

IR/CR 共混物网络结构评价

廖明义

(大连理工大学化工学院 116012)

摘要 根据 Mooney-Rivlin 和 Flory-Rehner 方程考察了辐射交联和化学交联 IR/CR 共混物的网络结构特征。结果表明,化学交联生成了比较密实、均匀的网络结构,而辐射交联生成比较松散的网络结构。研究了常数 $2C_1$ 、 $2C_2$ 及溶胀体系中橡胶的体积分数 γ_k 与共混物组成的不同依赖性,评价了物理交联对网络总模量的贡献。

关键词 IR, CR, 共混物, 化学交联, 辐射交联, 网络结构

交联聚合物网络结构参数对研究高分子材料结构与性能的相互关系十分重要。尽管对交联聚合物网络的弹性行为报道很多^[1-3],但还缺少统一观点来评价共混物的网络弹性行为,这主要是由于共混物中不同相的交联度难以确定,且相间是否存在化学键也难以确定。一般来说,共混物的基本性能依赖于组分的化学本质、组成、混合方法、硫化体系组成及作用机理等。

本工作对辐射交联和化学交联的 IR/CR 共混物在溶剂中的溶胀行为及应力-应变曲线进行了研究,探讨了共混物网络结构特性及其与组成的关系。

1 实验

1.1 原材料及配方

IR 及 CR 均为俄罗斯产品,牌号分别为 CK11-3 和 ДСР-70(硫调节型)。辐射交联采用 ^{60}Co 作辐射源,直到吸收剂量达到 25Mrad 为止。IR 胶料硫化体系配方为:硫黄

0.5;促进剂 CZ 2.5;硫化剂 DTDM 1.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.0。CR 胶料硫化体系配方为:氧化锌 5.0;硬脂酸 1.0。硫化条件为 $143\text{C} \times 25\text{min}$ 。

1.2 网络结构参数的测试

对交联的样品在甲苯中测定平衡溶胀度 Q_s ,然后按 Flory-Rehner 方程(简称 F-R 方程)计算交联密度 N_c ,在应力-应变研究中测定 Mooney-Rivlin 方程(简称 M-R 方程)中的常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 。一般认为 $2C_1$ 代表交联程度,即化学交联密度, $2C_2$ 基本上表示物理交联对总模量的贡献,与链的缠结、链的柔顺性、大分子的极性和局部有序性等因素有关。比较上述两种方法所得的交联密度,可以看出各种成分对总模量的贡献。

2 结果与讨论

2.1 常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 与网络结构的关系

在拉伸比 $\lambda \leq 3$ 时观察到了 M-R 方程中应力-应变具有很好的线性关系(见图 1)。常

was calculated with the equation: $\alpha_i = \alpha_{i-1} + \int_{t_{i-1}}^{t_i} F(T, t) dT + \int_{t_{i-1}}^{t_i} G(T, t) dt$. The optimum cure time was obtained when $\alpha \geq 0.9$. The temperature profile on the heating plate, injection nozzle and rubber slab was measured. In general, the measured value was higher than the calculated one. The average error was about 2.5 C and the relative error was about 1.6%.

Keywords rubber injection moulding, injection moulding temperature

数 $2C_1, 2C_2$ 随组成的变化如图 2 所示。由图 2 可见,对化学交联的二元共混物,在 IR/CR 从 100/0 到 10/90 变化时,常数 $2C_1$ 略有降低,但变化不大,而常数 $2C_2$ 随 CR 含量的增加而逐渐增加。对辐射交联的样品,常数 $2C_1, 2C_2$ 变化十分明显,从 IR/CR (70/30) 开始,无论是 $2C_1$ 还是 $2C_2$ 均随 CR 含量的增加而增加。显然,在此组成比之前,网络结构主要由 IR 的网络结构所确定,此时对辐射交联的 IR 而言,常数 $2C_2$ 较高,这或许是由于在拉伸过程中,在纯 IR 中沿拉伸方向产

生定向(物理结构)的比率高于在共混物中的比率,因为在共混物中 IR 与 CR 能够形成比较密实的中间层,减弱了分子链之间的相互作用,而 CR 粒子分散在 IR 连续相之中也阻碍了 IR 分子的定向。对辐射交联的样品,常数 $2C_1, 2C_2$ 值大大低于加和值。

比较两种不同交联方法所得的结果,可以看出其结构存在着实质性差别。用化学方法能生成比较均匀、密实的网络结构,即共硫化进行得较完全。这也许与反应机理有关。硫调节的 CR 在硫化过程中比较容易发生链的断裂,从而引发链转移反应。CR 分子链接枝到 IR 分子链上,从而生成比较均匀、密实的网络结构(从 $2C_1$ 值随 CR 含量增加略有降低可以证明这种推测)。金属氧化物优先分散在相间层,使得 CR 不仅在本体中交联,而且在层间交联,也促使体系生成比较均匀、密实的网络结构。常数 $2C_2$ 随着 CR 含量的增加而增加,表明由于 CR 含量的增加,使体系极性增加,增加了相互作用,因而增加了体系中的物理交联,而这种增加以辐射交联的样品更为明显。众所周知,CR 在射线作用下很容易发生交联,因此 CR 的辐射交联的活性高于 IR,当 CR 在体系中生成了自己的连续相(高于 30 份后),其含量增加会明显地对常数 $2C_1$ 和 $2C_2$ 产生影响。纯的 CR 中,两种交联样品均具有较高的 $2C_1, 2C_2$ 值,这显然与较高的交联度、体系中存在最大的极性 & 缺少能够阻碍 CR 分子链定向的中间层有关。

为了考察物理交联对模量的贡献,用比例式 $2C_2/(2C_1 + 2C_2)$ 反映物理缠结所占比率。该比率可认为在非高度交联情况下相对独立于交联度^[4],其随组成的变化见图 3。

对于化学交联的样品,随着 CR 含量的增加,该比率增大,并且大于加和值;对于辐射交联的样品,该比率变化比较复杂,所有值都低于加和值。特别应当指出,在 IR/CR 为 70/30 时,变化特殊,类似的交联度在该组成比附近增长的现象在其它不同类型弹性体共

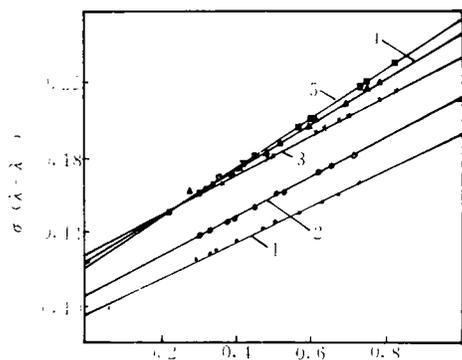


图 1 图解 Mooney-Rivlin 方程

1,2—辐射交联;3,4,5—化学交联
IR/CR:1—30/70,2—20/80,3—
100/0,4—50/50,5—30/70

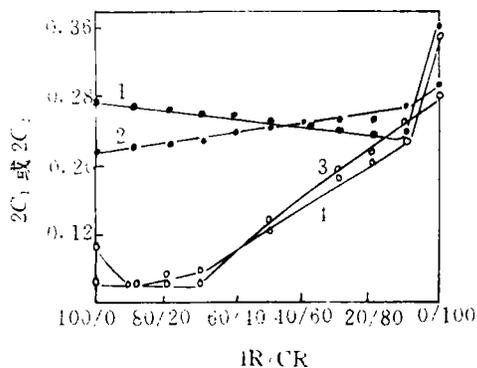


图 2 常数 $2C_1$ (1,3) 和 $2C_2$ (2,4) 与组成的关系

1,2—化学交联;3,4—辐射交联

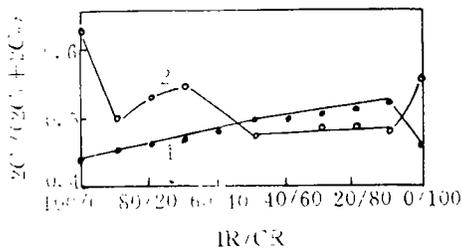


图 3 $2C_2/(2C_1+2C_2)$ 与组成的关系

1—化学交联; 2—辐射交联

混体系中都有报道^[5,6]。显然在辐射交联的样品中, 由于两种弹性体活性不同, 因此具有不同的硫化速度和交联程度, 存在着较大程度的相分离, 这使得交联结构比较松散, 中间层减弱了分子间的相互作用, 降低了 $2C_2$ 对总模量的贡献〔除“临界”组成比 IR/CR (70/30) 外〕。

辐射交联的纯 IR 和 CR 的 $2C_2/(2C_1+2C_2)$ 值较高, 是由于在这些样品中没有中间层的影响。辐射交联的样品在 CR 含量较低 (低于 50 份) 时比化学交联的样品交联密度低。因此, $2C_2/(2C_1+2C_2)$ 值在 IR 含量大于 50 份时, 辐射交联比化学交联的高, 而在 CR 含量大于 50 份时, 两者接近。

2.2 网络溶胀行为

交联橡胶共混物在溶剂中的溶胀行为与各组分的交联度有关。一般来说, 平衡溶胀度的倒数或橡胶在溶胀体系中的体积分数 γ_k 与组成的关系不是加和的。对加和线的负或正的偏离被认为是缺少或存在相间化学键的证据^[7]。

两种交联样品 γ_k 与组成的关系如图 4 所示。 γ_k 与组成的关系类似于 $2C_1$ 和 $2C_2$ 随组成变化的关系, 两种交联样品也存在着差别。化学交联样品 γ_k -组成曲线基本上是直线, 而辐射交联在组成比 IR/CR = 70/30 之前明显低于加和线。这与上述分析相一致, 即较低交联度的中间层比聚合物本体具有更大的溶胀性, 而随着 CR 含量的增加, 交联度增加, 则 γ_k 值增加。比较 $2C_1$ 和 γ_k 值不难看出,

在组成比 IR/CR 为 70/30 之前, 常数 $2C_1$ 和 γ_k 都保持在 IR 的水平上, 这也证明了在该组成比之前共混物的交联度主要由 IR 网络所决定。化学交联样品 γ_k -组成曲线近似直线也表明化学交联生成比较均匀的网络结构。

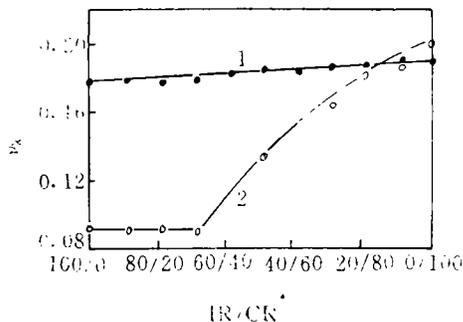


图 4 两种交联样品 γ_k 与组成的关系

1—化学交联; 2—辐射交联

2.3 交联密度比较

通常在溶剂的存在下, 不仅发生网络的“稀释”, 而且由于高分子链与溶剂分子的相互作用, 物理交联将被破坏, 有效的弹性活性链的浓度由化学交联和物理交联组成^[8]。附表列出了按照两种方法计算的交联密度 N_c 。由该表可见, 由常数 $2C_1$ 得到的 N_c 值远远高于由溶胀所得到的 N_c 值。

附表 按 F-R 方程和 M-R 方程中常数 $2C_1$

计算的化学交联与辐射交联 IR/CR

共混物的交联密度 $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

| IR/CR | 辐射交联 | | 化学交联 | |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| | 按 F-R 方程 | 按 M-R 方程 | 按 F-R 方程 | 按 M-R 方程 |
| 100/0 | 2.68 | 5.53 | 11.2 | 23.8 |
| 90/10 | 2.25 | 5.48 | 10.2 | 23.5 |
| 80/20 | 2.19 | 5.42 | 9.2 | 22.9 |
| 70/30 | 2.04 | 5.36 | 8.8 | 22.5 |
| 60/40 | — | — | 9.1 | 22.2 |
| 50/50 | 4.21 | 11.52 | 8.7 | 20.7 |
| 40/60 | — | — | 8.7 | 20.5 |
| 30/70 | 6.35 | 16.10 | 8.6 | 20.3 |
| 20/80 | 8.15 | 17.58 | 8.7 | 19.4 |
| 10/90 | 8.46 | 18.55 | 8.8 | 17.4 |
| 0/100 | 9.74 | 19.33 | 8.8 | 24.6 |

注: $2C_1 = N_c RTA$, 对四官能团网络而言, $A=1/2$ 。

2.4 显微观察

电子探针分析表明,辐射交联样品分散相的粒子尺寸远远大于化学交联样品粒子尺寸,且颗粒不规则,分布不均匀,存在较大程度的相分离。化学交联样品粒子较小,分布均匀,即化学交联样品结构比较均匀、密实。

3 结论

(1)化学交联和辐射交联的 IR/CR 共混物在网络结构上存在着差异。化学交联生成比较均匀、密实的网络结构,而辐射交联生成比较松散的网络结构。

(2)用 M-R 方程和 F-R 方程评价网络交联密度,也能得到类似上述的结果。

参考文献

- 1 Weissert F C *et al.* Heterogeneous polymer blends II. physical properties of binary elastomer composites. *J. Elastomer and Plastics*, 1977; 9(1): 102—119
- 2 张延寿等. 辐射交联顺-1,4-聚丁二烯的网络结构特性

- 和力学性能. *高分子学报*, 1989; (4): 385—389
- 3 Sharaf M A *et al.* Elastomeric properties of networks prepared from high-cis and high-trans 1,4-polybutadiene. *Polym. Eng. and Sci.*, 1986; 26(4): 304—309
 - 4 Raymond F B. General reflections on the symposium on physical structure of the amorphous state. *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1976; B12(2): 293—301
 - 5 Тагер А А и др. Термодинамическая совместимость полиизопренового и хлорбутилового каучуков и механических свойств их вулканизатов. *Высокомолек. Соед.*, 1989; A31(11): 2327—2332
 - 6 Frish K C *et al.* Recent advances in interpenetrating polymer networks. *Polym. Eng. and Sci.*, 1982; 22(17): 1143—1152
 - 7 Пестов С С и др. Об оценке густоты пространственной сетки вулканизации смесей каучуков. *Каучук и резина*, 1988; (2): 10—14
 - 8 Терешапов В В и др. О зависимости модуля упругости набухших сшитых эластомеров от объемной доли полимеров в набувшем геле. *Высокомолек. Соед.*, 1990; B32(11): 848—851

收稿日期 1995-11-06

Evaluation of Network Structure of IR/CR Blend

Liao Mingyi

(Dalian University of Science and Technology 116012)

Abstract The characteristics of the network structure of radiation crosslinked or chemically crosslinked IR/CR blend was investigated on the basis of Mooney-Rivlin and Flory-Rehner equations. The results showed that the network structure formed by chemical crosslink was closer and more uniform, and that formed by radiation crosslink was looser. The dependence of the constants $2C_1$, $2C_2$ and the fractional volume of rubber in the swelled system γ_k on the blend composition was studied. The contribution of the physical crosslink to the total modulus of the network was evaluated.

Keywords IR, CR, blend, chemical crosslink, radiation crosslink, network structure