。

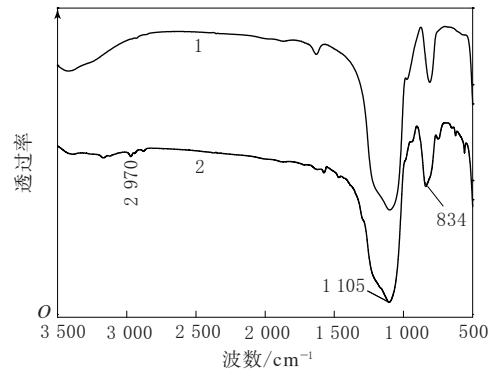


1—白炭黑;2—Bmim. PF₆;3—Bmim. PF₆/m-白炭黑混合物。

图 3 Bmim. PF₆、白炭黑和 Bmim. PF₆/m-白炭黑混合物的 DSC 曲线

Bmim. PF₆/m-白炭黑混合物结晶、相转变温度和熔点的改变表明,白炭黑的吸附作用改变了离子液体自身的聚集,使得其结晶、相转变和熔融行为均发生改变,也表明 Bmim. PF₆ 与白炭黑之间存在相互作用。

白炭黑和 m-白炭黑的 FTIR 谱如图 4 所示。从图 4 可以看出,1 100 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰,810 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—Si 的对称伸缩振动峰。m-白炭黑在 2 970 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Bmim. PF₆ 的 C—H 的伸缩振动峰, Si—O—Si 的对称伸缩振动峰由 810 cm⁻¹ 处(白炭黑)移至 834 cm⁻¹ (m-白炭黑)处,而 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰也红移了 5 cm⁻¹,由此进一步说明白炭黑与 Bmim. PF₆ 之间存在相互作用。



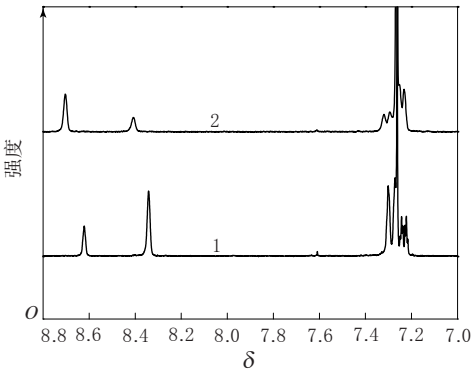
1—白炭黑;2—m-白炭黑。

图 4 白炭黑和 m-白炭黑的 FTIR 谱

为了进一步表征 Bmim. PF₆ 与白炭黑之间的相互作用,对 Bmim. PF₆ 和 Bmim. PF₆ /白炭黑(质量比为 100/1)进行¹H-NMR 测定,其¹H-

NMR 谱如图 5 所示。

从图 5 可以看出,与 Bmim. PF₆ 相比,咪唑环 2 位上的 H 的化学位移从 8.62 移至 8.70,表明 2 位上的 H 可能与硅-氧键发生氢键作用。上述结果证明白炭黑与 Bmim. PF₆ 之间可产生氢键作用,使得后者吸附于前者表面,从而改变前者表面性质及其在橡胶中的分散行为。



1—Bmim. PF₆;2—Bmim. PF₆/白炭黑。

图 5 Bmim. PF₆ 和 Bmim. PF₆/白炭黑的¹H-NMR 谱

2.2 硫化特性

白炭黑和 m-白炭黑用量对白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 白炭黑和 m-白炭黑用量对白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 胶料硫化特性(150 °C)的影响

项 目	白炭黑用量/份			m-白炭黑用量/份		
	20	40	60	20	40	60
t_{s2}/s	168	231	161	123	146	141
t_{10}/s	160	217	166	119	151	146
t_{90}/s	516	991	1 285	443	600	1 140
$M_L/(N \cdot m)$	0.26	0.69	1.87	0.28	0.71	1.98
$M_H/(N \cdot m)$	1.68	2.36	4.29	1.71	2.76	4.63
$M_H - M_L/(N \cdot m)$	1.42	1.67	2.42	1.43	2.05	2.65
硫化速率指数 $\times 10^3 /$ ($N \cdot m \cdot s^{-1}$)	4.0	2.2	2.1	4.5	4.3	2.7

从表 1 可以看出:当白炭黑和 m-白炭黑用量相同时,与白炭黑/SBR 胶料相比,m-白炭黑/SBR 胶料的 t_{s2} 和 t_{90} 均有所缩短,硫化速率指数较大,分析认为,白炭黑表面的强极性对含氧和氮等杂原子的硫化助剂(如促进剂 CZ/DM 和硫黄)产生强的吸附而延迟胶料硫化^[6],降低促进剂的效率,而白炭黑表面包覆的 Bmim. PF₆ 会减轻这种吸附,提高硫化效率;m-白炭黑/SBR 胶料的 M_H

和 M_L 较白炭黑/SBR 胶料大,这可能是由于橡胶基体的交联密度增大和橡胶-填料界面结合改善共同作用的结果。

从表 1 还可以看出,随着白炭黑和 m-白炭黑用量的增大,白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 胶料的 M_H , M_L 和 $M_H - M_L$ 增大,这是由于填料用量的增大使其有效体积增大所致。

白炭黑和 m-白炭黑用量对白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料交联密度的影响如图 6 所示。

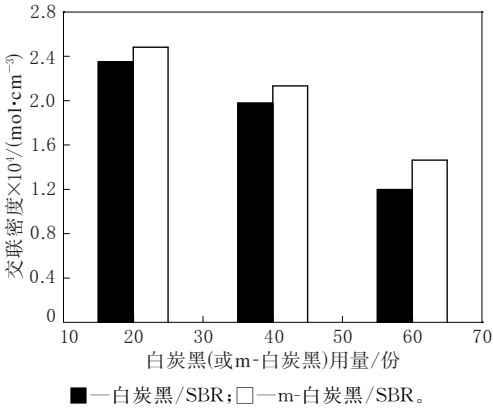


图 6 白炭黑和 m-白炭黑用量对白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料交联密度的影响

从图 6 可以看出,随着白炭黑和 m-白炭黑用量的增大,白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料的交联密度减小。这可能是由于白炭黑表面对交联助剂的吸附及其表面的酸性所致。当白炭黑和 m-白炭黑用量相同时,m-白炭黑/SBR 复合材料的交联密度较白炭黑/SBR 复合材料大,这可能是由于白炭黑表面包覆的 Bmim. PF_6 降低了白炭黑表面的极性,抑制了硫化助剂的吸附,提高了硫化效率。

2.3 物理性能

表 2 所示为白炭黑和 m-白炭黑用量对白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料物理性能的影响。

从表 2 可以看出:随着白炭黑和 m-白炭黑用量的增大,白炭黑/SBR 复合材料的定伸应力、拉伸伸长率和撕裂强度增大,拉伸强度先增大后减小;m-白炭黑/SBR 复合材料的定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度均增大。白炭黑/SBR 复合材料的拉伸强度先增大后减小可能是由于大

表 2 白炭黑和 m-白炭黑用量对白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料物理性能的影响

项 目	白炭黑用量/份			m-白炭黑用量/份		
	20	40	60	20	40	60
100%定伸应力/MPa	1.3	1.7	2.0	1.4	2.0	2.2
拉伸强度/MPa	6.9	15.2	14.2	9.2	19.0	21.5
拉断伸长率/%	492	796	875	484	542	784
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	21	41	63	24	45	72

量填充白炭黑在橡胶基体中更易聚集成团聚体,成为材料的缺陷所致。

从表 2 还可以看出:当白炭黑和 m-白炭黑用量相同时,与白炭黑/SBR 复合材料相比,m-白炭黑/SBR 复合材料的物理性能较好,其中当填料用量为 40 份时,m-白炭黑/SBR 复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别提高了 28%和 10%;当填料用量为 60 份时,m-白炭黑/SBR 复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别提高了 50%和 14%。这可能是由于下述 3 个方面原因所致:一是橡胶基体的交联密度增大,使得 m-白炭黑/SBR 复合材料受到的外界载荷更易通过形变转移至填料;二是 m-白炭黑在 SBR 基体中的分散大大改善,使得填料间橡胶分子链更易取向形成补强效应;三是 Bmim. PF_6 的加入使 m-白炭黑/SBR 复合材料的焦烧时间缩短,减少了 m-白炭黑在硫化过程中的再聚集。

图 7 所示为白炭黑和 m-白炭黑用量对白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料耐磨性能的影响。

从图 7 可以看出:当白炭黑用量相同时,与白

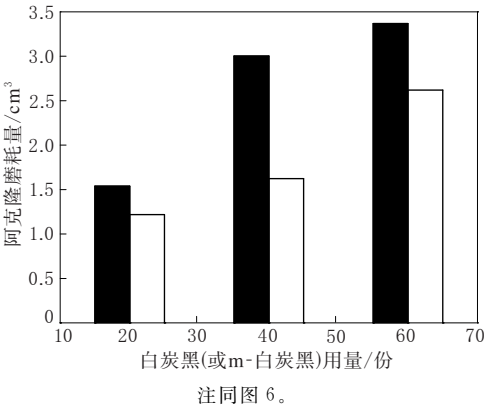
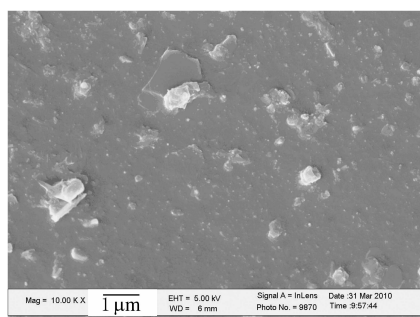


图 7 白炭黑和 m-白炭黑用量对白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料耐磨性能的影响

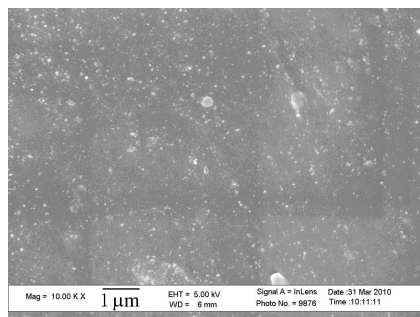
炭黑/SBR 复合材料相比,m-白炭黑/SBR 复合材料的磨耗量较小,复合材料的磨耗性能得到明显改善;当白炭黑和 m-白炭黑用量为 40 份时,m-白炭黑/SBR 复合材料的耐磨性能改善效果最为明显。一方面,由于填料分散引起的物理性能改善使得耐磨性能提高;另一方面,Bmim. PF₆ 可作为一种特殊的润滑剂在一定程度上改善材料的耐磨性能^[14]。

2.4 微观结构

白炭黑或 m-白炭黑用量为 40 份时,白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料的 SEM 照片如图 8 所示。



(a) 白炭黑/SBR 复合材料



(b) m-白炭黑/SBR 复合材料

放大 1 万倍。

图 8 白炭黑/SBR 和 m-白炭黑/SBR 复合材料的 SEM 照片

从图 8 可以看出:未改性白炭黑在白炭黑/SBR 复合材料中的分散极差,团聚现象严重且团聚体不均匀;而在 m-白炭黑/SBR 复合材料中,白炭黑粒子极少有团聚体出现,且均匀分散在橡胶基体中。这主要由于 Bmim. PF₆ 与白炭黑表面发生强烈的相互作用,从而大大降低其表面的极性,进而降低了白炭黑粒子间的作用力,使其更容易均匀地分散在橡胶基体中。

3 结论

(1) Bmim. PF₆ 与白炭黑之间的相互作用为氢键作用。

(2) 当白炭黑和 m-白炭黑用量相同时,与白炭黑/SBR 胶料相比,m-白炭黑/SBR 胶料的焦烧时间和正硫化时间较短,交联密度较大,硫化效率较高。

(3) 当白炭黑和 m-白炭黑用量相同时,与白炭黑/SBR 复合材料相比,m-白炭黑/SBR 复合材料的物理性能和耐磨性能较好,炭黑的分散性提高。

参考文献:

- [1] Wang M J, Morris M D, Kutsovsky Y. Effect of Fumed Silica Surface Area on Silicone Rubber Reinforcement[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2008, 61(3): 107-117.
- [2] Choi S S. Difference in Bound Rubber Formation of Silica and Carbon Black with Styrene-butadiene Rubber[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2002, 13(6): 466-474.
- [3] Salvi A M, Pucciariello R, Guascito M R, et al. Characterization of the Interface in Rubber/Silica Composite Materials[J]. Surface and Interface Analysis, 2002, 33(10/11): 850-861.
- [4] Park S J, Cho K S. Filler-elastomer Interactions: Influence of Silane Coupling Agent on Crosslink Density and Thermal Stability of Silica/Rubber Composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 267(1): 86-91.
- [5] Zhuravlev L T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 173(1/2/3): 1-38.
- [6] Choi S S, Nah C, Byung-Wook J. Properties of Natural Rubber Composites Reinforced with Silica or Carbon Black; Influence of Cure Accelerator Content and Filler Dispersion[J]. Polymer International, 2003, 52(8): 1382-1389.
- [7] Tao B, Xian-Hua C. Preparation and Characterization of Lanthanum-based Thin Films on Sulfonated Self-assembled Monolayer of 3-mercaptopropyl Trimethoxysilane[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 2262-2267.
- [8] Choi S S, Kim I S, Woo C S. Influence of TESPT Content on Crosslink Types and Rheological Behaviors of Natural Rubber Compounds Reinforced with Silica[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(4): 2753-2758.
- [9] Jesionowski T, Krysztafkiwicz A. Influence of Silane Coupling Agents on Surface Properties of Precipitated Silicas[J]. Applied Surface Science, 2001, 172(1/2): 18-32.
- [10] Zhao D B, Wu M, Kou Y, et al. Ionic Liquids: Applications in Catalysis[J]. Catalysis Today, 2002, 74(1/2): 157-189.

- [11] Guo B C, Liu X L, Lei Y D, et al. Adsorption of Ionic Liquid onto Halloysite Nanotubes: Mechanism and Reinforcement of the Modified Clay to Rubber[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2010, 49(5): 1029-1043.
- [12] Guo B C, Lei Y D, Chen F, et al. Styrene-butadiene Rubber/Halloysite Nanotubes Nanocomposites Modified by Methacrylic Acid[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2715-2722.

- [13] Choudhury A R, Winterton N, Steiner A, et al. In Situ Crystallization of Low-melting Ionic Liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(48): 16792-16793.
- [14] Jimenez A E, Bermudez M D, Iglesias P, et al. 1-N-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids as Neat Lubricants and Lubricant Additives in Steel-Aluminium Contacts[J]. Wear, 2006, 260(7/8): 766-782.

收稿日期: 2011-06-30

Study on Ionic Liquid Modified Silica/SBR Composites Prepared by Latex Co-coagulation

CHEN Yong-wen, LIU Xiao-liang, LEI Yan-da, TANG Zheng-hai, ZHU Li-xin, GUO Bao-chun
(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Using 1-butyl-3-methyl-imiazolium hexafluorophosphate(Bmim. PF_6) modified silica, the modified silica/SBR composites were prepared by latex co-coagulation method, and the curing behavior, physical properties and microstructure of the composites were investigated. The results showed that, the interaction between Bmim. PF_6 and silica resulted from hydrogen bond; compared with unmodified silica/SBR composites, modified silica/SBR composites possessed higher crosslink density, and the dispersion of silica in rubber matrix was improved, while the tensile strength, tear strength and wear resistance were increased.

Key words: ionic liquid; SBR; silica; composite; dispersion

张立群教授获得美国化学学会 Sparks-Thomas 奖

中图分类号: TQ33 文献标志码: D

2011 年 10 月 11—14 日, 美国化学学会橡胶专业委员会 (ACS Rubber Division) 在俄亥俄州克利夫兰市召开了第 180 届学术与技术会议, 会上宣布张立群教授获得 Sparks-Thomas 奖。这一结果登载在该会议的 Show Daily 上。Sparks-Thomas 奖设立于 1986 年, 由埃克森美孚化工资助, 旨在奖励那些在橡胶科学与技术领域做出贡献的青年科学家和工程师, 每年全球提名 1 人, 可空缺, 采用提名和评审相结合的评选方式。张立群教授因在橡胶纳米复合材料、橡胶补强机理以及生物基工程弹性体等方面的领先工作而获此殊荣, 是目前唯一获此奖励的中国学者。张立群教授还将受邀于 2012 年在美国召开的第 181

届 ACS Rubber Division 技术会议上做获奖演讲报告。

(北京化工大学 先进弹性体材料研究中心
赵秀英)

国内外简讯 2 则

△2011 年 9 月 21 日, 由中国石油和化学工业联合会评选的“中国化工行业技术创新示范企业”名单公布。软控股份有限公司顺利通过复审, 被认定为 2011 年度“中国化工行业技术创新示范企业”。

(软控股份有限公司 李令新)

△2011 年 9 月, 软控股份有限公司资源节约型和环境友好型试点企业试点方案通过了国家工信部、财政部和科技部组织的专家评审。

(软控股份有限公司 李令新)