

氯磺化聚乙烯硫化胶结晶度与硫化时间的关系

张逸民 杜宝石

(郑州大学 450052)

刘 方

(郑州电缆厂职工大学 450052)

摘要 根据 X 射线衍射理论, 采用 Ruland 法测定了氯磺化聚乙烯(CSM)硫化胶在不同硫化时间下的结晶度, 并推算出 CSM 硫化胶结晶度 X_c 与硫化时间 t 的关系表达式, 即 $X_c = Ct^{-a}$ (C 和 a 均为大于零的常数), 它表示在一定的硫化时间内, CSM 硫化胶的结晶度随着硫化时间的延长下降。

关键词 氯磺化聚乙烯, 结晶度, Ruland 法, 硫化时间

氯磺化聚乙烯(CSM)是 PE 经改性后的新型饱和橡胶, 它具有优异的阻燃性、耐老化性及很高的强度, 因此在橡胶工业中得到广泛的应用。

结晶度是表征聚合物性质的重要参数, 测定结晶度的常用方法有 X 射线衍射法, 而 X 射线衍射数据的处理方法又包括分峰法、Ruland 法等, 其中 Ruland 法被认为是理论基础最好的一种^[1], 它考虑了热运动及晶格畸变的影响, 能给出可靠的结晶度数值, 但计算的工作量较大。

本研究采用 Ruland 法测定了 CSM 硫化胶在不同硫化时间下的结晶度, 并推算出结晶度与硫化时间的关系表达式。

1 实验

1.1 主要原材料

CSM, 牌号 CSM40, 吉林化学工业公司产品; 其它配合剂均为工业用品。

1.2 试样制备

胶料配方: CSM 100; 一氧化铅 28; 促进剂 TM TD 2; 硫黄 1。胶料在 158 °C

温度下分别硫化 10, 20, 30, 40 和 50 min, 依次编为 1~5 号试样, 每个试样厚度均为 2 mm。

1.3 试验仪器

日本理学 D/MAX-3B 型自动 X 射线衍射仪。

1.4 试验条件

CuK α 辐射, 波长为 0.154 06 nm, 弯曲石墨晶体单色器进行单色化, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 发射狭缝为 1°, 接收狭缝为 0.15 mm, 扫描速度为 3°·min⁻¹。

1.5 试验方法

连续扫描记谱, 扫描起始角度 2θ 为 2°, 终止角度为 140°。

2 结果与讨论

2.1 实验原理

采用 Ruland 法测定结晶度的基本公式^[2]为:

$$X_c = \frac{\int_0^\infty S^2 I_c(S) dS}{\int_0^\infty S^2 I(S) dS} \cdot K \quad (1)$$

式中 X_c ——结晶度;

S ——倒易空间矢量 S 的模, $S = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$;

作者简介 张逸民, 女, 49 岁。副教授。1981 年毕业于郑州大学物理专业。主要从事应用物理的研究工作。已发表论文 13 篇。

θ ——衍射角;
 λ ——X 射线的波长;
 $I(S)$ ——倒易空间一点 S 的总衍射强度;
 $I_c(S)$ ——倒易空间一点 S 的晶体衍射峰强度;
 K ——校正因子, 其计算公式如下:

$$K = \frac{\int_0^\infty S^2 \overline{f^2}(S) dS}{\int_0^\infty S^2 \overline{f^2}(S) \cdot D dS} \tag{2}$$

式中, $\overline{f^2}$ 为均方原子散射因子, 其计算公式如下:

$$\overline{f^2} = \frac{\sum_i N_i f_i^2}{\sum_i N_i} \tag{3}$$

式中 f_i ——第 i 种元素的原子散射因子;
 N_i ——第 i 种元素在每个重复单元中的原子个数。

式(2)中的 D 为晶格无序参数, 它与晶格缺陷常数 k 有下述关系:

对第一类晶格畸变, 有
$$D = \exp(-kS^2) \tag{4}$$

对第二类晶格畸变, 有
$$D = \frac{2\exp(-kS^2)}{1 + \exp(-kS^2)} \tag{5}$$

作为近似, 仅考虑第一类晶格畸变即可。
实际上, 在实验中衍射角不可能取得无穷大, 而只是在某一有限角度 $S_0 \sim S_p$ 范围内变化, 则式(1)可改写为:

$$X_c = \frac{\int_{S_0}^{S_p} S^2 I_c(S) dS}{\int_{S_0}^{S_p} S^2 I(S) dS} \cdot K(S_0, S_p, D, \overline{f^2}) \tag{6}$$

计算时, 当 S_0 固定时, 改变 S_p , 在某些足够大的 $S_0 \sim S_p$ 范围内, 正确的 k 值应使结晶度 X_c 值基本上与 S_p 的改变无关, 即式(6)计算结果 X_c 为常数。

实验时将数据经偏振因子校正后, 消除了康普顿散射效应和空气散射造成的影响, 计算不同 k 值、不同积分区间的结晶度 X_c 及均方根偏差 σ 。当 σ 值最小, 且 X_c 在某一平均值附近波动时, 则此 k 值为正确的晶格缺陷常数, 它所对应的平均结晶度即为正确的结晶度数值。

2.2 用 **Ruland** 法测定 **CSM** 硫化胶的结晶度

以 1 号试样为例, k 值分别取 0, 0.1, 0.2……一系列数值, S_0 固定为 0.6, S_p 依次取 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 和 1.2, 根据式(6)计算不同 k 值、不同积分区间的结晶度 X_c 及均方根偏差 σ , 结果见表 1。

表 1 1 号试样取不同 k 值和不同积分区间的结晶度及均方根偏差

k 值	X_c					X_c	$\sigma \times 10^6$
	0.6~0.8	0.6~0.9	0.6~1.0	0.6~1.1	0.6~1.2		
0	0.203	0.202	0.191	0.184	0.179	0.192	9 539
0.1	0.208	0.203	0.197	0.191	0.186	0.197	7 925
0.2	0.213	0.214	0.204	0.198	0.193	0.204	8 222
0.3	0.219	0.220	0.210	0.205	0.201	0.211	7 785
0.4	0.224	0.226	0.216	0.212	0.209	0.217	6 403
0.5	0.229	0.232	0.223	0.219	0.216	0.224	5 983
0.6	0.235	0.239	0.230	0.226	0.225	0.231	5 158
0.7	0.240	0.245	0.236	0.234	0.233	0.238	4 669
0.8	0.246	0.247	0.243	0.242	0.242	0.244	2 098
0.9	0.254	0.256	0.249	0.248	0.247	0.251	3 550
1.0	0.262	0.265	0.254	0.255	0.253	0.258	4 796
1.1	0.271	0.274	0.262	0.263	0.261	0.266	5 273

注: 0.6~0.8, 0.6~0.9, 0.6~1.0, 0.6~1.1 和 0.6~1.2 指 $S_0 \sim S_p$ 的变化区间。

由表 1 可以看出,当 k 值取 0.8 时,均方根偏差 σ 最小,此 k 值所对应的结晶度 X_c 的平均值为 0.244,即 1 号试样合理的结晶度数值为 0.244。

采用同样的方法计算 2~5 号试样的结晶度,结果分别为 0.185, 0.164, 0.145 和 0.131。

2.3 CSM 硫化胶结晶度与硫化时间的关系
将 5 个试样的硫化时间 t 及其结晶度 X_c 分别取对数,见表 2。用 $\lg X_c$ 与 $\lg t$ 的关系作图得到一条直线,见图 1。

表 2 $\lg X_c$ 与 $\lg t$ 的关系

项 目	试样编号				
	1	2	3	4	5
$\lg(t/\text{min})$	1.00	1.30	1.48	1.60	1.70
$\lg X_c$	1.39	1.27	1.21	1.16	1.12

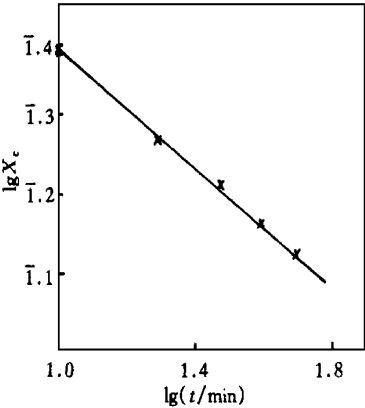


图 1 $\lg X_c$ 与 $\lg t$ 的关系

由图 1 可见,该直线表达式为:

$$\lg X_c = - a \lg t + b \tag{7}$$

计算得出: $a = 0.39$, $b = - 0.22$,再代入式(7),得

$$X_c = C t^{-a} \tag{8}$$

式中, $a = 0.39$, $C = 10^b = 0.60$ 。

式(8)即为 CSM 硫化胶结晶度与硫化时间的关系式,它表示在一定的硫化时间内,随着硫化时间的延长,CSM 硫化胶的结晶度按式(6)规律下降。这是因为随着硫化时间的延长,分子间的交联密度逐渐增大,导致其结晶度相应减小。

3 结论

采用 Ruland 法测定了 CSM 硫化胶在不同硫化时间下的结晶度,并给出合理的结晶度数值。研究表明,当硫化时间在 10~50 min 的范围内,CSM 硫化胶的结晶度 X_c 随硫化时间 t 的延长而相应减小,二者之间的关系满足函数 $X_c = C t^{-a}$ (C 和 a 均为大于零的常数)的变化规律。该式将硫化工艺中的问题与高聚物的微观结构联系起来,为其加工工艺提供了有用的资料。

参考文献

1 胡恒亮,穆祥祺. X 射线衍射技术. 北京: 纺织工业出版社 1983. 156
2 Ruland W. Crystallinity and disorder parameters in nylon 6 and nylon 7. Polymer, 1964, 5: 89

收稿日期 1998-02-17

Relationship between Crystallinity of CSM Vulcanizate and Vulcanization Time

Zhang Yimin and Du Baoshi

(Zhengzhou University 450052)

Liu Fang

(Zhengzhou Cable Factory 450052)

Abstract The CSM crystallinity vers vulcanization time curve was determined by Ruland

method based on the XRD theory. The expression for the relationship between the crystallinity of CSM X_c and the vulcanization time t , i. e. $X_c = Ct^{-a}$ (both C and a were constant) was derived. It was found from the expression that the crystallinity of CSM vulcanizate decreased as the vulcanization extended up to a certain extent.

Keywords CSM, crystallinity, Ruland method, vulcanization time

中华化学工业有限公司 SBR 即将投产

中华化学工业有限公司座落在长江江畔的南通经济技术开发区, 占地面积 22 hm², 总投资额 1 亿美元, 注册资本 4 200 万美元。该公司是一家三方合资的公司, 其中台湾合成橡胶公司持股 70%, 南通石化总公司持股 18%, 日本丸红株式会社持股 12%。该公司预定雇员人数为 360 人, SBR 满负荷年生产能力为 10 万 t。

据中华化学工业有限公司总经理吴俊雄先生介绍, 台湾合成橡胶公司成立于 1962 年, 具有丰富的 SR 生产经验。目前, 该公司年生产能力为 20 万 ~ 22 万 t, 主要产品有 SBR、BR 和热塑性弹性体(TPE), 60% 以上的产品供外销。该公司由于产品质量稳定, 售后服务良好, 因此在市场上有极大的竞争优势。该公司的行销策略系以亚洲市场为主要目标, 并积极拓展其它海外市场。面对台湾下游橡胶加工业纷纷来大陆办厂的压力, 台湾合成橡胶公司到大陆谋求发展顺理成章。

中华化学工业有限公司 10 万 t SBR 项目经过两年多的谈判, 于 1996 年 3 月获外经贸委正式批准, 7 月公司筹备成立, 12 月破土动工, 完成了“五通一平”。1997 年 2 月开始打桩, 4 月土建工程全面展开。1998 年 5 月工程全部竣工, 6、7 月份进入调试和试生产阶段, 8 月份可望正式投产。

该工程主要设备和关键仪表均在欧、美、日和台湾等地采购, 力求先进可靠, 部分设

备, 如水泵、消防设施和压力容器管道等在大陆采购, 以降低总投资成本。

SBR 的生产采用台湾合成橡胶公司的技术(原从美国固特里奇公司引进)。工艺控制采用台湾合成橡胶公司自创的 DCS 分散控制体系, 该方法控制简单可靠, 而且可提高产品质量。

中华化学工业有限公司生产的 SBR 有 1500, 1502, 1712 和 1778 等品种, 主要用于轮胎、鞋和输送带等。该项目投产后, 国内 SBR 产量可满足需求且尚有余额。为了不与国内原有合成橡胶厂争夺市场, 该公司承诺其 30% 的产品将包销海外。

(本刊编辑部 涂学忠供稿)

德固萨工业炭黑生产能力

工厂所在地	国家	生产能力/kt	德固萨股份/%
Kalscheuren	德国	150 *	100
多特蒙德	德国	100 *	54
波尔多	法国	85	100
Botlek	荷兰	75	100
马尔默	瑞典	40	100
拉文纳	意大利	70	100
锡尼希	葡萄牙	35	100
德克萨斯州			
阿兰萨斯帕斯	美国	60	100
俄亥俄州 Belpre	美国	65	100
路易斯安那州			
Lvanhoe	美国	100	100
伊丽莎白港	南非	65	50
青岛	中国	50	40
总计	12 个	895	—

注: * 包括瓦斯炭黑和炉黑。

李宝琳摘译自德国“KGK”, 51[1], 60(1998)