

橡胶硫化反应动力学研究概况

戈明亮¹, 阚长华², 易玉华¹, 张 海¹

(1. 华南理工大学 工业装备和控制工程学院, 广东 广州 510640; 2. 洛阳大学 机械工程系, 河南 洛阳 471023)

摘要: 综述橡胶硫化反应的各种动力学机理和硫化反应动力学的研究方法和手段。介绍各种不同的硫化反应机理及其相应的动力学模型方程, 列举了等温和不等温条件下的橡胶硫化反应动力学方程。硫化反应动力学的研究方法有物理-化学法、硫化仪法和热分析法等, 这些方法各有利弊, 研究中应将它们结合起来, 并对结果进行综合分析。

关键词: 橡胶硫化; 硫化反应; 动力学

中图分类号: TQ330.1+3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)10-0631-05

在橡胶硫化过程中, 一方面, 硫化剂和促进剂与橡胶高分子链发生交联反应形成三维网络结构, 使胶料的多种物理和化学性能发生根本性的改变, 另一方面, 热、氧和杂质等因素也会对硫化过程产生影响, 造成链断裂及链段重排等, 从而对橡胶制品的性能产生影响, 因此了解硫化的机理, 弄清楚硫化反应的动力学过程是十分必要的。

由于硫化机理的复杂性和分析方法的限制, 目前人们还未能完全了解硫化反应的动力学机理^[1], 可是人们已经通过各种物理和数学的方法, 结合相应的试验结果建立起了许多描述硫化反应的动力学模型。

1 橡胶硫化反应的动力学机理

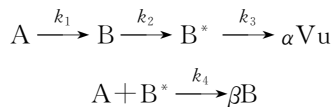
1.1 橡胶硫化机理

化学反应动力学的研究始于 19 世纪后期^[2]。一般认为橡胶硫化主要是硫黄(S₈)在加热的条件下分解产生活性硫离子或自由基并打开橡胶分子链中的双键, 再通过氢转移使橡胶分子链上产生带有活性的 S_m (m<8) 的支链, 活性的 S_m 支链再与橡胶分子链中的双键反应, 从而形成交联结构。不加促进剂时, 硫黄的利用效率非常低, 而且硫化速度较慢; 加入促进剂后, 生成的交联键主要是单硫键和双硫键, 硫化速度也加快了^[3]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20174011); 华南理工大学自然科学基金资助项目(110-E5040280)

作者简介: 戈明亮(1970-), 男, 安徽和县人, 华南理工大学讲师, 硕士, 主要从事于聚合物改性及功能化、纳米复合材料、橡塑共混及动态硫化等方面的研究。

1964 年, Coran A Y^[4] 在研究硫黄硫化 NR 的机理时发现, 只有当大部分的促进剂及其与硫黄反应生成的中间产物全部生成多硫侧挂基团之后, 才开始有交联键形成, 因此提出了如下硫化反应模型:



其中 A——促进剂和硫化剂;
B——聚合物的多硫侧挂基团;
B*——B 的活化形式, 可能是自由基;
Vu——交联键;
 α 和 β ——化学反应系数;
 k ——反应速率常数。

根据化学动力学理论可得到以下公式:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_B = k_1 c_A + k_2 (c_{A0} - c_A)$$

$$\frac{dc_{B^*}}{dt} = k_2 c_B - k_3 c_{B^*} - k_4 c_A c_{B^*}$$

$$\frac{dc_{Vu}}{dt} = \alpha k_3 c_{B^*}$$

式中 c ——浓度;

t ——时间;

下标 0——初始值。

Coran A Y 认为, 由于 B* 非常活泼, 因此可

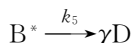
视 $\frac{dc_{B^*}}{dt} = 0$, 从而得到硫化速度的微分方程:

$$\frac{dc_{Vu}}{dt} = \frac{\alpha k_1 k_2 k_3}{k_4} e^{(k_2 - k_1)t} - k_2 e^{(k_2 - k_1)t} \quad (1)$$

积分后得

$$c_{Vu} = -\frac{\alpha k_3}{k_4} \ln[(k_2 e^{k_1 t} - k_1 e^{k_2 t}) / (k_2 - k_1)] \quad (2)$$

Ding R 等^[5]于1996年在等温条件下利用差示扫描量热法(DSC)研究了SBR交联反应的放热效应,并对Coran A Y提出的动力学模型提出了一些修正。他们认为,在硫化过程中除了主要的交联反应外,还存在一些硫黄的环状结构和未交联的硫黄,这些都会对硫化程度产生不利的影响,因此除了Coran A Y提到的几个反应外,还应增加一个与主要反应竞争的副反应:



式中 D——不具活性的副产物;

γ ——化学反应系数。

根据动力学原理得出硫化速度的微分方程:

$$\begin{aligned} c_{RS_x R} &= \frac{\alpha k_1 C}{k_2 + k_3 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-(k_2 + k_3)t}] \\ c_{(RSSR+RSR)} &= \frac{\alpha k_2 C}{k_2 + k_3} \left[1 - \frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-(k_2 + k_3)t} \right] \\ c_{MMC} &= -\frac{\alpha k_3 C}{k_2 + k_3} \left[1 - \frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-(k_2 + k_3)t} \right] \end{aligned}$$

其中 $C = c_{RS_y R_0}$ 。总的交联密度为

$$c_{Vu} = c_{RS_x R} + c_{(RSSR+RSR)} = \frac{\alpha k_2 C}{k_2 + k_3} + \frac{\alpha(k_1 - k_2)C e^{-k_1 t}}{k_2 + k_3 - k_1} - \frac{\alpha k_1 k_3 C e^{-(k_2 + k_3)t}}{(k_2 + k_3)(k_2 + k_3 - k_1)} \quad (4)$$

古川淳二^[7,8]从流变学的角度考察了橡胶的硫化机理。他利用振荡圆盘硫化仪测得硫黄硫化SBR的硫化曲线,并根据分子论的观点把硫化过程分为3个阶段。硫化初期,橡胶高分子链间结合生成支化结构的长链分子;硫化中期,这样的结合不断增多,形成三维网络结构;硫化末期,因为产生凝胶,分子链的流动性降低,所以硫化速度变缓。他们还据此提出了新的理论公式。

硫化初期的公式为

$$\frac{E_0}{E'} = 1 + \frac{1 - 7(\bar{M}/N)\nu_\infty kt}{\omega^2 K^2 M_0^7} \quad (5)$$

式中 E_0 ——橡胶母体的弹性模量;

E' ——动态弹性模量;

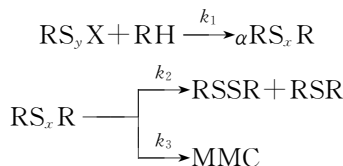
$\bar{M}$ ——生成的橡胶高分子链的平均相对分子质量;

N ——单位体积中的链段数;

ν_∞ —— t_∞ 时的硫化程度;

$$\frac{d(c_{Vu}/\alpha)}{dt} = \frac{k_2 k_3 (c_{A_0} - c_A - c_{Vu}/\alpha - c_D/\gamma)}{k_3 + k_5 + k_4 c_A} \quad (3)$$

龚蓬等^[6]认为在硫化条件下,多硫键一方面可能形成更稳定的双硫键(RSSR)和单硫键(RSR);另一方面可能发生断裂形成改性主链(MMC),这一反应会使交联密度降低。根据这一机理,他们列出了以下反应式:



式中 X——促进剂片段;

x 和 y ——硫原子数,其值均不小于3。

假定上述各反应均为一级反应,可以得到以下关系式:

ω ——转速;

K ——比例常数;

M_0 ——硫化前橡胶高分子链的平均相对分子质量。

硫化中期的公式为

$$E' = E'_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (6)$$

式中 E'_∞ 相当于 t_∞ 时的转矩值。

硫化后期的公式为

$$\nu = (4N^3 \nu_\infty kt)^{1/4} \epsilon \quad (7)$$

式中 ν ——硫化程度;

ϵ ——表征链节流动性的物理量。

Russel R 等^[9]认为硫化过程可分为4个阶段,即诱导期、快速交联期、有限降解期和长时间交联期。他们将硫化程度表示为

$$\nu = \nu_X [1 - e^{-k_1 t(t-t_0)}] + \Delta [1 - e^{-k_2 t(t-t_0)}] + k_f (t - t_0) \quad (8)$$

式中 ν_X ——快速交联程度;

k_i ——快速交联速度常数;
 t_0 ——诱导时间;
 Δ ——降解程度;
 k_δ ——降解速度常数;
 k_f ——长时间交联速度常数。

1.2 等温硫化过程动力学方程

Kamal M R 等^[10]在研究等温动力学模型时提出一个经验公式:

$$\nu = \frac{kt^n}{1+kt^n} \quad (9)$$

式(9)对时间 t 求导后得

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{nkt^{n-1}}{(1+kt^n)^2} \quad (10)$$

用 ν 代替式(10)中的 t , 则式(10)变为

$$\frac{d\nu}{dt} = nk^{1/n} \nu^{(n-1)/n} (1-\nu)^{(n+1)/n} = K(T) f(\nu) \quad (11)$$

式中的 $K(T) = k^{1/n}$ 并且符合阿累尼乌斯公式的关系, $f(\nu) = n\nu^{(n-1)/n} (1-\nu)^{(n+1)/n}$ 。

1.3 非等温硫化过程动力学方程

实际的橡胶硫化一般都是非等温硫化过程^[11], 橡胶硫化在不断改变的温度条件下进行, 可以认为硫化程度与时间 t 有关, 也与温度 T 有关^[12,13], 即

$$\nu = \nu(t, T) \quad (12)$$

那么可以得到

$$d\nu = \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_t dT + \left(\frac{\partial \nu}{\partial t} \right)_T dt \quad (13)$$

式(9)可替换为

$$\nu(t, T) = \frac{k_0 e^{-E/RT} t^n}{1 + k_0 e^{-E/RT} t^n} \quad (14)$$

对式(14)求导可以得到

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial t} \right)_T = \frac{k_0 n e^{-E/RT} t^{n-1}}{[1 + k_0 n e^{-E/RT} t^n]^2} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_t = \frac{k_0 e^{-E/RT} t^n (E/RT^2)}{[1 + k_0 n e^{-E/RT} t^n]^2} \quad (16)$$

2 硫化反应动力学研究方法

2.1 物理-化学方法

化学反应速率通常用化学反应过程中单位时间内反应物浓度减小量或生成物浓度增大量表示。橡胶硫化过程中, 橡胶与硫化剂和促进

剂发生反应, 硫化剂和促进剂随着交联的进行不断减少。早期硫化动力学研究主要就是采用测定硫化剂浓度随交联时间变化的方法。其反应速率方程为

$$\frac{dc}{dt} = k(c_0 - c')^n \quad (17)$$

式中 c ——硫化剂浓度;

c_0 ——硫化剂初始浓度;

c' ——已反应硫化剂的浓度;

n ——反应级数。

根据试验数据, 可用微分或积分的方法求出反应级数和反应速率常数。俞松林等^[14]根据 GB 3514—1983 的方法(亚硫酸钠法)测得硫化过程中游离硫黄的减小量并计算出反应速率、活化能和反应速率常数, 其结果与采用其它方法得到的结果是一致的。

也可以采用硫化胶溶胀法。即将硫化时间不同的试样置于适当的溶剂中, 在恒温条件下达到溶胀平衡后, 取出称量并算出溶胀率。

$$G = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (18)$$

式中 G ——溶胀率;

m_1 ——溶胀前的质量;

m_2 ——溶胀后的质量。

对 NR 而言, 溶胀率随硫化程度的加深而减小, 达到最低点后又开始增大, 可以认为溶胀率最低点所对应的硫化时间为最佳硫化时间。

2.2 硫化仪方法

硫化仪方法是目前最常用的研究橡胶硫化过程的方法。该方法可分为两类, 一类是对硫化过程中的橡胶施加一定的应力, 测得相应的变形量; 另一类是对硫化胶施加一定的剪切形变, 测出相应的转矩, 也就是剪切模量, 剪切模量与橡胶的交联程度成正比。通过测得的曲线可以了解橡胶的硫化动力学过程并得出交联速度与时间的关系^[15~18]。

李吟今^[19]利用孟山都硫化仪测定 EPDM 在 140, 150, 160, 170 和 180 °C 下的硫化曲线, 发现转矩变化呈平坦型, 用单分子反应速率方程处理曲线的变化, 采用尝试法确定反应级数 n 为 0.75, 硫化温度因数为 2.47~2.83。钱红莲等^[20]

用国产的 LHY-II 型硫化仪按 GB 6083—1988 测定硫黄硫化 NR 硫化曲线,硫化温度分别为 140, 145, 150, 155, 165 和 170 °C, 得到不同温度下转矩 M 与硫化时间 t 的关系曲线, 可利用式(19)对曲线进行拟合。

$$\ln(M_{\infty} - M_t) = -k(t - t_i) + \ln(M_{\infty} - M_L) \quad (19)$$

式中 M ——转矩;

t_i ——硫化延迟时间。

2.3 热分析方法

橡胶硫化过程中常伴有热效应, 通过考察硫化过程中的热效应也可研究硫化动力学过程^[21~24], 可采用的方法有 DSC 法和热重分析法(TGA)。其基本原理是硫化程度与放热多少有关, 硫化速度与放热速度有关, 一般认为硫化速度与放热速度成正比, 可表示如下:

$$\frac{d\nu_t}{dt} = A \frac{dH_t}{dt} \quad (20)$$

式中 ν_t ——时间 t 时的相对交联程度;

dH_t/dt ——热流速率;

A ——常数。

一般硫化动力学过程主要采用下列方程进行拟合。

$$1 - \nu_t = e^{-kt^n} \quad (21)$$

式中 n 为硫化指数。

交联程度 ν_t 可以通过对式(20)积分求出。

$$\nu_t = \int_0^t \frac{d\nu}{dt} dt = \frac{\int_0^t \frac{dH_t}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dH_t}{dt} dt} \quad (22)$$

再利用式(20)便可以求出硫化动力学方程的参数 k 和 n 。

2.4 其它方法

随着现代分析技术的飞速发展, 对硫化反应动力学研究的手段愈发丰富。

罗远芳等^[25]利用裂解气相色谱法分别测定在整个硫化周期内并用胶中各胶相的硫化动力学曲线, 并应用橡胶硫化动力学关系式计算了各胶相的硫化反应速度常数, 比较了不同硫化体系中各胶相的硫化速度, 为研究并用橡胶共硫化提供了有益的尝试和方法。

King R J 等^[26]用高效液相色谱测定 NR 硫化

胶中的游离硫, 而不是传统上费时的亚硫酸钠法。

Eulry V^[27] 和 Buzare J Y 等^[28]分别用核磁共振(NMR)的方法来跟踪 NR 的硫化反应。Groves S A^[29]利用核磁共振谱研究 NR/BR(并用比 70/30, 硫黄用量 2 份, 促进剂 CZ 用量 1 份)的硫化, 发现在 130 °C 硫化时, NR 首先交联, 并且在并用胶交联相中占主要部分; 而在 140 °C 以上硫化时, BR 可以更多地硫化。张士齐^[30]曾对核磁共振法在橡胶中的应用做过综述。

红外光谱法也在橡胶硫化动力学的研究中得到广泛的应用, 它可以用来研究橡胶交联键的位置和种类, 也可以反映硫化的机理及硫化过程中橡胶的结构变化^[31~33]。Chen C H 等^[34]通过傅立叶变换红外光谱研究硫黄硫化 NR 的机理, 发现硫化过程中存在着交联与脱硫两种相互竞争的化学反应。

3 结语

人们对硫化反应动力学机理的研究已取得了许多有意义的成果, 但研究中仍存在一定的局限性。

在采用物理-化学方法对在不同时间段的硫化反应进行测试时, 需采用快速冷却的方法终止某个阶段的硫化反应, 但事实上这是不可能完全实现的, 这就对测试结果的可靠性产生了影响。此方法还存在测试不连续、耗时长和时效性差等缺点。

对硫黄等硫化剂含量的分析结果也不是对硫化过程的正确反映, 因为硫黄还会与其它助剂反应而被消耗, 就是用于交联的硫黄也存在效率问题, 因为硫化胶中有单硫键、双硫键、多硫键和环状等多种结构。

DSC 法是热分析方法, 此方法测试的试样可以很微小, 而且对形状也无要求, 测试过程连续, 时间短, 结果较为准确, 对研究硫化反应动力学意义极大, 但是这种方法对那些硫化中放热量不高的橡胶是不适用的, 从而限制了其应用范围。

硫化仪方法的优点是操作简单、测试快速, 而且硫化曲线连续, 可以提供比较多的信息, 因此被广泛应用于研究橡胶硫化反应过程。但是硫化仪曲线反映的是硫化过程中转矩与硫化时间的关系, 而以此为依据研究硫化反应的动力学机理就

显得不够严谨,因为硫化反应动力学机理虽与胶料的力学性能变化有密切的关系,但仍存在着本质的差异,不能把二者等同起来。

因此,研究硫化反应的动力学机理时,应该把各种不同的方法结合起来,相互补充,综合分析,才能使得出的结论更可靠。

参考文献:

[1] 李咏今. 橡胶硫化反应动力学的表征方法[J]. 特种橡胶制品, 1993, 14(6): 43-48.

[2] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 2-5.

[3] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 263-264.

[4] Coran A Y. Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1964, 37(4): 689-697.

[5] Ding R, Leonov A I, Coran A Y. A study of the vulcanization kinetics of an accelerated-sulfur SBR compound[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(1): 81-91.

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

[7] 古川淳二. 关于橡胶机理的流变学考察 [J]. 王振海译. 橡胶参考资料, 1982(1): 43-47.

[8] Furukswa J. 摆动转盘式流变仪上所测得硫化曲线的解析 [J]. 王振海译. 橡胶参考资料, 1982(8): 40-45.

[9] Russel R. Kinetics of thiazole-accelerated sulfur vulcanization of natural rubber [A]. Proceeding of the Fourth Rubber Technology Conference[C]. London, 1962. 52.

[10] Kamal M R, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure[J]. Polymer Engineering and Science, 1973, 13(1): 59-64.

[11] 易玉华, 张 海. 橡胶硫黄硫化的研究进展[J]. 橡胶工业, 1998, 45(2): 116-118.

[12] Isayev A I, Deng J S. Nonisothermal vulcanization of rubber compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61 (2): 340-361.

[13] Shyu G D, Chan T W, Isayev A I. Reduced time approach to curing kinetics. Part II. Master curve from nonisothermal data[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67 (2): 314-328.

[14] 俞松林, 颜玲珍, 范淑琴. 硫黄与天然橡胶硫化动力学实验 [J]. 橡胶工业, 1989, 36(8): 471-475.

[15] 杨启发, 王凤英. 丁基树脂硫化体系动力学探讨[J]. 橡胶工业, 1989, 36(9): 526-533.

[16] 李咏今. 对“丁基树脂硫化体系动力学探讨”一文的质疑 [J]. 橡胶工业, 1992, 39(5): 309-312.

[17] 李咏今. 橡胶硫化曲线变化的数学模型拟合. II. 转矩上升的硫化曲线[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(3): 168-170.

[18] 张祥福, 张隐西, 朱玉堂, 等. NR 硫化返原的研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(2): 67-71.

[19] 李咏今. 橡胶硫化曲线变化的数学模型拟合. III. 平坦型的硫化曲线[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(3): 108-111.

[20] 钱红莲, 王平粤. 硫化仪曲线测算硫化反应动力学参数的方法比较[J]. 热带农业工程, 2000(3): 13-16.

[21] Litter L. 如何使用 DSC 测定弹性体的硫化程度 [J]. 朱振华译. 橡胶参考资料, 1990(8): 55-59.

[22] Arroyo M, Lopez-Manchado M A, Herrero B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds[J]. Polymer, 2003, 44(8): 2 447-2 453.

[23] Mohamed B, Jean-Luc G, Jacques L. Crosslinking on ageing of elastomers. I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 65(1): 121-126.

[24] Abdel-Aziz M M, Basfar A A. Ageing of ethylene-propylene diene rubber (EPDM) vulcanized by γ -radiation[J]. Polymer Testing, 2000, 19(5): 591-602.

[25] 罗远芳, 朱敏庄, 李国基, 等. 用裂解色谱法研究并用橡胶个相的交联动力学[J]. 橡胶工业, 1989, 36(6): 355-361.

[26] King R J. 用高效液相色谱测定天然橡胶硫化胶中的游离硫 [J]. 郑学伟译. 橡胶参考资料, 1990(2): 52-54.

[27] Eulry V, Tekely P, Humbert F, *et al.* Comparison of residual dipolar interactions in uncross-linked and cross-linked natural rubber by high-resolution solid-state NMR spectroscopy [J]. Polymer, 2000, 41(9): 3 405-3 410.

[28] Buzare J Y, Silly G, Emery J, *et al.* Ageing effects on vulcanized natural rubber studied by high resolution solid state ^{13}C -NMR[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(1): 85-91.

[29] Groves S A. Crosslink density distributions in NR/BR blends: effect of cure temperature and time [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(5): 958-965.

[30] 张士齐. NMR 在橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18 (6): 370-373.

[31] 易玉华, 张 海. 红外光谱在橡胶硫化体系中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1995, 19(5): 39-42.

[32] 张士齐. 用现代物理表征技术研究高聚物的力化学反应 [J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(5): 257-259.

[33] 张士齐, 周翠薇, 袁钻茹, 等. 应用力化学观点研究天然橡胶硫化机理[J]. 橡胶工业, 1990, 38(10): 611-615.

[34] Chen C H, Koenig J L, Shelton J R, *et al.* Characterization of the reversion process in accelerated sulfur curing of natural rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1981, 54 (4): 734-750.