

# 多功能橡胶助剂STU的制备及其对白炭黑/天然橡胶复合材料硫化特性的影响

杨树颜<sup>1</sup>, 刘 岚<sup>2</sup>, 贾志欣<sup>2\*</sup>, 罗远芳<sup>2</sup>, 贾德民<sup>2</sup>

(1. 东莞理工学院 广东高校化工清洁生产与绿色化学品工程技术开发中心, 广东 东莞 523808; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**合成了一种新型多功能橡胶助剂STU, 研究其对白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料加工性能和硫化特性的影响。结果表明: STU结构中含有硫脲官能团和硅氧烷官能团; STU在热压条件下能够原位改性白炭黑表面, 有效抑制白炭黑在橡胶基体中形成填料网络结构, 改善混炼胶的加工性能; 随着白炭黑用量的增大, STU/白炭黑/NR胶料的焦烧时间和正硫化时间延长, 交联密度下降; 白炭黑的最佳用量为30份。

**关键词:**多功能橡胶助剂; 天然橡胶; 白炭黑; 表面改性; 加工性能; 硫化特性

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3/5; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)02-0084-05

目前, 硫黄硫化橡胶仍然受到人们的极大关注, 这是因为橡胶产品质量在很大程度上由硫化助剂的品种决定<sup>[1-2]</sup>。二元促进剂配合体系能在低温和更短时间内促进橡胶的硫化, 从而减少硫化过程中因热压模塑而消耗的能量, 同时能提高硫化胶的物理性能等<sup>[3-4]</sup>。A. P. Susamma等<sup>[5-6]</sup>通过研究硫脲衍生物与次磺酰胺促进剂的配合使用, 证实硫脲衍生物对次磺酰胺促进剂具有良好的协同促进功效。但是, 在制备无机填料/橡胶复合材料过程中由于无机填料对橡胶助剂的吸附作用导致硫化延迟, 而这些橡胶助剂只具备硫化促进作用, 无法对复合材料中的填料进行表面改性, 不利于无机填料的分散以及混炼胶的硫化和加工性能的提高。

本工作从节能环保和低温硫化的角度出发, 合成了一种新型多功能橡胶助剂[化学名称为N-苯基-N'-( $\gamma$ -三乙氧基硅烷)-丙基-硫脲, 缩写为STU], 通过核磁共振光谱(<sup>1</sup>H-NMR)确定了STU

的化学结构, 重点研究STU对白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料加工性能和硫化特性的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 牌号ISNR-3, 烟胶片, 泰国产品; 沉淀法白炭黑, 平均粒径约为900 nm, 比表面积为144.44 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 江西辉明化工有限公司产品; 氧化锌, 天津市耀华化学试剂有限责任公司产品; 硬脂酸, 上海化学试剂厂产品; 硫脲(TU), 天津市科密欧化学试剂有限公司产品; 硫黄, 广州橡胶工业制品研究所有限公司产品; 促进剂CZ, 广州金昌盛科技有限公司产品; 异硫氰酸苯酯和硅烷偶联剂KH-550, 阿拉丁试剂(上海)有限公司提供。

### 1.2 试验配方

因TU和STU的相对分子质量不同, 为了使其用量保持一致, 本试验采用物质的量表示, 即TU和STU的用量均为0.002 5 mol。

配方其余组分及用量为: NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 促进剂CZ 2.64, 白炭黑 变量。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 STU的合成

常温下, 在装有磁力转子的三口烧瓶中加入

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51303026); 国家自然科学基金广东省联合基金项目(U1134005); 广东省战略性新兴产业核心技术攻关项目(2012A090100017)

**作者简介:**杨树颜(1984—), 男, 广东茂名, 东莞理工学院助理研究员, 博士, 主要从事高分子材料改性、固体聚合物电解质的制备及其性能的应用研究。

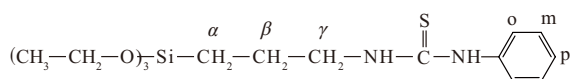
\*通信联系人

一定量的硅烷偶联剂KH-550,然后在氮气保护气氛下以 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率搅拌,缓慢滴加等物质的量的异硫氰酸苯酯,待滴加完毕后继续搅拌3 h,得到一种黄绿色粘稠液体。

核磁特征谱峰如下所示。

$^1\text{H-NMR}, \delta(\text{CDCl}_3)$ : 8.14 (w, 1H, N'H); 7.37 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{m,m}}$ ); 7.26 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{p}}$ ); 7.18 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{o,o}}$ ); 6.25 (w, 1H, NH); 3.73 (s, 6H,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  中  $\text{CH}_2$ ); 3.61 (m, 2H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ); 1.68 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ); 1.13 (s, 9H,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  中  $\text{CH}_3$ ); 0.55 (m, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ )。

STU的化学结构如下:



### 1.3.2 白炭黑/NR混炼胶的制备

室温下,NR在通冷却水、辊距为1 mm的 $\phi 160\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ 开炼机上薄通3次,然后在10 min内依次加入白炭黑、氧化锌、硬脂酸、TU或STU、促进剂和硫黄,所得混炼胶室温放置8 h。

## 1.4 测试分析

### 1.4.1 红外光谱

将白炭黑和STU/白炭黑等粉末放入 $133\text{ }^\circ\text{C}$ 的橡胶硫化机中热压15 min,以苯为溶剂,采用索氏提取器在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下对白炭黑和STU/白炭黑热压粉末抽提24 h,然后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中烘干至恒质量。采用Bruker Vector 33型红外光谱仪(德国Bruker公司产品)表征各组分之间存在的化学反应,测试范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.4.2 X-射线光电子能谱(XPS)

采用XPS仪(德国Kratos Axis Ultra DLD公司产品)进行分析,操作电压为15 kV,电流为10 mA,使用单色铝K $\alpha$ 光源( $1\,486.6\text{ eV}$ )。

### 1.4.3 加工性能

采用RPA2000型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)对混炼胶进行应变扫描。测试条件为:温度  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,频率  $1\text{ Hz}$ ,应变范围  $0.1^\circ\sim 15^\circ$ 。

### 1.4.4 硫化特性

采用U-CAN UR2030型无转子硫化仪(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)测试硫化特性,测试温度为 $133\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

白炭黑和STU/白炭黑的红外光谱如图1所示。从图1可以看出:在白炭黑的红外光谱中, $1\,103\text{ cm}^{-1}$ 处为白炭黑粒子的Si—O伸缩振动峰,谱峰非常强; $3\,441\text{ cm}^{-1}$ 处为白炭黑粒子表面硅羟基O—H伸缩振动峰。而在STU/白炭黑的红外光谱中, $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处为硅烷偶联剂氨基的N—H伸缩振动峰<sup>[7]</sup>; $3\,441\text{ cm}^{-1}$ 处的硅羟基O—H伸缩振动峰被N—H伸缩振动的宽峰所屏蔽; $1\,550\text{ cm}^{-1}$ 处为N—H弯曲振动峰<sup>[8]</sup>;虚线部分的小图谱峰位置为 $2\,983$ 和 $2\,945\text{ cm}^{-1}$ ,分别对应— $\text{CH}_3$ 和— $\text{CH}_2$ 伸缩振动峰。这些特征谱峰证实了STU对白炭黑表面有改性作用。

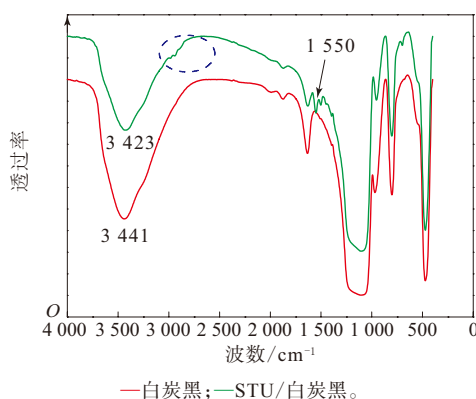


图1 白炭黑和STU/白炭黑的红外光谱

### 2.2 XPS分析

在白炭黑中,元素碳、硅和氧的质量分数分别为0.097 4,0.401 8和0.500 8;而在STU/白炭黑中,元素碳、硅、氧和氮的质量分数分别为0.335 1,0.258 3,0.373 9和0.024 7。可以看出,由于STU中的硅氧烷在热压条件下与白炭黑表面的硅羟基发生了化学反应,STU/白炭黑中的碳元素质量分数急剧增大,相应地硅和氧元素的质量分数减小,同时氮元素的质量分数增大,这也证实了STU与白炭黑发生了化学反应。

为了研究STU在白炭黑表面的覆盖层厚度,可以利用下式估算白炭黑表面的STU覆盖层厚度。由于XPS的扫描探测深度约为10 nm,白炭黑表面偶联剂层的厚度可以用硅元素下降的质量分数来估算。

$$w_1(10-n)/10+w_2n/10=w_3$$

式中,  $w_1$ ,  $w_2$  和  $w_3$  分别为未改性白炭黑中硅元素质量分数、偶联剂中硅元素质量分数和改性白炭黑中硅元素质量分数;  $n$  为白炭黑表面偶联剂层的厚度 (nm)。

由于STU在热压条件下分解成硅烷偶联剂KH-550和异硫氰酸苯酯, 而异硫氰酸苯酯能被苯抽提出来<sup>[9]</sup>, 因此偶联剂中的硅元素质量分数可以用KH-550中的硅元素质量分数来计算(质量分数为0.126 7)。根据XPS测试结果, 计算出白炭黑表面偶联剂层的厚度约为5.22 nm, 一般单层偶联剂的厚度约为1 nm, 这说明在热压条件下, 白炭黑表面覆盖了5~6层偶联剂。

### 2.3 加工性能

由于填料与橡胶基体表面性质相差较大, 共混条件下填料粒子倾向于形成二次聚集体, 导致复合材料的综合性能下降。这种聚集体容易在橡胶中形成填料网状结构, 当应变幅度达到1%时, 填料网络结构被全部破坏, 可以通过橡胶加工分析仪来评价填料在橡胶基体中的分散状态。图2所示为含不同用量白炭黑的STU/白炭黑/NR混炼胶的弹性模量( $G'$ )与应变( $\varepsilon$ )的关系曲线。

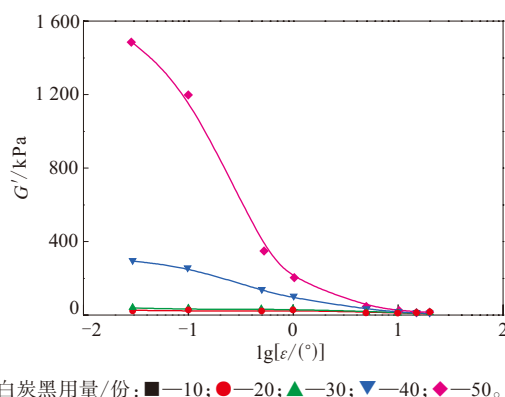


图2 含不同用量白炭黑的STU/白炭黑/NR混炼胶的  $G'$ -lg  $\varepsilon$  曲线

从图2可以看出: 当白炭黑用量不超过30份时, 随着应变的增大, STU/白炭黑/NR混炼胶的  $G'$  基本保持不变, 说明混炼胶并没有表现出明显的Payne效应; 当白炭黑用量达到40份时, 随着应变的增大, 混炼胶的  $G'$  呈下降趋势, 这种下降趋势在白炭黑用量为50份时更加明显, 说明混炼胶的Payne效应显著。分析认为, STU的硅氧烷官能团与白炭黑表面的硅羟基发生反应, 硅烷分子覆盖

在白炭黑表面, 抑制了白炭黑粒子之间的氢键作用和填料网络的形成, 以致在白炭黑用量不超过30份时没有表现出明显的Payne效应。当白炭黑用量超过30份时, 一定量的STU对填料的改性作用有限, 多余未改性填料粒子之间由于氢键作用形成较为完善的填料网络, 混炼胶的  $G'$  急剧增大, 并且随着应变的增大出现了明显的Payne效应, 因此在STU/白炭黑/NR混炼胶中白炭黑的最佳用量为30份, 超过该用量则混炼胶容易形成填料网络, 不利于加工流动性能。

图3所示为含不同用量白炭黑的TU/白炭黑/NR混炼胶的  $G'$ -lg  $\varepsilon$  曲线。

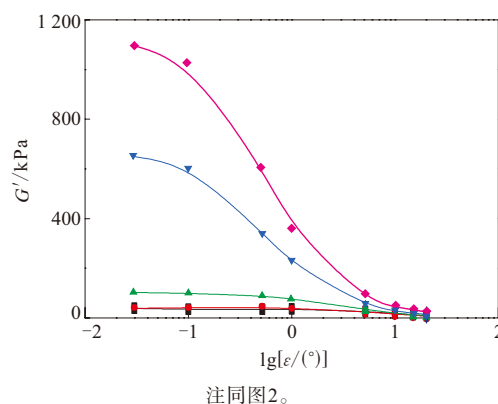


图3 含不同用量白炭黑的TU/白炭黑/NR混炼胶的  $G'$ -lg  $\varepsilon$  曲线

从图3可以看出: 当白炭黑用量不超过20份时, TU/白炭黑/NR混炼胶的  $G'$  基本不变; 当白炭黑用量为30份时, 混炼胶的  $G'$  随应变的增大而呈下降趋势, 表现出Payne效应; 当白炭黑用量增大到40和50份时, 混炼胶的Payne效应更加明显。这说明在TU/白炭黑/NR混炼胶中, 由于没有硅烷偶联剂的表面改性作用, 30份白炭黑能够在混炼胶中形成一定的填料网络结构; 当白炭黑用量超过30份时, 混炼胶的填料网络更加完善,  $G'$  明显增大, 表明在TU/白炭黑/NR混炼胶中白炭黑的适宜用量为20份, 超过20份则容易形成填料网络结构。

### 2.4 硫化特性

为了研究STU原位改性白炭黑对白炭黑阻碍橡胶硫化交联作用的抑制作用, 测试了含不同用量白炭黑的TU/白炭黑/NR和STU/白炭黑/NR胶料的硫化特性和相对交联密度( $V_c$ ), 测试结果分别

如表1和2所示,其中 $V_e$ 按照参考文献<sup>[10]</sup>计算而得。

表1 TU/白炭黑/NR胶料的硫化特性和 $V_e$

| 项 目                | 白炭黑用量/份 |       |       |       |       |       |
|--------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 0       | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| $M_L$ /(dN·m)      | 0.08    | 0.28  | 0.39  | 1.16  | 2.79  | 4.08  |
| $M_H$ /(dN·m)      | 13.71   | 15.15 | 17.30 | 22.60 | 28.37 | 31.07 |
| $\Delta M$ /(dN·m) | 13.63   | 14.87 | 16.91 | 21.44 | 25.58 | 26.99 |
| $t_{s1}$ /min      | 1.68    | 5.30  | 8.68  | 8.90  | 8.98  | 9.03  |
| $t_{90}$ /min      | 6.77    | 11.10 | 16.13 | 17.78 | 18.27 | 28.27 |
| $V_e \times 10^4$  | 1.205   | 1.114 | 1.018 | 0.861 | 0.715 | 0.515 |

表2 STU/白炭黑/NR胶料的硫化特性和 $V_e$

| 项 目                | 白炭黑用量/份 |       |       |       |       |       |
|--------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 0       | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| $M_L$ /(dN·m)      | 0.05    | 0.10  | 0.10  | 0.30  | 1.75  | 5.21  |
| $M_H$ /(dN·m)      | 13.20   | 14.43 | 14.97 | 18.97 | 26.27 | 32.66 |
| $\Delta M$ /(dN·m) | 13.15   | 14.33 | 14.87 | 18.67 | 24.52 | 27.45 |
| $t_{s1}$ /min      | 3.10    | 4.75  | 5.63  | 6.97  | 8.27  | 9.53  |
| $t_{90}$ /min      | 8.15    | 9.81  | 10.97 | 13.52 | 18.85 | 26.53 |
| $V_e \times 10^4$  | 1.229   | 1.218 | 1.054 | 0.977 | 0.851 | 0.598 |

从表1可以看出,随着白炭黑用量的增大,TU/白炭黑/NR胶料的 $t_{s1}$ 和 $t_{90}$ 明显延长,表明白炭黑对混炼胶的硫化交联具有强烈的阻碍作用,且随着白炭黑用量的增大而更加明显。同时,硫化胶的交联密度随白炭黑用量的增大而下降,这也进一步证实了白炭黑对NR的硫化交联具有阻碍作用。

从表2可以看出:随着白炭黑用量的增大,STU/白炭黑/NR胶料的 $t_{s1}$ 延长;当白炭黑用量不超过30份时,胶料的 $t_{90}$ 缓慢延长,白炭黑用量继续增大后 $t_{90}$ 的延长速度加快,验证了RPA试验结果,即在STU/白炭黑/NR体系中白炭黑的最佳用量为30份,超过该用量后对混炼胶的硫化交联阻碍作用变大,这也可以从硫化胶的交联密度随白炭黑用量的变化趋势中得到证实。

对比表1和2可以看出,STU对白炭黑的表面改性作用对混炼胶硫化特性的影响主要包括以下方面:(1)抑制白炭黑对混炼胶 $t_{90}$ 的延缓作用。白炭黑严重阻碍了TU/白炭黑/NR体系的硫化交联作用,且随着白炭黑用量的增大,这种抑制作用更加明显。相比之下,STU/白炭黑/NR胶料的 $t_{90}$ 延长速度比TU/白炭黑/NR胶料要缓慢。(2)有效抑制硫化胶交联密度的降低。白炭黑的加入能够降低白炭黑/NR硫化胶的交联密度,但TU/白炭黑/

NR硫化胶的交联密度降幅明显大于STU/白炭黑/NR硫化胶,说明STU原位改性白炭黑能够有效抑制白炭黑表面对硫化助剂的吸附作用,降低白炭黑对硫化交联的阻碍作用。(3)混炼胶转矩的变化。混炼胶的 $\Delta M$ ( $M_H$ 与 $M_L$ 之差)不仅与橡胶基体材料、填料结构性和填料的聚集态有关,还与硫化胶的交联密度有关<sup>[11]</sup>。本试验中的橡胶基体和填料都是相同的,因此 $M_L$ 只与填料的聚集态有关。TU/白炭黑/NR胶料的 $M_L$ 即使在白炭黑用量小于30份时也急剧增大,而STU/白炭黑/NR胶料的 $M_L$ 变化则很小,说明STU原位改性白炭黑抑制了白炭黑在混炼胶中形成填料网络,这也可以从STU/白炭黑/NR胶料的 $\Delta M$ 数据中得到进一步证实。

### 3 结论

(1)<sup>1</sup>H-NMR证实了STU结构中含有硫脲官能团和硅氧烷官能团。

(2)XPS分析表明,STU在热压条件下能够原位改性白炭黑,在白炭黑表面覆盖了5~6层偶联剂。

(3)RPA分析表明,STU能够有效抑制白炭黑在橡胶基体中形成填料网络结构,改善了混炼胶的加工性能。

(4)STU原位改性有效抑制了白炭黑对混炼胶硫化交联和交联密度的阻碍作用,证实STU是一种多功能橡胶助剂,不仅具有低温、快速促进硫化的作用,还具有表面改性、提高填料分散性和改善混炼胶加工性能的作用。

### 参考文献:

- [1] Yang S Y, Liu L, Jia Z X, et al. Study on the Curing Properties of SBR/La-GDTC/SiO<sub>2</sub> Composites[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(5): 444-453.
- [2] Yang S Y, Liu L, Jia Z X, et al. Structure and Mechanical Properties of Rare-Earth Complex La-GDTC Modified Silica/SBR Composites[J]. Polymer, 2011, 52(12): 2701-2710.
- [3] Susamma A P, Claramma N M, Nair A B, et al. New Binary Systems Containing TMTD-Amidino Phenyl Thiourea and CBS-Amidinophenyl Thiourea for the Vulcanization and Rheological Behavior of Natural Rubber Latex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(4): 2310-2316.
- [4] Aprem A S, Joseph K, Laxminarayanan R, et al. Physical, Mechanical, and Viscoelastic Properties of Natural Rubber

- Vulcanizates Cured with New Binary Accelerator System[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(14): 2193–2203.
- [5] Susamma A P, Mini V T E, Kuriakose A P. Studies on Novel Binary Accelerator System in Sulfur Vulcanization of Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(1): 1–8.
- [6] Aprem A S, Joseph K, Mathew T, et al. Studies on Accelerated Sulphur Vulcanization of Natural Rubber Using 1-Phenyl-2, 4-Dithiobiuret/Tertiary Butyl Benzothiazole Sulphenamide[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(7): 1451–1460.
- [7] 曾幸荣, 吴振耀, 刘岚, 等. 高分子近代测试分析技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2007: 55–56.
- [8] Lin O H, Akil H M, Ishak Z A. Surface-Activated Nanosilica Treated With Silane Coupling Agents/Polypropylene Composites: Mechanical, Morphological, and Thermal Studies[J]. Polymer Composites, 2011, 32(10): 1568–1583.
- [9] Yang S Y, Liu L, Jia Z X, et al. Study on the Structure-Properties Relationship of NR/SiO<sub>2</sub> Composites Modified by a Novel Multi-Functional Rubber Agent[J]. Express Polymer Letters, 2014, 8(6): 425–435.
- [10] Yang S Y, Liu L, Jia Z X, et al. Study on the Influence of Lanthanide Glutamic Dithiocarbamate on the Interfacial Reinforcement of SBR/SiO<sub>2</sub> Composites by Swelling Equilibrium Test[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011, 52(7): 709–719.
- [11] Ansarifard A, Wang L, Ellis R J, et al. The Reinforcement and Crosslinking of Styrene Butadiene Rubber with Silanized Precipitated Silica Nanofiller[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2006, 79(1): 39–54.

收稿日期: 2015-08-08

## Preparation of a Multi-functional Rubber Aids STU and Its Effect on Curing Behavior of Silica/NR Compound

YANG Shuyan<sup>1</sup>, LIU Lan<sup>2</sup>, JIA Zhixin<sup>2</sup>, LUO Yuanfang<sup>2</sup>, JIA Demin<sup>2</sup>

(1. Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China; 2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** A new multi-functional rubber aids, N-phenyl-N'-( $\gamma$ -triethoxysilane)-propyl thiourea (STU), was prepared and its effects on the processability and curing behavior of silica/NR compound were investigated. The results showed that, with thiourea and siloxane functional groups, STU could in-situ modify silica surface in hot pressing conditions, effectively inhibit the formation of silica network in rubber matrix, and improve the processability of the compound. As the addition level of silica increased, the scorch time and optimum cure time of STU/silica/NR compound were extended, but the crosslink density was decreased. The optimum addition level of silica was 30 phr.

**Key words:** multi-functional rubber aids; NR; silica; surface modification; processability; curing behavior

### 一种高模量沥青混合料添加剂及其制备方法

中图分类号: TE626.8<sup>+</sup>6; TQ333.1 文献标志码: D

由上海市政工程设计研究总院(集团)有限公司申请的专利(公开号 CN 103773006A, 公开日期 2014-05-07)“一种高模量沥青混合料添加剂及其制备方法”, 涉及的高模量沥青混合料添加剂配方为: 改性主剂(废旧聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的一种或几种的混合物) 100, 丁苯橡胶 10~30、聚乙烯石蜡 15~40, 填料 40~80, 抗老化剂 2~6, 增塑剂 5~20。其制

备方法为: 将改性主剂、丁苯橡胶、聚乙烯石蜡在 160~190 °C 下混合均匀; 再加入填料、抗老化剂和增塑剂等, 在一定转速下搅拌、混合均匀, 经螺杆挤出机挤出, 常温下冷却, 切割成粒。该沥青混合料添加剂主要应用于高等级公路、重交通道路等的新建、改建及养护等路面工程, 可以提高沥青混合料的动稳度、静态模量、动态模量和抗剪切性能, 从而显著减少沥青路面的车辙和推移等问题; 同时可以改善高模量沥青混合料的低温抗裂性能。

(本刊编辑部 赵 敏)