

· 综述 ·

弹性体拉伸取向和应变诱导结晶研究进展*

徐志强¹ 卢咏来^{1,2**} 张立群^{1,2,3} 闫寿科⁴

(¹北京化工大学 北京新型高分子材料制备与加工重点实验室 北京 100029)

(²北京化工大学材料科学与工程学院 教育部碳纤维和功能高分子材料重点实验室 北京 100029)

(³北京化工大学 教育部纳米材料制备与应用科学重点实验室 北京 100029)

(⁴北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 橡胶拉伸取向和应变诱导结晶被公认为是天然橡胶和一些合成橡胶(如氯丁橡胶、丁基橡胶、氢化丁腈橡胶等)高效自增强的关键所在,研究该现象和行为规律对理解橡胶增强机理具有十分重要的意义. 本文总结了常用于研究橡胶拉伸取向和应变诱导结晶的表征方法,对其原理、特点和适用范围进行了对比分析;综述了纳米填料(炭黑,二氧化硅,黏土,碳纳米管)增强橡胶的拉伸取向和应变诱导结晶以及热塑性弹性体拉伸取向的研究进展;并展望了该领域的未来发展方向.

关键词 弹性体, 纳米增强, 拉伸取向, 应变诱导结晶

橡胶(或称弹性体)因具有独一无二的高弹性,被广泛应用于国民经济的各个领域,被称为是继石油、铁矿和有色金属之后的第 4 大战略资源,也是传统的三大高分子材料之一. 橡胶材料的应用不同于其它高分子材料,为了获得高的力学性能,必须借助活性填料的增强和化学交联(对于热塑性弹性体是物理交联). 因此,橡胶材料的增强理论与技术一直是橡胶科学与工程研究领域中最核心问题之一.

拉伸取向和应变诱导结晶是 2 个有联系但不同的概念,橡胶拉伸取向是应变诱导结晶的前提,但并不是所有取向的分子链都会产生结晶. Flory^[1]早在 1947 年就发现了天然橡胶在拉伸状态下能够结晶,且可以明显提高橡胶的强度. 之后人们对各种橡胶的拉伸取向和应变诱导结晶做了大量研究并提出了许多假说和理论^[2-6]. 橡胶的高效增强在很大程度上归结于分子链在拉伸时的高度取向或由此而引发的诱导结晶,橡胶中的微晶区被认为相当于一些物理交联点,可以分散能量和抵抗裂纹增长,并且固定了已经产生取向的分子链,进而使橡胶发生自增强. 近几年,橡胶纳米复合材料成为橡胶增强的研究热点. 已有一些文献报道^[7-11],纳米填料(炭黑,二氧化硅,黏土,

碳纳米管等)的加入能够提高橡胶在拉伸过程中的分子链取向度和诱导结晶度,并认为这很可能是纳米填料高效增强的机理所在. 张立群等^[12,13]最近发现在橡胶纳米增强体系中强度与纳米颗粒体积分数间的关系上存在“逾渗”现象,据此强化并进一步发展了纳米颗粒“桥联”大分子并通过界面滑移产生伸直链的增强机理. 综上所述,研究橡胶的拉伸取向和应变诱导结晶现象及其规律对理解橡胶增强机理具有十分重要的意义,但是限于各种表征方法的局限性以及纳米填充体系、热塑性弹性体体系的复杂性,还有很多问题要加以解决. 本文总结了弹性体聚合物拉伸取向和应变诱导结晶的不同表征方法的原理、特点和适用范围;综述了纳米填料(炭黑,二氧化硅,黏土,碳纳米管)增强橡胶的拉伸取向和应变诱导结晶以及热塑性弹性体的拉伸取向的研究进展.

1 聚合物拉伸取向和应变诱导结晶研究手段

研究聚合物取向的手段有很多,例如,声速法,双折射法,红外二向色性法, X 射线, TEM, HNMR 等. 在这些方法中有很多可用于研究橡胶的拉伸取向和应变诱导结晶,但不同方法所能测

* 2010-12-14 收稿,2011-02-28 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2011CB932603)和长江学者创新团队(项目号 PCSIRT, IRT0807)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: luyonglai@mail.buct.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10361

试的取向单元不同,对样品的要求也不尽相同.近几年来关于橡胶材料拉伸取向和应变诱导结晶的研究主要采用的研究方法为双折射^[10, 14]、红外二向色性^[10]、广角 X 射线衍射(WAXD)^[11, 15]和小角 X 射线散射(SAXS)^[16].下面将对这几种方法的原理、特点和适用范围进行介绍和对比分析.

1.1 广角 X 射线衍射(WAXD)和小角 X 射线散射(SAXS)

近几年,对于橡胶拉伸取向和应变诱导结晶的研究应用最广泛的手段是同步辐射广角 X 射线衍射(synchrotron radiation WAXD).与一般 WAXD 相比,同步辐射 WAXD 具有高强度和高亮度,射线穿透拉伸样品后,还有很高的强度,信号信噪比高,非常适合透射 X 射线衍射实验模式.利用原位同步辐射 WAXD 分析技术,可以获得红外二向色性和双折射等其它技术不能给出的信息,可将不同相区(晶区,取向无定形区)对取向的贡献区分开来.还可给出晶胞参数和晶胞大小等等.拉伸样品的 WAXD 图可分为 3 个部分,即各向同性区,取向的无定形区和结晶区^[17].从公式(1),(2)分别可求出取向结晶度(crystallinity index, CI)、取向无定形区分数(oriented amorphous index, OAI)和各向同性无定形区分数(unoriented amorphous index, UAI), $UAI = 1 - CI - OAI$

$$CI = \frac{\sum_{crystal} 2\pi \int \sin\phi d\phi \int I(s) s^2 ds}{\sum_{total} 2\pi \int \sin\phi d\phi \int I(s) s^2 ds} \quad (1)$$

$$OAI = \frac{\sum_{oriented\ amorphous} 2\pi \int \sin\phi d\phi \int I(s) s^2 ds}{\sum_{total} 2\pi \int \sin\phi d\phi \int I(s) s^2 ds} \quad (2)$$

式中, $I(s)$ 代表衍射峰的强度分布,可以从图中读出; s 是倒易空间中的倒易矢量($s = 2(\sin\theta/\lambda)$),单位是 nm^{-1} ; λ 是波长, 2θ 是散射角; ϕ 是散射矢量与拉伸方向的夹角(即方位角).

聚合物平均取向程度可用二级取向因子 $\langle P_2 \cos\phi \rangle$ 度量,即 Hermans 取向因子 f ,公式(3)

$$f = (3\cos^2\phi - 1)/2 \quad (3)$$

求 f 关键是求出 $\cos^2\phi$, $\cos^2\phi$ 可由公式(4)求出^[18]

$$\cos^2\phi = \frac{\int_0^\pi I(\phi) \cos^2\phi \sin\phi d\phi}{\int_0^\pi I(\phi) \sin\phi d\phi} \quad (4)$$

从 WAXD 衍射图上还可以得到晶体尺寸大小,由谢乐公式计算,见公式(5):

$$L_{hkl} = K\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (5)$$

式中 L_{hkl} 是晶体在 hkl 法线方向上的平均尺寸, θ 是布拉格散射角, K 是谢乐形状因子, β 是衍射峰的半高宽.

SAXS 可以研究聚合物中大尺度有序结构(如热塑性弹性体(TPE)中的微相分离结构)取向,利用公式(3)和(4)可以计算取向度大小^[16].

1.2 红外二向色性

红外光源发出的一束自然光经偏振器后就成为电矢量只有一个方向的红外偏振光.当这个偏振光平行于拉伸方向称之为平行偏振光,垂直于拉伸方向称之为垂直偏振光.应用平行偏振光和垂直偏振光测得某谱带吸光度分别记作为 $A_{//}$ 和 A_{\perp} ,两者之比 R 称为该谱带的二向色性比,即:

$$R = \frac{A_{//}}{A_{\perp}}$$

取向函数 f 与二向色性比的关系 R 由公式(6)表达^[19],

$$f = \frac{R - 1}{R + 2} \times \frac{2}{3\cos^2\beta - 1} = F(\beta) \frac{R - 1}{R + 2} \quad (6)$$

式中 $F(\beta)$ 只与角度 β 有关, β 是振动模式跃迁距矢量与区域分子链轴之间的夹角,见图 1.

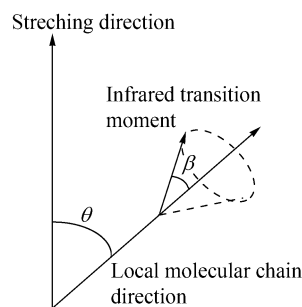


Fig. 1 Positions of local chain axis and transition moment with respect to the stretching direction

此外,根据聚合物结晶谱带和非晶谱带的二向色性,可以分别测定晶区和非晶区的取向度.由于红外谱带反映了特定官能团的振动模式,因而各个谱带的二向色性变化,还能给出分子中的官能团在取向中的运动变化.由于需要进行红外定量研究,要求所观测谱带的吸光度小于 1,否则会偏离比尔定律,给研究结果造成明显误差^[20].这就要求样品比较薄(大约几十到几百微米),给拉伸实验带来了一定的困难.

1.3 双折射

双折射法是基于高分子在链方向和垂直于链方向的不同折光指数. 考虑到拉伸时高分子链或链段会沿拉伸方向取向, 因此拉伸取向的样品在平行和垂直于拉伸方向上的折射率不同, 从而产生双折射. 单轴取向样品的双折射定义为

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad (7)$$

根据橡胶弹性理论, 在仿射网络模型中, 双折射与应变的关系由下式表达^[19]:

$$\Delta n = \frac{\nu k T C}{V} (\alpha^2 - \alpha^{-1}) = D_1 (\alpha^2 - \alpha^{-1}) \quad (8)$$

式中, ν/V 是每单元体积的网链数, k 是波尔兹曼常数, T 是绝对温度, C 是光弹系数 (stress-optical coefficient, SOC), C 与网络光学各向异性 F 有关, 关系式见(9)

$$C = \frac{2\pi(n^2 + 2)^2 F_2}{27nkT} \quad (9)$$

式中, n 是平均折光指数.

而 Hermans 取向因子 f 与双折射 Δn 成正比:

$$\Delta n = \Delta n^0 f \quad (10)$$

Δn^0 为理论上的双折射最大值, 在此处可视为比例系数.

从式(8)和(10)可以看到 Δn 与 $\alpha^2 - \alpha^{-1}$ 成正比关系, 而 f 又与 Δn 成正比关系, 因此, 可以通过研究 Δn 与 $\alpha^2 - \alpha^{-1}$ 的关系定性表征分子链的取向大小. 双折射法研究的是整个分子链段(包括晶区和非晶区)的平均取向. 双折射法要求样品透光性要好, 而有些增强过的橡胶样品透光性很差, 拉伸结晶也会造成透光性明显下降, 因此这种方法在研究橡胶拉伸取向时常受到限制.

我们将上述表征方法的特点及对样品的要求进行了总结和比较, 见表 1. 但无论对哪种方法来说, 由于弹性体网络具有熵弹性的特点, 拉伸取向总是随着应变增大越来越强, 常常伴随着应变硬化, 且取向无法自固定. 因此, 测试弹性体材料在大应变下的取向, 样品制备总是具有挑战性, 松弛和断裂时时发生.

Table 1 Characterization methods of polymer stretching orientation and strain-induced crystallization

Characterization methods	Tested oriented unit	Requirement of sample	Characteristic
Synchrotron radiation WAXD	Crystalline and amorphous domains	Almost all the samples	Crystallization index, orientated amorphous index, unorientated amorphous index, orientation degree of crystalline and crystallite size can be determined.
SAXS	Large-scale microstructure (ca. 1 ~ 100 nm), i. e., filler and TPE phase	Almost all the samples	The orientation of the filler aggregate and phase of TPE can be determined.
Infrared dichroism	Specific functional group (size of polymer segments)	Thin samples, ensuring the absorbance of detected absorption band less than 1	The orientation degree of specific functional group as well as crystal phase and amorphous phases can be detected, respectively.
Birefringence	Whole polymer chains	The samples having high optical transparency	The anisotropy of the whole sample can be detected, whereas the orientation degree of crystal and amorphous phases can not be measured separately.

2 橡胶拉伸取向和应变诱导结晶的研究

2.1 橡胶应变诱导结晶理论

通过假设聚合物具有均匀的网络结构和处于平衡状态, Flory^[1] 提出结晶度是温度和应变率 ($\alpha, \alpha = l/l_0$, l 代表聚合物被拉伸后的长度, l_0 代表聚合物原长) 的函数的公式. 聚合物拉伸后的初始结晶温度 ($T_{i,\alpha}$) 按如下公式给出:

$$\frac{1}{T_{i,\alpha}} = \frac{1}{T_{i,1}} + \frac{R}{\Delta H} \psi(\alpha, n) \quad (11)$$

$T_{i,1}$ 是未拉伸样品的初始结晶温度, R 是气体常数, ΔH 是热焓, n 是统计的聚合物网络的链段数, 而 $\psi(\alpha, n)$ 按如下公式给出

$$\psi(\alpha, n) = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha}{n^{1/2}}\right) - \left(\frac{\alpha^2}{2} + \frac{1}{\alpha}\right) \cdot \frac{1}{n} \quad (12)$$

从公式(11)和(12)可以看出, T_i 与网链长度有关, 换句话说, 与网链密度有关. Flory 推测应变诱

导结晶(SIC)会导致应力松弛,因为结晶区中的分子链会采取伸展构象(the extended conformation)沿着拉伸方向排列,而其余无定形部分会发生松弛。

在 Flory 之后,人们又提出关于交联橡胶拉伸诱导结晶的其他理论.根据 Yamamoto 和 White^[21] 拉伸诱导结晶可按如下解释:当无定形样品被拉伸,分子链在拉伸方向上发生取向,同时分子链的尾-尾距离增加.聚合物链因拉伸而发生取向和部分有序使样品的构象熵减少,用 ΔS_{def} 表示.未拉伸和拉伸样品的熔融温度 T_m 按如下公式给出:

$$T_{m,1} = \frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} \quad (13)$$

$$T_{m,\alpha} = \frac{\Delta H_\alpha}{\Delta S_\alpha} \quad (14)$$

公式里的 ΔH 和 ΔS 分别代表熔融热和熔融熵.拉伸状态下的 T_m 按下面公式给出:

$$T_{m,\alpha} - T_{m,1} = \frac{\Delta H_\alpha}{\Delta S_\alpha} - \frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} \quad (15)$$

如果熔融热与形变无关(即 $\Delta H_1 = \Delta H_\alpha$),则公式(15)可以写成:

$$\frac{1}{T_{m,\alpha}} = \frac{1}{T_{m,1}} + \frac{\Delta S_{\text{def}}}{\Delta H_1} \quad (16)$$

公式里 $\Delta S_{\text{def}} = \Delta S_\alpha - \Delta S_1$,当 T_m 超过室温并得到充分过冷时,拉伸诱导结晶会发生.基于这一理论,他们用一种不同于 Flory 的形式描述起始结晶温度,精确的描述公式可以从原始文献中找到^[21].

2.2 未增强橡胶拉伸取向和应变诱导结晶

有关未增强的橡胶拉伸取向和应变诱导结晶的实验研究已有很多文献报道^[3-6, 22-27],主要研究结果总结如下:(1)天然橡胶(NR),异戊橡胶(IR),顺丁橡胶(BR),丁基橡胶(IIR),氯丁橡胶(CR)等均可产生拉伸结晶现象,但有些橡胶除外,如丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)等它们可以拉伸取向,但不会结晶;(2)纯橡胶即使在很大的形变下(大于500%)的最大的结晶分数在20%~40%,无定形区取向链的分数约为5%;(3)不同的橡胶具有不同的拉伸结晶行为,橡胶的分子链结构、交联类型、交联密度以及拉伸温度都会对应变诱导结晶行为产生影响.Toki等^[28]采用同步辐射WAXD研究NR和3种合成橡胶(IR、IIR、BR)在0℃下的拉伸取向和应变诱导结晶行为,发现在最大应变率条件下,NR和IR的

取向无定形相分数(fractions of oriented amorphous phase, $\Phi(\text{OA})$)和取向结晶相分数(fractions of oriented crystalline phase, $\Phi(\text{OC})$)相似,约为9.0%和16.0%;BR的 $\Phi(\text{OA})$ 和 $\Phi(\text{OC})$ 均高于NR和IR;IIR的 $\Phi(\text{OA})$ 高于NR和IR, $\Phi(\text{OC})$ 却低于NR和IR.Ikeda等^[5]发现交联类型(硫黄交联和过氧化物交联)对NR应变诱导结晶行为有明显影响.在25℃下,硫黄交联NR拉伸出现结晶所需临界应变(α_c)与交联密度无关,而过氧化物交联NR的 α_c 随交联密度增大而减小,但交联密度增大,二者的应变诱导结晶增长率都会提高.Tosaka等^[3,4]用同步辐射WAXD研究NR和IR的应变诱导结晶行为时也发现它们的 α_c 与交联密度无关,但IR的 α_c 比NR大;并认为IR的分子主链规整度与NR相比较低,因而它的 $T_{m,1}$ 比NR低,需要更大的应变才能诱导结晶(参见公式16).Toki等^[26]和Trabelsi等^[29]也报道了相似的研究结果.拉伸温度也会影响橡胶的应变诱导结晶行为.例如,硫化纯NR在室温下拉伸出现结晶所需临界应变(α_c)为3.5^[4],在0℃时为2.0^[26],而硫化纯IR在30℃下出现结晶所需最小应变为4.5^[27],在0℃时为3.0^[26].关于未增强橡胶拉伸取向和应变诱导结晶的研究进展可参见文献[30, 31].

2.3 增强橡胶拉伸取向和应变诱导结晶的研究

2.3.1 炭黑、白炭黑(纳米球形颗粒)增强橡胶

炭黑增强橡胶可以显著提高橡胶的各种力学性能,如拉伸强度,抗撕裂及耐磨性能等,同时它还会通过对橡胶拉伸结晶的影响而进一步对这些性能产生影响.Rault等^[7]通过WAXD发现炭黑在拉伸结晶过程中相当于成核中心,这有利于橡胶的拉伸结晶,即炭黑增强的橡胶可以在更小的应变处开始结晶,这与Trabelsi等^[32]的研究相似.Trabelsi等研究炭黑增强NR在22℃的拉伸结晶,发现纯橡胶在应变为4时开始出现结晶,而添加炭黑后在应变约为2时开始出现结晶,但总的结晶分数并没有增加,见图2.同时,他们还发现炭黑的加入使晶体尺寸及晶体取向都变小,这是由于炭黑与橡胶链的界面作用限制了分子链的移动,进而影响结晶取向。

二氧化硅作为橡胶的纳米补强剂近几年有很多研究.Bokobza等^[8]用红外二向色性法和双折射法研究了二氧化硅增强NR的拉伸取向行为,发现加入二氧化硅和硅烷偶联剂后,拉伸取向程

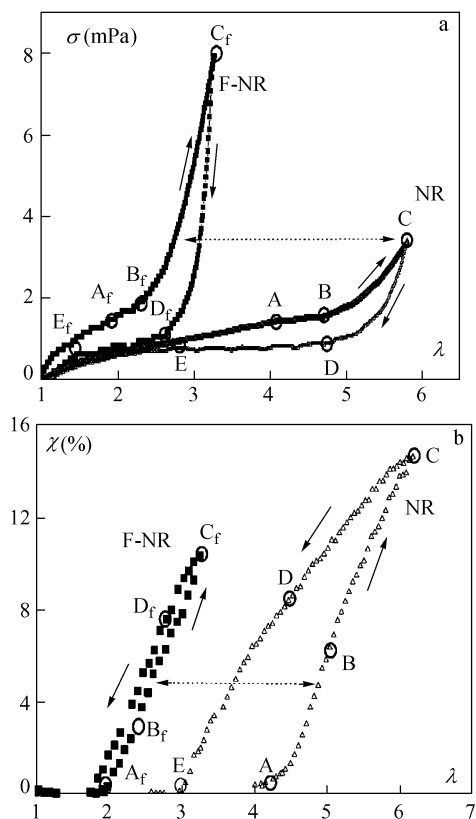


Fig. 2 (a) Stress-strain curves of natural rubber (NR) and filled natural rubber (F-NR); (b) Crystallinity measured during the mechanical cycle at room temperature

During traction the curves are parallel and can be superposed by a simple translation^[32]. Reproduce with permission from American Chemical Society

度大于纯 NR, 而只加入二氧化硅的 NR 的拉伸取向小于纯 NR, 见图 3, 其拉伸强度也有类似的现象(二氧化硅与硅烷偶联并用增强 NR > 纯 NR > 二氧化硅增强 NR), 这说明橡胶的拉伸取向大小与其拉伸强度有很大关系. 他们还发现二氧化硅含量越高, 橡胶的拉伸取向程度越大, 此外, 纤维状的海泡石比球状的二氧化硅颗粒更能提高橡胶的取向, 这主要是由于纤维状的海泡石比球状的二氧化硅颗粒与聚合物链有更强的相互作用^[9]. Zhang 等^[12] 采用红外二向色性和分子模拟研究纳米二氧化硅增强 SBR, 也发现二氧化硅有助于 SBR 的拉伸取向, 他们认为二氧化硅纳米颗粒桥联大分子链, 在拉伸下分子链能在纳米颗粒表面滑动, 进而更易于取向.

Cakmak 等^[33] 用双折射和 WAXD 研究纳米二氧化硅增强 NR 的拉伸诱导结晶行为, 发现橡胶在拉伸过程中有一个临界双折射值 (critical

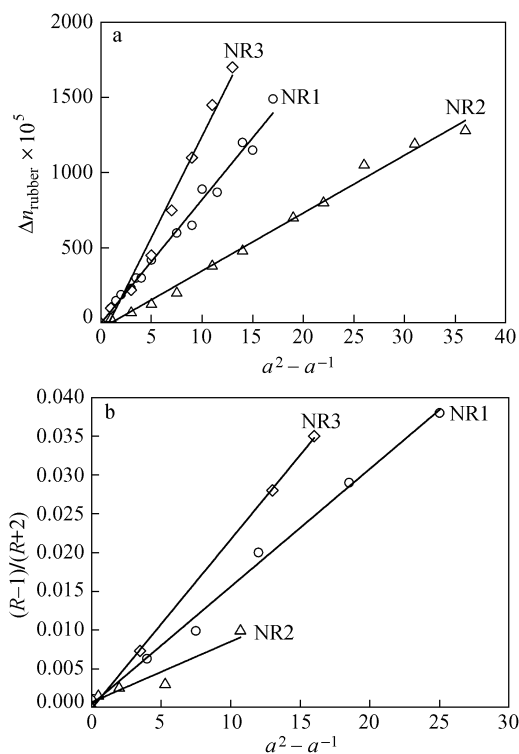


Fig. 3 Orientation of polymer chains: (a) for birefringence and (b) for infrared dichroism
NR1: nature rubber; NR2: nature rubber + silica; NR3: nature rubber + silica + Si69^[8]. Reproduce with permission from Wiley

birefringence value, CBV), 即当双折射值超过 CBV, 会出现结晶. 通过双折射作者发现纯 NR 的 CBV 约为 0.008, 而加入 5 phr 和 10 phr 后, CBV 都在 0.006 左右, 这表明二氧化硅的加入可以使 NR 在更小的应变出现结晶. 至于加入 10 phr 后 CBV 没有变得更小, 作者认为高含量的纳米二氧化硅会发生聚集, 而二氧化硅颗粒的聚集会阻碍分子链的运动, 进而会一定程度上抑制橡胶拉伸结晶.

Liu^[34, 35] 等用分子模拟研究了纳米球形颗粒的含量、尺寸及其与分子链间相互作用对弹性体拉伸取向的影响, 发现(1) 纳米颗粒用量存在一临界值, 低于该临界值时弹性体的拉伸取向程度随纳米颗粒含量提高而增加, 否则下降; (2) 低于填料用量临界值时, 小尺寸纳米颗粒增强的弹性体在相同应变下取向程度更高一些^[34]; (3) 纳米颗粒与分子链间作用力越强, 越有利于拉伸取向^[35].

2.3.2 纳米黏土(纳米片层)增强橡胶

纳米黏土增强橡胶可显著提高橡胶的力学性

能、耐热性以及阻隔性和阻燃性等特殊性能. 与传统增强填料炭黑、纳米二氧化硅相比, 纳米黏土具有成本低, 能显著降低橡胶产品重量等优点. Joly 等^[10]用红外二向色性法和双折射法分别研究有机改性蒙脱土增强 NR 的拉伸取向. 他们分别用二甲基双氢化牛酯基铵盐改性蒙脱土 (dimethyl dihydrogenated-tallow ammonium montmorillonite, M2), 二甲基氢化牛酯基(2-乙基己基)铵盐改性蒙脱土 (dimethyl hydrogenated tallow (2-ethylhexyl) ammonium montmorillonite, M3) 增强 NR, 发现聚合物链取向随着应变增加而不断增大, 而且加入蒙脱土后, 橡胶的取向度比未加蒙脱土的要大, 但他们没有考虑 NR 的拉伸诱导结晶行为. 为了解释纳米黏土的加入对 NR 的拉伸诱导结晶行为的影响, Javier 等^[15]用同步辐射 WAXD 对季铵盐改性蒙脱土增强 NR 进行了研究. 他们发现加入蒙脱土后 NR 的拉伸强度有很大提高, 从 2 MPa 提高到 6 MPa, 同时, 结晶指数也显著提高, 从 0.25 提高到 0.48. 从图 4 可以看到, 纯 NR 在室温下拉伸, 在应变 α 为 3.3 左右开始出现结晶, 这与 Toki 等^[36]研究一致, 而添加蒙脱土后在 α 为 1.4 左右开始出现结晶. 传统的增强材料(如炭黑, 二氧化硅和碳酸钙)的加入也可使结晶提前发生($\alpha = 2$), 但总的结晶指数并没明显变化^[37-39]. 纳米黏土之所以可明显提高结晶指数是由于其具有很高的比表面积($10^3 \sim 10^4 \text{ m}^2/\text{mL}$), 而传统增强材料的比表面积为 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ m}^2/\text{mL}$. 除了提前结晶和高结晶度外, 他们还发现, 添加蒙脱土后 NR 结晶分为两个阶段, 第一阶段($1 < \alpha < 3$)结晶与纳米黏土沿拉伸方向取向形成物理网络结构有关, 第二阶段($3 < \alpha < 4$)是纯橡胶的拉伸结晶.

Qu 等^[11]用同步辐射 WAXD 研究了不同含量有机改性蒙脱土增强 NR 的拉伸结晶行为. 图 5 是纯橡胶和加入 5% 蒙脱土的 NR/OMMT 纳米复合材料的应力应变曲线及不同应变下的 WAXD 图. 从图中可以看到, 添加 5% 蒙脱土的 NR/OMMT 和纯橡胶在应变为 0 和 1 都是无定形环, 即分子链各向同性, 继续拉伸, NR/OMMT 在应变 2 左右开始出现衍射亮斑, 即橡胶开始出现结晶, 而纯 NR 在 3.5 左右才出现结晶. 他们的研究结果与 Javier 等^[15]的相似, 即加入蒙脱土后橡胶提前发生结晶, 结晶指数提高, 拉伸强度也提高; 应变诱导结晶过程与 Joly^[10]研究一致也分为 2 个

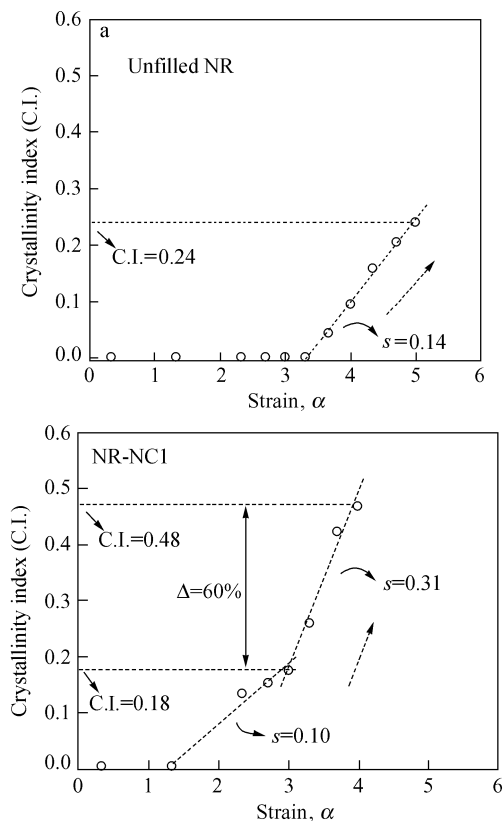


Fig. 4 Crystallinity index as a function of strain during the first stretch cycle

NR-NC1 represent NR/organically-modified montmorillonite nanocomposite^[15]. Reproduce with permission from American Chemical Society

阶段. 但蒙脱土含量为 5 wt% 时, 橡胶的拉伸强度最高, 对应的结晶度也是最高的, 这说明橡胶拉伸结晶对其拉伸强度有很大影响. 除了结晶指数, 他们还发现 NR/OMMT 纳米复合材料的晶粒尺寸, 即在 200 晶面法线方向上的平均厚度 (L_{200}) 比纯 NR 要小, 见图 6. Poompradub 等^[37]用炭黑和碳酸钙增强 NR 也得到相似的结果.

2.3.3 碳纳米管(CNT)增强橡胶

Huang 等^[40]用同步辐射 WAXD 研究改性多壁碳纳米管 (MWCNT) 增强 NR 的拉伸取向和应变诱导结晶行为, 发现 MWCNT 的加入可降低 NR 的 α , 并提高结晶度, 同时拉伸强度从 15 MPa 提高到 28 MPa. 作者认为在硫化 NR 体系中存在一些尺度在 10 ~ 100 nm 区域 (domain of large scale), 此区域具有较高的网链密度. 橡胶在拉伸过程中, 这些区域诱导 MWCNT 取向, MWCNT 的取向反过来又促进这些区域的取向, 进而提高橡胶应变诱导结晶增长率和结晶度, 最终使橡胶拉伸强度得到显著提高.

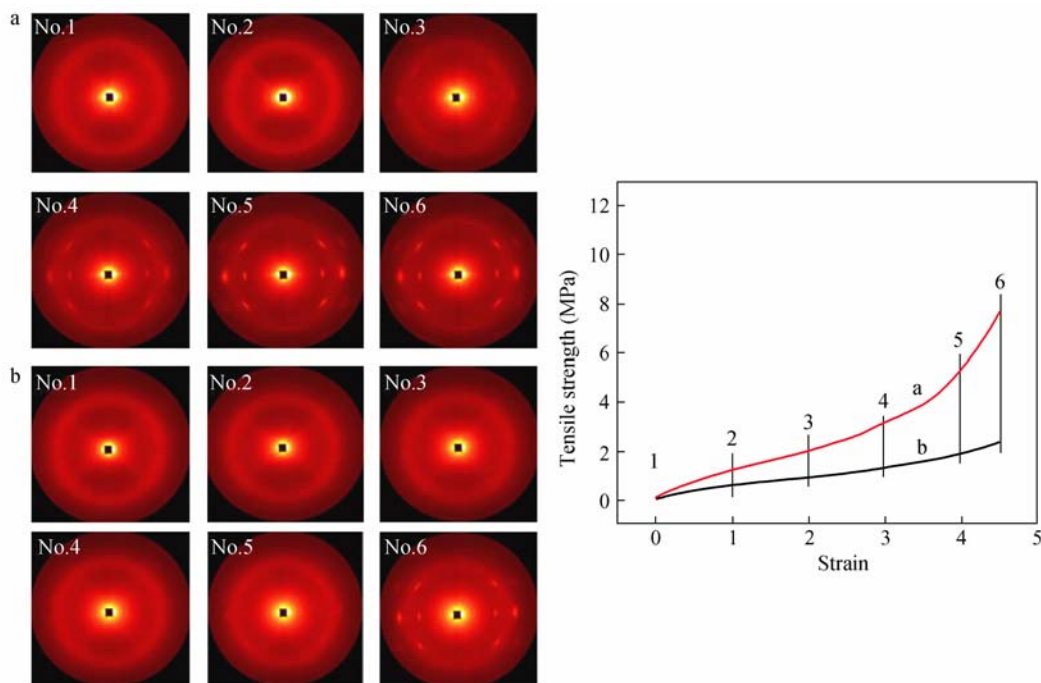


Fig. 5 Stress-strain curve and selected WAXD patterns at different strains during stretching of (a) NR/OMMT nanocomposite with 5 wt% OMMT and (b) pure NR at room temperature^[11]. Reproduce with permission from Elsevier

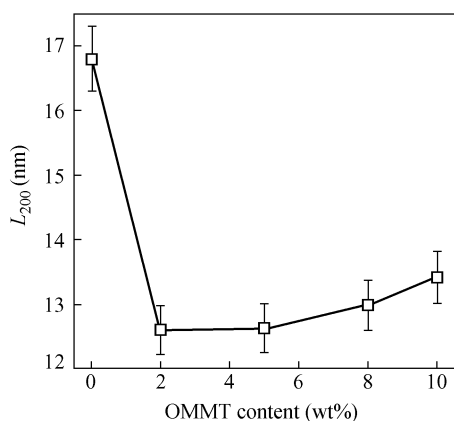


Fig. 6 Variation in crystallite size (L_{200}) with OMMT content in NR/OMMT nanocomposites^[11]. Reproduce with permission from Elsevier

3 热塑性弹性体拉伸取向的研究

与传统热固性橡胶一样,嵌段共聚型热塑性弹性体,如聚苯乙烯(PS)和聚异戊二烯(PI)的嵌段或接枝共聚物的拉伸取向也受到很多关注,已开展了很多研究工作^[41-45].对于热塑性弹性体的拉伸取向研究,人们主要是利用2D-SAXS,红外二向色性和双折射.2D-SAXS可以定量分析硬相的取向大小,红外二向色性可以测出TPE中不同共聚链段的取向大小.但在小应变下,上述两种方法

并不适用,此时可采用双折射法^[16].

Shimizu等^[16]用双折射法研究PS的含量对线性PS-氢化PI-PS三嵌段聚合物(SEPS)拉伸取向的影响.发现PS含量为13%的SEPS在拉伸中,只有橡胶相发生取向而PS相不取向.但PS含量为30%的SEPS(SPEs-30)在小应变下会发生屈服,应变小于屈服点时PS相取向为0,超过屈服点时PS相的取向随着应变增大而急剧增大,当应变达到0.5时,PS相的取向度达到最大(约为0.6),再增加应变则取向度几乎不变,见图7.他们的2D-SAXS实验(见图8)显示,SEPS在未拉

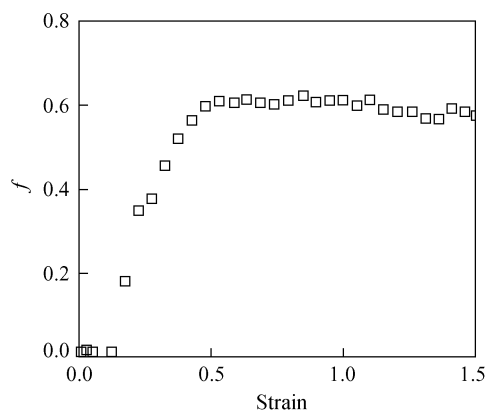


Fig. 7 Orientation function (f) of cylindrical microdomains of SEPS-30^[16]. Reproduce with permission from Wiley

伸时 SAXS 图呈现环状,表明 PS 相沿不同方向随机排布;当应变为 1.5 时,SAXS 图由环形变成椭圆形,出现典型的四点图样,表明 PS 相沿拉伸方向发生取向。

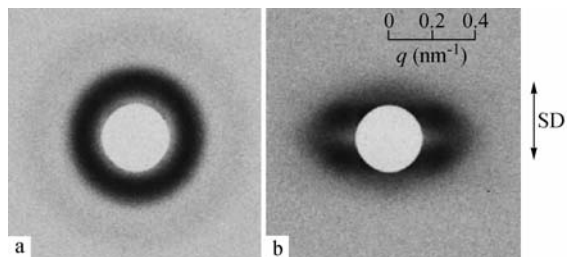


Fig. 8 SAXS patterns: (a) unstretched SEPS-30 and (b) stretched SEPS-30 at a strain of 1.5^[16]. Reproduce with permission from Wiley

聚苯乙烯多接枝聚异戊二烯 (multigraft polystyrene-*g*-polyisoprene, MG PS-*g*-PI) 共聚物是一种新型热塑性弹性体,因其断裂伸长率可达 1500%,又被称为超弹性体. Duan 等^[46]在研究这种热塑性弹性体的拉伸取向行为时,不仅应用 2D-SAXS 研究了 PS 相的取向,而且采用红外二向色性法分别测定了 PS 和 PI 链段的取向. 他们发现,在整个应变过程中 PI 段的取向均大于 PS 段,且共聚物中 PS 含量及多接枝点数量都会对 PS 和 PI 链段的拉伸取向行为有显著影响。

4 总结和展望

纯 NR 的拉伸取向和应变诱导结晶在上世纪就已经有大量的研究,人们对它的机理已经有了基本的了解. 近几年的研究更多集中在纳米填料

(炭黑,二氧化硅,粘土,碳纳米管等)增强橡胶,研究发现这些增强填料的加入有利于提高橡胶的取向度和结晶度,并认为这是纳米填料具有高增强效果的一个主要原因. 然而对于一些新发展的橡胶纳米复合材料的拉伸取向和应变诱导结晶行为和规律的研究还很缺乏. 例如, Jia 等^[47]研究发现埃洛石 (halloysite nanotube, HNT) 对丁苯橡胶有很好增强作用,并把这种增强归因于 HNT 在橡胶基体中取向,然而 HNT 的取向是否会诱导橡胶分子链的取向还没有直接的研究. 碳纳米管 (CNT) 增强橡胶, CNT 具有很大的长径比,更重要的是其管径与橡胶分子链段在一个尺度范围 (10 ~ 20 nm), 因此橡胶分子链很可能缠绕到碳纳米管上,进而将分子链承受的应力传递到碳纳米管上. 但这种特殊橡胶分子链与增强相间的结合方式对于橡胶拉伸取向和应变诱导结晶有何影响还是未知的. 另一个例子是不饱和羧酸金属盐原位聚合增强橡胶. 不饱和羧酸金属盐可以极大提高橡胶力学性能,如甲基丙烯酸锌增强 HNBR 体系的拉伸强度超过了 50 MPa^[48],是迄今为止橡胶增强的最高水平. 很多人认为它是纳米离子簇增强,也有人推测拉伸取向和应变诱导结晶对这种超级增强有很大贡献^[49],但直接对该复合体系的拉伸取向和应变诱导结晶的研究鲜见文献报道. 总之,开展对新型橡胶纳米复合材料拉伸取向和应变诱导结晶行为的研究,对于深入理解其增强机理,进而优化纳米复合体系,获得更优异的性能是十分必要的。

REFERENCES

- 1 Flory P J. *J Chem Phys*, 1947, 15 (6) : 397 ~ 408
- 2 Mitchell G R. *Polymer*, 1984, 25 (11) : 1562 ~ 1572
- 3 Tosaka M, Murakami S, Poompradub S, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao B S. *Macromolecules*, 2004, 37 (9) : 3299 ~ 3309
- 4 Tosaka M, Kohjiya S, Murakami S, Poompradub S, Ikeda Y. *Rubber Chem Technol*, 2004, 77 (4) : 711 ~ 723
- 5 Ikeda Y, Yasuda Y, Hijikata K, Tosaka M, Kohjiya S. *Macromolecules*, 2008, 41 (15) : 5876 ~ 5884
- 6 Tosaka M. *Macromolecules*, 2009, 42 (16) : 6166 ~ 6174
- 7 Rault J, Marchal J, Judeinstein P, Albouy P A. *Macromolecules*, 2006, 39 (24) : 8356 ~ 8368
- 8 Bokobza L, Rapoport O. *J Appli Polym Sci*, 2002, 85 (11) : 2301 ~ 2316
- 9 Bokobza L, Chauvin J P. *Polymer*, 2005, 46 (12) : 4144 ~ 4151
- 10 Joly S, Garnaud G, Ollitrault R, Bokobza L, Mark J E. *Chem Mater*, 2002, 14 (10) : 4202 ~ 4208
- 11 Qu L L, Huang G S, Liu Z Y, Zhang P, Wheng G S, Nie Y J. *Acta Materialia*, 2009, 57 (17) : 5053 ~ 5060
- 12 Wang Z H, Liu J, Wu S Z, Wang W H, Zhang L Q. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12 : 3014 ~ 3030
- 13 Zhang Liqun (张立群), Wang Zhenhua (王振华), Wu Youping (吴友平), Wu Sizhu (吴丝竹). *China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 2008, 31 (4) : 245 ~ 250
- 14 Fiorentini F, Cakmak M, Mowdood S K. *Rubber Chem Technol*, 2006, 79 (1) : 55 ~ 71

- 15 Javier C G, Haris R, Raquel V, Toki S, Hsiao B S, Giannelis E P, López-Manchado M A. *Macromolecules*, 2008, 41(18): 2295 ~ 2298
- 16 Shimizu K, Saito H. *J Polymer Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 47(7): 715 ~ 723
- 17 Ikeda Y, Yasuda Y, Makino S, Yamamoto S, Tosaka M, Senoo K, Kohjiya S. *Polymer*, 2007, 48(5): 1171 ~ 1175
- 18 Hu Hengliang(胡恒亮), Mu Xiangqi(穆祥祺). *Technology of X-Ray Diffraction(X射线衍射技术)*. Beijing(北京): Textile Industry Press(纺织工业出版社), 1988. 170 ~ 171
- 19 Bokobza L, Ladouce L, Bomal Y, Amram B. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 1006 ~ 1012
- 20 Shen Deyan(沈德言). *Application of Infrared Spectroscopy in Polymer Science(红外光谱法在聚合物研究中的应用)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1982. 105 ~ 107
- 21 Yamamoto M, White J L. *J Polym Sci; Part A-2*, 1971, 9(8): 1399 ~ 1415
- 22 Saijo K J, Zhu Y P, Hashimoto T J, Wasiak A, Brzostowski N. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105: 137 ~ 157
- 23 Toki S, Sics I. *Rubber Chem Technol*, 2004, 77(2): 317 ~ 335
- 24 Toshiki S. *Rubber Chem Technol*, 2000, 5: 926 ~ 936
- 25 Toki S, Hsiao B S. *Polymer*, 2009, 50(9): 2142 ~ 2148
- 26 Toki S, Sics I, Ran S, Liu L Z, Hsiao B S. *Polymer*, 2003, 44(19): 6003 ~ 6011
- 27 Toki S, Sics I, Hsiao B S, Tosaka M, Poompradub S, Ikeda Y, Kohjiya S. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 7064 ~ 7073
- 28 Toki S, Hsiao B S. *Macromolecules*, 2003, 36: 5915 ~ 5917
- 29 Trabelsi S, Albouy P A, Rault J. *Rubber Chem Technol*, 2004, 77: 303 ~ 317
- 30 Na Hongdong(那洪东). *World Rubber Industry(世界橡胶工业)*, 2009, 36(3): 20 ~ 26
- 31 Tosaka M. *Polym J*, 2007, 39(12): 1207 ~ 1220
- 32 Trabelsi S, Albouy P A, Rault J. *Macromolecules*, 2003, 36(24): 9093 ~ 9099
- 33 Fiorentini F, Cakmak M, Mowdood S K. *Rubber Chem Technol, Rubber Chem Technol*, 2006, 79(1): 55 ~ 71
- 34 Liu J, Wu S Z, Zhang L Q, Wang W C, Cao D P. *Phy Chem Chem Phys*, 2011, 13: 518 ~ 529
- 35 Liu J, Cao D P, Zhang L Q, Wang W H. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2831 ~ 2842
- 36 Toki S, Sics I, Ran S, Liu L Z, Hsiao B S. *Macromolecules*, 2002, 35(17): 6578 ~ 6584
- 37 Poompradub S, Tosaka M, Kohjiya S, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Hsiao B S. *J Appl Phys*, 2005, 97(10, Pt. 1): 103529/1 ~ 103529/9
- 38 Dupres S, Long D R, Albouy P, Sotta P. *Macromolecules*, 2009, 42: 2634 ~ 2644
- 39 Chenal J M, Gauthier C, Chazeau L, Guy L, Bomal Y. *Polymer*, 2007, 48(23): 6893 ~ 6901
- 40 Weng G S, Huang G S, Qu L L, Nie Y J, Wu J R. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 7179 ~ 7188
- 41 Beecher J F, Marker L, Bradford R D, Aggarwal S L. *J Polym Sci Part C*, 1969, 26(1): 117 ~ 134
- 42 Inoue T, Moritani M, Hashimoto T, Kawai H. *Macromolecules*, 1971, 4(4): 500 ~ 507
- 43 Seguela R, Homme P. *Macromolecules*, 1988, 21(3): 635 ~ 643
- 44 Prasman E, Thomas E L. *Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1998, 36(10): 1625 ~ 1636
- 45 Richards R W, Welsh G. *Eur Polym*, 1995, 31(12): 1197 ~ 1206
- 46 Duan Y X, Thunga M, Schlegel R. *Macromolecules*, 2009, 42(12): 4155 ~ 4164
- 47 Jia Z X, Luo Y F, Yang S Y, Guo B C, Du M L, Jia D M. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(6): 857 ~ 864
- 48 Klingender R C, Oyama M. *Rubber World*, 1990, 202(6): 26 ~ 31
- 49 Lu Y L, Liu L, Tian M, Geng H P, Zhang L Q. *Eur Polym J*, 2005, 41(3): 589 ~ 598

CHARACTERIZATION METHODS AND RESEARCH PROGRESSES FOR STRETCHING ORIENTATION AND STRAIN-INDUCED CRYSTALLIZATION OF ELASTOMERS

XU Zhiqiang¹, LU Yonglai^{1,2}, ZHANG Liqun^{1,2,3}, YAN Shouke⁴

(¹ Key Laboratory of Preparation & Processing of Novel Polymer Materials, Beijing City,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Key Laboratory for Carbon Fiber & Functional Polymer, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(³ Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(⁴ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Stretching orientation and strain-induced crystallization of rubber is widely recognized to play key role in the self-reinforcement of natural rubber and some synthetic rubbers (such as chloroprene rubber, butyl rubber and hydrogenated nitrile-butadiene rubber). Therefore, studying these phenomena and behavior has substantial significance for understanding the mechanism of the rubber reinforcing. In this review, various characterization methods concerning stretching orientation and strain-induced crystallization of polymer materials as well as principles, features and applicable scope of these methods were summarized and compared. Current progresses in the research about stretching orientation and strain-induced crystallization of nano-fillers (including carbon black, silica, nano clay and carbon nanotube) reinforced rubber composites as well as thermoplastic elastomers were surveyed. Finally, the future developing trend in this research field was prospected.

Keywords Elastomer, Nano reinforcement, Stretching orientation, Strain-induced crystallization