

# 有机粘土/天然胶乳纳米复合材料的循环拉伸诱导结晶行为研究

郝英杰<sup>1</sup>, 谭昊哲<sup>2</sup>, 王健<sup>3</sup>, 褚丽君<sup>2</sup>, 梁玉蓉<sup>1,3\*</sup>

(1. 太原工业学院 材料工程系, 山西 太原 030008; 2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 3. 中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:**采用乳液插层法制备有机粘土(OC)/天然胶乳(NRL)纳米复合材料(NRLCNs), 研究OC用量和循环拉伸对NRLCNs拉伸诱导结晶行为的影响。结果表明:NRLCNs为插层结构, 随着OC用量的增大, NRLCNs的拉伸强度先增大后减小, 当OC用量为4份时, NRLCNs的力学性能达到最佳, 拉伸强度为15.86 MPa, 较天然橡胶胶料(未加OC)的拉伸强度提高58%; OC的加入有助于NRLCNs发生拉伸诱导结晶, 随着其用量的增大, NRLCNs的拉伸结晶临界诱导点的拉伸应变减小; 经过循环拉伸处理的NRLCNs橡胶分子产生了一定的取向, 再次拉伸时NRLCNs能够更快地达到拉伸结晶临界诱导点, 产生拉伸诱导结晶。

**关键词:**有机粘土; 天然胶乳; 纳米复合材料; 乳液插层法; 循环拉伸; 拉伸诱导结晶

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3; TQ331.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2020)12-0904-05

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0904



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是综合性能最好的橡胶, 具有自补强性质, 即在一定的拉伸变形时会发生结晶, 进而力学性能得到有效增强<sup>[1]</sup>。因此研究NR的诱导结晶行为<sup>[2-3]</sup>对理解橡胶增强机理有重要意义。

I.44P有机粘土(OC)是由无机蒙脱土经过双碳链的十八烷基铵盐改性<sup>[4-6]</sup>得到。作为一种具有层状结构以及高比表面积的廉价填料, 能够显著改善NR的耐热性能和物理性能。OC与聚合物共混时, 在剪切力的作用下, 聚合物分子链上的有机基团与OC片层间的有机离子相互吸引, 加之粘土的层状结构可以吸附游离的无机离子和有机基团, 使聚合物分子链稳定地进入粘土片层之中, 利用这种特性可制备性能优异的纳米复合材料<sup>[7-9]</sup>。

本工作采用乳液插层法<sup>[10-12]</sup>制备OC/天然胶乳(NRL)纳米复合材料(NRLCNs), 并与未加OC的NR胶料对比, 通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和偏光显微镜(PLM)等手段表征

NRLCNs的微观形态以及结晶形态, 重点研究OC用量和循环拉伸对NRLCNs拉伸诱导结晶行为<sup>[13]</sup>的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NRL, 固形物质量分数为0.63, 深圳市吉田化工有限公司产品; OC, 牌号I.44P, 美国Nanocor公司产品。

### 1.2 试验配方

NRL(以干胶计)或NR 100, 硬脂酸锌 4.5, 硫黄 1.5, 促进剂TBBS 1.5, OC 变量。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 OC/NRL絮凝胶

将OC在去离子水中分散后与NRL混合搅拌10 min, 用质量分数为0.09的无水氯化钙溶液进行絮凝。将得到的OC/NRL絮凝胶置于60℃烘箱中烘干至恒质量。

#### 1.3.2 NRLCNs和NR胶料的制备

将OC/NRL絮凝胶或NR在JG-3010型开炼机[扬州市金刚(试验)机械厂产品]上塑炼后依次加入硬脂酸锌、促进剂TBBS和硫黄, 制得混炼胶; 将

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51573124)

**作者简介:**郝英杰(1996—), 男, 山西阳泉人, 太原工业学院在读本科生, 主要从事纳米复合材料的研究。

\*通信联系人(liangyr7103@aliyun.com)

混炼胶置于XCB-D350X350型平板硫化机(上海第一橡胶机械厂有限公司产品)上硫化,硫化条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ ,得到NRLCNs和NR胶料,静置16 h。

#### 1.4 测试分析

##### 1.4.1 XRD分析

采用TD-3700型XRD仪(丹东通达仪器有限公司产品)对OC和NRLCNs(混炼胶)中OC进行片层间距测试,衍射角( $2\theta$ )扫描范围为 $1^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 。

##### 1.4.2 SEM分析

将硫化胶拉伸试样断面在常温下进行喷金处理,采用KYKY-EM3800型SEM(北京中科科仪技术发展有限公司产品)观察试样断面形貌。

##### 1.4.3 物理性能

采用AI-7000M型伺服控制拉力试验机(中国台湾高铁检测仪器有限公司产品)按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行硫化胶物理性能测试,试验条件:室温,拉伸速率  $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

##### 1.4.4 PLM分析

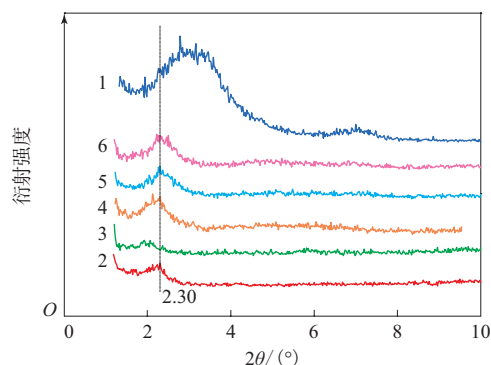
采用UB202i型PLM(重庆澳淮光电技术有限公司产品)对硫化胶进行观察,试验条件:目镜放大10倍,物镜放大10倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NRLCNs微观相态

XRD能够表征OC片层的层间堆砌结构和规整度。OC和NRLCNs的XRD曲线如图1所示。

从图1可以看到,OC的衍射角为 $2.78^{\circ}$ ,而

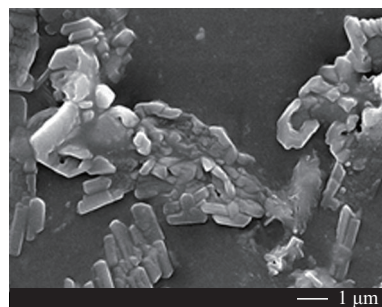


1—OC; NRLCNs中OC用量/份: 2—1, 3—2, 4—3, 5—4, 6—5。

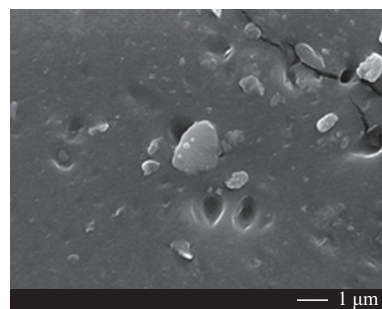
图1 OC和NRLCNs的XRD曲线

NRLCNs的衍射角度约为 $2.30^{\circ}$ ,比OC的衍射角度小。按照布拉格公式计算可得,OC的片层间距为 $3.17\text{ nm}$ ,NRLCNs中OC的片层间距为 $3.80\text{ nm}$ ,这说明在NRL与OC复合的过程中,橡胶分子插层进入OC片层之间,形成了插层结构<sup>[14]</sup>。

NRLCNs(OC用量为4份)和NR胶料的SEM照片(放大1万倍)如图2所示。



(a) NRLCNs



(b) NR胶料

图2 NRLCNs和NR胶料的SEM照片

从图2可以看出:在NR胶料中黑色区域为NR基体部分,基体中存在少量助剂残余;OC用量为4份的NRLCNs中灰白色区域为OC片层,OC片层与橡胶基质形成插层结构。

### 2.2 NRLCNs性能

#### 2.2.1 OC用量的影响

NRLCNs和NR胶料的拉伸应力-应变曲线如图3所示。

从图3可以看到:NR胶料的拉伸结晶临界诱变点出现在拉伸应变为5.3时;对于NRLCNs,随着OC用量的增大,NRLCNs的拉伸结晶临界诱变点不断前移,即OC用量为1,2,3,4和5份的NRLCNs的拉伸结晶临界诱变点分别出现在拉伸应变为4.7,4.7,4.5,4.2和4.0时,也就是说,OC用量越大,NRLCNs越容易产生拉伸结晶现象。

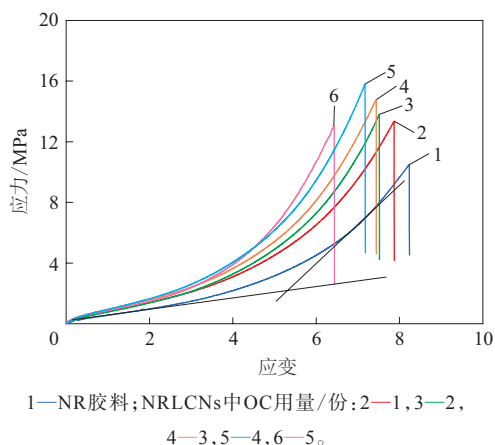


图3 NRLCNs和NR胶料的拉伸应力-应变曲线

从图3还可以看出,拉伸初期NRLCNs的模量较小,应力-应变曲线较为平缓,但当其达到某一点时应力-应变曲线突然上扬,这是由于在拉伸结晶临界诱变点之前,橡胶分子处于相互纠缠的无定形状态,而当达到拉伸结晶临界诱变点时橡胶分子与OC构成的插层结构处会率先产生拉伸诱导结晶,使橡胶具有自补强性。

NRLCNs和NR胶料的物理性能如表1所示。

表1 NRLCNs和NR胶料的物理性能

| 项 目              | OC用量/份 |       |       |       |       | NR<br>胶料 |
|------------------|--------|-------|-------|-------|-------|----------|
|                  | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     |          |
| 邵尔A型硬度/度         | 35     | 36    | 36    | 37    | 37    | 31       |
| 100%定伸应力/<br>MPa | 0.77   | 0.82  | 0.92  | 0.94  | 0.88  | 0.52     |
| 300%定伸应力/<br>MPa | 2.08   | 2.13  | 2.41  | 2.59  | 2.36  | 1.48     |
| 拉伸强度/MPa         | 13.23  | 13.65 | 14.81 | 15.86 | 13.07 | 10.04    |
| 拉断伸长率/%          | 786    | 749   | 743   | 716   | 643   | 822      |
| 拉断永久变形/%         | 14     | 18    | 22    | 24    | 28    | 12       |

从表1可以看出,与NR胶料相比,NRLCNs的力学性能提高。随着OC用量的增大,NRLCNs的拉伸强度先增大后减小,当OC用量为4份时,NRLCNs的拉伸强度达到最大值,继续增大OC用量,OC会在橡胶基质中发生团聚,OC片层分布均匀性下降,容易在拉伸时发生应力集中,导致NRLCNs的拉伸强度下降;NRLCNs的拉断伸长率呈减小趋势;NRLCNs的邵尔A型硬度和拉断永久变形增大,这是由OC独特的层状结构导致。

### 2.2.2 循环拉伸分析

NRLCNs (OC用量为4份) 和NR胶料在拉伸应

变为6时循环2次后拉断的应力-时间曲线分别如图4和5所示。

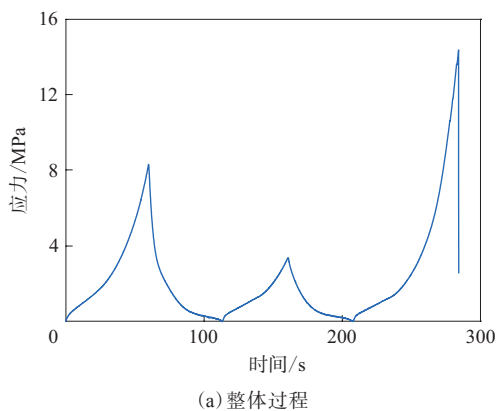
从图4和5可以看出,经过循环拉伸后NRLCNs的拉伸结晶临界诱变点的时间较NR胶料提前,这是由于经过拉伸后橡胶分子已经产生了一定的取向,所以再次拉伸时能够更快地达到拉伸结晶临界诱变点,产生拉伸诱导结晶。

从图4和5还可以看到,NRLCNs和NR胶料的第2次循环与循环后拉断的应力-时间曲线重合,说明在外力作用下橡胶结晶遭到破坏,橡胶拉伸结晶临界诱变点发生变化。经过循环拉伸后NRLCNs的拉伸强度有所降低,这是因为在外力作用下,OC的片层结构遭到破坏,再次拉伸时易产生应力集中现象,导致NRLCNs的拉伸强度减小。

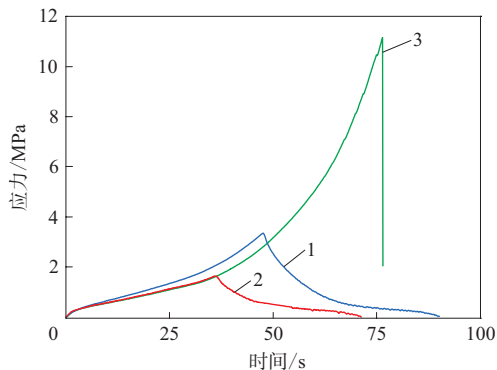
### 2.3 PLM分析

NRLCNs (OC用量为4份) 和NR胶料的PLM照片如图6所示。

从图6可以看出:当拉伸应变小于拉伸结晶临



(a) 整体过程



1—第1次循环;2—第2次循环;3—循环后拉断。

(b) 各循环拉伸过程

图4 NRLCNs的拉伸应力-时间曲线

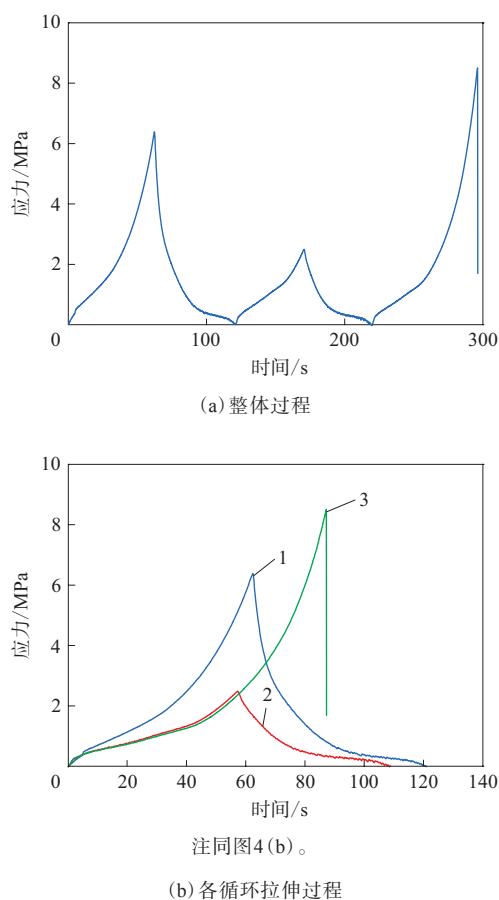
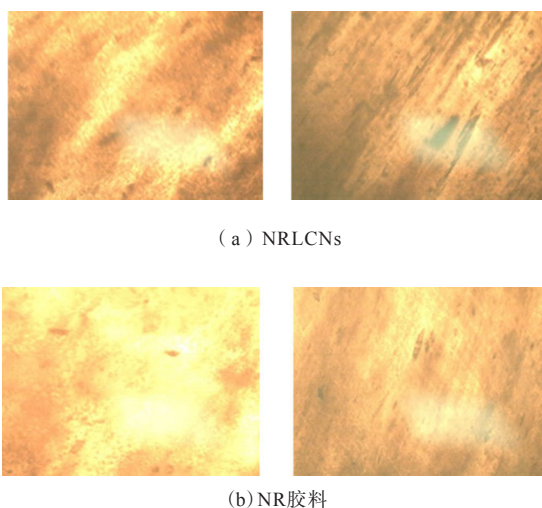


图5 NR胶料的拉伸应力-时间曲线



左侧胶料拉伸应变为1, 右侧胶料拉伸应变为6。

图6 NRLCNs和NR胶料的PLM照片

界诱变点时,NRLCNs中的橡胶分子仅仅发生轻微的取向;而当拉伸应变超过拉伸结晶临界诱变点时,NRLCNs中的橡胶分子会发生高度取向。

从图6还可以看出:拉伸应变增大,PLM照片由亮变暗,这是由于在拉伸结晶临界诱变点之前,拉伸使橡胶样片变薄,从而使得更多的光线通过橡胶样片进入目镜;当拉伸应变超过临界诱变点后,橡胶分子沿着外力的方向发生结晶,光线在结晶中产生折射和散射现象,使得目镜中接收到的光线有所减少,成像变暗。

### 3 结论

(1) 采用乳液插层法制得的NRLCNs在力学性能上明显优于NR胶料,当OC用量为4份时NRLCNs的力学性能达到最佳,拉伸强度为15.86 MPa;XRD和SEM分析表明,OC片层以纳米尺寸均匀分散在NR基体中,在NRLCNs中形成了插层结构。

(2) OC的加入有助于NRLCNs发生拉伸诱导结晶,并且随着其用量的增大,NRLCNs的拉伸结晶临界诱变点的拉伸应变减小;同时,经过循环拉伸处理的NRLCNs拉伸结晶临界诱变点的时间提前,这是因为拉伸后的橡胶分子已经产生了一定的取向,再次拉伸时能够更快地达到拉伸结晶临界诱变点,产生拉伸诱导结晶。

### 参考文献:

- [1] Ponnammam D, Sadasivuni K K, Varughese K T, et al. Flexible and Stretchable Electronic Composites: Natural Polyisoprene Composites and Their Electronic Applications[M]. Germany: Springer International Publishing, 2016.
- [2] 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.
- [3] 闭钊. 橡胶拉伸变形过程取向非均一性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [4] 陈海群, 李英勇, 朱俊武, 等. 十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2004(3): 251-255, 235.
- [5] 谢友利, 张猛, 周永红. 蒙脱土的有机改性研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(4): 844-851.
- [6] 陈际帆, 周少奇. 表面活性剂和硅烷偶联剂有机复合改性蒙脱土的制备及性能表征[J]. 应用化工, 2009, 38(6): 827-831.
- [7] 郑华, 彭宗林, 张勇, 等. EPDM/有机蒙脱土纳米复合材料的制备和性能研究[J]. 橡胶工业, 2003, 50(7): 398-402.
- [8] 刘春亮, 李莉. 纳米粘土/炭黑/天然橡胶复合材料动态性能的研究[J]. 橡胶工业, 2013, 60(6): 325-330.
- [9] 李昭, 刘磊, 杨艳平, 等. 预改性片层粘土在溴化丁基橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2020, 67(3): 187-191.



- [10] Wu Y P, Wang Y Q, Zhang H F, et al. Rubber-pristine Clay Nanocomposites Prepared by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension[J]. Composites Ence & Technology, 2005, 65 (7-8): 1195-1202.
- [11] 郑云, 项可璐, 张立群, 等. 黏土及界面剂对乳液插层法天然橡胶纳米复合材料结构与性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34 (6): 460-465.
- [12] 宋国君, 高利, 王宝金, 等. 乳液插层法天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备及其性能[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30 (6): 24-27.
- [13] 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.
- [14] 戈明亮, 贾德民. X射线衍射法研究天然橡胶/黏土纳米复合材料的插层过程[J]. 材料工程, 2012 (3): 43-46.

收稿日期: 2020-08-06

## Tensile-induced Crystallization Behavior of OC/NRL Nanocomposites by Cyclic Stretching

HAO Yingjie<sup>1</sup>, TAN Haozhe<sup>2</sup>, WANG Jian<sup>3</sup>, CHU Lijun<sup>2</sup>, LIANG Yurong<sup>1,3</sup>

(1. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Organic clay (OC) /natural rubber latex (NRL) nanocomposites (NRLCNs) were prepared by emulsion intercalation method, and the effects of the addition level of OC and cyclic stretching on the tensile-induced crystallization behavior of NRLCNs were studied. The results showed that NRLCNs had an intercalation structure. With the increase of the addition level of OC, the tensile strength of NRLCNs first increased and then decreased. When the addition level of OC was 4 phr, the mechanical properties of NRLCNs reached the best, with a tensile strength of 15.86 MPa, which was higher than that of natural rubber compound (without CO) by 58%. Meanwhile, the addition of OC helped NRLCNs to undergo tensile-induced crystallization, and as its addition level increased, the tensile strain at the critical mutation point of tensile crystallization of NRLCNs decreased. At the same time, after the cyclic stretching treatment, the rubber molecules of NRLCNs had a certain orientation, and when they were stretched again, they could reach the critical mutation point faster, resulting in tensile-induced crystallization.

**Key words:** organic clay; NRL; nanocomposites; emulsion intercalation method; cyclic stretching; tensile-induced crystallization

一种合成橡胶及其制备方法 由湖北可兴鞋业有限公司申请的专利(公布号 CN 110746562A, 公布日期 2020-02-04)“一种合成橡胶及其制备方法”,涉及的合成橡胶由A料、B料和C料[质量比为100:(75~80):2]制备而成。A料包括多元醇(85~95份)、乙二醇(3~15份)和有机硅表面活性剂(0.1~1份);B料包括二苯基甲烷二异氰酸酯(45~60份)和氨基甲酸酯改性二苯基甲烷二异氰酸酯(40~55份);C料包括三乙烯二胺(30~35份)和乙二醇(65~70份)。该合成橡胶的拉伸强度达到16.1~18.4 MPa,撕裂强度达到26~31 kN·m<sup>-1</sup>,拉断伸长率达到359%~385%。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种低硬度低散发的三元乙丙橡胶 由厦门万新橡胶有限公司申请的专利(公布号 CN 111574776A, 公布日期 2020-08-25)“一种低硬度低散发的三元乙丙橡胶”,涉及的三元乙丙橡胶配方为:三元乙丙橡胶 100~200,硅橡胶 1~10,白炭黑 7~25,高岭土 20~80,氧化锌 3~10,硬脂酸 0.2~1,聚乙二醇 0.5~2,高闪点深度加氢石蜡油 30~100,不溶性硫黄S-80 1~2,促进剂2~6.5。该三元乙丙橡胶具有较低硬度和低散发性能,是符合VW 50180标准要求的浅色胶料,加工性能好,以其制备的复杂结构产品的不良率低。

(本刊编辑部 赵 敏)