

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

申作利, 类延达, 唐征海, 朱立新, 郭宝春*, 贾德民

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:利用 N-甲基咪唑与巯基琥珀酸的中和反应制备一种新型双离子型功能离子液体双(1-甲基咪唑)巯基琥珀酸盐(BMimMS), 对其结构进行表征; 以 BMimMS 作为界面改性剂对白炭黑/丁苯橡胶(SBR)复合材料进行改性, 并对其填料网络、硫化特性、物理性能和微观形态进行研究。结果表明: BMimMS 的阳离子与硅-氧键及阴离子与硅烷醇之间存在氢键作用; 随着 BMimMS 用量的增大, 白炭黑/SBR 复合材料的交联密度增大, 但白炭黑的分散并未明显改善。BMimMS 能有效增强白炭黑与 SBR 间的相互作用, 提高白炭黑/SBR 复合材料的物理性能和低温区($-20\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$)的损耗因子, 使复合材料的抗湿滑性能提高。

关键词:双离子型离子液体; 丁苯橡胶; 白炭黑; 复合材料; 界面作用

中图分类号:TQ333.1; TQ330.38⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)01-0005-08

在高性能填料/聚合物复合材料领域, 白炭黑的表面性质得到了广泛和深入的研究^[1-4]。白炭黑表面含有的大量硅羟基不仅使其具有高极性, 而且在白炭黑补强橡胶复合材料中发挥着重要作用^[5], 然而正是由于其表面高含量硅羟基引起的强极性使白炭黑在橡胶基体中的分散及其与橡胶之间的界面结合很难满足实际要求。目前许多改性方法均是改变填料表面的极性以改善填料的分散性和增强橡胶-填料的相互作用, 常用硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂对白炭黑进行改性。

离子液体具有熔点低、不挥发、溶解力高、灵活多变的结构可设计性等特点, 已经被广泛应用于制备纳米乳液、分散纳米颗粒等领域^[6-10]。本课题组前期的研究^[11-12]中发现, 通过为离子液体引入特定功能团制备的功能化离子液体可显著降低填料在橡胶中的团聚、改善填料分散、提高交联密度和增强界面相互作用。

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:申作利(1984—), 男, 山东日照人, 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

本工作制备了双离子型功能化离子液体双(1-甲基咪唑)巯基琥珀酸盐[bis(1-methylimidazolium) mercaptosuccinate, BMimMS], 研究 BMimMS-白炭黑的相互作用和 BMimMS 对橡胶分子链反应活性的影响, 并考察 BMimMS 作为界面改性剂对白炭黑/丁苯橡胶(SBR)复合材料的填料网络、硫化特性、物理性能和微观形态的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

N-甲基咪唑(质量分数为 0.99)和巯基琥珀酸(质量分数为 0.99), 天津阿法埃莎化学有限公司产品; SBR(苯乙烯质量分数为 0.235), 牌号为 1502, 吉林化学工业股份有限公司产品; 白炭黑, 牌号为 WL180, 比表面积为 $200\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, 嘉联化工有限公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100, 白炭黑 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 2-巯基苯并咪唑 1.5, 硫化剂 DCP 0.4, BMimMS 变量。

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机和 25 t 电热式平板硫化机, 上海橡胶机械一厂产品; Bruker Avance Digital 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司产品; Kra-

tos Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪,美国克雷斯托分析仪器公司产品;XY-1 型橡胶硬度计,上海六凌仪器厂产品;UT2060 型电子拉力机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;EPLEXOR 500N 型动态热力学分析仪,德国 GABO 公司产品;TECNAI G212 型透射电子显微镜(TEM),荷兰 FEI 电子光学有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 BMimMS 的制备

在恒温水浴中,将巯基琥珀酸缓慢加入 N-甲基咪唑溶液中(两者摩尔比为 1:2),搅拌反应至透明,继续搅拌 1 h 以保证反应完全,得产物 BMimMS,其分子结构式如图 1 所示。

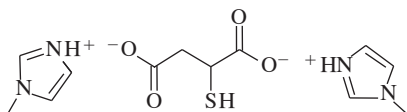


图 1 BMimMS 的分子结构式

1.4.2 白炭黑/SBR 复合材料的制备

按基本配方,将 SBR 置于两辊开炼机上塑炼、包辊,先加入 BMimMS/白炭黑预混物,再加入其他配合剂进行混炼,薄通后出片;停置 12 h 后在硫化仪上测出胶料的硫化特性(170 °C),在平板硫化机上硫化,硫化条件为 170 °C × t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 XPS 分析

先将 BMimMS/白炭黑(质量比为 1:10)在丙酮中超声分散、离心分离和真空干燥后制备 BMimMS/白炭黑模型化合物。BMimMS/白炭黑模型化合物的 XPS 采用 XPS 仪进行测试,光源为单色铝 $K\alpha$ (1 486.6 eV),光谱采用饱和碳进行校准^[13],以 Shirley 背景和 Gaussian 方程进行分峰拟合。

1.5.2 红外光谱分析

将质量比为 0.02:1:1 的 AIBN(偶氮二异丁腈,作引发剂)/BMimMS/SBR 在 65 °C 的甲苯溶剂中和氮气气氛中搅拌反应 4 h,粗产品先经水萃取,然后在 80 °C 的真空环境中干燥,得到的接枝产物 BMimMS-g-SBR 采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪测试其红外光谱。

1.5.3 物理性能

复合材料的邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—

2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;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。

1.5.4 微观形貌分析

复合材料的微观形貌采用 TEM 进行观察并拍照,试样在液氮环境中冷冻切片(厚度约为 300 nm),加速电压为 30 kV。

1.5.5 动态力学性能

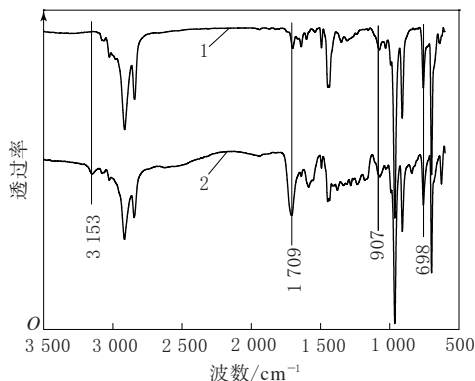
复合材料的动态力学性能在动态热力学分析仪上进行测试。试验条件:拉伸模式,应变 0.5%,频率 1 Hz,温度范围 -80 ~ +80 °C,升温速率 3 °C · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

苯环的 C—H 特征吸收峰在 3 025 和 3 061 cm⁻¹处,—CH₂— 的特征吸收峰在 2 917 和 2 847 cm⁻¹处,苯环的骨架振动峰在 1 600 和 1 580 cm⁻¹处,反式 $\text{CH}=\text{CH}$ 的特征吸收峰在 965 cm⁻¹处,侧链乙烯基 —CH=CH₂ 的特征吸收峰在 907 cm⁻¹处,698 cm⁻¹处的苯环 C—H 外变形振动峰是 SBR 分子链上的特征吸收峰^[14-15]。SBR 和 BMimMS-g-SBR 的红外光谱如图 2 所示。

从图 2 可以看出,BMimMS-g-SBR 在 1 709 cm⁻¹处的 C=O、1 553 cm⁻¹处的 C=N 和



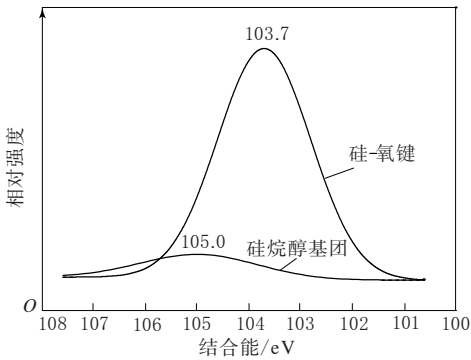
1—SBR;2—BMimMS-g-SBR。

图 2 SBR 和 BMimMS-g-SBR 的红外光谱

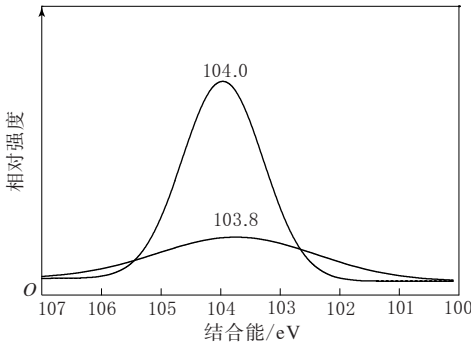
3 153 cm^{-1} 处的咪唑环上 C—H 峰均为 BMi-mMS 的特征吸收峰^[16-17],表明 BMimMS 已成功接枝到 SBR 分子链上。BMimMS-*g*-SBR 在 913 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 699 cm^{-1} 处的苯环 C—H 吸收峰强度比值和在 965 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 699 cm^{-1} 处的苯环 C—H 吸收峰强度比值比 SBR 分别下降了 12% 和 7%,这归因于巯基发生了反应,该现象与其他文献报道相一致。由此说明 BMimMS 与 SBR 的接枝反应是通过巯基与橡胶分子链上的双键发生反应,且咪唑阳离子的存在可以促进接枝反应的进行。

2.2 XPS 分析

白炭黑和 BMimMS/白炭黑模型化合物中硅烷醇基团和硅-氧键的 XPS 如图 3 所示。



(a) 白炭黑



(b) BMimMS/白炭黑模型化合物

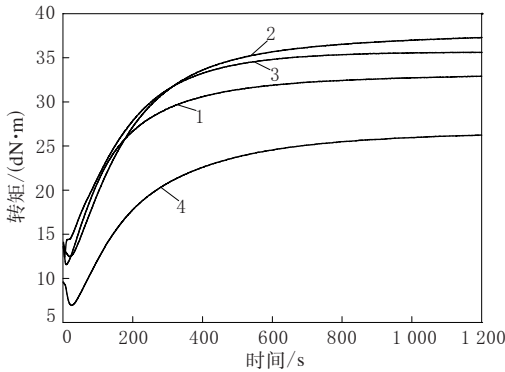
图 3 白炭黑和 BMimMS/白炭黑模型化合物的 XPS

从图 3 可以看出:白炭黑中硅烷醇基团 ($\text{Si}-\text{OH}$) 和硅-氧键 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) 的结合能分别为 105.0 和 103.7 eV ^[18];经 BMimMS 改性处理后, $\text{Si}-\text{OH}$ 谱峰消失,表明 $\text{Si}-\text{OH}$ 与 BMimMS 阴离子之间存在较强的氢键作用。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的 Si 2P 谱峰分成了两部分,分别位

于 104.0 和 103.8 eV 。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 较大的化学位移(104.0 eV)表明其与咪唑阳离子之间也存在较强的氢键作用^[7,11],未发生明显改变的组分(103.8 eV)可能是由于空间结构等因素不能使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 与 BMimMS 发生明显的相互作用。

2.3 硫化特性

BMimMS 用量对白炭黑/SBR 胶料硫化曲线的影响如图 4 所示,其硫化仪数据如表 1 所示。



BMimMS 用量/份:1—0;2—1;3—2;4—4。

图 4 BMimMS 用量对白炭黑/SBR 胶料硫化曲线的影响

表 1 白炭黑/SBR 胶料的硫化特性

项 目	BMimMS 用量/份			
	0	1	2	4
t_{s2}/s	47	52	51	60
t_{10}/s	56	57	51	73
t_{90}/s	444	457	429	568
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.50	13.85	15.31	7.07
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	32.94	37.30	35.63	26.25
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.44	23.45	20.32	19.18

从图 4 和表 1 可以看出:随着 BMimMS 用量的增大,白炭黑/SBR 胶料的 M_H 和 M_L 均先增大后减小,当 BMimMS 用量不大于 2 份时, M_L 呈增大趋势,这是因为 BMimMS 阻碍了白炭黑表面吸附硫化剂 DCP,一定程度上提高了硫化剂 DCP 的交联效率;但当 BMimMS 用量为 4 份时, M_L 大幅减小,这是由于 BMimMS 改善了白炭黑在橡胶基体中的分散,限制了白炭黑网络的形成,使有效填料体积分数减小。当 BMimMS 用量不大于 2 份时,胶料的 M_H 变化不大,当 BMimMS 用量较大时, M_H 显著减小, M_H 主要取决于填料-橡胶界面相互作用,由于白炭黑网络变弱,因此

M_H 减小。

BMimMS 用量为 0, 1, 2 和 4 份时, 白炭黑/SBR 复合材料的交联密度分别为 3.02×10^{-4} , 4.09×10^{-4} , 4.13×10^{-4} 和 $3.82 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。可以看出, 与 BMimMS 用量为零的复合材料相比, BMimMS 改性白炭黑/SBR 复合材料的交联密度增大。分析原因认为: 一是 BMimMS 阻碍了白炭黑表面吸附硫化剂 DCP, 一定程度上提高交联反应效率; 二是 BMimMS 可以通过巯基与橡胶分子链上的双键发生反应^[19-20]; 三是咪唑阳离子和自由基可以促进巯基与双键之间的反应^[19, 21]。

2.4 物理性能

表 2 所示为 BMimMS 用量对白炭黑/SBR 复合材料物理性能的影响。

表 2 BMimMS 用量对白炭黑/SBR 复合材料物理性能的影响

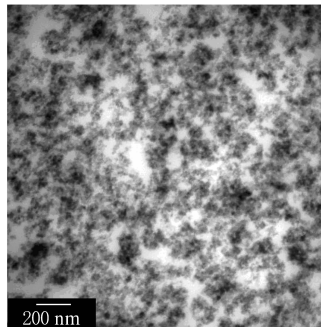
项 目	BMimMS 用量/份			
	0	1	2	4
邵尔 A 型硬度/度	64	64	65	59
300%定伸应力/MPa	2.4	4.2	4.1	4.4
拉伸强度/MPa	16.5	23.7	28.5	21.1
拉断伸长率/%	1 046	757	759	701
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45	44	43	43

从表 2 可以看出: 随着 BMimMS 用量的增大, 白炭黑/SBR 复合材料的邵尔 A 型硬度先保持不变然后减小, 拉伸强度先增大后减小, 拉断伸长率和撕裂强度减小; 与 BMimMS 用量为零时的复合材料相比, 当 BMimMS 用量为 2 份时, 复合材料的拉伸强度增大了 75%。分析认为: BMimMS 用量增大后, 复合材料的交联密度增大, 影响了橡胶的网络变形性, 复合材料的模量增大, 而拉断伸长率减小; 此外, 白炭黑分散性的提高和白炭黑/SBR 界面结合力的改善也是重要的原因。

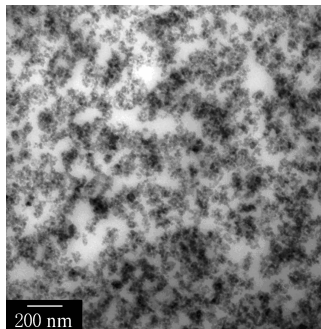
2.5 微观形貌

不同 BMimMS 用量的白炭黑/SBR 复合材料的 TEM 照片如图 5 所示。

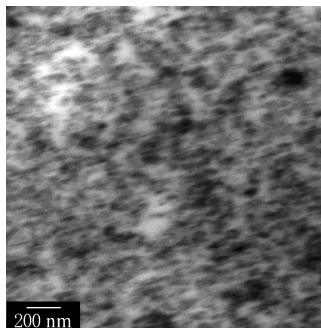
从图 5 可以看出: 当 BMimMS 用量为零时, 白炭黑/SBR 复合材料中白炭黑的分散性较好; 随着 BMimMS 用量的增大, 白炭黑/SBR 复合材料中白炭黑分散并没有得到明显改善。



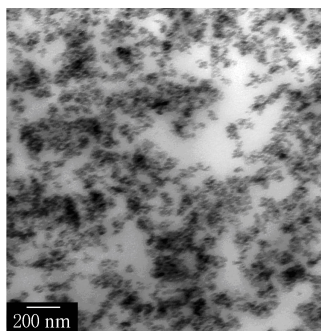
(a) BMimMS 用量为零



(b) BMimMS 用量为 1 份



(c) BMimMS 用量为 2 份



(d) BMimMS 用量为 4 份

放大 1.5 万倍。

图 5 不同 BMimMS 用量的白炭黑/SBR 复合材料的 TEM 照片

研究^[22]发现: 与填料分散相比, 填料与聚合

物的界面结合力可能在填充填料硫化胶(简称填充硫化胶)改性方面发挥着更重要的作用。采用应力-应变曲线表征界面强度的方法中,常采用一定应变的曲线斜率或者一定应变范围内的连线斜率来评价其界面相互作用^[23-25],但忽略橡胶基体的交联密度对应力-应变曲线的影响,这是不合理的^[25]。因此,在本改性体系的界面相互作用研究中,橡胶-填料的相互作用可能是材料补强的重要因素,并尽可能避免交联密度的影响。硫化胶的应力(σ_{com})受填料、橡胶、界面相互作用的影响,可以用下面的方程来表示:

$$\sigma_{\text{com}} = \psi(\sigma_r, \sigma_f, \sigma_{\text{int}}) \quad (1)$$

式(1)中 σ_r 、 σ_f 和 σ_{int} 分别代表橡胶网络、填料网络和界面相互作用对总应力的贡献。当应变较小时, σ_f 与填料网络变形有关,因此 σ_f 是 σ_{com} 的主要影响因素;当应变较大时,刚性填料网络因其可变形能力差,其对 σ_{com} 的影响可以忽略。因此,当应变较大时,橡胶-填料的相互作用可以认为是物理交联或化学交联作用,其应力类似于未填充填料硫化胶(简称未填充硫化胶)的应力。未填充硫化胶的应力(σ_r)可表示为

$$\sigma_r = N_r RT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n} \right) \quad (2)$$

式(2)中 N_r 为链段的密度, R 为气体常数, T 为热力学温度, λ 为拉伸率, $\bar{M}_c$ 和 $\bar{M}_n$ 分别为硫化胶交联点间的数均相对分子质量和混炼胶的数均相对分子质量。

如果橡胶-填料相互作用近似为一种物理交联或者化学交联键,则在大应变前提下,填充硫化胶的 σ_{com} 可近似表示为^[26]

$$\sigma_{\text{com}} = (N_r + N_{\text{int}}) RT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n} \right) \quad (3)$$

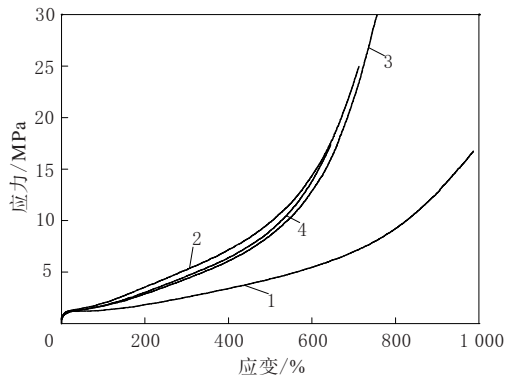
式(3)中 N_{int} 是填料引起的额外物理相互作用, N_r 可通过交联密度和交联点官能度表示,式(3)可以表示为

$$N_{\text{int}} = \left[\frac{\sigma_{\text{com}}}{RT(\lambda - \lambda^{-2})} - \frac{3}{2} V_r + \frac{3\rho_r}{\bar{M}_n} \right] / \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n} \right) \approx \frac{\sigma_{\text{com}}}{RT(\lambda - \lambda^{-2})} - \frac{3}{2} V_r + \frac{3\rho_r}{\bar{M}_n} \quad (4)$$

式(4)中 V_r 为硫化胶的交联密度, ρ_r 为未填充硫化胶的密度,式(4)可以进一步近似表示为

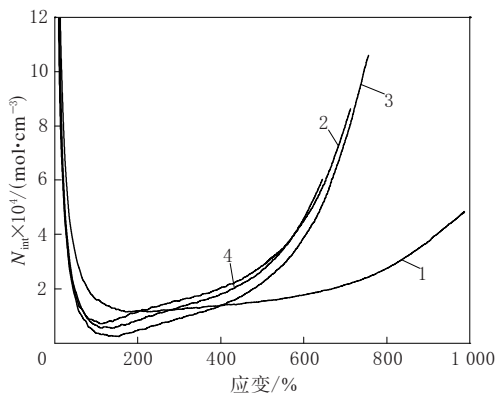
$$N_{\text{int}} \approx \frac{\sigma_{\text{com}}}{RT(\lambda - \lambda^{-2})} - \frac{3}{2} V_r \quad (5)$$

由式(5)可以看出, σ_{com} 在很大程度上依赖于填充硫化胶的形变以及形变过程中 σ_r 、 σ_f 和 σ_{int} 对 σ_{com} 的贡献。因此,将白炭黑/SBR 复合材料的应力-应变曲线图(图 6)通过式(5)转换成 N_{int} -应变曲线(图 7)。



注同图 4。

图 6 BMimMS 用量对白炭黑/SBR 复合材料应力-应变曲线的影响



注同图 4。

图 7 BMimMS 用量对白炭黑/SBR 复合材料 N_{int} -应变曲线的影响

从图 7 可以看出:当应变小于 100% 时, BMimMS 用量不同,白炭黑/SBR 复合材料 N_{int} 之间的偏差是由于白炭黑网络的形成造成的;随着应变的增大(大于 100%),白炭黑填料网络作用被破坏,此时由式(5)计算得到的 N_{int} 值与假设吻合较好,但此值并不是一个常数,它会随着应变的增大而增大,这表明白炭黑与 SBR 间的相互作用依赖于橡胶的网络形变,更强的界面相互作用可以通过更大的应变来获得。与 BMimMS 用量为零的复合材料相比,当应变为 200%~400% 时,复合材料的 N_{int} 变化不大,这是由于界面区的氢键

相互作用在低应变下得不到有效反映;随着应变的增大(应变大于 400%),复合材料的 N_{int} 明显增大,表明大应变下橡胶与白炭黑界面的相互作用有了很大改善,这可能是由于界面区 BMimMS- g -SBR 和分子链段的取向所致。综上所述,BMimMS 改性白炭黑/SBR 复合材料补强机理研究中,白炭黑/SBR 界面相互作用的增强是物理性能提高的主要原因。

2.6 动态力学性能

BMimMS 用量对白炭黑/SBR 复合材料动态力学性能的影响如图 8 所示(图中 $\tan\delta$ 为损耗因子),其动态力学性能数据如表 3 所示。

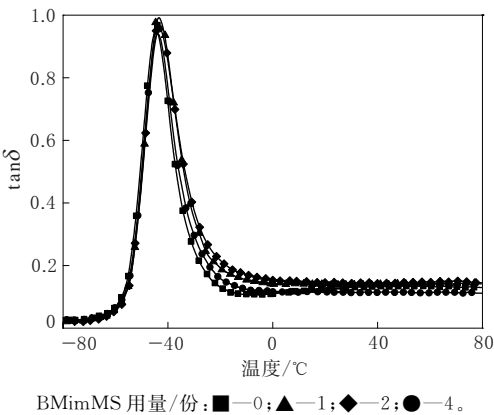


图 8 BMimMS 用量对白炭黑/SBR 复合材料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

表 3 BMimMS 用量对白炭黑/SBR 复合材料动态力学性能的影响

项 目	BMimMS 用量/份			
	0	1	2	4
$\tan\delta$				
0 °C	0.103	0.118	0.148	0.153
60 °C	0.111	0.128	0.133	0.146
玻璃化温度/°C	-44.0	-43.2	-43.2	-42.6

从图 8 和表 3 可以看出,随着 BMimMS 用量的增大,白炭黑/SBR 复合材料的 $\tan\delta$ 峰值增大,这表明填料与橡胶界面相互作用的改善使橡胶分子链之间的运动受到更强烈的抑制^[27],也说明橡胶分子与填料之间的相互作用得到了增强。分析认为:橡胶分子上接枝了 BMimMS 结构,与白炭黑产生强烈的氢键作用;在低温区(-20~0 °C)附近的 $\tan\delta$ 值显著增大,表明复合材料如果用于轮胎胎面胶将具有较好的抗湿滑性能^[28]。

3 结论

- (1)成功合成了一种新型双离子型功能离子液体双(1-甲基咪唑)巯基琥珀酸盐 BMimMS。
- (2)随着 BMimMS 用量的增大,白炭黑/SBR 复合材料的交联密度增大,但白炭黑的分散并未明显改善。
- (3)BMimMS 可作为白炭黑-SBR 界面改性剂改善其相互作用,并可有效提高白炭黑/SBR 复合材料的物理性能;当复合材料用于轮胎胎面胶时,可有效提高轮胎的抗湿滑性能。

参考文献:

[1] Murphy L J, Khmelnitskaia E, Wang M J, et al. Carbon-Silica Dual Phase Filler; Part IV. Surface Chemistry [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(5): 1015-1027.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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.

[5] Zhuravlev L T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 173(1/3): 1-38.

[6] Byrne C, McNally T. Ionic Liquid Modification of Layered Silicates for Enhanced Thermal Stability [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2007, 28(6): 780-784.

[7] Zhou Y, Schattka J H, Antonietti M. Room-Temperature Ionic Liquids as Template to Monolithic Mesoporous Silica with Wormlike Pores via a Sol-Gel Nanocasting Technique [J]. Nano Letters, 2004, 4(3): 477-481.

[8] Andreozzi P, Pons R, Perez L, et al. Gemini Surfactant Binding onto Hydrophobically Modified Silica Nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(32): 12142-12148.

[9] Liu Y H, Yu L, Zhang S H, et al. Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes by Ionic Liquid-type Gemini Imidazolium Surfactants in Aqueous Solution [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 359(1/3): 66-70.

[10] Rabinovich Y I, Kanicky J R, Pandey S, et al. Self-assembled Gemini Surfactant Film-mediated Dispersion Stability [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288(2): 583-

- 590.
- [11] Lei Y D, Guo B C, Tang Z H, et al. SBR/Silica Composites Modified by a Polymerizable Protic Ionic Liquid[J]. *Polymer*, 2010, 42(7): 555-561.
- [12] 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.
- [13] Watts J F, Wolstenholme J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES[M]. England: West Sussex John Wiley & Sons, Ltd., 2003: 149-157.
- [14] Yu J J, Ryu S H. Ultraviolet-initiated Photografting of Glycidyl Methacrylate onto Styrene-Butadiene Rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(9): 1733-1739.
- [15] Romero-Sanchez M D, Pastor-Blas M M, Martin-Martinez J M. Adhesion Improvement of SBR Rubber by Treatment with Trichloroisocyanuric Acid Solutions in Different Esters[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2001, 21(4): 325-337.
- [16] Rajkumar T, Rao G R. Synthesis and Characterization of Hybrid Molecular Material Prepared by Ionic Liquid and Silicotungstic acid[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(3): 853-857.
- [17] Vuk A S, Jovanovski V, Pollet-Villard A, et al. Imidazolium-based Ionic Liquid Derivatives for Application in Electrochromic Devices[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(2): 126-135.
- [18] Paparazzo E. On the XPS Analysis of Si-OH Groups at the Surface of Silica[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1996, 24(10): 729-730.
- [19] Decker C, Viet T N T. Photocrosslinking of Functionalized Rubbers. 8. The Thiol-polybutadiene System[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999, 200(8): 1965-1974.
- [20] van Der Horst M, Hendrikse K G, Woolard C D. The Role of Thiol Intermediates in 2-Mercaptobenzothiazole Accelerated Sulfur Vulcanization of Rubber Model Compounds[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(1): 47-54.
- [21] Rim C, Lahey L J, Patel V G, et al. Thiol-ene Reactions of 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-Triazine (TAT): Facile Access to Functional Tripodal Thioethers[J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(7): 745-747.
- [22] Dohi H, Horiuchi S. Locating a Silane Coupling Agent in Silica-filled Rubber Composites by EFTEM[J]. *Langmuir*, 2007, 23(24): 12344-12349.
- [23] Ayala J A, Hess W M, Dotson A O, et al. New Studies on the Surface Properties of Carbon Blacks[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1990, 63(5): 747-778.
- [24] Ayala J A, Hess W M, Kistler F D, et al. Carbon Black-Elastomer Interaction[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1991, 64(1): 19-39.
- [25] Zhang H M, Datta R N, Talma A G, et al. Modification of EPDM with Alkylphenol Polysulfide for Use in Tire Sidewalls. 2-Mechanistic and Morphological Characterizations[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 295(1): 76-83.
- [26] Cai J J, Salovey R. Model Filled Rubber. Part V. Mechanical Properties of Rubbery Composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(16): 3947-3953.
- [27] Wang M J, Kutsovsky Y. Effect of Fillers on Wet Skid Resistance of Tires. Part I. Water Lubrication vs Filler-Elastomer Interactions[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2008, 81(4): 552-575.
- [28] Wang M J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71(3): 520-589.

收稿日期: 2011-07-30

Study on Silica/SBR Composite Modified by Gemini Ionic Liquid

SHEN Zuo-li, LEI Yan-da, TANG Zheng-hai, ZHU Li-xin, GUO Bao-chun, JIA De-min

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A novel Gemini ionic liquid, bis (1-methylimidazolium) mercaptosuccinate (BMimMS), was synthesized by neutralization of N-methyl imidazole and mercaptosuccinic acid, and the structure of BMimMS was characterized. BMimMS was used as the interfacial modifier for silica/SBR composites, and the filler network, curing behavior, physical properties and morphology of the composite were investigated. The results showed that, the cation and anion of BMimMS formed hydrogen bond with siloxane and silanol of silica, respectively. The crosslink density of silica/SBR composites was increased as the addition level of BMimMS increased, but the dispersion of silica was not obviously im-

proved, BMimMS could effectively strengthen the silica-SBR interfacial interaction, and the physical properties and loss factor in low temperature region ($-20\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) were improved by BMimMS, resulting in improved wet skid resistance.

Key words: Gemini ionic liquid; SBR; silica; composite; interfacial interaction

国内首套千吨级异戊橡胶装置 一次开车成功

中图分类号: TQ333.3 文献标志码: D

2011年12月1日,国内首套千吨级异戊橡胶装置在中国石油吉林石化公司研究院(以下简称吉化研究院)实现一次开车成功,标志着我国依靠自主技术实现异戊橡胶规模化生产又向前迈出了关键一步。

“碳五资源综合利用——异戊橡胶生产技术开发”是国家科技部科技支撑项目、中国石油科研重点攻关项目、中国石油炼化化工新技术重大工业化试验项目。吉化研究院经过多年研究攻关建成的国内首套具有自主知识产权的千吨级异戊橡胶连续聚合及凝聚后处理全套装置实现一次全流程贯通和稳定运行,并生产出批量合格产品。

千吨级异戊橡胶装置于2011年7月12日实现中交,随后组织水联动试车,10月19日顺利实现实物投料开车,一次打通装置的原料精制单元、催化剂单元、连续聚合单元和凝聚后处理单元工艺流程,实现稳定运行。同时,考察了催化剂、聚合传质传热、高粘度胶液输送、胶液分散和胶粒悬浮等多项工程放大关键技术。至11月25日,开车顺利完成,制备了批量稳定合格的异戊橡胶,生胶理化指标如下:门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 80 ± 5 ,相对分子质量分布指数 ≤ 3.0 ,顺式结构质量分数 > 0.96 ,挥发分质量分数 ≤ 0.01 。

该装置采用了一系列关键技术:催化剂体系采用高活性、高顺式定向性、高相对分子质量和窄相对分子质量分布的新型均相稀土催化剂放大技术;聚合工艺采用溶液聚合技术和多釜串联的复合搅拌聚合釜放大技术;凝聚工艺采用自主开发的湿法凝聚技术和独特的凝聚釜设计技术。在异戊橡胶项目研究过程中,吉化研究院独立申请专利8项,形成了自有的成套异戊橡胶专利技术群,核心技术居国内领先水平。

新型稀土异戊橡胶产品已通过国家电化学和光谱研究分析中心及中国橡胶工业协会材料检测研究中心测试,产品质量达到国际同类产品水平。产品首次在国内成功应用于全钢载重子午线轮胎,可替代40%天然橡胶,完全能够满足轮胎使用要求,成品轮胎通过国家橡胶轮胎质量监督检验中心检测。

目前,吉化研究院已具备小试、模试、中试配套完整的研发平台,千吨级异戊橡胶中试装置开车成功将有利于异戊橡胶新技术、新产品的开发,有效规避产业化风险。中国石油已将碳五分离和综合利用列为中长期重点发展规划,确立吉林石化公司为东北地区碳四和碳五资源集聚加工基地。“十二五”期间,吉林石化公司将建设 $6\text{万 t}\cdot\text{a}^{-1}$ 异戊橡胶装置。

(中国石油吉林石化公司研究院

张晓君 杨春雨)

一种易剥离型室温硫化硅橡胶及其制备方法

中图分类号: TQ333.93 文献标志码: D

由广东恒大新材料科技有限公司申请的专利(公开号 CN 101724269A,公开日期 2010-06-09)“一种易剥离型室温硫化硅橡胶及其制备方法”,涉及的易剥离型室温硫化硅橡胶含有羟基封端的聚二有机基硅氧烷、功能填料、交联剂、气相二氧化硅、催化剂、添加剂和增塑剂。其制备方法为:首先按配方比例将羟基封端的聚二有机基硅氧烷、增塑剂和功能填料在密闭反应釜内真空搅拌均匀,然后依次加入交联剂、气相二氧化硅、催化剂和添加剂真空搅拌 $30\sim 60\text{ min}$,再用氮气解除真空装入密闭包装容器内。该产品为室温硫化型,湿气固化,就地成型,可替代各种固体垫片,适用于机动车零部件表面接合处的密封,具有良好的密封性能和剥离性,可缩短工时,节省成本。

(本刊编辑部 赵敏)