

NR/BR 并用硫化胶热氧降解动力学研究

向建敏

(武汉化工学院 430074)

摘要 用热重分析法(TG)研究了天然橡胶/顺丁橡胶(NR/BR)并用硫化胶在室温至 500℃ 范围的热氧降解动力学。由 Coats-Redfern 法求得了两个降解阶段的反应级数和活化能,用 Doyle 法计算了并用胶不同降解程度的表观活化能和频率因子,获得了相应的反应速率常数-温度($k-T$)关系,并用 Fuoss 方程计算了 NR 和 BR 氧化的活化能。

关键词 热重分析法,天然橡胶,顺丁橡胶,并用胶,热氧降解

研究各种橡胶或并用胶的热氧降解动力学,阐述其降解反应机理,对于胶料配方的制定、防老剂的选取、制品的加工及产品贮存寿命的推算等具有十分重要的意义。本文用 TG 法研究 NR/BR 并用硫化胶的热氧降解过程,根据所获得的动力学参数,评价胶样的热氧稳定性,阐述该体系不同热氧降解程度的机理。

1 原理

聚合物的热氧降解动力学一般可表示为^[1]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n e^{-E/RT} \quad (1)$$

式中 α ——反应程度;

A ——频率因子;

n ——反应级数;

E ——活化能;

t ——时间;

R ——气体常数;

T ——绝对温度。

动力学参数 A , n 和 E 可按下述方法确定。

1.1 Coats-Redfern 积分法

将升温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 代入(1)式,经处理可得:

当 $n=1$ 时,

$$\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$$

$$= \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (2a)$$

以 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,应为直线。

当 $n \neq 1$ 时,

$$\ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (2b)$$

以 $\ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ 对 $1/T$ 作图,应为直线,由此可确定级数 n ,并由斜率计算 E 值。

1.2 Doyle 积分法

对聚合物降解,一般 $E/RT \gg 20$,由 Doyle 法近似可得:

$$\ln\beta = \ln \frac{AE}{R(1-\alpha)^n} - 5.331 - 1.0518E/(RT) \quad (3)$$

当 α 和 n 为定值时,作 $\ln\beta-1/T$ 图,应为直线,由斜率可求 E ,再由(3)式求 A 。

1.3 Fuoss 微分法

在 TG 曲线拐点处: $\frac{d^2W}{dT^2} = 0$,经数学处理可得:

$$E = nRT^2(dW/dT)/W \quad (4)$$

式中 W ——重量保持率, %。

由 DTG(微商热重法)曲线确定拐点之 T_i 值,然后求出对应的 W_i 及 $(dW/dT)_i$,已知 n 即可由(4)式求得 E 值。

2 实验

2.1 仪器

日本理学公司“Thermoflex”热分析仪(TG,DTG单元)。

2.2 试样

硫化胶配方(重量份):NR 50;BR 50;硬脂酸 2;硫黄 8;促进剂CZ 1;氧化锌 5;炭黑 40;防老剂4010NA 1;防老剂MB 0.5;微晶石蜡 1;操作油 8。

所用材料均为工业品,未经特殊处理,胶样按一般程序制备,硫化条件为142℃×30min。

2.3 试验条件

硫化胶样尽量剪碎,取样10mg,在静态空气中分别以5,10,15,20和25℃·min⁻¹的升温速率从室温升至550℃,记录硫化胶加热分解的TG曲线。DTG测定条件: $\beta=10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,灵敏度为0.2。

3 结果与讨论

3.1 NR/BR并用硫化胶的TG/DTG曲线

NR/BR硫化胶在不同升温速率(β)下的TG曲线如图1所示。从TG曲线上可得到降解反应程度 α 与温度的关系(见表1)。由于NR与BR各自的TG曲线均无明显的

表1 NR/BR硫化胶的 α -T数据

α	$\beta, ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$				
	5	10	15	20	25
0.005	169	208	222	240	254
0.010	195	221	245	256	263
0.015	214	239	252	269	278
0.02	222	247	261	278	286
0.03	246	272	285	301	309
0.06	276	295	308	317	332
0.10	349	374	386	401	407
0.15	372	391	402	415	422
0.20	381	401	411	421	428
0.30	409	420	431	439	442
0.50	449	460	468	476	482
0.60	468	478	482	489	496

失重台阶,因此NR/BR并用胶亦无明显的失重台阶,但仍可将后者的TG曲线大致分为两个失重阶段($\alpha<0.1$ 和 $\alpha>0.1$)。第1阶段为配方中各种有机助剂的挥发损耗失重,第2阶段为NR/BR热氧降解、“残碳化合物”与炭黑叠加的氧化反应阶段。NR与BR降解速率最大的位置可借助图2所示的DTG曲线由峰温确定,其中NR降解速率最大的温度为385℃,BR降解速率最大的温度为430℃。

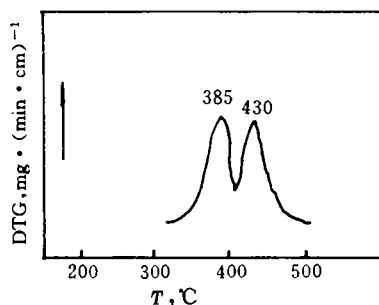


图2 NR/BR硫化胶的DTG曲线

3.2 反应级数 n

取表1中 $\beta=5,10,20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 α -T数据,由Coats-Redfern法求反应级数。结果表明,在测定的温度区间,反应级数发生了变化。当 $\alpha<0.1$ 时,以 $\ln\{-\ln(1-\alpha)/[T^2(n-1)]\}$ 对 $1/T$ 作图,为直线(图3a), $n=1$;当 $\alpha\geq 0.1$ 时, $n=2$ (图3b)。这与前述TG曲线上的两个降解失重阶段相对应。配方中有机助

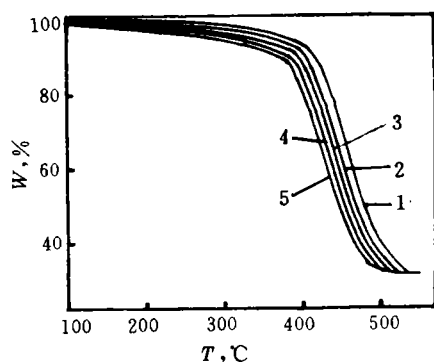
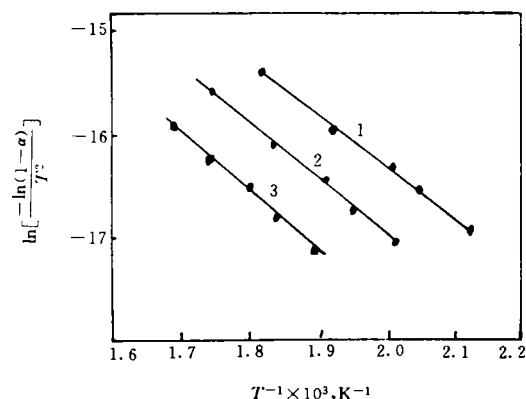
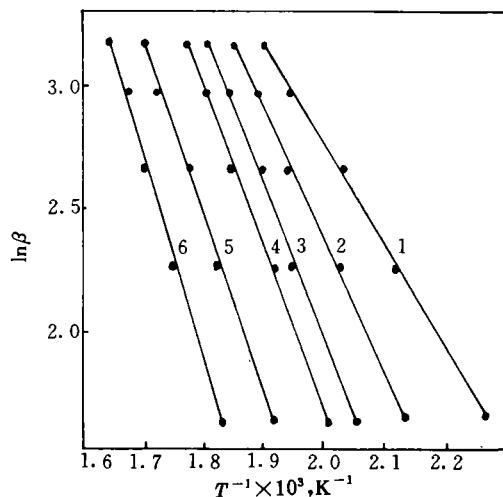


图1 NR/BR硫化胶的TG曲线

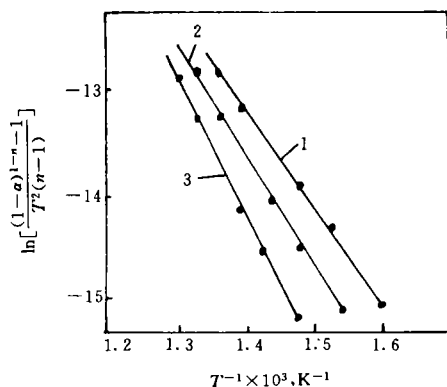
1— $\beta=5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 2— $\beta=10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;
3— $\beta=15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 4— $\beta=20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;
5— $\beta=25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



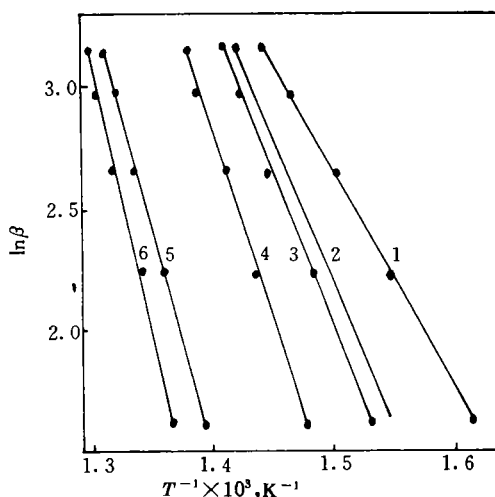
(a)



(a)



(b)



(b)

图 3 NR/BR 硫化胶的 Coats-Redfern 图

1— $\beta=5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 2— $\beta=10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;3— $\beta=20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

图 4 NR/BR 硫化胶的 Doyle 图

(a) 1— $\alpha=0.005$; 2— $\alpha=0.01$; 3— $\alpha=0.15$;4— $\alpha=0.20$; 5— $\alpha=0.30$; 6— $\alpha=0.60$ (b) 1— $\alpha=0.10$; 2— $\alpha=0.15$; 3— $\alpha=0.20$;4— $\alpha=0.30$; 5— $\alpha=0.50$; 6— $\alpha=0.60$

剂的挥发损耗失重呈一级反应特征;NR/BR 热氧分解、“残碳化合物”与炭黑叠加的氧化为二级反应。

3.3 反应的活化能 E 和频率因子 A

将表 1 中数据按 Doyle 积分法以 $\ln\beta$ 对 $1/T$ 作图(见图 4),求得 NR/BR 硫化胶不同降解反应程度时的活化能 E 、频率因子 A 及 k - T 关系,列于表 2。

Doyle 法计算结果表明,由于硫化胶配方中成分多样及降解反应的复杂性,使降解反应的活化能和反应速率常数均随反应程度不同而不断变化。根据 E 的变化范围和配方特征,可将降解反应分为 3 个阶段:(1) $\alpha <$

0.1, $E < 84.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,为助剂挥发损耗;
(2) $0.1 < \alpha < 0.2$, $84.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < E < 125\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,属于 NR/BR 热氧分解;(3) $\alpha > 0.2$, $E > 125\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,当为“残碳化合物”与炭黑叠加氧化。这与已报道的 NR/SBR 并用硫化胶的降解过程^[2]相似,但(2)、(3)阶段的反应级数却与之相异。

表 2 NR/BR 并用硫化胶的热氧降解动力学参数

n	α	$\ln A$	$E^{1)}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k-T$ 关系	$E^{2)}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
					$\beta=5$	$\beta=10$	$\beta=20$	平均
1	0.005	8.6	35.1	$\ln k = 8.6 - 4222/T$	42.7	46.2	51.3	47
	0.010	10.7	45.8	$\ln k = 10.7 - 5509/T$				
	0.015	12.2	54.2	$\ln k = 12.2 - 6519/T$				
	0.020	12.3	55.6	$\ln k = 12.3 - 6688/T$				
	0.030	11.8	56.1	$\ln k = 11.8 - 6748/T$				
	0.060	13.2	66.4	$\ln k = 13.2 - 7986/T$				
2	0.10	14.7	84.2	$\ln k = 14.7 - 10127/T$	78.3	89.9	107.6	92
	0.15	19.9	116.2	$\ln k = 19.9 - 13976/T$				
	0.20	21.1	125	$\ln k = 21.1 - 15035/T$				
	0.30	29.1	176.5	$\ln k = 29.1 - 2122/T$				
	0.50	34.6	223.8	$\ln k = 34.6 - 26918/T$				
	0.60	41.8	276	$\ln k = 41.8 - 33197/T$				

注:1)Doyle 法; 2)Coats-Redfern 法。

按不同反应级数由 Coats-Redfern 法计算的活化能随升温速率而变,尤其是 $n=2$ 时影响较大。当 $n=2$ 时求得 $E=91\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其位于 Doyle 法第 2 反应阶段,故该 E 值并非 $\alpha>0.1$ 时的平均活化能,而是 NR/BR 热氧分解(即 $0.1<\alpha<0.2$)的平均活化能。

为便于比较,根据 TG-DTG 曲线,用 Fuoss 微分法求得 NR 和 BR 热氧降解的活化能分别为 98 和 $129\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与 Goh^[3]和 Gonzalez^[4]报道的数据相近。比较 3 种方法对活化能计算的结果可知,NR/BR 并用硫化胶热氧分解主要位于 $0.1<\alpha<0.2$ 范围,具有二级反应特征,其活化能约在 $84-125\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内。

4 结语

测定并用不同方法计算了 NR/BR 并用硫化胶的热氧降解动力学参数,得出其反应

级数、活化能和反应速率常数均随反应程度不同而变化。

据反应级数可将 NR/BR 并用硫化胶的热氧降解分为两个阶段;按活化能变化范围则将其分为 3 个主要阶段。

升温速率对活化能有影响,不同计算方法求出的活化能不尽相同,但具有可比性。

参考文献

- 1 陈镜泓,李传儒. 热分析及其应用. 北京:科学出版社, 1985;419—422
- 2 周 胜. 用热重法研究硫化胶的热氧降解. 橡胶工业, 1993;40(1):36—49
- 3 Goh S H. Thermoanalytical studies of rubber oxidation. J. Elast. Plast., 1977;9(4):186—192
- 4 Gonzalez V. Thermo-oxidation of elastomers by differential scanning calorimetry. Rubb. Chem. Technol., 1981;54(1):134—145

收稿日期 1994-12-23

Kinetics of Thermal Degradation of NR/BR Vulcanizate

Xiang Jianmin

(Wuhan Institute of Chemical Technology 430074)

Abstract The kinetics of thermal degradation of NR/BR vulcanizate in the range from room temperature to 500°C was studied with TG. The activation energy and the reaction

橡胶助剂的溶解度参数

李俊山

(青岛化工学院 266042)

孙 军

(荣成橡胶厂 264300)

张大龙

(烟台第二橡胶厂 264000)

摘要 分别用 Fedors, Lawson 和 Hansen 三种方法估算了硫化剂、促进剂和防老剂等近 300 种橡胶助剂的三种溶解度参数, 为橡胶工业提供了三套较为完整的常用橡胶助剂的溶解度参数。列举了用 Hansen 法计算增塑剂 DOP 溶解度参数的实例。

关键词 橡胶助剂, 溶解度参数

橡胶助剂的溶解度参数(δ)是橡胶工业的重要参数之一。它涉及到橡胶配方设计、助剂在共混胶两相中的分布、溶剂的选择和助剂的喷出等许多方面, 是橡胶工业科研、生产中不可缺少的数据。

在橡胶工业常用的 δ 中, 橡胶的 δ 在许多文献中均可查到^[1,2]。橡胶助剂中溶剂和常用增塑剂的 δ 文献中也有刊载^[1-3]。但经常使用的大量助剂的 δ 研究报道甚少。多年来只有 Gardiner^[4] 在 1968 年用 Small 法估算了硫黄和促进剂 M, DM 和 TETD 等 6 种促进剂的 δ 。其它有关报道所见无几。因此估算橡胶助剂的 δ 是一项很有意义的工作。

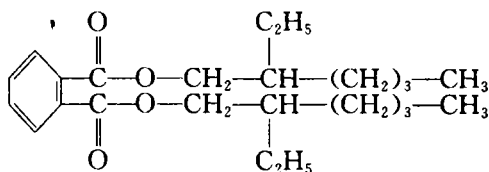
前文^[5]曾详细报道了采用 Fedors, Lawson 和 Hansen 三种方法估算橡胶助剂 δ 的原理与方法, 但没有报道具体橡胶助剂的 δ 。本文借助计算机, 采用上述三种方法估算

了近 300 种橡胶助剂的 δ , 为橡胶工业提供了三套近 300 种橡胶助剂的 δ 。

1 计算方法举例

本文仅介绍采用 Hansen 法计算增塑剂 DOP 的 δ 的方法。

增塑剂 DOP 的分子式如下:



首先将 DOP 分子分割成若干个化学基团, 然后从橡胶助剂的化学基团贡献值表^[6]中查出这些化学基团的 V_i , F_{di} , F_{pi} 和 E_{hi} 值, 进行加和, 最后用 Hansen 公式计算其 δ 。

$$\sum F_{di} = \text{邻亚苯基} + 2(-\text{COO}-) + 10(-\text{CH}_2-) + 4(-\text{CH}_3)$$

order at two degradation stages were obtained with Coats-Redfern method. The relationship between k (reaction rate constant) and T (temperature) was obtained through the calculation of the apparent activation energy and the frequency factor of the blend degraded in different degrees with Doyle method. The oxidation activation energy was calculated with Fuoss Formula.

Keywords TG, NR, BR, thermal dergradation