

## 硫化和未硫化硅橡胶的熔融和结晶行为

目的	用硅橡胶为实例来测定硫化对结晶和熔融行为的影响。		
样品	硫化和未硫化的硅橡胶		
条件	测试仪器:	DSC	
	坩埚:	40 $\mu\text{L}$ 铝坩埚, 盖钻孔	
	样品制备:	从原始材料切下约 20mg 的立方体。	
DSC 测试:	样品放入 25°C 的测试池, 以最大速率降温至起始温度。然后以 10K/min 从 -140°C 升温至 100°C(第 1 次)。之后以 5K/min 降温至 -140°C, 重复第 1 次升温程序(第 2 次)。测试池用氮气吹扫。		
气氛:	氮气, 50ml/min		

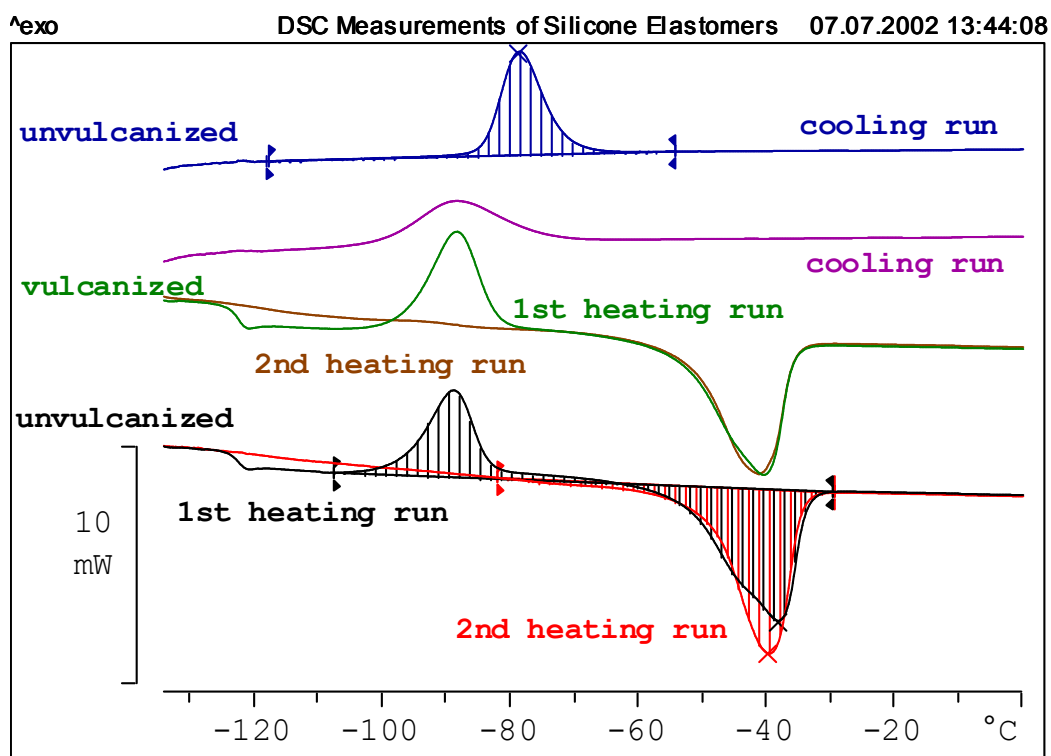


图 4.35 Fig. 4.35

图 4.35 所示的未硫化材料第 1 次升温表明, 玻璃化转变温度在约 -120°C, 跟随着约 -90°C 的冷结晶。然后, 微晶在 -60°C 至 -30°C 的范围熔融。

降温时, 样品结晶, 结晶峰的最大值在约 -80°C。

第 2 次升温仅能观察到很宽很平的玻璃化转变。没有出现冷结晶，样品在约  $-80^{\circ}\text{C}$  以上开始熔融。

硫化样品的行为与未硫化材料的相似。最明显的不同是，在降温时结晶峰较宽，并移到较低温度。在第 2 次升温时，在冷结晶区域可观察到一个很小的放热峰。

计算 第 1 次升温时，在玻璃化转变后出现冷结晶，之后立即开始熔融。如果分开计算峰，常常难以选择正确的峰界限。这可能导致曲解和计算重复性差。为了改善计算重复性，积分基线应该画两个峰(如未硫化样品的图所示)。结果得到表征样品测试前具有的熔融焓的值，所以它是测试前样品的结晶度的量度。要对冷结晶分开测定结晶焓或熔融焓，可用同一基线来确定部分面积。结晶峰的上界限是 DSC 曲线与基线的交点，另外，这个温度也是熔融峰的下界限。降温和第 2 次升温只出现一个峰。此时，计算要简单得多。为了清晰起见，图中只表示了未硫化样品的计算。

计算结果汇总于下表，其中  $\Delta h$  是峰面积(熔融或结晶焓)， $T$  是峰的最大值温度。 $\Delta h$  的负号表示放热过程。

		结晶		熔融		总面积
		Crystallization		Melting (fusion)		Total peak
		$\Delta h$ , J/g $\Delta h$ in J/g	$T$ , $^{\circ}\text{C}$ $T$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta h$ , J/g $\Delta h$ in J/g	$T$ , $^{\circ}\text{C}$ $T$ in $^{\circ}\text{C}$	$\Delta h$ , J/g $\Delta h$ in J/g
未硫化样品 un- vulcanized	第 1 次升温 1 <sup>st</sup> heating run	-10.68	-89.0	19.44	-38.3	9.17
	降温 cooling run	-20.95	-78.6	-	-	-20.95
	第 2 次升温 2 <sup>nd</sup> heating run	-	-	21.37	-39.9	21.37
硫化样品 Vulcanized	第 1 次升温 1 <sup>st</sup> heating run	-12.61	-88.3	18.40	-40.8	5.76
	降温 cooling run	-18.87	-88.4	-	-	-18.87
	第 2 次升温 2 <sup>nd</sup> heating run	-0.21	-93.9	19.06	-41.3	18.85

解释 第 1 次升温时，硫化和未硫化样品的总面积分别约为  $9\text{J/g}$  和  $6\text{J/g}$ 。这意味着在升温时，与之前在冷结晶中结晶的物质相比，可熔融物质更多。因此，样品在第 1 次测试前是半结晶的。在从室温至起始温度  $-140^{\circ}\text{C}$  的降温过程中，样品部分结晶。交联样品达到的结晶度较低，这表明交联阻碍结晶。

由降温曲线可清楚地观察到这个效应。未交联材料结晶较早且温度范围较窄。除

此外，与硫化样品相比，未硫化样品降温后结晶焓大，因而也就是结晶度大。

第 2 次升温时-93.9°C 处的小放热峰也表明，对于硫化的样品，以 5K/min 的降温速率没有达到最大结晶度。

从降温 and 第 2 次升温得到的结晶和熔融焓吻合良好。

从测试结果可得出下面结论，硫化和未硫化硅橡胶结晶行为是不同的：

实验结果

Experimental result

第 1 次升温出现冷结晶。

In the first heating run cold crystallization occurs.

第 1 次升温的总面积大于零。

Total peak area of the first heating runs is larger than zero.

第 1 次升温时，未硫化样品的总面积较大。在降温时，硫化样品的结晶峰移到较低温度。

In the first heating run, the total peak area of the unvulcanized sample is larger. In the cooling run, the crystallization peak of the vulcanized sample is shifted to lower temperatures.

未交联材料升温时熔融峰的峰温总是高于硫化样品的峰温。

The peak temperatures of the melting peaks of the heating runs of the unvulcanized material are always higher than with the vulcanized sample.

结论 虽然硅橡胶中的所有微晶在其通常使用的温度已经熔融，但是结晶和熔融行为的分析能得到关于材料性质的信息。

不同测试曲线的直接比较也可用于质量控制目的。

结晶过程受硫化的影响。

结论

Conclusion

对于第 1 次升温前相当快的降温速率，样品不能完全结晶

With the relatively rapid cooling rate before the first heating run, the samples were not able to crystallize completely.

测试开始前，样品是半结晶的。未硫化样品的结晶度较大。

Before the beginning of the measurements, the samples were semicrystalline. The degree of crystallinity of the unvulcanized sample was greater.

交联降低结晶速率。

Cross-linking lowers the rate of crystallization.

交联阻碍微晶生长，形成平均较小的微晶。

Cross-linking hinders crystallite growth. On average smaller crystallites are formed.