

# 含有炭黑和纳米粘土的天然橡胶/聚丁二烯橡胶纳米复合物

## Natural rubber/butadiene rubber based hybrid nanocomposites containing carbon black and nanoclay

J. Sapkota, M. Poikelispää, A. Das, W. Dierkes, J. Vuorinen

**摘要:** 本文研究了炭黑被纳米粘土部分取代后天然橡胶/聚丁二烯橡胶纳米复合物的固化动力学。当炭黑被经过有机改性的纳米粘土替代后, 材料的固化行为发生了显著变化: 在纳米粘土的存在下, 这些纳米复合物的交联反应得以加快, 反应活化能下降。此外, 粘度和Payne效应表明, 经过改性的纳米粘土形成了填料-填料网络。

**关键词:** 炭黑, 纳米粘土, 纳米复合物, 交联

### 1. 简介

纳米复合物的性能不仅依赖于填料类型和用量, 还与加工方式有关, 尤其是固化条件。不同加工方式的最终成本也不尽相同, 因此, 纳米复合物材料的性价比与固化动力学密切相关[1]。为了阐明橡胶-粘土纳米复合物的固化机理, 研究者进行了一系列的研究[2-7]。尽管如此, 对于填充有炭黑(CB)和纳米粘土的天然橡胶(NR)/聚丁二烯(BR)橡胶混合

物, 还鲜有针对固化机理展开过的详细研究。本文考察了CB存在下纳米粘土对NR/BR共混物性能的影响, 针对固化动力学和活化能进行了研究。

### 2. 实验

#### 2.1 材料

本文选择了两种不同类型的有机改性蒙脱石粘土进行实验: 一种采用双氢化牛脂基二甲基铵盐改性(clay-QUAT), 另一种则采用十八烷胺改性(clay-OA)。使用粘土作为填料, 部分替代炭黑。复合物在密炼机中共

混, 然后进入标准双辊开炼机中进行混炼。

#### 2.2 测试

采用X射线衍射研究粘土的插层结构和片层间距。采用动态机械分析来研究Payne效应形成的填料-填料网络。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 插层和填料-高分子相互作用

加入粘土后, 两种复合物的层间距都有所增加, clay-QUAT的层间距增

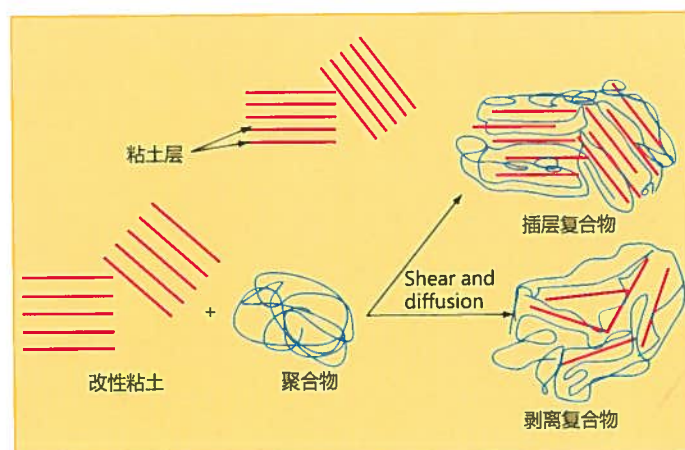
Janak Sapkota  
janak.sapkota@unifr.ch  
Adolphe Merkle Institute, Univ. of Fribourg,  
Marly, Switzerland

Minna Poikelispää,  
Prof. Dr. Jyrki Vuorinen  
Plastics and Elastomer Technology, Tampere  
Univ. of Technology, Tampere, Finland

Dr. Amit Das  
Leibniz Institute of Polymer Research  
Dresden, Dresden, Germany

Prof. Dr. Wilma Dierkes  
Department of Elastomer Technology and  
Engineering, Univ. of Twente, Enschede,  
The Netherlands

**图1:** 插层和剥离示意图: 当采用有机阳离子改性粘土时, 粘土层间距增加。在混合过程中, 高分子链在粘土层间发生剪切和扩散, 使得粘土层被拉开, 从而形成复合物



加了1.01 nm, clay-OA则增加了1.35 nm, 表明高分子链能够嵌入到粘土片层内部。图1给出了在剪切和扩散作用下层间距增加并形成嵌入-剥离结构的示意图。

将CB部分替换为纳米粘土, 可观察到复合物粘度下降, 说明填料的分散性得到改善。但在更高的粘土用量下粘度反而上升, 意味着分散性变差。这些结果表明, 位于蒙脱石片层边缘的硅羟基能够形成网络。

### 3.2 固化行为

对固化行为的研究表明, 随着粘土用量增加, 固化时间缩短。这可由改性粘土中季铵盐的氨基配位反应来

解释。此外, 季铵盐的长烷基链可看作一种塑化剂, 从而降低扭矩。进一步的研究围绕交联动力学和活化能展开。随着粘土用量增加, 固化反应的活化能逐渐降低。使用双氢化牛脂基二甲胺盐时的交联反应速率高于伯胺改性剂。这两种改性粘土都降低了反应活化能, 从而提高了固化反应的效率。

### 4. 结论

研究清楚地表明, 使用有机改性纳米粘土部分取代碳黑会影响NR/BR纳米复合物的固化动力学。分别经过季铵盐和十八烷胺改性的粘土都能降低固化反应所需的活化能。此外, 同伯胺相比, 使用季铵盐时的交联反应速率高于伯胺。

### 5. 参考文献

- [1] D. Choi, M. A. Kader, B. H. Cho, Y.-I. Huh, C. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005), 1688
- [2] Q. Liu, W. T. Ren, Y. Zhang, Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012), 3128
- [3] A. Usuki, A. Tukigase, M. Kato, *Polymer* 43 (2002), 2185
- [4] K. G. Gatos, N. S. Sawanis, A. A. Apostolov, R. Thomann, J. Karger-Kocsis, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004), 1079
- [5] C. Albano, M. Hernandez, M. N. Ichazo, J. Gonzalez, W. De Sousa, *Polym. Bull.* 67 (2011), 653
- [6] F. Avalos, J. C. Ortiz, R. Zitzumbo, M. A. LopezManchado, R. Verdejo, M. Arroyo, *Eur. Polym. J.* 44 (2008), 3108
- [7] M. A. Lopez-Manchado, M. Arroyo, B. Herroero, J. Biagiotti, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003), 1

SEEING POLYMERS WITH DIFFERENT EYES...







Visit us at:

CIRI Expo 2014

15-18 October 2014

RubberTech China 2014

3-5 December 2014

India Rubber Expo 2015

15-17 January 2015



Our technical magazines and books create your expertise

P. O. Box 101330 · 40833 Ratingen/Germany · [www.gupta-verlag.com](http://www.gupta-verlag.com)

Tel. +49 2102 9345-0 · Fax +49 2102 9345-20