

---

## 用附着型促进剂 PBS 制备天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料的结构与性能研究

欧阳星 傅伟文 贾德民 罗远芳 刘岚

(华南理工大学 材料学院 广东 广州)

**摘要** 由于硫化后大部分促机剂基团都连接在橡胶分子链上，因此如果促进剂分子一端能和蒙脱土片层有相互作用，则可以大大增强蒙脱土和橡胶基体的相互作用，得到性能优良的橡胶/蒙脱土纳米复合材料。本文采用能加强蒙脱土片层和橡胶基体的相互作用的附着型促进剂 PBS，在机械混炼插层法的基础上制备了性能优良的天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料。和采用常规的促进剂制备的纳米复合材料相比，加入的有机蒙脱土能使得新体系硫化活性有大的提高，硫化胶交联密度提高。在有机蒙脱土分散状态相似下，有更优良的力学性能。加入 2 - 10 份有机蒙脱土时其效果相当于加入 40 份半补强炭黑。

**关键词** 附着型促进剂 天然橡胶 有机蒙脱土 纳米复合材料

### Preparation for natual rubber montmorillonite nancomposites by adhesive accelerator PBS

Ou Yangxing, Fu Weiwen, Jia Demin, Luo Yuanfang, Liu Lan

(College of Material Science and Engineering, South China University of technology Guangzhou, 510640, China)

**Abstract** In this article, a novel way to prepare natural rubber montmorillonite nanocomposites is discussed. On the effect of the adhesive accelerator MBS, the montmorillonite can be brought into rubber network in the curing process to make vulcanite with better properties. Compared with the systems by normal accelerator, the new system with the organic montmorillonite (HMT) could increase vulcanization activity and crosslinking densities so as to have better mechanical properties. The mechanical properties of NR with 2-10 phr HMT is comparable to the compound with 40 phr semi reinforced carbon black.

**Key word** adhesive accelerator, natural rubber, HMT, nanocomposites

橡胶/蒙脱土纳米复合材料由于纳米片层结构的无机蒙脱土与橡胶达到了纳米级复合，产生出显著的补强作用，并可同时改进橡胶的其他性能，如气密性、耐油性、阻燃性、耐老化性等，为人们看重。其思路首先是使蒙脱土片层在橡胶基体中达到纳米级的分散。因此人们采用本体聚合插层法，单体溶液聚合插层法，大分子溶液插层法，乳液插层法，机械混炼

插层法等方法来制备纳米复合材料<sup>[1-7]</sup>。机械混炼插层法经济，环保，实用，因此为很多学者研究<sup>[8-11]</sup>。Liu等<sup>[9]</sup>采用此法制备了NBR/蒙脱土纳米复合材料，性能和30份N330碳黑补强效果相当。其次，研究表明加强蒙脱土纳米片层和基体间的相互作用能大大提高复合材料的性能。Jia等<sup>[12]</sup>在机械混炼过程中加入第三单体增强有机蒙脱土片层和橡胶分子链相互作用，制备了性能优良天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料。Wang等<sup>[13]</sup>直接用可反应性单体固相改性蒙脱土使得在机械混炼插层同时能通过化学反应连接蒙脱土片层和橡胶分子链得到天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料。

然而，目前的橡胶/蒙脱土纳米复合材料采用都是常规的硫化促进剂体系，促进剂分子没能在硫化同时和蒙脱土相互作用发生反应。本文从促进剂的角度考虑，由于促进剂分子在硫化体系中是活性很强的分子，促进剂和硫磺反应，继而和橡胶分子链发生反应，最终大部分促剂基团都连接在橡胶分子链上了。因此如果促进剂分子一端能和蒙脱土片层有相互作用，则可以高效的将蒙脱土纳入到橡胶硫化网络，大大增强蒙脱土和橡胶基体的相互作用，从而得到性能优良的橡胶/蒙脱土纳米复合材料。因此本文采用一种新型的加强蒙脱土和橡胶基体相互作用附着型促进剂来制备复合材料。附着型促进剂的分子结构示意图如下。

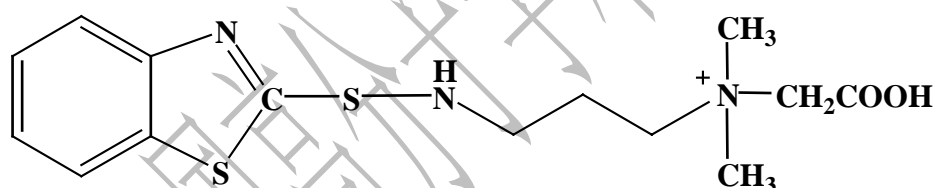


Fig.1.The schematic structure of adhesive accelerator PBS

如图 1 分子结构左侧苯并噻唑次磺酰胺为有效的硫化促进基团，右侧丙基甜菜碱的离子和羟基基团可以和混炼胶中表面带羟基的蒙脱土片层产生氢键作用，即对蒙脱土片层有较强的氢键附着力，因此这附着力的存在使得促进剂在促进硫化的同时，能高效的将蒙脱土片层纳入到硫化网络中，从而增强了有机蒙脱土片层和橡胶分子链间的相互作用，提高其综合性能。同时有机蒙脱土对附着型促进剂的活性也有提高。

本文采用这种附着型硫化促进剂PBS制备了天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料，以期得到了性能优良天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料。并和常规促进剂体系比较，对其硫化特性，结构与性能进行了研究。为橡胶补强提供了一种新的参考方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

天然橡胶 (NR): 马来西亚标准烟片三号; 蒙脱土 (MT): 南海非金属有限公司; 有机蒙脱土 (HMT): 十六烷基三甲基溴化铵与蒙脱土水相悬浮液通过离子交换反应制备; 附着型促进剂 (PBS): 由苯并噻唑硫醇和胺基丙基甜菜碱通过双氧水氧化反应得到, 课题组自制; 促进剂 (CZ): 苯并噻唑次磺酰胺, 湖南株洲天成化工产品; 炭黑 (CB): 半补强炭黑, 重庆卧龙化工公司产品; 其余为通用橡胶配合剂, 化学纯。

## 1.2 基本配方

Table 1. Recipes of the rubber compounds

Compounds	NR	PBS	CZ	S	ZnO	Stearic Acid	HMT	MT	CB	4010NA
1	100	4	-	3	5	2	-	-	-	1.5
2	100	4	-	3	5	2	-	8	-	1.5
3	100	4	-	3	5	2	Variable	-	-	1.5
4	100	-	2	1.5	5	2	-	-	-	1.5
5	100	-	2	1.5	5	2	-	8	-	1.5
6	100	-	2	1.5	5	2	8	-	-	1.5
7	100	-	2	1.5	5	2	-	-	40	1.5

## 1.3 天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备

在实验室用 160 双辊开炼机 (152×305mm) 上制备混炼胶, 滚筒速比为 1:1.42。加料顺序为: 橡胶 活化剂 (ZnO, 硬脂酸) 补强剂 (MT、HMT、CB) 促进剂 硫磺, 胶料放置过夜。硫化温度为 143, 采用 25 吨液压平板硫化机制备试样, 停放过夜测试。

## 1.4 测试与表征

1.4.1 硫化参数的测定: 用 UR-2030 型硫化仪 (台湾优肯科技股份有限公司) 按 GB 9869-88 标准测定胶料的硫化特性 ( $t_{10}$ 、 $t_{90}$ )。根据阿累尼乌斯公式  $K = Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}}$ , 式中  $K$  为硫化反应速度常数;  $A$  为常数;  $\Delta E$  为硫化反应活化能;  $R$  为气体常数;  $T$  为硫化温度。以  $t = T_{90} - T_{10}$  表征速率常数  $K$ , 得到  $\ln t = \frac{\Delta E}{RT} + C$ 。以  $\ln t$  对  $1/T$  作图, 由直线斜率求得硫化反应活化能。

1.4.2 X-射线衍射 (XRD): 用日本理学 D/MAX-III 型 XRD 仪测定, Cu/石墨靶, 扫描速度  $2^\circ/\text{min}$ , 衍射角范围为  $1^\circ - 45^\circ$ 。

1.4.3 交联密度的测定: 采用溶胀法, 将已知质量 ( $m_a$ ) 的试样在正己烷中溶胀至平衡称取溶胀后试样质量 ( $m_b$ ), 按下式计算硫化胶的表观交联密度 ( $V_r$ )。  
$$V_r = 1/[1 + (m_b/m_a - 1) \times \rho_r / \alpha \rho_s]$$
 其中  $\rho_r$  为生胶的密度;  $\rho_s$  为溶剂的密度;  $\alpha$  为配方中生胶的质量分数。

1.4.4 力学性能的测试: 将硫化成型的样品裁切成哑铃状试片, 用 AG - I 型万能电子拉力机 (日本岛津公司), 按照 ASTM D412 标准测试材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度。Shore A 型硬度的测定按 GB/T 528-92 标准执行, 使用 XY-1 型橡胶硬度计 (上海化工机械四厂)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 附着型促进剂 PBS 系列和 CZ 促进剂系列活化能

附着型促进剂对蒙脱土有附着力, 因此与常规促进剂体系比较, 有机蒙脱土对硫化体系活性有不同的影响效果。为此测定了 PBS, PBS/MT, PBS/HMT; CZ, CZ/MT, CZ/HMT 六个体系分别在 133、143、153、163、173 下的硫化曲线, 得到两种促进剂体系的活化能值如下。

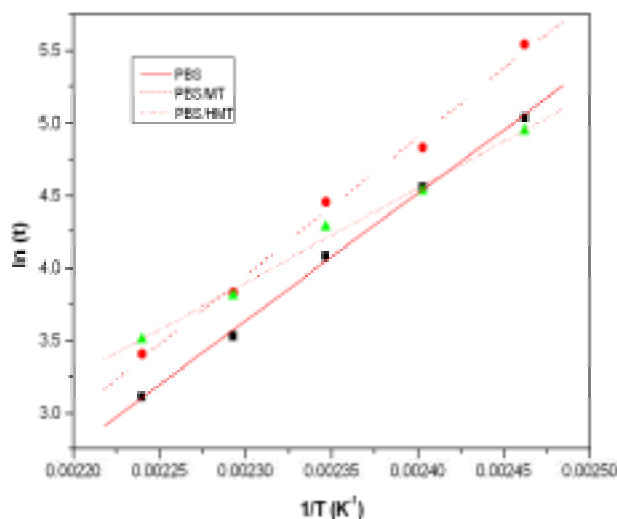


Fig.2. Curve of  $\ln(t)$  Vs  $1/T$  of PBS system

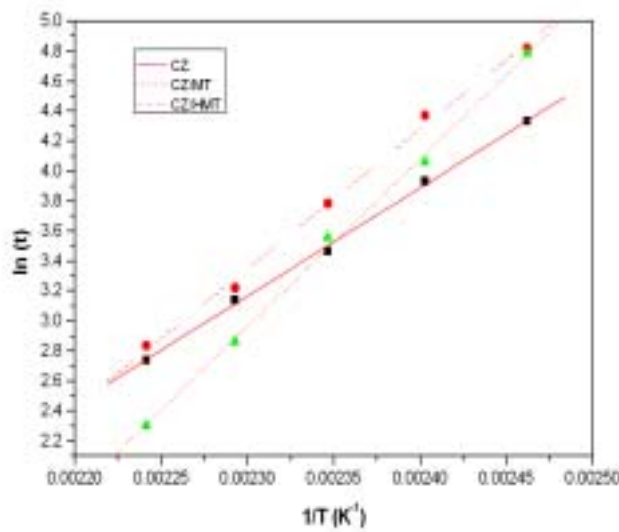


Fig.3. Curve of  $\ln(t)$  Vs  $1/T$  of CZ system

Table 2. Kinetic parameters of the vulcanization reaction

	PBS	PBS/MT	PBS/HMT	CZ	CZ/MT	CZ/HMT
$\Delta E$ (KJ/mol)	73.252	79.958	54.639	60.117	77.367	93.379
R	0.99922	0.99792	0.9986	0.99924	0.9977	0.99974

从结果可以看到，所得  $\ln t$  对  $1/T$  的线性相关系数  $R$  都在 0.99 以上。活化能是化学反应中普通分子为克服反应能峰变成活化分子至少需吸收的能量。从活化能结果可以看到，对于附着型促进剂 PBS 系列，加入蒙脱土和加入有机蒙脱土有着明显的区别，蒙脱土的加入使得活化能提高，而有机蒙脱土的加入却能降低硫化反应活化能，即有机土的加入促进了附着型促进剂硫化体系硫化反应的进行。其原因可能是由于促进剂 PBS 能通过氢键附着于有机蒙脱土的片层上，使得促进剂分子断裂成有反应活性的自由基基团变得容易，因此反应活性大大提高。而未改性蒙脱土活化能未能降低是因为蒙脱土的阻隔效果大于附着效应，由于蒙脱土在橡胶基体中的片层分散，对硫化反应的进行有阻隔作用，降低了硫化反应的活性，由于未改性蒙脱土在橡胶基体中的团聚，和促进剂 PBS 相互作用不够，使得阻隔效果大于附着效应，因此活化能提高。而对于 CZ 系列，加入蒙脱土和有机改性蒙脱土后，硫化体系的活化能都大大提高，可能均是因为蒙脱土片层的阻隔效应提高了硫化反应的活化能。从结果可以看出，由于蒙脱土的有机化，有机土片层在橡胶基体中分散的越好，其阻隔作用越大，因此其硫化活化能越高，这和原理设想相符。比较 PBS 和 CZ 系列可以看到，如果不加补

强剂，PBS 最佳体系比 CZ 最佳体系的活化能高。其原因可能是因为其一端的极性影响了与基体的相容，从而使得反应活性降低。但是一旦加入了有机蒙脱土，由于 PBS 对有机蒙脱土有氢键附着力，蒙脱土对附着型促进剂的定位作用，使得其分子的活性大大提高，硫化活化能因此降低。而有机蒙脱土对普通 CZ 体系的反应活化由于阻隔作用却大大降低。而同样是加入未改性蒙脱土，CZ 体系活化能提高很大，而 PBS 体系的活化能只是略有提高，主要是其附着效应抵消了部分阻隔效应。

## 2.2 用附着型促进剂 PBS 制备的纳米复合材料的 XRD

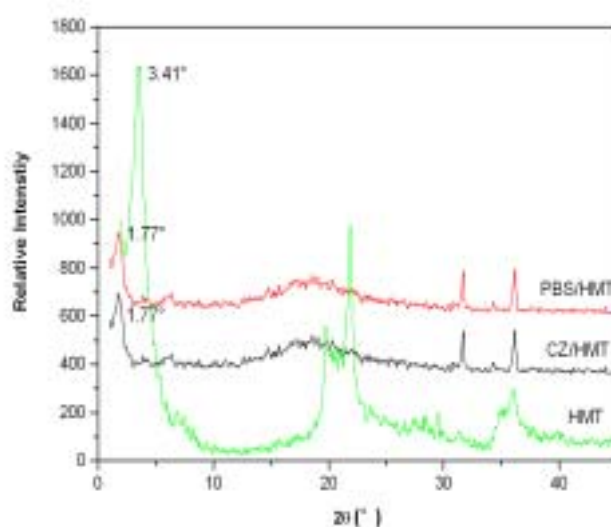


Fig.4.The XRD patterns of modified montmorillonite(HMT) and CZ/HMT,PBS/HMT vulcanizations

图4是有机蒙脱土HMT，加入8份HMT的附着型促进剂PBS体系天然橡胶硫化胶和促进剂CZ体系天然橡胶硫化胶的X射线衍射图。从图中可以看出，HMT加入到天然橡胶硫化后，其层间距都得到了提高，d001对应角度向小角方向移了。HMT，PBS/HMT，CZ/HMT的d001值对应 $2\theta$ 分别为 $3.41^\circ$ 、 $1.77^\circ$ 、 $1.77^\circ$ 。根据公式 $\lambda = 2d \sin \theta$ 求得其层间距d值为2.59nm、4.99nm、4.99nm。表明橡胶分子链插入到了有机蒙脱土的片层间，使得片层间距增大。从层间距结果可以看到，附着型促进剂PBS体系和CZ体系在加入有机蒙脱土后，其层间距大小是一样的，因此蒙脱土的片层在橡胶基体中的分散主要由蒙脱土的有机化程度决定，和促进剂无关。

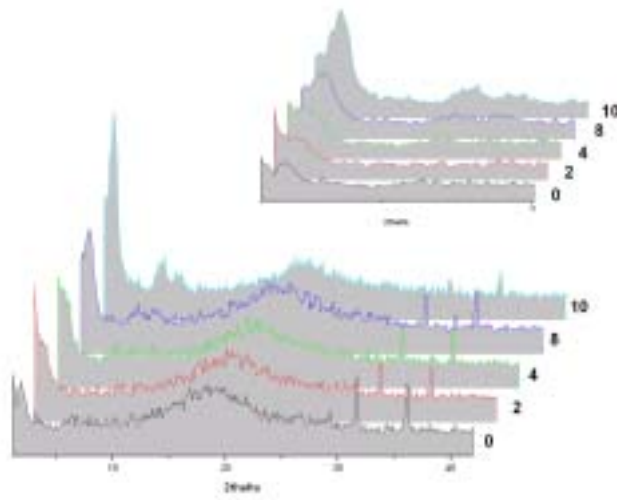


Fig.5.The XRD pattern of PBS system vulcanizations with different HMT content

Table 3.The data of XRD

Sample	HMT	0	2	4	8	10
2theta (°)	3.41	2.2	1.12	1.08	1.77	1.84
D001 (nm)	2.59	4.0	7.9	8.1	4.99	4.8
Intensity	1600	181	249	308	312	556

图 5 和表 3 为用附着型促进剂 PBS 制备的天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料在加入不同份量 HMT 下的 X 衍射图及参数。HMT 的量分别为 0、2、4、8、10 份。其中图中左上部分为 1 - 10° 小角度的放大。从图中和表中参数可以看到，有机土加入到橡胶中硫化后，有机土片层均从 2.59nm 增大到 4nm 以上。表明天然橡胶分子链已经进入到蒙脱土的层间，将蒙脱土的片层撑开。其中份数越少，其层间距越大，表明被橡胶分子链撑开的越大，这和蒙脱土土越少分散得越好有关。尽管对于纯天然橡胶由于其自身结晶而具有一个在 2.2 度的峰值，但是从峰的强度可以判断，加入的有机蒙脱土越多，其峰强值越大，因此复合材料的峰值是由于有机土的加入使片层都得到撑开产生的。

### 2.3 用附着型促进剂 PBS 制备的纳米复合材料的表观交联密度

尽管附着型促进剂体系的橡胶/蒙脱土纳米复合材料的 XRD 图和传统促进剂体系没有多大区别，但是由于附着型促进剂体系能和蒙脱土相互作用，将蒙脱土片层纳入到硫化网络，

因此能增大硫化胶的交联密度。表 4 可以看到同样是加入 8 份的有机蒙脱土,对于附着型促进剂体系,其表观交联由 0.33 提高到 0.43,而对于传统促进剂 CZ 体系,加入 8 份有机蒙脱土后其交联密度变化不大。

Table 4 Crosslinking densities of different system

Sample	PBS	PBS/HMT	CZ	CZ/HMT
Vr	0.32	0.43	0.32	0.33

表 5 是附着型促进剂体系橡胶/蒙脱土纳米复合材料在不同有机蒙脱土份量下的交联密度值,表明蒙脱土加入 2 份时其交联密度便提高很大,而再增加蒙脱土的份量,其交联密度增加的没有那么明显。

Table 5 Crosslinking densities of NR/HMT nanocomposites with different HMT content

HMT (phr)	0	2	4	6	8	10	15
Vr	0.32	0.41	0.42	0.43	0.43	0.44	0.44

#### 2.4 用附着型促进剂 PBS 制备的纳米复合材料的力学性能

对于 PBS 和 CZ 两种促进剂体系,加入 HMT 后,尽管有着相同的分散,其力学性能却有大的差异。见表 6 所示。

Table 6. Mechanical properties of different system

	PBS	PBS/HMT	CZ	CZ/HMT	CZ/CB
100% modulus (MPa)	1.20	2.2	1.0	1.0	1.31
500% modulus (MPa)	8.12	18.23	5.01	5.20	15.34
Tensile strength (MPa)	25.02	28.38	24.28	24.35	24.41
Tear strength (KN/m)	36.32	44.68	30.22	30.36	38.52
Elongation at break (%)	640	580	650	650	600
Shore A hardness	45	55	40	40	49

从表 6 中可以看到在不加有机蒙脱土的时候,附着型促进剂和普通促进剂具有相似的力学性能。但是用有机蒙脱土补强后,就有很大的差别。尽管有机蒙脱土在两体系中的分散状态相似,由于橡胶基体和蒙脱土片层间的相互作用不同,其力学性能不一样。附着型促进剂由于对蒙脱土有机片层具有良好的氢键附着力,大大增强了有机蒙脱土片层同橡胶基体的相互



作用，因而其力学综合性能大大提高。其 100%定伸强度由 1.20MPa 提高到 2.20MPa，硬度由 45 提高到 55，500%定伸模量由 8.12MPa 提高到 18.23MPa。8 份的有机蒙脱土补强即相当于 40 份半补强碳黑的效果。而传统促进剂 CZ 体系 HMT 的加入，其定伸强度和硬度几乎没有变化。可见附着型促进剂在制备天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料上优势明显。100%定伸模量与硬度和硫化胶的交联密度有相关性，由于附着型促进剂能将蒙脱土纳入到硫化网络，从而增大交联密度，因此理论上推测加入 HMT 后附着型促进剂体系的 100%定伸模量和硬度会从大幅提高，而其综合力学性能也会大大提高。实际结果和理论推测一致。

Table 7 Mechanical properties of NR/HMT nanocomposites with different HMT content

HMT (phr)	0	2	4	6	8	10	14
100%modulus (MPa)	1.20	1.65	1.75	1.80	2.20	2.20	2.20
500%modulus (MPa)	8.12	17.06	17.25	17.56	18.23	18.41	18.52
Tensile strength (MPa)	25.26	26.85	26.32	27.29	28.38	28.62	27.34
Elongation at break (%)	640	580	580	580	580	580	560
Permanent set (%)	20	24	24	28	36	40	40
Tear strength (KN/m)	36.31	43.65	44.26	44.39	44.56	44.68	44.52
Shore A hardness	45	50	51	51	55	55	55

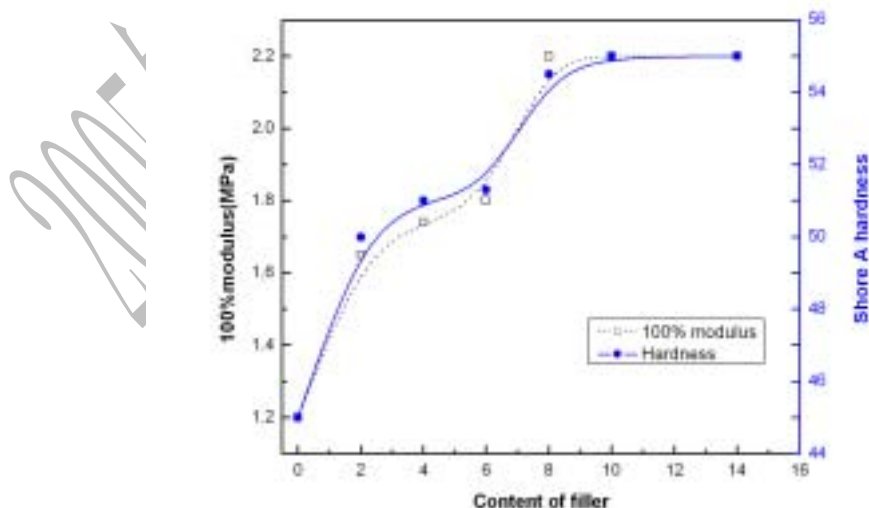


Fig.6.The effect of HMT content on the 100% modulus and shore A hardness

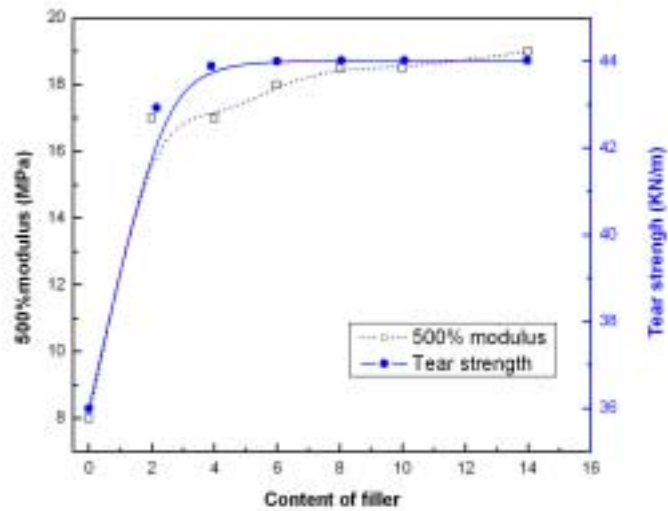


Fig.7.The effect of HMT content on the 500% modulus and tear strength

从表 7 中可以看到所得天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料的力学性能较未加有机蒙脱土的硫化胶在改善拉伸强度的同时，其 100%定伸模量、硬度、500%定伸模量、撕裂强度都得到大的提高。图 6 曲线表明 100%定伸模量和硬度随着有机蒙脱土份量的增加有着相同的规律，呈两个台阶的增长；一般来说 100%定伸模量和硬度与硫化胶的交联密度有着一定的相关性，因此两者有着相似的增长规律。图 7 中 500%定伸模量和撕裂强度也有相似的规律，和前人结果<sup>[9,13]</sup>不同的是少份量时性能就发生突变。加入仅两份时就达到很大的值，500%定伸模量从 8.12MPa 提高到 17.06MPa，撕裂强度从 36.31KN/m 提高到 43.65KN/m，相当于 40phr 半补强炭黑效果。而加入更多的有机蒙脱土后，略有增大，但是当加入超过 10 份有机蒙脱土时，硫化胶的伸长率和永久变形受到不利影响，因此不宜再增加有机蒙脱土的份量。

综上所述，应用附着型促进剂 PBS 制备的天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料较普通促进剂体系而言，有机蒙脱土的加入能大大降低硫化反应活化能。有机蒙脱土在附着型促进剂体系和常规促进剂体系硫化胶中的分散性相似，从 XRD 衍射可以看到相同份数的有机蒙脱土具有相似的层间距。有机蒙脱土份数越少，在橡胶基体中分散的越好，蒙脱土片层间距越大。附着型促进剂加大了天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料的交联密度。附着型促剂体系纳米复合材料具有高的定伸模量，硬度和综合力学性能，加入 2 - 10 份有机蒙脱土即相当于加入 40 份半补强炭黑的效果。

## 参考文献

1. Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Prog. Polym. Sci., 2003, 28: 1539-1641
2. Song Xiaoyan(宋晓艳), Zhang Yuqing(张玉清), Zhang Jie(张杰), Li Junxian(李俊贤). Acta Polymerica

---

Sinica( 高分子学报 ),2004,(5):640-644

3. Zhenjun Zhang, Lina Zhang, Yang Li. Macromol. Mater. Eng., 2005, 290: 430-437
4. Okada A,Usuki A..Mater Sci & Engin:C,1995,3: 109-115
5. Zhang Huifeng, Wang Yiqing, Wu Youping, Zhang Liqun, Yang Jun. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97:844-849
6. Richard A. Vaia,,Emmanuel P. Giannelis. Macromolecules 1997, 30: 7990-7999
7. Richard A. Vaia,,Emmanuel P. Giannelis. Macromolecules 1997, 30: 8000-8009
8. Wang Shengjie, Long Chengfen, Wang Xinyu, Li Qiang, Qi Zongneng. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 1557-1561
9. Liu Lan ( 刘岚 ),Luo Yuanfang ( 罗远芳 ), Jia Demin ( 贾德民 ),Fu Weiwen ( 傅伟文 ). China synthetic rubber industry(合成橡胶工业),2002,25(4):257
10. Zheng Hua ( 郑华 ), Zhang Yong ( 张勇 ), Peng Zonglin ( 彭宗林 ), Zhang Yinxi ( 张隐西 ) Lin Hongfu ( 林鸿福 ). Acta Polymerica Sinica( 高分子学报 ),2004(2):160-164
11. Zheng Hua, Zhang Yong, Peng Zonglin, Zhang Yinxi. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 638-646
12. Jia Demin(贾德民),Luo Yuanfang(罗远芳),Liu Lan刘岚.CN patent, C08L51/04, 200410026875.5, 2004-04-16
13. Wang Xiaoping( 王小萍 ) Jia Demin( 贾德民 ) Chen Yukun( 陈玉坤 ). China synthetic rubber industry(合成橡胶工业),2005,28(2):145