

杜仲橡胶硫化胶交联密度与结晶性能关系研究

刘天琦¹, 方庆红^{1*}, 胡之朗²

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 安康禾烨生物有限公司, 陕西 安康 735000)

摘要:采用差示扫描量热(DSC)法分析杜仲橡胶硫化胶交联密度对其物理性能和结晶性能的影响。结果表明:随着硫黄用量的增大,杜仲橡胶硫化胶的交联密度增大,邵尔 A 型硬度减小,100%定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率先增大后减小;消除热历史后杜仲橡胶生胶的结晶特征减弱;随着交联密度的增大,硫化胶的 DSC 特征熔融峰减弱直至消失,结晶峰钝化,峰面积减小。

关键词:杜仲橡胶;交联密度;结晶性能

中图分类号:TQ332.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)10-0593-05

杜仲橡胶是一种天然高分子材料,与天然橡胶(NR)具有完全相同的化学组成,但两者分子链中的双键结构相反,性能差异较大。杜仲橡胶的反式链节等同周期短,常温下以折叠链形式出现,当温度低于 60 °C 时立即迅速结晶,是一种具有较大硬度和拉伸强度的结晶型聚合物^[1]。杜仲橡胶硫化胶存在三阶段特性,各阶段材料都具有不同性能,杜仲橡胶交联密度达到临界值后,室温下结晶受阻使其成为柔软的弹性体^[2]。

差示扫描量热(DSC)法是一种较成熟的研究杜仲橡胶或合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶(TPI)结晶性能的方法,特别适用于 TPI 结晶行为的研究^[3]。陈宏等^[4]研究了硫黄用量对 TPI 硫化胶结晶性能和物理性能的影响。马祖伟等^[5]研究了交联程度对 TPI 硫化胶结晶速率的影响。李海霞等^[6]在对低相对分子质量反式 1,4-聚异戊二烯蜡的分级表征中应用了 DSC 法。李良萍等^[7]采用 DSC 法研究了杜仲橡胶/NR 并用硫化胶性能与微结晶的关系。朱峰等^[8]采用 DSC 法研究了 NR/杜仲橡胶/顺丁橡胶三元共混物的结晶热焓。

本工作采用 DSC 法研究杜仲橡胶的结晶行为以及硫黄用量对硫化胶交联密度、物理性能和结晶性能的影响。

作者简介:刘天琦(1986—),男,辽宁沈阳人,沈阳化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶加工与复合材料的研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 试验配方

杜仲橡胶 100,炭黑 N330 40,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 4020 2,促进剂 NOBS 1.2,硫黄 变量。

1.2 主要设备和仪器

XK-160 型两辊开炼机和 XL-QD 型平板硫化机,青岛环球机械股份有限公司产品;RPA-8000 型橡胶加工分析仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;XHS 型邵尔橡塑硬度计,营口市材料试验机厂产品;H10KS 型微机控制电子拉力试验机,深圳瑞格尔仪器检测有限公司产品;STA 449C 型 DSC 仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.3 试样制备

先将杜仲橡胶置于辊温为 65 °C 的两辊开炼机上塑炼,薄通约 13 次后胶料均匀包辊,适当增大辊距,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂等配合剂,再分次加入炭黑,炭黑混炼均匀后停止加热,待辊温降至 40 °C 后加入硫黄和促进剂,胶料混炼均匀打三角包 5 次,调整辊距至 2~3 mm,下片。

将混炼胶停放 24 h 后进行返炼,胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 °C/30 MPa $\times$ t_{90} 。

1.4 测试分析

1.4.1 交联密度

硫化胶的交联密度采用平衡溶胀法进行测

定,计算公式如下:

$$-\left[\ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2\right]=\rho v_0 M_c \cdot \left(V_r^{1/3}-0.5V_r\right) \tag{1}$$

式中 V_r ——硫化胶达到溶胀平衡时橡胶相的体积分数;

χ ——杜仲橡胶与正庚烷间的相互作用参数,由 Shvarts 经验公式^[9] 计算得 0.45;

ρ ——硫化胶密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;

v_0 ——溶剂摩尔体积, $0.194\,92\,\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$;

M_c ——硫化胶的交联密度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

1.4.2 DSC 分析

(1)降温试验。先将试样加热至 $150\,^{\circ}\text{C}$,待其充分熔融消除热历史后,再以 $10\,^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降温至 $-50\,^{\circ}\text{C}$ 进行测试。

(2)升温试验。先将试样降温至 $-50\,^{\circ}\text{C}$ 后再以 $10\,^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $150\,^{\circ}\text{C}$ 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同硫黄用量杜仲橡胶胶料的硫化特性如表 1 所示。

表 1 不同硫黄用量杜仲橡胶胶料的硫化特性(150 ℃)

项 目	硫黄用量/份				
	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.57	1.93	1.98	1.90	1.92
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	34.50	31.53	31.60	30.68	49.69
t_{10}/min	3.26	4.02	3.17	2.33	2.58
t_{90}/min	9.28	9.22	9.08	8.58	8.22

从表 1 可以看出,随着硫黄用量的增大,杜仲橡胶胶料的 M_L 变化较小, M_H 先减小后增大, t_{90} 缩短。

2.2 物理性能

不同硫黄用量杜仲橡胶硫化胶的物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着硫黄用量的增大,杜仲橡胶硫化胶的邵尔 A 型硬度减小,定伸应力、拉伸强度和拉断伸率先增大后减小(硫黄用量为 1.5 份时最大),交联密度呈线性增大。分析认为,硫化胶交联密度的增大可提高其物理性能,同时破坏胶料结晶,导致其物理性能下降,最终为二

表 2 不同硫黄用量杜仲橡胶硫化胶的物理性能

项 目	硫黄用量/份				
	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
邵尔 A 型硬度/度	88	88	86	81	80
100%定伸应力/MPa	9.73	16.92	10.21	7.23	6.73
拉伸强度/MPa	20.8	21.1	19.7	14.8	9.2
拉断伸长率/%	237	316	220	170	117
交联密度 $\times 10^{-4}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	5.23	9.24	11.37	17.80	26.86

者达到平衡。

2.3 结晶性能

2.3.1 消除热历史的影响

杜仲橡胶分子链存在 α 和 β 晶型两种稳定的结晶形式^[10](见图 1),升至 $150\,^{\circ}\text{C}$ 消除热历史后杜仲橡胶生胶的升温 DSC 曲线如图 2 所示。

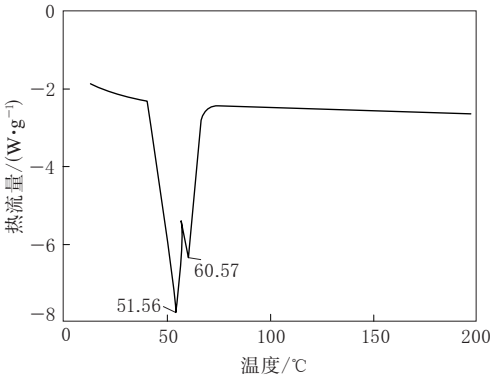


图 1 杜仲橡胶生胶的升温 DSC 曲线

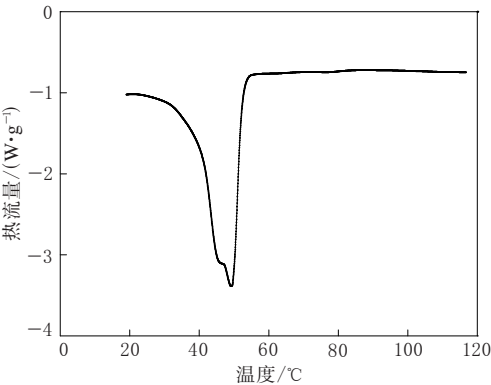


图 2 消除热历史后杜仲橡胶生胶的升温 DSC 曲线

从图 1 和 2 可以看出,消除热历史对杜仲橡胶的结晶性能有明显的影 响,其熔融峰面积增大, α 和 β 晶型的界限变得不明显,说明其整体结晶度变小。

杜仲橡胶生胶的降温 DSC 曲线如图 3 所示,消除热历史后杜仲橡胶生胶的降温 DSC 曲线如

图 4 所示。

从图 3 和 4 可以看出,在降温过程中,消除热历史对杜仲橡胶降温 DSC 曲线的影响也很明显,放热峰向低温方向移动,峰面积变大,曲线平台区在消除热历史后也更加平坦。

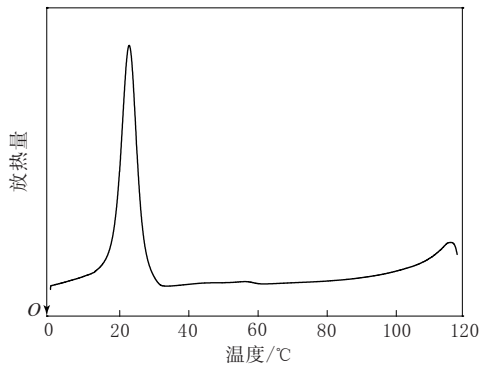


图 3 杜仲橡胶生胶的降温 DSC 曲线

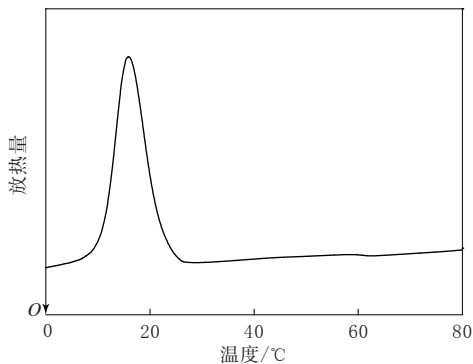


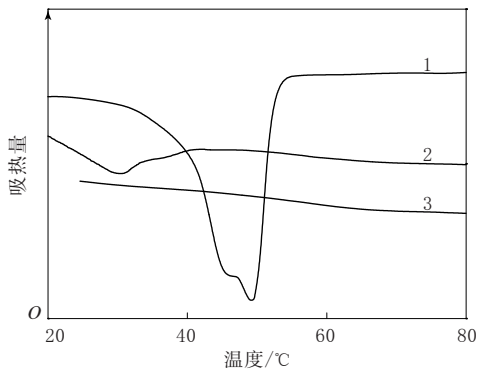
图 4 消除热历史后杜仲橡胶生胶的降温 DSC 曲线

2.3.2 交联密度的影响

α 结晶峰是由于杜仲橡胶中不充分结晶和相对分子质量较小的树脂造成的,在杜仲橡胶的生产提取过程中,此部分结晶与其他部分共存。当杜仲橡胶硫化时,未充分结晶的杜仲橡胶及树脂发生裂解、重排和交联等反应,最后与交联键成为橡胶网络结构的一部分,或在杜仲橡胶主链改性过程中含量减小,其结晶热效应便随之减小。一般来说,以杜仲橡胶 β 晶型的结晶热焓来表征试样的结晶性能^[7]。

杜仲橡胶生胶和硫化胶的升温 DSC 曲线如图 5 所示。

从图 5 可以看出,与生胶相比,杜仲橡胶硫化胶的结晶峰钝化、峰面积变小,硫黄用量为 0.5 份的硫化胶 β 吸热峰变小,峰前无明显平台区,整条

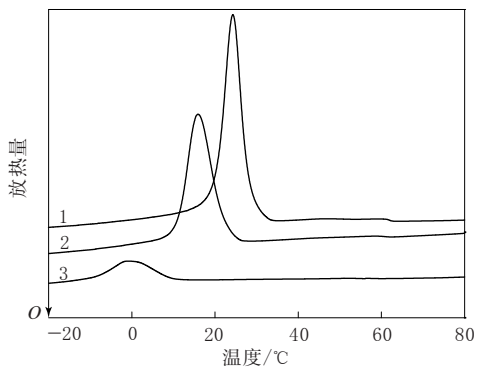


1—生胶;2,3—硫黄用量分别为 0.5 和 1.5 份的硫化胶。

图 5 杜仲橡胶生胶和硫化胶的升温 DSC 曲线

曲线趋于平缓。随着交联密度的增大,杜仲橡胶中非结晶部分所占比例增大,试样的热力学特性向非晶态聚合物过渡。这说明交联键的形成明显限制了杜仲橡胶分子链运动,交联网络使大分子难以按自身的有序排列结构结晶。当硫黄用量为 0.5 份时,随着温度的升高,DSC 曲线上还能看到明显的结晶转变峰,当硫黄用量为 1.5 份时,结晶转变峰消失。

硫化对杜仲橡胶结晶性能的影响还表现在其结晶转变温度明显下降,硫化使杜仲橡胶分子间相互连接,分子链段运动受到限制,杜仲橡胶硫化胶分子处于无定形态。杜仲橡胶生胶和硫化胶的降温 DSC 曲线如图 6 所示。



注同图 5。

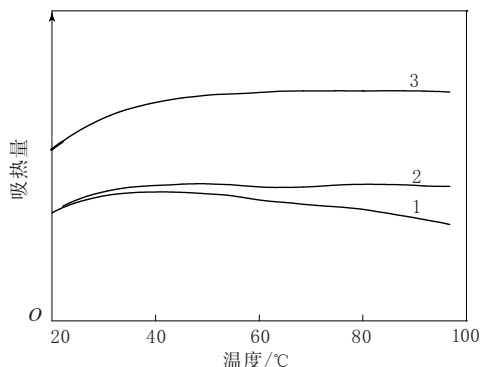
图 6 杜仲橡胶生胶和硫化胶的降温 DSC 曲线

从图 6 可以看出,随着硫黄用量的增大,即交联密度增大,胶料结晶峰向低温方向移动,结晶峰变宽,峰面积减小,结晶度呈下降趋势。

由于硫化程度提高和炭黑与橡胶强烈的界面作用,硫化胶中结合橡胶的结晶完全消失,在 DSC 曲线上不呈现典型熔融峰特性,呈宽温度分

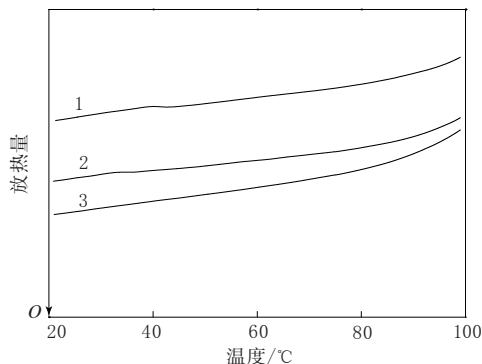
布的吸热峰。由于杜仲橡胶分子链不是典型的无规线团,而是一种有序的长链分子,因此,即使填料与杜仲橡胶分子相互作用,也无法从根本上改变杜仲橡胶的有序结构,杜仲橡胶仍会表现出一定的有序性,因此在 DSC 曲线上表现为分布很宽的曲线。

图7和8所示为交联密度较大时的硫化胶升温 and 降温 DSC 曲线。



硫黄用量/份:1—2.5;2—3.5;3—4.5。

图7 交联密度较大时的硫化胶升温 DSC 曲线



注同图7。

图8 交联密度较大时的硫化胶降温 DSC 曲线

从图7和8可以看出:当交联密度较大时,硫化胶的结晶峰完全消失,呈带有吸热特性的曲线;随着交联密度的减小,DSC 曲线的吸热特性更明显,热流曲线的相对位置更高。

分析认为,在较高的硫化程度下,杜仲橡胶分子仍会表现出一定的有序性,硫化胶体系中依然有微晶存在,存在的微晶对杜仲橡胶硫化胶物理性能和交联密度有较大影响,杜仲橡胶硫化胶的热流曲线随着硫黄用量的增大规律地呈现由高至低排列,这都表明了硫化胶中有少量结晶存在。

由此进一步表明结晶对硫化胶的交联密度产生反作用,微晶的存在也会阻碍交联键的形成,高度交联的杜仲橡胶硫化胶中结晶部分依然会对硫化胶的性能产生影响。

3 结论

(1) 杜仲橡胶硫化胶的交联密度对其物理性能有显著影响,链与链间的交联点抑制高分子链结晶,随着交联密度的增大,其结晶度减小,硫化胶的邵尔 A 型硬度减小,100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸率先增大后减小(硫黄用量为 1.5 份时最大)。

(2) 交联键的形成使杜仲橡胶分子间相互作用增强,硫化胶的结晶转变现象减弱直至完全消失,在 DSC 曲线上表现为特征熔融峰减弱直至消失,其结晶峰钝化,峰面积变小,并向低温区移动,结晶性降低,消除热历史也会使杜仲橡胶的结晶特征减弱。

(3) 高交联密度的杜仲橡胶(硫黄用量大于 2.5 份)在 DSC 曲线上已无明显吸热/放热峰,而呈现出吸/放热特性的热流曲线,不同交联密度的硫化胶 DSC 曲线呈高低分布,表明杜仲橡胶在高度交联时其中少量结晶部分依然会对硫化胶的总体性能产生影响。

参考文献:

- [1] 严瑞芳,胡汉杰,梁锋,等. 高分子时代的天然高分子[J]. 高分子通报,1994(1):143-151.
- [2] 傅玉成. 杜仲橡胶记忆材料的性质与应用[J]. 高分子材料科学与工程,1992(4):123-126.
- [3] 姚薇,贺爱华,宋景社,等. 反式 1,4-聚异戊二烯的结晶行为[J]. 合成橡胶工业,1996,19(5):287-289.
- [4] 陈宏,周伊云,罗锡荣,等. 硫黄用量对反式 1,4-聚异戊二烯结晶及硫化胶性能的影响[J]. 轮胎工业,2000,20(6):345-349.
- [5] 马祖伟,姚薇,黄宝琛,等. 交联对反式聚异戊二烯结晶及结晶速率的影响[J]. 合成橡胶工业,2001,33(2):25-28.
- [6] 李海霞,黄宝琛,姚薇,等. 低相对分子质量反-1,4-聚异戊二烯蜡的分级与表征[J]. 合成橡胶工业,2004,36(6):356-359.
- [7] 李良萍,李翔,薛兆弘,等. 天然橡胶/杜仲胶共混硫化胶性能研究[J]. 特种橡胶制品,2001,22(3):1-3.
- [8] 朱峰,岳红,祖恩峰,等. 杜仲胶对三元共混硫化胶性能的影响[J]. 西安理工大学学报,2006,22(1):99-101.
- [9] 拉贝克 J F. 高分子科学实验方法、物理原理与应用[M]. 北

京:科学出版社,1991.

响[J]. 橡胶工业,1999,46(10):583-586.

[10] 王雪林,赵志刚,薛兆弘,等. 填料对杜仲橡胶结晶性能的影响

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Study on Relationship between Cross-linking Density and Crystallization Characteristic of Gutta-Percha Rubber

LIU Tian-qi¹, FANG Qing-hong¹, HU Zhi-lang²

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Ankang Heye Biological Engineering Company, Ankang 735000, China)

Abstract: The effect of cross-linking density of gutta-percha rubber vulcanizate on its physical properties and crystallization characteristics was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) method. The results showed that, as the addition level of sulfur increased, the cross-linking density of gutta-percha rubber vulcanizate increased, the Shore A hardness decreased, and the modulus at 100% elongation, tensile strength and elongation at break were increased at first and then decreased. After eliminating thermal history, the crystallization characteristic of gum rubber was weakened. When the cross-linking density increased, the melting peaks were weakened until they disappeared, the crystallization peaks became small and broad, and the area of crystallization peak decreased.

Keywords: gutta-percha rubber; cross-linking density; crystallization characteristic

橡胶行业又现产销两旺

中图分类号: TQ330.4 文献标志码: D

2013 年橡胶机械需求“井喷”, 生产供不应求, 出口创汇强劲增长, 行业又现产销两旺局面。目前我国橡胶机械企业大多订单饱满, 预测 2013 年橡胶机械行业将是一个丰收年, 销售收入、出口创汇及利润等主要指标上涨将是大概率事件。

据中国化工装备协会橡胶机械专业委员会对全国 24 家主要橡胶机械厂家 2013 年上半年主要经济指标统计, 橡胶机械销售收入为 39.88 亿元, 同比增长 5.2%, 以此推算我国橡胶机械上半年总销售收入达到 53.89 亿元, 同比增长 4.2%。橡胶机械企业普遍满负荷生产, 产品销售率提高幅度大多在 100% 左右。橡胶机械企业订单大多已排至 2014 年一季度, 部分企业订单已排满 2014 年上半年。这种近年少见的好现象为 2013 年全年业绩向好打下了良好基础。

上半年全行业出口创汇 14.31 亿美元, 同比增长 56.7%。我国橡胶机械产品广泛获得米其林等世界轮胎巨头认可, 世界轮胎前 10 强全部选购过我国橡胶产品。大连橡胶塑料机械股份有限

公司成功收购捷克及加拿大企业, 软控股份有限公司 2012 年收购成型鼓制造商英国维克公司, 最近又收购检测设备制造商美国 TMST 公司, 这些为我国橡胶机械行业扩大国际市场份额打下了基础。另外, 我国轮胎企业赴海外建设轮胎厂也为我国橡胶机械出口创汇增加提供了良好机会。2013 年上半年出口创汇巨增与赛轮股份有限公司在越南建设轮胎厂有较大关系。随着杭州中策橡胶有限公司、三角集团有限公司和山东玲珑轮胎股份有限公司等海外轮胎项目启动, 我国橡胶机械出口创汇将继续保持较大幅度增长。

美中不足的是企业盈利情况不理想。对参与报表单位统计, 利润同比下降 10%。有 3 家企业亏损, 亏损面为 12.5%。主要是 2013 年上半年订单多为 2012 年 7 月左右承揽, 当时行业订单少, 竞争激烈, 价格低, 导致产品毛利率下降。2013 年新承揽订单价格相对高些, 加之原材料钢材价格较低, 估计下半年橡胶机械企业盈利状况将会改善, 2013 年全年行业利润指标有望转正。

(摘自《中国化工报》, 2013-08-28)