

有机粘土/异戊橡胶纳米复合材料应变诱导结晶行为的研究

谭英杰, 梁玉蓉*, 郭宏伟

(太原工业学院 材料工程系, 山西 太原 030008)

摘要:制备有机粘土(OC)/异戊橡胶(IR)纳米复合材料(IRCNs),研究OC用量对IRCNs拉伸性能和应变诱导结晶行为的影响。结果表明:IRCNs中OC的衍射峰角度较OC不同程度减小,且细致、均匀地分散于橡胶基体中,形成有序插层结构;随着OC用量增大,IRCNs的拉伸强度先增大后减小,当OC用量为5份时,IRCNs的拉伸强度最大(16.44 MPa),较IR提高41%;IRCNs的应变诱导结晶行为随着OC用量增大向低应变转移,应力临界诱导点逐渐减小;当应变小于应力临界诱导点时,IRCNs中OC的取向度较低,当应变大于应力临界诱导点时,OC取向明显并趋于极限。

关键词:异戊橡胶;有机粘土;纳米复合材料;应变诱导结晶;拉伸性能

中图分类号:TQ333.3;TQ330.38⁺³

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)03-0172-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0172

橡胶以其独特的高弹性在材料领域具有不可替代的地位。大多数橡胶的模量和强度较低,使用时需进行补强。也有少数橡胶,如天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)等能在高伸长下产生拉伸结晶^[1-7],从而有效地提高材料的强度和耐疲劳性能等,因此这类橡胶又被称为自补强橡胶。IR作为结晶型橡胶,在拉伸时处于自由排布的分子链能够高度取向,由此引发的诱导结晶可以显著改善其力学性能。近几年来,有关橡胶拉伸取向和应变诱导结晶行为的研究成为行业的重要课题^[8-11]。

层状硅酸盐类矿物资源(如粘土)丰富、价廉,且具有独特的片层结构。采用粘土制备的粘土/聚合物纳米复合材料具有优良的力学性能、耐热老化性能、阻燃性能和气体阻隔性能^[12-17]。纳米级分散的有机粘土(OC)的形状因数较大,对橡胶分子链的限制作用较强,其刚性平行片层结构对柔性橡胶分子链的应变诱导结晶行为影响较大。

本工作制备OC/IR纳米复合材料(IRCNs),研

究OC用量对IRCNs拉伸性能和应变诱导结晶行为的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

IR,中国石化齐鲁公司产品;OC,牌号I.44P,美国Nanocor公司产品。

1.2 试验配方

IR 100,OC 变量(0,1,3,5和7),硬脂酸锌 5,升华硫 2,促进剂CZ 0.7。

1.3 试样制备

将IR在两辊开炼机上塑炼,一段时间后加入OC混炼均匀,然后依次加入硬脂酸锌、促进剂和升华硫,得到混炼胶。混炼胶在平板硫化机上硫化(145 °C/10 MPa× t_{90}),得到IRCNs。

1.4 测试分析

1.4.1 微观相态结构

(1)采用TD-3000型X射线衍射仪(XRD)(丹东通达仪器有限公司产品)测试插层前后OC的层间距变化,试验条件为:采用Cu靶 K_{α} 辐射源($\lambda=0.154\text{ nm}$),管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描角度范围 1.5°~10°,扫描角度速率 1/2(°)·min⁻¹。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573124)

作者简介:谭英杰(1971—),男,山东潍坊人,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。

*通信联系人(liangyr7103@aliyun.com)

(2) 采用Tecnai 12型透射电子显微镜(TEM)(荷兰飞利浦公司产品)观察IRCNs的微观分散相态,测试电压为120 kV,试样制备方法为:胶片于 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻超薄切片,并收集于铜网上。

(3) 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IRCNs在不同应变下的微观状态。

1.4.2 拉伸性能

拉伸性能采用拉力试验机按照GB/T 17200—2008进行测试,试验温度为 $(25\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

不同OC用量IRCNs的XRD谱如图1所示。

由图1可知:OC的衍射峰角度为 3.78° ,通过布拉格方程计算可知其晶层间距为2.33 nm;OC用量为1, 3, 5和7的IRCNs中OC衍射峰角度为 $2.21^{\circ}\sim 2.36^{\circ}$,较OC不同程度减小;当OC用量为5份

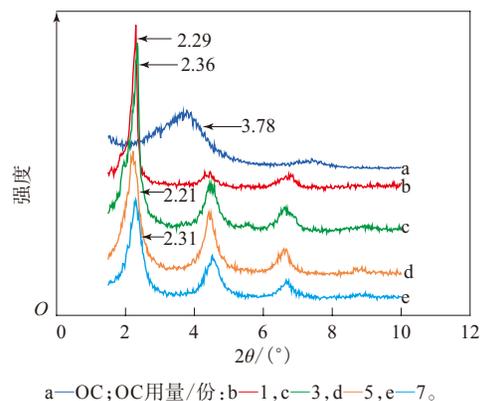
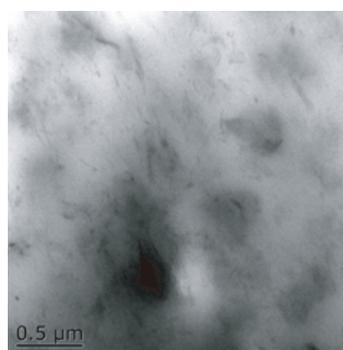


图1 不同OC用量IRCNs的XRD谱

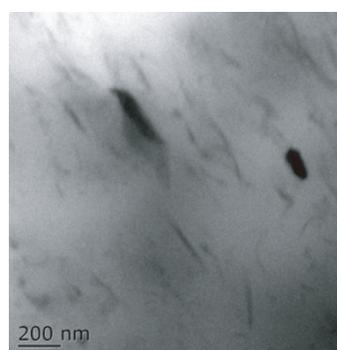
时,IRCNs中OC晶层间距(衍射峰角度)为3.99 nm (2.21°),表明橡胶大分子链在强烈的机械剪切作用下插入OC片层,使OC片层间距增大,IRCNs中形成了插层结构;另外,不同OC用量IRCNs均出现 d_{002} 和 d_{003} 衍射峰,表明IRCNs中形成了有序插层结构。

2.2 TEM分析

不同OC用量IRCNs的TEM照片如图2所示。

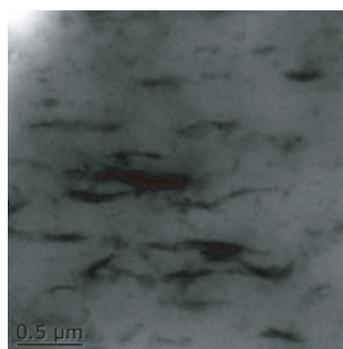


放大20 000倍。

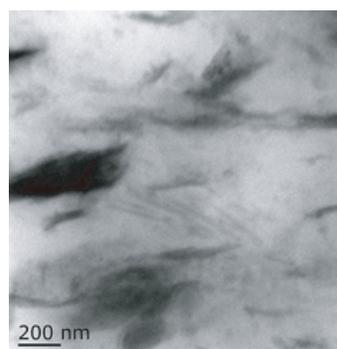


放大50 000倍。

(a) OC用量为5份



放大20 000倍。



放大50 000倍。

(b) OC用量为7份

图2 不同OC用量IRCNs的TEM照片

从图2可以看出:当OC用量为5份时,OC细致、均匀地分散于橡胶基体中,其长度为100~400 nm,厚度为10~30 nm,IRCNs具有较好的插层结构;当OC用量为7份时,OC在橡胶基体中出现一定程度的团聚,分散性变差。

2.3 拉伸性能

不同OC用量IRCNs的拉伸性能如表1所示。

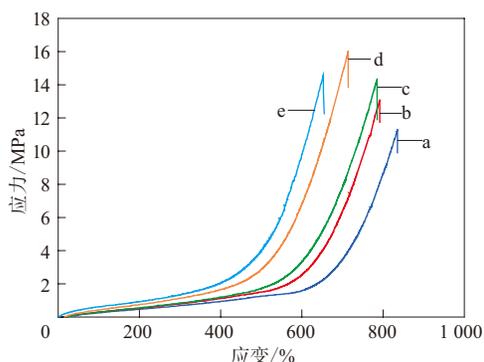
表1 不同OC用量IRCNs的拉伸性能

项 目	OC用量/份				
	0	1	3	5	7
100%定伸应力/MPa	0.25	0.30	0.30	0.47	0.57
300%定伸应力/MPa	0.70	0.79	0.86	1.15	1.25
拉伸强度/MPa	11.63	13.11	14.34	16.44	13.34
拉断伸长率/%	829	792	785	728	655

从表1可以看出:随着OC用量增大,IRCNs的拉伸强度先增大后减小,定伸应力明显增大;当OC用量为5份时,IRCNs的拉伸强度最大(16.44 MPa),较IR提高41%;当OC用量为7份时,IRCNs的拉伸强度较小,这是由于大量的OC在橡胶基体中形成较多的聚集体,导致IRCNs的性能下降;IRCNs的拉伸性能明显优于IR,这是因为OC在强烈的机械剪切力作用下以纳米级形式分散于橡胶基体中,形成插层结构,起到增强作用。

不同OC用量IRCNs的应力-应变曲线如图3所示。

从图3可以看出,随着应变的增大,IRCNs的应力逐渐增大;当应变达到一定值时,IRCNs的应力迅速增大,这主要是因为IR发生应变诱导结晶行为,实现了自补强;随着OC用量增大,IRCNs应变



OC用量/份:a—0;b—1;c—3;d—5;e—7。

图3 不同OC用量IRCNs的应力-应变曲线

诱导结晶行为向低应变转移。

根据应力-应变曲线,得出OC用量为0,1,3,5和7份时的IRCNs应力临界诱变点分别为680%,620%,610%,550%和500%。由此可知,IR在应变达680%(高伸长)时才能发生应变诱导结晶行为,而添加5份OC的IRCNs在应变为550%(较低伸长)时迅速发生应变诱导结晶行为。分析原因,橡胶网链在拉伸作用下发生由卷曲至伸直的构象转变,当存在OC时,OC抑制了网链的构象转变,宏观上表现为小应变、高强度。纳米级分散的OC具有大的形状因数,对橡胶分子链的限制作用较强,其刚性平行片层结构有利于促进柔性橡胶分子链在外力作用下(拉伸形变过程)快速取向,促进IRCNs的应变诱导结晶行为在低应变下迅速发生。

2.4 偏光显微镜分析

不同OC用量IRCNs在不同应变下的偏光显微镜照片如图4所示。

从图4可以看出:未拉伸时,随着OC用量增大,IRCNs中的OC颗粒增多;随着应变增大,IR的拉伸取向不明显,IRCNs的拉伸取向随着OC用量增大趋于明显;当应变小于应力临界诱变点时,IRCNs中OC的取向度较低,当应变大于应力临界诱变点时,OC取向明显并趋于极限,这说明OC对IR的应变诱导结晶行为具有促进作用,且随着OC用量增大,OC逐渐在较低应变下发生高度取向。

3 结论

(1) IRCNs中OC的衍射峰角度较OC不同程度减小,且细致、均匀地分散于橡胶基体中,形成有序插层结构。

(2) 随着OC用量增大,IRCNs的拉伸强度先增大后减小,当OC用量为5份时,IRCNs的拉伸强度最大(16.44 MPa),较IR提高41%。

(3) 随着OC用量增大,IRCNs的应变诱导结晶行为向低应变转移,应力临界诱变点逐渐减小。当应变小于应力临界诱变点时,IRCNs中OC的取向度较低,当应变大于应力临界诱变点时,OC取向明显并趋于极限。

参考文献:

[1] Ikeda Y, Junkong P, Ohashi T, et al. Strain-induced SrySTALLIZATION

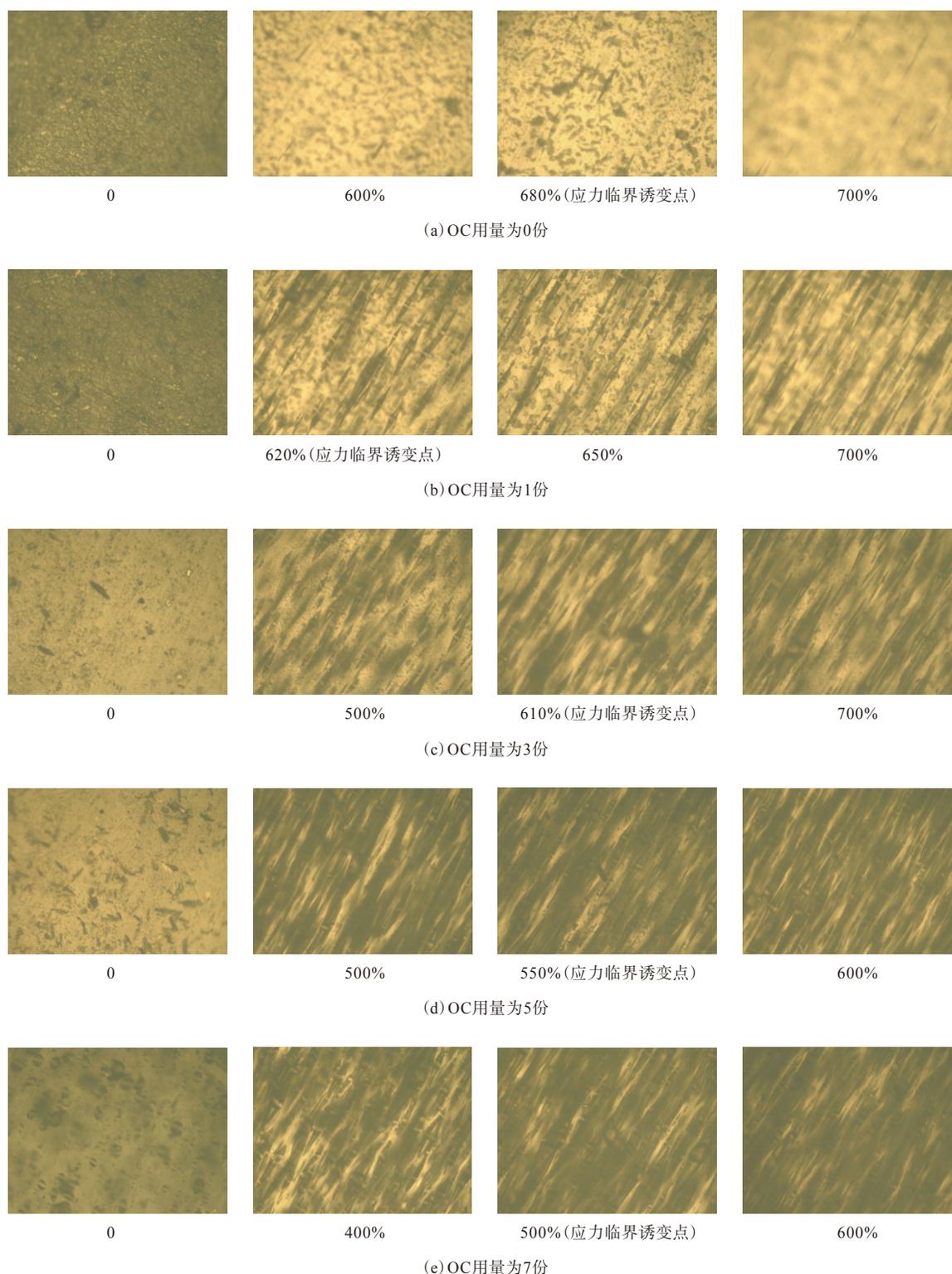


图4 不同OC用量IRCNs在不同应变下的偏光显微镜照片

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: I. Uniaxial Deformation and Strain-induced Crystallization

- of Rubbers[J]. Nippon Gomu Kyokaishi, 2017, 90(8):401-408.
- [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应变诱导结晶行为的影响[J]. 化工学报, 2017, 68(4):1684-1690.
- [5] 梁玉蓉, 谭英杰, 张剑平, 等. 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[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12):1325-1330.
- [6] 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.
- [7] Toki S, Hsiao B S, Amnuaypornsi 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Tosaka M. A Route for the Thermodynamic Description of Strain-induced Crystallization in Sulfur-cured Natural Rubber[J]. Macromolecules, 2009, 42(4):6166-6174.
- [11] Ren Y, Zhao S, Yao Q, et al. Effects of Plasticizers on the Strain-induced Crystallization and Mechanical Properties of Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene[J]. Rsc Advances, 2015, 5(15):11317-11324.
- [12] 赖登旺, 李笃信, 杨金, 等. 有机蒙脱土改性超支化聚酰胺6的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2016, 33(8):1663-1670.
- [13] Suprakas S R, Masami O. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A review from Preparation to Processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11):1539-1641.
- [14] 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.
- [15] Li P Y, Wang L, Song G J, et al. Characterization of High-performance Exfoliated Natural Rubber/Organoclay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6):3831-3838.
- [16] He S J, Wang Y Q, Wu Y P, et al. Preparation, Structure, Performance, Industrialization and Application of Advanced Rubber/Clay Nanocomposites Based on Latex Compounding Method[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 39(1):33-42.
- [17] Liang Y R, Wang Y Q, Wu Y P, et al. Preparation and Properties of Isobutylene-Isoprene Rubber (IIR) /Clay Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2005, 24(1):12-17.

收稿日期:2019-02-20

Study on Strain-induced Crystallization Behavior of Organic Clay/IR Nanocomposites

TAN Yingjie, LIANG Yurong, GUO Hongwei

(Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The organic clay (OC) /isoprene rubber (IR) nanocomposites (IRCNs) were prepared, the effect of OC amount on the tensile properties and strain-induced crystallization behavior of IRCNs was investigated. The results showed that, the diffraction peak angle of OC in IRCNs decreased to some extent compared with that of OC, and it was finely and uniformly dispersed in the rubber matrix to form an ordered intercalation structure. With the increase of OC amount, the tensile strength of IRCNs increased first and then decreased. When OC amount was 5 phr, the tensile strength of IRCNs was the highest (16.44 MPa), which was 41% higher than that of IR. The strain-induced crystallization behavior of IRCNs shifted to low strain with the increase of OC amount, and the critical strain decreased gradually. When the strain was less than the critical point, the degree of orientation of OC in IRCNs was low, and when the strain was bigger than the critical point, the orientation of OC was obvious and close to the limit.

Key words: IR; organic clay; nanocomposite; strain-induced crystallization; tensile property