应用理论

有机粘土/天然胶乳纳米复合材料的多轴循环拉伸 诱导结晶行为研究

刘兵兵,梁玉蓉*,任绒艇,李子贤,赵 俊,朱 苗 (太原工业学院材料工程系,山西太原 030008)

摘要:采用乳液插层法制备有机粘土/天然胶乳(NRL)纳米复合材料(NRLCNs),研究有机粘土用量对NRLCNs拉 伸性能的影响以及NRLCNs在不同拉伸方式、拉伸倍率和循环拉伸次数下拉伸诱导结晶行为的变化。结果表明:当有机 粘土用量为4份时,NRLCNs的拉伸强度最大,为24.6 MPa,较纯NRL胶料的拉伸强度12.6 MPa增大了95%;有机粘土的 加入有助于NRLCNs更快地发生拉伸诱导结晶,在一定范围内随着有机粘土用量的增大,NRLCNs的拉伸诱导结晶临界 诱变点提前;经过不同拉伸倍率和循环拉伸次数预处理后,NRLCNs的拉伸诱导结晶临界诱变点发生不同程度的滞后; NRLCNs的拉伸强度随着多轴拉伸预处理循环拉伸次数的增大而增大,且经过相同预处理后,相同应变下NRLCNs的单 轴拉伸强度大于多轴拉伸强度。

关键词:天然胶乳;有机粘土;纳米复合材料;拉伸诱导结晶;多轴循环拉伸

中图分类号:TQ331.2 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2023)11-0850-07 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.11.0850



天然橡胶(NR)是一种高强度弹性体,具有自补强特性,即在外力拉伸情况下橡胶大分子链会发生结晶行为^[1-2],使橡胶的力学性能和热稳定性等得到提高。研究NR的拉伸诱导结晶行为对分析 NR的自增强机理具有重要的意义^[3-6]。

I.44P有机粘土具有独特的片层结构,由无机 蒙脱土经十八烷基铵盐改性^[7]得到。有机粘土价 格低廉,储量丰富,被视为制备粘土/聚合物纳米 复合材料的最佳选择^[8-9],使用有机粘土作为补强 剂制备的纳米复合材料具有优异的性能。

本研究采用乳液插层法^[10-13]制备有机粘土/ 天然胶乳(NRL)纳米复合材料(NRLCNs),并分别 进行单轴和多轴拉伸试验,研究预处理条件(拉伸 倍率和循环次数)对NRLCNs拉伸诱导结晶行为的 影响^[14]。

- 1 实验
- 1.1 主要原材料

NRL,深圳市吉田化工有限公司产品;有机粘 土,牌号I.44P,美国Nanocor公司产品;无水氯化 钙,天津百伦斯生物技术有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方(用量/份)为:NRL(以干胶计) 100,硬脂酸锌 4.5,促进剂TBBS 1.5,升华硫 黄 1.5,I.44P有机粘土 变量。

1.3 试样制备

(1)称取2 g的NRL放在培养皿中,置于80 ℃ 烘箱中烘16 h,所得干胶质量为1.22 g,确定NRL

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573124)

作者简介:刘兵兵(1998—),男,河北邯郸人,太原工业学院本科生,主要从事纳米复合材料的学习和研究。 *通信联系人(liangyr7103@aliyun.com)

引用本文:刘兵兵,梁玉蓉,任绒艇,等.有机粘土/天然胶乳纳米复合材料的多轴循环拉伸诱导结晶行为研究[J].橡胶工业,2023,70(11):850-856.

Citation: LIU Bingbing, LIANG Yurong, REN Rongting, et al.Multi-axial cyclic tensile induced crystallization behavior of organic clay/ natural latex nanocomposites[J]. China Rubber Industry, 2023, 70 (11):850-856.

的固形物质量分数为0.61。

(2)称取一定量的有机粘土在137 mL去离子 水中分散,与163 g的NRL充分混合均匀,用无水氯 化钙溶液(无水氯化钙与水的质量比为1:11)絮 凝。用外力挤掉絮凝物中的空气再用去离子水清 洗其3—4次,将絮凝物放入60 ℃烘箱中烘24 h,制 得有机粘土/NRL混合物。

(3)将有机粘土/NRL混合物置于开炼机上 过辊4—5次,挤压成片,再依次加入配合剂硬脂酸 锌、促进剂TBBS、升华硫黄,然后进行打包打卷处 理,混炼均匀。

(4)将混炼胶置于平板硫化机上进行硫化,硫 化条件为145 ℃/10 MPa×*t*₉₀,制得NRLCNs。

1.4 测试分析

(1) 拉伸性能。采用高铁检测仪(东莞) 有限公司生产的AI-7000M型单轴拉力试验机 和GT-7001-DZN型多轴拉伸试验机按照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》测定NRLCNs的拉伸性能,测 试温度为20~23 ℃,拉伸速率分别为500和20 mm・min⁻¹,单轴拉伸试样为哑铃形,多轴拉伸试 样为圆形。

(2) X射线衍射(XRD)分析。采用丹东通达 仪器有限公司生产的TD-3700型XRD分析仪, 在衍射角(2θ)为1°~10°范围内对有机粘土和 NRLCNs以1(°)•min⁻¹的速率进行扫描,测试工 作电流为100 mA、工作电压为40 kV,测定有机粘 土的晶层间距。

2 结果与讨论

2.1 NRLCNs的单轴拉伸性能

NRLCNs的单轴拉伸性能如表1所示。

表1 NRLCNs的单轴拉伸性能 Tab 1 Uniaxial tensile properties of NRLCNs

Tub. 1 Chiaxiai tensite properties of titletts							
西	目	有机粘土用量/份					
坝		0	1	2	3	4	5
100%定伸/	应力/MPa	0.551	0.657	0.774	0.805	0.868	0.803
300%定伸/	应力/MPa	1.175	1.518	1.834	1.893	1.957	1.690
拉伸强度/1	МРа	12.6	16.4	17.9	19.6	24.6	18.9
拉断伸长率	<u> </u>	719	639	590	545	650	706

从表1可以看出,NRLCNs的拉伸强度与纯 NRL胶料相比均有不同程度地提高,其中有机粘 土用量为4份时,相应NRLCNs的拉伸强度最大,达 到24.6 MPa,与纯NRL胶料相比提高了95%,充分 说明有机粘土可作为橡胶良好的增强剂。

从表1还可以看出,NRLCNs的拉伸性能随着 有机粘土用量的增大呈现先提高后降低的趋势, 拐点出现在有机粘土用量为4份时,分析认为此 时橡胶基质中的填料从饱和转变为过量,导致其 在橡胶基质中分散不均匀而出现团聚现象,影响 NRLCNs的拉伸性能。

2.2 NRLCNs的拉伸诱导结晶临界诱变点分析

NRLCNs的拉伸诱导结晶临界诱变点获取 方法如下:在应力-应变曲线开始走势平缓的区 域中选择一点作切线,在曲线结尾处最凸位置引 出切线,两切线交点对应的横坐标就是临界诱 变点。

2.2.1 未经预处理

不同有机粘土用量的NRLCNs的拉伸应力-应变曲线如图1所示。

从图1可以看出,有机粘土的加入不同程度地使NRLCNs的拉伸诱导结晶临界诱变点提前,这表明有机粘土的加入对NR的拉伸诱导结晶起到了促进作用。

从理论上讲,这是由于粘土是片层结构的硅酸盐,在NRLCNs中,橡胶基质和有机粘土形成插层结构,当受到外力作用时,片状的粘土层夹杂着橡胶基质沿所受外力方向发生取向,插层结构使橡胶分子受到粘土片层的约束,从而更容易发生结晶现象。

2.2.2 预处理后

小拉伸倍率(1.5倍)下,经过不同循环拉 伸次数预处理(单轴循环拉伸,拉伸速率为500 mm•min⁻¹)的NRLCNs(有机粘土用量为4份)的 拉伸应力-应变曲线如图2所示,未经预处理、循环 拉伸1,5和10次预处理的NRLCNs的拉伸诱导结晶 临界诱变点分别为4.77,4.91,5.38和5.94。

从图2可以看出,随着预处理循环拉伸次数的 增大,NRLCNs的拉伸诱导结晶临界诱变点出现不



同程度的滞后,这是因为NR在较小应变下几乎不 发生结晶行为,但是在循环拉伸过程中,橡胶基质 会出现松弛现象,且随着循环拉伸次数的增大松 弛现象更加严重,导致NRLCNs在后续拉伸过程中 相同应变下的应力相对较小,从而致使其拉伸诱 导结晶临界诱变点更加滞后。

大拉伸倍率(5.5倍)下,经过不同循环拉

伸次数预处理(单轴循环拉伸,拉伸速率为500 mm•min⁻¹)的NRLCNs(有机粘土用量为4份)的拉伸应力-应变曲线如图3所示,未经预处理、循环拉伸1,5和10次预处理的NRLCNs的拉伸诱导结晶临界诱变点分别为4.77,5.81,6.01和6.09。

从图3可以看出,随着预处理循环拉伸次数的



图2 小拉伸倍率下经不同拉伸循环次数预处理的 NRLCNs的拉伸应力-应变曲线







with different tensile cycles under large tensile ratio 增大,NRLCNs的拉伸诱导结晶临界诱变点的滞 后情况逐渐严重,但是在达到结晶临界诱变点后 NRLCNs可以快速发生结晶现象。理论分析认 为,当NRLCNs在较大拉伸倍率下进行预循环拉 伸处理时,橡胶基质中的有机粘土会随着拉伸的 方向均匀排列,此时由于粘土的刚性作用和橡胶 本身的特性,NRLCNs在预处理完成后会发生应 力松弛现象,使得拉伸诱导结晶临界诱变点发生 滞后。而在对NRLCNs进行大拉伸倍率(高于临 界诱变点)的循环拉伸过程中,其已经发生结晶 行为,使其在到达结晶临界诱变点后可以快速 结晶。

对比大、小拉伸倍率预处理的NRLCNs的拉伸

诱导结晶临界诱变点可以看出,在同样循环拉伸 次数下,大拉伸倍率预处理NRLCNs的临界诱变点 比小拉伸倍率预处理NRLCNs的临界诱变点更加 滞后,这是因为在大拉伸倍率下,橡胶基质的松弛 行为更加严重,进而导致NRLCNs的拉伸诱导结晶 临界诱变点更加滞后。

2.3 NRLCNs的多轴拉伸性能

5次循环拉伸预处理时NRLCNs的多轴拉伸 loop曲线如图4所示,经不同循环拉伸次数预处理 的NRLCNs的多轴拉伸应力-应变曲线(未拉断)如 图5所示,拉伸倍率为1倍。

从图4可以看出,NRLCNs的每次预应力循 环拉伸都会出现能量损耗,且第1次循环拉伸所





多轴拉伸应力−应变曲线

Fig. 5 Multi-axial tensile stress-strain curves of NRLCNs pretreated with different tensile cycles

消耗的能量远远大于后几次循环拉伸所消耗的 能量,循环结束后loop环也并未回到初始位置, 此时NRLCNs的出现明显的松弛现象。这是因为 NRLCNs在预循环拉伸过程中不仅要克服橡胶分 子之间的摩擦,还需要克服橡胶-粘土、粘土-粘土 之间的相互作用^[15],从而使粘土在橡胶中分散得 更加均匀,此过程是不可逆的,因此第1次消耗的 能量远超后几次。

从图5可以看出,在小拉伸倍率且未拉断的预处理情况下,随着循环拉伸次数的增大,NRLCNs的多轴拉伸强度逐渐增大,这是因为随着循环拉伸次数的增大,粘土在橡胶基质中分散得更加均匀,在每个受力方向上排列得更加整齐,从而使NRLCNs的多轴拉伸强度得到增大。

2.4 经预处理的NRLCNs单轴和多轴拉伸性能 对比.

经过1,5和10次循环拉伸预处理(拉伸倍率为 1倍)的NRLCNs单轴和多轴拉伸应力-应变(未拉 断)曲线分别如图6-8所示。

从图6-8可以看出,在相同应变情况下,无论 经过1和5次循环拉伸预处理还是10次循环拉伸预 处理,NRLCNs的单轴拉伸强度总是大于多轴拉伸 强度。这是因为在单轴拉伸时,橡胶基质中的粘土 片层受到一个方向力的作用,可以在该方向上均 匀分布,有一定的取向性;在多轴拉伸时,粘土片



拉伸应力-应变曲线 Fig. 6 Tensile stress-strain curves of NRLCNs pretreated with 1 tensile cycle



图7 经5次循环拉伸预处理的NRLCNs的 拉伸应力-应变曲线

Fig. 7 Tensile stress-strain curves of NRLCNs pretreated with 5 tensile cycles



图8 经10次循环拉伸预处理的NRLCNs的 拉伸应力-应变曲线 Fig. 8 Tensile stress-strain curves of NRLCNs pretreated with 10 tensile cycles

层同时受到多个方向力的作用,无法发生取向^[16], 所以在受到外力时,相同形变条件下NRLCNs经单 轴循环拉伸预处理后的拉伸强度要大于经多轴循 环拉伸预处理后的拉伸强度。

2.5 XRD分析

有机粘土和NRLCNs的XRD谱见图9。

从图9可以看出,有机粘土的起始衍射峰在 2θ为3.25°处,而NRLCNs的衍射峰与有机粘土相 比均有不同程度的前移,其中当有机粘土用量为 4份时衍射峰的前移幅度最大。根据布拉格方程 2dsinθ=nλ(d为有机粘土的层间距;n为衍射级 数,其值为1;λ为波长,其值为0.154 nm)可计算出



图9 有机粘土和NRLCNs的XRD谱 Fig. 9 XRD spectra of organic clay and NRLCNs

有机粘土用量为4份时d=4.60 nm。这是因为在 混炼过程中,橡胶分子插入到有机粘土的片层结 构间,使得有机粘土的层间距增大,NRL与有机粘 土形成了插层结构。

3 结论

(1)采用乳液插层法制备的NRLCNs的拉伸性 能相比于纯NRL胶料明显提高,并在有机粘土用 量为4份时达到最优。

(2)有机粘土的加入能够明显促进拉伸诱导结晶行为的发生,使拉伸诱导结晶临界诱变点向前偏移。

(3) 对NRLCNs进行拉伸倍率为1.5和5.5倍的 1,5和10次单轴循环拉伸预处理时,拉伸诱导结晶 临界诱变点发生不同程度的滞后现象。

(4) 对NRLCNs进行拉伸倍率为1倍的1,5 和10次多轴循环拉伸预处理后,在相同应变下 NRLCNs的拉伸强度随着循环拉伸次数的增大而 增大。

(5)经过相同预处理后,相同应变下NRLCNs 的单轴拉伸强度大于多轴拉伸强度。

参考文献:

[1] 那洪东. 橡胶的力学行为和拉伸结晶化[J]. 世界橡胶工业,2009, 36(3):20-26.

NA H D. Stress-strain relation and strain-induced crystallization in rubber[J]. World Rubber Industry, 2009, 36 (3) : 20–26.

[2] 郑兴邦,韦燕婵,罗明超,等. 天然橡胶低温结晶性能分析[J]. 高分 子通报,2019(4):65-72.

ZHENG X B, WEI Y C, LUO M C, et al. Analysis of low temperature crystallization properties of natural rubber[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2019 (4) :65–72.

[3] 孙树泉. 天然橡胶共混物应变诱导结晶研究及生物基橡胶促进剂的制备[D]. 北京:北京化工大学,2017.
 SUN S Q. Strain induced crystallization of natural rubber blend and

preparation of bio-based rubber accelerator[J]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.

[4] 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(6):586-595.

XU Z Q,LU Y L,ZHANG L Q, et al. Characterization methods and research progresses for stretching orientation and strain-induced crystallization of elastomers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011 (6) : 586–595.

[5] 郝英杰,谭吴哲,王健,等.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[J].橡胶工业,2020,67(12):904-908.

HAO Y J, TAN H Z, WANG J, et al. Tensile–included crystallization behavior of OC/NRL nanocomposites by cyclic stretching[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (12) :904–908.

[6] 褚丽君,王健,梁玉蓉. 天然胶乳/有机粘土复合材料的结构和拉伸
 诱导结晶行为研究[J]. 橡胶工业,2019,66(8):569-572.
 CHU L J, WANG J, LIANG Y R. Study on structure and strain-

induced crystallization behavior of NRLCNs[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (8) : 569–572.

[7] 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.

XIE Y L, ZHANG M, ZHOU Y H. Progress in the organic modification of montmorillonite[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31 (4):844-851.

- [8] 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.
 LAI D W, LI D X, YANG J, et al. Preparation and characterization of organic montmorillonite modified hyperbranched polyamide 6[J].
 Acta Materiae Compositae Sinica,2016,33(8):1663-1670.
- [9] 刘平生,李利,周宁琳,等.蒙脱土/聚丙烯酸高吸水性树脂的合成[J].复合材料学报,2006,23(3):44-48.
 LIU P S,LI L,ZHOU N L, et al. Synthesis of montmorillonite/poly (acrylic acid) super absorbent resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006,23(3):44-48.
- [10] 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.

SONG G J, GAO L, WANG B J, et al. Preparation and properties of NR/MMT nanocomposites by emulsion intercalation[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30 (6) :24–27.

[11] 王立,谷正,宋国君,等.乳液插层法制备丁腈橡胶-有机蒙脱土 纳米复合材料的结构与性能[J].石油化工,2010,39(8):924-928.

WANG L, GU Z, SONG G J, et al. Structure and properties of acrylonitrile butadiene rubber-organo montmorillonite nanocomposites prepared by emulsion intercalation method[J]. Petrochemical Technology,2010,39 (8) :924–928.

[12] 唐忠锋,王继虎,陈晓伟,等.乳液插层法制备天然胶/蒙脱土 复合材料的性能[J].材料科学与工程学报,2009,27(5):716-718.

TANG Z F, WANG J H, CHEN X W, et al. Properties of natural rubber latex/montmorillonite modified by latex intercalation technology[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2009, 27 (5) :716–718.

[13] 王松.蒙脱土原位改性乳液插层法制备橡胶/蒙脱土纳米复合材料研究[D].广州:华南理工大学,2003.

WANG S. Preparation of rubber/montmorillonite nanocomposites by in-situ modified lotion intercalation of montmorillonite[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2003.

- [14] 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.
 LIANG Y R,TAN Y J,ZHOU W L, et al. Influence of clay content and lamella structure on strain-induced crystallization of natural rubber[J]. CIESC Journal,2017,68(4):1684-1690.
- [15] 智杰颖,王慎平,王海庆,等. 橡胶在动态载荷下的能量损耗分析[J]. 高分子学报,2017(4):708-715.
 ZHI J Y, WANG S P, WANG H Q, et al. Analysis on energy loss of rubber under dynamic load[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017(4): 708-715.
- [16] CHEN X W, MENG L P, ZHANG W W, et al. Frustrating straininduced crystallization of natural rubber with biaxial stretch[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (50): 47535– 47544.

收稿日期:2023-07-16

Multi–axial Cyclic Tensile Induced Crystallization Behavior of Organic Clay/Natural Latex Nanocomposites

LIU Bingbing, LIANG Yurong, REN Rongting, LI Zixian, ZHAO Jun, ZHU Miao (Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Organic clay/natural latex (NRLCNs) nanocomposites (NRLCNs) were prepared by emulsion intercalation method. The effects of organic clay dosage on the tensile properties of NRLCNs and the changes in the tensile induced crystallization behavior of NRLCNS under different tensile modes, tensile ratios and tensile cycles were investigated. The results showed that when organic clay dosage was 4 phr, the tensile strength of NRLCNs was largest, at 24.6 MPa, which was 95% larger than the tensile strength of pure NRL compound of 12.6 MPa. The addition of organic clay contributed to the faster formation of tensile-induced crystallization of NRLCNs. In a certain range, the critical mutagenic point of tensile-induced crystallization of NRLCNs was advanced with the increase of organic clay dosage. After pretreatment with different tensile ratios and tensile cycles, the critical mutagenic point of tensile induced crystallization of NRLCNs was advanced with the increase of organic clay dosage. After pretreatment with different tensile ratios and tensile cycles, the critical mutagenic point of tensile induced crystallization of NRLCNs exhibited varying degrees of hysteresis. The tensile strength of NRLCNs increased with the increase of tensile cycles of multi-axial tensile pretreatment, and after the same pretreatment, the uniaxial tensile strength of NRLCNs was larger than the multi-axial tensile strength under the same strain.

Key words: natural latex; organic clay; nanocomposite; tensile induced crystallization; multi-axial cyclic tensile