http://pmse.scu.edu.cn

逆硫化物改性白炭黑填充橡胶复合材料

石佳玉[1,2], 康海澜[1,2], 杨 凤[1,2], 方庆红[1,2], 李 龙[1,2], 张晓冬[3]

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 3. 沈阳化工大学 理学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:文中将化学改性引入硅氧基的腰果酚作为乙烯基单体,利用改性腰果酚侧链上的双键与硫磺反应,制备了逆硫化物,即硫磺/腰果酚/异氰酸丙基三乙氧基硅烷聚合物(S_8/Cardanol/IPTS copolymers, SCIP),将其作为硫化剂和界面改性剂用于改性白炭黑填充的天然橡胶。通过门尼黏度仪、橡胶加工分析仪、动态力学热分析仪和扫描电镜等方法研究了 SCIP 对橡胶复合材料的影响。结果表明,SCIP 可完全代替硫磺作为硫化剂,硫化过程中无硫化返原现象出现;SCIP 改性白炭黑填充橡胶复合材料,随着复合材料中 SCIP 份数的增加,白炭黑团聚现象得到明显改善,混炼胶的佩恩效应明显降低;硫化胶的拉伸强度达到 23 MPa,断裂伸长率达到 878%,门尼黏度降低至 89;硫化胶停放 30 d 后,抗硫磺迁移性能较好,SCIP 以化学结合的方式抑制了硫元素的迁移;0 ℃的损耗因子最高可达 0.17,复合材料具备优异的抗湿滑性能。

关键词:逆硫化物;白炭黑;界面改性;天然橡胶

中图分类号:TB332 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0081-10

随着全球环保意识不断提高,绿色轮胎应运而生并高速发展,其在节能环保、减振降噪、延长寿命等方面的优势日益凸显。白炭黑成本低廉且绿色环保,将其引入绿色轮胎配方中,不仅能降低轮胎的滚动阻力,减少二氧化碳排放,还能提升其抗湿滑性能,增强轮胎在湿地上的抓地力。白炭黑赋予橡胶优异性能的同时,也带来了分散性和相容性的挑战。白炭黑表面分布有大量硅羟基,使其易形成氢键发生团聚,影响其在橡胶复合材料中的分散。同时,白炭黑的极性使其与非极性橡胶(如天然橡胶或合成橡胶)之间的相容性较差,易在混炼过程中形成凝胶,使胶料硬化。为确保白炭黑能够均匀分散在橡胶基体中,不得不延长混炼时间,导致橡胶制品出现老化、焦烧等问题。为解决以上问题,表面改性剂、二氧化硅表面接枝、橡胶官能团化等多种方法被提出[1~3],其中应用最广泛的是硅烷偶联剂表面改性白炭黑,如含硫硅烷偶联剂双(3-三乙氧基硅基丙基)四硫醚(Si69),利用烷氧基与白炭黑表面羟基形成化学键合,含硫基团通过参与橡胶的交联反应,与橡胶分子链之间发生化学交联,有效增强白炭黑与橡胶基体之间的界面相互作用。

逆硫化在 2013 年由 Pyun 首次提出[4],将硫磺在开环温度(159 ℃)以上与乙烯基单体共聚合,能制备稳定的逆硫化物。逆硫化物的化学结构以 S—S 键为主, S—S 键具有较低的解离能(115 kJ/mol),可受热裂解形成新的硫自由基,在很多领域展现出独特性能,如锂硫电池、红外热成像、重金属吸附、抗菌材料、自修复材料和交联剂等[5~9]。目前已

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0019
收稿日期: 2025-01-03
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52341301); 辽宁省教育厅自然科学基金面上项目(JYTMS20231498); 辽宁省教育厅重点攻关项目(LJKZZ20220055)
通讯联系人: 李龙, 主要从事橡胶复合材料研究, E-mail: lilong@syuct.edu.cn;
张晓冬, 主要从事统计学、材料界面改性研究, E-mail: zhangxiaodong@syuct.edu.cn

有研究对逆硫化物进行结构设计,将其作为橡胶复合材料的交联剂和界面改性剂[10]。Wang 等[11]将硫和苯乙烯进行逆硫化反应,利用逆硫化物改性炭黑填充橡胶复合材料,逆硫化物中的硫自由基与炭黑表面接枝,改善了炭黑的分散性。Guo 等[12]采用硫、苯乙烯和乙烯基三乙氧基硅烷制备了多功能逆硫化物,将其应用于白炭黑改性橡胶复合材料中,发现逆硫化物中多硫链段参与橡胶硫化,硅氧烷基与白炭黑表面硅羟基发生硅烷化反应,抑制了白炭黑的团聚,增强了界面相互作用。逆硫化物也可用于硫化聚酯弹性体[13],这一发现突破了聚酯弹性体多用过氧化物硫化的限制,为其提供了新的硫化途径。

目前逆硫化物所用单体均存在毒性大、刺激性强和环境污染等问题。本文选用生物基单体腰果酚,通过化学改性制备了含有硅氧烷基的中间体,即腰果酚/异氰酸丙基三乙氧基硅烷化合物(Cardanol/IPTS copolymers)(CIP),将 CIP 与硫磺通过逆硫化反应制备了烷氧基-功能化逆硫化物(SCIP),SCIP 采用无溶剂逆硫化反应,避免了硫化氢等有害气体的生成。在白炭黑/天然橡胶体系中,SCIP 可完全替代硫磺作为硫化剂,多硫链段可通过动态共价键实现橡胶交联,同时硅氧烷基团可与白炭黑表面羟基形成强界面作用,双功能协同效应促进填料分散。通过对逆硫化物分子结构的精准调控,实现了其在橡胶复合材料中的多功能应用,突破了传统工艺中多重助剂复配带来的相容性限制,为绿色橡胶制品开发提供了新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫磺(S_8)、腰果酚(Cardanol,分析纯)、异氰酸丙基三乙氧基硅烷(IPTS,分析纯)、双-(γ-三乙氧基硅基丙基)四硫化物(Si69,分析纯):上海麦克林有限公司;天然橡胶(NR):云南海胶达维天然橡胶有限公司;氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、促进剂 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、沉淀法白炭黑(Silica):蔚林新材料科技股份有限公司。

炼胶机:Φ160,XK-160 型,青岛环球机械股份有限公司;硫化仪:GT-M2000-A 型,高铁科技股份有限公司;门尼黏度仪:MV-3000AU 型,高铁科技股份有限公司;平板硫化仪:SS-8160A50-S 型,松恕检测仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Nicolet Is20 型,美国 Nicolet 公司;核磁共振分析仪(500 MHz):AC-80 型,瑞士 Bruker 公司;差示扫描量热仪(DSC):Perkin-Elmer-7 型,美国 TA 公司;动态热机械分析仪:DMA850 型,美国 TA 公司;热重分析仪:Rigaku TG-DTA8122 型,日本 Rigaku 公司;万能试验机:Instron3365 型,美国英斯特朗公司;扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LV 型,日本 JEOL 公司;RPA 橡胶加工分析仪:Premier 型,美国 Alpha 公司;邵尔橡胶硬度计:LX-A 型,上海六菱仪器厂。

1.2 实验过程

1.2.1 中间体 CIP 的制备:氮气保护下,将腰果酚(12 mmol,3.63 g)和异氰酸丙基三乙氧基硅烷(10 mmol,2.47 g)依次加到 100 mL 三口瓶中,150 ℃搅拌,通过红外光谱监测实时反应程度,反应 4 h IPTS 在 2269 cm^{-1} 处的 C═N 吸收峰消失,结束反应并降温至室温,产物呈淡黄色液态,密封保存。

1.2.2 逆硫化物的制备:将硫磺(10 mmol,2.56 g)放在 100 mL 三口烧瓶中,加热至 150 ℃,硫磺从黄色粉末状到黄色液态后搅拌,用恒压漏斗滴入 CIP(12 mmol,6.57 g),反应 1.5 h。产物形态为黏稠黑色液体,命名逆硫化物为 SCIP。

1.2.3 橡胶复合材料的制备:将天然橡胶(100 phr)在炼胶机上塑炼 3~5 min 后,依次加入 ZnO、SA、CZ、白炭黑和硫化剂(SCIP 或 S)制得混炼胶,将混炼胶在室温停放 12 h,使用硫化曲线测试仪测得正硫化时间(t_{90}),使用平板硫化仪在 143 ℃,10 MPa 条件下硫化得到厚度为 2 mm 的硫化胶片,在室温停放 24 h 后进行相关测试。在本文中主要涉及以下 4 类配方:NR/SCIP-x,NR/Silica/SCIP-x,NR/Silica/S-2,NR/Silica/S-y/Si69-3,x 表示加入 x phr SCIP,相关配方如 Tab.1 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 逆硫化物 SCIP 的分析

(1)红外光谱分析:将样品涂于溴化钾片上,放入红外光谱仪进行分析。测试范围为 400~4000 cm^{-1}。

(2)差示扫描量热分析:在 N_2 保护下以 10 ℃/min 从 25 ℃升高至 270 ℃。

(3)核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)分析:将样品溶解

Tab. 1　Formulations for the composites[a]

	Silica/phr	SCIP/phr	S/phr	Si69/phr
NR/SCIP-x		1/3/5/7		
NR/Silica/SCIP-x	30	5/7/10		
NR/Silica/S-2	30		2	
NR/Silica/S-2/Si69-3	30		2	3

[a] other additives as follows:ZnO, 5 phr; SA, 1 phr; CZ, 1.5 phr

在氘代丙酮中,标准物为四甲基硅烷,对化合物分子结构进行分析。

(4)热重(TGA)分析:在空气气氛下以 10 ℃/min 从 25 ℃升高至 600 ℃。

1.3.2　SCIP 改性橡胶复合材料的表征

(1)硫化特性:设置硫化温度为 143 ℃,待曲线完整(即包含诱导期、热硫化期、正硫化期和过硫化期)后停止测试。

(2)形貌分析:观察橡胶复合材料停放 30 天前后表面硫元素变化,观察白炭黑填充橡胶复合材料断面填料分散情况。

(3)拉伸性能测试:按国标 GB/T 528—2009 进行单轴拉伸测试。拉伸速率为 500 mm/min。

(4)橡胶加工性能(RPA)分析:在 60 ℃,10 Hz 频率下应变从 1% 增加到 140%,测定复合材料的动态流变行为。

(5)动态力学热分析(DMA):试样尺寸为 3 mm×30 mm×2 mm,在 1 Hz 频率和 0.5% 动态应变下,以 3 ℃/min 的升温速率将样品从-80 ℃升温至 100 ℃。

(6)门尼黏度测试:按国标 GB/T1232.1—2016,使用大转子在(100.0±0.5) ℃测试 4 min。

(7)交联密度测试:通过平衡溶胀实验计算交联密度。将样品以初始质量(m_0)称量,然后在甲苯中浸泡 72 h,每 24 h 更换一次新的溶剂。溶胀平衡后,用滤纸迅速擦拭样品表面的溶剂,立即称量溶胀后的样品质量(m_1)。最后,在 40 ℃的真空中干燥至恒量(m_2)。交联密度的计算公式如式(1)所示

$$V_E=-\frac{\ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2}{V_s\left(V_r^{1/3}-\frac{V_r}{2}\right)} \tag{1}$$

式中:χ——Flory-Huggins 聚合物理论中溶剂相互作用参数,NR 与甲苯为 0.446;V_s——溶剂的摩尔体积,甲苯为 106.5 cm^3/mol;V_r——膨胀橡胶的体积分数,计算公式为式(2)

$$V_r=\frac{\frac{m_2}{\rho_r}}{\frac{m_2}{\rho_r}+\frac{m_1-m_2}{\rho_s}} \tag{2}$$

式中:ρ_r 和 ρ_s——分别为 NR 和甲苯的密度。

2　结果与讨论

2.1　SCIP 结构分析

中间产物 CIP 的 ^{1}H-NMR 信号峰表明,第 1 步反应仅涉及酚羟基(—OH)与异氰酸根(N═C═O)的反应,其他基团未参与反应。从 Fig.1(a)中可以观察到,腰果酚长链侧基上的 C═C 和 C—H 质子分别在 δ5.0~5.9(1~4)和 δ2.0~2.9(5,6)处显示出信号峰,δ0.3(11),δ0.8~0.9(10)和 δ3.2~4.1(9,12)处信号峰来自 IPTS 上 C—H 中的质子。在 δ6.6(8)处出现了新的 N—H 信号峰,这是由于反应过程中 —OH 与 N═C═O 发生反应生成了 N—H 键,进一步证实了 CIP 的成功制备。与 Fig.1(a)相比,Fig.1(b)为 CIP 与硫磺反应前后的基团变化。在逆硫化反应中,硫磺与 CIP 的双键发生反应,理论上会导致 δ5.0~5.9(1~4)处 C═C 的信号峰完全消失。然而,由于腰果酚天然结构的多样性,长链侧基上双键位置存在差异,不同双键位置的质子信号可能会重叠,导致难以精确定位。在 SCIP 的 ^{1}H-NMR 谱图中,δ5.3~5.5(a, b)处仍然保留了部分 C═C 的信号峰,这可能是由于长链侧基上的 C═C 与硫磺反应时发生了双键转移或反应不完全的情况。Fig.1(b)中的分子结构仅展示了长链侧基

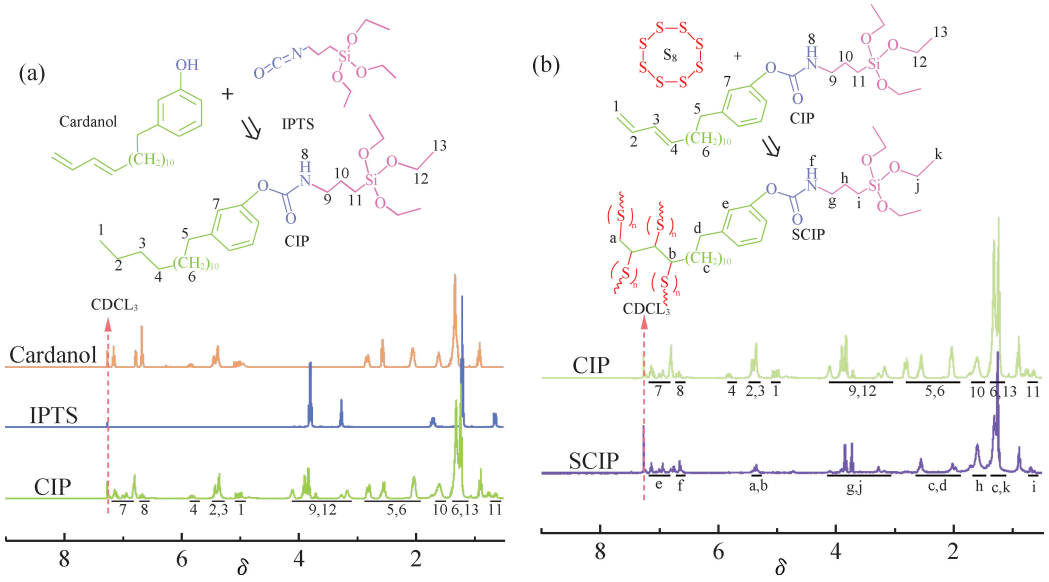


Fig. 1 ^{1}H-NMR spectrograms of (a) cardanol, IPTS, CIP and (b) CIP, SCIP

的 1 种可能反应形式。

Fig.2(a)分别为 IPTS,Cardanol,CIP 和 SCIP 的 FT-IR 谱图,CIP 在 2699 cm^{-1} 处属于 IPTS C═N 的吸收峰消失,1717 cm^{-1} 处出现了新的 C═O 弯曲振动峰,在 3385 cm^{-1} 处 —NH 和 —OH 的吸收峰重叠,3003 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处吸收峰是 CIP 长链侧基上不同位置的 C═C 弯曲振动峰。在逆硫化反应中,以不参与反应的 C═O 峰为参考,对 SCIP 和 CIP 的数据进行归一化处理,SCIP 在 C═C 处峰面积减小,硫磺与 C═C 发生逆硫化反应,其他基团不参与反应。在 Fig.2(b)的 DSC 谱图中,单质硫在 109.4 ℃和 121.7 ℃出现吸热峰,分别为菱形硫(α-硫)和单斜硫(β-硫)的熔融峰,SCIP 没有出现单质硫的特征峰,证明硫磺反应完全。在 Fig.2(c)的 TGA 曲线中,SCIP 的起始分解温度为 180 ℃,在天然橡胶硫化温度下(143 ℃),SCIP 结构完整无失重。

2.2 NR/SCIP-x 与 NR/Silica/SCIP-x 的硫化特性分析

从 Fig.3(a)硫化曲线中可以看出,随着 SCIP 份数增加,复合材料中多硫链段数量增加,扭矩差(M_H-M_L)从 4.5 dN·m 增加到 5.9 dN·m,复合材料交联程度增加。正硫化时间从 1895 s 缩短至 1098 s,且硫化曲线中无过硫化期出现,避免了硫化返原现象。将白炭黑作为填料引入橡胶复合材料中,并命名为 NR/Silica/SCIP-x,硫化曲线如 Fig.3(b)所示。不同于 NR/SCIP-x 诱导期出现下降的趋势,NR/Silica/SCIP-x 的硫化曲线持续上升。一方面,白炭黑在硫化诱导期因受热产生明显的絮凝效应,使转矩没有出现先下降后上升的现象;另一方面,SCIP 使硅氧烷基与白炭黑表面羟基化学键合,改善了填料聚集,

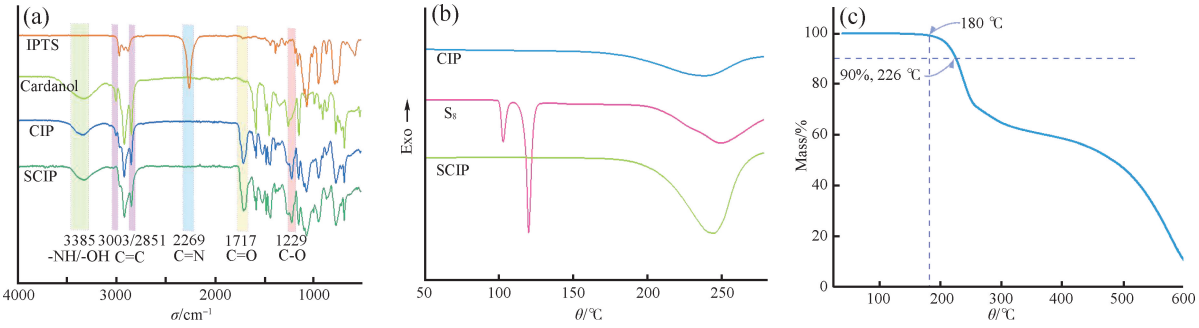


Fig. 2 (a) FT-IR spectra of IPTS, cardanol, CIP and SCIP; (b) DSC curves of CIP, S_8 and SCIP; (c) TGA curves of SCIP

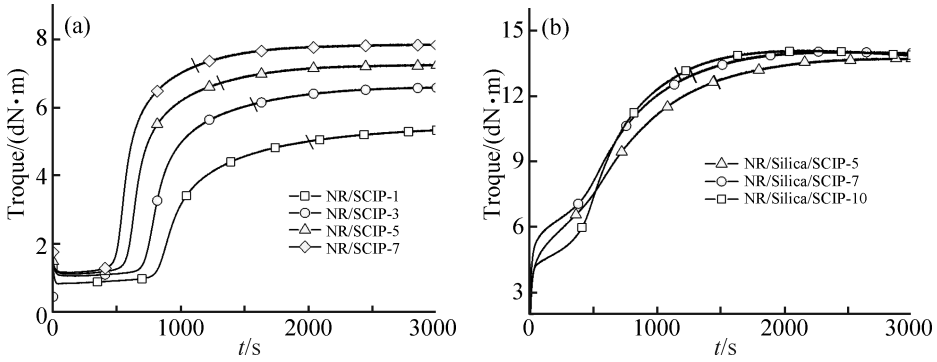


Fig. 3　Vulcanization curves of rubber composites (a) without the action of fillers and (b) with silica as filler

从而加速了硫化过程。在硫化温度下,SCIP 中的多硫链段发生断裂重组,复合材料中的硫元素以 —S— ,—S_2— ,—S_3— ,—S_4— 和 —S_x— 等多种形式存在[14],逆硫化物以动态稳定交联键的形式存在,可避免出现因交联键重排或链段热裂解造成的硫化返原现象。

2.3　NR/SCIP 的抗硫磺迁移特性分析

硫磺在橡胶中的溶解程度决定其存在形式,当用量高于饱和溶解度时,硫磺在高温状态下处于不稳定状态,温度降低,硫磺恢复到稳定的 S_8 环状结构,并向橡胶表面迁移,形成喷霜。在复合材料中,硫含量保持一致且其他配方不变的条件下,使用 2 phr 硫磺作为硫化剂制备对照组(NR/S-2),将硫化后的胶料与 NR/SCIP-7 在同一环境中停放 30 天,通过 EDS 能谱分析其表面硫元素的变化情况。在 Fig.4 中,红色表示橡胶主链上的碳元素,黄色表示复合材料表面的硫元素。由 Fig.4(a)和 Fig.4(b)对比可知,NR/S-2 复合材料停放前后表面硫元素含量变化较大,硫元素占比从 1.86% 增加至 69.91%,未参与交联反应的硫单质因温度变化析出,并向复合材料表面扩散,导致停放后的胶料表面硫含量骤增。由 Fig.4(c)和 Fig.4(d)对比可知,NR/SCIP-7 复合材料表面的硫元素含量从 1.02% 变为 1.77%,变化量较小,且 NR/SCIP-7 在停放前后无明显硫单质覆盖情况。SCIP 作为硫化剂,在硫化温度下,多硫链段断裂生成硫自由基参与橡胶交联,过程中无 S_8 形式的硫磺参与反应,当温度恢复至室温,硫元素以化学键稳定结合在橡胶交联网络结构中,避免了单质硫析

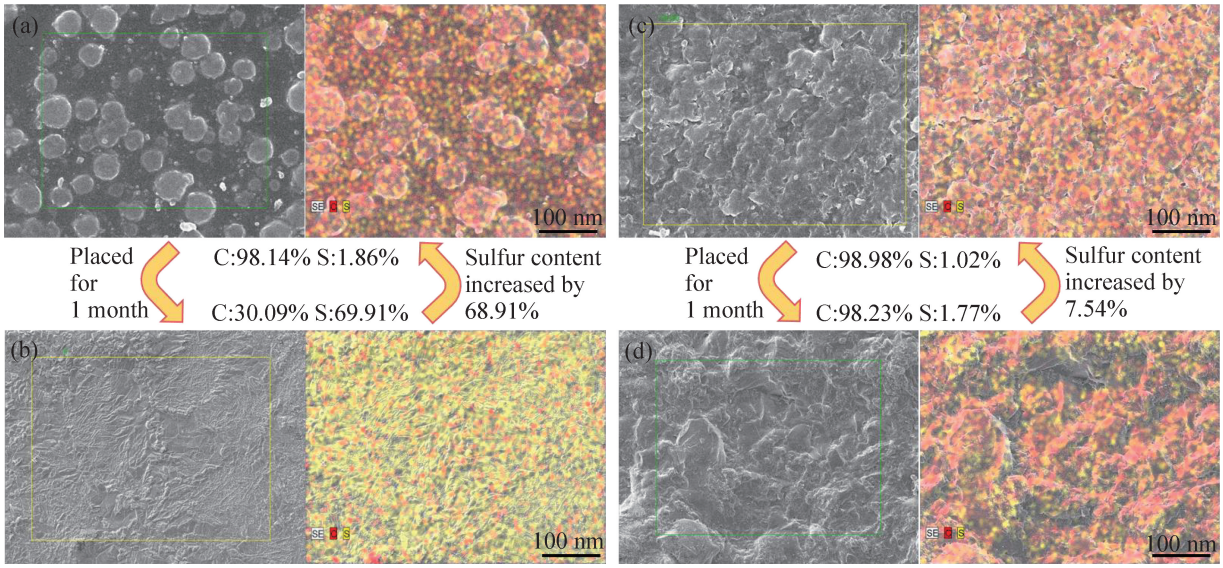


Fig. 4　Sulfur content of rubber composites before and after being placed for 1 month: (a) NR/S-original; (b) NR/S-after 1 month; (c) NR/SCIP original; (d) NR/SCIP after 1 month

出影响复合材料制品性能。

2.4 SCIP 改性白炭黑填充橡胶复合材料

SCIP 在硫化历程中起到硫化剂和界面改性剂的双重作用,并在橡胶与填料之间构建“桥梁”,有助于填料在橡胶中的分散,提高橡胶制品性能。根据 Tab.1 制备含 SCIP 份数分别为 7 和 10 的橡胶复合材料,以及对照组 NR/Silica/S-2 和 NR/Silica/S-2/Si69-3,其中 NR/Silica/SCIP-7 中硫含量与 NR/Silica/S-2 一致,NR/Silica/SCIP-10 中硅氧基含量与 NR/Silica/S-2/Si69-3 一致,其余填料保持不变,利用扫描电镜观察复合材料断面填料分散情况。如 Fig.5 所示,在未修饰的 NR/Silica/S-2 中,白炭黑出现大量团聚,这是由于白炭黑比表面积较大,在混炼过程中趋向于二次聚集,且白炭黑的表面能(50 N·m/m^2)与橡胶基体(20 N·m/m^2)相差较大,导致其分散性较差。引入硅烷偶联剂的 NR/Silica/S-2/Si69-3,白炭黑团聚现象得到改善。NR/Silica/SCIP-7 和 NR/Silica/SCIP-10 断面白炭黑团聚现象得到明显改善,由白炭黑颗粒间的范德华力、库仑力等造成的软团聚体被分解[15],白炭黑没有出现二次聚集,均匀地分散在橡胶复合材料中。

2.5 复合材料的佩恩效应分析

佩恩效应(Payne)是由混炼胶微观结构的变化引起的,体现了填料表面与橡胶基体之间的相互作用,如范德华力,化学结合等,这些相互作用在低应变时(应变振幅 0.1% 附近)表现明显,并随应变的增大急剧下降,这是由于在高应变下出现了填料聚集和橡胶链重排等,使填料-填料网络被破坏。复合材料低应变下的模量(G'_{max})与高应变下的模量(G'_{min})的差值($\Delta G'$)可以表征 Payne 效应,低 Payne 效应表明填料在橡胶基体中的分散性良好。从 Fig.6(a)可以看出,NR/Silica/SCIP-5,NR/Silica/SCIP-7 和 NR/Silica/SCIP-10 的 $\Delta G'$ 明显低于 NR/Silica/S-2,且 NR/Silica/SCIP-10 的 $\Delta G'$ 低于 NR/Silica/S-2/Si69-3,SCIP 中含有活泼的硅氧基,与白炭黑表面的硅羟基发生化学交联,增强了白炭黑的分散性和稳定性,SCIP 可完全代替 Si69 实现界面改性的作用。

橡胶复合材料的滞后损耗主要来自填料与填料、填料与橡胶之间的内摩擦,能够有效地反映复合材料动态力学性能[16,17]。在 60 ℃下,对混炼胶进行测试,应变为 7% 时的损耗因子(tan δ)通常用于描述复合材料的滞后性[18]。从 Fig.6(b)可以看出,在应变 7% 处,NR/Silica/SCIP-5,NR/Silica/SCIP-7 和 NR/Silica/SCIP-10 的 tan δ 明显低于 NR/Silica/S-2,且 NR/Silica/SCIP-7 与 NR/Silica/S-2/Si69-3 的 tan δ 相同,滞后损耗的降低表明 SCIP 改善了橡胶与白

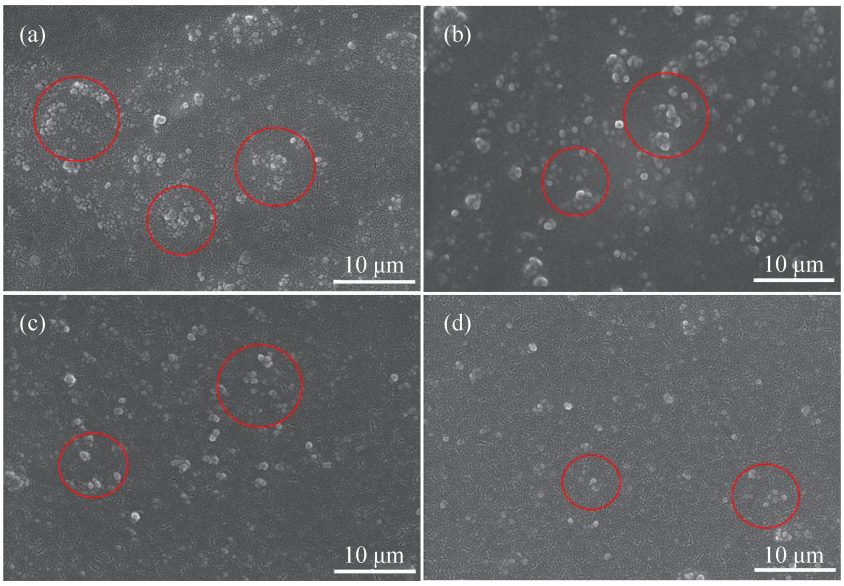


Fig. 5 Dispersion degree of silica in rubber composites of (a) NR/silica/S-2, (b) NR/silica/S-2/Si69-3, (c) NR/silica/SCIP-7 and (d) NR/silica/SCIP-10

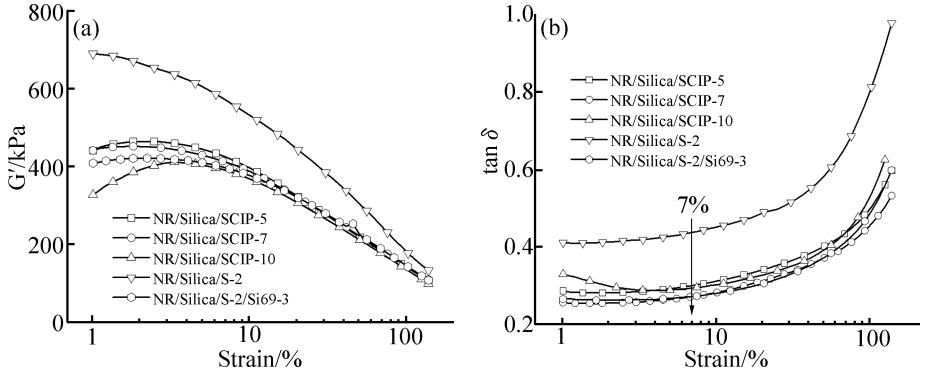


Fig. 6　(a) G' and (b) tanδ of rubber composites

炭黑的相容性,减少了基体与填料之间的摩擦,同时减轻了动态载荷下白炭黑的重新聚集,使白炭黑团聚引发的问题得以改善。

2.6　橡胶复合材料的静态力学性能分析

复合材料的拉伸曲线如 Fig.7 所示,力学性能测试结果见 Tab.2。没有单质硫作用的 NR/Silica/SCIP-x 橡胶复合材料,其拉伸强度和断裂伸长率随着 SCIP 份数的增加而增加,拉伸强度的增加一方面源于网络结构更加致密,另一方面在于断裂伸长率的积累。当 SCIP 份数低于 7 时,参与交联的多硫链段含量低于普通硫化体系的硫含量,导致交联不完全,没有形成完整的网络结构,硫化后胶料存在一定缺陷。根据 Tab.2,复合材料的交联密度随着 SCIP 份数的增加而增加,交联密度的增加导致橡胶分子间的交联点增多,从而使得橡胶网络更加紧密,硬度随之增加。但 SCIP 增加到 10 phr 时,起到明显的增塑作用,过量的 SCIP 增加了橡胶分子链的间距,减弱了分子链间的相互作用力,使得分子链更容易滑动和变形,从而降低了材料的硬度。由于起到增塑剂的作用,橡胶在拉伸时更容易发生断裂,所以 300%定伸逐渐减小。在 Fig.7(b)中,NR/Silica/S-2 力学性能远低于另外 2 组引入界面改性剂的复合材料,橡胶基体与白炭黑的界面相容性较差,且白炭黑形成的团聚体导致复合材料出现应力集中等缺陷,使力学性能下降明显。对比加入 Si69 改性的复合材料,NR/Silica/SCIP-10 的拉伸强度与之保持一致,断裂伸长率更高。

2.7　橡胶复合材料的动态力学性能

DMA 测试能在不同温度和频率下测量 tan δ 值,反映橡胶材料在使用过程中的性能变化[19]。在轮胎工业中,通常使用 0 ℃和 60 ℃的 tan δ 表征胎面胶的抗湿滑性能和滚动阻力性能。由 Fig.8 可知,随着 SCIP 份数增加,复合材料在 0 ℃的 tan δ 持续上升,且均高于 NR/Silica/S-2/Si69-3,其中,NR/Silica/SCIP-10 的 tan δ 值最高,可达 0.17,SCIP 改善了白炭黑表面极性,降低了因白炭黑团聚分子内摩擦引起的能量损耗,同时提高了复合材料的内聚力,使其在低温条件可以有效发生形变,并在寒冷环境

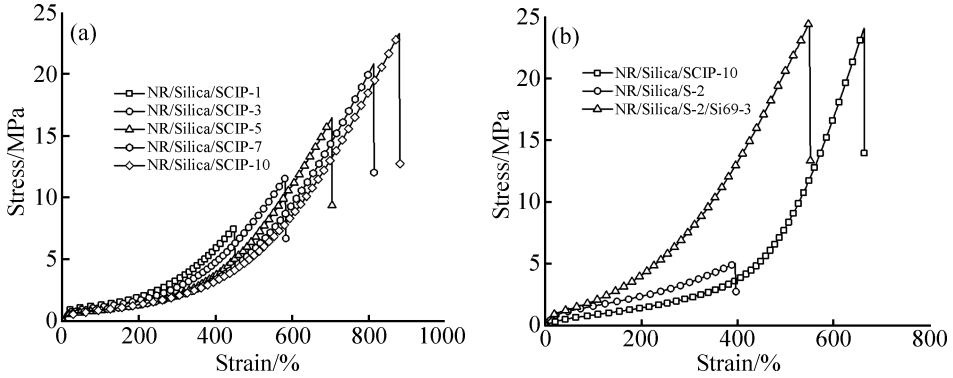


Fig. 7　Tensile strength curves of rubber composites (a) with different SCIP contents and (b) with different types of vulcanizing agents

Tab. 2 Test results of rubber composites

Sample	Modulus at 300%/MPa	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%	Hardness /HA	Crosslinking densities $\times10^5$/(mol·cm^{-3})	Mooney viscosity (ML (1+4))
(a)NR/Silica/SCIP-1	3.8±0.4	7.5±0.7	448±12	52.5	2.23	128.34
(a)NR/Silica/SCIP-3	2.7±0.2	11.5±0.8	580±17	56.5	4.91	124.52
(a)NR/Silica/SCIP-5	2.0±0.3	16.4±1.2	702±20	56.5	5.11	115.88
(a)NR/Silica/SCIP-7	2.0±0.1	20.8±1.1	811±11	57	6.46	103.76
(a)NR/Silica/SCIP-10	2.0±0.1	23.3±1.8	878±9	50	6.95	89.87
(b)NR/Silica/SCIP-10	2.2±0.2	24.0±1.6	663±10	52	7.06	88.64
(b)NR/Silica/S-2	3.4±1.1	4.9±0.8	396±2	54	4.63	131.65
(b)NR/Silica/S-2/Si69-3	7.0±0.9	24.2±1.7	553±22	50	8.22	84.73

(a) refers to Fig.7(a); (b) refers to Fig.7(b)

中保持较好的抗湿滑性能[20]。复合材料在 60 ℃的 tan δ 值随 SCIP 份数的增加出现先下降后上升的趋势,NR/Silica/SCIP-7 的 tan δ 值最低,滚阻性能最好,SCIP 用量过大或不足时,复合材料在 60 ℃的 tan δ 值均较高,对制品的滚动阻力产生了负面影响。

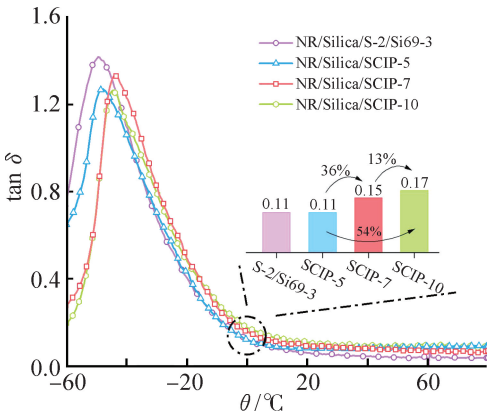


Fig. 8 DMA curves of rubber composites

2.8 橡胶复合材料的加工性能

门尼黏度是评估橡胶材料流变特性和加工性能的重要指标,根据 Tab.2,SCIP 份数较少时,白炭黑在橡胶中未能充分分散,导致橡胶分子链的运动受到限制,复合材料的门尼黏度在 110~130 之间。随着 SCIP 份数增加,体系内硅氧基含量增加,白炭黑分散状况得到改善,且腰果酚长链结构起到了增塑作用,减弱了橡胶分子链之间的相互作用力,从而促进了分子链的运动。复合材料的门尼黏度从 128.34 降低至 89.87,较低的门尼黏度表明其易于加工和成型。

3 结论

本文通过设计制备了逆硫化物 SCIP,并将其用于改性白炭黑填充天然橡胶复合材料体系。SCIP 中含多硫链段、长链烷基和硅氧烷基,不同结构赋予其在橡胶中的多功能化应用。首先,SCIP 中多硫链段可替代硫磺作为硫化剂,改善复合材料喷霜现象;其次,SCIP 中硅氧烷基起到界面改性剂的作用,硅氧烷基与白炭黑表面羟基发生硅烷化反应,显著改善了白炭黑分散,降低了佩恩效应,且在 0 ℃时 tan δ 值为 0.17,实现了白炭黑作为填料改善复合材料抗湿滑性能。当 SCIP 用量为 10 phr 时,白炭黑填充橡胶复合材料拉伸强度可达 23 MPa,断裂伸长率为 878%,门尼黏度降至 89。对比传统硫磺硫化体系,SCIP 的制备与应用,为绿色轮胎的制备技术路线升级提供了新的思路,推动了轮胎行业向更环保、更高效的方向发展。

参考文献:

[1] Bera A, Sarkar K, Ganguly D, *et al*. Recent advancements in silica filled natural rubber composite: a green approach to achieve smart properties in tyre[J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31: 122.

[2] 王哲鹏, 杜爱华. 离子液体作为多功能助剂在白炭黑填充天然橡胶中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(2):

47-52.
Wang Z P, Du A H. Fabrication ang properties of continuous flax-reinforced[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(2): 47-52.

[3] 王花平, 王知瀚, 崔金云, 等. 黄原酸酯基硅烷偶联剂的合成及在丁苯橡胶复合材料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 1-9.
Wang H P, Wang Z H, Cui J Y, *et al*. Synthesis of xanthate-based silane coupling agent and its application in styrene-butadiene rubber/silica composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 1-9.

[4] Chung W J, Griebel J J, Kim E T, *et al*. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials[J]. Nature Chemistry, 2013, 5: 518-524.

[5] 方永勤, 吕梦力, 许亮. 高效自修复聚硫-环氧材料的制备及修复性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 28-33.
Fang Y Q, Lv M L, Xu L. Preparation and repair performance of highly efficient self-healing polysulfide-epoxy materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 28-33.

[6] Wang D, Chen J, Tang Z, *et al*. Exploring epoxy-functionalized polysulfide as a VOC-free and highly effective interfacial modifier for silica-filled rubber composites[J]. Macromolecules, 2024, 57: 470-480.

[7] Shen H, Zheng B, Zhang H. A decade development of inverse vulcanization towards green and sustainable practices[J]. Polymer Reviews, 2024, 64: 1211-1266.

[8] Zhao W, Su Q, Liu Y. Reverse vulcanization of monomers with conjugated bonds double and elemental sulfur for S-S bond self-healing properties[J]. Polymer Science, Series B, 2023, 65: 842-857.

[9] 于游, 张丁尹, 范文杰. 反硫化聚合物材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(7): 58-62.
Yu Y, Zhang D Y, Fan W J. Research progress of inverse-vulcanized polymer materials[J]. New Chemicals Materials, 2024, 52(7): 58-62.

[10] An X, Wu S, Xiong S, *et al*. Preparation of functionalized diene-elastomers upon top-down pyrolysis of their vulcanizates via dynamic covalent polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11: 8647-8655.

[11] Wang D, Tang Z, Fang S, *et al*. The use of inverse vulcanised polysulfide as an intelligent interfacial modifier in rubber/carbon black composites[J]. Carbon, 2021, 184: 409-417.

[12] Wang D, Tang Z, Huang R, *et al*. Inverse vulcanization of vinyltriethoxysilane: a novel interfacial coupling agent for silica-filled rubber composites[J]. Macromolecules, 2022, 55: 8485-8494.

[13] Wang D, Tang Z, Wang Z, *et al*. A bio-based, robust and recyclable thermoset polyester elastomer by using an inverse vulcanised polysulfide as a crosslinker[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13: 485-491.

[14] Westerman C R, Jenkins C L. Dynamic sulfur bonds initiate polymerization of vinyl and allyl ethers at mild temperatures[J]. Macromolecules, 2018, 51: 7233-7238.

[15] 杨英豪. 生物基白炭黑在轮胎中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
Yang Y H. Research on the application of bio-based silica in tires[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.

[16] Manna A K, De P P, Tripathy D K. Dynamic mechanical properties and hysteresis loss of epoxidized natural rubber chemically bonded to the silica surface[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 2171-2177.

[17] Yang L, Sun S, Yu X, *et al*. Modified waste rubber powders filled styrene butadiene rubber toward the combination of high elasticity and low mechanical hysteresis[J]. Composites Communications, 2024, 49: 101978.

[18] 张铁飞. 白炭黑在 NR/SSBR 并用橡胶体系中分布特性的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
Zhang T F. Study on the distribution characteristics of silica in NR/SSBR blend system[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.

[19] 陈铸宏, 石佳玉, 鞠长滨, 等. 环氧餐饮废油环保增塑剂的制备[J]. 弹性体, 2024, 34(3): 23-29.
Chen Z H, Shi J Y, Ju C B, *et al*. Preparation of environmental friendly plasticizer for epoxy waste oil[J]. Elastomerics, 2024, 34(3): 23-29.

[20] 王强, 张俊伟, 廖洪林, 等. 不同类型抗湿滑树脂在白炭黑胎面胶中的协同应用研究[J]. 轮胎工业, 2023, 43(3): 159-163.
Wang Q, Zhang J W, Liao H L, *et al*. Study on synergistic application of different kinds of anti-skid resins in silica filled tread compound[J]. Tire Industry, 2023, 43(3): 159-163.

Inverse Vulcanized Copolymers Modified Silica-Filled Rubber Composites

Jiayu Shi[1,2], Hailan Kang[1,2], Feng Yang[1,2], Qinghong Fang[1,2], Long Li[1,2], Xiaodong Zhang[3]

(*1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Key Laboratory for Rubber Elastomer of Liaoning Province, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 3. College of Science, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China*)

ABSTRACT: In this study, chemical modification was incorporated into the siloxane-based cardanol to develop it as a vinyl monomer. The double bond present in the side chain of cardanol was utilized to react with sulfur, resulting in the preparation of inverse vulcanized copolymers, specifically the sulfur/cardanol/isocyanatopropyltriethoxysilane copolymers (S_8/cardanol/IPTS copolymers), hereafter referred to as SCIP. SCIP was used as vulcanizing agent and interfacial modifier for the modification of natural rubber filled with silica. The impact of SCIP on rubber composites was investigated by Mooney viscometer, rubber processing analyzer (RPA), dynamic mechanical analyzer (DMA) and scanning electron microscopy (SEM). The experimental results demonstrate that SCIP is capable of fully substituting for sulfur as vulcanizing agent, without evidence cure reversion during the vulcanization process. As the amount of SCIP increases, SCIP-modified silica filled rubber composites exhibit a notable enhancement in silica dispersion, leading to a significant reduction in the Payne effect of the compounded rubber. The tensile strength of the vulcanized rubber reaches 23 MPa, the elongation at break reaches 878%, and the Mooney viscosity decreases to 89. After 30 d of placement, SEM analysis reveals no evidence of blooming, indicating that SCIP chemically binds to inhibit the migration of sulfur elements. The loss factor at 0 ℃ reaches the maximum value of 0.17, demonstrating the superior wet skid resistance of composites.

Keywords: inverse vulcanized copolymer; silica; interface modification; natural rubber