

自然微生物凝固熟化对 SCR 硫化特性的影响

钟杰平, 杨 磊, 邓维用, 张北龙, 黄茂芳

(华南热带农产品加工设计研究所, 广东 湛江 524001)

摘要:利用天然胶乳自然微生物凝固熟化制备中国标准天然橡胶(SCR), 探讨自然微生物凝固熟化对 SCR 硫化特性的影响。结果表明, 自然微生物凝固熟化对 SCR 的硫化特性影响显著, 随着凝固熟化时间延长, SCR 的 t_{s1} 、 t_{s2} 和 t_{90} 明显缩短, 最大转矩、转矩增大速率和硫化速率指数明显增大; 粘度稳定剂盐酸羟胺对天然胶乳自然微生物凝固熟化有抑制作用。自然微生物凝固熟化制备的 SCR 成本低, 强度高, 性能稳定。

关键词: NR; 硫化特性; 自然微生物; 盐酸羟胺

中图分类号: TQ332.6; TQ330.6⁺7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)05-0284-02

自 20 世纪 70 年代初成功开发中国标准天然橡胶(SCR)以来, 我国 NR 质量有了较大提高。目前, 我国 SCR 产量已占 NR 产量的 85%^[1]。但长期以来, 我国采用的 SCR 生产工艺[鲜胶乳→加氨保存→酸凝固→压薄脱水(绉片)→锤磨造粒→干燥]存在几个问题: ①加氨保存和酸凝固工序成本高, 这两道工序的成本占总制胶成本的 15% 以上; ②添加的氨和酸破坏了胶乳的有益成分, 造成 SCR 性能不稳定; ③SCR 硫化胶强度明显低于进口标准胶。借鉴国外 NR 普遍采用自然微生物凝固生产的方法, 陈泽能^[2]和王忠民等^[3]通过在天然胶乳中加入特殊菌种和糖蜜等添加剂加速胶乳凝固, 这种方法不仅能降低 SCR 的生产成本, 而且能提高其质量稳定性和硫化胶拉伸强度。刘惠伦等的研究^[4~6]表明, 微生物在胶乳凝固过程中的生物代谢对 SCR 硫化胶性能影响很大, 粘度稳定剂盐酸羟胺(HAHC)对胶乳的微生物代谢有抑制作用。

本工作利用天然胶乳自然微生物凝固熟化制备 SCR, 并探讨自然微生物凝固熟化对 SCR 硫化特性的影响。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59963001); 海南省自然科学基金资助项目(50201)

作者简介:钟杰平(1957-), 男, 广东廉江人, 华南热带农产品加工设计研究所研究员, 学士, 从事天然橡胶改性和应用的研究工作。

1 实验

1.1 原材料

鲜天然胶乳(无氨), 粤西农垦局奋勇华侨农场产品; HAHC 和醋酸, 化学纯, 市售产品。

1.2 SCR 制备

(1)普通 SCR(1[#] 试样): 鲜天然胶乳在室温下用醋酸凝固(pH 值为 5.2)后, 在 SCR 生产线上进行绉片、造粒和干燥加工。

(2)自然微生物凝固 SCR(2-1~3[#] 试样): 鲜天然胶乳在室温下经其自然微生物凝固熟化 3, 15 和 30 d(分别对应 2-1[#]、2-2[#] 和 2-3[#] 试样)后, 在 SCR 生产线上进行绉片、造粒和干燥加工。

(3)加粘度稳定剂 HAHC 的自然微生物凝固 SCR(3[#] 试样): 按 100:0.1 的质量比在鲜天然胶乳中加入 HAHC(配成质量分数为 0.1 的水溶液加入), 在室温下自然微生物凝固熟化 30 d, 在 SCR 生产线上进行绉片、造粒和干燥加工。

1.3 胶料配方和混炼工艺

胶料配方为: SCR 100, 氧化锌 6, 硬脂酸 0.5, 硫黄 3.5, 促进剂 M 0.5。胶料在规格为 $\Phi 150 \times 320$ 的开炼机上按 GB/T 15340—1994 标准规定的 NR 混炼工艺混炼。

1.4 硫化特性测试

采用 ODR-100E 型硫化仪(无锡市蠡园电子化工设备厂产品)按 GB/T 16584—1996 标准测

试,测试条件为:转子摆动频率 1.7 Hz,转子摆动角度 1°,试验温度 160 ℃。转矩增大速率 V_M 和硫化速率指数 V_C 的计算式为:

$$V_M=(M_H-M_L)/(t_{90}-t_{s1})$$

$$V_C=100/(t_{90}-t_{s2})$$

2 结果与讨论

不同凝固熟化工艺的 SCR 的硫化特性如图 1 和表 1 所示。

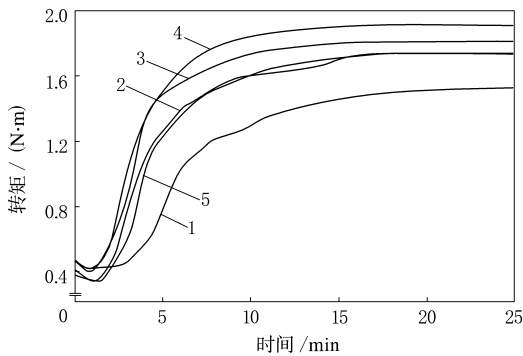


图 1 不同凝固熟化工艺的 SCR 硫化曲线

试样号:1—1#;2—2-1#;3—2-2#;4—2-3#;5—3#。

表 1 不同凝固熟化工艺的 SCR 硫化特性参数

项 目	试样号				
	1#	2-1#	2-2#	2-3#	3#
t_{s1}/min	2.70	1.93	1.87	1.80	2.17
t_{s2}/min	3.27	2.30	2.22	2.15	2.53
t_{90}/min	13.25	9.08	8.32	7.78	9.18
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.45	0.41	0.46	0.46	0.35
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.57	1.76	1.85	1.94	1.77
$V_M/(\text{Nm}\cdot\text{min}^{-1})$	0.11	0.19	0.22	0.25	0.20
V_C	10.02	14.75	16.39	17.76	15.04

(1)自然微生物凝固熟化对 SCR 硫化特性的影响

从图 1 和表 1 可以看出,与普通 SCR 相比,自然微生物凝固熟化的 SCR 的 t_{s1} , t_{s2} 和 t_{90} 较短, M_H , V_M 和 V_C 较大;对于自然微生物凝固熟化的 SCR,随着凝固熟化时间延长,胶料的 t_{s1} , t_{s2} 和 t_{90} 明显缩短, M_H , V_M 和 V_C 增大(预示硫化胶的强

度增大)。原因是胶乳中的微生物代谢产物不仅会降低胶乳稳定性而使之凝固,而且对 SCR 的硫化有促进作用;鲜天然胶乳的多种非胶物质是自然微生物的良好营养物质,微生物在胶乳中会迅速繁殖,因此胶乳凝固熟化时间越长,微生物产生的代谢产物越多,SCR 硫化特性变化越显著。

(2)HAHC 对 SCR 硫化特性的影响

从图 1 和表 1 还可以看出,加 HAHC 的自然微生物凝固熟化 30 d 制得的 SCR 的 M_H , V_M 和 V_C 明显小于不加 HAHC 的自然微生物凝固熟化 30 d 制得的 SCR,与不加 HAHC 的自然微生物凝固熟化 3 d 制得的 SCR 相当。原因是 HAHC 抑制了天然胶乳中自然微生物的活动^[6],使微生物的代谢产物生成速率减小。

3 结语

(1)自然微生物凝固熟化对 SCR 的硫化特性影响显著,随着凝固熟化时间延长,SCR 的 t_{s1} , t_{s2} 和 t_{90} 明显缩短, M_H , V_M 和 V_C 明显增大。

(2)HAHC 对天然胶乳的自然微生物凝固熟化有抑制作用。

(3)微生物凝固熟化制备的 SCR 生产成本 低,强度高,性能稳定。

参考文献:

[1] 邓东华,钟杰平. 近 20 年中国天然橡胶生产加工工业的进展[J]. 中国橡胶,2003,19(5):11-13.

[2] 陈泽能. 生物凝固生产标准胶技术及其效益分析[J]. 热带农业工程,1999(1):10-12.

[3] 王忠民,喻孟君. 胶乳微生物凝固研究[J]. 热带农产品加工,1998(2):1-5.

[4] 刘惠伦. 子午线轮胎胶天然胶国产化的途径[J]. 热带农产品加工,1993(4):9-14.

[5] 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.

[6] 云南子午胎胶课题组. 子午线轮胎胶研制总结[J]. 热带农产品加工,1996(1):1-11.

收稿日期:2003-11-30

启事 由全国橡胶工业信息总站轮胎分站和《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部举办的第十三届全国轮胎技术研讨会将于 2004 年 6 月在四川省成都市召开。会议通知刊登在本刊 2004 年第 4 期广告页,敬请读者关注。