

辐射交联顺-1,4-聚丁二烯的网络结构特性和力学性能*

张延寿 罗云霞 章婉君 王丽霞**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文根据 Flory 的溶胀理论和橡胶弹性理论, 考察了顺-1,4-聚丁二烯辐射交联产物的化学网络和物理缠结网络结构特性及其对固体力学性能的影响。结果表明, 交联产物的物理缠结网络密度远远大于化学交联网络密度。随着辐照剂量的增大, 化学交联密度增高, 物理缠结数下降。探讨了交联、缠结密度与 Mooney-Rivlin 方程的常数项 C_1 和 C_2 的关系。 C_1 来自化学交联网络的贡献; C_2 来自物理缠结的贡献。物理缠结网络主要贡献于交联物体在小形变下的起始弹性模量 G_0 ; 化学交联网络则主要贡献于交联物体在大形变下的非线性弹性, 即断裂强度 σ_B 。

关键词 聚丁二烯、辐射交联、物理缠结、网络结构、力学性能

对交联高聚物网络弹性行为的研究虽有较多的报道^[1-4], 但对应力、应变曲线偏离统计的橡胶弹性理论有不同的解释, 其争议点是: 非化学交联部分——物理缠结网络对弹性模量的贡献问题。本工作从辐射交联顺-1,4-聚丁二烯的溶胀行为和应力应变曲线的研究, 比较化学交联网络和物理缠结网络的结构特性, 并探讨了两者对起始弹性模量和大形变下断裂强度的贡献。结果表明, 对交联物的起始弹性模量 G_0 , 物理缠结网络的贡献大于化学交联网络的贡献; 后者则主要贡献于交联物的断裂强度 σ_B 。

实 验 部 分

1. 试样和溶胀度的测定

辐照交联前试样的分子量及其分布是: $M_n = 14.8 \times 10^4$, $D = 3.6$ 。通过辐照交联方法制得具有不同交联密度的网络高聚物, 然后进行溶胀度的测定。按 Flory 的溶胀理论, 从平衡溶胀度 Q_m 计算交联点间的分子量 $\bar{M}_c$:

$$-[\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi_1 v_{2m}^2] = (V_1 / \bar{v} M_c) (1 - 2 M_c / M) (v_{2m}^{1/3} - v_{2m} / 2) \quad (1)$$

式中 $v_{2m} = \frac{1}{Q_m}$, χ_1 为交联高聚物与溶剂的相互作用参数, V_1 为溶剂的克分子体积, $\bar{v}$ 为交联高聚物的比容, M 为交联前的分子量。

* 1987年5月29日收到; 国家自然科学基金资助课题; ** 现在吉林省化学纤维研究所工作。

2. 应力应变实验

用 DL-1000B 型电子拉力试验机测定室温下 (17℃) 的应力应变曲线, 按 Mooney-Rivlin 方程计得 $2C_1$ 和 $2C_2$ 常数项。

3. 应力松弛实验

用拉伸式应力松弛仪测定应力松弛曲线, 从组合曲线得到松弛时间谱, 计算交联/缠结点间的分子量 $\bar{M}_c$ 和缠结链段数 $\bar{m}_e$ 。

结 果 与 讨 论

1. 交联网络结构特征

表 1 给出顺-1, 4-聚丁二烯在不同辐射剂量下制得的交联物的网络结构参数。结果表明, 在凝胶化剂量 0.50 Mrad 以后, 随辐照剂量的增大, 交联网络密度逐渐增高, 交联点间的分子量 $\bar{M}_c$ 逐渐变小。

表 1 顺-1, 4-聚丁二烯交联网络结构特征

试 样 No.	剂 量 (M rad)	平衡溶胀 度 Q_m	交 联 网 络			缠 结 网 络		
			$\bar{m}_c$	$\bar{M}_c \times 10^{-3}$	$\bar{N}_c$	$\bar{m}_e$	$\bar{M}_e$	$\bar{N}_e$
4	0.464	179	2.10	1.778	3293	65.0	7823	149
5	0.697	74	2.45	1.525	2824	72.4	7185	133
7	0.732	108	2.23	1.672	3096	69.0	6458	119
6	0.928	63	2.61	1.433	2654	66.9	6324	117
8	1.255	57	2.72	1.375	2546	39.3	6526	121
9	2.000	52	2.79	1.337	2475	34.0	5859	108
10	2.670	38	3.47	1.076	1993	29.5	5422	100
11	4.180	23	5.55	0.672	1245	27.2	4916	91

比较表中化学交联网络和物理缠结网络的结构参数, 可发现辐射交联 PB 的化学交联密度远远小于物理缠结网络密度, $\bar{M}_c$ 与 $\bar{M}_e$ 之间相差一个数量级, 约在几千个重复单元 ($\bar{N}_c$) 中才有一个化学交联点; 而在一百多个重复单元 ($\bar{N}_e$) 中就有一个物理缠结点, 即相当于在 20 多个物理缠结点中才有一个化学交联点。

2. 交联网络的弹性行为

在高聚物的应力应变研究中, 可用经验的 Mooney-Rivlin 方程描述在小形变范围内的弹性行为, 即折合应力 $[\sigma^*]$ 或起始弹性模量 G_0 可写出:

$$[\sigma^*] = G_0 = \frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = 2C_1 + 2C_2\lambda^{-1} \quad (2)$$

其中 $2C_1$ 和 $2C_2$ 为常数项, σ 为拉伸应力, λ 是拉伸比。

通过试样的应力应变曲线, 可按 (2) 式作图, 如图 1 为部分 PB 交联物的 M-R 作图, 从直线的回归方程可得到常数项 $2C_1$ 和 $2C_2$ 值。为了考察常数项与交联、缠结网络密度的关系, 比较图 2 和图 3 可看到: $2C_1$ 项随化学交联密度的增加而增大; $2C_2$ 项则随交联/缠结密度的增加而变小, 结合表 1 中数据说明这是与网络中缠结点的数目减少有关, 所以可认为 $2C_1$ 项是属于化学交联网络的贡献; $2C_2$ 项是属于物理缠结网络的贡献。

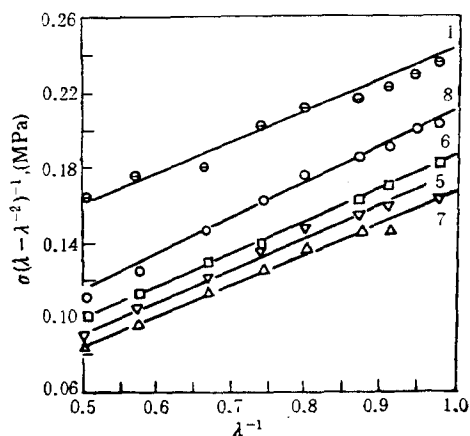


图1 辐射交联 Cis-1,4-PB 的 Mooney-Rivlin 作图

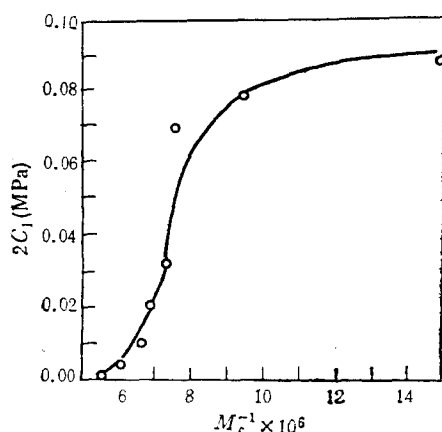


图2 辐射交联 Cis-1,4-PB 的 \$2C_1\$ 项随交联度的变化

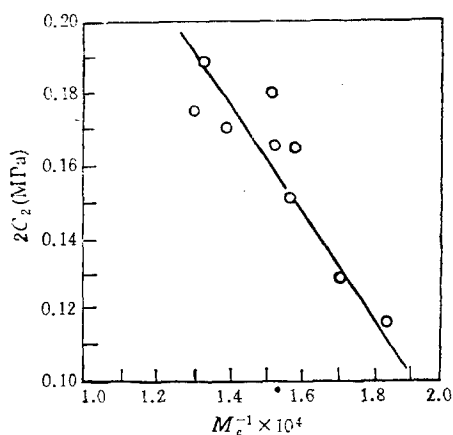


图3 辐射交联 Cis-1,4-PB 的 \$2C_2\$ 项随结密度变化

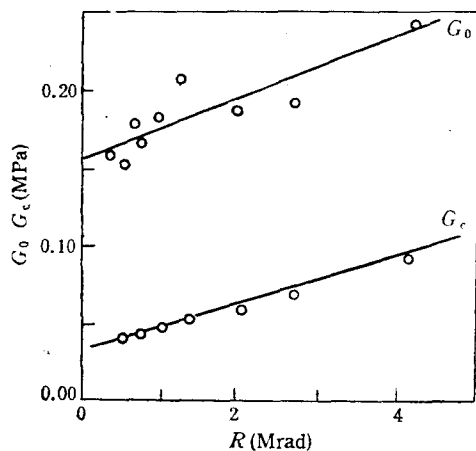


图4 辐射交联 Cis-1,4-PB 的 \$G_0\$ 与 \$G_c\$ 比较

为了区分化学交联网络和物理缠结网络对交联高聚物弹性模量的贡献,可假定弹性模量 G_0 为化学交联网络贡献 G_c 和物理缠结贡献 G_e 的总和,即 $G_0 = G_c + G_e$ 。

从应力应变曲线的测定可得到 G_0 ;通过溶胀试验测定交联点间的分子量 $\bar{M}_c$,再利用下式可得到 G_c :

$$G_c = 3\rho RT/\bar{M}_c \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{M}\right) \quad (3)$$

比较图4中的 G_0 与 G_c 之差便看到物理缠结网络对弹性模量的贡献 G_e 。显然,对于交联高聚物在小应变范围内的弹性模量,物理缠结网络的贡献要大于化学交联网络的贡献。

3. 交联网络的屈服行为

从交联产物的应力应变曲线可定出不同交联度下的屈服应力 σ_y 和屈服应变 ϵ_y 值。图5结果表明,随交联密度的增高,分子链间的作用力加强,分子链的滑移和解缠结就困

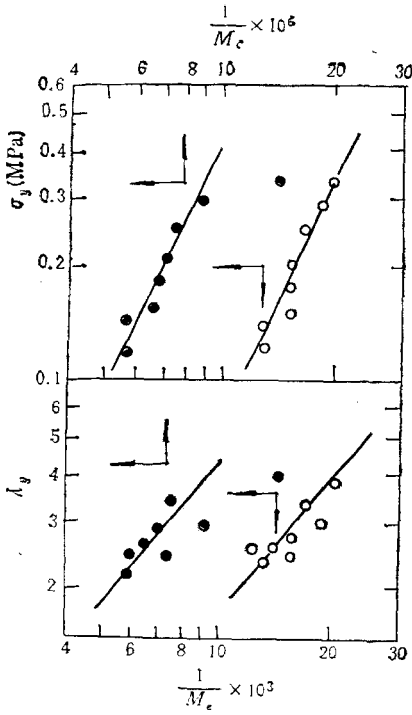


图5 辐射交联 Cis-1,4-PB 的 σ_y 和 ε_y 的变化

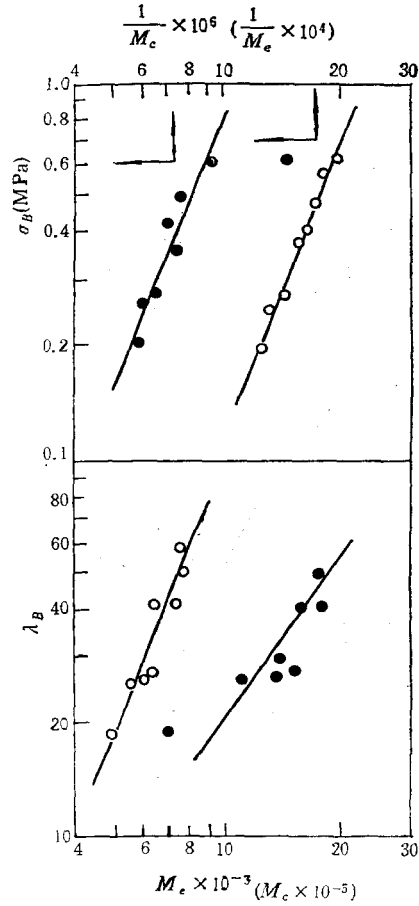


图6 辐射交联 Cis-1,4-PB 的 σ_B 和 λ_B 的变化

难些,所以屈服应力增高,屈服形变也增大,即需要在较大的应力(或应变)下才能发生屈服行为。

4. 交联网络的非线性粘弹性

橡胶交联网络在大形变下的非线性粘弹性可用 Langiven 逆函数 L^{-1} 来描述,即应力

$$\sigma = \frac{NKT}{3} n^{1/2} \left[L^{-1} \left(\frac{\lambda}{n^{1/2}} \right) - \lambda^{-3/2} L^{-1} \left(\frac{1}{\lambda^{1/2} n^{1/2}} \right) \right] \quad (4)$$

其中 L^{-1} 为 Langiven 逆函数。

$$L^{-1} \left(\frac{r}{n1} \right) = 3 \left(\frac{r}{n1} \right) + \frac{9}{5} \left(\frac{r}{n1} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{r}{n1} \right)^5 + \dots \quad (5)$$

上式表明,在一定试验条件下,交联网络的结构参数 N 和形变量 λ 是决定应力大小的主要因素。前人的研究证明,交联网络的破坏形变 λ_B 与网络密度 (ν_c) 有关^[5],即

$$\lambda_B \propto \frac{1}{\nu_c^{1/2}} = \frac{1}{(\rho N / M_c)^{1/2}} \propto M_c^{1/2} \quad (6)$$

所以交联网络在大形变下的断裂特性(断裂强度 σ_B 和断裂伸长 λ_B) 无不与网络密度相关。本试验结果表明, 随交联密度的增加, 断裂强度显著地增高; 而断裂伸长则减少, 其间分别成立如下关系:

$$\sigma_B = 17.33 \times \bar{M}_c^{-2.28} \quad (7)$$

$$\lambda_B \propto \bar{M}_c^{1.41} \quad (8)$$

这是有别于小形变和屈服过程的应力应变行为(见图 6)。

5. 交联网络的应力松弛行为

从交联产物的应力松弛组合曲线(图 7)表明, 随辐射剂量的加大, 试样交联密度的增高, 交联网络对分子链运动的限制作用增强, 力学松弛减慢, 分子链的移动和解缠结所受到的阻力增加, 流动性下降。在较高交联度时表现为体型网络的特性, 即流动区逐渐消失趋于橡胶平台。

最大松弛时间 τ_m 与凝胶量 G 的关系如图 8 所示, $\tau_m \propto G^{0.50}$, 即最长的力学松弛时间随着凝胶量的增多以 0.5 次方的形式而增长。这说明在聚合或贮存过程中, 如样品含有较多的凝胶量则将会改变其产品的粘弹性能, τ_m 的延长意味着产品加工性能的劣化, 所以应尽量避免存在较多的凝胶含量。

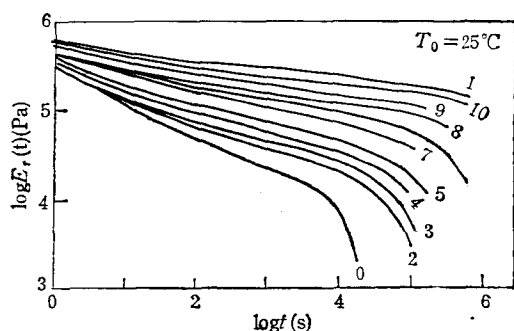


图 7 辐射交联 Cis-1,4-PB 的应力松弛组合曲线

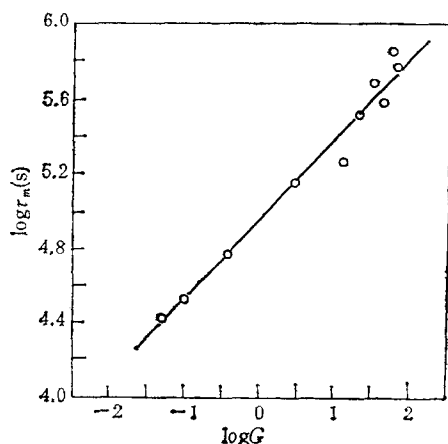


图 8 辐射交联 Cis-1,4-PB 的 τ_m 与 G 的关系

参 考 文 献

- [1] Gebhard, G., Gleim, W., Rehage, G. and Schuarz, J. *Makromol. Chem.*, 1984, 185, 1751.
- [2] Hau, Y. H. and Hark, J. E., *Polymer Preprints*, 1986, 27, (1), 279.
- [3] Dossin, L. M. and Graessley, W. W., *Macromolecules*, 1979, 12, (1), 123.
- [4] Sharaf, M. A. and Mark, J. E., *Polym. Eng. and Sci.*, 1986, 26, (4), 304.
- [5] Smith, T. L. and Chu, W. H., *J. Polym. Sci.*, 1972, A2, (10), 133.

CHARACTERIZATION OF NETWORKS STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF RADIATION CROSSLINKED CIS-1,4-POLYBUTADIENE

ZHANG Yanshou, LUO Yunxia, ZHANG Wanjun and WANG Lixia

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The subject of whether or not physical entanglement networks contribute to the elastic modulus of polymer is still at issue. According to the Flory's swelling theory and theory of rubber elasticity, the characterization of chemical crosslinking networks and physical entanglement networks of radiation crosslinked cis-1, 4-polybutadiene(cis-PB) as well as influence of networks structure on the mechanical properties were investigated in this paper. Results display that the density of physical entanglement networks is much higher than that of chemical crosslinking networks. With the increasing of radiation dose, the density of chemical crosslinking is increased, but the number of entanglement is decreased. The relations of crosslinking/entanglement density and constants C_1 and C_2 of Mooney-Rivlin equation were explored. Results show that the constant C_1 is attributed to chemical crosslinking networks; while the constant C_2 is attributed to physical entanglement networks. The physical entanglement networks mainly contribute to the initial elastic modulus G_0 of crosslinked polymer for small strain; while the chemical crosslinking networks chiefly contribute to the break strength of crosslinked polymer for the large strain.

Key words polybutadiene, radiation crosslinking, physical entanglement, networks structure, mechanical properties