氯丁橡胶/有机粘土纳米复合材料的 拉伸诱导结晶行为研究

梁玉蓉,谭英杰,张剑平,张 涛,王林艳 (太原工业学院材料工程系,山西太原 030008)

摘要:通过熔体插层法制备氯丁橡胶(CR)/有机粘土纳米复合材料(CRCNs),研究有机粘土用量对CRCNs拉伸诱导结晶行为的影响。结果表明:随着应变增大,CRCNs的应力增大,当应变达到一定值时,应力迅速增大,诱导结晶集中产生;随着有机粘土用量增大,CRCNs发生拉伸诱导结晶行为的应变增大;当有机粘土用量为5份时,CRCNs的拉伸性能较好,CRCNs中橡胶分子链成功插层进入有机粘土片层,有效扩大了有机粘土层间距,此时有机粘土与橡胶基体界面作用较强,在橡胶基体中的分散较均匀。

关键词:氯丁橡胶;有机粘土;纳米复合材料;拉伸诱导结晶 中图分类号:TQ 333.5;TQ330.38⁺3 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2018)00-0000-06

氯丁橡胶(CR)作为结晶型橡胶,拉伸时其内 部处于自由排布的分子链能够高度取向,由此引 发的结晶可以高效改善CR的拉伸性能,因此CR在 工业橡胶制品、胶粘剂、汽车和电线电缆行业得到 广泛应用。近年来,橡胶的拉伸取向和应变诱导 结晶行为成为该领域的研究热点^[1-4]。

橡胶的拉伸取向和拉伸诱导结晶存在诸多理 论假说^[5-10]。P.J. Flory等^[11-12]提出聚合物在一般 情况下处于平衡状态,具有均匀的网络结构,其结 晶度是由温度和应变率的函数关系决定的,在诱 导结晶时会发生应力松弛现象。这是因为沿拉伸 方向结晶区的分子链为构象伸展有序排列,而非 结晶区则发生松弛现象。M. Yamamoto等^[13]认为 交联橡胶的拉伸诱导结晶是因为在拉伸时,自由 的橡胶分子链沿拉伸方向取向,分子链间距增大, 导致橡胶的构象熵减小。

有关天然橡胶(NR)和异戊橡胶(IR)拉伸诱导结晶行为的研究已有较多文献报道^[14-15]。纯胶的结晶度为20%~40%,分子结构、交联密度和温度均影响橡胶的拉伸诱导结晶行为。有关填料补

强橡胶拉伸诱导结晶行为的研究也有很多^[16-18]。 S. Toki等^[16]通过同步广角X射线衍射(WAXD) 研究了有机粘土补强NR的拉伸诱导结晶行为; F. Fiorentini等^[18]通过WAXD和双折射研究了白炭 黑补强NR的拉伸诱导结晶行为。

本工作通过熔体插层法制备CR/有机粘土 纳米复合材料(CRCNs),研究有机粘土用量对 CRCNs拉伸诱导结晶行为的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号SN-32,山纳合成橡胶公司产品;有 机粘土I.44P(改性剂为双十八烷基二甲基铵盐), 美国Nanocor公司产品。

1.2 试验配方

CR 100,硬脂酸锌 5,氧化镁 4,促进剂 NA-22 0.35,有机粘土 变量(分别为0,3,5,7 和12)。

1.3 试样制备

将CR在两辊开炼机上塑炼一段时间,然后加入有机粘土,混炼均匀后加入其余配合剂,制得混炼胶。将混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/10 MPa×t₉₀。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573124)

作者简介:梁玉蓉(1971一),女,山西忻州人,太原工业学院教授,博士,主要从事橡胶基复合材料的制备、结构与性能研究。

E-mail:liangyr7103@aliyun.com

1.4 测试分析

1.4.1 拉伸性能

采用拉力试验机按照GB/T 17200—2008进行 测试。

1.4.2 微观结构

(1)偏光显微镜分析。采用UB202i型偏光显微镜(重庆澳淮光电技术有限公司产品)观察试样 在不同应变条件下的微观状态。

(2) X射线衍射仪(XRD)分析:采用TD-3000 型XRD(丹东通达仪器有限公司产品)测试插层前 后有机粘土层间距变化,采用Cu靶Kα辐射源(波长 为0.154 nm),管电压为35 kV,管电流为25 mA,测 试角度为1.5°~10°,扫描速度为0.02 (°)•s⁻¹。

(3) 扫描电子显微镜(SEM)分析。采用 KYKY-EM3800型SEM(北京中科科仪技术发展 有限公司产品)观察有机粘土在橡胶基体中的分 散情况,试样喷金处理后观察其断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同有机粘土用量CRCNs的硫化特性如表1 所示。

表1 不同有机粘土用量CRCNs的硫化特性(150 ℃)

项目	机粘土用量/份					
	0	3	5	7	12	
$F_{\rm L}/({\rm dN} \cdot {\rm m})$	0.11	0.09	0.12	0.09	0.21	
$F_{\rm max}/({\rm dN} \cdot {\rm m})$	8.77	10.01	10.58	10.10	7.54	
$F_{\rm max} - F_{\rm L} / ({\rm dN} \cdot {\rm m})$	8.66	9.92	10.46	10.01	7.33	

由表1可以看出:随着有机粘土用量增大,胶料的F_{max}和F_{max}-F_L先增大,这可能是因为有机粘 土片层的活性位点可以吸附并与橡胶分子发生交 联反应,从而使胶料的交联密度增大,同时有机粘 土中的改性剂存在铵基,也会增大胶料的交联密 度^[19-20];当有机粘土用量为5份时,F_{max}和F_{max}-F_L 最大;当有机粘土用量进一步增大时,F_{max}和F_{max}-F_L 最大;当有机粘土用量进一步增大时,F_{max}和F_{max}-F_L 碌胶分子与其之间的相互作用,导致胶料的 交联密度减小。

2.2 拉伸性能

不同有机粘土用量CRCNs的拉伸性能如表2 所示。

表2 不同有机粘土用量CRCNs的拉伸性能

项目	机粘土用量/份					
	0	3	5	7	12	
100%定伸应力/MPa	0.51	0.73	0.83	0.86	0.65	
300%定伸应力/MPa	0.91	1.28	1.37	1.39	1.62	
拉伸强度/MPa	8.81	14.20	16.21	15.43	12.00	
拉断伸长率/%	868	749	940	1 038	1 307	

从表2可以看出:CRCNs的拉伸性能优于CR, 这是因为有机粘土在高剪切力作用下,以纳米级 形式在橡胶基体中形成有限长链聚集分散结构, 并与橡胶基体形成插层或剥离结构,起到增强橡 胶强度的作用;随着有机粘土用量增大,CRCNs 的拉伸强度先增大后减小,当有机粘土用量为5份 时,CRCNs的拉伸强度最大,为16.21 MPa,100% 定伸应力为0.83 MPa,300%定伸应力为1.37 MPa;随着有机粘土继续增大,有机粘土在橡胶基 体中形成大量聚集体,直接导致CRCNs的拉伸强 度减小,拉伸性能下降。

对表2中的数据进行处理,得到CRCNs的应力-应变曲线,如图1所示。

从图1可以看出:随着应变增大,CRCNs的应 力增大;当应变较小时(小于4%),CRCNs的应力 缓慢上升;当应变继续增大时,CRCNs的应力迅速 上升,各应力-应变曲线呈现不同程度的凹面。分 析认为,当应变较小时,有机粘土与橡胶分子链形 成的网状结构开始取向,但不明显,有机粘土片层 对橡胶分子的作用力较弱;随着应变增大,有机粘 土片层对橡胶分子的限制作用逐渐增大,彼此形 成的网络结构沿着拉伸方向取向,诱导结晶随之 产生;当应力迅速增大时,诱导结晶集中产生。在



图1 不同有机粘土用量CRCNs的应力-应变曲线

一定应变条件下,随着有机粘土用量增大,CRCNs 的应力呈减小趋势,这可能与有机粘土的分散状 态有关。分析认为,随着有机粘土用量增大,大量 的有机粘土发生聚集,其与橡胶分子形成的插层 结构减少,诱导橡胶分子结晶的能力减弱,CRCNs 结晶的产生变得困难,因此CRCNs的应力-应变曲 线临界诱变点向后移动。

2.3 偏光显微镜分析

在不同应变下拉伸试样,利用偏光显微镜观

察其微观形貌,结果如图2所示。

从图2可以看出:当拉伸倍率较小时,CRCNs 表面几乎无任何变化;拉伸倍率增大后,CRCNs 中有机粘土粒子开始发生取向,且取向程度随着 拉伸倍率增大愈加明显;即添加3份有机粘土的 CRCNs拉伸4倍后有机粘土粒子未发生取向或取 向不明显,拉伸5倍后的取向变得明显,继续拉伸 后有机粘土粒子沿拉伸方向有序排列;随着有机 粘土用量增大,CRCNs的取向行为逐渐发生在高



A-B×(A为有机粘土用量;B为试样拉伸倍率)



应变下,即添加5份有机粘土的CRCNs中有机粘土 粒子的取向发生在其拉伸7倍后,而添加12份有机 粘土的CRCNs中有机粘土粒子的取向发生在其拉 伸更大倍率后。分析认为,随着有机粘土用量增 大,大量的有机粘土发生聚集,其与橡胶分子形成 的插层结构减少,CRCNs的取向行为变得困难。

2.4 XRD分析

不同有机粘土用量CRCNs的XRD谱如图3所示。

从图3可以看出:有机粘土衍射峰出峰位置为 3.50°,通过布拉格方程计算可知其层间距为2.52 nm;添加有机粘土后,CRCNs衍射峰出峰位置不



3一有机粘土。

图3 不同有机粘土用量CRCNs的XRD谱

同程度向前移动;添加5份有机粘土的CRCNs中 有机粘土出峰位置为2.42°,层间距为3.65 nm;添 加7份有机粘土的CRCNs中有机粘土出峰位置为 2.44°,对应的层间距为3.61 nm。由此可知,橡胶 分子成功插层进入有机粘土片层,且不同程度地 增大了有机粘土的层间距。

2.5 SEM分析

不同有机粘土用量CRCNs的SEM照片如图4 所示。

从图4可以看出:添加5份有机粘土的CRCNs 中有机粘土在橡胶基体中分散更细致均匀,补强 效果良好,对应CRCNs的拉伸性能较优;添加7份 有机粘土的CRCNs中有机粘土在橡胶基体中分散 不均,且出现团聚现象。分析认为,当有机粘土用 量较大时,有机粘土发生聚集,其与橡胶基体的界 面结合力较小,导致CRCNs的拉伸性能下降。

3 结论

(1)添加5份有机粘土的CRCNs拉伸性能较





好,其拉伸强度为16.21 MPa,是CR的1.84倍。

(2)随着应变增大,CRCNs的应力增大,当应 变达到一定值时,应力迅速增大,诱导结晶集中产 生;随着有机粘土用量增大,CRCNs发生拉伸诱导 结晶行为的应变增大。

(3)当有机粘土用量为5份时,CRCNs中橡胶 分子链成功插层进入有机粘土片层,有效扩大了 有机粘土层间距,此时有机粘土与橡胶基体界面 作用较强,在橡胶基体中的分散较均匀。

参考文献:

- Ikeda Y, Junkong P, Ohashi T, et al. Strain-induced Crystallization Behaviour of Natural Rubbers from Guayule and Rubber Dandelion Revealed by Simultaneous Time-resolved WAXD/Tensile Measurements: Indispensable Function for Sustainable Resources[J]. RSC Advances, 2016, 98 (6):95601–95610.
- [2] Toki S. Strain-induced Crystallization and Mechanical Properties of Rubber: 1. Uniaxial Deformation and Strain-induced Crystallization of Rubbers[J]. Journal of the Society of Rubber Industry Japan, 2017, 90 (8) :401-408.



放大2000倍。



(a)添加5份有机粘土的CRCNs

(a)添加7份有机粘土的CRCNs

图4 不同有机粘土用量CRCNs的SEM照片

- [3] 徐志强,卢咏来,张立群,等. 弹性体拉伸取向和应变诱导结晶研究 进展[J]. 高分子学报,2011,725(6):586-595.
- [4] 梁玉蓉,谭英杰,周雯丽,等. 黏土含量与结构对天然橡胶拉伸诱导结晶行为的影响[J]. 化工学报,2017,68(4):1684-1690.
- [5] Nie Y. Strain-induced Crystallization of Natural Rubber/Zinc Dimethacrylate Composites Studied Using Synchrotron X-ray Diffraction and Molecular Simulation[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22 (2):1.
- [6] 崔玉香,孙举涛,刘尧. 橡胶拉伸断裂能与磨耗性能的关系研究[J]. 橡胶工业,2016,63(7):403-406.
- [7] Candau N, Laghmach R, Chazeau L, et al. Temperature Dependence of Strain-induced Crystallization in Natural Rubber: On the Presence of Different Crystallite Populations[J]. Polymer, 2015, 60 (1): 115– 124.
- [8] Liang Y, Guo Y, Wang E, et al. Details of Molecular Organization during Strain-induced Crystallization in Natural Rubber/Clay Systems As Revealed by Real-time Mechano-Optical Behavior[J]. Macromolecules, 2015, 48 (7) : 2299–2304.
- [9] Sun S, Lu Y, Hsiao B S, et al. Comprehensive Study on Temperatureinduced Crystallisation and Strain-induced Crystallisation Behaviours of Natural Rubber/Isoprene Rubber Blends[J]. Plastics Rubber & Composites, 2017 (10) :1-11.
- [10] Ren Y, Zhao S, Yao Q, et al. Effects of Plasticizers on the Straininduced Crystallization and Mechanical Properties of Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene[J]. RSC Advances, 2015, 5 (15): 11317–11324.
- [11] Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers.
 I. Crystallization Induced by Stretching[J]. Journal of Chemical Physics, 1947, 15 (6):397–408.
- [12] Flory P J, Yoon D Y. Moments and Distribution Functions for Polymer Chains of Finite Length. I. Theory[J]. Journal of Chemical Physics, 1974, 61 (12) : 5358–5365.
- [13] Yamamoto M, White J L. Theory of Deformation and Strain-

induced Crystallization of an Elastomeric Network Polymer[J]. Journal of Polymer Science. Part B:Polymer Physics, 1971, 9 (8) : 1399–1415.

- [14] Tosaka M. A Route for the Thermodynamic Description of Straininduced Crystallization in Sulfur-cured Natural Rubber[J]. Macromolecules, 2009, 42 (4):6166-6174.
- [15] Toki S, Sics I, Ran S, et al. Molecular Orientation and Structural Development in Vulcanized Polyisoprene Rubbers During Uniaxial Deformation by in Situ Synchrotron X-ray Diffraction[J]. Polymer, 2003,44(19):6003-6011.
- [16] Toki S, Hsiao B S, Amnuaypornsri S, et al. New Insights Into the Relationship between Network Structure and Strain-induced Crystallization in Un-vulcanized and Vulcanized Natural Rubber by Synchrotron X-ray Diffraction[J]. Polymer, 2009, 50 (9) : 2142– 2148.
- [17] Fu B X, Yang L, Somani R H, et al. Crystallization Studies of Isotactic Polypropylene Containing Nanostructured Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Molecules Under Quiescent and Shear Conditions[J]. Journal of Polymer Science. Part B:Polymer Physics, 2001, 39 (22) :2727–2739.
- [18] Fiorentini F, Cakmak M, Mowdood S K. Influence of Nanosilica Particles on Hysteresis and Strain Induced Crystallization of Natural Rubber as Investigated by a Real Time True Stress-True Strain Birefringence System[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2006, 79 (1):55-71.
- [19] Lu Y L, Li Z, Mao L X, et al. Impact of Curing Temperature on Microstructures and Properties of Isobutylene–Isoprene Rubber/ Clay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 110 (2) :1034–1042.
- [20] Ma X F, Wu C G, Wang Z P. Micro-structural Evolution of Rubber/ Clay Nanocomposites with Vulcanization Process[J]. Express Polymer Letters, 2011, 5 (9) :777–787.

收稿日期:2018-07-03

Strain-induced Crystallization Behavior of Chloroprene Rubber/ Organic Clay Nanocomposites

LIANG Yurong, TAN Yingjie, ZHANG Jianping, ZHANG Tao, WANG Linyan (Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The chloroprene rubber/organic clay nanocomposites (CRCNs) were prepared by melt intercalation method, the effect of the amount of organic clay on the strain-induced crystallization behavior of CRCNs was investigated. The results showed that, with the increase of strain, the stress of CRCNs increased, when the strain reached a certain value, the stress increased rapidly and the induced crystallization occured centrally. With the increase of the amount of organic clay, the strain of CRCNs occurring strain-induced crystallization behavior increased. When the amount of organic clay was 5 phr, the tensile properties

of CRCNs were better, the rubber molecular chains in CRCNs were successfully intercalated into the organic clay layer, which effectively enlarged the spacing of organic clay layer, at this time, the interfacial interaction between organic clay and rubber matrix was stronger, the dispersion of organic clay in rubber matrix was more uniform.

Key words: chloroprene rubber; organic clay; nanocomposite; strain-induced crystallization