

丁苯生胶的屈服强度及其机理的研究*

李生田 董建华 余赋生
(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用单向拉伸法研究了丁苯橡胶-1500 的屈服强度 σ_y 与温度和特性粘数 $[\eta]$ 的关系,求得 σ_y 与 $[\eta]$ 在 25°C 时的线性方程为:

$$[\eta] = 0.54\sigma_y + 0.36 \quad (1)$$

由于高分子溶液的粘度具有加和性,因而丁苯生胶的屈服强度也具有加和性,即

$$\sigma_y = \sum_{i=1}^n \bar{W}_i \sigma_{vi}$$

丁苯橡胶的临界屈服分子量, M_c 与温度有关。通过屈服强度以及线膨胀增量与温度的关系,发现在丁苯橡胶中存在另一低温转变,它和 T_g 转变一样,随苯乙烯含量的增加而使转变温度升高。表示二者受相似的分子机理所支配。 T'_{cc}/T_g 的比值接近 1.31,在 T'_{cc} 转变前后,丁苯-1500 的屈服强度发生明显的变化,因而丁苯橡胶的屈服强度与苯环的相互作用有关,从而进一步增加对屈服强度机理的认识。

前报曾研究了镧系稀土元素催化聚合的顺丁橡胶 Ln-PB 和异戊橡胶 Ln-PIR 以及天然橡胶等的屈服强度与分子量的线性关系、屈服强度的加和性、屈服活化能和缠结分子量 M_c , 并对屈服机理进行初步探讨。认为屈服强度来源于链缠结^[1,2]。上述样品系均聚物。本工作以丁苯橡胶为对象,研究上述现象在无规共聚物和均聚物中的异同。丁苯橡胶在各种温度下拉伸时,均无应力诱导结晶产生,有利于在较宽的温度范围内研究屈服现象。同时还可以改变丁苯橡胶中苯乙烯的含量,观察其对 T'_{cc} 转变的影响以便加深对屈服机理的理解。

实 验 部 分

1. 胶样

丁苯胶样品共有三种,其来源及微观结构见表 1。

不同分子量的丁苯胶-1500 系在开放式混炼机上经不同次数薄通获得,特性粘数用乌氏粘度计以甲苯为溶剂在 30°C 时测定^[3]。丁苯胶 A、B 的微观结构用 ¹³C-NMR 法测得。

* 1983 年 10 月 24 日收到;曾在 1983 年全国高分子学术论文报告会上宣读。

表 1 样品来源及微观结构

| 样 品 | 来 源 | 组 成 | | 微观结构(%) | |
|--------------|------------|--------|--------|-----------|----------|
| | | 苯乙烯(%) | 丁二烯(%) | 顺反 1,4 含量 | 1,2 烯基含量 |
| 丁苯橡胶 A | 吉化院 实验室 | 7.7 | 92.3 | 74.3 | 18 |
| 丁苯橡胶 1500 | 日 本 | 23.5 | 76.5 | 82 | 16 |
| 丁苯橡胶 B | 吉化院 实验室 | 47.0 | 53.0 | 40.9 | 12 |

2. 样品制备和实验方法

样品制备见文献[2];单向拉伸应力-应变试验在自记式 DL-1000 B 型电子拉力试验机(长春市第二材料试验机厂制造)上进行。实验温度在 $-75-50^{\circ}\text{C}$ 范围内的 8 个温度进行,拉速为 $500\text{mm}/\text{min}$,屈服强度以名义屈服强度计算。丁苯橡胶的转变温度用自记式线膨胀仪测定,升温速度为 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,线膨胀仪所用样品尺寸为 $40 \times 5 \times 1\text{mm}^3$ 。

结果和讨论

1. 丁苯橡胶-1500 的 σ_y 与 $[\eta]$ 的关系

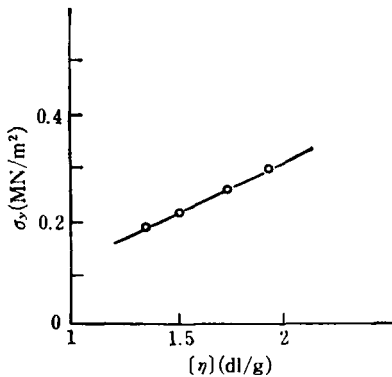


图 1 丁苯橡胶在 25°C 时的 σ_y 与 $[\eta]$ 的关系

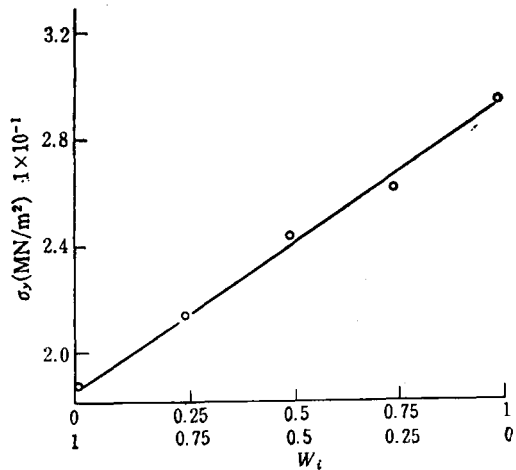


图 2 丁苯橡胶-1500 σ_y 的加和性

图 1 的实验系在 25°C 测定。结果表明 σ_y 与 $[\eta]$ 之间呈较好的线性关系;用最小二乘法对数据进行处理得:

$$[\eta] = 0.54\sigma_y + 0.36 \quad (1)$$

当链段刚开始缠结前,橡胶不呈高弹效应,这时 σ_y 接近于零。丁苯橡胶的 Mark-Houwink 稀溶液方程为:

$$[\eta] = 5.44 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.66} \quad (2)$$

从(1)式可求得 σ_y 趋于零时的特性粘数为 0.36 dl/g , 由(2)式可求得相应的分子量为 1.9×10^4 , 系出现缠结时的分子量, 或简称临界屈服分子量. 它表示分子量大于此值时产生缠结, 出现高弹效应.

在均聚物 Ln-PB、Ln-PIR 和天然橡胶中已证明 σ_y 与 $[\eta]$ 值的线性关系^[1], 现在又出现无规共聚物丁苯橡胶中. 因此, σ_y 与 $[\eta]$ 的线性关系可能是橡胶类的共同属性.

2. 丁苯橡胶屈服强度的加和性

按橡胶稀溶液理论:

$$[\eta] = \sum_{i=1}^n \bar{w}_i [\eta]_i \quad (3)$$

其中 \bar{w}_i 为 i 级份的重量分数, $[\eta]_i$ 为 i 级份的特性粘数. 若式(1)中 $[\eta]$ 与 σ_y 的线性关系成立, 则式(3)中 $[\eta]$ 的加和性必然在 σ_y 的加和性中体现出来, 即:

$$\sigma_y = \sum_{i=1}^n \bar{w}_i \sigma_{y_i} \quad (4)$$

因此可推论式(4)对丁苯橡胶也适用, 即丁苯橡胶也具有屈服强度的加和性, 图 2.

3. 丁苯橡胶的 σ_y 与温度的关系

(1) 丁苯橡胶的应力-应变形式 高聚物的应力-应变行为大致可分为 5 种类型, 即软而弱, 硬而脆, 硬而强, 软而韧和硬而韧^[4]. 当丁苯橡胶从 17 — -75°C 等 8 个温度进行拉伸时, 出现与这 5 种类型相似的曲线, 如图 3. 在 -75°C 拉伸时具有硬而脆的性能, 在 -70°C 时具有硬而强的性能, 在玻璃化温度以上具有软而韧的性能, 表明丁苯橡胶的应力-应变曲线随测试温度而变化.

(2) 丁苯橡胶的屈服活化能 由于丁苯橡胶的屈服强度随温度的变化而异, 若将 $\log \sigma_y$ 对 $1/T$ 作图, T 是实验温度, 则可得一折线, 其折点对应的温度为丁苯橡胶-1500

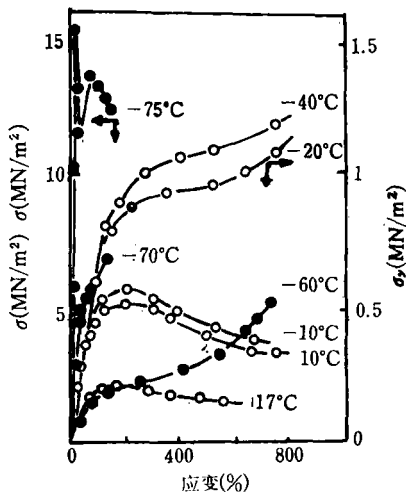


图 3 温度对应力-应变曲线的影响

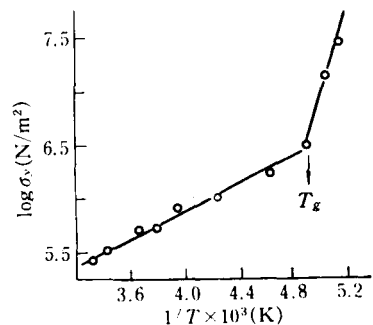


图 4 $\log \sigma_y$ 与 $1/T$ 的关系

的玻璃化温度,表明在玻璃化温度前后,屈服强度发生明显的变化,在玻璃化温度前后的屈服机理是不同的。从图 4 求得的玻璃化温度 T_g 为 -69°C ,较用线膨胀仪测得的 $T_g(-52^\circ\text{C})$ 要低,这是因为在外力作用下,增加了链段在受力方向的运动。从而使 T_g 降低,表明 T_g 与测试方法有关。

按 Arrhenius 方程 $\sigma_y = Ae^{-\Delta E_y/RT}$,可求得橡胶态屈服活化能为 5.860×10^3 丁/mol,其值甚小,但与前报及文献值基本一致^[1,2],系物理缠结活化能。在 T_g 以下的活化能为 3.056×10^4 丁/mol,与橡胶态屈服活化能不同,表明其屈服机理有别。

(3) 丁苯橡胶的临界屈服分子量与温度的关系 图 1 系 σ_y 与 $[\eta]$ 在 25°C 的线性关系。这种关系在 $50, 35, 20, 18, 16$ 和 0°C 的实验中都表现出来,如图 5,都遵循着 σ_y 与 $[\eta]$ 的线性关系,可用通式

$$[\eta] = A\sigma_y + C \quad (5)$$

表示,式中 A 为不同温度下的斜率,在 $25-50^\circ\text{C}$ 范围内几乎不依赖于温度,是一组平行线。 C 为截距,代表不同温度下的临界屈服分子量 M_c ,温度越高 C 值越大,当温度接近 18°C 时,曲线的斜率略有变化,而截距的变化更为显著,表示 M_c 对温度有更大的依赖性,同时可以找到一个 M_c 趋近于零时的温度,我们称这时的温度为临界屈服温度,丁苯橡胶-1500 其值为 -8°C ,见图 6。

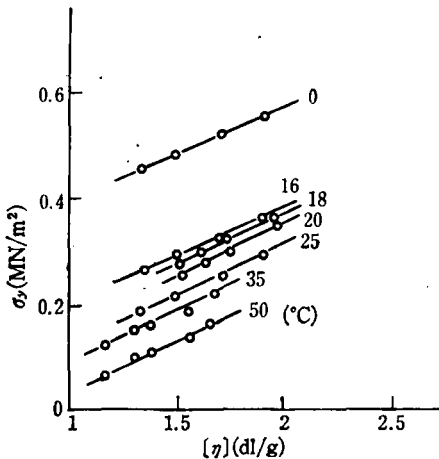


图 5 σ_y 与 $[\eta]$ 在 $50, 35, 25, 20, 16$ 和 0°C 时的关系

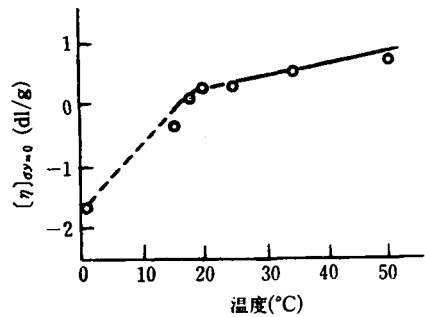


图 6 M_c 与温度的关系

临界屈服温度与苯环相互作用形成物理交联有关,与 T'_{cc} 有联系。在低于 18°C 时 M_c 出现负值,它只有数学上的含意,而在物理上的意义有待探讨。

(4) 临界屈服温度区的 σ_y 上面曾提及丁苯胶的临界屈服温度为 18°C ,认为它与丁苯橡胶苯环相互作用形成物理交联有关,虽然对于一个苯乙烯含量为 23.5% ,缠结点间分子量为 M_c 的样品在接近临界屈服温度时,由于苯环作用的变化,将引起 M_c 的变化,同时将伴随着屈服强度的变化。图 7 表示丁苯橡胶-1500 (略加薄通)在 $-5-60^\circ\text{C}$ 区间 σ_y 与温度的关系,系由一折线组成,在拐点处屈服强度有明显的变化。这时的温度正好为 18°C ,与临界屈服温度相吻合。因此,可以推论在 18°C 前后 σ_y (缠结)的变化可能是由

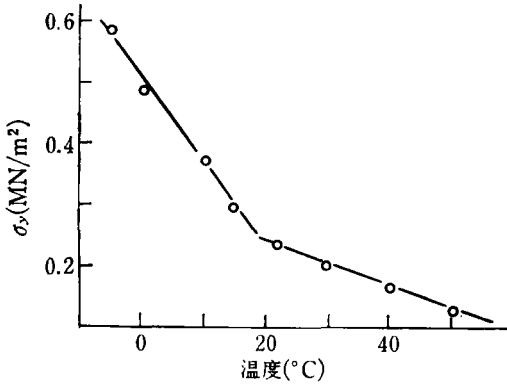
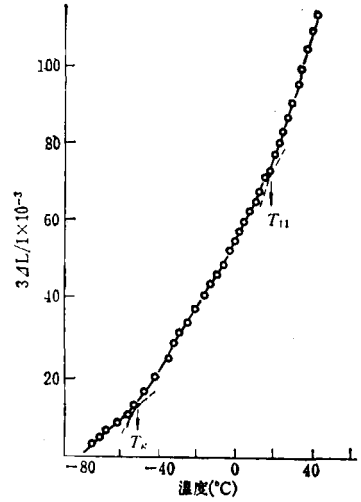
图7 σ_y 与温度的关系

图8 丁苯橡胶-1500的线膨胀曲线

于苯环间相互作用的改变所引起。为了说明这种现象,我们用线膨胀方法观察丁苯橡胶的转变与苯乙烯含量的关系。

4. 丁苯橡胶的转变

(1) 丁苯橡胶的玻璃化转变 丁苯橡胶在低温时的 T_g 随苯乙烯含量的变化而改变,能用 Fox 公式:

$$1/T_g = \bar{w}_1/T_{g1} + \bar{w}_2/T_{g2}$$

加以计算,式中 T_{g1} 和 T_{g2} 分别为聚丁二烯和聚苯乙烯均聚物的 T_g 转变温度, \bar{w}_1 和 \bar{w}_2 为丁二烯和苯乙烯在共聚物中的重量分数,我们用线膨胀法对三种苯乙烯含量不同的丁苯胶进行玻璃化转变温度的测定,计算值和实验值基本相符(见表 2),这说明所用样品系无规共聚物。同时也说明 T_g 与苯乙烯的含量有关。苯乙烯含量的变化对链的柔

表2 三种丁苯胶的 T_g 、 T'_{ee} 和 T'_{ee}/T_g 值

| 样 品 | 苯乙烯含量 (%) | T_g (K) 测 | T_g (K) 计 | T'_{ee} | T'_{ee}/T_g |
|-----------|-----------|-------------|-------------|-----------|---------------|
| 丁苯橡胶 A | 7.7 | 199 | 198 | 263 | 1.32 |
| 丁苯橡胶 1500 | 23.5 | 221 | 215 | 292 | 1.32 |
| 丁苯橡胶 B | 47.0 | 250 | 247 | 327 | 1.31 |

性和内聚能密度都能引起变化。

(2) 丁苯橡胶的 T'_{ee} 转变 T'_{ee} 转变系高聚物从一种粘流态向另一种粘流态的过渡,它与 T_g 转变有一定的联系,两者间的比值均为 1.31,文献上曾对聚苯乙烯作过介绍^[6]。我们曾用线膨胀法测得这三种丁苯胶的 T'_{ee} 转变(表 2),其值随苯乙烯含量的变化而

异。其中丁苯橡胶-1500 的 T'_{ce} 转变为 19°C (图 8)。它既是丁苯橡胶-1500 的临界屈服温度又是屈服强度的转折温度。这不是巧合,而可用苯环相互作用的结果进行解释。

致谢 本文承钱保功、陈东霖同志给予指导,深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 余赋生、杨毓华、李生田、钱保功,“中国科学院长春应用化学研究所集刊”, 1982, 第十八集,第 1 页。
- [2] 余赋生、杨毓华、李生田,“稀土催化合成橡胶论文集”, 1980, 第 246 页,科学出版社。
- [3] 复旦大学化学系高分子教研室组编,“高聚物的分子量测定”,上海市科学技术编译馆, 1965, 12。
- [4] 冯之榴、陈东霖、余赋生译,“高聚物的力学性能”,科学技术出版社, 1965。
- [5] Berge, J. W., Savnders, P. R. and Terry, T. D., *J. Coll. Oid Sci.*, 1959, 14, 135。
- [6] 钱保功,“高聚物中的转变和松弛”,吉林大学, 1980。

THE STUDY OF YIELD STRENGTH OF SBR RAW RUBBER

LI Shengtian, DONG Jianhua and YÜ Fusheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The relationship between intrinsic viscosity, $[\eta]$, and yield strength, σ_y , of SBR-1500 raw rubber has been studied. It is found that the critical molecular weight of yielding varies with temperature. The critical yield temperature of SBR-1500 is 18°C , which is equivalent to T'_{ce} transition temperature, determined by linear dilatometer. The T'_{ce} transition temperature of SBR increases with the increase of benzene ring content in the sample.