

橡胶硫黄硫化的研究进展^{*}

易玉华 张 海

(华南理工大学工业装备与控制工程系, 广州 510641)

摘要 概述了近10年来有关橡胶硫黄硫化的研究进展, 包括硫化反应的热历程及温度场分布、硫化反应速率、硫化程度与橡胶制品结构和性能的关系、硫化反应动力学等, 并讨论了硫黄硫化的研究发展趋势。

关键词 硫黄硫化, 反应动力学, 硫化程度

硫黄硫化体系中影响交联网络结构和硫化胶性能的主要因素有硫化温度、硫化反应速率及硫化程度等。现就近10年来这些方面的研究进展综述如下。

1 硫化反应热历程及温度场分布

橡胶的硫化为不等温硫化^[1]。橡胶是热的不良导体, 且存在反应热, 任何一个质点都同时受热传导和反应热的影响, 经历复杂的温度-时间历程。在任何特定时刻, 橡胶内部都有其温度场分布, 各处硫化程度不同, 国内外早就有许多人重视这一问题^[2]。

最初是采用探针直接检测橡胶制品内部温度, 对硫化程度进行控制, 但这种方法存在探针干扰胶料温度、探针拔插机构安装困难、针孔影响外观质量等问题。一些研究工作者尝试将传感器埋在试验制品中, 抽取生产中的典型数据, 然后进行统计分析, 但这种方法并不能对不同硫化机和不同日期之间的温差进行校正。为了解决这一问题, 国内外技术人员研究出了无损测温等效硫化技术, 并从解决问题的不同角度建立起相应的数学模型。有研究表明^[3,4], 以热传导方程为基础, 在相应的初始条件和临界条件下进行数值或

解析求解, 可以计算硫化过程中胶料的温度, 这是目前普遍采用的控制硫化程度的方法。但由于计算出的温度和胶料实际温度的误差往往为6%~12%, 制品越大, 这种误差也越大^[5], 这是造成橡胶制品出现质量问题的主要原因之一。造成无损测温误差的原因有以下几个方面:

(1) 采用求解热传导微分方程的方式来分析胶料在硫化期间的传热过程, 需要硫化反应动力学和胶料特性方面的知识, 但目前相关资料并不充足。

(2) 硫化反应是放热过程, 采用无内热源的不稳定热传导方程式求解温度-时间-位置关系时, 往往忽略了这种效应。试验^[6]证明, 硫化反应热是实际存在的, 且对计算结果影响很大。

(3) 目前所用的数学模型多为二维数学模型, 采用的几何形状(无限薄板、圆柱体、矩形等)过于简单。事实上, 橡胶制品特别是厚制品(如轮胎)的结构形态非常复杂, 对于这些不规则的几何形体, 应开发三维数学模型及计算程序来研究硫化中温度场和硫化程度的分布。

2 硫化程度与橡胶制品性能的关系

各种规格的橡胶制品因使用要求不同, 其内部结构、配方和硫化工艺也不同, 因此在硫化时, 制品内部会产生相应的硫化程度场,

^{*}广东省自然科学基金资助项目。

作者简介 易玉华, 女, 28岁。硕士, 助教。毕业于华南理工大学高分子材料专业。主要从事高分子材料结构与性能的教学与科研工作。已发表论文4篇。

其均匀程度直接影响橡胶制品的使用性能。

对轮胎而言, 过硫严重时, 胎面胶物理性能下降, 帘布层间粘合强度增大, 但粘合强度保持率低。当缓冲层的硫化时间超过最佳硫化时间 1 倍时, 胎面与缓冲层间的粘合强度保持率只有 50%^[7]。过硫化使得硫化胶的硬度增大、弹性降低、行驶生热提高, 导致轮胎的耐久性和行驶里程下降。目前高速公路上 90% 以上的交通事故起因于轮胎质量。

制品内部硫化程度场的均匀性有以下控制措施:

(1) 控制制品内部的温度场, 使胶料温度始终保持在规定范围内。最好的办法是调整并监控胶囊和模型的压力及温度, 使之保持相对稳定。

(2) 硫化机胶囊壁薄, 传热速度快, 硫化速度快, 后充气仍有较大的硫化效应, 后硫化程度在总硫化程度中占很大比例^[8], 因此充分利用后充气余热的硫化效应对避免过硫和提高制品硫化程度的均匀性有重要意义。

(3) 各部位胶料尽量同步硫化。对于轮胎而言, 受热历程最长的胎肩部位是难硫化点, 适当增大其胶料中的促进剂用量, 可避免胶料欠硫。同时研制高温快速硫化的配方体系, 以提高胶料高温硫化下抗返原性能。

3 硫化反应速率

近年来, 在硫化反应速率研究方面的最大成果就是发现硫化反应速率不仅与硫化温度有关, 还依赖于瞬时硫化程度, 并建立了相应的数学模型^[9]。硫化反应速率和温度的关系属 Arrhenius 型, 一般通过温度系数和活化能来探讨这种关系。若硫化仪温度不恒定, 随着温度的升高, 温度系数和活化能都明显减小。若硫化仪恒温, 则温度系数恒定, 而活化能随温度升高而增大。硫化程度对反应速率有很大影响(试样越厚, 这种影响越大), 而且与胶料及配合剂有关。为了建立硫化反应速率与硫化温度和硫化程度的关系,

Hands D 等人对整个硫化程度-时间曲线进行了实验模拟, 并建立了相应的数学模型, 该模型最初在实验室应用于硫化厚度为 25 mm 的橡胶制品并取得了成功, 现已推广应用于橡胶工业的其它许多领域。

4 硫化反应动力学

硫化反应动力学是以硫化反应的化学机理为基础, 对硫化历程进行合理假设与简化建立起来的, 这是跟踪反映大分子硫化过程的最好方法。目前已成功地应用于液体硅橡胶及部分热固性塑料的注射模塑^[10], 其预报的正硫化时间, 经实测硫化程度验证, 非常准确。运用硫化反应动力学研究来跟踪硫化历程有以下优点:

(1) 反应动力学的研究是建立在反应化学机理的基础上的, 模型中每个动力学参数都有明确的物理意义。

(2) 有利于将硫化过程作为一个整体来进行模拟。

(3) 有利于建立体系组成、反应条件和网络结构及硫化胶性能之间的关系。

基于硫化反应动力学在研究液体硅橡胶及热固性塑料方面的成功, 研究 NR 等含二烯基的弹性体的反应动力学, 是目前硫黄硫化研究的热门课题之一。其研究方法是: 首先根据反应化学机理建立动力学模式及方程, 并找出影响硫化过程的主要参数。然后对该动力学模式及方程进行验证, 主要采用硫化仪法和差示扫描量热法。最后将该动力学方程应用于跟踪分析大分子材料的硫化过程, 在其指导下, 找到网络结构和性能最好、硫化胶综合性能最佳的可行性、合理性途径。但目前对硫化反应各阶段的反应级数说法不一, 对硫化曲线也没有实现定量描述^[11, 12]。

5 硫黄硫化研究发展趋势

硫黄硫化研究发展趋势为:

(1) 开发诱导期长、硫化期适中、硫化速

度快、达到正硫化后平坦区长硫化配合体系。

(2)进行硫化反应动力学研究并建立硫化参数、形成结构和硫化胶性能之间的定量关系。

(3)建立具有高静态和动态强度与热稳定特征的网络结构,测定这些结构与硫化胶物理性能的关系,并探讨获得这些结构和性能的可行性。

参考文献

- 1 Isayev A I, Deng J S. Nonisothermal vulcanization of rubber compounds. Rubber Chem. Technol., 1988, 61(2): 340
- 2 Veltman B, Hastenberg C V. From vulcanization model to process control. Rubber Chem. Technol., 1988, 61(1): 64
- 3 Burger J, Burger N, Pogu A. Influence of some parameters on the solution of a thermal model of vulcanization. Rubber Chem. Technol., 1993, 66(1): 19
- 4 Dancheng Kong, White J L, Frederick W C. An experi-

- mental and theoretical study of heat conduction and vulcanization of rubber compounds in molds. Rubber Chem. Technol., 1987, 60(1): 140
- 5 王海灵, 陈良恩, 李树凡. 模拟大规格轮胎温度及硫化程度场的数值计算. 橡胶工业, 1993, 40(1): 48
 - 6 王海灵, 陈良恩, 李树凡. 用数值方法计算轮胎的温度场及硫化程度. 橡胶工业, 1989, 36(1): 17
 - 7 王树亭, 宫庆德, 张志广, 等. 硫化程度对轮胎性能的影响. 轮胎工业, 1995, 15(10): 608
 - 8 蔡大扬. 缩短定型硫化机外胎硫化时间试验. 轮胎工业, 1996, 16(7): 412
 - 9 Hands D. Thermal diffusivity. Rubber World, 1991, 203(4): 16
 - 10 Batch G L, Macosko W. Reaction kinetics and injection molding of liquid silicone rubber. Rubber Chem. Technol., 1991, 64(2): 218
 - 11 Leonov A I, Ding R, Coran A Y. A study of the vulcanization kinetics of an accelerated-sulfur SBR compounds. Rubber Chem. Technol., 1996, 69(1): 81
 - 12 俞松林, 颜玲珍, 范淑琴. 硫黄与天然橡胶硫化动力学实验. 橡胶工业, 1989, 36(8): 471

收稿日期 1997-09-17

国外简讯 7 则

△道化学公司将在中国南方建立第一个聚氨酯厂。该厂将在 1998 年投产, 年生产能力 1.5 万 t, 该厂装备最新的机器, 雇员人数在 20~30 之间。

RPN, 1997-07-28, P4

△DSMN. V 公司与中国南京化学工业集团以 60/40 股份组建一合资公司, 拟将南京己内酰胺厂的年生产能力从 5 万 t 提高到 12 万 t。DSM 将投资 3.5 亿美元以获得其 60% 股份。

RPN, 1997-09-29, P3

△T rinity 美国公司是一家生产聚氨酯海绵的公司, 因 TDI(二异氰酸甲苯酯)和二氯甲烷排放量超标而被美国环保局和北卡州卫生部门勒令停产整顿。

RPN, 1997-10-13, P2

△拜耳公司将于 1998 年第 3 季度关闭年产量 2.7 万的位于休斯顿的 CR 生产厂,

这将使该公司 Baypren 商标的 CR 减产 30%。

RPN, 1997-10-13, P8

△美国 FDA(食品和药品管理局)下令含 NR 或 NR 胶乳的医疗用品包装上必须有警告用户慎用的标识, 而且不得再使用“低过敏”的用词。

RPN, 1997-10-06, P3

△PPG 在中国连云港和南昌以及台湾三义增添设备, 以期将 2 亿美元的白炭黑年销售额增加 7%~10%。连云港厂目前年产量为 5 000 t, 南昌厂年产量为 1.5 万 t。

RPN, 1997-10-06, P4

△德固萨计划在巴西建一年产 5 万 t 的炭黑厂。该厂将于 1999 年投产, 投资额在 8 000 万~1 亿美元之间。目前德固萨年产炭黑 90 万 t, 沉淀法白炭黑 23 万 t, 硅烷偶联剂 1.2 万 t, 总销售额 9.35 亿美元。

RPN, 1997-10-06, P4