

有较高抗撕裂强度的稀土顺丁 充油橡胶的研究*

贾连达 王国英 于文汇 刘 丽

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本工作采用电子显微镜 (EM)、大角度X射线衍射 (WAXD)、热失重分析 (TGA)、动态力学测定等方法,研究了几种典型油品的充油 Ln-BR 的形态结构和结晶动力学,发现减压渣油 (9号油) 分子量较高,与 Ln-BR 的相容性较差,且与硫化后的 Ln-BR 间可能有少量的化学联结。它的存在明显地促进了 Ln-BR 的应力诱导结晶 (SIC)。这些因素均导致这种充油硫化胶有较高的抗撕裂强度。

在研制稀土顺丁充油橡胶 (Ln-BR) 中发现,某些油品不仅改善了橡胶的加工行为,而且提高了硫化胶的抗撕裂强度^[1]。关于不同油品在橡胶中所起的一般作用已有论述^[2],然而关于某些油品能显著提高橡胶抗撕裂强度的原因探讨却报道不多。我们分析了几种典型油品及其充油胶,发现某些油品的存在可以促使橡胶的应力诱导结晶 (SIC),从而导致橡胶抗撕裂强度的提高,这对于今后充油橡胶的研究和生产都具有一定的实际意义。

实 验

1. 样品来源

几种主要油品的来源、组成及平均分子量 \bar{M}_n 列于表 1。 \bar{M}_n 由蒸气压渗透法 (VPO) 测得。

Ln-BR 为锦州石油六厂 1980 年第 13 周期产品。

充油 Ln-BR 由本所四室提供,系用外充油方法混炼而成^[3]。

2. 实验方法

(1) 透射电子显微镜 (TEM) 观察 取 Ln-BR (或其充油胶) 0.1% 的甲苯溶液,水面成膜,捞在铜网上于低温 (-30℃ 至 -40℃) 下结晶 5—10 分钟,以 2% OsO₄ 正庚烷溶液蒸气固定 30—60 分钟,再用丙酮洗去样品中的油,在日立 H-500 型电镜中观察,加速电压为 100 kV。同时还观察了充油生胶的冷冻超薄切片 (在 -120℃ 下切片)。

* 1982 年 5 月 19 日收到。

表 1 油品的来源、组成及 \bar{M}_n ^[1]

油品编号	品 名	油品来源	油 品 组 成 (%)			\bar{M}_n
			烷烃	芳烃	胶质	
5	三线抽出油	锦西石油五厂	29.0	62.5	8.5	500
7	减压三线抽出油	大连石油七厂	12.7	80.1	7.3	470
9	减压渣油	抚顺石油二厂	67.2	28.4	4.4	1500
11	减压二线油	北京燕山石油总厂	70.8	27.9	1.4	370

(2) 广角 X 射线衍射 (WAXD) 分析 在日本理学 2035 型 X 射线衍射仪上进行 WAXD 分析, CuK_α 辐射, Ni 滤波, 闪烁计数管计数, 工作电压 30kV, 电流 30mA.

(3) 动态力学(扭摆法)测定 充油生胶的样品为 $20 \times 5 \times 1(\text{mm})$ 模压片, 油品本身的动态力学性能采用油-纱布体系测定, 测试温度范围为 -120 至 $+20^\circ\text{C}$.

(4) 热失重分析 (TGA) 试样为不同油品的充油硫化胶, 样重约 5mg, 在 Perkin-Elmer TGS-2 型热分析仪上进行, N_2 气流, 40ml/min, 从 40°C 开始以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 300°C , 恒温 12 分钟, 再以同样速率升温至 500°C , 恒温 5 分钟.

结果与讨论

1. 不同油品之间的差异

有工作表明^[1], 采用载体进行动态力学(扭摆法)测试, 只影响动态模量数据, 而对转变温度无明显影响. 我们在纱布上进行了四种油品的动态力学测试(只取对数减量 Δ 的数据), 其结果示于图 1. 从图 1 可以看到, 5 号和 7 号油的阻尼峰窄而高, 转变温度分别为 -20°C 和 -6°C 左右, 说明这两种油的组成比较单一. 阻尼峰高可能是高含量的芳烃的贡献. 11 号油有三个阻尼峰, 除了在 -50°C 和 -20°C 之间有一个转变区外, 在 -75°C 和 -60°C 附近有两个较锐的低温阻尼峰. 此外在 0°C 附近还有一个不十分明显的转变区. 可见 11 号油存在着两个 \bar{M}_n 较低的组分, 其组成也比较复杂. 9 号油的阻尼峰较宽, 转变温度为 -15°C 左右. 这说明 9 号油是由一些分子量连续变化的相似组分所组成.

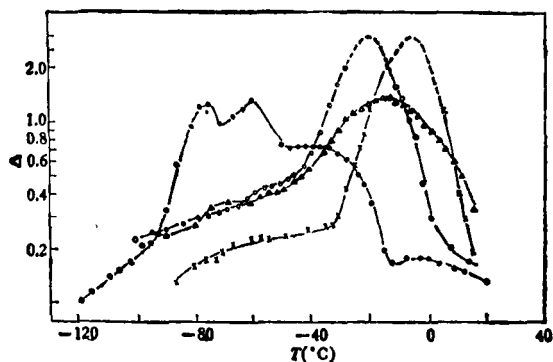


图 1 四种不同油品在载体上得到的 $\Delta-T$ 图
○ 5; × 7; △ 9; ● 11

2. 油与胶之间的相容性

充油生胶的冷冻超薄切片经 OsO_4 固定、染色后的 TEM 观察发现, 9 号油与 Ln-BR 基本上以各自独立的相而存在, 而在 7 号油区内橡胶相均匀地分散在油相中(图 2).

动态力学性能测试有类似结果. 从图 3 可以看出, 5-40 和 7-40 的 $\Delta-T$ 曲线上油

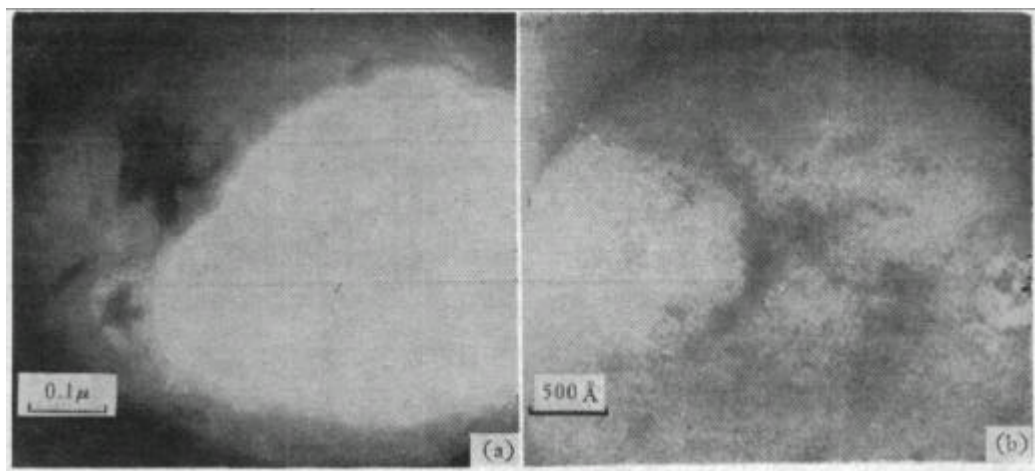


图2 充油 Ln-BR 冷冻超薄切片经 OsO_4 固定后的 TEM 照片
a. 9 号油; b. 7 号油

和胶的两个组尼峰彼此靠拢并有部分重叠,尤其是 7-40 的两个阻尼峰几乎合二为一,即基本上已成为一个相容体系。由于甲苯等芳烃是 BR 的良溶剂,因此这两种高芳烃油与 BR 有良好的相容性是完全可能的。在 11-40 的 $\Delta-T$ 曲线上除了一些不明显的转变区外,油本身的转变区仍在 -6°C 至 -50°C 之间,可见 11 号油与 Ln-BR 之间的相容性较差,它的低分子量组分使油胶的 T_g 低于纯胶。9-40 的两个阻尼峰的位置分别与 9 号油(见图 1)和纯 BR 十分接近,峰宽变化也不大,且峰高随油量呈有规则的变化。这说明 9 号油与 Ln-BR 基本上以各自独立的相而存在。

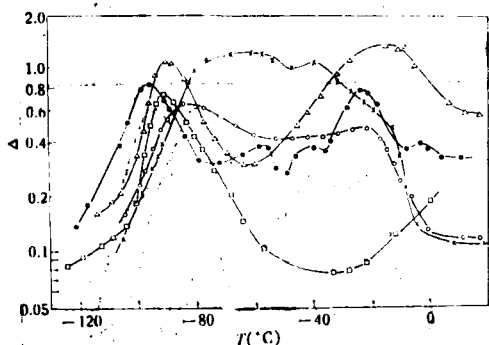


图3 四种不同油品的充油 Ln-BR 与纯 BR 的 $\Delta-T$ 图
□ 纯 BR; ○ 5-40; × 7-40; △ 9-40; ● 11-40

9-40 则仅有少部分分解,其中大部分油仍留在 Ln-BR 中,只有在更高的温度下($> 350^\circ\text{C}$)才随同 Ln-BR 一起分解。可见对于一般的充油胶,油和 Ln-BR 处于物理混合状态,二者之间没有任何化学联结,而 9-40 则可能有一定数量的化学联结。

从超薄切片的 TEM 观察(图 2a)中也可看出,在 9 号油和 Ln-BR 之间有一层厚度为 0.1μ 左右的过渡层,因为过渡层里 OsO_4 的浓度(照片上为黑色)显然比中心油区大,但又低于外层的橡胶相,因此可以认为,油和 Ln-BR 可能通过 OsO_4 发生了化学联结。而 7 号油或 5 号油和 Ln-BR 之间则无此过渡层,只有一条明显的分界线(图 2b)。

此外,从充油硫化胶的丙酮抽提实验发现,5 号和 7 号油均可被丙酮从胶中全部抽出,而 9 号油则不能。

3. 油与胶之间的化学联结
从不同油品充油硫化胶的 TGA 曲线(图 4)可以清楚地看到,9-40 的热分解行为显然不同于一般充油胶,后者中的油在 300°C 恒温期间基本上都已分解逸出,而

3. 油与胶之间的化学联结

从不同油品充油硫化胶的 TGA 曲线(图 4)可以清楚地看到,9-40 的热分解行为显然不同于一般充油胶,后者中的油在 300°C 恒温期间基本上都已分解逸出,而

从以上事实我们认为, 在混炼时产生的橡胶自由基很可能与 9 号油中的某组分之间发生了化学结合。

4. 低温结晶行为

(1) 9 号油对 Ln-BR 结晶形态的影响 从含不同油品的 Ln-BR 溶液滴膜的结晶形态观察发现, 除 9 号油胶外很少有典型的结晶形态存在。在 9 号油胶体系中 Ln-BR 的结晶与油量有关, 当油含量为 20 份时, Ln-BR 的球晶结构非常清晰(图 5a), 且与纯 BR 的球晶结构(图 5d) 十分相似; 油含量为 40 份时, 虽仍有少量球晶存在, 但已很不清晰(图 5b); 油含量为 60 份时便再也看不到典型的球晶形态, 而只是一些破碎的结晶, 如图 5c 中所示。这说明当 9 号油含量低于 40 份时, 它的存在还不能显著影响 Ln-BR 的结晶形态。

(2) 结晶动力学 Avrami 参数及

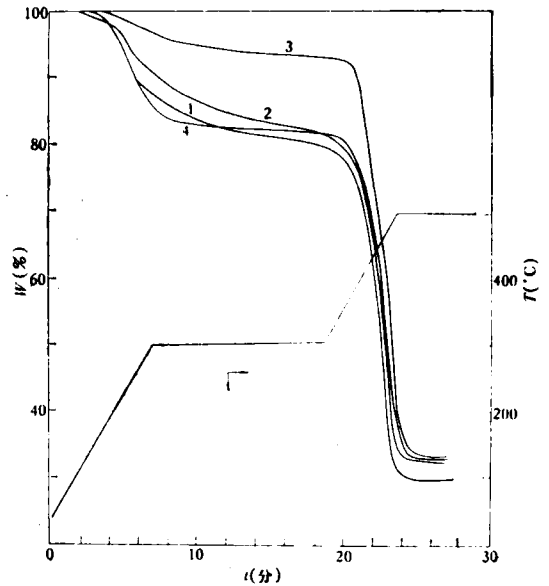


图 4 四种不同油品充油 Ln-BR 的 TGA 曲线

1. 5-40; 2. 7-40; 3. 9-40; 4. 11-40

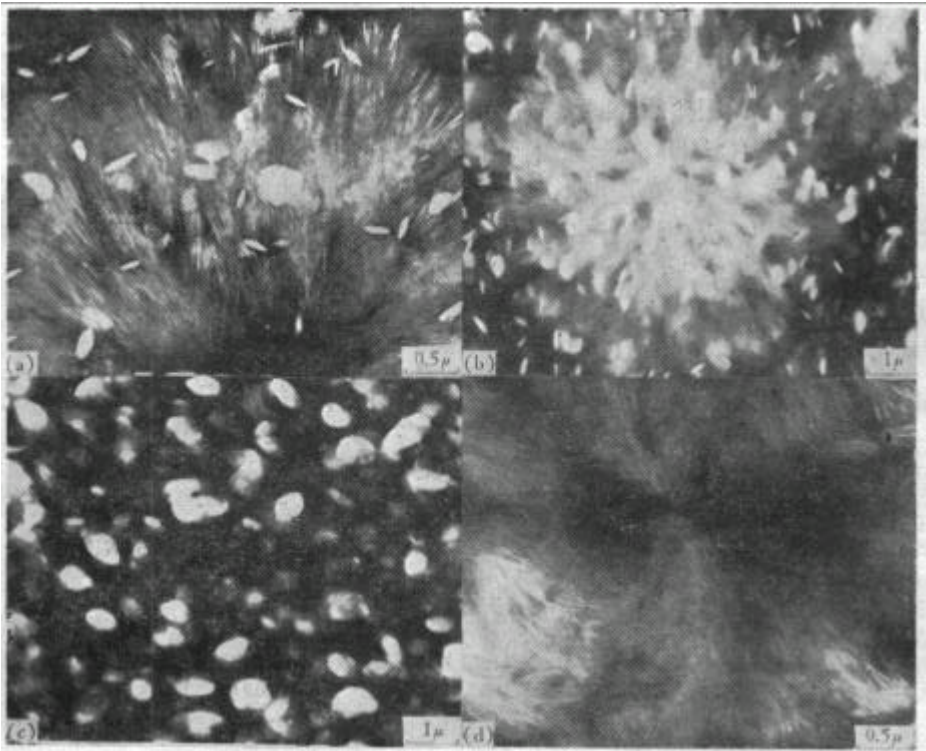


图 5 不同油含量的 9 号油充 Ln-BR 和纯 BR 在 -30°C 至 -40°C 结晶一分钟的结晶形态

a. 9-20 b. 9-40 c. 9-60 d. 纯 BR

表 2 用线膨胀法得到的 Avrami 参数及 WAXD 结果

试 样	Avrami 参数 (-26°C)		$X_c, \%$ (-38°C)	
	$t_{1/2}$	$A \times 10^3$	$\lambda = 0$	$\lambda = 2.5$
基础胶	7'34"	22.0	—	—
5-40	10'27"	19.9	0	0
7-40	22'37"	18.6	0	0
11-40	5'27"	23.7	0	4
9-20	4'21"	25.8	0	25
9-40	3'32"	21.4	0	18
9-60	2'52"	16.8	0	<4

WAXD 分析 为了进一步分析油品对结晶的影响,用线膨胀法和 WAXD 分别考察了充油生胶和硫化胶的本体结晶参数,结果列于表 2。

从表 2 可以看到,不同油品对 Ln-BR 的结晶速率(反映在半结晶周期 $t_{1/2}$)有明显的影响,5-40 和 7-40 的结晶速率较慢,11-40 和 9 号油胶则较快,而且在 9 号油胶体系中,随油含量的增加其结晶速率也逐渐加快。

主级结晶 A 是结晶度大小的反映。因线膨胀法用的是未拉伸的生胶样品,因此 A 所反映的是通常热诱导结晶 (TIC) 的结晶度。由表 2 可见,除了 9-20 和 11-40 的 A 值略高于纯胶以外,其余充油胶均使 A 值下降;在 9 号油胶体系中,油含量越多 A 值下降越多,这是因为占相当一部分体积的油本身是不结晶的。

WAXD 分析结果表明,所有未拉伸试样都呈现出弥散的非晶态衍射,不存在任何形式的结晶;当拉伸 2.5 倍时也只有 9 号油胶体系显示出较高的结晶度 (X_c),且随油含量的增加而减少(表 2)。很显然,9 号油的存在有利于 Ln-BR 的应力诱导结晶 (SIC)。据报道^[4,5],拉伸状态下 Cis-PB 有十分明显的 SIC,而且在同样温度下结晶度随拉伸比 (λ) 的增加而增加。SIC 能够大幅度提高硫化胶的抗撕裂强度的原因就在于把撕裂单元从很小的分子尺寸提高到较大的微晶尺寸,从而大大有利于能量的分散^[6]。而且,即使在常温下,当整个材料上的应力很小时,裂纹尖端上的局部应力也可大到足以产生明显的 SIC,这在周期性应力作用下更为显著。

致谢:本工作承张新惠、李生田等同志及本所电镜组的帮助,并得到冯之樵同志的指导,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 张新惠,刘亚东等,合成橡胶工业,1983,(2),93.
- [2] Tobolsky, A. V., Mark, H. F., Ed, "Polymer Science and Materials" John Wiley, New York, 1971, Chapter 13.
- [3] 永沼俊二,桜井徹男,高橋勇藏,高橋誠一,高分子化学,1972,29(322),105.
- [4] Cesari, M. et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1976, 14, 107.
- [5] Cesari, M., Gargani, L., Perego, G., Gazzetta, A., Makromol. Chem., 1980 181, 1143.
- [6] Andrews, E. H., Rubber Chem. Technol., 1963, 36, 325.

A STUDY ON THE TEARING STRENGTH OF SOME OIL-EXTENDED POLYBUTADIENE RUBBER PREPARED WITH LANTHANIDE CATALYST

Jia Lianda, Wang Guoying, Yu Wenhui and Liu Li
(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The morphological structure and crystallization kinetics of some oil-extended polybutadiene rubber polymerized with lanthanide catalyst were studied with EM, WAXD, TGA and dynamic mechanical measurement. It has been found that No. 9 oil has higher molecular weight than the rest; its compatibility with rubber is much lower; some kind of chemical linkages may exist between oil and rubber when vulcanized; and the No. 9 oil-extended rubber shows stress induced crystallization. These all contribute to the higher tearing strength possessed by the No. 9 oil-extended polybutadiene rubber.