

由橡胶材料看高分子物理知识点的综合运用

刘晶如*, 常 成, 俞 强

(常州大学材料科学与工程学院, 常州 213164)

摘要: 高分子物理是高等院校高分子材料与工程专业的一门重要的专业基础课。橡胶是一种具有优异性能的高分子材料, 橡胶材料的结构与性能在很多方面综合了高分子物理的知识。在 高分子物理课程的教学过程中, 我们穿插了橡胶的一些具体实例, 通过向学生介绍橡胶的结构、分子运动、性能以及交联, 串联与橡胶材料相关的高分子物理知识点, 以增强学生对这些知识点的感性认识, 加强其对高分子物理基本概念和基础理论的掌握, 取得了较好的教学效果。

关键词: 高分子物理; 橡胶; 结构; 性能

引言

高分子物理是高分子材料与工程专业的一门专业基础课, 其教学目标是以高分子的结构特点及结构与性能的关系为主线, 在充分了解高分子结构的基础上, 从分子运动的角度, 讨论高分子结构与外界条件对高分子材料宏观性能的影响, 建立高分子结构与性能之间的关系^[1~3]。该课程内容多、概念多、头绪多、关系多、数学推导多^[4,5], 对学生来说是一门难度较大的专业基础课。

橡胶是一种具有优异性能的高分子材料。早期的橡胶是取自橡胶树、橡胶草等植物的胶乳, 加工后制成具有弹性和绝缘性、不透水与空气的材料。合成橡胶是化学工业中占有重要地位的三大合成材料之一, 它与天然橡胶一起构成了橡胶加工行业的最基本原材料, 广泛应用于制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋、机械配件等橡胶制品。合成橡胶已经成为我国国民经济发展中不可缺少的材料之一。

橡胶材料的结构与性能在很多方面综合了高分子物理的知识。在 高分子物理的教学过程中, 我们穿插了橡胶的一些具体实例, 向学生阐述了不同橡胶的结构与性能, 要求学生能够充分运用所学到的高分子物理知识点去分析问题, 从而更好地掌握高分子物理的基本概念和基础理论, 对高分子材料结构与性能以及它们之间的关系有更充分的了解, 同时也为后续专业课程的学习打下坚实的基础。

1 橡胶材料的发展

橡胶一词来源于印第安语 cau-uchu, 意为“流泪的树”。天然橡胶就是由三叶橡胶树割胶时流出的胶乳经凝固、干燥后制得的。1770 年, 英国化学家 J. 普里斯特利发现橡胶可用来擦去铅笔字迹, 当时将具有这种用途的材料称为 rubber, 该词一直沿用至今。天然橡胶是当今世界唯一一种大规模应用的直接由植物通过生物过程生产的高分子材料, 全球年产量在 1100 万吨左右, 是载重汽车轮胎、工程轮胎、飞机轮胎的首选, 它的最大特点是绿色和可拉伸结晶; 而合成橡胶丰富的链结构和聚集态结构赋予其天然橡胶所不能比拟的性能, 其中丁苯橡胶和顺丁橡胶已成为轿车轮胎的主打胶种, 乙丙橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶和氟橡胶等则在非轮胎橡胶制品上大显身手。近 20 年来, 轮胎用溶聚丁苯橡

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.01.010

收稿: 2016-07-27; 修回: 2016-10-28;

基金项目: 江苏省高等教育教学改革研究课题《高分子材料与工程品牌专业建设研究》(2015JSJG109), 江苏省教育科学“十二五”规划课题《地方本科院校应用型人才培养模式的改革与实践》;

* 通讯联系人: 刘晶如(1980—), 女, 博士, 讲师, 主要从事高分子材料结构与性能的研究。E-mail: ruruliu1028@163.com, Tel: 13813669351.

胶、集成橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶,航空航天用高耐温、高耐寒、高耐介质的全氟醚橡胶、全氟聚醚橡胶、氟硅橡胶等发展迅速。另外,可反复加工和易回收利用的热塑性弹性体材料也发展迅猛,氢化丁二烯-苯乙烯嵌段型热塑性弹性体、乙烯-辛烯共聚热塑性弹性体、热塑性聚酯弹性体和聚氨酯弹性体、动态硫化型热塑性弹性体等是典型的代表^[6]。

2 由橡胶材料看高分子物理知识点的综合运用

橡胶材料的结构与性能体现了高分子物理理论中的很多知识点,在讲授完高分子物理课程后,我们采用专题讲座的形式对橡胶材料进行了全面介绍。通过串联与橡胶材料相关的高分子物理知识点,以增强学生对这些知识点的感性认识,从而加强对高分子物理基本概念和基础理论的掌握。

2.1 橡胶的结构

高分子链结构对聚合物的基本性质起着决定作用。从链结构来看,大多数橡胶均为碳链高分子(如乙丙橡胶、天然橡胶等),C—C 单键很容易发生内旋转;对于分子量较大的聚二甲基硅氧烷(硅橡胶),其主链 Si—O 键长为 0.164nm,键角分别为 140°和 110°,明显大于 C—C 单键(0.154nm,109°28′),所以其单键内旋转阻力很小,分子链柔性极好,可作为特种橡胶在低温下使用;当主链中含有孤立双键时,孤立双键本身不能内旋转,但是由于双键两端各少了一个非键合原子,使得双键两端与之相连的单键更容易发生内旋转,所以如顺式-1,4-聚丁二烯、顺式聚异戊二烯这些在分子链上含有许多孤立双键的大分子可作为橡胶来使用(商品名分别为顺丁橡胶和天然橡胶)。

从分子量及分子量分布上来看,为了满足制品使用性能和加工性能两方面的要求,通常合成橡胶的分子量控制在 20 万左右,聚合物分子量越大,分子间作用力就越大,当分子量大于临界链缠结分子量时,分子链与链之间便发生了缠结,这种缠结类似于物理交联,可以保证橡胶材料具有良好的高弹性;另一方面,在橡胶加工过程中,通过素炼使橡胶分子量分布变宽,这样橡胶分子内出现了较多的特长分子链和特短分子链,特短分子链不但本身流动性好,而且对特长分子链能起到增塑作用,可以明显改善橡胶的加工性能。

从聚集态结构来看,橡胶在室温下为非晶态聚合物,但若把温度降至足够低时(低于橡胶的玻璃化温度),橡胶也能发生结晶。对于橡胶材料来讲,希望其结晶度低一些,因为结晶度高将使橡胶硬化而失去弹性,但少量结晶可提高橡胶的强度。拉伸也能促进橡胶的结晶,如天然橡胶在室温下结晶非常缓慢,完成结晶需要很长时间,但是如果对它进行拉伸,可立即产生结晶,而外力一旦去除,结晶又立即熔融。

2.2 橡胶的分子运动

由于橡胶在常温下为非晶态聚合物,因而链段是其最主要的运动单元。由于链段运动需要克服内摩擦力,当链段受力后,从一种平衡状态转变到与外力相适应的平衡状态时往往需要一定时间,所以形变总是落后于外力,表现出对时间的依赖性。橡胶的形变是一种滞后高弹形变。

玻璃化温度 T_g 是决定聚合物性能的重要参数, T_g 的变化对聚合物的使用性能有很大的影响。因为 T_g 是链段从冻结到运动的转变温度,而链段的运动与分子链结构和外界条件密切相关,其中最主要的是链柔性的影响。由于橡胶的链柔性非常好,因而橡胶都具有较低的 T_g ,在室温下呈现高弹态。 T_g 是橡胶使用的下限温度。

2.3 橡胶的性能

橡胶的性能主要体现在弹性、耐寒性及耐热性三个方面。

2.3.1 橡胶弹性 非晶聚合物只要分子量足够大,总是可以随温度的变化表现出玻璃态、高弹态、黏流态三种力学状态。在室温范围内处于高弹态的聚合物,由于其表现出独特的高弹性而可以作为橡胶材料使用。在室温范围内,某种聚合物是否处于高弹态,主要取决于它的分子结构。如果在室温下分子热运动的能量足以克服链段运动的阻力,链柔性较好,那么它就应该表现出高弹性。但这并不是绝对的,有些

聚合物大分子尽管在室温下非常柔软,但是由于分子的结构对称,分子间排列较规则,以至于形成了结晶结构,这些聚合物在室温下就不会出现高弹态(如聚乙烯和聚甲醛)。所以聚合物在室温范围内呈现高弹态有两个条件:一是分子量要足够大;二是常温下为不结晶的柔性链。

对于处于高弹态的聚合物来说,当受到外力作用后可以通过链段的运动产生形变去适应外力,所以形变量可以很大。未交联橡胶是具有长链的大分子结构,分子量大,而且链柔性很好。在常温下橡胶大分子处于卷曲状态,末端距很小;当受到拉应力后大分子从原来的卷曲状态被拉伸为伸展状态,形变量可达1000%;另外,当橡胶被拉伸时,其与外力对抗的力是由分子热运动产生的一种自发回复到原来卷曲状态的回缩力,这种力并不大,所以,橡胶在外力不大时就可以产生较大的形变^[7]。

励杭泉教授^[8]认为,可以把每根高分子链都看作是一根弹簧,其平衡位置是一个紧缩的线团,受到外力时发生的形变能够在外力消除时自发回复,而回复的动力则是熵值的增加。由于这种弹性具有趋向于熵最大化的本质,因此称为熵弹性。熵弹性是橡胶弹性的本质特征。

聚合物在交变应力作用下,如果形变的变化落后于应力的变化,即所谓“滞后”现象,则每一循环变化中就要消耗功,称为力学损耗(或内耗)。内耗是结构单元克服内摩擦运动损耗能量所产生的,内耗的大小对橡胶的使用性能有一定的影响。内耗大的材料有利于吸收能量,并将能量转变为热能,但它们的回弹性很差,再加上聚合物是热的不良导体,热量不易散发出去,会导致聚合物本身温度的升高,影响材料的使用寿命^[9],所以内耗大的材料不适宜作为车辆的橡胶轮胎来使用。

2.3.2 橡胶耐寒性 橡胶的使用温度下限是 T_g (到达 T_g 后链段不能运动,失去弹性),降低 T_g 可以改善橡胶的耐寒性。一般可以通过两种途径来实现:一是采用一些 T_g 较低的增塑剂对橡胶进行增塑,如氯丁橡胶的 T_g 为 -45°C ,用癸二酸二丁酯做增塑剂($T_g = -80^{\circ}\text{C}$)后,可使 T_g 降低至 -62°C ;二是通过与一些 T_g 比较低的组分进行共聚,也可以降低共聚物的 T_g 。例如,聚苯乙烯由于大的苯环侧基的存在,使得单键内旋转非常困难, T_g 为 100°C ,将其与丁二烯共聚后,分子链的柔性大大增加, T_g 下降到 -53°C ,可以作为橡胶来使用。

需要说明的是,有些聚合物尽管分子链的柔性很好, T_g 温度也很低,但是由于在 T_g 以上发生结晶,使其链段运动不能发生,不能作为橡胶使用(如聚乙烯,分子链柔性很好, T_g 为 -68°C ,但是高度结晶)。对于这类聚合物,通过共聚破坏其结晶能力,可以使其表现出橡胶的性能。如用25%的丙烯与75%的乙烯进行共聚,在共聚物分子链上引进的甲基破坏了分子链的对称性和规整性,使其原有的结晶能力完全丧失,从而使材料获得了弹性,成为乙丙橡胶,它的 T_g 为 -60°C 。

2.3.3 橡胶耐热性 交联橡胶的使用上限温度为其分解温度。可以从三方面来改善橡胶的高温耐老化性能,提高其耐热性。首先,分子结构上应尽可能减少双键的数量,以减少发生降解断链的可能性。例如,天然橡胶、顺丁橡胶的分子链上双键数量较多,耐高温老化性能差;而乙丙橡胶、丙烯酸酯橡胶分子链上不含双键,高温老化性能很好。最突出的例子是硅橡胶,由于其分子主链上没有双键,且 Si—O 的键能大于 C—C 的键能,所以耐高温老化性能很好,可以在 200°C 以上长期使用。其次,分子链上取代基的性质对橡胶的耐高温老化性能也有很大影响,供电子取代基容易被氧化,而吸电子取代基则难以被氧化。交联键的结构对橡胶的耐热性也有影响,这主要与交联键的键能大小有关,硫桥、C—S 键的键能小,耐热性差;C—C 键、C—O 键的键能大,耐热性好。

2.4 橡胶的交联

橡胶的分子链可以交联,交联后的橡胶受外力作用发生变形时,具有迅速复原的能力,并具有良好的物理力学性能和化学稳定性。未交联的橡胶是线形大分子,受力后分子之间容易发生相对滑移,产生永久变形,因此不具有实际应用价值。橡胶经过交联后,在分子之间形成了化学键接,使分子间不能滑移,从而具有可逆弹性,成为具有实用意义的橡胶。对于常温下处于高弹态的聚合物,如果要作为橡胶使用,必须进行交联处理,使线形大分子的结构转变为交联网状结构,这样既可以维持网络中分子链段的运动,又可以防止大分子链之间的相对运动,避免黏性形变的发生。

交联分成两种,一种为化学交联,即分子链之间用化学键结合成网状结构,典型的例子是用硫磺硫化的橡胶;另一种为物理交联,依靠分子间作用力形成一些物理交联点,SBS 热塑性弹性体是物理交联的一个典型例子。SBS 是由苯乙烯、丁二烯通过阴离子聚合得到的嵌段共聚物,其中两端为聚苯乙烯硬段($T_g = 100^\circ\text{C}$,高于室温),中间为聚丁二烯软段($T_g = -100^\circ\text{C}$,低于室温)。PS 硬段聚集在一起称为“微区”,硬段为分散相;软段形成的橡胶相为连续相,呈现高弹性,分散相分散在连续相之间,形成物理交联,阻止聚合物链的冷流。这种结构称为“海岛”结构。在通常使用温度下,这种共聚物几乎与普通的硫化橡胶没有区别,但它毕竟属线形高聚物,分子链间无共价键交联,当温度超过 PS 的玻璃化温度时,不仅“交联点”失效,而且整个体系会发生流动,所以它又可以像一般热塑性塑料那样反复加工,故称为热塑性弹性体。

3 教学体会

橡胶是一种重要的高分子材料,由于认识到橡胶材料在国民经济发展中的重要地位,学生也提高了对该材料及其所涉及到的分子物理理论的重视程度。通过在授课过程中穿插一些橡胶的实例,介绍其结构与性能,并让学生在课后写一篇小论文,分析橡胶材料所涉及到的分子物理知识点,然后教师再以专题讲座的形式进行详细的归纳总结,既提高了学生对高分子物理课程的兴趣,同时也加强了对高分子物理知识点的掌握,取得了较好的教学效果。

参考文献:

- [1] 金日光,华幼卿. 高分子物理. 第二版. 北京:化学工业出版社,2000,1~238.
- [2] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 修订版. 上海:复旦大学出版社,1990,1~462.
- [3] 马德柱,何平笙,徐种德. 高聚物的结构与性能. 第二版. 北京:科学出版社,1995,1~644.
- [4] 刘晶如,俞强,张洪文,朱梦冰. 高分子通报,2010,(11):111~113.
- [5] 朱平平,何平笙,杨海洋. 高分子通报,2007,(8):55~59.
- [6] 张立群. 高分子通报,2014,(5):1~2.
- [7] 何平笙,朱平平,杨海洋. 高分子通报,2009,(12):68~71.
- [8] 励杭泉. 高分子通报,2008,(10):60~64.
- [9] 韩哲文,张德震,庄启昕,徐世爱,李欣欣,钱军. 高分子科学教程. 第二版. 上海:华东理工大学出版社,2011,1~328.

Comprehensive Applications of Knowledge Points of Polymer Physics from the Viewpoints of Rubber Materials

LIU Jing-ru*, CHANG Cheng, YU Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Polymer physics is an important professional basic course of students majoring in polymer materials and engineering. Rubber is a kind of polymer material with excellent properties. The structures and properties of rubber materials combine the knowledge of polymer physics from many aspects. In the teaching process of polymer physics, we inserted some concrete examples of rubbers. By introducing the structures, the molecular motion, the performance and the crosslinking of rubber materials, which can be in series with the related knowledge points of polymer physics, the students' perceptions of knowledge points can be enhanced and the learning of the basic concepts and basic theory of polymer physics can be strengthened. Better teaching effect has been achieved.

Key words: Polymer physics; Rubber; Structure; Property