

顺丁橡胶的聚集态结构及其拉伸行为*

周恩乐 徐白玲 贾连达

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用电子显微镜及光学显微镜研究了高顺式1,4-聚丁二烯橡胶的聚集态结构及其对力学性能的影响。观察了样品的低温结晶、室温下的溶胶和凝胶结构,及其拉伸和松弛过程。证明在室温下,无定形结构的顺丁橡胶内部并不是均匀的,而是具有一定规整度的区域所组成。其基本单元为链结(nodule),链球(Aggregation of nodules),及胶团(cluster of gel)。结构单元及其连接均与分子量及凝胶含量有关。这些结构因素均通过超分子结构而影响拉伸及松弛行为。

高顺式1,4-聚丁二烯是一种耐低温和耐磨耗的合成橡胶。在常温下具有非晶态结构。本文用电子显微镜及光学显微镜研究了顺丁橡胶的聚集态结构及其对力学性能的影响。

Каргин^[1], Geil^[2] 和 Yeh^[3] 用大量的实验数据证明,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)等非晶态高聚物中存在局部有序性。并提出了几种结构模型。对 Flory^[4] 的无规线团模型提出了异议。随后的中子小角散射的结果^[5]虽然证明非晶态的 PMMA,聚苯乙烯(PS)及熔融态的聚乙烯(PE)中的迴转半径与其在 θ 溶剂中的迴转半径相同,而支持了 Flory 的模型。但是, J. Schelten^[6] 等用中子小角散射的研究结果得出,结晶和熔融态 PE 具有相同的迴转半径并有相似的大角散射曲线。说明不同的结构模型计算可能导致相同的迴转半径值。S. M. Aharoni^[7] 也指出迴转半径以一种非唯一的方式取决于这些链段的分布,因此不能从迴转半径推断出链段分布的本质。

我们的实验结果说明,顺丁橡胶中存在不同尺度的结构,具有一定程度的聚集态结构上的规整性。其基本结构单元为链结(nodule),相当于由170个碳原子的链段组成的直径为20 Å的球形结构。由这些链结组成100—1000 Å直径的链球(Aggregation of nodules),相当于几个或几十个大分子所组成,为基本的超分子结构单元。由链球聚集而成的胶团的大小为几个 μm 。

各级聚集态结构单元直接影响力-应变及应力松弛过程。材料的力学行为首先决定于结构单元的大小及它们相互之间的连接。拉伸过程中,在屈服点前,结构单元本身的形变随所受应力增加而增加,为弹性形变。超过屈服应力以后,由于结构单元之间的连接分子部分的被拉直,从而结构单元之间产生错动。因此,形变增加,结构单元所受应力下

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1978年12月25日收到。

降。随着拉伸度的增加,超分子结构单元被破坏,分子链沿拉伸方向取向。说明了力学行为的不均一性是由结构的不均一性造成的结果。

实 验 部 分

1. 顺丁橡胶样品

不同催化体系、不同聚合溶剂、不同分子量及凝胶含量的橡胶样品性能见表 1。

表1 实验用顺丁橡胶样品性能

样品编号	聚合体系	聚合溶剂	凝胶含量	$[\eta]$
Ni-1 顺丁	镍	甲苯	0.94%	2.59
Ni-2 顺丁	镍	加氢汽油	0.35%	2.64
Ni-3 顺丁	镍	加氢汽油	27.9%	—
Ni-4 顺丁	镍	加氢汽油	100%	—
稀土顺丁	稀土	加氢汽油	11.6%	3.80

2. 电子显微镜样品制备

由橡胶的 0.1% 和 10% 的甲苯溶液,分别在水面和玻璃表面成膜。所得橡胶表面用 2% 四氧化锇 (OsO_4) 正庚烷溶液蒸汽熏 1—2 小时。 OsO_4 与橡胶中的双键反应而使橡胶硬化起到固定橡胶结构及增加反差的作用^[8,9],而不破坏橡胶结构。

拉伸样品系由上述水面所成薄膜,用两脚规在水面上拉伸以后,捞在铜网上,用 OsO_4 固定后待用。

复型样品由经过硬化的橡胶表面,用真空喷镀碳为一级复型,用聚丙烯酸起膜而制得。

超薄切片样品是将橡胶切成 1 毫米³的小方块,经 OsO_4 庚烷溶液浸泡 4 小时。取出干燥后,在医用胶囊中用环氧树脂 618 于 80℃ 下包埋固化 25 小时。包埋样品经光学切片机切成 40 μm 厚的样品,再经 OsO_4 蒸汽熏 1—1.5 小时后,按上述方法进行第二次包埋。然后用 LKB-8800 超薄切片机切成厚 400 $\text{\AA}$ 左右的切片。

低温结晶样品是用水面所成薄膜,捞上铜网后,在 -58℃ 保持 5 小时,并在 -58℃ 下用 OsO_4 蒸汽熏 12 小时得到。

上述样品均在 H-500 型电子显微镜下进行透射电镜观察。

3. 光学显微镜用试样制备

胶样先在 130℃ 的油压机上预热十分钟后,加压 (40—50 公斤/厘米²) 20 分钟,然后在恒压下降温至室温启膜。为了消除内应力,将试片抽真空一小时,于真空下退火 (130℃) 30 分钟,自然降温至室温待用。

经压制的橡胶试片,用液氮冷冻后放在光学切片机上切成 20 μm 厚的 5 × 3 毫米的切片。固定在小型拉力架上直接在显微镜下进行拉伸,观察其拉伸过程中的结构变化。

实验结果与讨论

1. 顺丁橡胶的聚集态结构

高顺式 1,4 聚丁二烯具有规整的链结构。在 -58℃ 结晶 5 小时的电镜照片见图 1。



图1 稀土顺丁橡胶薄膜, -58°C 结晶 5 小时,
 OsO_4 固定 12 小时的球晶结构, 电镜照片

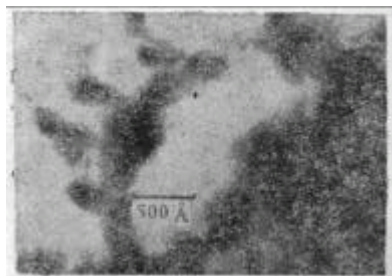


图2 Ni-4 顺丁橡胶超薄切片,
 OsO_4 固定, 电镜照片

具有由典型的片晶放射型排列而成的完整的球晶结构. 其玻璃化转变温度 $T_g = -95^{\circ}\text{C}$, 结晶的熔点 T_m 为 -4°C . 在常温下, 处于高弹态, 具有非晶态结构.



图3 Ni-1 顺丁橡胶稀溶液成膜, 电镜照片
(OsO_4 固定)

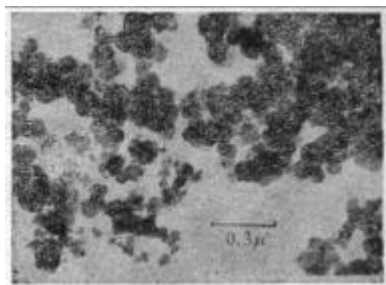


图4 Ni-1 顺丁橡胶超薄切片,
 OsO_4 固定, 电镜照片

从大量的电子显微镜观察说明(图 2、3), 非晶结构的顺丁橡胶的内部结构并不是均匀的. 而是由具有一定规整度的区域所组成. 从图 2、图 3 中均可看到 20 Å 直径的链结. 根据下式计算一个链结中包含的碳原子数:

$$C_{(\text{个})} = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\rho}{\sigma}$$

ρ 实测橡胶密度 (0.91 克/厘米^3);

σ 克分子量 $\text{CH}_{1.5}$ (13.5);

R 链结半径(厘米);

N 阿佛加德罗常数 (6.02×10^{23});

一个链结中包含的碳原子数约为 170. 由于 ρ 采用实测密度, 因此计算得到的是实际样品中所含碳原子数的平均值. 一个大分子可包含几百个链结. 因此, 在链结之间有分子链的联系.

在橡胶本体结构中, 橡胶的基本超分子结构单元为链球, 其直径大小可由 100 Å 至 1000 Å . 图 4、5、6 均可看到清晰的链球结构. 链球的大小分布是不均匀的. 每个链球可包含十几个至几十个相当于平均分子量的大分子. 是超分子结构单元. 链球大小与分子间的交联/缠结程度有关, 与凝胶含量有关. 也与聚合时所用溶剂有关.

图 7、8 为 Ni-4 顺丁橡胶在溶液中处于伸展状态下用 OsO_4 固定的凝胶结构. 可以看到凝胶为链结组成的交联网状结构. 在干胶中由于交联网或分子的物理缠结组成了比链球大得多的胶团结构, 一般在 $1-10\text{ μm}$. 可用光学显微镜观察. 由图 8 看到胶团间有被



图5 Ni-1 顺丁橡胶表面复型电镜照片



图6 Ni-3 顺丁橡胶表面复型电镜照片

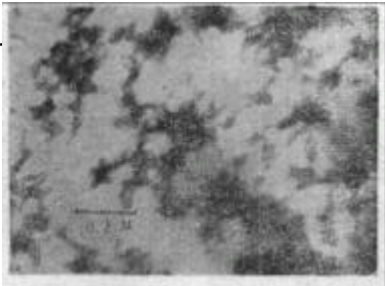


图7 Ni-4 顺丁橡胶超薄切片 OsO_4 固定,电镜照片

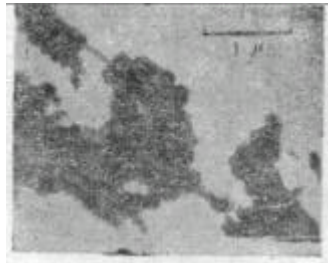


图8 Ni-4 顺丁橡胶超薄切片, OsO_4 固定,胶团的电镜照片

拉伸的,相互错开的链球连接。

2. 聚集态结构与力学行为

顺丁橡胶的应力-应变曲线如图9所示。形变100%左右产生屈服现象。屈服强度与分子量大小成正比^[40]。随形变增加,应力下降,产生平台,其断裂强度随凝胶含量的增加而增加。

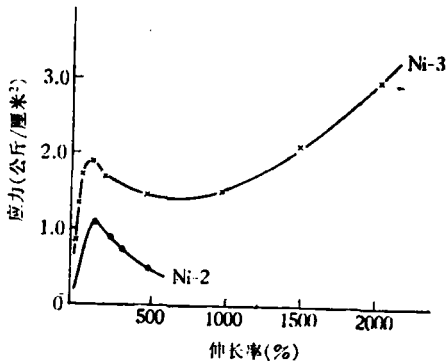


图9 顺丁橡胶在室温下的应力-应变曲线

橡胶在室温下的力学行为与聚集态结构密切相关。胶团之间的连接是最薄弱的部位。图10给出了稀土顺丁橡胶拉伸时的结构变化。经过光学切片的橡胶在屈服点以前均匀,平滑。当拉伸接近屈服点如图10(a)所示,拉伸70%时,胶团间稍微拉开,出现明显的界面。胶团大小为 $0.5-10\mu\text{m}$ 。当拉伸超过屈服点,在130%时整体出现沿拉伸方向的取向[图10(b)]。同时胶团之间拉开,出现明显的垂直于拉伸方向的结构纹路,因而应力-应变曲线上的应力下降。随拉伸度增加,不断进行结构取向。见图10(c、d)。最终变为纤维状取向。纤维束宽 $0.2-2\mu\text{m}$ 。结果使横向强度降低,当试样中有气泡或薄弱部位,即出现沿纤维状结构单元界面开裂[图10(d-f)]。图中亦可看出纤维束有少量分支,使纤维束间保持一定的联系。影响拉伸形变时纤维束的相互关系。

镍-2顺丁橡胶拉伸薄膜的表面复型的电镜照片示于图11。箭头所示为拉伸方向。拉伸在屈服点以前,链球受应力影响稍有形变[图11(a)]。拉伸在屈服点时在胶团间产生

镍-2顺丁橡胶拉伸薄膜的表面复型的电镜照片示于图11。箭头所示为拉伸方向。拉伸在屈服点以前,链球受应力影响稍有形变[图11(a)]。拉伸在屈服点时在胶团间产生

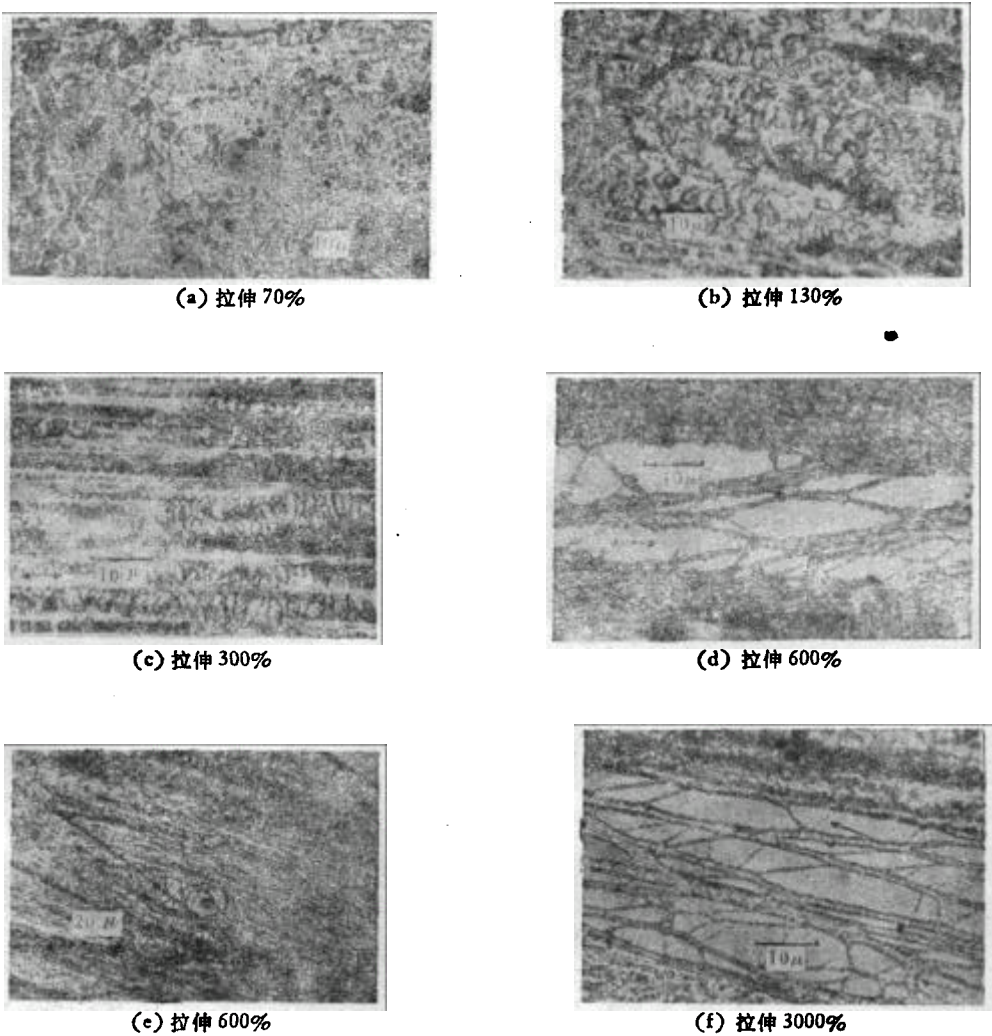
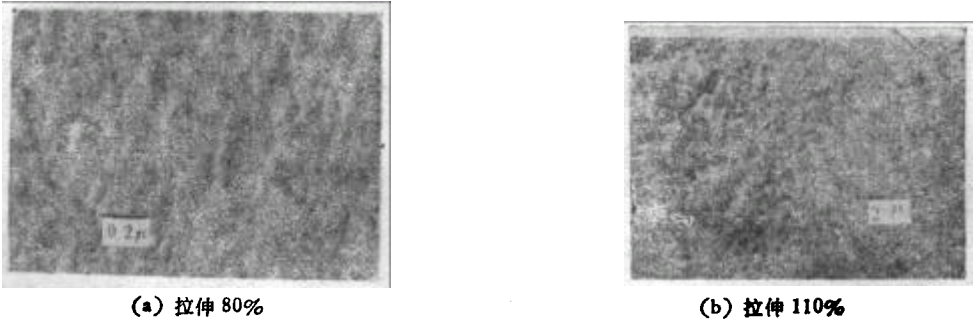
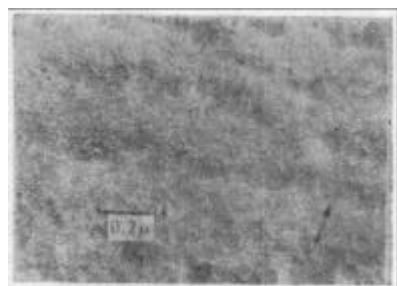


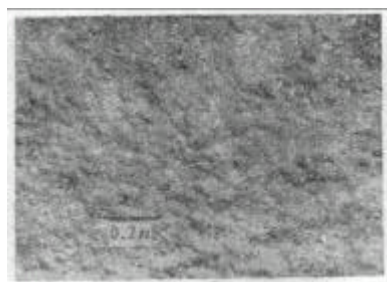
图 10 稀土顺丁橡胶拉伸光学照片

滑动,而出现垂直于拉伸方向的纹路。链球间的连接分子被拉开,而链球间产生了某种相互错动和重新排列。由于这种相互错动而导致应力-应变曲线上的应力下降。链球本身形变不大。与光学显微镜观察结果相一致。

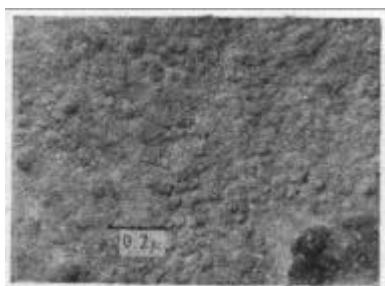




(c) 拉伸 110%



(d) 拉伸 2000%



(e) 拉伸 1000% 断后松弛

图 11 Ni-2 顺丁橡胶表面复型电镜照片, Pt 投影

拉伸后的试片在保持形变情况下应力松弛过程是某些结构部位聚集, 某些薄弱部位进一步拉伸的过程。图 12、13 为试样在 130% 及 330% 定伸下松弛 20 小时以后的光学显微镜照片。箭头 A 所示为胶团的聚集部位, 而 B 为胶团间距离加大为纤维状取向的拉伸部位。这种重排导致了松弛过程中的应力再分配。图 10 (f) 及图 14 为高倍拉伸试样的光学及电子显微镜照片, 在应力松弛以后的连接纤维束上显示大小不等的球形, 如箭头所示。图 15 中可看出拉伸纤维束中的链结。由此不难看出各级聚集态结构对应力松弛的影响。

橡胶样品包含有各种不同尺度的超分子结构单

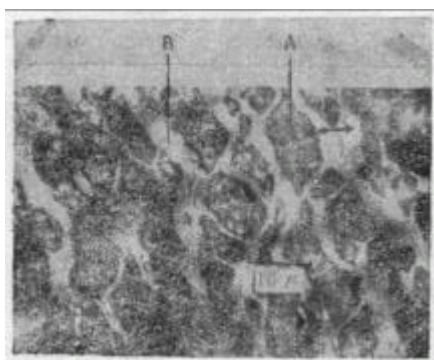
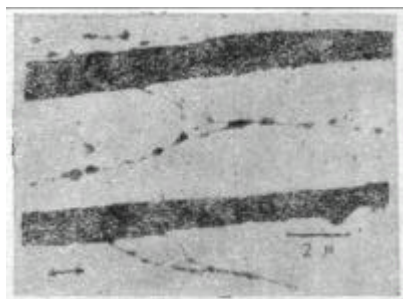


图 12 稀土顺丁橡胶拉伸 130% 定伸下松弛 20 小时光学照片



图 13 稀土顺丁橡胶拉伸 330% 定伸下松弛 20 小时光学照片

图 14 稀土顺丁橡胶薄膜高拉伸电镜照片 OsO₄ 固定

元。它们的应力松弛行为可在应力松弛时间谱上明确的表示出来。松弛时间 τ_i 与结构单元大小 w_i 的关系可用下式表示^[1]。

$$\tau_i = B_i e^{\Delta E/RT} \quad B_i = w_i^{5/6} / (6KT/\rho)^{1/2}$$

其中

B_i 松弛因子。

T 绝对温度。

R 气体常数。

ΔE 松弛活化能。(对顺丁橡胶为 6 千卡/克分子)^[2]

K 波尔兹曼常数。

ρ 密度。

计算 25°C 及 -95°C 下的链结、链球及胶团的松弛时间 τ_i (表 2) 可知, 在常温下一般应力松弛仪所记录的 10 秒至数小时的应力松弛行为, 在这样的时间范围内的运动单元尺寸为几个 μm 。这与用显微镜观察到的胶团的运动相符合。

表 2 松弛单元大小 w_i 与松弛时间 τ_i 的关系

松弛温度	松弛单元大小 w_i	松弛时间 τ_i
25°C	$\phi 20 \text{ \AA}$	0.44×10^{-6} 秒
25°C	$\phi 1000 \text{ \AA}$	0.78×10^{-2} 秒
25°C	$\phi 2 \mu\text{m}$	13.21 秒
-95°C	$\phi 20 \text{ \AA}$	0.53×10^{-3} 秒
-95°C	$\phi 1000 \text{ \AA}$	9.38 秒
-95°C	$\phi 2 \mu\text{m}$	1.6×10^4 秒

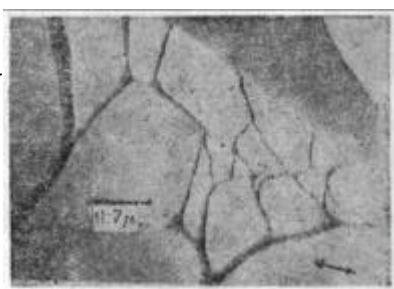


图 15 稀士顺丁橡胶薄膜拉伸电镜照片
 OsO_4 固定

25°C—100°C 恒温定拉伸 $\epsilon = 50\%$ 的连续应力松弛实验结果^[2] 表明顺丁橡胶中最长松弛时间为 $1-7 \times 10^4$ 秒。与其相对应的较大松弛单元尺寸为几 μm 到几十 μm 。与显微镜观察结果为同一数量级。随定拉伸伸长率 ϵ 的增加, 聚集态结构成为高取向的纤维状结构。松弛以后的结构单元显著变小, 其松弛时间亦显著降低。

以上拉伸过程中的结构变化, 均表现出拉伸过程与结构单元间的连接有关。结构单元及其连接与分子量、支化及凝胶含量有关。这些结构因素均通过超分子结构而影响力学及加工性能。

致谢: 本工作在研究过程中得到钱保功、余赋生等同志的指导与帮助, 在此深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Kargin, V. A., *J. Polym. Sci.*, **30**, 247 (1958).
- [2] Yeh, G. S. Y. and Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 235 (1967).
- [3] Yeh, G. S. Y., *ibid.*, **B6**, 465 (1972).
- [4] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
- [5] Schenrtz, W., et al., *J. Appl. Cryst.*, **1**, 96 (1974).
- [6] Schelton, J., et al., *Polymer*, **17**, 751 (1976).
- [7] Aharoni, S. M., *J. Macromol. Sci.*, **B13**, 173 (1977).
- [8] Geoffrey A. Meek, "Practical electron microscopy for biologists" p. 386, Wiley, New York, 1972.
- [9] Yeh, G. S. Y., *J. Appl. Phys.*, **43**, 4326 (1972).
- [10] 余赋生、杨玉华等, "橡胶的屈服强度研究"待发表。
- [11] Баренев, Г. М., и др., *Высокомош. Соед.*, **A12**, 368; 794 (1970).
- [12] 中国科学院吉林应用化学研究所高分子物理室, 化学通报, **1977** (5), 12.

THE MORPHOLOGY AND EXTENSION BEHAVIOUR OF CIS-1,4-POLYBUTADIENE RUBBER

Zhou Enle, Xu Bailing and Jia Lianda

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The morphology of high cis-1,4-polybutadiene crystallized at low temperature and the change of morphology at room temperature with the content and structure of sol and gel, and with different degree of extension and different time of relaxation were studied with electron and optical microscope.

It is shown that the supermolecular structure of the amorphous cis-1,4-polybutadiene rubber at room temperature is not homogeneous, but consists of domains with certain regularity. Its fundamental structure units are nodule, aggregation of nodules and cluster of gel. The structure units and the junction between them are dependent upon the molecular weight and the gel content of the samples; and in turn the extension and relaxation behaviour of the rubber samples depend on their supermolecular structure.