

几种低粘度恒粘天然橡胶的性能研究

张桂梅,姜士宽,岩 利,徐 荣,邹建云*

(云南省热带作物科学研究所,云南 景洪 666100)

摘要:采用盐酸羟胺、硫酸羟胺、盐酸氨基脒和促进剂M作为恒粘剂分别制备了天然橡胶(NR)-HH, NR-HS, NR-SH和NR-MB低粘度恒粘NR,并研究NR的理化性质、贮存性能、硫化特性和物理性能。结果表明:与未采用恒粘剂的NR-CK相比,4种恒粘NR的塑性初值稍小, NR-MB的塑性保持率明显降低;NR-MB胶料的硫化速度大于NR-CK胶料, NR-HS, NR-HH和NR-SH胶料的硫化速度则小于NR-CK胶料;NR-HH, NR-HS和NR-SH硫化胶的拉伸强度和撕裂强度相当,均低于NR-CK硫化胶,而NR-MB硫化胶的拉伸强度和撕裂强度则高于NR-CK硫化胶。几种恒粘剂均能有效降低NR的门尼粘度,改善其耐热空气老化性能,其中盐酸羟胺和硫酸羟胺对NR的恒粘效果较好。

关键词:恒粘天然橡胶;天然胶乳;恒粘剂;门尼粘度;贮存性能;盐酸羟胺;硫酸羟胺

中图分类号: TQ331.2; TQ332; TQ330.38⁺7

文章编号: 1000-890X(2019)04-0280-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0280

新鲜天然胶乳除含有橡胶烃和水外,还含有多种非橡胶成分,如蛋白质、类脂物、水溶物、丙酮溶物 and 无机盐等。其中橡胶烃质量分数为0.2~0.4,绝大部分为顺式聚异戊二烯。天然橡胶(NR)在加工及贮存过程中,除受细菌、酶等作用腐败变质外^[1],聚异戊二烯中的醛基还会发生缩合作用,橡胶分子发生交联,形成网状结构,从而使橡胶的粘度和塑性初值(P_0)增大,塑性保持率(PRI)下降,相对分子质量发生变化等,这种现象称为“贮存硬化”^[2]。硬化后的NR在贮存和运输过程中门尼粘度不稳定,增加了NR塑炼的难度,延长了混炼时间,降低了生产效率。

根据NR贮存硬化机理,科学家尝试加入醛基试剂与NR中的醛基反应,阻止NR分子中的醛基发生相互缩合反应,抑制生胶的贮存硬化,使NR的粘度保持在一个稳定的范围内。国外对恒粘NR的研究较早,始于20世纪70年代,国内在20世纪80年代开始进行此类研究,云南农垦集团^[3-4]进行了“低氨+羟胺盐”复合剂的适用性研究,推荐使用“0.06%(质量百分数) NH_3 +0.15%(质量百分

数)羟胺盐”作为制备NR的鲜天然胶乳保存剂;随后海南农垦集团^[5-6]、华南热带农业大学^[7-8]、中国热带农业科学院农产品加工研究所^[9-11]等单位进行了恒粘NR的研究,常用的低粘恒粘剂主要有盐酸羟胺和硫酸羟胺等。李志君等^[7]研究了恒粘剂种类及处理方法对NR的 P_0 、PRI、门尼粘度、氮含量和加速贮存硬化值等性能的影响,结果表明恒粘剂对NR生胶的 P_0 和PRI不会造成不利影响, NR生胶的氮含量有所提高,恒粘剂处理鲜天然胶乳的恒粘效果优于杂胶。刘惠伦等^[9]用硫化仪研究了在鲜天然胶乳中加入盐酸羟胺后NR的硫化特性,结果表明盐酸羟胺对NR硫化特性造成不良影响,且随盐酸羟胺用量的增大, NR的硫化特性值呈下降趋势。黄红海等^[10]制备了低粘度、中粘度及高粘度恒粘NR,讨论了在常温贮存过程中NR门尼粘度的变化,盐酸羟胺和硫酸羟胺可以制备粘度稳定的NR,苯胺制备的中粘度NR和水合联氨制备的中高粘度NR需要经60 d的贮存后门尼粘度才能稳定。张北龙等^[11]研究了几种不同恒粘剂制备的恒粘NR硫化胶的耐热氧、臭氧、光氧老化性能,结果表明盐酸羟胺和水合联氨可改善恒粘NR的耐热氧老化性能,降低耐臭氧和光氧老化性能,硫酸羟胺能改善恒粘NR耐臭氧老化性能,硫酸羟胺和盐酸氨基脒在用量小时降低了NR的耐热氧老化性能,用量大(质

基金项目: 云南省院所开发专项(2015DC013);云南省现代农业天然橡胶产业技术体系建设专项(2018KJTX008-06)

作者简介: 张桂梅(1981—),女,山东菏泽人,云南省热带作物科学研究所副研究员,硕士,主要从事天然橡胶加工及副产物利用的研究工作。

*通信联系人(zoujianyunbn@sina.com)

量分数为0.002 0)时改善了NR的耐热氧老化性能。段志松等^[12]采用促进剂M作为恒粘剂制备出恒粘效果较好的NR。

本工作选用几种不同的恒粘剂制备低粘度恒粘NR,对恒粘NR的理化性质、贮存性能、硫化特性和物理性能进行研究,以期生产高质量恒粘NR提供理论依据。

1 实验

1.1 主要原材料

鲜天然胶乳,固形物质量分数约为0.32,景洪市兴洪橡胶厂提供;盐酸羟胺,分析纯,西陇化工股份有限公司产品;硫酸羟胺、盐酸氨基脲和促进剂M,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

JTC-752型两辊开炼机,广东省湛江机械厂产品;QLB-25D/Q型平板硫化机,江苏无锡市中凯橡塑机械有限公司产品;P14型华莱士快速塑性计,英国华莱士公司产品;C2000E型无转子橡胶硫化仪和M200E型橡胶门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 生胶

鲜天然胶乳经混合均匀,离心过滤除杂后,不加恒粘剂和分别加入盐酸羟胺(质量分数为0.000 6,以干胶计)、硫酸羟胺(质量分数为0.000 6,以干胶计)、盐酸氨基脲(质量分数为0.002,以干胶计)、促进剂M(质量分数为0.001,以干胶计),混合均匀后,利用甲酸进行凝固,采用乳标胶生产线进行加工,制得的生胶试样分别记为NR-CK, NR-HH, NR-HS, NR-SH和NR-MB。

生胶试样进行加速贮存试验。 P_0 测试将试样置于放有五氧化二磷的干燥器中,大气压、60℃下贮存24 h;门尼粘度测试将试样置于放有五氧化二磷的干燥器中,抽真空至0.09 MP左右,60℃下贮存48 h。

1.3.2 混炼胶和硫化胶

按ACS I配方(NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂M 0.5)在两辊开炼机上制备混炼胶,在平板硫化机上于140℃下硫化。

1.4 性能测试

各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性质

NR生胶的理化性质如表1所示。

表1 NR生胶的理化性质

项 目	NR-CK	NR-HH	NR-HS	NR-SH	NR-MB
杂质质量分数×10 ²	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
P_0	37	33	33	34	31
PRI	83	86	86	88	69
氮质量分数×10 ²	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
挥发分质量分数×10 ²	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
灰分质量分数×10 ²	0.15	0.18	0.19	0.14	0.21

从表1可以看出:采用盐酸羟胺、硫酸羟胺、盐酸氨基脲和促进剂M作为NR的恒粘剂,NR生胶的杂质含量、氮含量和挥发分含量几乎无差别;与NR-CK相比,恒粘NR的 P_0 均有所减小,其中NR-SH, NR-HS, NR-HH和NR-MB的 P_0 降幅依次增大;NR-HH, NR-HS和NR-SH的PRI差别不大,但均比NR-CK稍高,而NR-MB的PRI明显降低。

2.2 贮存性能

NR生胶的贮存性能如表2所示。门尼粘度测试条件为ML(1+4)100℃。

表2 NR生胶的贮存性能

项 目	NR-CK	NR-HH	NR-HS	NR-SH	NR-MB
门尼粘度	75	55	58	61	57
P_0	37.0	32.5	33.0	34.0	31.0
加速贮存后门尼粘度	95	57	63	70	69
加速贮存后 P_0	44.0	34.0	36.5	38.5	35.0
加速贮存前后 P_0 差值	7.0	1.5	3.5	4.5	4.0
加速贮存前后门尼粘度差值	20	2	5	9	12

从表2可以看出:盐酸羟胺、硫酸羟胺、盐酸氨基脲、促进剂M均能有效降低NR的门尼粘度;几种恒粘NR的 P_0 均小于NR-CK,其中NR-MB的 P_0 最小, NR-HH, NR-HS和NR-SH则相差不大。加速贮存前后, NR-CK的 P_0 和门尼粘度差值最大,分别达到7和20。对于恒粘NR,就 P_0 而言,加速贮存前后, NR-HH的 P_0 差值最小,仅为1.5, NR-HS, NR-SH和NR-MB的 P_0 差值相差不大;就门尼粘度而言, NR-MB的门尼粘度差值最大,为12,之后依

次为NR-SH, NR-HS和NR-HH, 说明几种恒粘剂对NR均有一定的恒粘效果, 其中盐酸羟胺和硫酸羟胺效果较好, 促进剂M效果较差。

几种恒粘NR在自然条件下贮存9个月后, NR-CK, NR-HH, NR-HS, NR-SH和NR-MB的门尼粘度分别为94, 57, 61, 64和69, 门尼粘度变化值分别为19, 2, 3, 3和12, 这些数据与加速贮存试验结果基本一致, 即NR-HH, NR-HS和NR-SH贮存性能较好, NR-MB贮存效果稍差, 这也很好地验证了几种恒粘剂的恒粘效果。

2.3 硫化特性

NR胶料的硫化特性(160 °C)如表3所示。

表3 NR胶料的硫化特性 min

项 目	NR-CK	NR-HH	NR-HS	NR-SH	NR-MB
t_{50}	1.57	1.72	1.63	1.82	1.30
t_{90}	3.55	3.77	3.57	3.82	2.77

从表3可以看出: 与NR-CK相比, 采用促进剂M的NR-MB胶料的 t_{50} 和 t_{90} 均缩短, 胶料的硫化速度增大; 采用硫酸羟胺、盐酸羟胺和盐酸氨基脲的NR-HS, NR-HH和NR-SH胶料的 t_{50} 和 t_{90} 均延长, 说明这3种恒粘剂降低了NR的硫化速度, 其中NR-SH胶料的硫化速度降幅最大, NR-HH胶料次之, NR-HS胶料最小。天然胶乳中含有一定的微生物, 微生物的代谢产物中含有对橡胶硫化起促进作用的物质, 这些物质是天然的硫化促进剂。微生物的代谢产物越多, 橡胶中含有的天然硫化促进剂数量越多, 越有利于橡胶的硫化。加入盐酸羟胺、硫酸羟胺或盐酸氨基脲会抑制天然胶乳中微生物的发酵, 产生的天然硫化促进剂相应减少^[3], 因此, NR-HH, NR-HS和NR-SH胶料的硫化速度比NR-CK胶料慢。而促进剂M是NR常用促进剂, 可以促进NR硫化, 因此, 采用促进剂M制备的恒粘NR-MB胶料的硫化速度比NR-CK胶料快。但NR胶料的硫化速度还与其配方相关, 研究^[3]表明, 当使用炭黑配方(NR 100, 高耐磨炭黑 45, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 防老剂4010 1, 防老剂J 1, 松焦油 2, 硫黄 2.5, 促进剂CZ 0.5)时, 采用盐酸羟胺制备的恒粘NR胶料的焦化时间与国产5#标准胶和进口1#烟胶片差异不大, 且硫化速度略快; 用于胎面胶配方时, 恒粘NR胶

料的硫化速度较慢。黄克奋^[5]的研究也表明: 采用盐酸羟胺制备的恒粘NR胶料的硫化速度慢, 强伸性能和硫化特性较差; 但是采用促进剂TBBS配方时, 采用盐酸羟胺制备的恒粘NR胶料的强伸性能和硫化特性均较好。在恒粘NR用于橡胶制品加工时, 可以选用合适的硫化促进体系调整硫化速度。

2.4 物理性能

NR硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 NR硫化胶的物理性能

项 目	NR-CK	NR-HH	NR-HS	NR-SH	NR-MB
邵尔A型硬度/度	32	32	33	31	35
300%定伸应力/MPa	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6
500%定伸应力/MPa	3.1	2.7	2.9	3.3	5.2
拉伸强度/MPa	20.3	18.4	18.7	18.2	22.5
拉断伸长率/%	810	759	787	758	711
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22	19	20	19	24
100 °C×24 h热空气老化后					
拉伸强度/MPa	17.5	16.4	18.4	17.6	20.4
拉断伸长率/%	568	565	592	574	582

从表4可以看出: 与NR-CK硫化胶相比, NR-HH, NR-HS和NR-SH硫化胶的硬度变化不大, NR-MB硫化胶的硬度增大了3度; NR-HH, NR-HS和NR-SH硫化胶的300%定伸应力不变, 500%定伸应力相差不大, 采用促进剂M的NR-MB硫化胶的定伸应力则较高, 尤其是500%定伸应力明显高于其他硫化胶; NR-HH, NR-HS和NR-SH硫化胶的拉伸强度和撕裂强度相近, 均低于NR-CK硫化胶, 而NR-MB硫化胶则高于NR-CK硫化胶。总体而言, 几种恒粘NR硫化胶的定伸应力和拉伸强度均较高。

从表4还可以看出, 经过100 °C×24 h热空气老化后, 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均有所降低, 其中NR-CK硫化胶的拉伸强度降幅最大, 达到13.8%, 其次为NR-HH和NR-MB硫化胶, 分别减小了10.9%和9.3%, NR-SH和NR-HS则分别减小了3.3%和1.6%。这说明盐酸羟胺、硫酸羟胺、盐酸氨基脲和促进剂M均改善了NR硫化胶的耐热空气老化性能。

3 结论

(1) 采用盐酸羟胺、硫酸羟胺、盐酸氨基脲和

促进剂M作为恒粘剂,NR的 P_0 稍有减小;NR-HH, NR-HS和NR-SH三者的PRI差别不大,但均比未采用恒粘剂的NR-CK稍高,而NR-MB的PRI则较NR-CK明显降低。

(2) 盐酸羟胺、硫酸羟胺、盐酸氨基脒和促进剂M均能有效降低NR的门尼粘度,且前两者对NR恒粘效果较好,后两者较差;在恒粘NR用于橡胶制品加工时,可以选用合适的硫化促进体系调整硫化速度。

(3) NR-MB胶料的硫化速度大于NR-CK胶料;NR-HS, NR-HH和NR-SH胶料的硫化速度均小于NR-CK胶料,且硫化速度降幅依次增大。

(4) NR-HH, NR-HS和NR-SH硫化胶的拉伸强度和撕裂强度相当,均低于NR-CK硫化胶,而NR-MB硫化胶则高于NR-CK硫化胶;NR-MB硫化胶的500%定伸应力明显高于其他硫化胶。盐酸羟胺、硫酸羟胺、盐酸氨基脒和促进剂M均改善了NR的耐热氧化性能。

参考文献:

[1] 李建伟,栗秀萍,黄红海,等. 复合保存剂BCT-2/ NH_3 对鲜天然胶

乳保存效果及天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(8): 877-881.

[2] 黎沛森. 天然橡胶醛基理论和评议[J]. 热带作物加工,1985(4): 10-16.

[3] 林文光. 国产恒粘胶轮胎应用试验初报[J]. 云南热作科技,1993, 16(2):1-4.

[4] 林文光. 国产恒粘胶在运动鞋的应用试验[J]. 云南热作科技, 1993,16(1):15-17.

[5] 黄克奋. 国产恒粘天然橡胶性能简介[J]. 中国橡胶,1999,15(24): 22-23.

[6] 杨全运,符永胜. 天然橡胶门尼粘度的调控技术[J]. 热带农业工程,2003(2):13-15.

[7] 李志君,赵艳芳,廖建和,等. 恒粘天然橡胶理化性能的研究[J]. 弹性体,2002,12(5):10-13.

[8] 廖小雪,张洪凯,那喜山. 恒粘处理生物凝固胶性能的研究[J]. 弹性体,2005,15(2):48-50.

[9] 刘惠伦,张北龙,邓维用. 盐酸羟胺对NR硫化特性的影响[J]. 橡胶工业,1999,46(2):78-81.

[10] 黄红海,张北龙,邓维用,等. 几种天然橡胶恒粘剂恒粘特性的研究[J]. 热带农业科学,2010,30(3):1-5,14.

[11] 张北龙,黄红海,王永周,等. 恒粘天然橡胶的老化特性[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(6):24-27.

[12] 段志松,廖建和,廖禄生,等. 恒粘剂2-巯基苯并噻唑对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2013,60(5):279-283.

收稿日期:2018-10-15

Properties of Different Constant Viscosity NR with Low Viscosity

ZHANG Guimei,JIANG Shikuan,YAN Li,XU Rong,ZOU Jianyun

(Yunnan Institute of Tropical Crops,Jinghong 666100,China)

Abstract: Several kinds of constant viscosity natural rubber (NR) with low viscosity (NR-HH, NR-HS, NR-SH and NR-MB) were prepared with hydroxylamine hydrochloride, hydroxylammonium sulphate, semicarbazide hydrochloride and accelerator M as viscosity stabilizer, respectively, and their physicochemical properties, storage performance, curing behavior and physical properties were studied. The results showed that, P_0 values of NR-HH, NR-HS, NR-SH and NR-MB were lower than that of NR-CK, and PRI of NR-MB was significantly lower compared with that of NR-CK. The curing rate of NR-MB compound was faster than that of NR-CK compound, and the curing rates of NR-HS, NR-HH and NR-SH compound were slower than that of NR-CK compound. The tensile strength and tear strength of NR-HH, NR-HS and NR-SH vulcanizates were equivalent and all worse than those of NR-CK vulcanizate, but the tensile strength and tear strength of NR-MB vulcanizate were higher than those of NR-CK vulcanizate, respectively. All these viscosity stabilizers could effectively decrease the Mooney viscosity of NR and improve the hot air aging resistance. Among them, hydroxylamine hydrochloride and hydroxylammonium sulphate showed a better effect on the stabilization of NR viscosity.

Key words: constant viscosity NR; natural latex; viscosity stabilizer; Mooney viscosity; storage performance; hydroxylamine hydrochloride; hydroxylammonium sulphate