

甜菜碱对天然胶乳胶膜硫化特性的影响

罗文杰, 黎燕飞

(广东省广垦橡胶集团技术创新中心, 广东 高州 525200)

摘要: 研究甜菜碱对天然胶乳胶膜硫化特性的影响, 并通过Arrhenius方程对胶膜的硫化过程进行动力学分析。结果表明: 添加甜菜碱, 天然胶乳胶膜的 M_H 和 M_L 减小, t_{10} 和 t_{90} 缩短; 胶膜的硫化反应活化能减小, 硫化反应速率常数增大, 硫化速率提高, 交联密度增大。

关键词: 天然胶乳胶膜; 甜菜碱; 硫化特性; 动力学

天然胶乳成膜性能好, 湿凝胶强度高, 易于硫化, 其制品具有优良的弹性、较高的强度、较大的伸长率和较小的蠕变, 因此, 天然胶乳广泛用于浸渍制品、压出制品、海绵制品、模铸制品等领域。但是天然胶乳中除含有橡胶烃外, 还含有增塑剂、抗氧剂等多种非橡胶组分, 对橡胶的加工、成型及使用性能有一定的影响^[1-2]。甜菜碱是一种由季铵盐型阳离子和羧酸盐型阴离子构成的季胺型生物碱, 是天然胶乳的非橡胶组分之一, 分子式为 $C_5H_{11}NO_2$ ^[3-5], 具有较高的稳定性和较强的抗氧化能力。

胶乳硫化是在运动中进行的一个复杂过程, 除化学反应之外, 还有一系列物理作用。一般情况下, 交联反应主要发生于胶乳粒子的外层, 所形成的交联结构可以通过橡胶分子的运动深入粒子内部, 胶乳硫化进程受胶乳粒子内部橡胶分子运动性的影响^[6-7]。本工作采用硫化仪对天然胶乳胶膜进行硫化特性分析, 并对其硫化过程进行动力学分析。

1 实验

1.1 原材料

浓缩天然胶乳(浓度62%), 中国热带农业科学院试验场胶乳厂产品; 甜菜碱, 化学纯, 阿拉丁化学有限公司产品; 甲苯, 分析纯, 广州化学试剂

厂产品; 其他配合剂均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

配合胶乳配方(干基, 质量份): 浓缩天然胶乳(总固体质量分数62%), 100; 氧化锌分散体(质量分数40%), 6; 促进剂M分散体(质量分数50%), 0.5; 硫黄分散体(质量分数50%), 3.5; 甜菜碱分散体(质量分数5%), 变量(0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0); 软水, 适量。

1.3 试样制备

在机械搅拌作用下, 将不同用量的甜菜碱分散体分别加入到天然胶乳中并混合均匀, 再依次加入其他配合剂分散体, 搅拌均匀, 制备不同甜菜碱含量的胶乳。静置3 h后, 用砂布过滤除去气泡, 采用直浸法铺膜, 室温静置, 自然干燥, 即得到待测胶膜。

1.4 主要设备与仪器

CS101-1AB型电热鼓风干燥箱, 重庆银河试验仪器有限公司产品; MDR-2000E型硫化仪, 无锡市蠡园电子化工设备厂产品; JM10001型电子天平, 上海精密科学仪器有限公司产品。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

称取5 g左右的待测胶膜, 置于硫化仪模腔中, 分别在135 ℃, 145 ℃, 155 ℃, 165 ℃及175

℃下测定胶膜的硫化特性。

1.5.2 交联密度

以甲苯为溶剂,采用平衡溶胀法求出硫化胶膜最大的溶胀度 Q ,再根据Floy-Rehner公式计算交联密度。

$$M_c = -\rho_2 V_1 \varphi_2^{1/3} [\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2] \quad (1)$$

式中, M_c 为硫化胶中硫桥间分子链段的相对分子质量; φ_2 为聚合物在溶胀体中所占的体积分数,即溶胀度的倒数($\varphi_2 = 1/Q$); χ_1 为高分子-溶剂之间互相作用的参数(Huggins参数); ρ_2 为聚合物溶胀前

的密度; V_1 为溶剂的物质的量体积。用 $(2M_c)^{-1}$ 作为网络密度的度量,表示每千克硫化胶中的化学交联键的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 甜菜碱用量对胶膜硫化特性的影响

甜菜碱用量对胶膜硫化特性的影响见表1。

从表1可以看出,加入甜菜碱后,天然胶乳胶膜的 M_L 和 M_H 总体减小, t_{10} 和 t_{90} 缩短,且在一定范围内,随着甜菜碱用量增大, M_L , M_H , t_{10} 和 t_{90} 基

表1 天然胶乳胶膜的硫化特性(145℃)

甜菜碱用量/份	$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	t_{10} / min	t_{90} / min
0	1.82	5.44	0.80	13.80
0.2	1.67	5.40	0.52	13.00
0.4	1.53	5.13	0.37	13.30
0.6	1.47	4.99	0.40	13.33
0.8	1.44	5.14	0.35	13.02
1.0	1.62	5.50	0.45	12.47

本趋于稳定,这表明甜菜碱有促进天然胶乳胶膜硫化的作用,且在一定范围内天然胶乳胶膜的硫化特性与甜菜碱含量无关,这是由于甜菜碱中的季铵正离子增强了锌盐络合物在橡胶中的溶解度,促进了硫化反应的进行,但由于季铵正离子与配合剂中的硫原子对络合物中锌的配位具有一定的竞争性,因此甜菜碱含量增大对其反应速率影响不大^[8]。

2.2 甜菜碱用量对胶膜硫化动力学的影响

橡胶的硫化反应是一种复杂的化学反应,一般包括诱导期、交联期和过硫期3个阶段。采用硫化仪研究橡胶硫化反应动力学,反应速率(V)方程如式(2)所示。

$$V = -d(M_H - M_t) / dt = k(M_H - M_t)^n \quad (2)$$

式中: M_t 为硫化时间为 t 时的转矩, k 为反应速率常数, n 为反应级数。一般来说,橡胶交联反应在热硫化阶段为一级反应,积分式(2)得:

$$\ln(M_H - M_t) = B - kt \quad (3)$$

式中, B 为积分常数。以 $\ln(M_H - M_t)$ 对 t 作图,

其斜率为 k 。硫化反应速率与温度的关系符合Arrhenius公式:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (4)$$

式中, A 为指前因子, E_a 为硫化反应活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度。以 $\ln k$ 对 $-1/RT$ 作图,根据其直线斜率求 E_a 。

根据式(3),做不同甜菜碱用量和不同温度的天然胶乳胶膜 $\ln(M_H - M_t) - t$ 关系曲线,如图1-3所示。从图1可以看出,加入甜菜碱后,天然胶乳胶膜的 k 值增大,随着甜菜碱用量增大, k 值变化不大。从图2和3可以看出,加入甜菜碱前后,天然胶乳胶膜的 k 值均随温度的增大而增大,这表明甜菜碱在一定范围内促进了天然胶乳胶膜的硫化。

2.3 甜菜碱用量对胶膜 E_a 的影响

甜菜碱用量对天然胶乳胶膜 E_a 的影响见图4和表2。

从图4和表2可以看出,加入甜菜碱后,天然胶乳胶膜的 E_a 降低,随着甜菜碱用量增大, E_a 值变化

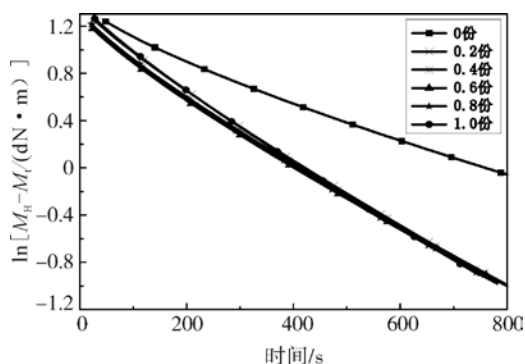


图1 不同甜菜碱用量的天然胶乳胶膜
 $\ln(M_H - M_t)$ 与 t 的关系 (145 °C)

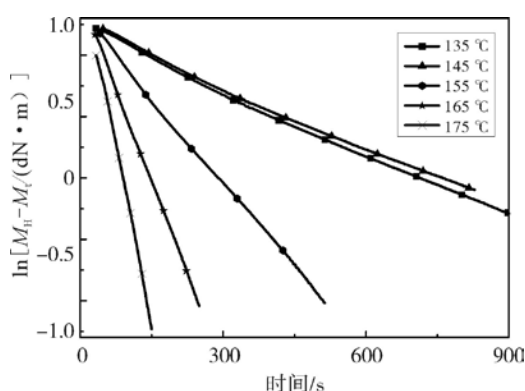
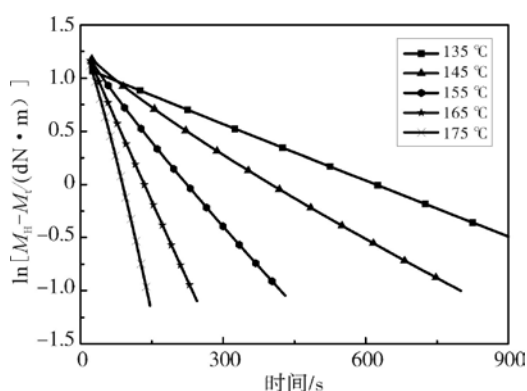


图2 不同温度下纯天然胶乳胶膜 $\ln(M_H - M_t)$ 与 t 的关系



甜菜碱用量为1份。

图3 不同温度下添加甜菜碱的天然胶乳胶膜
 $\ln(M_H - M_t)$ 与 t 的关系

不大, 这表明甜菜碱在一定范围内可降低天然胶乳胶膜的 E_a , 提高硫化反应速率。这是由于甜菜碱中的季铵正离子与锌盐络合物配位, 使 $Zn-S$ 键极化易于进攻 S_8 , 加速硫化反应的进行^[9]。

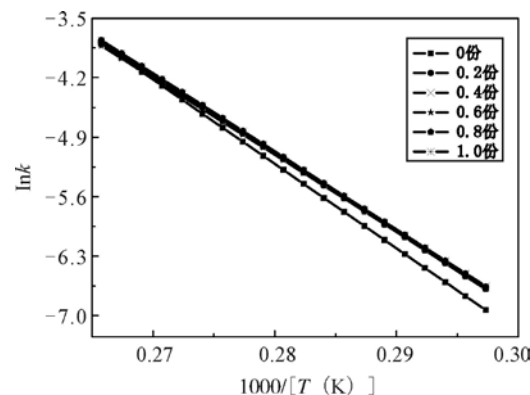


图4 不同甜菜碱用量的天然胶乳胶膜 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

表2 甜菜碱用量对天然胶乳胶膜 E_a 的影响

甜菜碱用量/份	$E_a /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	甜菜碱用量/份	$E_a /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
0	99.36	0.6	90.11
0.2	91.88	0.8	91.90
0.4	90.41	1.0	92.07

2.4 甜菜碱用量对天然胶乳胶膜交联密度的影响

不同甜菜碱用量的天然胶乳胶膜交联密度如图5所示。

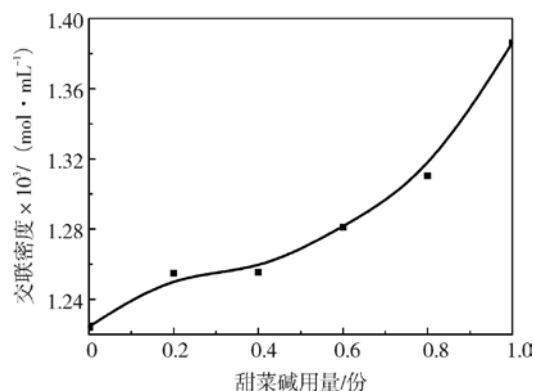


图5 甜菜碱用量对天然胶乳胶膜交联密度的影响

从图5可以看出, 加入甜菜碱后, 天然胶乳胶膜的交联密度显著提高, 并随着甜菜碱用量的增大而增大, 这表明甜菜碱改善了天然胶乳胶膜的网络结构, 提高了硫化胶膜的抗溶胀性能。

3 结论

添加甜菜碱, 天然胶乳胶膜的 M_L 和 M_H 减小,

t_{10} 和 t_{90} 缩短,硫化反应速率常数 k 增大,硫化反应活化能 E_a 降低;随着甜菜碱用量增大, k 和 E_a 变化不大,硫化胶膜的交联密度显著提高。

参考文献:

- [1] 谭海生. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [2] Sekhar B C. 天然胶乳的基本特性与生胶性质[J]. 林文光, 译. 云南热作科技, 1993, 16(1): 44-46.
- [3] 邢晋祎. 甜菜碱及其作用机理[J]. 生物学教学, 2010, 35(2): 2-3.
- [4] 满晨, 干小英, 刘庆生. 甜菜碱的制备和应用[J]. 精细与专用化学品, 2003(1): 11-12.
- [5] Murray C W, Walter E D. Isolation of Betaine from Guayule[J]. Journal of the American Chemical Society, 1945, 67(8): 1422.
- [6] 魏邦柱. 胶乳乳液应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] 胡又牧, 魏邦柱. 胶乳应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [8] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007.
- [9] 林新花, 陈朝晖, 王迪珍. 有机锌盐橡胶硫化促进剂作用机理研究进展[J]. 材料导报, 2008(8): 29-32.

Effect of Betaine on Vulcanization Characteristics of NR Latex Film

Luo Wenjie, Li Yanfei

(Technical Innovation Center of Guangken Rubber Group, Gaozhou 525200, China)

Abstract: The effect of betaine on the vulcanization characteristics of NR latex film was studied with the use of an oscillating disc rheometer. The results showed that M_H , M_L , t_{10} and t_{90} decreased with the addition of betaine. The parameters of curing kinetics were then calculated using Arrhenius equation. The curing reaction activation energy (E_a) of NR latex film with betaine was smaller than that of original NR latex film while the reaction rate constant (k) was higher. With the increase of betaine amount, the curing rate and crosslinking degree of the vulcanizates increased.

Keywords: NR latex film; betaine; vulcanization characteristics; kinetics

信息·资讯

欧洲轮胎网络销售前景看好

据英国弗洛斯特与沙利文(Frost & Sullivan)咨询公司预测,随着网络的快速发展,到2020年,欧洲轮胎销售量中20%将通过网络销售来实现。从汽车零部件电子零售市场

的持续增长可以看出互联网对汽车行业的影响。网络销售新颖、灵活,可以提供个性化的购物体验,满足客户的需求,也给售后市场经营者提供了新的商机。

郭 汐