

填料对杜仲橡胶结晶性能的影响

王雪林 赵志刚 薛兆弘 严瑞芳

(中国科学院高分子物理开放实验室, 北京 100080)

摘要 对混有不同填料的杜仲橡胶及填料界面结合胶进行了差示扫描量热法(DSC)分析及红外光谱检测。结果表明, 填料对杜仲橡胶基质的结晶行为有明显影响, 而且填料界面结合胶的 DSC 行为与杜仲橡胶基质有明显不同。杜仲橡胶基质的 DSC 曲线由于受填料影响, 结晶温度及结晶热焓出现明显下移, 但仍表现出典型结晶熔融特性; 填料界面结合胶的 DSC 图谱已不再呈现典型峰型熔融特性, 而呈现宽温度分布的、有吸热特性的包络线。

关键词 杜仲橡胶, 结合胶, 结晶性能, 填料

杜仲橡胶是一种天然高分子材料, 国际上习惯称为古塔胶或巴拉塔胶, 其化学名称为反式聚异戊二烯, 是天然橡胶的异构体。其分子链中含有双键, 可进行硫化, 但是它的反式链结构使其易结晶。随着反式聚异戊二烯及天然杜仲橡胶硫化高弹性体的出现^[1], 填料对杜仲橡胶增强机理成为一项重要的研究课题。

结合胶是指由于填料和橡胶之间的界面相互作用, 无法被溶剂所溶解的那部分胶, 它对橡胶有着重要的增强作用。由于杜仲橡胶和天然橡胶具有不同的分子结构和性能, 因此, 对于杜仲橡胶而言, 除了增强作用外, 还有其它尚未揭示的重要作用。本试验选用滑石粉、槽法炭黑、中超耐磨炉黑及白炭黑与杜仲橡胶共混, 制得 4 种样品的结合胶, 通过差示扫描量热法(DSC)和红外光谱, 分别对杜仲橡胶的基质相和结合胶的结晶性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料

杜仲橡胶, 相对分子质量为 10 万, 自制; 滑石粉、槽法炭黑、中超耐磨炉黑及白炭黑均为市售工业级填料。

1.2 试样制备

(1) 混炼胶

将滑石粉、槽法炭黑、中超耐磨炉黑及白炭

黑 4 种填料在烘箱中于 105 °C 下烘 3~4 h, 使其充分干燥; 将填料和杜仲橡胶按质量比 1:2 在密炼机上混炼 30 min, 辊温为 80~85 °C。

(2) 结合胶

称取部分混炼胶样品, 剪成小块, 准确称其质量。用滤纸包裹样品, 放入装有溶剂甲苯的容器中, 在 40 °C 下连续浸泡 7 天, 每隔 3 天换一次溶剂, 然后将样品放置在室温下干燥; 再在烘箱中于 60 °C 下烘 24 h, 使其充分干燥。称量剩余物质量, 并利用下面公式计算结合胶质量分数。

$$R_B = \{ W_{fg} - W[M_f / (M_f + M_p)] \} / \{ W[M_p / (M_f + M_p)] \}$$

式中 R_B ——结合胶占样品中杜仲橡胶的比例;

M_f ——全部混炼胶中填料的质量;

M_p ——全部混炼胶中杜仲橡胶的质量;

W ——部分混炼胶样品的质量;

W_{fg} ——溶剂提取后剩余物的质量。

1.3 DSC 测试

(1) 先将混炼胶样品加热至 70 °C, 待样品充分熔融后迅速冷却, 用 DSC 进行升温 and 降温测试, 升温 and 降温速度均为 2 °C·min⁻¹。

(2) 将结合胶进行 DSC 升温 and 降温测试, 升温 and 降温速度均为 2 °C·min⁻¹。

1.4 红外光谱测试

将杜仲橡胶及其与填料界面结合胶进行傅立叶红外光谱测试。

2 结果与讨论

作者简介 王雪林, 男, 26 岁。1996 年毕业于河北大学高分子专业。现在中国科学院化学研究所攻读高分子物理和化学专业硕士研究生。主要从事填料对杜仲橡胶结晶性能影响的研究工作。

2.1 填料对杜仲橡胶基质结晶行为的影响

杜仲橡胶分子链为多重旋转异构体, 存在 α 晶型和 β 晶型两种稳定的结晶形式。杜仲橡胶样品在 DSC 的程序升温 and 降温过程中得到的图谱如图 1 和 2 所示。

从图 1 和 2 中可以看到清晰的 α (短峰)和 β (长峰)晶型的结晶峰和熔融峰, 每种晶型的结晶温度和熔融温度相差约 10 $^{\circ}\text{C}$, 且结晶峰和熔融峰一一对应。图 1 中在 29 $^{\circ}\text{C}$ 处的小峰通常认为是由于杜仲橡胶的不完全结晶造成的。

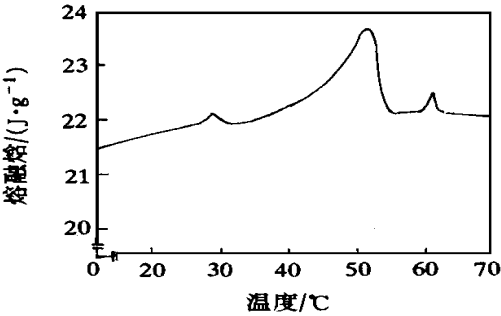


图 1 杜仲橡胶升温 DSC 曲线

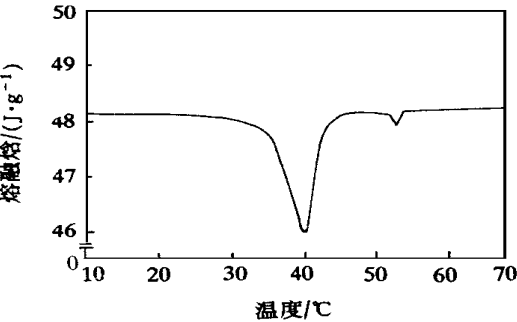


图 2 杜仲橡胶降温 DSC 曲线

图 3 所示为 4 种混有填料的杜仲橡胶降温 DSC 曲线, 同样得到了清晰的 β 结晶峰, 但由于填料的影响, α 结晶峰变得很小。

添加不同填料的杜仲橡胶降温 DSC 数据如表 1 所示。从表 1 可以看出, 填料的加入对杜仲橡胶的结晶性能有明显影响, 且随填料种类的不同而变化。用白炭黑填充的杜仲橡胶的结晶热焓绝对值最小, 槽法炭黑和中超耐磨炉黑填充的绝对值较大, 滑石粉体系填充的绝对值最大。这表明白炭黑与杜仲橡胶的界面相互作用最强, 能有效地限制杜仲橡胶分子链运动, 使其难以按自身的有序排列形成结晶。而滑石粉和杜仲橡胶的界面相互作用较弱, 对杜仲橡

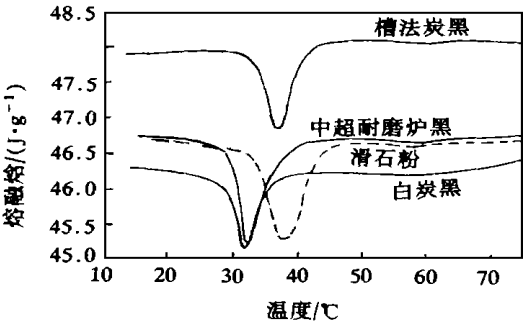


图 3 混有填料的杜仲橡胶的降温 DSC 曲线

表 1 添加不同填料的杜仲橡胶降温 DSC 数据

项 目	滑石粉	槽法炭黑	中超耐磨炭黑	白炭黑	纯杜仲橡胶
熔融焓/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	-27.95	-22.61	-25.11	-16.89	-44.49
结晶温度/ $^{\circ}\text{C}$	37.9	36.8	32.3	32.0	40.4
样品质量/mg	6.4	5.46	5.87	6.0	10.3
结晶热焓/ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	-41.93	-33.92	-37.67	-25.34	-44.49

注: * 杜仲橡胶 β 晶型的结晶热焓用来表征样品的结晶程度。

胶分子链的约束作用最小, 使其易于按自身的形态堆积, 从而结晶程度高, 样品的结晶热焓值也大, 其结晶热焓值和纯杜仲橡胶相近证明了这一点。槽法炭黑和中超耐磨炉黑与杜仲橡胶的界面相互作用介于滑石粉和白炭黑之间, 因此结晶热焓值也介于二者之间。

填料对杜仲橡胶结晶性能的影响还体现在 4 种样品的结晶温度和纯杜仲橡胶相比有明显下降, 其中白炭黑对杜仲橡胶结晶温度的影响最大。这和填料与杜仲橡胶分子之间相互作用限制其链段运动, 使杜仲橡胶分子易于停留在无定型状态有关。

2.2 填料对结合胶的影响

按结合胶制备方法和质量分数计算公式, 得到滑石粉、槽法炭黑、中超耐磨炉黑及白炭黑结合胶质量分数分别为: 0.025 9, 0.161 1, 0.132 2和0.235 0。

图 4 所示为 4 种样品结合胶的升温 DSC 曲线。从图 4 可以看出, 槽法炭黑、中超耐磨炉黑和白炭黑结合胶的 DSC 曲线没有典型峰型熔融特性, 而呈现宽温度分布、具有吸热特性的包络线。滑石粉结合胶则没有这一特性, 它在杜仲橡胶中仅起分散作用, 填料粒子几乎不与杜仲橡胶分子作用, 其结合胶质量分数接近于

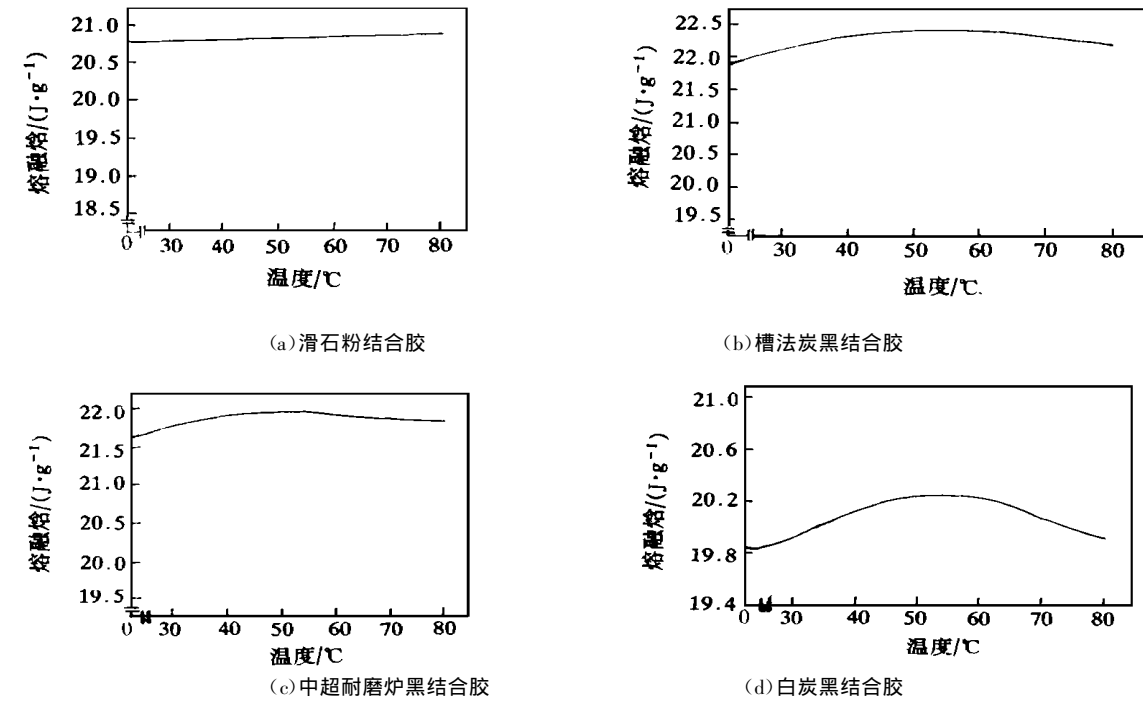


图 4 4 种样品结合胶的升温 DSC 曲线

零也证明了这一点。因此,滑石粉无法阻碍杜仲橡胶分子按自身的倾向形成结晶,故图中不会出现包络线状吸热峰。

那么,样品结合胶 DSC 曲线中出现的包络线峰是如何形成的呢?首先讨论杜仲橡胶的链结构。由于杜仲橡胶是一种易有序聚集的材料,其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,即使填料和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,在 DSC 曲线上表现为分布很宽的包络线峰。

为了证明以上的推论,用红外光谱和 DSC 做进一步的验证。图 5 和 6 分别为纯杜仲橡胶和槽法炭黑结合胶的红外光谱图。从图 6 可以看出,在 3 400, 2 920, 1 645 和 1 440 cm^{-1} 位置上有杜仲橡胶的特征吸收谱带,表明在填料表面有杜仲橡胶存在,与图 5 纯杜仲橡胶红外光谱相比,纯胶中 800 ~ 900 cm^{-1} 之间的 3 个特征结晶谱带^[2]已经消失,填料表面的结合胶确实是非结晶的。对槽法炭黑结合胶进行降温 DSC 程序处理(见图 7)后发现,在降温曲线上依然出现了分布很宽的、具有放热特性的包络线峰。它和升温曲线中的吸热峰是对应的,表明这种有序性的存在,进一步验证了以上推论。

3 结论

(1) 填料对杜仲橡胶的结晶热焓及结晶温

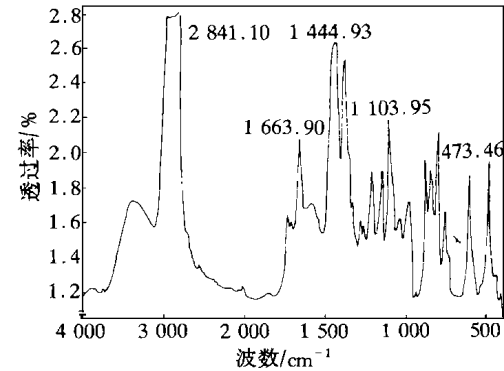


图 5 纯杜仲橡胶的红外光谱

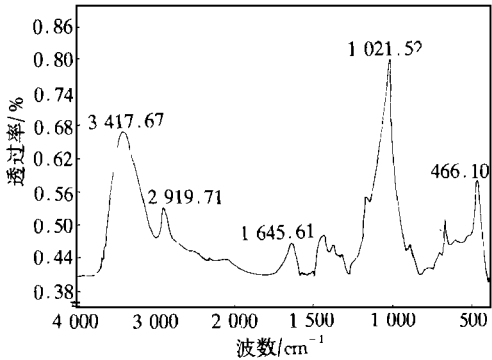


图 6 槽法炭黑结合胶的红外光谱

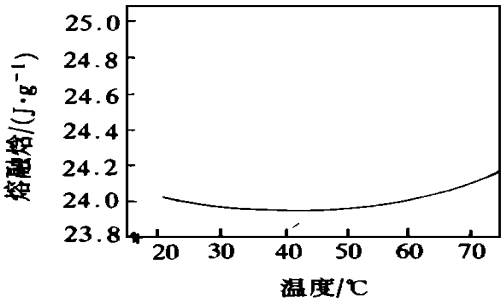


图 7 槽法炭黑结合胶的降温 DSC 曲线

度有影响。4 种填料对杜仲橡胶结晶热焓影响的程度依次为：白炭黑> 槽法炭黑> 中超耐磨炭黑> 滑石粉。填料对杜仲橡胶结晶温度的

影响以白炭黑的影响最为显著。
(2)填料对结合胶结晶性能影响较大。由于填料和杜仲橡胶强烈的界面作用, 结合胶的结晶完全消失, 在 DSC 曲线上表现为不呈现典型峰型熔融特性, 呈宽温度分布的有吸热特性的包络线峰。

参考文献

1 Patent R.Y. Verfahren zum herstellen von gummi aus trans-polyisopren-kautschuken. Germany, DE 3 227 757. 1984
2 朱善农. 高分子材料的剖析. 北京: 科学出版社, 1988. 422
收稿日期 1999-05-12

Effect of Fillers on Crystallinity of Gutta-percha Rubber

Wang Xuelin, Zhao Zhigang, Xue Zhaohong and Yan Ruifang

(Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The gutta-percha rubber filled with various fillers and the bound rubber on the filler surface were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and infra-red spectrum (IR). Based on the results of DSC, we found not only the distinct effect of filler variety on the crystallization of gutta-perchar rubber matrix, but also obviously different DSC results between bound rubber and rubber matrix. Due to the effect of fillers, the filled gutta-percha rubber matrix's crystallization temperature and enthalpy shifted obviously downwards in DSC curves, but DSC curves still behaved as a typical characteristics of crystallization and fusion. On the contrary, in bound rubber's DSC curves, we observed the non-typical, broad distributive endothermal peak.

Keywords gutta-percha rubber, bound rubber, crystallinity, filler

北京橡胶工业研究设计院通过
ISO 9001 质量体系认证

北京橡胶工业研究设计院在院全面质量管理达标的基础上, 于 1999 年 8 月 16 日获得 GB/T 19001-ISO 9001 质量体系认证证书。此次认证的范围包括工程设计(工程咨询、设备设计)及生产经营管理、职工教育培训、档案管理等部门。

北京橡胶院是原化工部直属的全国最大的橡胶工业科研、设计综合机构, 具有设计、咨询、

建设监理和工程总承包甲级资质, 40 年来承担了数百项橡胶工厂的设计和装备开发工作, 坚持“以先进的技术, 为顾客提供满意的产品”的质量方针, 在国内外享有较高的信誉, 曾多次获得国家性和省部级优秀设计奖及科技进步奖。随着科研单位的集体转制, 北京橡胶院将进一步强化质量管理, 理顺机构, 加强督促检查, 扎实持久地做好质量管理工作。

(北京橡胶工业研究设计院技术质量部
阎建华供稿)