

NR硫化返原过程的动力学研究

黄琛, 范汝良, 张勇, 张隐西

(上海交通大学 高分子材料研究所, 上海 200240)

摘要: 采用依据NR硫黄硫化返原机理建立起来的硫化返原动力学模型, 对普通硫黄硫化体系和半有效硫化体系的NR在不同温度下的硫化曲线进行了计算机非线性拟合, 从而求出了各步反应的速率常数, 并进一步得到多硫键、双硫键和单硫键密度之和及交联密度随硫化时间变化的函数关系。结果表明: 不同温度下两种体系采用该模型得到的模拟曲线与实际数据相吻合, 求出的同一体系速率常数与硫化温度的关系符合Arrhenius方程。两种体系多硫键的裂解活化能都大于脱硫活化能, 可解释随温度升高硫化返原程度增大的原因。

关键词: NR; 硫化返原; 硫化动力学; 非线性拟合

中图分类号: TQ330.1⁺3; TQ332 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)04-0195-06

NR具有良好的力学、加工和耐疲劳性能, 但在硫黄硫化过程中出现不同程度的硫化返原现象。硫化返原是指在高温或低温长时间硫化条件下, 硫化胶的物理性能逐渐降低的过程, 宏观表现为拉伸强度、300%定伸应力及动态疲劳性能的下降。从硫化曲线上可观察到, 在达到最大转矩后, 随硫化时间的延长, 转矩逐渐下降, 这种现象随温度的升高而加剧^[1,2]。硫化返原现象始终困扰着橡胶业, 人们一直在研究解决办法, 如开发了有效及半有效硫化体系以及一些抗硫化返原助剂等。但在实际生产中, 仍然面临受硫化温度的限制而难以提高生产效率, 以及厚制品内外部性能不均一, 产品寿命和可靠性降低的问题。

NR典型的硫化曲线可分为: 延迟期、硫化期及返原期。50~60年代, 随着一系列硫化促进剂的开发, 人们详细地研究了硫化阶段的动力学过程^[3], 将硫化阶段按一级动力学处理, 其结果能很好地解释硫化期, 但对延迟期及返原期都不适合。后来, Coran^[4]提出了著名的硫化延迟动力学模型, 它能很好地解释硫化延迟过程, 并对实际硫化曲线进行了拟合, 但仍有缺陷。李咏今^[5]对有返原现象的硫化曲线进行

了模拟, 他仅将最大转矩点之后的硫化曲线进行线性拟合, 显然随着硫化时间的延长, 硫化曲线就不符合线性关系了。Jurkowska^[6]也对硫化返原过程中的结构变化作了计算机模拟, 但他采用的模型缺少理论依据。Eckelmann^[7]曾提出了简单的返原动力学模型, 但未对实际硫化曲线分析论证。龚蓬^[8]根据前人的研究提出了NR硫化返原的动力学模型, 并对实际硫化曲线进行了拟合, 取得了比较满意的结果。Morrison等^[9]对NR硫化时交联和返原中的化学反应作了详细研究。据此, 本工作采用了龚蓬的硫化及返原过程的动力学模型, 并用该模型对实际硫化曲线进行了模拟。

1 实验

1.1 原材料

NR, 牌号SCR-5, 海南农垦橡胶厂产品; 防老剂4020, 日本进口产品; 其它为橡胶工业常用助剂。

1.2 试验设备

QLB-D型平板硫化机, 湖州橡胶机械厂产品; ODR-2000型硫化仪, 孟山都公司产品; SK-160A型开放式炼胶机, 上海橡胶机械厂产品; Instron拉力机。

1.3 试验配方

普通硫黄硫化体系(CV): NR 100; 炭黑

作者简介: 黄琛(1974-), 男, 湖北钟祥人, 现在上海交通大学化学化工学院高分子材料研究所攻读硕士学位。

N330 50; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 防老剂 4020 2.0; 硫黄 2.5; 促进剂 CBS 0.8。

半有效硫化体系 (SEV): NR 100; 炭黑 N330 50; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 2.0; 防老剂 4020 2.0; 硫黄 1.2; 促进剂 CBS 1.2。

1.4 混炼工艺

混炼参照 ASTM D 3182-87 标准在 450 × 400 双辊开炼机上进行, 初始温度 60 °C 左右, 加料顺序如下: NR → 一半炭黑 N330 → 氧化锌、硬脂酸、防老剂 4020、促进剂 CBS → 另一半炭黑 N330 $\xrightarrow{\text{左右 } 3/4 \text{ 割刀各 } 3 \text{ 次}}$ 硫黄 $\xrightarrow{\text{左右 } 3/4 \text{ 割刀各 } 4 \text{ 次}}$ 薄片备用 (辊距 2 mm)。
薄通 5 次

1.5 硫化曲线的测定及数据处理

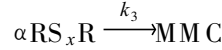
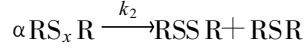
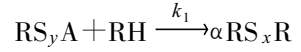
在 ODR-2000 型硫化仪上 (转子摆动弧度 0.5 度) 测定两种体系的硫化曲线, CV 体系的硫化条件为: 140 °C × 60 min, 150 °C × 60 min, 160 °C × 45 min, 170 °C × 30 min, 180 °C × 15 min; SEV 体系的硫化条件为: 150 °C × 60 min, 160 °C × 45 min, 170 °C × 30 min, 180 °C × 15 min。在所得的硫化曲线上取点, 研究表明, 在较大交联密度范围内, 硫化仪所测得的转矩变化值与硫化胶的交联密度成正比, 可以用转矩的变化值来表示硫化胶的交联密度。

2 结果与讨论

2.1 硫化返原动力学模型

一般认为 NR 硫黄硫化过程中的交联过程如下^[10]: 在硫化延迟期, 硫黄 (S₈) 首先与促进剂结合成硫黄-促进剂中间体, 再与活性剂 (氧化锌) 反应生成硫化活性基团, 然后与橡胶分子反应生成多硫侧挂基团 (RS_yA, R 代表橡胶分子链、A 代表硫化促进剂片段), 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_xR, x ≥ 3), 此时进入硫化期。多硫键由于键能较低, 在高温下, 一方面它们将失去部分硫原子, 生成键能较高的双硫键 (RSSR) 或单硫键 (RSR); 另一方面, 多硫键断裂, 成为改性主链 (MMC, modified main chain)。这一反应可使交联密度下降, 导致硫化胶性能下降。交联密度是指多硫键、双硫键

和单硫键密度之和。同时, 硫化过程中还有许多其它反应, 如多硫键间的交换和环硫键的生成等, 但它们对交联密度的影响可以忽略不计。根据以上机理, 龚蓬^[8] 提出如下反应模型:



式中 k_1 , k_2 和 k_3 分别为各反应的速率常数, α 为化学当量系数, 它与硫化体系有关。由于 RH 交联活性点的浓度很大, 在反应中几乎不变, α 可按常数处理。把各步反应都假设为一级反应, 则可得到如下的动力学方程:

$$-\frac{d[RS_yA]}{dt} = k_1[RS_yA] \quad (a)$$

$$\frac{d[RS_xR]}{dt} = \alpha k_1[RS_yA] - k_2[RS_xR] - k_3[RS_xR] \quad (b)$$

$$\frac{d[RSSR + RSR]}{dt} = k_2[RS_xR] \quad (c)$$

$$\frac{d[MMC]}{dt} = k_3[RS_xR] \quad (d)$$

设多硫侧基的初始浓度为 C ($C = [RS_xA]$), 初始条件为: $t = 0$ 时, $[RS_xR] = 0$, $[RSSR + RSR] = 0$, $[MMC] = 0$, 解以上方程得:

$$[RS_yA] = Ce^{-k_1t} \quad (1)$$

$$[RS_xR] = \frac{\alpha k_1 C}{k_2 + k_3 - k_1} [e^{-k_1t} - e^{-(k_2 + k_3)t}] \quad (2)$$

$$[RSSR + RSR] = \frac{\alpha k_2 C}{k_2 + k_3} \left[1 - \frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-(k_2 + k_3)t} \right] \quad (3)$$

$$[MMC] = \frac{\alpha k_3 C}{k_2 + k_3} \left[1 - \frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-(k_2 + k_3)t} \right] \quad (4)$$

在硫化及返原阶段的任一时期, 交联密度为:

$$[V_u]_t = \frac{\alpha k_2 C}{k_2 + k_3} + \frac{\alpha (k_1 - k_2) C}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1t} -$$

$$\frac{\alpha k_1 k_3 C}{(k_2 + k_3)(k_2 + k_3 - k_1)} e^{-(k_2 + k_3)t} \quad (5)$$

由方程 (5) 可见, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $[Vu]_{\infty} = \frac{\alpha k_2 C}{k_2 + k_3}$, 如果不存在硫化返原, 即 $k_3 = 0$ 时, 交

联密度为 αC , 因此可定义最大返原程度为:

$$Re = [Vu]_{\infty} / (\alpha C) = k_3 / (k_2 + k_3) \times 100\%$$

2.2 试验实例

按 ISO 3417—1977 标准, 转矩从 M_L 上升 0.2 N·m 所需的时间为硫化延迟时间 t_{s2} , 即把转矩从 $M_L \rightarrow (M_L + 0.2)$ 作为硫化延迟期, t_{s2} 以后为硫化期及返原期, 因此把 $(t_{s2}, M_L + 0.2)$ 作为坐标原点(0, 0), 本工作只对硫化及返原期作非线性拟合。在一定温度下, 假设交联键对转矩的贡献不因类型而有差别, 这样, 可用转矩变化值来表示交联密度。根据方程(5), 采用迭代法进行非线性拟合, 直接得到模拟曲线和各反应的速率常数 k_1, k_2, k_3 及 αC , 然后代

入方程(2)和(3), 就得到多硫键、双硫键和单硫键之和的变化曲线。两种体系在不同温度下的硫化曲线与模拟结果如图 1~9 所示。结果表明, 模拟曲线与实际曲线符合得很好, 这说明, 上述模型不仅适用于普通硫黄硫化体系, 而且适用于半有效硫黄硫化体系。

两种体系不同温度下的模拟结果中各速率常数如表 1 和 2 所示, 将各反应速率常数取自然对数, 再对绝对温标的倒数作图, 如图 10 和 11 所示。结果表明, 各反应的速率常数与温度的关系符合 Arrhenius 方程。因此, 可根据直线斜率求出各步反应的活化能 E_1, E_2 和 E_3 , 结果见表 3。由表 3 可以看出, 对两种硫化体系而言, $E_2 < E_3$, 因此随温度的升高, 各反应的速率常数都会提高, 但增幅大小顺序为 $k_3 > k_2$, 硫化返原的程度逐渐增大, 表现在硫化曲线上的最大返原率随温度的升高逐渐增大。如表 1

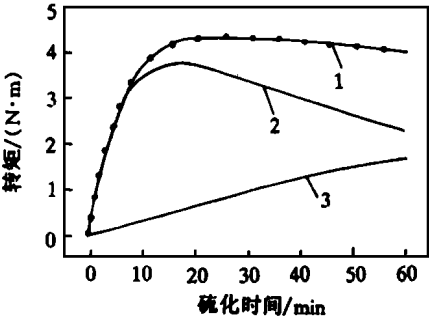


图 1 140 °C 下 CV 体系的模拟结果
•—实测数据点; 1—模拟曲线; 2—多硫键;
3—双硫键和单硫键之和

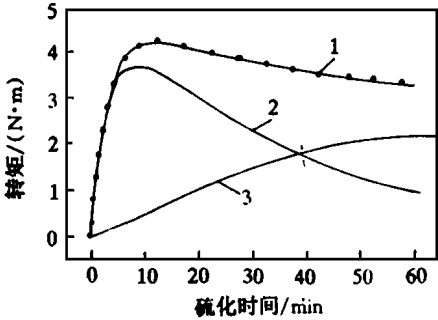


图 2 150 °C 下 CV 体系的模拟结果
注同图 1

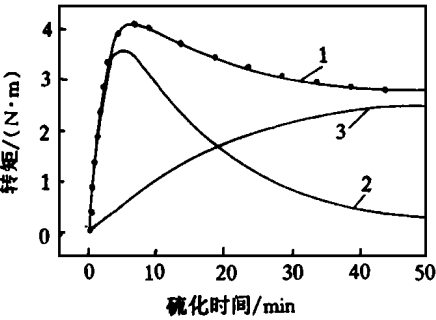


图 3 160 °C 下 CV 体系的模拟结果
注同图 1

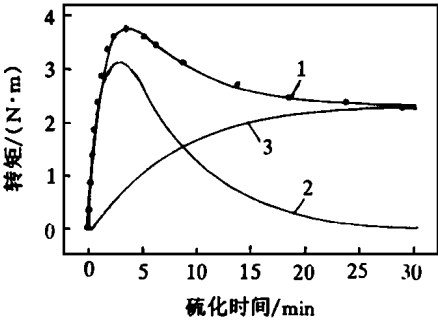


图 4 170 °C 下 CV 体系的模拟结果
注同图 1

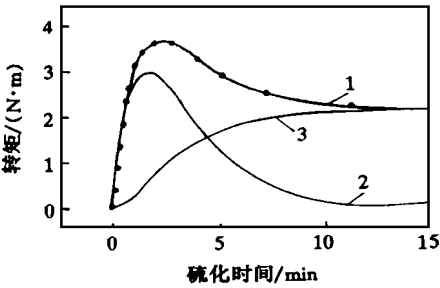


图5 180 °C下 CV 体系的模拟结果
注同图1

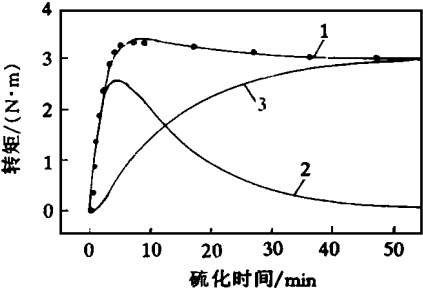


图6 150 °C下 SEV 体系的模拟结果
注同图1

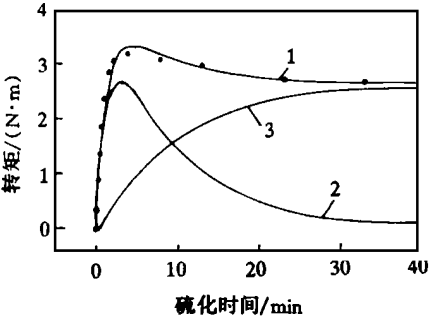


图7 160 °C下 SEV 体系的模拟结果
注同图1

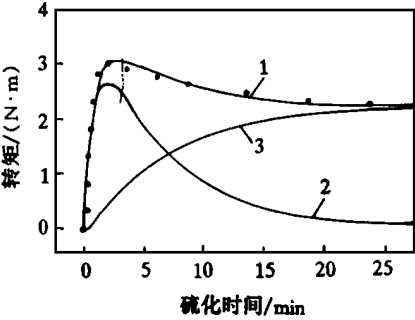


图8 170 °C下 SEV 体系的模拟结果
注同图1

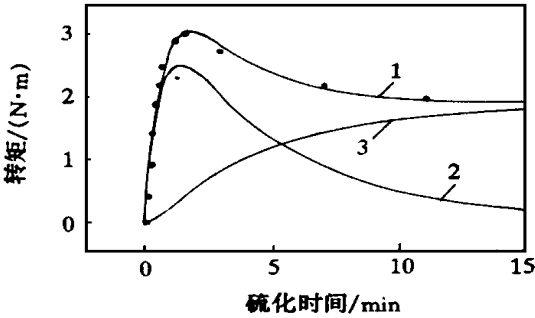


图9 180 °C下 SEV 体系的模拟结果
注同图1

和2所示, k_2/k_3 可代表多硫键脱硫和断裂两种竞争反应各占的优势, 当温度不高时, CV 体系多硫键的脱硫反应占优势 ($k_2/k_3 > 1$), 随温度的升高, 断裂反应逐渐取代脱硫反应而占上风; 同一温度下, SEV 体系 k_2/k_3 的值要比 CV 体系大得多, 这说明 SEV 体系比 CV 体系更容易生成单、双硫键, 这可能是其具有一定抗返原性的原因。SEV 体系脱硫反应的活化能比 CV 体系小得多, 这可能是由于 SEV 体系多硫键中硫原子的平均数目比 CV 体系少的缘故。

表1 CV体系的模拟常数

温度/°C	αC	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	k_3/min^{-1}	k_2/k_3	$R/\%$
140	4.638 12	0.166 19	0.009 94	0.003 42	2.9	25.60
150	4.733 9	0.298 89	0.016 84	0.010 51	1.6	38.43
160	4.829 64	0.510 64	0.034 57	0.028 66	1.2	45.33
170	4.964 49	0.718 38	0.074 96	0.086 87	0.9	53.68
180	4.581 33	1.095 04	0.100 19	0.110 75	0.9	58.86

3 结论

(1)根据 NR 普通硫黄硫化体系硫化机理,

建立了NR硫化返原动力学模型, 推导出各类交联键生成的动力学方程, 得到交联密度随时间变化的函数关系:

表 2 SEV 体系的模拟常数

温度/℃	αC	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	k_3/min^{-1}	k_2/k_3	$R\text{e}/\%$
150	3. 818 38	0. 440 78	0. 065 16	0. 018 887	3. 5	22. 47
160	3. 890 2	0. 691 17	0. 077 44	0. 040 28	1. 9	34. 22
170	3. 731 22	1. 104 41	0. 096 63	0. 068 42	1. 4	41. 45
180	3. 499 74	1. 520 81	0. 118 96	0. 105 18	1. 1	46. 93

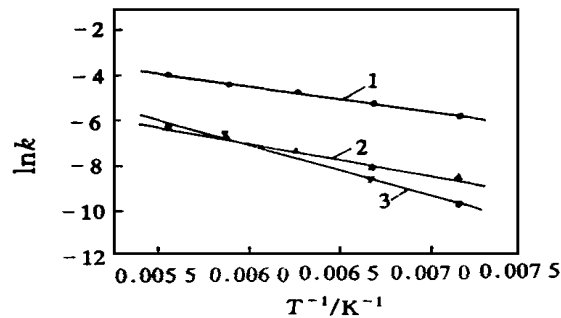


图 10 CV 体系各反应速率常数与温度的关系

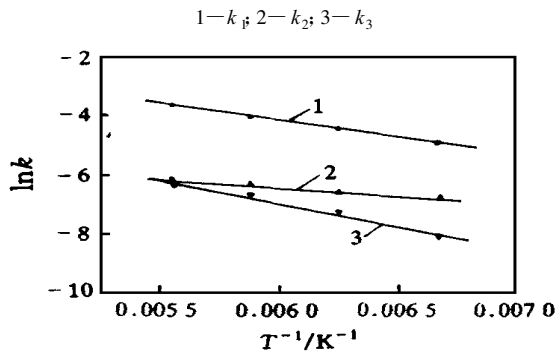


图 11 SEV 体系各反应速率常数与温度的关系
注同图 10

表 3 两种体系各步反应的活化能 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

项 目	E_1	E_2	E_3
CV 体系	96. 43	126. 4	188. 8
SEV 体系	92. 77	44. 69	126. 4

$$[V_u]_t = \frac{\alpha k_2 C}{k_2 + k_3} + \frac{\alpha (k_1 - k_2) C}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{\alpha k_1 k_3 C}{(k_2 + k_3)(k_2 + k_3 - k_1)} e^{-(k_2 + k_3)t}$$

(2)采用上述动力学方程,对 CV 和 SEV 两种体系不同温度下的硫化曲线进行了模拟,模拟结果与实际数据点符合得很好,说明该模型不仅适用于普通硫黄硫化体系,也适用于半有效硫化体系。

(3)从模拟结果中得到各步反应的速率常数,同一体系不同温度下速率常数符合 Arrhenius 方程,求出两种体系各步反应的活化能。两种硫化体系中多硫键断裂反应的活化能大于其脱硫反应的活化能,说明温度越高返原程度越大。另外,同一温度下,SEV 体系 k_2/k_3 的值要比 CV 体系大得多,说明 SEV 体系比 CV 体系更容易生成单、双硫键,这可能是其具有一定抗返原性的原因。

参考文献:

[1] Kok C M. The effects of compounding variables on the reversion process in the sulphur vulcanization of natural rubber [J]. Eur Polym. J., 23(8): 611-615.

[2] Chattaraj P P, Chandra A K. Effect of post vulcanization stabilizers on NR-based compounds[J]. Kautsch. Gummi Kunstst., 1991, 44(6): 555-558.

[3] Scheele W. Kinetic studies of the vulcanization of natural and synthetic [J]. Rubber Chem. and Technol., 1961, 34(5): 1 306-1 401.

[4] Coran A Y. Vulkanization. part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics[J]. Rubber Chem. and Technol., 1964, 37(3): 689-697.

[5] 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[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(1): 29-31.

[6] Jurkowska B, Jurkowski B. Computer simulation of changing the rubber network structure during vulcanization [J]. Kautsch. Gummi Kunstst., 1998, 51(7, 8): 534-539.

[7] Eckelmann W. The kinetics of vulcanization with reversion [J]. Kautsch. Gummi Kunstst., 1976, 20(6): 347, 348.

[8] 龚 蓬, 张祥福, 张隐西. NR 硫化返原动力学研究[J]. 合成橡胶工业, 1997, 44(4): 195-200.

[9] Morrison N J, Porter M. Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization[J]. Rubber Chem. and Technol., 1984, 57(1): 63-85.

[10] Nordsiek K H. Stable crosslinks by dithioalkane vulcanization—a route to heat-resistant diene elastomers [J]. Kautsch. Gummi Kunstst., 1994, 47(5): 319-327.

Kinetics of reversion process in NR vulcanization

HUANG Chen, FAN Ru-liang, ZHANG Yong, ZHANG Yin-xi

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract: The computer-aided nonlinear fitting for the curing curves of NR compounds in sulfur vulcanization and semi-efficient vulcanization at different temperatures was made by using the model for kinetics of vulcanization reversion based on the reversion mechanism of sulfur cured NR vulcanizate to obtain the velocity constants in various reaction steps, the sum of single sulfide bonds, double sulfide bonds and polysulfide bonds, and the crosslinking density as a function of the curing time. The results showed that the simulated curves of two curing systems at different temperatures were fitted to the measured data, and the obtained relationship between the velocity constant and the curing temperature of the same system was in accordance with the Arrhenius equation. The reversion increased as the temperature rose, which could be explained by the fact that the activating energies of the polysulfide bond cracking for both systems were greater than those of the devulcanization.

Keywords: NR; reversion; vulcanization kinetics; nonlinear fitting

沈阳长桥胶带有限公司 管状输送带通过鉴定

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

沈阳长桥胶带有限公司研制生产的管状输送带于 2000 年 1 月 14 日在沈阳通过了市科委组织的技术鉴定。

管状输送带是自 70 年代开始发展起来的一种新型环保型输送带。与传统输送带不同,管状输送带在输送物料时呈圆管状,形成在密闭状态下运行,因此输送过程中物料不洒落、不飞扬、不污染环境,特别适用于输送粉状或粒状的易飞扬物料。此种输送带可应用于煤矿、电厂、水泥厂、化肥厂、造纸厂以及矿山、码头等场所的散料输送。

沈阳长桥胶带有限公司历经 3 年研制成功了我国第一条自产的管状输送带。试生产的管状输送带经沈阳市产品质量监督检验所检验,并与日本普利司通公司的产品进行对比表明,该产品的技术指标达到或超过了国外产品。

该产品还在南新庄孜煤矿、陕西渭河化肥厂、湖北华新水泥厂、贵州凯里电厂等单位经过了 3 年多的实际运行。实用结果也证明,该产

品使用性能和寿命均已达到日本同类产品水平,可以替代进口产品。

鉴定专家组认为:这种管状输送带具有独特的结构、优点和效益,是一种科技含量较高、附加值较大的环境友好新产品;该产品的发展前景十分可观;它的研制成功填补了国内空白,达到了 20 世纪 90 年代国际同类产品的先进水平。

(沈阳工业学院 李子东供稿)

NR 价格迅速反弹

中图分类号: TQ331.2 文献标识码: D

英国《欧洲橡胶杂志》1999 年 181 卷 12 期 6 页报道:

东南亚经过潮湿的雨季后, NR 需求的稳步增长和供应紧缺导致 NR 价格自 9 月以来急剧反弹。国际天然橡胶组织市场价格指数(DMIP)11 月初已升至 130,而 9 月底的价格指数为 102,10 月份的平均价格指数为 111。随着冬季来临,供应将越来越吃紧,不久可能再上升 30%。

(涂学忠摘译)