

天然橡胶低温结晶性能分析

郑兴邦, 韦燕婵, 罗明超, 廖双泉*

(热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南大学材料与化工学院, 海口 570228)

摘要:天然橡胶作为一种绿色的自补强高分子材料, 有着合成橡胶无法比拟的优点。已有大量关于天然橡胶应变诱导结晶研究的文献报道, 而对天然橡胶低温结晶研究的文献报道较少, 天然橡胶低温结晶的研究对耐低温天然橡胶制品的生产有着理论指导意义。本文采用差示扫描量热法(DSC)和广角X射线衍射(WAXD)研究了天然橡胶的低温结晶结晶度及晶粒尺寸。研究表明, 天然橡胶低温结晶时出现两种结晶类型, 其结晶度随着结晶时间的延长而增加, 在5 h左右结晶完全; 天然橡胶的结晶度和晶粒尺寸没有发生变化。表明天然橡胶低温结晶结晶度的增加来源于晶粒尺寸的增长而不是晶粒数量的增加。

关键词:天然橡胶; 低温结晶; DSC; WAXD

引言

天然橡胶是一种可再生的战略资源, 与合成橡胶相比, 天然橡胶具有优异的高拉伸强度、耐撕裂、低生热等综合力学性能。天然橡胶本身是无定形的弹性材料, 然而在外力或低温条件下天然橡胶可以结晶, 形成晶区与非晶区并存的半结晶状态。这一特性使得天然橡胶成为了优于大多数通用橡胶的自补强橡胶。国内外对天然橡胶的拉伸诱导结晶已有不少相关报道, Toki 等^[1]用同步光源研究了天然橡胶的应变诱导结晶, 也有研究天然橡胶中相关组分对天然橡胶应变结晶性能的影响^[2]。早在20世纪30~40年代, Bekkedahl 等就对天然橡胶的体积-温度变化进行了系统的研究, 高扬建树^[3]等用DSC研究了天然橡胶的低温结晶和熔融行为, 但近年对天然橡胶低温结晶的研究较少。天然橡胶的成核方式及天然橡胶的结晶结构并无统一的定论^[4]。本文采用差示扫描量热法和广角X射线法分别研究了天然橡胶低温结晶的结晶度及晶粒与结晶时间的关系。

1 实验部分

1.1 原料与设备

天然橡胶: 海南天然橡胶产业集团股份有限公司生产; 硬脂酸: 分析纯, 广州化学试剂厂; 氧化锌: 分析纯, 广州化学试剂厂; 促进剂 M 及硫磺为市售。

XK-230 型开放式炼胶机: 无锡市第一橡胶机械制备厂; MDR-2000E 型平板硫化机: 上海第一橡胶机械厂; DSC822e 型差示扫描量热分析仪: 瑞士 METTLER-TOLEDO 仪器公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪: 德国布鲁克公司/Bruker AXS。

1.2 样品的制备

胶料基本配方如下(单位 phr): 天然橡胶 100, 硬脂酸 0.5, 促进剂 M 0.5, 氧化锌 6, 硫磺 3。采用开炼机制备混炼胶, 停放 2~24 h, 按照 GB/T16584-1996 用平板硫化机按照 $145\text{ }^{\circ}\text{C} \times T_{90}$ 进行硫化, 制备硫化胶样品; 将塑炼过的天然橡胶放入模具 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 压片 2 min, 压成 1 mm 薄片, 切成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 样品。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.04.009

收稿: 2018-11-28; 修回: 2019-02-21;

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(201403066), 海南省重大科技计划资助项目(ZDKJ2016020-02);

作者简介: 郑兴邦(1992~), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然橡胶基础及改性;

* 通讯联系人: 廖双泉, 教授, 研究方向为天然橡胶基础及改性。E-mail: lsqhn@hainu.edu.cn.

1.3 测试与表征

1.3.1 DSC 测试 称取 5~10 mg 剪碎的样品放入 DSC 样品室,在 N_2 气氛下,从 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至室温,记录样品的 DSC 曲线,测试天然橡胶的玻璃化转变温度 T_g 。

称取 5~10 mg 剪碎的样品放入预先设置好的温度,在 N_2 气氛下,使样品在低温下保持不同的时间,再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至室温,记录样品的 DSC 曲线,测定天然橡胶的低温结晶。

1.3.2 广角 X 射线衍射分析 用 X 射线衍射仪对样品进行 2θ 角度为 $20^\circ\sim 70^\circ$ 广角衍射扫描,液氮制冷,测试条件为在 $-25\text{ }^\circ\text{C}$,扫描速率为 $3^\circ/\text{min}$,每小时测定一个数据。

2 实验结果与分析

2.1 天然橡胶的玻璃化转变温度分析

图 1 为未硫化天然橡胶的升温 DSC 曲线。聚合物在玻璃化转变温度(T_g)以下时,链段被冻结,此时呈现出坚硬固体的玻璃态。随着温度的升高,到达 T_g 时,链段开始解冻,反映在 DSC 升温曲线上就是基线在 DSC 曲线上产生一个台阶。玻璃化转变前后天然橡胶的比热容会发生突变,基线会向吸热方向偏移。反向延长两基线,此时交点 A 所对应的温度就是玻璃化转变温度 T_g ,为 $-62.9\text{ }^\circ\text{C}$,是链段可以独立运动时的温度,即为天然橡胶能够低温结晶的最低温度。另外可以看出,在 $-5\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 范围有两个吸热峰,这是天然橡胶的结晶熔融峰,这代表天然橡胶的两种结晶类型,其中熔融温度较低的为 α 结晶,熔融温度较高的为 β 结晶。

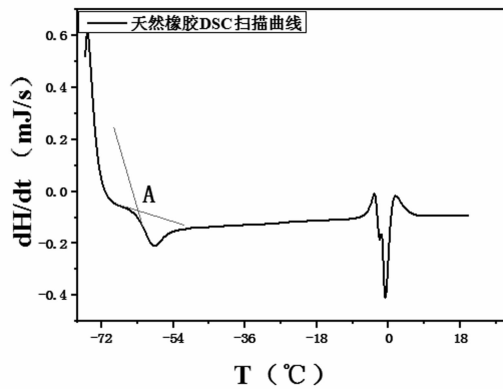


图 1 未硫化天然橡胶的 DSC 扫描曲线

Figure 1 DSC scan curve of unvulcanized natural rubber

2.2 结晶时间、结晶温度对天然橡胶结晶度的影响

由于天然橡胶的结晶速率很慢,使得结晶焓的测量变得困难,因此可以用熔融焓表示结晶度的大小。图 2(a)、(b)和(c)分别为未硫化天然橡胶在 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 结晶时不同时长的 DSC 升温曲线。从图 2 可以发现,随着结晶时间的增加,天然橡胶的熔融焓变大。表明未硫化天然橡胶的结晶度随着低温条件下结晶时间的增加而增大。这是因为随着温度的降低,天然橡胶分子链段自由运动变慢,链段振动幅度受限,使得分子链段逐渐趋于有序,最终形成局部有序的晶体结构^[5~7]。随着低温结晶时间的延长,此过程变得越来越完善。此时如果继续降温到玻璃化转变温度 T_g 以下,所有高分子链段将会被冻结,此时结晶将不能继续发生,天然橡胶将变成坚硬的玻璃态。

从图 3 可以看出,天然橡胶生胶 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 的两种结晶类型的熔融温度范围分别为 $-20\text{ }^\circ\text{C}\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-5\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,熔融峰值分别 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 左右; $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 结晶的天然橡胶生胶两种结晶的熔融温度范围则变成了 $-15\text{ }^\circ\text{C}\sim -5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,熔融峰值分别为 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 左右;结晶温度为

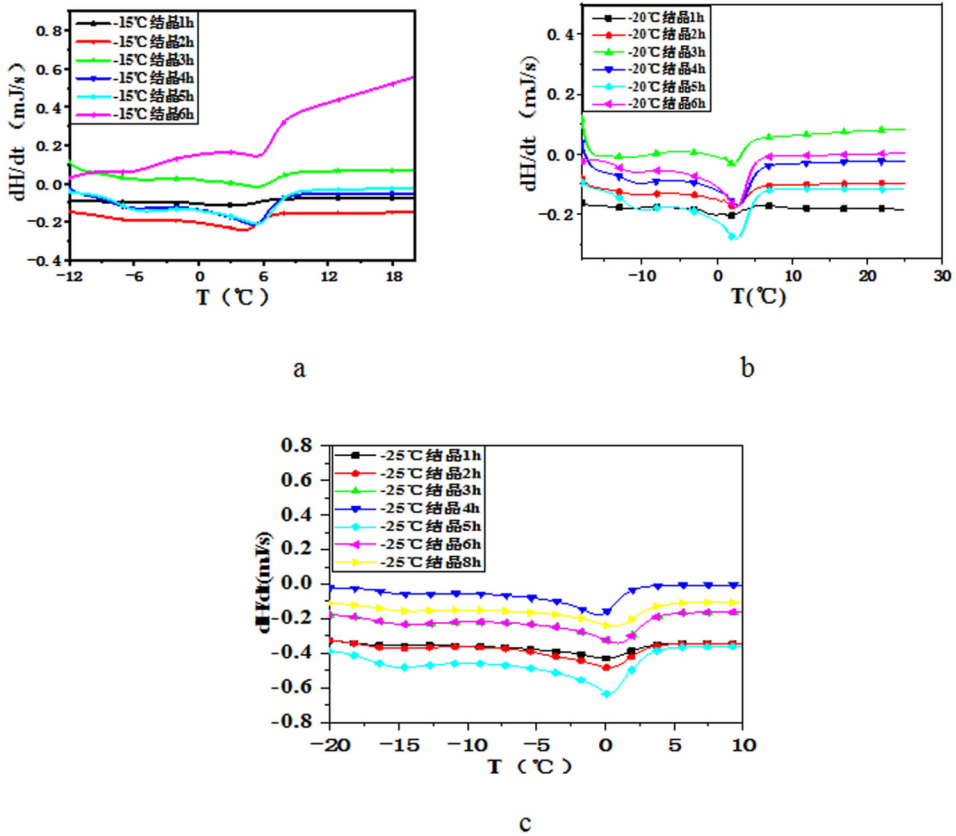


图 2 未硫化天然橡胶低温结晶 DSC 升温曲线

Figure 2 DSC heating curve of unvulcanized natural rubber at low temperature

-15 °C 的未硫化天然橡胶,两种结晶的熔融温度范围为-10 °C~0 °C 和 0 °C~10 °C 左右,熔融峰值为-6 °C 和 6 °C 左右。可以看出随着结晶温度的升高,未硫化天然橡胶的熔融温度及熔融峰值都会明显增加。这与天然橡胶的分子链结构有关。在较低温度下形成的晶体结构,由于温度较低,分子链段获得的能量有限,故晶体结构排列获得的能量低,形成的晶体结构的能量也会变低,随着结晶温度的升高,天然橡胶分子的链段获得较高的能量,因而形成能量较高的晶体结构,故随着天然橡胶的结晶温度的升高,其熔融峰的位置和熔融峰值不向高温方向移动^[8]。另一方面,随着温度体系的升高,天然橡胶分子链的总体能量会变大,体系向熵增的方向发展,链段趋于向无序状态运动,此时如果继续升高天然橡胶的结晶温度,则天然橡胶分子链段将因为过于自由运动而不能形成局部有序的晶体结构。

图 4(a)和(b)分别为天然橡胶硫化胶-30 °C 和 20 °C 结晶 8 h 的 DSC 升温曲线。从图 4 可以看到,天然橡胶硫化胶的 DSC 升温曲线是一条平坦的直线,表明天然橡胶硫化胶在低温-30 °C 和-20 °C 结晶 8h 升温过程比热容不会发生变化,即天然橡胶硫化胶在低温-20 °C 或-30 °C 条件下保持 8 h,均不能产生结晶结构。由于天然橡胶在硫化过程中,天然橡胶分子链与交联剂硫磺发生了化学反应,交联成为了立体网状结构,这使得天然橡胶的链段运动变得困难,从而使得天然橡胶硫化胶难以在低温下结晶。

2.3 天然橡胶低温结晶晶粒尺寸变化分析

图 5(a)为-25 °C 结晶 1h 的 X 射线衍射曲线,从图中可以看出经过 1 h 低温处理后,天然橡胶就可以产生晶体结构,在低角度 30 ° 以下有一个大的非晶峰鼓包,而衍射峰都集中在 40 °~60 ° 范围内。图 5(b) 从下而上依次为在-25 °C 结晶 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 和 6 h 样品的 X 射线衍射曲线。从图中可以看出基线平坦,而在 2θ 角度在 40 °~53 ° 范围内有尖锐的晶体衍射峰,表明天然橡胶在低温-25 °C 下,会有晶体结构

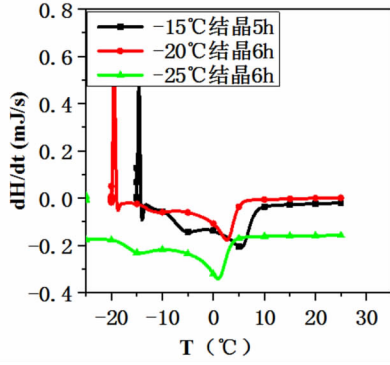


图 3 天然橡胶低温结晶的 DSC 升温曲线

Figure 3 DSC heating curve of low temperature crystallization of natural rubber

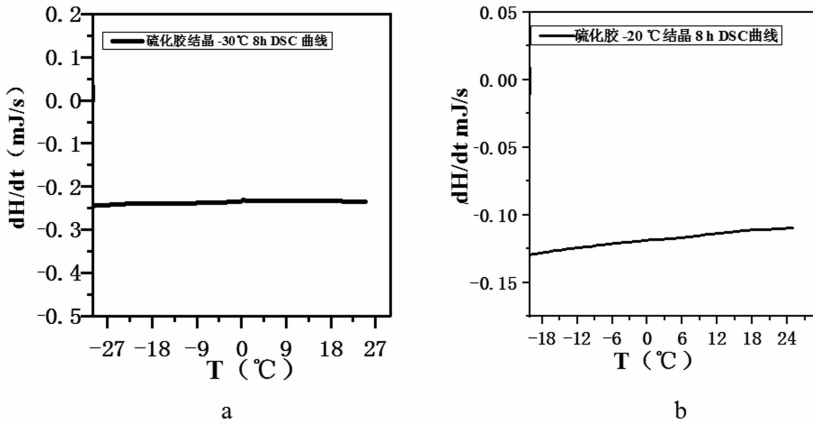


图 4 天然橡胶硫化胶低温结晶 8h 的 DSC 升温曲线

Figure 4 DSC heating curve of natural rubber vulcanizate at low temperature for 8h

生成。

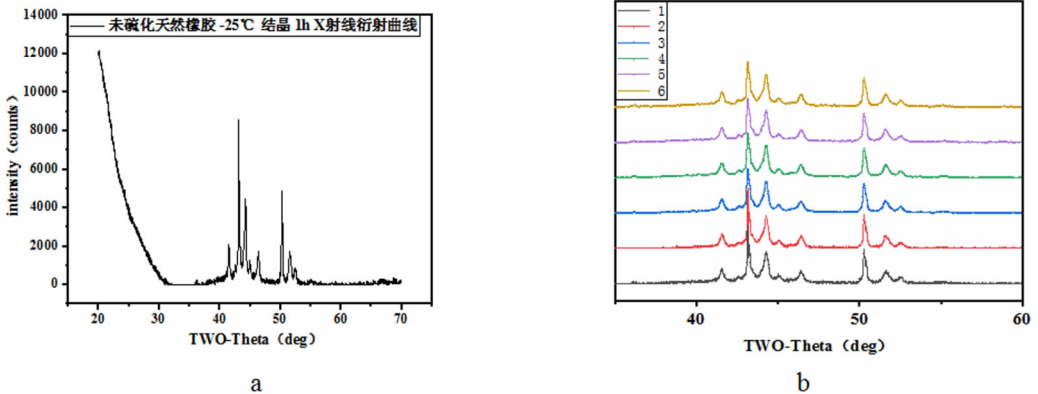


图 5 未硫化天然橡胶 -25°C 结晶不同时间的 X 射线衍射图

Figure 5 X-ray diffraction pattern of unvulcanized natural rubber -25°C crystals at different times

根据谢乐公式, $D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta}$ [9,10] 可以计算出晶粒度。其中, K 为 Scherrer 常数,若 B 为衍射峰的半高宽,则 $K = 0.89$; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm); B 为实测样品衍射峰半高宽度。在计算的

过程中,需将角度转化为弧度(rad); θ 为布拉格衍射角,单位为角度(in degrees); γ 为 X 射线波长,为 0.154056 nm。

结晶度计算的原理是利用结晶和非晶的两种物质对 X 射线衍射的贡献不同,把衍射过程测得的衍射峰分解为结晶部分和非晶部分,结晶峰的面积和总面积之比就是结晶度^[11,12]。

将测得的 X 射线衍射数据,经 Jade 软件扣除基底和 $K_{\alpha 2}$,图谱平滑,寻峰及分峰拟合等操作处理后,计算得晶粒的尺寸为 40.5 nm 左右;且随着结晶时间的延长,晶粒尺寸没有发生变化。结晶度为 19 % 左右,其值与分峰拟合及 2θ 角的取值范围有关,本文的取值范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。

从图 6 可以看出,天然橡胶硫化胶在低温 -25°C 会有强烈的衍射峰。为了分析这些衍射峰的物相,用 Jade 软件进行了物相检索。

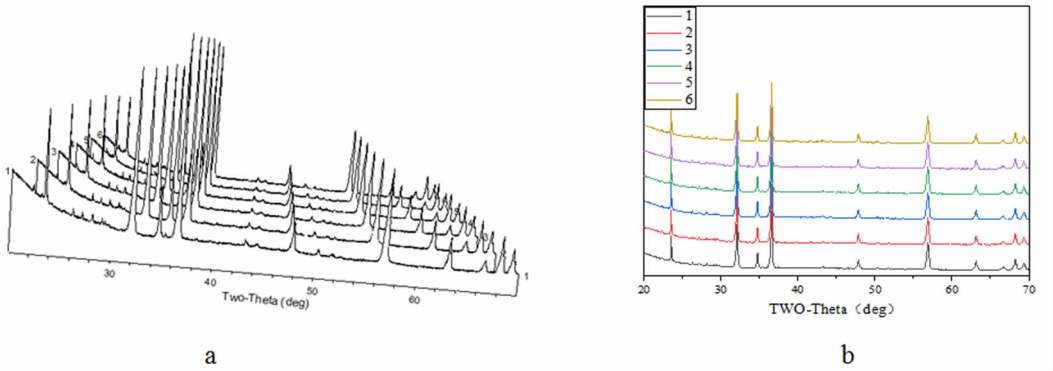


图 6 天然橡胶硫化胶低温广角 X 射线衍射曲线

Figure 6 Low temperature wide-angle X-ray diffraction curve of natural rubber vulcanizate

图 7 为天然橡胶硫化胶低温 XRD 的物相检测图,从图中可以看出天然橡胶硫化胶经过 -25°C 低温 6 h 处理后,天然橡胶硫化胶除了作为硫化助剂添加的 ZnO 和硫化促进剂(促 M,2-巯基苯并噻唑)外,天然橡胶晶体结构的衍射峰强度不够强烈,不能检测出天然橡胶结晶结构。

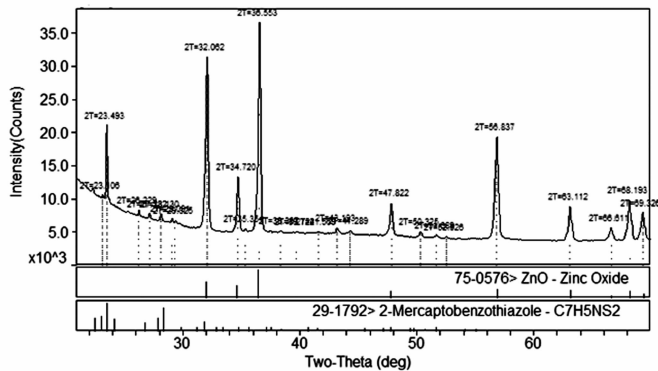


图 7 天然橡胶硫化胶 -25°C 下结晶 6 h 的 X 射线衍射物相检索图

Figure 7 X-ray diffraction phase retrieval of natural rubber vulcanizate at -25°C for 6 h

但是与未硫化天然橡胶 -25°C 结晶 6 h 的 X 衍射曲线进一步比较,得到图 8,图 9(a)和(b)分别为硫化胶天然橡胶和未硫化天然橡胶 -25°C 结晶 6 h 的 X 射线衍射图。可以发现,在 $40^\circ \sim 46^\circ$ 范围内,有三个细微的衍射峰与天然橡胶晶体衍射峰的位置及各峰值之间相对强度大小相同,表明天然橡胶硫化胶在 -25°C 会产生微量的天然橡胶晶体结构,但是随着低温结晶时间的延长,其结晶度未见增加。由于其微弱的衍射峰几乎完全被其它物相的衍射峰和非晶部分的弥散所掩盖,使

得由衍射峰面积求其结晶度的定量分析变得困难,不过可以确定的是,天然橡胶硫化胶在低温-25℃依然可以产生微量的晶体结构。

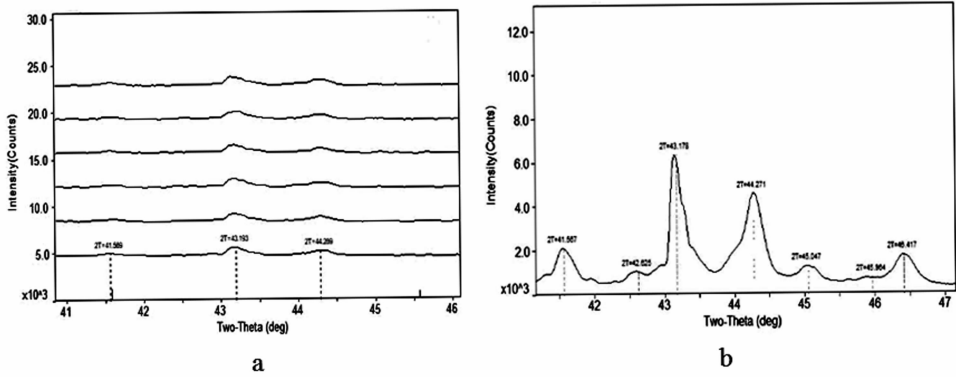


图 8 天然橡胶硫化胶和未硫化天然橡胶低温 X 射线衍射曲线

Figure 8 Low temperature X-ray diffraction curve of natural rubber vulcanizate and unvulcanized natural rubber

2.4 天然橡胶低温结晶动力学分析

通过测得天然橡胶在结晶温度下等温结晶后的 DSC 升温曲线,对样品热流率和时间曲线进行积分,可以求得样品的熔融焓。

由 $X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\%$, 即可求得样品的结晶度。其中 ΔH_f 为样品的熔融热焓, ΔH_f^* 为样品 100% 结晶度时的熔融热焓。而天然橡胶的 ΔH_f^* 为 $67.35\text{J/g}^{[13,14]}$ 。

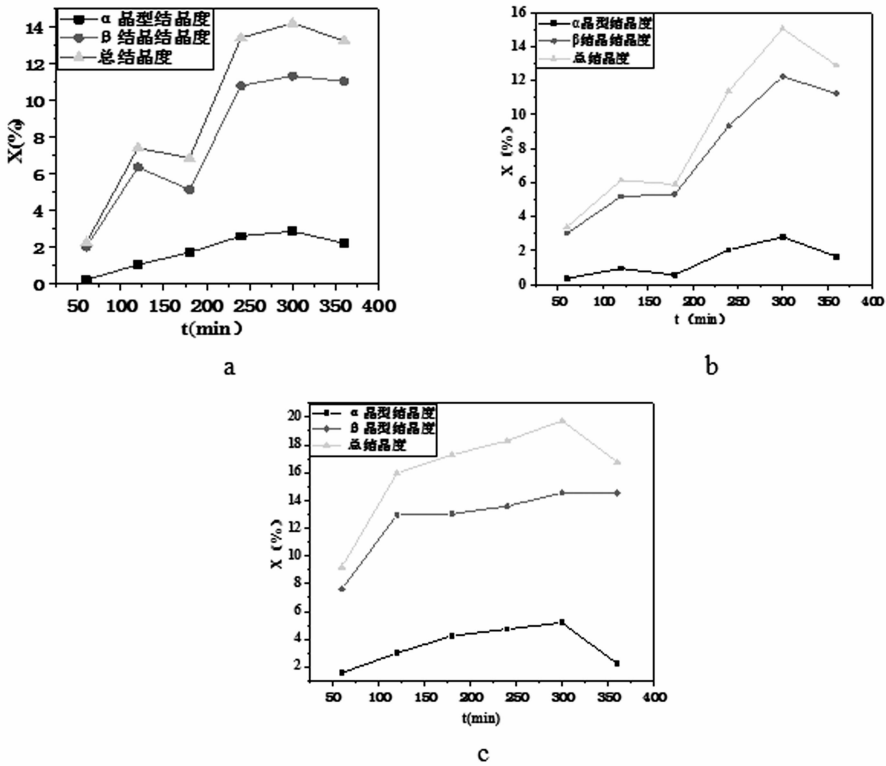


图 9 未硫化天然橡胶结晶度与结晶时间的关系图

Figure 9 Relationship between crystallinity and crystallization time of unvulcanized natural rubber

图 9(a)、(b)、(c)分别为未硫化天然橡胶在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下结晶度与结晶时间的关系图,从图中可以看到随着结晶时间的增加,天然橡胶结晶度越来越大,而在结晶 5 h 后基本结晶完成。其中 β 结晶在结晶 5 h 后,结晶度就不再增加,而 α 结晶的在超过结晶 5 h 后会有不明显的变小,这可能与天然橡胶 α 结晶的晶型的稳定性有关, α 结晶由于形成的时能量较低而不稳定,随着天然橡胶结晶时间的延长,因此链段更趋于形成能量较高的 β 结晶稳定结构^[15]。这与 WAXD 中得到的结晶度结果不同。这是因为当“晶体”应用于聚合物时,术语结晶具有一些模糊的用法。在某些情况下,术语结晶与常规结晶学中使用的相同。例如,结晶蛋白质或多核苷酸的结构,例如为 X 射线晶体学制备的样品,但如果合成聚合物在原子(而不是大分子)长度尺度上包含三维有序区域,通常由相邻链的分子内折叠或堆叠产生,则也可以松散地描述为结晶聚合物。通常高分子聚合物可以由结晶和无定形区域组成,结晶度可以用结晶材料的重量分数或体积分数表示^[16~18]。

由 Avrami 方程, $1 - X(t) = \exp(-kt^n)$ (1)

两边对取数整理可得, $\log[-\ln(1-X(t))] = n \lg t + \lg k$ (2)

式中 $X(t)$ 表示高聚物试样在等温结晶过程中 t 时所对应的相对结晶度, k 是聚合物等温结晶的结晶速率常数, n 代表 Avrami 指数,与成核的机理和生长方式有关,理论上是个整数,且等于生长的空间维数与成核的时间维数之和。以 $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 作图即可求出 k 值与 n 值。将实验测得的数值进行处理拟合后,得到的 k 值和 n 值见表 1, Avrami 指数 n 在 0.4 到 1.36 之间, k 值随着结晶温度的降低而变大,表明天然橡胶结晶的结晶温度越低,结晶速率越大。

表 1 不同结晶温度的 n 值和 k 值

Table 1 n and k values of different crystallization temperatures

结晶温度	结晶类型	n 值	k 值
$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	α	1.36	$10^{-4.92}$
	β	0.98	$10^{-3.36}$
	总结晶度	1.04	$10^{-3.42}$
$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	α	1.01	$10^{-4.22}$
	β	0.81	$10^{-2.99}$
	总结晶度	0.86	$10^{-3.00}$
$-25\text{ }^{\circ}\text{C}$	α	0.76	$10^{-3.13}$
	β	0.40	$10^{-1.76}$
	总结晶度	0.49	$10^{-1.85}$

3 结论

(1)未硫化天然橡胶在低温下可以结晶,且存在两种结晶类型:低熔融温度、结晶度较小的 α 型结晶及较高熔融温度、结晶度较大的 β 型结晶。两种结晶的熔融峰值随着结晶温度的降低而降低,其总结晶度会随着低温结晶的时间的增加而变大,且低温 5h 基本结晶完全;

(2)未硫化天然橡胶结晶度的增加来源于晶粒的增长,而不是晶粒数量的增多;

(3)天然橡胶硫化胶在低温 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可以产生微量的天然橡胶晶体结构。

参考文献:

- [1] Toki S, Fujimaki T, Okuyama M. Polymer, 2000, 41 (14): 5423~5429
- [2] Hernández M, Miguel A, López M, Sanz A, Nogales A, Tiberio A E. Macromolecules, 2011, 44 (16): 6574~6580.
- [3] 高扬建树,汪志芬,李思东,钟杰平,彭政,廖双泉.材料科学与工程学报,2016,34(1):101~105.

- [4] 张兴华,严大东. 高分子学报, 2014, 8: 1041~1047.
- [5] 赵慧,董为民,张学全,门永锋. 应用化学, 2008, 25 (10): 1233~1236.
- [6] 邓东华,汪月琼,钟杰平,李普旺,廖禄生,许逵,秦云霞,王兵兵,彭政. 热带农业科学, 2016, 36 (10): 59~64.
- [7] Shashidhara G M, Pradeepa K G. Thermochemica Acta, 2014, 578: 1~9.
- [8] Bascom W D., Cottington R L. J Adhes, 1976, 7: 333~346.
- [9] Tosaka M, Murakami S, Poompradub S, Kohjiya S, Tosaka M, Ikeda Y, Toki S, Sics I, Benjamin S H. Macromolecules, 2004, 37 (9): 3299~3309.
- [10] Toki S, Sics I, Ran S F, Liu L Z, Benjamin S H, Murakami S, Senoo K, Kohjiya S. Macromolecules, 2002, 35 (17): 6578~6584.
- [11] 张宏放,莫志深,魏学军,书香,韩平. 高分子学报, 1988, 6: 416~421.
- [12] Dupres S, Didier R. L, Albouy P, Sotta P. Macromolecules, 2009, 42 (7): 2634~2644.
- [13] 王象民. 橡胶参考资料, 2003, 33 (6): 33~37.
- [14] Chenal J M, Chazeau L, Bomal Y, Gauthier C. Polym Phys, 2007, 45 (8): 955 - 962.
- [15] 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, 86.
- [16] 曾幸荣. 高分子近代测试分析技术. 广州: 华南理工大学出版社, 2007, 295~298.
- [17] Plagge J, Klüppel M. Macromolecules, 2018, 51(10): 3711~3721.
- [18] Alcock B, Olafsen K, Huse J, Grytten F. Polym Testing, 2018, 4(66): 228~234.

Analysis of Low Temperature Crystallization Properties of Natural Rubber

ZHENG Xing-bang, WEI Yan-chan, LUO Ming-chao, LIAO Shuang-quan*

(Key Laboratory of Tropical Island Resources Advanced Materials, Ministry of Education, College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: As a green self-reinforcing polymer material, natural rubber has the advantage that synthetic rubber can't match. There have been a lot of literature reports on strain-induced crystallization of natural rubber, but there are few reports on the research of low-temperature crystallization of natural rubber. The research on low-temperature crystallization of natural rubber has theoretical guiding significance for the production of low-temperature resistant natural rubber products. In this paper, the low temperature crystallinity and grain size of natural rubber were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The results show that there are two kinds of crystals when natural rubber is crystallized at low temperature. The crystallinity increases with the crystallization time, and it crystallizes completely at about 5 h. The crystallinity and grain size of natural rubber do not change. It indicates that the increase in the crystallinity of low-temperature crystallinity of natural rubber is derived from the increase in grain size rather than the increase in the number of grains.

Key words: Natural rubber; Low temperature crystallization; DSC; WAXD