

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

陈宏,周伊云,罗锡荣,王名东

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100039)

摘要:研究了硫黄用量对反式1,4-聚异戊二烯(TPI)由塑性高聚物转变为弹性高聚物后性能的影响。结果表明,硫黄用量5份是TPI硫化胶物理性能和动态力学性能随硫黄用量变化的转折点,并且此时TPI硫化胶具有较好的综合性能,其内部的结晶破坏程度可达88.9%。在实用配方中,由于其它胶种和填料的加入,使TPI的结晶度可下降约99%,为TPI在轮胎中应用提供了理论依据。

关键词:硫黄;反式1,4-聚异戊二烯;结晶度;动态力学性能;物理性能

中图分类号:TQ332.2

文献标识码:B

文章编号:1006-8171(2000)06-0345-05

合成的反式1,4-聚异戊二烯(TPI)是50年代作为具有特殊性能、价格昂贵的天然巴拉塔胶和杜仲橡胶的替代品而问世的。TPI以反式1,4-链节为主,分子链的规整性和对称性较好,而柔顺性较差,在常温下为晶态的高聚物^[1]。

在TPI中含有大量的碳-碳双键,可以使用普通硫黄/促进剂体系使之发生硫化反应。硫化生成的交联键会破坏TPI分子链的规整性,降低其结晶度,使TPI由塑性高聚物转变为弹性高聚物,从而使TPI具备了用于轮胎胶料的前提条件。

本工作研究了硫黄用量对TPI交联密度、结晶度、动态力学性能及物理性能的影响,以期找到TPI胶料硫化时硫黄的最佳配合量。

1 实验

1.1 原材料

TPI,反式1,4-结构质量分数不小于0.98,结晶度约为30%,青岛化工学院小试产品;炭黑N375,天津炭黑厂产品;芳烃油BDA-01,天津大港油田产品;其它配合剂均为国产橡胶工业常用产品。

1.2 基本配方

TPI单一胶料基本配方:TPI 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;防老剂 2.5;芳烃油 5;炭黑N375 50;促进剂NS 1;硫黄 变量(T-1 2;T-2 3;T-3 4;T-4 5;T-5 6;T-6 7;T-7 8)。

TPI并用胶料实用配方:NR 60;SBR 20;TPI 20;氧化锌 4;硬脂酸 2.5;芳烃油 8;炭黑N375 60;促进剂 1.1;硫黄 2.6;防老剂 4;石蜡 1。

1.3 试验仪器

DSC-7型差示扫描量热仪,美国Perkin-Elmer公司产品;DMTA-IV型动态粘弹谱仪,美国Rheometric Scientific公司产品;Dunlop旋转功率损失仪,加拿大宝兰山公司产品。

1.4 试样制备

一段(本伯里密炼机):混炼室温度为80℃;转子转速为80 r·min⁻¹;加料顺序:橡胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸和防老剂 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 排料($\leq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

二段($\Phi 160\text{ mm}$ 开炼机):一段母炼胶——硫黄和促进剂——薄通6次——下片。

二段胶料室温下停放24 h后补充加工。

1.5 试验方法

(1) 交联密度

作者简介:陈宏(1967-),女,河北乐亭人,北京橡胶工业研究设计院工学硕士,主要从事轮胎配方研究工作。

试验采用快速溶胀法,试样尺寸约为 10 mm × 10 mm × 1 mm,在 27 °C 下置于甲苯中溶胀 5 h,取出后称取溶胀后试样的质量。交联密度按下式计算。

$$V_r = [1 + (W/W_0 - 1) \alpha \rho_r / \rho_s]^{-1}$$

式中 V_r ——交联程度,在对比试验中可直接表征交联密度^[2];

W_0 ——溶胀前试样的质量;

W ——溶胀后试样的质量;

ρ_r ——试样密度;

ρ_s ——溶剂密度;

α ——配方中橡胶烃的质量分数。

(2) 热分析试验

用 DSC 试验分析交联前后试样的结晶熔融温度 θ_m 和结晶度变化,测试温度范围为 0~80 °C,升温速率为 10 °C min⁻¹,试样用量约为 10 mg,气氛为氮气。

(3) 动态粘弹性试验

试验条件:试样尺寸约为 15 mm × 8 mm × 2 mm,频率为 10 Hz,应变为 2%,温度范围为 -100~150 °C,升温速率为 5 °C min⁻¹。

(4) 物理性能测试

硫化胶的拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率和扯断永久变形按照 GB/T 528—92 测定,回弹值、邵尔 A 型硬度分别按照 GB/T 1681—91 和 GB/T 531—92 测定;70 °C 时胶料的回弹性和邵尔 A 型硬度,将胶料在烘箱中预热 1 h,再分别按国家标准 GB/T 1681—91 和 GB/T 531—92 测定;固特里奇定负荷压缩生热按国家标准 GB/T 1687—93 测定,冲程为 4.45 mm,负荷为 1 MPa,温度为 55 °C;滚动损失在 150 N 定负荷、频率为 7 Hz 的条件下进行试

验,控制气氛温度为 38 °C 时,测定滚动损失及胶料的变形量,结果用开机后 30 min 时的滚动损失(J t⁻¹)和动态变形 DEF(mm)表示。

2 结果与讨论

2.1 硫黄用量对 TPI 交联密度的影响

硫黄用量与 TPI 交联键密度直接相关,随硫黄用量增大,交联键密度增大。图 1 所示为 TPI 交联密度与硫黄用量的关系。

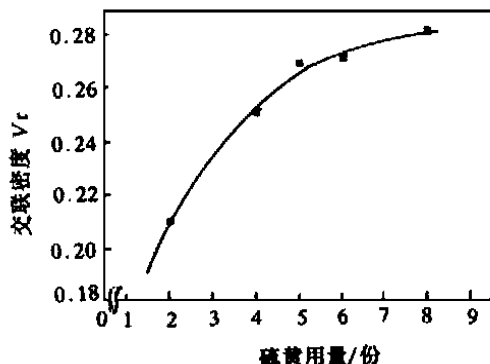


图 1 交联密度与硫黄用量关系

由图 1 可见,在试验配比范围内,TPI 的交联密度随着硫黄用量的增大而增大,但并不呈线性关系。当硫黄用量小于 5 份时,硫黄用量增大,TPI 的交联密度增大较快;当硫黄用量大于 5 份时,硫黄用量继续增大,交联密度的增大幅度降低,并趋于平衡。

2.2 硫黄用量对 TPI 结晶度的影响

TPI 结晶结构分为 α 和 β 两种晶型。

TPI 硫化胶的熔融温度、熔融热、 ΔH 和相对结晶度随硫黄用量的变化如表 2 所示。

由表 2 可见,随硫黄用量的增大, ΔH 和结晶熔融峰面积下降,熔融温度范围减小,相对结晶度有很大下降;当硫黄用量增大到 5 份时, β

表 2 TPI 单一胶料及其硫化胶 DSC 数据

项 目	硫黄用量/份						实用配方
	0	2	4	5	6	8	
$\theta_{m1}(\alpha \text{ 晶型 } \theta_m) / ^\circ\text{C}$	59.0	44.7	39.0	37.6	39.7	38.2	35.5
$\theta_{m2}(\beta \text{ 晶型 } \theta_m) / ^\circ\text{C}$	39.0	34.2	29.8	—	—	—	—
熔融温度/ °C	30~67	25~51	27~45	28~45	28~45	25~45	28~44
$\Delta H / (\text{J g}^{-1})$	46.0	20.0	9.6	5.1	3.5	3.3	0.55
相对结晶度/ %	100	43.5	20.9	11.1	7.6	7.2	1.2

注:设 TPI 纯胶的结晶度为 100%,相对结晶度 = ($\Delta H_{\text{硫化胶}} / \Delta H_{\text{纯胶}}$) × 100%。

晶型晶体的 θ_{m2} 消失,结晶度下降 88.9%;当硫黄用量从 5 份增大到 8 份, θ_{m1} 、熔融温度范围、 ΔH 以及相对结晶度下降的幅度小于硫黄用量从 2 份增大到 5 份时的下降幅度,这是由于硫黄用量大于 5 份时,交联密度随硫黄用量增大不再大幅度提高之故。

在 TPI 并用胶料实用配方中,由于其它胶种、填料和添加剂的加入使 TPI 链段的运动进一步受到限制,TPI 链段不易排列到晶格而形成结晶,从而在很大程度上降低了 TPI 并用体系中 TPI 的结晶度,与 TPI 纯胶相比其结晶度约下降 99%。这就为在 TPI 并用胶料实用配方中可用较少的硫黄提供了依据。

2.3 硫黄用量对 TPI 动态力学性能的影响

通过 DMA 测定了 TPI 硫化胶的损耗因子与温度的关系(见图 2),从微观上反映了硫黄用量对 TPI 硫化胶动态力学性能的影响。

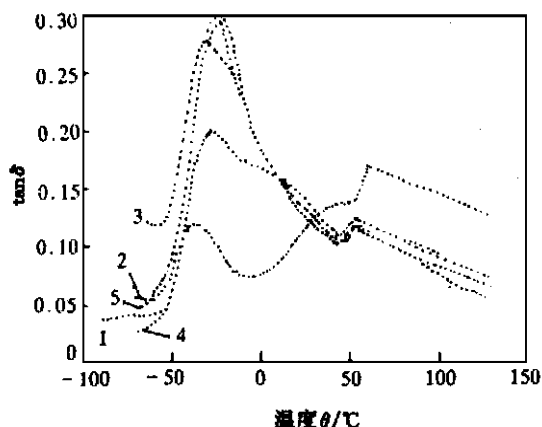


图 2 损耗因子与温度的关系

硫黄用量:1—2 份;2—4 份;3—5 份;4—6 份;5—8 份。

图中各曲线靠右侧的峰是 $\tan \delta_1$ 峰,左侧是 $\tan \delta_2$ 峰

由图 2 可见,当硫黄用量从 2 份增大到 4 份时,在玻璃化转变区, $\tan \delta_2$ 的峰温向高温区移动, $\tan \delta_2$ 峰值增大,因为硫黄用量较小时交联密度低,温度达到玻璃化转变区时,分子链运动的内摩擦阻力小;而当硫黄用量增大后,交联密度也增大,分子链间的交联阻碍了链段的运动,当温度达到玻璃化转变时,链段运动时的内摩擦阻力增大,因此 T_g 和 $\tan \delta_2$ 峰值增大。硫黄用量增大到 5 份时, $\tan \delta_2$ 峰值有较大幅度的提高;当硫黄用量继续增大到 8 份时, T_g 峰值

增大幅度不大, $\tan \delta_1$ 也向高温区略有移动。这是由于硫黄用量增大到 5 份以上,交联密度不再有较大的提高之故。

在 TPI 结晶熔融温度区,有 $\tan \delta_1$ 峰,该峰所对应的温度是 TPI 的 θ_m ,由于交联 $\tan \delta_1$ 峰不是急剧增大,而是出现峰形。当硫黄用量为 2 份时, $\tan \delta_1$ 的峰温为 61 °C,这是 TPI 的 α 晶型晶体的熔融峰,并带有明显的尖峰,这个尖峰是 TPI 的 β 晶型晶体的熔融峰与 α 晶型晶体结晶不完善部分熔融峰的混合峰;当硫黄用量增大到 4 份时, $\tan \delta_1$ 的峰温为 55 °C,尖峰变得不明显;上述结果表明,随着交联密度增大,链段的运动受阻,使得 α 晶型晶体和 β 晶型晶体结晶的完善程度降低;硫黄用量继续增大到 5 份时, $\tan \delta_1$ 峰继续减小,尖峰消失, θ_m 减小为 53 °C,这是由于交联密度增大 β 晶型晶体不能形成 α 晶型晶体的完善程度继续降低的缘故;但当硫黄用量由 5 份继续增大到 8 份时, $\tan \delta_1$ 峰值和 θ_m 基本不变。

结果表明,硫黄用量对 TPI 由塑性高聚物转变为弹性高聚物有很大的影响。硫黄用量为 5 份时, TPI 已成为以弹性为主的高聚物。

硫黄用量增大, TPI 硫化胶滚动损失、动态变形、固特里奇定负荷压缩生热下降(见图 3~5),当硫黄用量增大到 5 份以上时,滚动损失、动态变形和固特里奇定负荷压缩生热基本不再下降,并略有升高的趋势。这是由于硫黄用量过大后,交联进一步限制了分子链间的相对位移,使得硫化胶的形变能力随交联密度的提高而下降。

2.4 硫黄用量对 TPI 物理性能的影响

硫黄用量会影响 TPI 硫化胶的交联密度,

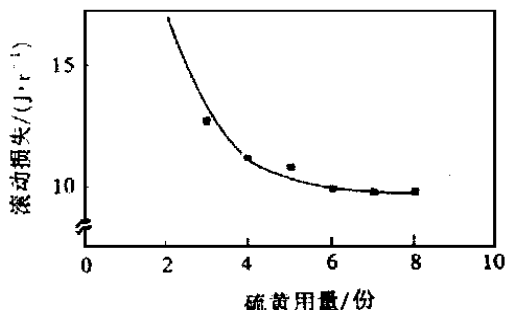


图 3 滚动损失与硫黄用量的关系

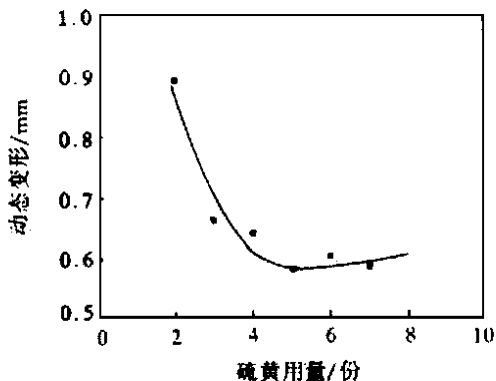


图4 动态变形与硫黄用量的关系

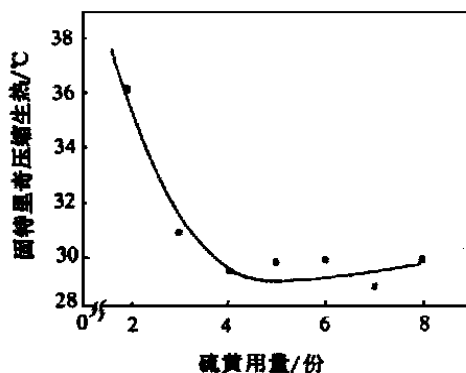


图5 固特里奇定负荷压缩生热与硫黄用量的关系

进而影响 TPI 硫化胶的物理性能。硫黄用量对 TPI 物理性能的影响情况如图 6~8 所示。

由图 6~8 可见,随着硫黄用量的增大,TPI 硫化胶的硬度下降。当硫黄用量在小于 5 份范围内增大时,TPI 硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、100 %的定伸应力和扯断永久变形急剧下降,这是由于当硫黄用量较小时,TPI 的结晶对其物理性能起主导作用,随着硫黄用量的增大,交联密度增大,TPI 的结晶遭到破坏,导致 TPI 硫化胶物理性能的下降;当硫黄用量超过

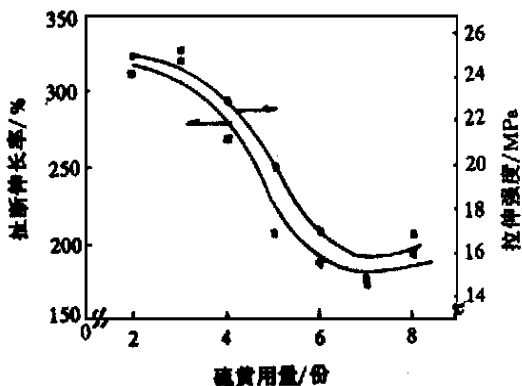


图6 拉伸强度和扯断伸长率与硫黄用量的关系

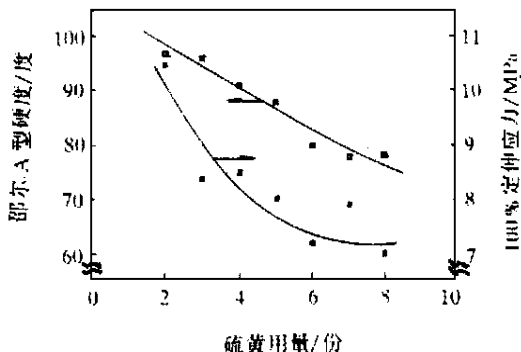


图7 硬度和100%定伸应力与硫黄用量的关系

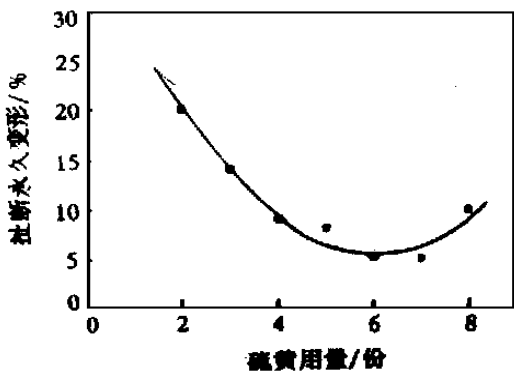


图8 扯断永久变形与硫黄用量的关系

5 份并继续增大时,TPI 硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和 100 %的定伸应力不再有大范围的下降而是逐渐趋于平衡,扯断永久变形则略有升高的趋势,这是由于此时硫黄用量较大,TPI 的结晶由于交联键的影响已不易形成,TPI 硫化胶的物理性能主要取决于交联密度,因此,TPI 硫化胶的物理性能不再下降。

图 9 所示为 TPI 中硫黄用量对其硫化胶回弹性能的影响。

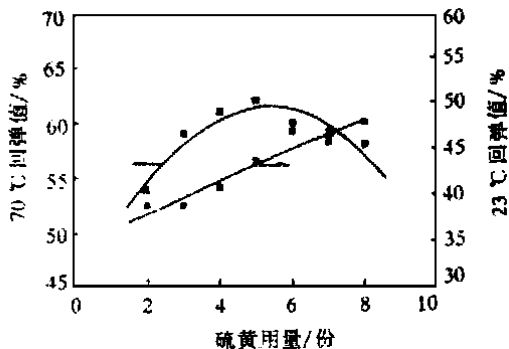


图9 23和70℃下回弹值与硫黄用量的关系

由图 9 可见,常温下 TPI 硫化胶的回弹值随硫黄用量的增大而增大。高温(70 °C)下,当

硫黄用量小于5份时,随着硫黄用量增大高温回弹值提高;当硫黄用量大于5份时,随着硫黄用量增大高温回弹值反而下降;硫黄用量为5份时,高温回弹值出现极大值,具有高弹性。

硫黄用量为5份时,TPI硫化胶仍保持有较好的物理性能,同时有很好的动态物理性能。这为TPI在轮胎中的应用提供了依据。

3 结论

(1)硫黄用量对TPI由塑性高聚物转变为弹性高聚物有很大的影响。当硫黄用量达到5份时,TPI硫化胶内部的结晶很大程度地被破坏,其结晶的破坏程度可达88.9%。另外,在实用配方中,由于其它胶种和填料等的加入,使TPI的结晶度进一步降低,与纯TPI相比可下

降99%。

(2)硫黄用量约为5份,是TPI硫化胶的物理性能和动态性能变化趋势的转折点,此时的TPI硫化胶有较好的物理性能和动态性能;硫黄用量大于5份后,TPI硫化胶的物理性能和动态性能都不再有较大的变化。因此,在实用配方中,认为TPI中的硫黄最佳用量为5份。

参考文献:

- [1] 朱行浩,乔玉芹,杨莉,等.反式1,4-聚异戊二烯的合成[J].合成橡胶工业,1984,7(4):269-273.
- [2] 北京橡胶工业研究所.硫化胶交联密度的快速测定[J].橡胶工业,1974(6):28-30.

收稿日期:1999-12-10

Influence of sulfur level on crystallinity of trans-1,4-polyisoprene and properties of its vulcanizate

CHEN Hong, ZHOU Yi-yun, LUO Xi-rong, WANG Ming-dong
(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100039)

Abstract: The influence of sulfur level on the properties of trans-1,4-polyisoprene(TPI) after the transition from plastic polymer to elastic polymer was investigated. The results showed that the physical properties and dynamic mechanical properties of TPI vulcanizate changed with the sulfur level and a turning point occurred, the better comprehensive properties of TPI vulcanizate were obtained and 88.9% of crystals fractured when 5 phr of sulfur was used. 99% of crystals fractured by adding filler and other kind of polymer in the practical formula, which provided the theoretical basis for the application of TPI in tire compound.

Keywords: sulfur; trans-1,4-polyisoprene; crystallinity; dynamic mechanical property; physical property

鲸鱼集团成立了市场营销委员会

中图分类号:F425.11 文献标识码:D

为进一步强化市场营销决策、建立科学规范的决策机制,河北鲸鱼集团有限公司近日成立了市场营销委员会。

该委员会是咨询性、松散性的公司智囊机构。委员组成除集团内部有关领导和部门负责人外,还外聘了一些行业主管部门领导和市场营销方面有较深造诣和较高知名度的专家学

者。该委员会的主要职责是策划、指导和协调集团的营销工作,为董事会和经理层在营销方面的决策提供咨询性建议。

该委员会的主要工作是以深入的市场调研和科学预测,对企业营销战略、价格定位、产品调整方向、品牌战略、市场定位和营销机制等方面进行策划,并提出改进意见和建议。

(河北轮胎有限责任公司 郝章程供稿)