

新型抗沉淀剂KM-S的应用研究

张雅妮,刘 华,欧阳维,潘显智,肖 媚

(中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司,湖南 株洲 412003)

摘要:研究新型抗沉淀剂KM-S研磨碳酸钙和半补强炭黑以及用于胶乳混合分散体的分散效果。结果表明:抗沉淀剂KM-S具有优良的分散作用,研磨碳酸钙能显著减小分散体沉降量;研磨半补强炭黑,分散体总固体质量分数最高可达0.30;研磨混合分散体配制的胶乳粘度低、稳定性好,制备的气球物理性能优良。

关键词:抗沉淀剂;分散剂;碳酸钙;半补强炭黑;胶乳;沉降量

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ337⁺.1 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)05-27-04

抗沉淀剂是一种分散剂,它被吸附在固-液界面上,能显著降低固-液界面的表面张力,使固体颗粒均匀而稳定地分散在液体中而不重新聚结。分散剂一般具有两个作用,一是能在被分散的固体粒子表面形成水合层,起屏蔽保护作用,防止被分散粒子重新聚结,即高分子位阻效应;二是提高被分散粒子的表面电荷,增强粒子间的排斥力,使粒子保持稳定的分散状态,即电荷排斥原理^[1]。分散剂适宜用量取决于被分散物质的种类、粒子大小、表面性质及分散体pH值等,因此分散剂用量必须通过试验确定,用量过大或过小都会产生不良影响^[2]。

新型抗沉淀剂KM-S是一种钠中和性凝聚萘磺酸的喷雾干燥型粉末,是高度磺化的低分子聚合物,属于高效分散剂,可用于橡胶合成加工领域。它适用的pH值范围较宽,在体系pH值为9~10时分散效果更加显著,不会影响胶乳表面张力或发泡工艺。当需要降低胶乳表面张力时,它也可以用作阴离子型或非离子型表面活性剂。其外观呈浅琥珀色,用量较小时不会影响胶乳体系颜色。

本工作采用抗沉淀剂KM-S研磨填料碳酸钙和半补强炭黑以及用于胶乳混合分散体,研究抗沉淀剂KM-S的分散效果。

作者简介:张雅妮(1974—),女,湖南株洲人,中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司工程师,主要从事乳胶制品的研制工作。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳和氧化锌,湛江市长江橡胶化工有限公司产品;防老剂D和半补强炭黑,株洲中南机橡胶化工有限公司产品;硫黄,株洲广利橡胶化工有限公司产品;促进剂TMTD,河北佰斯特化工有限公司产品;轻质碳酸钙,湖南吉瑞祥化工科技发展有限公司产品;抗沉淀剂KM-S(性能指标如表1所示),美国GEO公司产品。

表1 抗沉淀剂KM-S的性能指标

项 目	指标
外观	浅琥珀色粉末
质量分数0.1水溶液外观	清澈
质量分数0.03水溶液颜色	浅琥珀色
活性成分质量分数	0.91
硫酸钠质量分数	≤0.025
三氧化二铁质量分数×10 ⁶	≤100
钙质量分数×10 ⁶	≤200
水分质量分数	0.06
水溶性	可溶于硬水或软水中
质量分数0.1水溶液pH值	9~10.5

1.2 主要设备与仪器

U488Y80-220型SF智能型分散砂磨机,上海贝微电机有限公司产品;JM-50型胶体磨,上海科劳机械设备有限公司产品;NDJ-8S型数显粘度计,上海衡平仪器仪表厂产品;TG328B型光电自动天平,上海天平仪器厂产品;DN1700×4000型直接汽硫化罐(卧式),泰兴市泰阳化工印染机械有限公司产品。

1.3 性能测试

各项性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 抗沉淀剂KM-S研磨碳酸钙的分散效果

用分散砂磨机进行抗沉淀剂KM-S研磨碳酸钙的试验,分散砂磨机转速为 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,研磨时间为15 h,卸罐后检测分散体沉降量。研磨碳酸钙配方(以干比计,下同)及碳酸钙沉降量如表2所示。

表2 研磨碳酸钙配方及碳酸钙沉降量

项 目	配方编号			
	A1	A2	A3	A4
配方组分用量/份				
轻质碳酸钙	50	50	50	50
酪素	20	20	20	20
氢氧化钾	0.4	0.4	0.4	0.4
软水	27.6	28.6	29.1	29.6
抗沉淀剂KM-S	2	1	0.5	0
分散体沉降量/ $(\text{mg}\cdot\text{h}^{-1})$	135	20	79	—

试验中,未加入抗沉淀剂KM-S研磨碳酸钙,分散砂磨机运行30 min时,机体内水分全部挥发,分散砂磨机发热,导致无法正常研磨,而加入0.5,1或2份抗沉淀剂KM-S的碳酸钙分散体可正常研磨。研磨后的碳酸钙分散体在烧杯中放置14 d后,用玻璃棒搅动烧杯底部沉积的碳酸钙,其中抗沉淀剂KM-S用量为1份时底部沉积的碳酸钙最少且容易搅起,抗沉淀剂KM-S用量为2份时底部沉积的碳酸钙最多且难以搅起;抗沉淀剂KM-S用量为0.5份时底部沉积的碳酸钙量介于两者之间。这与表2的分散体沉降量结果一致。

从表2可以看出,随着抗沉淀剂KM-S用量增

大,碳酸钙分散体沉降量呈先减小后增大的趋势,加入0.5份抗沉淀剂KM-S的碳酸钙分散体沉降量为 $79\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$,加入1份抗沉淀剂KM-S的碳酸钙分散体沉降量最小,为 $20\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$,而加入2份抗沉淀剂KM-S的碳酸钙分散体沉降量为 $135\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。由此可见,加入抗沉淀剂KM-S可以降低碳酸钙沉降量,防止碳酸钙快速沉降的效果良好。这是因为抗沉淀剂KM-S作为阴离子型表面活性剂,可抗絮凝粒子聚集,降低填料单个粒子絮凝的沉降率。进一步分析,抗沉淀剂KM-S在水中电离形成阴离子,并具有一定的表面活性,被填料粉体表面吸收后形成双电层,当双电层的动电电位处在一个合适的值时,分散体中的团聚体破裂,阻止固体微粒重新聚集,使分散体处于稳定状态;同时因为粉体粒子吸附了分散剂,粒子大小接近于胶体粒子,受布朗运动影响,分散体将在一定时间内呈悬浮状态,如果分散剂加入量过大,反而会破坏双电层电位的动态平衡^[3-6]。这也是加入2份抗沉淀剂KM-S的碳酸钙沉降量大于加入1份抗沉淀剂KM-S的碳酸钙沉降量的原因。因此,抗沉淀剂KM-S的适宜用量为0.05~1份。

2.2 不同分散剂研磨炭黑的分散效果

用分散砂磨机进行分散剂研磨半补强炭黑的试验,分散剂分别为扩散剂NF、拉开粉BX、聚乙烯醇和抗沉淀剂KM-S,分散砂磨机转速为 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,研磨时间为15 h,卸罐后观察分散体状态。不同分散剂研磨炭黑配方及分散体状态如表3所示。

从表3可以看出:用扩散剂NF、拉开粉BX和聚乙烯醇研磨10份炭黑时,分散体较稀,分散均匀,

表3 不同分散剂研磨炭黑配方及分散体状态

项 目	配方编号							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
配方组分用量/份								
半补强炭黑	10	20	10	20	10	20	30	40
酪素	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
氢氧化钾	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
软水	87.72	77.72	87.72	77.72	87.72	77.72	67.72	57.72
扩散剂NF	1	1	0	0	0	0	0	0
拉开粉BX	0	0	1	1	0	0	0	0
聚乙烯醇	0	0	0	0	1	1	0	0
抗沉淀剂KM-S	0	0	0	0	0	0	1	1
分散体状态	分散均匀, 较稀	很稠	分散均匀, 较稀	很稠	分散均匀, 较稀	较稠	分散均匀, 较稀	很稠

流动性较好;研磨20份炭黑时,分散体很稠,无法流动,影响使用;用抗沉淀剂KM-S研磨30份炭黑时,分散体较稀,分散均匀,流动性好;研磨40份炭黑时,分散体很稠,即总固体质量分数为0.4时,分散体很稠,影响使用。总体而言,抗沉淀剂KM-S的分散效果比其他分散剂好,分散体总固体质量分数最大可达0.3。

2.3 抗沉淀剂KM-S对乳胶制品物理性能的影响

用分散砂磨机进行抗沉淀剂KM-S研磨混合分散体的试验,分散砂磨机转速为500 r·min⁻¹,研磨时间为12 h。混合分散体配方如表4所示,其中C3配方为目前混合分散体常用配方。

混合分散体研磨完毕后卸罐消泡,将C1,C2,C3配方混合分散体分别加入胶乳中,配制成D1,D2,D3配合胶乳,制作气球。

气球生产流程:凝固剂、胶乳制备→浸胶乳→停放胶凝→浸热水脱膜→清洗胶膜→泡水→充气定型→硫化干燥→检查→包装入库。工艺条件为:浸胶乳时间 3.5 min,浸热水温度 (60±2)℃,浸热水时间 4 min,定型条件 38℃×40 min,直接蒸汽硫化110℃×15 min,间接蒸汽硫化90℃×90 min。

气球物理性能如表5所示。从表5可以看出:使用0.05份抗沉淀剂KM-S的D1配方气球物理性能最好,拉伸强度和拉断伸长率与D3配方气球相近,爆破直径、老化后拉伸强度和拉断伸长率均大于D3配方气球,由此可见,加入适量抗沉淀剂KM-S对气球的物理性能无不利影响。

表4 混合分散体配方 份			
组 分	配方编号		
	C1	C2	C3
硫黄	1	1	1
促进剂	1.5	1.5	1.5
防老剂	2	2	2
氧化锌	0.2	0.2	0.2
酪素	3	3	3
氢氧化钾	0.4	0.4	0.4
氨水	适量	适量	适量
软水	100	100	100
抗沉淀剂KM-S	0.05	0.1	0
扩散剂NF	0	0	0.05

表5 气球物理性能			
项 目	胶乳编号		
	D1	D2	D3
拉伸强度/MPa	23.4	21.8	23.5
拉断伸长率/%	890	900	910
爆破直径/m	1.29	1.11	1.25
100℃×8 h热老化后			
拉伸强度/MPa	26.2	22.0	20.9
拉断伸长率/%	860	830	850

2.4 抗沉淀剂KM-S对胶乳粘度及稳定性的影响

为了考察抗沉淀剂KM-S对胶乳体系的影响,将D1,D2,D3配合胶乳放置一段时间,观察配合胶乳变化情况,监测其粘度和氯仿值。

配合胶乳的粘度和氯仿值如表6所示。从表6可以看出:随着放置时间延长,加入抗沉淀剂KM-S的D1和D2配合胶乳的粘度呈先减小后增大的趋势,粘度变化幅度比D3配合胶乳小,稳定性好;D1和D2配合胶乳的氯仿值变化与D3配合胶乳相同。这说明用抗沉淀剂KM-S研磨的混合分散体制备的配合胶乳不但分散效果较好,而且固体颗粒的水溶性增大,胶乳可以更好保存。而且抗沉淀剂KM-S在改善胶乳稳定性的同时,不影响胶乳凝固过程。

表6 配合胶乳粘度和氯仿值			
项 目	胶乳编号		
	D1	D2	D3
放置1 d			
粘度/(mPa·s)	26.5	28.4	27.5
氯仿值	二末	二末	二末
放置14 d			
粘度/(mPa·s)	25.5	27.2	28.1
氯仿值	三初	三初	三初
放置28 d			
粘度/(mPa·s)	29.3	30.8	32.4
氯仿值	三末	三末	三末

3 结论

(1) 抗沉淀剂KM-S用于研磨碳酸钙时,其用量为1份的分散体沉降量最小。

(2) 抗沉淀剂KM-S研磨半补强炭黑的分散效果比扩散剂NF、拉开粉BX和聚乙烯醇好,其分散体总固体质量分数最高可达0.3,而其他分散剂分散体总固体质量分数最高为0.1。

(3) 抗沉淀剂KM-S研磨混合分散体制配的胶乳粘度低,稳定性好,制备的气球物理性能优良。

参考文献:

- [1] 魏邦柱. 胶乳、乳液应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 184-194.
- [2] 肖迪娥. 新编胶乳工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 59-63.
- [3] 马文有, 田料. 纳米颗粒分散技术研究进展——分散方法与机理[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 8.
- [4] 蔡洪, 胡应模. 浅谈水性涂料用高分子分散剂[J]. 涂料技术与文摘, 2009(7): 10-14.
- [5] 张翠荣. 高分子分散剂结构对分散性的影响[J]. 化学工程师, 2005(6): 5-9.
- [6] 刘书静, 李汉承. 超分散剂性质及研究进展[J]. 化工之友, 2006(12): 39-40.

收稿日期: 2015-11-04

Application of New Anti-settling Agent KM-S

ZHANG Yani, LIU Hua, OUYANG Wei, PAN Xianzhi, XIAO Mei

(Zhuzhou Rubber Research and Design Institute Co. Ltd, ChemChina, Zhuzhou 412003, China)

Abstract: In this paper, a new anti-settling agent KM-S was applied to modify calcium carbonate and semi-reinforcing carbon black by grinding, and the dispersion of modified fillers in rubber latex was studied. It was found that anti-settling agent KM-S was an excellent filler dispersion aid. The settlement of calcium carbonate after anti-settling agent KM-S treatment was reduced significantly and the addition level of carbon black after anti-settling agent KM-S treatment reached 0.30. The rubber latex with addition of anti-settling agent KM-S modified filler had low viscosity and good stability, and the physical properties of the balloon prepared from the latex were good.

Key words: anti-settling agent; dispersing agent; calcium carbonate; semi-reinforcing carbon black; latex; settlement

海南拟建立天然橡胶价格保护机制

中图分类号: TQ332; F726.2 文献标志码: D

在海南省五届人大常委会第二十次会议开幕式上, 海南省副省长李国梁作的《海南省人民政府关于农业法执法检查整改意见落实情况的报告》表示, 海南正积极探索建立价格目标保护机制, 推进海南天然橡胶产业健康发展。

报告指出, 价格是影响天然橡胶产业发展的核心因素。海南正努力争取国家支持, 由市县府组建天然橡胶产业发展基金, 基金遵循政府配资投入、企业参与、专业管理、市场运作的原则, 充当我国天然橡胶产业的稳定器。

该基金将通过实施保护价收购、期货套保、走出去投资整合等多种方式反哺胶园, 保障天然橡胶产业持续发展。

基金运作的风险可以由主导企业承担, 减轻国家和市县的财政压力。

海南为促进天然橡胶产业健康发展, 采取了一些切实的措施, 大力打造200万亩(13.3万 hm^2)核心胶园, 夯实海南天然橡胶产业基础。

根据海南天然橡胶产业发展规划, 海胶集团以现有353万亩(23.5万 hm^2)胶园建立天然橡胶种植核心基地。通过更替落后胶园, 完善防护林体系建设, 对现有胶园进行改造升级, 提高胶园单产水平。2016—2020年, 年更新树园5万亩(0.33万 hm^2)以上, 年开割新胶园6万亩(0.4万 hm^2)以上; 预计5年后每亩(0.067 hm^2)胶园年产干胶85 kg以上, 基地年产干胶13.5万t以上, 人均产干胶5 t以上。

海南政府鼓励天然橡胶企业通过股权并购方式向东南亚发展, 组织天然橡胶企业积极与泰国等东南亚国家洽谈相关合作事宜, 计划通过合资、股权合作等方式将天然橡胶业务向外拓展, 实现天然橡胶年产量增长30万t的目标。

(本刊编辑部)

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织