

甜菜碱对异戊橡胶热降解性能的影响

游建华, 李乐凡, 罗文杰, 林 华, 汪志芬, 方 林
(海南大学, 海南 海口 570228)

摘要: 采用热重分析法研究氮气气氛下甜菜碱对异戊橡胶 (IR) 热降解性能的影响。结果表明: 添加甜菜碱不会改变IR的热降解机理; 添加甜菜碱的IR胶料的起始降解温度、最大降解温度和反应活化能均比未添加甜菜碱的IR胶料高, 表明甜菜碱提高了IR胶料的热稳定性。

关键词: 甜菜碱; 异戊橡胶; 热降解; 动力学; 热重分析; 差热分析

异戊橡胶 (IR) 的化学组成、立体结构和物理性能均与天然橡胶 (NR) 相似, 故又称为合成天然橡胶。IR具有优异的弹性、耐磨性与耐热性等, 可作为NR的替代品, 广泛用于工业、农业、交通、国防、医药卫生和日常生活等领域。由于催化体系与聚合条件不同, IR相对分子质量较低, 相对分子质量分布较窄, 顺式-1, 4-异戊二烯含量相差较大, 因此IR与NR的物理性能仍有一定差异^[1-3]。

甜菜碱, 又名三甲铵乙内酯, 其结构式为 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 。甜菜碱作为NR的非橡胶组分之一, 对NR性能有一定影响^[4-6]。本工作研究甜菜碱对IR在氮气气氛下的热降解行为的影响, 并对其动力学进行分析, 以期对IR性能改进起指导作用。

1 实验

1.1 原材料

甜菜碱, 化学纯, 上海市阿拉丁化学有限公司产品; IR, 牌号2200 (理化性能见表1), 日本瑞翁公司产品。

1.2 基本配方

IR, 100; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 促进剂TMTD, 1; 硫黄, 1.5; 甜菜碱, 变量。

1.3 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。先将IR在开炼机上薄通, 再依次加入硬脂酸、甜菜碱、氧化锌、促进

表1 IR2200理化性能

项 目	测试值
催化体系	四氯化钛/三烷基铝催化体系
顺式-1, 4-异戊二烯含量/%	≥98
相对分子质量	50万~60万
门尼粘度ML ₁ (1+4) 100 ℃]	82
凝胶质量分数/%	20
挥发物质量分数/%	≤0.7

剂TMTD与硫黄, 混炼均匀后下片, 停放8 h。胶料再在平板硫化机上硫化 (硫化条件145 ℃ × t_{90})。

1.4 热重分析 (TG)

TG采用美国TA公司的Q600型TG分析仪进行, 氮气气氛, 升温速率为10 ℃ · min⁻¹, 扫描温度范围为50 ~ 600 ℃, 绘制试样的TG和差热分析 (DTG) 曲线。

2 结果与讨论

2.1 不同用量甜菜碱的IR胶料热降解过程

不同用量甜菜碱的IR胶料在氮气中的TG曲线见图1, DTG曲线见图2。

从图1和2可以看出, 添加甜菜碱与未添加甜菜碱的IR胶料的TG曲线与DTG曲线基本重合, 说明其热降解过程相似。二者TG曲线都为1条平滑曲线, 只有1个台阶, DTG曲线只有1个明显的峰。这说明IR胶料在氮气中的热分解过程较简单, 可看作一步反应, 且甜菜碱的加入也未改变IR的热降解机理。

不同用量甜菜碱的IR胶料的热降解特征温度和

基金项目: 海南省自然科学基金项目 (511109); 海南大学青年基金项目 (qnjj1172)。

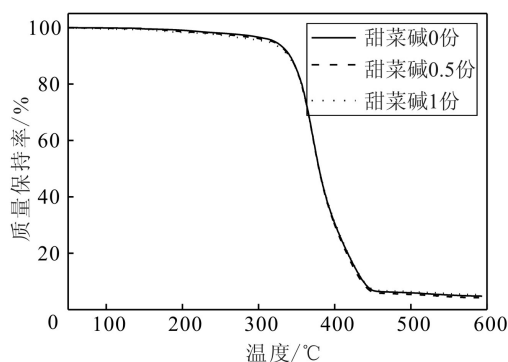


图1 不同用量甜菜碱的IR胶料的TG曲线

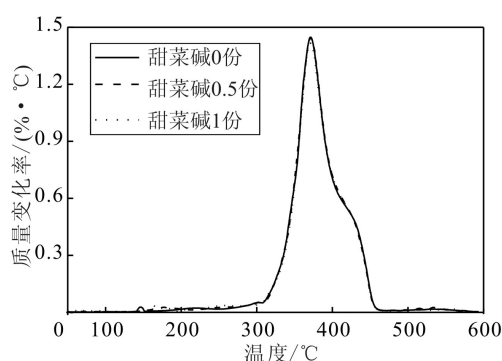


图2 不同用量甜菜碱的IR胶料的DTG曲线

降解率见表2。采用双切线法在TG曲线上得到IR胶料热降解过程的起始降解温度(T_0)和终止降解温度(T_f)，在DTG曲线上得到最大降解速率时的降解温度(T_p)，以及热降解反应在 T_p 和 T_f 时的降解率 C_p 和 C_f ， C_p 和 C_f 的计算式为： $C_p=100\%$ -试样在 T_p 时的质量保持率； $C_f=100\%$ -试样在 T_f 时的质量保持率。

从表2可以看出，与未添加甜菜碱的IR胶料相比，添加甜菜碱的IR胶料 T_0 和 T_p 均略有提高，这表明甜菜碱的加入提高了IR胶料的热稳定性。

2.2 不同用量甜菜碱的IR胶料的热降解动力学分析

热分析动力学是指用化学动力学解析用热分析法测得的物理量(如质量和热量等)的变化速率与温度的关系。采用TG研究动力学特性具有快速、用样少、不需要对反应物和产物定量测定，可在整个反应温度区域内连续计算动力学参数的优点^[7, 8]。在TG中，试样的非等温降解反应动力学特性的分析基于如下速率方程^[9-11]：

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中， α 为降解率， t 为时间(单位s)， k 为降解速率

表2 不同用量甜菜碱的IR胶料的热降解特征温度和降解率

甜菜碱用量/份	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$C_p/\%$	$C_f/\%$
0	347.0	371.5	446.8	38.92	92.71
0.5	348.4	372.0	445.4	40.00	93.10
1	349.1	372.3	443.9	40.39	92.37

常数，其与温度的关系假定遵循如下Arrhenius方程：

$$k = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (2)$$

式中， A 为频率因子(单位 s^{-1})， E_a 为活化能(单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)， R 为气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)， T 为绝对温度(单位K)。

当进行热动力学试验时， T 从起始温度 T_0 线性升高，根据升温速率 $\beta = dT/dt$ ， T 存在如下关系式：

$$T = T_0 + \beta t \quad (3)$$

根据式(1)~(3)，分别对两侧在 $0 \sim \alpha$ 和 $T_0 \sim T$ 范围内积分。考虑到开始反应时，温度 T_0 较低，反应速率可忽略不计，温度可近似在 $0 \sim T$ 之间积分，得到下式：

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E_a/RT)} dT \quad (4)$$

式中 $f(\alpha)$ 是 α 的函数，取决于特定的降解机理，对简单反应而言，使用最多的模型如下：

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

式中， n 为反应级数， α 可定义如下：

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (6)$$

式中， W_0 为起始时试样的质量、 W_t 为热降解至 t 时试样的质量， W_∞ 为热降解时间无穷长时试样的质量(即反应残余物质量)。试验表明，热降解过程可看作一级反应，即 $n=1$ ，因此利用Broido近似式来求解温度积分，公式如下：

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) \right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left[\left(\frac{R}{E_a} \right) \left(\frac{A}{\beta} \right) T_m^2 \right] \quad (7)$$

式中, T_m 为最大反应速率时的温度。

在 300 ~ 450 °C 这个主要降解温度范围内, 用 $\ln\{\ln[1/(1-\alpha)]\}$ 对 T^{-1} 作图, 可以得到直线, 从直线的斜率可求得 E_a , 见图3。

从图3可以看出2个明显的热降解阶段, 其中第1阶段 (300 ~ 400 °C) 为橡胶分子链断裂, 试样质量明显减小; 第2阶段 (400 ~ 450 °C) 为橡胶分子进一步裂解和炭化残渣的分解^[12]。各降解温度段的 E_a 见表3。

从表3可以看出, 添加0.5份和1份甜菜碱的IR胶料在300 ~ 450 °C 的降解过程中, 其 E_a 分别比未添加甜菜碱的IR胶料提高 3.17 kJ·mol⁻¹ 和 1.67 kJ·mol⁻¹, 说明甜菜碱的加入提高了IR胶料的热稳定性, 这与 T_0 和 T_p 的结果一致。

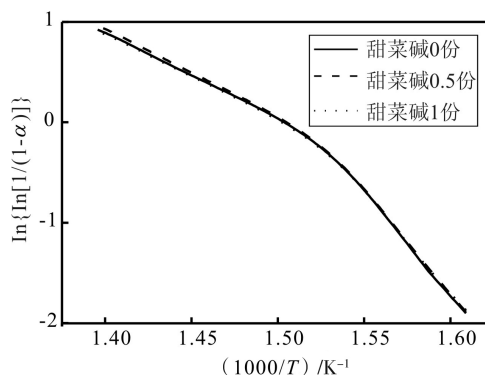


图3 不同用量甜菜碱的IR胶料的积分曲线

3 结论

添加甜菜碱不会改变IR的热降解机理, IR的热降解过程仍为一步反应。添加甜菜碱的IR胶料的热

表3 不同用量IR胶料在300 ~ 450 °C 的热降解 E_a

甜菜碱用量/份	E_a / (kJ·mol ⁻¹)		
	300 ~ 400 °C	400 ~ 450 °C	300 ~ 450 °C 合计
0	166.76	70.40	237.16
0.5	167.93	72.40	240.33
1	168.42	70.41	238.83

降解温度 T_0 和 T_p 均比未添加甜菜碱的IR胶料高, E_a 也有所提高, 表明甜菜碱提高了IR胶料在氮气中的热稳定性。

参考文献:

- [1] 崔小明. 聚异戊二烯橡胶:天然橡胶的最佳替代品[J]. 中国石油和化工, 2009, (12): 17-19.
- [2] 王曙光, 宗成中, 王春英. 顺式-1, 4-聚异戊二烯橡胶研究进展[J]. 中国橡胶, 2007, 23(5): 37-41.
- [3] 江镇海. 异戊橡胶市场发展情况分析[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(3): 49-50.
- [4] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海南: 海南出版社, 2007.
- [5] Murray C W, Walter E D. Isolation of Betaine from Guayule[J]. Journal of the American Chemical Society, 1945, 67(8): 1422.

- [6] Altman R F A. Organic Analysis of Hevea Latex. V. Ammonia, Amines and Betaines[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1941, 14(3): 664-669.
- [7] 沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [8] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [9] 孙玉海. 橡胶的热裂解机理及动力学研究[D]. 广西: 广西大学, 2004.
- [10] Broido A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1969, 7(10): 1761-1773.
- [11] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [12] 余晓东. 微生物凝固天然橡胶分子结构的变化及其对性能的影响研究 [D]. 海南: 海南大学, 2009.

欢迎订阅2014年《橡胶科技》, 欢迎向《橡胶科技》投稿

The Influence of Betaine on Thermal Degradation Properties of Polyisoprene Rubber

You Jianhua, Li Lefan, Luo Wenjie, Lin Hua, Wang Zhifen, Fang Lin

(Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The effects of betaine on thermodegradation properties of the polyisoprene rubber (IR) were studied by thermogravimetry analysis (TG) in nitrogen atmosphere. The results showed that after added with betaine, the thermal degradation mechanism of IR has not changed, the initial temperature of mass loss, the peak temperature of mass loss and the reaction activation energy of IR are higher than those of compound IR without betaine. The thermal stability of IR is improved by betaine.

Keywords: betaine; polyisoprene rubber; thermal degradation; kinetics; TG;DTG

信息·资讯

米其林投资8亿欧元 调整轮胎业务版图

米其林集团日前宣布, 将终止法国Joue-les-Tours轮胎厂的载重轮胎生产业务, 并计划在今后6年内投资8亿欧元, 扩大法国轮胎厂的生产能力; 同时, 将关闭阿尔及利亚载重轮胎厂, 择机出售该厂厂房和设备。

米其林法国Joue-les-Tours轮胎厂最迟在2015年上半年终止载重轮胎生产, 并通过一个

投资2200万欧元的项目, 将该厂改造成生产钢丝帘线和硫化胶囊的工厂。与此同时, 计划投资1亿欧元, 在异地新建载重轮胎厂。

米其林法国La Roche-sur-Yon轮胎厂将改造成年产160万条轮胎的制造中心。

米其林这些举措是为全面调整其轮胎业务版图。
邓海燕

瓦克推出硅橡胶模块化系统

瓦克化学集团开发出名为ELASTOSIL VARIO的加成固化硅橡胶模块化系统。该系统能够对硅橡胶的反应性和硫化胶的硬度进行随意调节, 让有机硅加工制造商不仅可以生产量身定制的产品, 且能够灵活控制产量。

该系统由2种相异的基础组分和2种相异的

催化剂组分组成。2种基础组分能够以任何比例相互混合, 2种基础催化剂组分同样如此, 极具灵活性。在室温下, 2种基础组分在铂催化剂的作用下发生加成交联反应。

ELASTOSIL VARIO系统典型的应用领域包括电子、医疗和建筑等。
钱伯章