

# 不同硫化体系天然胶乳胶膜的热氧降解过程及差异

张北龙 刘惠伦

(华南热带农产品加工设计研究所, 湛江 524001)

**摘要** 用热重法-微商热重法(TG-DTG)和差热分析(DTA)研究了不同硫化体系天然胶乳胶膜的热氧降解过程。试验结果表明, 胶乳胶膜的降解反应均分三步进行, 但降解过程存在较大差异, 过氧化物预硫化胶乳胶膜的热氧降解最为彻底, 而硫黄/促进剂TMTD/氧化锌体系硫化胶乳胶膜的热氧稳定性最好。

**关键词** 硫化体系, 胶乳胶膜, 热氧降解

目前, 天然胶乳的硫化除了采用传统的硫黄硫化体系外, 还可采用过氧化物硫化体系<sup>[1,2]</sup>。由于过氧化物硫化体系无需使用硫化促进剂, 因此可避免硫黄硫化体系因使用促进剂所引起的亚硝胺问题。这两类不同硫化体系硫化的胶乳性能不同, 尤其是热氧稳定性差异较大。本研究的目的是通过用热重法-微商热重法(TG-DTG)和差热分析(DTA)测试不同硫化体系胶乳胶膜的热氧降解过程, 探讨它们之间的差异并评价它们的热氧稳定性。

## 1 实验

### 1.1 仪器及条件

TG-DTG 320 型热分析仪, 日本精工公司产品。TG-DTG 和 DTA 同时进行, 升温速度为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 空气流速为  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 1.2 试样的制备

#### (1)过氧化物预硫化胶乳(PPVL)胶膜

配方: 浓缩天然胶乳(折成干胶) 100; 叔丁基过氧化物 0.8; 果糖 1.0; 三价铁盐  $4 \times 10^{-4}$ 。在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硫化 3.5 h, 取出快速冷却。

#### (2)硫黄硫化胶乳胶膜 A

配方: 浓缩天然胶乳(折成干胶) 100; 硫黄 1.2; 促进剂 TMTD 1.0; 氧化锌 1.0。在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硫化至氯仿值三初~三中, 取出快速冷却。

#### (3)硫黄硫化胶乳胶膜 B

配方: 浓缩天然胶乳(折成干胶) 100; 硫黄 0.4; 促进剂 ZDC 0.2; 促进剂 DM 0.2; 氧化锌 0.2。在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硫化至氯仿值三初~三中, 取出快速冷却。

以上硫化完成的胶乳及浓缩胶乳(对比试样)均在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中制成胶膜。胶膜在自来水中沥滤 6 h, 然后置于  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱干燥。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶乳胶膜的热氧降解

胶膜的热氧降解在空气气氛中进行, 图 1 是 3 种不同硫化体系胶乳胶膜及浓缩胶乳胶膜热氧降解的 TG 和 DTG 曲线。图 1 的 TG 曲线显示, PPVL 胶膜在试验的初始阶段有一个质量增加过程, 在  $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到高峰, 此时质量增

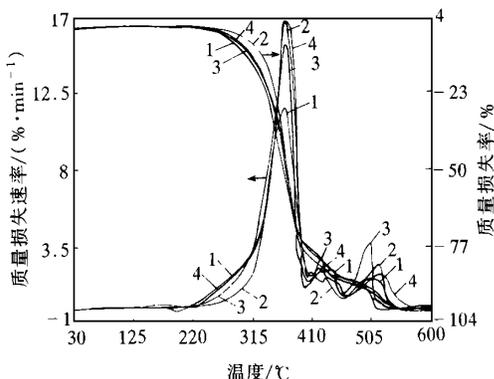


图 1 各胶膜的 TG 和 DTG 曲线

1—PPVL 胶膜; 2—硫黄硫化胶乳胶膜 A; 3—硫黄硫化胶乳胶膜 B; 4—浓缩胶乳胶膜

加  $57\text{ }\mu\text{g}$  (试样总质量为  $10\text{ mg}$ ), 而硫黄硫化胶

作者简介 张北龙, 男, 1961 年出生。工程师。1983 年毕业于华南热带农业大学。主要从事天然橡胶工艺及性能等方面的研究。已发表论文 7 篇。

乳胶膜和浓缩胶乳胶膜无明显此现象。这表明 PPVL 胶膜在 207 °C 之前, 氧已进入橡胶分子, 使橡胶分子发生氧化, 在 207 °C 达到高峰后开始氧化降解。图 1 的 DTG 曲线显示, 各胶膜的 DTG 曲线均有 3 个峰, 表明它们都分 3 步降解。第 1 步为主降解, 温度为 220~400 °C; 第 2 步降解温度为 400~460 °C; 第 3 步降解温度为 460~540 °C。各胶膜每一步的降解率及总降解率见表 1。表 1 的数据表明 PPVL 胶膜的降解反应进行得很彻底, 总降解率为 99.9%, 其余胶膜有 1.1%~1.3% 的残渣。

表 1 各胶膜每步的降解率和总降解率

样号	每步的降解率/%			总降解率/%
	1	2	3	
1	77.4	11.1	11.4	99.9
2	79.4	8.3	11.0	98.7
3	76.7	10.7	11.4	98.8
4	78.7	10.1	10.1	98.9

注: 同图 1。

表 2 是各胶膜热氧降解过程的特征数据, 其所列的  $\theta_0$  为质量开始损失时的温度,  $\theta_{0.05}$  为质量损失 5% 时的温度,  $\theta_F$  为质量损失终止时的温度,  $\theta_D$  为最大质量损失速率时的温度, 质量损失峰宽度用  $\theta_F - \theta_0$  表示。

表 2 各胶膜热氧降解的特征数据

项目	样号			
	1	2	3	4
$\theta_0/^\circ\text{C}$	234	247	241	231
$\theta_{0.05}/^\circ\text{C}$	278.2	308.7	290.6	289.0
$\theta_D/^\circ\text{C}$	365.4	370.5	366.5	367.2
$\theta_F/^\circ\text{C}$	541.6	527.2	510.4	526.5
$(\theta_F - \theta_0)/^\circ\text{C}$	307.6	280.2	269.4	295.5
最大质量损失速率/ (%·min <sup>-1</sup> )	11.6	16.8	15.6	16.8

注: 同图 1。

从表 2 的数据可知,  $\theta_{0.05}$  以 PPVL 胶膜最低, 硫黄硫化胶乳胶膜 A 最高, 说明 PPVL 胶膜的热氧稳定性差, 在较低温度就开始氧化降解, 硫黄硫化胶乳胶膜 A 的热氧稳定性较好。各胶膜的  $\theta_D$  差异较小, 此时为橡胶分子的主链断裂降解温度, 说明各胶膜橡胶分子主链断裂的温度差别不大。从降解峰的宽度 ( $\theta_F - \theta_0$ ) 和最大质量损失速率分析, PPVL 胶膜降解峰的宽度较其余胶膜大, 最大质量损失速率则较其余胶

膜小, 说明 PPVL 胶膜降解较缓慢。

## 2.2 热氧降解的放热效应

图 2 显示的是各胶膜的 DTA 曲线, 表 3 是它们的 DTA 特征数据。图 2 的曲线显示, PPVL 胶膜在热氧降解过程中分 4 个阶段放热: 第 1 放热阶段为 170~300 °C, 第 2 放热阶段为 300~390 °C, 第 3 放热阶段为 390~440 °C, 第 4 放热阶段为 440~560 °C。硫黄硫化胶乳胶膜 A 和 B 及浓缩胶乳胶膜只有 3 个放热阶段, 它们没有 390~440 °C 的放热过程。

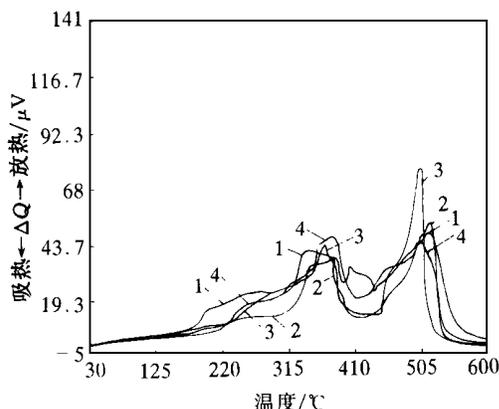


图 2 各胶膜的 DTA 曲线

注同图 1

表 3 各胶膜 DTA 曲线上的特征数据

样号	起始放热温度/°C	DTA 峰顶温度/°C			
		1	2	3	4
1	175	279.2	340.3	402.0	518.8
2	230	283.5	374.5	—	519.3
3	227	无	362.5	—	506.6
4	220	284.5	376.5	—	505.5

注: 同图 1。

表 3 的数据显示, 在第 1 放热阶段中, PPVL 胶膜的起始放热温度和峰顶温度均较其它胶膜低(在此阶段硫黄硫化胶乳胶膜 B 有放热但无明显放热峰), 且放热水平较其余胶膜高, 表明 PPVL 胶膜不稳定, 易在较低温度下断裂降解。

在第 2 放热阶段, 硫黄硫化胶乳胶膜 A 的峰顶温度最高, 硫黄硫化胶乳胶膜 B 次之, PPVL 胶膜最低。由于这一阶段橡胶分子的主链开始断裂降解, 各胶膜的峰顶温度应相差不大, 但 PPVL 胶膜前阶段氧化产生的自由基影响到橡胶分子主链的稳定性, 使其在本阶段较其它胶膜容易氧化降解。

PPVL胶膜在390~440℃出现的放热峰硫磺硫化胶乳胶膜和浓缩胶乳胶膜均未出现,这可能与PPVL胶膜存在特殊的交联结构<sup>[3]</sup>有关。

至于440℃以后的放热,是橡胶分子的分解产物最后氧化为二氧化碳所放出的热量。各胶膜在此阶段的放热过程大致相同。

### 2.3 反应的活化能

按Freeman-Carroll公式<sup>[4]</sup>:

$$\frac{\Delta \lg(-dw/dt)}{\Delta \lg W} = -\frac{E/R^\circ \Delta(1/T)}{2.303 \Delta \lg W} + n$$

求取各胶膜热氧降解反应的活化能。通过在TG和DTG曲线上取得的数据,经过计算和作图(或回归),求出斜率,再计算活化能。求得的活化能如下:PPVL胶膜为115.6 kJ·mol<sup>-1</sup>,硫磺、促进剂TMTD和氧化锌硫化胶乳胶膜为265.0 kJ·mol<sup>-1</sup>,硫磺、促进剂ZDC、促进剂DM和氧化锌硫化胶乳胶膜为214.8 kJ·mol<sup>-1</sup>,浓缩胶乳胶膜为251.0 kJ·mol<sup>-1</sup>。由此可知,硫磺、促进剂TMTD和氧化锌硫化体系胶乳胶膜的反应活化能最高,热氧稳定性最好;PPVL胶膜的反应活化能最低,热氧稳定性最差,容易氧化降解。

### 3 结论

(1)试验的不同硫化体系胶乳胶膜的热氧降解反应均分3步进行,但降解过程有较大差异。PPVL胶膜的热氧降解最为彻底,降解率达99.9%,其余试样有1.1%~1.3%的残渣。

(2)硫磺、促进剂TMTD和氧化锌硫化胶乳胶膜的热氧稳定性最好,硫磺、促进剂ZDC、促进剂DM和氧化锌硫化胶乳胶膜次之,PPVL胶膜最差,且其氧化反应比硫磺硫化胶乳胶膜在390~440℃多一个放热峰,反映出PPVL胶膜存在独特的交联结构。

**致谢** 本所钟杰平副研究员对本试验提出许多宝贵的意见和建议,湛江师范学院热分析室郭成坤老师对样品进行了热分析测试,在此表示感谢。

### 参考文献

- 1 Ma' zam M S, Pendle T D, Blackley D C. Peroxide preulcanization of natural rubber latex. *J. Nat. Rubb. Res.*, 1990, 5(1): 27
- 2 Davies R T, Gazeley K F. Peroxide preulcanization of natural rubber latex with *t*-butyl hydroperoxide. *J. Nat. Rubb. Res.*, 1993, 8(3): 176~189
- 3 Bigdson J A. 橡胶化学. 王梦蛟, 戴耀松, 曾泽新, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1985 231~234
- 4 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985. 121~122

收稿日期 1999-04-05

### 国外简讯5则

△杜邦与土耳其Sabanci公司宣布成立生产轮胎尼龙帘线的联营厂,新厂名为Kordsa,杜邦拥有世界子午线轮胎帘线12%的市场份额,年产2.8万t轮胎帘线和5000t工业纺织物。杜邦是世界上最大的尼龙66生产商,年产能力超过15万t。

ERJ, 181[2], 14(1999)

△南斯拉夫石化公司将建立一所年产1.5万t的炭黑厂,该厂投资2180万美元,由中国一家公司提供技术,产量可满足南斯拉夫炭黑需求的80%。

ERJ, 181[2], 29(1999)

△NR价格今年稳步下滑,目前已到达20多年来的最低点,1999年3月31日美国轮胎公

司最常用的“标准印尼胶20”每千克码头交货价格已跌至0.56美元,比2月初下跌5美分。马来西亚和泰国计划通过限产和削减出口来促进NR价格起稳回升。

ERJ, 181[5], 4(1999)

△比利时贝卡尔特公司1998年销售额为17.70亿比利时法郎(19.07亿美元),同比增长1.6%,而利润为3570万比利时法郎,同比下降51%。

ERJ, 181[5], 7(1999)

△日本Daiso公司将NBR分散于氯化聚乙烯中制造了一种具有良好耐油和耐候性能的弹性体,预计价格为每千克4美元,比现有品种高10%~20%,最终用途为胶鞋和输油管。

ERJ, 181[5], 14(1999)