NR硫化返原动力学研究

龚 蓬 张祥福 张隐西 (上海交通大学高分子材料研究所 200240)

摘要 依据 NR硫化返原机理,提出了硫化返原动力学模型 用该模型对硫化曲线进行计算机模 拟,可求出各反应速率常数,并能得到多硫键、双硫键和单硫键以及断裂交联键的浓度与硫化时间的函 数关系 计算机模拟结果表明,由该模型得到的不同硫化温度下的模拟硫化曲线与实际硫化曲线相吻 合,求出的各反应速率常数与硫化温度的关系符合 Arthenius方程。分解反应的活化能大于脱硫反应的 活化能可以解释硫化温度越高,硫化返原程度越大。

关键词 NR,硫化返原,硫化动力学,计算机模拟

硫化返原是指橡胶在硫化过程中.随着 硫化时间的延长,硫化胶的力学性能达到最 大值后逐渐下降的现象,在硫化曲线上则表 现为转矩达到最大值后降低。这种现象随硫 化温度的提高而加剧 普通硫黄硫化体系硫 化的 NR IR和 IIR常出现硫化返原现象。对 干轮胎或橡胶减震器等厚制品.硫化返原会 导致制品内部和表面性能不均一,因而限制 了硫化温度的提高。硫化返原现象始终困扰 着橡胶工业,人们一直在寻求解决硫化返原 的方法并已取得了一定的进展[1].但对其动 力学研究却报道较少,并且还不完善。橡胶硫 化仪所得到的硫化曲线可以表征橡胶硫化过 程中交联键生成的动力学过程。 NB典型的 硫化曲线如图 1所示

伴随着大量硫化促进剂的开发,人们曾 详细研究了硫化阶段的动力学过程^[2]。一般 将硫化阶段按一级动力学过程处理,其结果 与II 区符合得较好,但这种模型却不能解释 硫化延迟阶段的动力学过程以及硫化返原过 程。后来,Coran^[3]提出了著名的硫化延迟动 力学模型,它能很好地模拟硫化延迟过程,对 硫化延迟动力学研究的结果导致一系列防焦



图 1 NR典型的硫化曲线

Ⅰ - 硫化延迟期;Ⅱ - 硫化期;Ⅲ- 硫化返原期 剂的开发。但该模型仅限于 [区 .仍不能解释 Ⅲ区的硫化返原动力学过程。关于硫化返原 动力学研究, Russell等^[4]提出将整个硫化反 应划分为 4个不同的动力学区域 这就是化 学诱导期 基本上为一级的交联反应、仅在长 时间硫化时所看到的一个比较慢的交联反应 (如果存在的话)以及网络降解反应。运用图 形处理法对硫化曲线进行拟合可以得到各动 力学参数 采用该模型可以比较容易地研究 不同硫化体系和加工条件对硫化反应的影 响^[5],但它只考虑了总交联密度的变化,没有 涉及交联键缩短的情况,并且该模型没有描 述具体反应的动力学过程。 李咏今^[6]也曾对 有返原现象的硫化曲线进行过数学模型拟 合,他将最大转矩点之后的硫化曲线采用线

作者简介 龚蓬,男,26岁。在读博士研究生。已在 《橡胶工业》、《合成橡胶工业》、《上海交通大学学报》等杂志 发表论文 5篇。

性拟合,显然这只适宜于最高转矩点之后很 短的时间范围,如果硫化时间延长,就偏离线 性关系。Eckelmann^{[7}和 Davies^[8]曾提出简单 的返原动力学模型,但未能对实际的硫化曲 线进行分析验证 Loo^{[9}和 Morrison等^[10]对 NR硫化时交联和返原过程中的化学反应作 了详细的研究。根据前人对硫化反应机理的 研究,本文提出交联与返原过程的动力学模 型,并运用该模型对实际硫化曲线进行计算 机模拟,以期完善硫化返原动力学理论。

1 模型的建立

1.1 Coran的硫化延迟动力学模型

1964年, Campbell等^[11]在研究 NR硫 黄硫化机理时发现,只有当大部分促进剂及 其与硫黄的中间反应产物全部生成多硫侧挂 基团之后才开始形成交联键 由此, Coran^[3] 提出了一个反应模型来说明硫化延迟过程, 这可以用以下两式表示:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} B^* \xrightarrow{k_3} TV_u$$

- 式中 A— 促进剂、硫黄和 Zn³等的反应 产物、它是实际的硫化剂:
 - B— 交联键的先驱产物,即聚合物 多硫侧挂基团;
 - B[·] B的活化形式,可能是游离基;

Vu---交联键;

T,U——调节化学计算的系数;

k1,k2,k3和 k4——反应速率常数。

这一反应模型的特点就是有以速率常数 k4的第二式所代表的反应,因为它能通过消 耗交联键的先驱产物 B而使硫化不能进行。 因此,如果 k4 /k3 很大,并且 k4 和 k3 都比 k2 大得多,则硫化反应的特征就是有很长的延 迟时间,当 A全部反应生成多硫侧基之后, 交联反应才开始并且很快进行。

根据 Coran的动力学模型,硫化延迟阶

段的动力学方程为

$$V u = - (Tk_3 / k_4) \ln [(k_2 e^{k_1 t} - k_1 e^{k_2 t}) / (k_2 - k_1)]$$

该方程式能很好地说明硫化延迟过程, 因此本文对硫化延迟过程仍采用该模型进行 模拟

1.2 交联及返原动力学模型的建立

总结前人关于硫化返原过程的研 究^[10,12],可以认为 NR硫黄硫化过程中最主 要的反应有: 在硫化延迟阶段,橡胶分子 (RH)与硫黄(Sa),促进剂、活性剂反应,生成 多硫侧基(RS-X,R表示橡胶,X表示促进剂 片段, S, 表示多硫键, ≥ 3) 当硫化剂全部 转化为多硫侧基之后,多硫侧基再与橡胶反 应,生成多硫键(RS-R, ≥ 3)多硫键由于键 能较低,在硫化条件下,一方面它们将失去部 分硫原子,生成键能较高、热稳定的双硫键 (RSSR)或单硫键(RSR);另一方面,多硫键 断裂,成为改性的主链(modified main chain,缩写为 MMC),后一反应使交联密度 降低 硫化返原导致硫化胶性能下降,其本质 原因是由于总的交联密度降低以及总的交联 键中多硫键含量减少而双硫键和单硫键含量 升高 总的交联密度应是多硫 双硫和单硫键 之和 当然硫化反应还涉及到其它反应 但它 们对交联密度影响相对较小或者与以上各反 应相比只是次要的 根据上述硫化返原机理 分析,可写出以下反应式:

RS, X+ RH
$$\xrightarrow{k_1} a$$
 RS, R
RS, R-
 $\begin{vmatrix} \frac{k_2}{\text{BRG}} & \text{RSR} & \text{RSSR} \\ \frac{k_3}{\text{Symmetry}} & \text{MMC} \end{vmatrix}$

*k*1,*k*2和 *k*3分别为各反应的速率常数,T 为化学当量系数,它与具体的硫化体系有关 RH交联活性点的浓度在反应中大量过剩, 可按常数处理。根据前人的研究结果^[2,4,5], 可将各反应都假设为一级反应。动力学方程 式分别如下:

 $- \frac{\mathrm{d}[\mathrm{RS},\mathrm{X}]}{\mathrm{d}t} = k_1 [\mathrm{RS},\mathrm{X}]$

 $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{RS},\mathrm{R}]}{\mathrm{d}t} = ak_1[\mathrm{RS},\mathrm{X}] - k_2[\mathrm{RS},\mathrm{R}] - k_2[\mathrm{RS},\mathrm{R}]$

 k_3 [RS, R]

 $\frac{d[RSR+RSSR]}{dt} = k_2 [RS R]$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}\,\mathrm{M}\,\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k^3 [\mathrm{R}\,\mathrm{S}\,\mathrm{R}]$$

设可以转化为多硫交联键的多硫侧基的 初始浓度为 [RS·X]。,解以上方程,得:

$$\operatorname{RS}_{Y}X] = C e^{-k_{f}t} \quad (C = [\operatorname{RS}_{Y}X]_{0})$$
(1)

$$[\text{RS R}] = \frac{ak_1C}{k_2 + k_3 - k_1} \left[e^{-k_1t} - e^{-(k_2 + k_3)t} \right]$$
(2)

$$[\text{RSR+} \text{RSSR}] = \frac{ak_2C}{k_2 + k_3} \left[1 - \frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-(k_2 + k_3)t} \right]$$
(3)

$$[M M C] = -\frac{ak_3C}{k_2 + k_3} \left[1 - \frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-(k_2 + k_3)t} \right]$$
(4)

其中 [MMC]取负值,表示主链改性使交 联密度减小 在硫化阶段的任一时刻,总的交 联密度为

$$[Vu] = [RS_{k}R] + [RSR + RSSR]$$
$$= \frac{ak_{2}C}{k_{2} + k_{3}} + \frac{a(k_{1} - k_{2})C}{k_{2} + k_{3} - k_{1}}e^{-k_{1}t} - \frac{ak_{1}k_{3}C \cdot e^{-(k_{2} + k_{3})t}}{(k_{2} + k_{3})(k_{2} + k_{3} - k_{1})}$$
(5)

当 ≁ ~ ∞ 时,最终总的交联密度为

 $[V u]_{\circ} = ak_2C/(k_2 + k_3)$ (6)

以 [Vu]对 *t* 微分,当 d [Vu] /d*t*= 0时, 可求出对应于最大交联密度的硫化时间:

 $t_{\max} = \{ \ln [(k_1 - k_2) / k_3] \} / (k_1 - k_2 - k_3)$ (7)

如果没有硫化返原发生,可形成的最大 交联密度应为 aC,而 $t \rightarrow \infty$ 时减小的交联密 度 [MMC]₂为 $\frac{ak_3C}{k^{2+} k^3}$ 定义最大硫化返原程 度 R₂ (%)为 [MMC]₂ 与 aC之比,则 R₂ (%) = $k_3 / (k_{2+} k_3)$ × 100

按式 (5)~ (7)的条件对具有硫化返原现 象的硫化曲线进行计算机模拟,就有可能求 出各反应的速率常数,并可以根据这些常数 按式 (1)~ (5)求出各物质浓度与硫化时间的 函数关系式。 2 实验

2.1 胶料制备

胶料配方: N R(SCR-5) 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;硫黄 2.5;促进剂 CZ 0.8; 防老剂 RD 2;高耐磨炭黑 50

所用材料均为工业品,未经特殊处理,胶 料按一般程序制备。

2.2 仪器及硫化曲线数据的处理

采用上海利浦试验仪器厂生产的 LHY-II 型硫化仪测定硫化曲线,转子摆动弧度 1[°],转子摆动频率 1.66Hz

硫 化 温 度 分 别 为 150, 160, 170 和 180° ,硫化时间相应为 60, 60, 30和 30_{\min} , 每 0. 1_{\min} 记录一个转矩值用于数据处理 业已证明^[13],在较大交联密度范围内,硫化 仪所测得的转矩变化值与硫化胶的交联密度 呈线性关系,可以用转矩变化值来表示硫化 胶的交联密度 由于最小转矩值 (M_{\perp})表示未 硫化胶料本身的粘度,并非交联密度的贡献, 因此在数据处理前先将各绝对转矩值分别减 去 M_{\perp} ,用所得的转矩变化值来表示交联密 度,并将 M_{\perp} 对应的时间记为硫化开始时间, 即 t= 0时, $M_{0}=$ 0

3 结果与讨论

按 ISO 3417- 1977,从 ML上升 0.2N°

m 所用的时间为硫化延迟时间 t_{s2} 先根据 Coran的硫化延迟动力学模型处理硫化延迟 阶段的硫化曲线 (硫化时间从 $0 \sim t_{s2}$),以 150 ~ 180° 的硫化曲线为例,结果如图 2所示。 从图 2可以看出, Coran的动力学模型与实 际符合得相当好。



图 2 硫化延迟动力学分析 ■为实验数据点:曲线为理论曲线

从 ta到 to 的转矩值按本文提出的交联 及返原动力学模型进行处理,并将始点坐标 (ta,0.2)变换为(0,0)以转矩变化值来表示 交联密度,在一定硫化温度下,转矩变化值只 与交联密度相对应,而与交联键类型无关。根 据方程式(5)~(7)采用迭代法进行计算机模 拟,各硫化温度下的硫化曲线与相应的模拟 结果如图 3所示 结果表明模拟结果与实验 结果符合得很好。

根据模拟结果可求出各反应速率常数 k1,k2,k3及aC,再将结果分别代入方程式



图 3 不同温度下硫化曲线的计算机模拟 —为实验曲线;一为模拟结果

(1)~(5),即可求出在硫化过程中各反应产

物浓度变化的函数关系,其中可转化为多硫 键的多硫侧基的浓度以 *a* [RS-X]。表示 对 150,160,170和 180^C的硫化曲线的模拟结 果分别见图 4~7,其中曲线 1,2,3,4,5,6分 别表示多硫侧基 多硫键、双硫键和单硫键 因主链改性而导致减少的交联键、根据动力



图 4 150℃硫化曲线的动力学分析



图 5 160℃硫化曲线的动力学分析



图 6 17⁰C硫化曲线的动力学分析



图 7 180^C硫化曲线的动力学分析

学模型所算出的交联键、实际的硫化曲线 各 硫化温度下得到的动力学参数如附表所示。

附表 动力学参数与硫化温度的关系

硫化温	a [DS V]	k1 /	k2 /	k3 /	D 17/.
度 /C	$u [m_y \Lambda]_0$	min ^{- 1}	min ^{- 1}	min ^{- 1}	160 770
150	4. 22	0. 3315	0.01398	0.01948	58. 22
160	3. 75	0. 5273	0.02530	0.03940	60. 90
170	3.46	0. 7479	0.04055	0.07177	63. 90
180	3. 36	1. 2026	0.07340	0.14210	65.94

将各反应速率常数与绝对温度的倒数作 图,如图 8所示。结果表明各反应的速率常数 与温度的关系符合 Arthenius方程,由此可 根据直线斜率求出各反应的活化能 E_1, E_2, E_3 计算结果表明 $E_1 < E_2 < E_3$ 这些数据以 及相对大小与文献^{$[5,7,9]}相符。就 <math>E_2$ 和 E_3 而 言,由于 E_3 大于 E_2 ,因此硫化温度升高,各</sup>





反应速率常数都会提高,但 ka 增大的幅度比 k2 增大的幅度大,由此可以解释硫化温度越高,硫化返原的程度越大(在硫化曲线上则表现为最大转矩之后,曲线下降得越快,最终的转矩值越小)的原因

4 结论

(1)根据前人对 NR硫化机理的研究,提 出橡胶硫化返原动力学模型,并据此推出了 总的交联密度动力学方程:

$$[\operatorname{Vu}] = \frac{ak_2C}{k_2 + k_3} + \frac{a(k_1 - k_2)C}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1t} - \frac{ak_1k_3C \cdot e^{-(k_2 + k_3)t}}{(k_2 + k_3)(k_2 + k_3 - k_1)}$$

(2)根据该动力学模型得到的不同硫化 温度下的模拟硫化曲线与实际硫化曲线相吻 合;

(3)通过计算机模拟可求出多硫键生成。
多硫键脱硫短化以及分解这 3个反应的速率
常数;

(4)各反应的速率常数与温度的关系符 合 Arrhenius方程,而多硫键分解反应的活 化能大于脱硫反应的活化能,由此可说明硫 化温度越高,硫化返原程度越大。

参考文献

- Kempermann T and Eholzer U. Physikalische und chemische Aspekte der reversion. Kautsch. Gummi Kunstst., 1981; 34(9): 722~734
- 2 Scheele W. Kinetic studies of the vulcanization of natural and synthetic Rubb. Chem. Technol., 1961; 34(5): 1306~ 1401
- 3 Coran A Y. Vulcanization part VI A model and treatment for scorch delay kinetics. Rubb. Chem. Technol., 1964; 37(3): 689- 697
- 4 Russel R et al. Kinetics of thiazole-accelerated sulfur vulcanization of natural rubber. Rubb. Chem. Technol., 1963; 36(4): 835~ 843
- 5 Redding R B and Smith D A. Overall kinetics of natural rubber vulcanisation at high temperatures. part I Review of investigation techniques, methods and previous results of kinetic analysis. J. of the IRI, 1970, 10 198~

201

200

- 6 李咏今.橡胶硫化曲线变化的数学模型拟合I.有返原现象的硫化曲线.合成橡胶工业,1995;18(1):29~31
- 7 Eckelmann W et al. The kinetics of vulcanization with reversion. Kautsch. Gummi Kunstst., 1967; 20(6): 347
 ~ 348
- 8 Davies K M. The practical consequencies of vulcanizate structure changes at high cure temperatures. In Rubbercon' 77, International Rubber Conference, Brighton, London Plast Rubber Inst, 1977. 23-I~ 23-J
- 9 Loo C T. High temperature vulcanization of elastomers
 2. Network structures in conventional sulphenamidesulphur natural rubber vulcanizates. Polymer, 1974; 15 357~ 365
- 10 Morrison N J and Porter M. Temperature effects on

the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization. Rubb. Chem. Technol. , 1984; 57(1): 63 $\sim~85$

- 11 Campbell R H and Wise R W. Vulcanization. part II . Fate of curing system during the sulfur vulcanization of N R accelerated by M BT derivatives and activated by zinc stearate. Rubb. Chem. Technol., 1964; 37(3): 650~667
- 12 Bateman L. The chemistry and physics of rubber-like substances. London Maclaren, 1963 449- 561
- Redding R B and Smith D A. Rapid measurement of the chemical contribution to network chain density for natural rubber. J. Polymer Sci., part C, 1970, 30 491
 ~ 502

收稿日期 1996-09-27

Study on Kinetics during NR Reversion

Gong Peng, Zhang Xiangfu and Zhang Yinxi (Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract A model of the kinetics during NR reversion was proposed based on its reversion mechanism. The rate constants of different reactions were obtained by the computer-simulation of vulcanization curves using the said model and thus the functional relationship between the poly¬, di¬or mono¬sulfidic and broken crosslinks and the vulcanization time was derived. The simulated results showed that the simulated curves agreed well with the practical ones; and the relationship between the resultant rate constants and the vulcanization temperatures were in accordance with the Arrhenius equation. The activation energy of decomposition was higher than that of devulcanization, through which the fact that the higher the vulcanization temperature, the heavier the reversion, was explained.

Keywords NR, reversion, vulcanization kinetics, computer-simulation

岳化 SBS成套技术实现国产化

1996年底,湖南巴陵石化公司岳阳石化 总厂橡胶厂年产1万tSBS成套工业生产技 术开发项目,获得国家科技进步成果一等奖。

被世界科技界称为第三代橡胶的 SBS, 其生产技术一直为英,美等发达国家垄断,我 国从 70年代开始 SBS的研究开发,国内首 套万吨级 SBS生产装置于 1990年在岳化橡 胶厂建成投产。近年来,该厂对装置进行系统 地改造和优化,实行技术、质量攻关,主要经 济指标、生产效益、产品质量和整体技术达到 国际先进水平。

该项目是我国大型石化装置国产化的重 大成果之一,不仅改变了我国 SBS完全依赖 进口的局面,而且实现了成套石化技术出口 零的突破 SBS工业化生产推动了其在轻工. 建林 交通等领域的应用,并为锂系聚合物系 列产品工业化生产奠定了基础。 1996年 10 月份,岳化橡胶厂投资近亿元的年产 3万 t SBS扩改装置竣工投产,使之成为目前我国 生产规模最大,品种较多的 SBS生产基地

(摘自《中国化工报》, 1997, 1, 21)