

PPVL 胶膜在 390~440℃出现的放热峰硫黄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^[3]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^[4]:

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

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⁻¹,硫黄、促进剂 TMTD 和氧化锌硫化胶乳胶膜为 265.0 kJ·mol⁻¹,硫黄、促进剂 ZDC、促进剂 DM 和氧化锌硫化胶乳胶膜为 214.8 kJ·mol⁻¹,浓缩胶乳胶膜为 251.0 kJ·mol⁻¹。由此可知,硫黄、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)硫黄、促进剂 TMTD 和氧化锌硫化胶乳胶膜的热氧稳定性最好,硫黄、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,且其氧化反应比硫黄硫化胶乳胶膜在 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 prevulcanization of natural rubber latex. J. Nat. Rubb. Res., 1990 5(1):27
2 Davies R T, Gazeley K F. Peroxide prevulcanization 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 5 000 t 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 2 180 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 3 570 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)