

相对分子质量变化对杜仲橡胶应力-应变行为的影响

李 翔, 李良萍, 薛兆弘, 严瑞芳

(中国科学院 化学研究所, 北京 100080)

摘要: 研究了相对分子质量分布较宽的一组杜仲橡胶分级样品的应力-应变关系, 揭示了杜仲橡胶随相对分子质量变化而出现脆性-塑性-韧性转变, 确认了杜仲橡胶脆性-塑性转变的相对分子质量区域。试验结果表明, 脆性-塑性转变过渡区内, 杜仲橡胶力学性能不稳定; 随着相对分子质量增大, 拉伸强度和扯断伸长率表现为先增大, 达到最大值后逐渐减小。

关键词: 杜仲橡胶; 应力-应变行为; 相对分子质量; 分级; 力学性能

中图分类号: TQ332.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)07-0389-04

杜仲橡胶是一种天然高分子材料, 其化学名称为反式 1, 4-聚异戊二烯, 是 NR 的同分异构体。由于其分子链反式结构的有序性, 杜仲橡胶易于结晶, 是一种结晶性聚合物。在无外加压力的情况下, 本体结晶的杜仲橡胶一般形成 2 种稳定晶型, 分别为正交的 β 晶型和单斜的 α 晶型^[1]。 α 晶型的熔点较高称为高熔点晶型 (HMF), 相应的 β 晶型的熔点较低, 称为低熔点晶型 (LMF)。一般, 当用较低的升温速率对杜仲橡胶进行热分析时, 通常得到 2 个确定的熔融峰, 已经确认低于 56 °C 的峰是由 β 晶型的熔融和再结晶造成, 而 α 晶型的熔融峰位置约在 64 °C 附近^[2]。

对结晶聚合物(如 PE, PP 等)应力-应变行为的研究已十分广泛^[3~7], 结晶高分子必须达到一定的相对分子质量才有足够的强度。但是, 关于分子结构对结晶聚合物的应力-应变行为影响的研究较少, 主要原因是影响因素多且复杂。因此, 将各种因素孤立出来独立地分析是一种较好方法。本研究是在杜仲橡胶相对分子质量改变可导致其宏观应力-应变行为发生阶段性转变的定性认识的基础上^[8], 在很大的相对分子质量范围内

对杜仲橡胶进行分级, 研究不同级分杜仲橡胶应力-应变行为, 从而揭示了杜仲橡胶应力-应变行为随相对分子质量改变出现 3 个阶段转变的定量关系, 这一结果对杜仲橡胶产品的生产与质量控制也很有指导意义。

1 实验

1.1 原材料

杜仲橡胶, 自行从杜仲树的树叶、种子等不同部位提取并精制提纯, 其反式聚异戊二烯的质量分数大于 0.98。

1.2 杜仲橡胶试样分级

采用不良溶剂沉淀法。在 35 °C 恒温搅拌下向杜仲橡胶甲苯溶液中逐滴加入不良溶剂丙酮, 直至产生少量沉淀, 熟化 30 min 后升温至沉淀完全溶解, 停止搅拌后于 30 °C 恒温下静置 2 d, 过滤收集沉淀级分。反复进行以上过程, 从而得到不同相对分子质量的窄分布级分。杜仲橡胶样品的相对分子质量及其分布见表 1。

1.3 分析测试

相对分子质量及其分布测定: ①凝胶渗透色谱法 (GPC)。溶剂为四氢呋喃, 利用聚苯乙烯标样校正。②粘度法。采用乌氏粘度计, 溶剂为苯, 温度为 32 °C, 利用公式 $[\eta] = 4.37 \times 10^{-2} \cdot M^{0.65}$

作者简介: 李翔(1975-), 男, 江西南昌人, 中国科学院化学研究所在读博士研究生, 主要从事杜仲橡胶的基本物理性质及其在橡胶工业中应用等方面的研究。

表 1 杜仲橡胶样品的相对分子质量及其分布

项 目	样 品 编 号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
数均相对分子质量(M_n) $\times 10^{-4}$	3.9	6.5	8.1	8.9	13.7	16.5	29.2	46.1	—
重均相对分子质量(M_w) $\times 10^{-4}$	6.8	10.1	13.2	15.3	21.8	26.3	53.8	95.1	—
粘均相对分子质量(M_η) $\times 10^{-4}$	6.0	8.2	10.3	14.6	18.2	20.5	37.7	76.8	102.4
M_w/M_n	1.7	1.5	1.6	1.7	1.6	1.6	2.0	2.1	—

求取 $M_\eta^{[9]}$ 。

应力-应变关系曲线测定: 在 XLW-200 型微控电子拉伸仪上测试, 各级样品夹在模具间于 120 °C/15 MPa 条件下压成薄片, 然后分别在冰水中淬火、室温(约 20 °C)冷却、55 和 30 °C 下等温结晶, 以获得不同的结晶度和晶型。其中等温结晶时迅速将熔融样品投入恒温水浴中, 结晶温度误差为 ± 0.1 °C。样品为哑铃形薄片, 宽度为 4 mm, 厚度约 1 mm, 拉伸速度为 100 mm $\cdot$ min $^{-1}$, 温度为 20 °C。

差示扫描量热法(DSC)分析: 应用 PERKIN-ELMER DSC-7 型热分析仪, 样品质量约 10 mg, 升温速率为 2~5 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 。

偏光显微镜(POM)分析: XPA-I 型偏光显微镜并配备可调温热台, 样品在熔融态下涂膜于玻片上, 处理方法与应力-应变关系曲线测量相同。

2 结果与讨论

2.1 相对分子质量不同的杜仲橡胶的应力-应变关系曲线分析

不同 M_w 的杜仲橡胶样品的应力-应变关系曲线见图 1。

由图 1 可见, 根据 M_w 的不同, 样品的应力-应变关系曲线分为 3 种, 曲线 1 在发生屈服之前即断裂, 是典型脆性材料; 曲线 2~4 出现明显的屈服平台和强迫拉伸现象, 属于典型结晶聚合物的应力-应变关系曲线, 出现这种曲线的杜仲橡胶可称之为塑性杜仲橡胶; 曲线 5 不出现屈服平台, 而是直接进入强迫拉伸状态, 此时材料表现出强韧性, 可称之为韧性杜仲橡胶。由此说明, 随着 M_w 的改变, 杜仲橡胶的应力-应变关系曲线表现出 3 种不同的阶段特征。这个结果对于典型热塑性杜仲橡胶产品的实际应用有很好的指导意义。当相对分子质量很小时, 材料会变为脆性, 由于强度过小只能用作热熔胶, 而相对分子质量过大时,

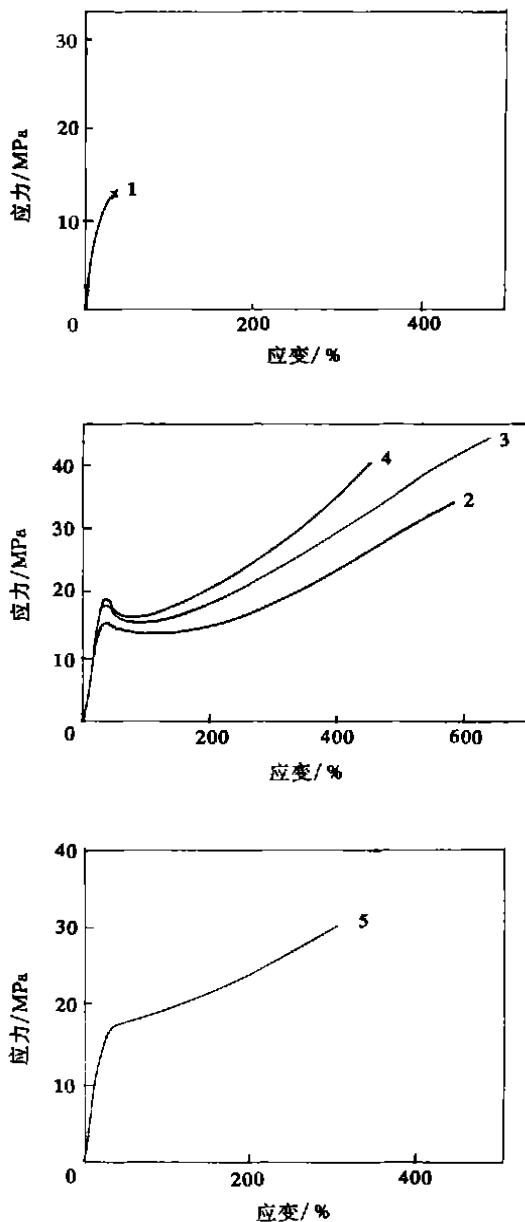


图 1 不同相对分子质量的杜仲橡胶样品(室温冷却)的应力-应变关系曲线

M_w : 1—1 号样品; 2—4 号样品; 3—6 号样品;

4—7 号样品; 5—8 号样品

材料塑化困难, 难以加工。因此, 材料相对分子质量应处于适当的范围内, 既具有较高的强度又方便加工成型。

2.2 脆性-塑性转变区相对分子质量的测定

由图 1 可见, 从脆性阶段转变到韧性阶段有一个转变区, 为了定量地确定这个转变区的范围, 采用 2 号样品进行研究, 发现其存在过渡特性, 即将该样品熔体直接在冰水中淬火、缓慢冷却和高温结晶 3 种不同条件下结晶时, 其应力-应变特性随着结晶条件的变化表现为由典型塑性(图 2 中的曲线 1)向典型脆性(图 2 中的曲线 3)的转变。对表 1 中其它 M_w 的样品在进行了同样的热处理后, 却未能出现脆性-塑性或塑性-韧性状态之间的变化。由此表明, M_w 为 10.1×10^4 是脆性-塑性转变的临界 M_w , 在此 M_w 附近, 杜仲橡胶材料的宏观力学性能不稳定。

显然, 此种不稳定性与受相对分子质量影响的其它微观因素密切相关。图 3 示出了 3 种结晶条件下 2 号样品 DSC 曲线。由图 3 可见, 在不同热处理条件下, 2 号样品的结晶状态、晶型分布和结晶程度均有差别。初步分析, 从曲线 1 到曲线 3 结晶完善程度、 α 晶的质量分数以及结晶度均逐渐上升, 随着结晶的完善, 晶区间的串接分子数量下降, 同时结晶度提高将减小非晶区的比例, 这些因素均能使材料的脆性增大。由此可见, 在脆性-塑性转变过渡的 M_w 区域, 杜仲橡胶的宏观力学性能对结晶条件非常敏感。对于杜仲橡胶相对分子质量与结晶过程之间关系的进一步研究结果将

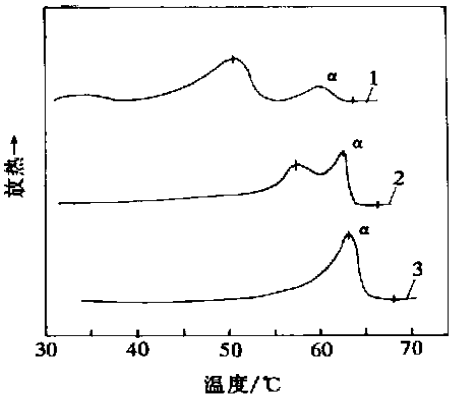


图 3 不同热处理条件下结晶的 2 号样品的 DSC 曲线
注同图 2

在以后陆续发表。

图 4 示出了 M_w 为 10^5 附近的室温冷却的 1~3 号样品的应力-应变关系曲线。由图 1 和 4 可见, M_w 小于 6.8×10^4 时, 材料表现为脆性; M_w 大于 13.2×10^4 时, 材料表现为塑性; 在两者之间材料受结晶条件的影响, 性能不稳定。因此, 可以认为 M_w 为 $6.8 \times 10^4 \sim 13.2 \times 10^4$ 是杜仲橡胶受相对分子质量影响出现脆性-塑性转变的过渡区域。由于在此过渡区域中材料的力学性能不稳定, 因此在制造典型热塑性杜仲橡胶产品时应该尽量避免材料的 M_w 处于此区域内, 以免产品质量不稳定。

2.3 相对分子质量对杜仲橡胶强伸性能的影响
相对分子质量对杜仲橡胶强伸性能的影响集中表现为对拉伸强度和扯断伸长率的影响(见图 5)。由图 5 可见, 当 M_w 较小时, 样品的扯断伸长

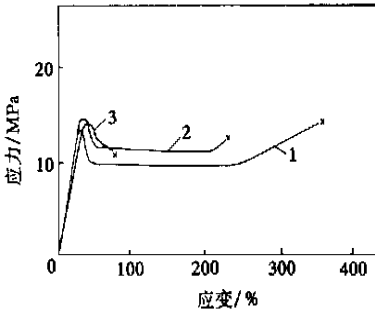


图 2 不同热处理条件下结晶的 2 号样品的应力-应变关系曲线
热处理条件: 1—冰水淬火; 2—室温冷却, 降温速度为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$; 3—55 $^{\circ}\text{C}$ 恒温结晶 3 d

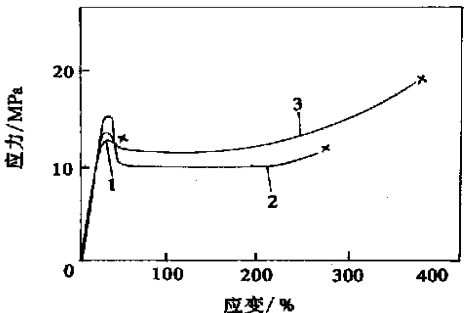


图 4 M_w 为 10^5 附近的 1~3 号试样(室温冷却)的应力-应变关系曲线
注: 1—1 号样品; 2—2 号样品; 2—3 号样品

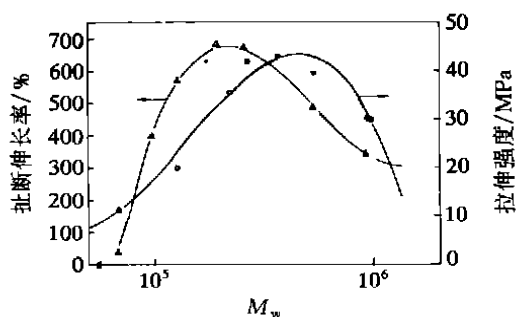


图5 M_w 对杜仲橡胶强伸性能的影响

率和拉伸强度均较小,随着 M_w 的增大,二者均逐渐增大并出现最大值,然后逐渐减小。这说明杜仲橡胶有一个具有最佳力学性能的 M_w 范围,在典型热塑性杜仲橡胶生产中应该尽量使产品的 M_w 处于此范围内。

3 结论

(1)随着 M_w 的变化,杜仲橡胶出现脆性-塑性-韧性转变3个阶段的特征。 M_w 较小(小于 6.8×10^4)时,材料表现脆性特征; M_w 在一定的范围内(大于 13.2×10^4),杜仲橡胶的应力-应变关系曲线具有典型的结晶高聚物的特征,材料表现塑性特性; M_w 很大时,杜仲橡胶的应力-应变关系曲线没有明显的屈服特征,直接进入强迫拉伸阶段,表现为韧性特征。

(2)杜仲橡胶脆性-塑性-韧性3个阶段的变化主要由 M_w 控制,且脆性-塑性转变的 M_w 范围为 $6.8 \times 10^4 \sim 13.2 \times 10^4$ 。在脆性-塑性转变的

M_w 范围内材料的力学性能不稳定,因此生产典型热塑性杜仲橡胶时应尽量避免产品处于此范围。

(3)随着 M_w 增大,杜仲橡胶的拉伸强度和扯断伸长率表现为先增大,达到最大值后逐渐减小。

参考文献:

- [1] Takahashi Y, Sato T, Todokoro H. Crystal structure of alpha-gutta percha: modification of the constrained least squares method[J]. J. Polym. Sci. Phys. Ed., 1973, 11(2): 233.
- [2] Cooper W, Smith R K. Melting transitions in diene polymers [J]. J. Polym. Sci. Part A, 1963, 1(1): 159.
- [3] Sperati C A, Franta W A, Starkweather H W. The molecular structure of polyethylen[J]. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75(12): 6 127.
- [4] Ward I M. Mechanical Properties of Solid Polymers[M]. New York: John Wiley, 1983. 122.
- [5] Peterlin A, Zacharides A E, Porter R S. In the Strength and Stiffness of Polymers[M]. New York: Dekker, 1983. 46.
- [6] Haudin J M. In Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials[M]. France: Cedex, 1982. 62.
- [7] Peterlin A. In Advances in Polymer Science and Engineering [M]. New York: Plenum, 1972. 211.
- [8] 严瑞芳,何天白,胡汉杰. 功能高分子与新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 178.
- [9] Cooper N, Eaves D E, Vaughan G. Solution properties of polybutadiene and trans-polyisoprene fractions[J]. J. Polym. Sci., 1962, 59(2): 241.

收稿日期: 2002-01-26

Effect of gutta-percha molecular weight on its stress-strain behavior

LI Xiang, LI Liang-ping, XUE Zhao-hong, YAN Rui-fang

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences Beijing 100080, China)

Abstract: The stress-strain curves of a set of gutta-percha fractions with broader molecular weight distribution were investigated, the transition of gutta-percha from brittle to plastic, and then to ductile was revealed with the change of its molecular weight, and the molecular weight range, responding to which gutta-percha transited from brittle to plastic, was established. The results showed that the mechanical properties of gutta-percha in the brittle to plastic transition area were unstable, and the tensile strength and elongation at break increased up to the maximum values and then decreased gradually.

Keywords: gutta-percha; stress-strain behavior; molecular weight; fraction; mechanical properties