

无氨天然胶乳性能的研究

郭平, 严定新, 邹斌

(临近空间探空气球材料与技术湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412003)

摘要: 研究采用超速促进剂PX/硫黄/氧化锌硫化体系的无氨天然胶乳贮存性能、工艺性能、胶膜拉伸性能及自硫化机理。结果表明: 无氨天然胶乳用异噻唑啉酮类衍生物保存剂对促进剂PX/硫黄/氧化锌硫化体系具有硫化协同效应; 异噻唑啉酮类衍生物会使无氨配合胶乳在室温贮存时产生自硫化; 适当调整促进剂PX/硫黄/氧化锌用量, 可得到贮存性能、成膜性能和胶膜拉伸性能较好的无氨配合胶乳。

关键词: 无氨天然胶乳; 异噻唑啉酮类衍生物; 硫化体系; 自硫化; 贮存性能; 成膜性能; 拉伸性能

中图分类号: TQ331.2

文章编号: 1000-890X(2019)08-0602-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.08.0602

浓缩天然胶乳是生产乳胶制品(如手套、避孕套、胶管、海绵、气象气球和玩具气球等)的主要原材料。自商品化浓缩天然胶乳面世以来,都是以氨作为保存剂进行加工生产的。氨具有强烈的刺激性和一定腐蚀性,随着人们环保意识的增强及国家环保力度的加大,使用新型环保保存剂替代氨加工生产浓缩天然胶乳是胶乳工业发展的必然趋势。

近年来,国内相继开发出了几种类型的无氨或低氨天然胶乳,其保存机理是将一些能溶于水且具有较好防腐和杀菌功能的化合物加入到浓缩天然胶乳中,起到消杀天然胶乳中有害生物酶和细菌,防止其他细菌滋生,阻止有害生物酶和细菌侵蚀天然胶乳中的蛋白质和一些有机生物,进而达到天然胶乳较长时间保质的目的。

本工作研究无氨天然胶乳的贮存性能、工艺性能、胶膜拉伸性能以及自硫化机理。

1 实验

1.1 主要原材料

无氨天然胶乳,保存剂为BCT-2,中国热带农业科学院橡胶研究所提供;硫黄、乙基苯基二硫化

氨基甲酸锌(超速促进剂PX)和氧化锌,橡胶工业常用原材料。

1.2 试样制备

无氨天然胶乳→加入稳定剂、促进剂PX、硫黄、氧化锌、防老剂→配合胶乳→停放、熟成、消泡→在模具中浸凝固剂→胶乳浸渍成型→脱模→沥滤→充气定型→硫化→配合胶乳胶膜。

1.3 性能测试

配合胶乳的粘度按GB/T 14797.2—2008《浓缩天然胶乳、配合胶乳粘度的测定》进行测定,配合胶乳试样的氯仿值和拉伸性能分别按GB/T 23655—2009《配合胶乳硫化程度的测定》和GJB 987A—1964《气象气球试验方法》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系用量对配合胶乳贮存性能的影响

比较经典的胶乳配方体系多采用高用量促进剂、中用量硫黄、低用量氧化锌硫化体系。在其他助剂、胶乳固形物质量分数和贮存条件相同的情况下,无氨和有氨配合胶乳贮存性能比较见表1。

从表1可以看出,不同硫化体系用量的无氨配合胶乳的氯仿值均随停放时间的延长而增大,有氨配合胶乳的氯仿值随停放时间的延长而变化不明显。表明无氨配合胶乳室温下贮存时发生了自硫化反应,即室温硫化。

配合胶乳的粘度是控制乳胶制品质量的一个

作者简介: 郭平(1960—),男,四川自贡人,临近空间探空气球材料与技术湖南省重点实验室教授级高级工程师,学士,主要从事胶乳应用研究工作。

E-mail: zguoping@163.com

表1 配合胶乳贮存性能

项 目	停放时间/d					
	1	2	3	4	5	6
无氨配合胶乳						
1 [#] 体系						
氯仿值	二末	三初	三中	三末	四初	四末
粘度/(mPa·s)	28.0	26.0	27.5	26.5	25.5	26.5
2 [#] 体系						
氯仿值	二末	二末	三初	三中	三末	四中
粘度/(mPa·s)	25.0	24.0	25.0	25.5	23.5	23.0
3 [#] 体系						
氯仿值	二末	二末	三初	三初	三末	四初
粘度/(mPa·s)	23.5	24.0	24.0	23.5	23.0	24.0
有氨配合胶乳(4 [#] 体系)						
氯仿值	二末	二末	二末	二末	三初	三初
粘度/(mPa·s)	24.0	24.0	25.0	24.5	25.0	26.0

注:1[#]和4[#],2[#],3[#]体系中的硫黄/促进剂PX/氧化锌的用量分别为1/1.5/0.2,0.8/1.2/0.16,0.66/1/0.133;无氨和有氨天然胶乳的初始氯仿值均为二末。

关键技术指标,配合胶乳的粘度能够按工艺要求恒定在一定数值范围内,表明其化学稳定性良好,即不会在较短的时间内失稳、凝固而丧失使用价值,因此配合胶乳的粘度稳定对保证乳胶制品质量稳定极为有利。从表1还可以看出,随停放时间的延长,无氨和有氨配合胶乳的粘度均未产生明显变化,说明硫化体系用量和停放时间对配合胶乳的粘度没有太大的影响,配合胶乳的粘度能够满足制品生产工艺要求。

2.2 硫化体系用量对配合胶乳成膜性能的影响

不同硫化体系用量的配合胶乳成膜性能见表2。

从表2可以看出:随无氨配合胶乳停放时间的延长(即氯仿值增大),配合胶乳胶膜在制作过程中会出现脱模时易撕裂、拉伸时易断、定型时炸球、硫化后收缩率大等工艺缺陷;而有氨配合胶乳在近1周内成膜性能保持较好。试验结果表明配合胶乳的氯仿值增大对胶乳的成膜性能影响较大,成型后的湿凝胶膜强度变小,由弹性逐渐向脆性转变,配合胶乳的氯仿值增大至四初左右,胶乳

表2 配合胶乳成膜性能

停放时间/d	无氨配合胶乳			有氨配合胶乳(4 [#] 体系)
	1 [#] 体系	2 [#] 体系	3 [#] 体系	
1	胶膜外观光滑,易脱模,拉伸时不断,定型和硫化正常	正常	正常	正常
2	正常	正常	正常	正常
3	胶膜拉伸时有时断	正常	正常	正常
4	胶膜脱模时易撕裂,拉伸时易断,定型时易炸,硫化后收缩率大	胶膜拉伸时有时断	正常	正常
5	胶膜脱模时完全撕裂,拉伸即断	胶膜脱模时易撕裂,拉伸时易断,定型时有时炸,硫化后收缩率大	胶膜拉伸时有时断	正常
6	胶膜发脆	胶膜脱模时完全撕裂,拉伸即断	胶膜脱模时易撕裂,拉伸时易断,定型时易炸,硫化后收缩率大	正常

注:同表1。

已完全不能满足工艺要求,失去使用价值。

2.3 硫化体系用量对配合胶乳胶膜拉伸性能的影响

贮存1 d的配合胶乳制备的胶膜拉伸性能测定结果见表3。

从表3可以看出:老化前,1[#]体系胶膜的定伸应力较大,拉断伸长率较小;随促进剂/硫黄/氧化锌用量减小,无氨胶乳胶膜的500%定伸应力减小,拉伸强度和拉断伸长率提高。老化后,3[#]体系胶膜的拉伸性能下降,1[#]和2[#]体系胶膜提高,原因可能是促进剂、硫黄、氧化锌及防老剂为混合研磨料,促进剂/硫黄/氧化锌用量减小,防老剂用量也随之减小,3[#]体系胶乳中的防老剂用量较小,故其胶膜老化后性能较差。

总的来看,在无氨配合胶乳中促进剂/硫黄/氧

表3 配合胶乳胶膜拉伸性能

项 目	无氨配合胶乳						有氨配合胶乳(4 [#] 体系)	
	1 [#] 体系		2 [#] 体系		3 [#] 体系		老化前	老化后
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后		
500%定伸应力/MPa	5.0	4.6	2.7	2.9	2.7	2.7	2.5	2.6
拉伸强度/MPa	24.0	24.3	25.9	27.3	26.4	24.7	22.3	24.1
拉断伸长率/%	720	750	850	850	880	830	840	860

注:同表1。

化锌用量为有氨配合胶乳的2/3,其胶膜的拉伸性能就能达到有氨配合胶乳胶膜的水平,表明先加入无氨胶乳的保存剂参与了后加入促进剂、硫黄、氧化锌的硫化反应,对胶膜硫化具有协同效应,若在无氨配合胶乳中加入过多的硫化促进剂,其在硫化过程中早期硫化速度过快,拉伸性能反而下降。因此,在生胶乳时,无氨胶乳中的保存剂能在较长一段时间内很好地保护胶乳不腐败变质,而在配合胶乳贮存及胶膜硫化过程中,保存剂又起到促进硫化的作用。

2.4 无氨胶乳自硫化机理分析

天然胶乳的主要成分为橡胶烃、蛋白质、类脂化合物、水溶物、灰分和水,还含有少量的凝固酶、氧化酶、过氧化酶、蛋白质分解酶和细菌^[1-2],这些生物酶和细菌对天然胶乳的保存极为不利。

BCT-2主要成分为两种或两种以上异噻唑啉酮类衍生物复配的化合物^[3],有研究认为,异噻唑啉酮类衍生物对生物酶和细菌的细胞膜和细胞壁具有极强的穿透能力,在穿透细胞外围后,与细胞内含硫的蛋白质、酶或简单分子相互作用,使该类化合物中的S—N键断裂,形成二硫键S—S键,从而破坏并抑制细胞的正常生物活性^[4],最终达到杀菌的目的。

无氨生胶乳的氯仿值测定结果基本保持在二中至二末,表明将异噻唑啉酮类衍生物加入浓缩天然胶乳后,其只起到消杀胶乳中的有害生物酶和细菌作用,即便胶乳中含有因该化合物杀菌而形成的二硫键,该二硫键还不足以与橡胶主链交联和硫化。

当在无氨胶乳中加入促进剂、硫黄、氧化锌制备成无氨配合胶乳后,室温下,硫黄会很快与异噻唑啉酮类衍生物反应生成二硫键,并在氧化锌和促进剂的催化作用下,再与橡胶大分子上的 α -次甲基作用,按自由基链反应完成硫化作用,从而使

胶乳氯仿值增大。

在加工无氨胶乳时,BCT-2的加入质量为胶乳质量的3%,按胶乳配方折算,相当于每100份干胶中加入约5份的BCT-2。再根据胶乳制品常用配方计算得出,胶乳中加入的促进剂/硫黄/氧化锌总量不宜超过3份。配合胶乳中异噻唑啉酮类衍生物较多,促进剂/硫黄/氧化锌用量越大,生成的二硫键就越多,配合胶乳室温下硫化程度也就越大。由此解释了无氨配合胶乳的氯仿值会随贮存时间的延长而增大,在相同促进剂/硫黄/氧化锌用量下,有氨配合胶乳的成膜性良好时,无氨配合胶乳的成膜性反而欠佳的原因。

3 结论

(1) 异噻唑啉酮类衍生物保存的无氨天然胶乳在促进剂PX/硫黄/氧化锌硫化体系下,配合胶乳室温停放会产生自硫化。

(2) 无氨天然胶乳用异噻唑啉酮类衍生物保存剂,其对促进剂PX/硫黄/氧化锌硫化体系具有硫化协同效应。

(3) 适当调整促进剂PX/硫黄/氧化锌用量,可得到贮存性能、成膜性能和拉伸性能较好的无氨配合胶乳,可提高天然胶乳制品的环保性。

参考文献:

- [1] 李利,肖培光,吴浩,等. 白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/白炭黑胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(5):543-547.
- [2] 韦伟梅,谭海生,刘磊,等. 促进剂ZDTP及其与促进剂ZMBT并用对天然胶乳性能的影响[J]. 橡胶工业,2017,65(11):665-669.
- [3] 李建伟,栗秀萍,黄红海,等. 复合保存剂BCT-2/NH₃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):877-880.
- [4] 王金涛. 异噻唑啉酮类衍生物抑菌活性研究[D]. 大连:大连理工大学,2013.

收稿日期:2019-02-20

Study on Property of Ammonia-free Natural Latex

GUO Ping, YAN Dingxin, ZOU Bin

(Hunan Key Laboratory of Near-space Meteo-ballon Materials and Technology, Zhuzhou 412003, China)

Abstract: The storage performance, processability, tensile properties of the latex film and self-curing

mechanism of the ammonia-free natural latex using the fast curing system of accelerator PX/sulfur/zinc oxide were studied. The results showed that the isothiazolinone derivative preservative used for ammonia-free natural latex and the curing system had a synergistic effect on the curing. The self-curing of ammonia-free latex at room temperature was found with the presence of isothiazolinone derivative. By appropriate adjustment of the amount of accelerator PX/sulfur/zinc oxide, the ammonia-free latex with good storage performance and film formation performance was obtained, and the tensile property of the cured film was good.

Key words: ammonia-free natural latex; isothiazolinone derivative; curing system; self-curing; storage performance; film formation performance; tensile property

米其林免充气轮胎即将成为原配轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年6月4日报道:

如果米其林集团和通用汽车公司在5年内采取行动的话,免充气轮胎将能够成为汽车原配轮胎。

在米其林于蒙特利尔举办的2019年开拓前行峰会上,其和通用汽车宣布了一项联合研究协议,根据该协议,两家公司打算“验证”米其林UPTIS Prototype轮胎(见图1),其目标是尽早在2024年将UPTIS(独特的防穿刺轮胎系统) Prototype轮胎装配在乘用车上。



图1 米其林UPTIS Prototype轮胎

2019年早些时候,两家公司将在密歇根州开始对UPTIS Prototype轮胎进行实际测试,由雪佛兰Bolt EV汽车测试车队执行。由于UPTIS Prototype轮胎为免充气轮胎,车轮总成消除了轮胎漏气和爆胎的危险。此外,通过减少替换轮胎或备用轮胎生产所用原材料,社会从“非凡的环境节约”中获益匪浅。

米其林UPTIS Prototype轮胎在蒙特利尔举办

的2017年开拓前行峰会上推出。

可持续发展正在推动米其林现在和未来的发展。

米其林公司表示,轮胎产品及技术表明了实现愿景理念的重大进步,显示了米其林在可持续机动性方面的研发战略。与其愿景理念相关的创新有四大支柱:免充气、互联、3D打印和100%可持续性(完全可再生或生物来源材料)。

“UPTIS Prototype轮胎预示着米其林对未来可持续机动性的愿景显然是一个可实现的梦想,”米其林集团首席执行官Floret Menegaux称,“通过与同样具有改变机动性雄心的通用汽车公司等战略合作伙伴合作,我们今天就可以抓住未来。”

通用汽车全球采购和供应链高级副总裁Steve Kiefer补充说:“UPTIS Prototype轮胎是推动汽车行业走向未来的理想选择,也是证明我们与供应商合作伙伴合作和创新使客户受益的一个很好的例子。”

米其林说:“UPTIS Prototype轮胎是为现代乘用车重新设计的,它也非常适合新兴的机动车形式。未来的车辆和车队,无论是自动的、全电动的、共享服务的还是其他形式都将需要近乎零的轮胎维护,以最大限度地提高其运行能力。”

UPTIS Prototype轮胎的特点是“架构和复合材料的突破性改进,使其能够在公路行驶速度下承受汽车质量”,这些创新与免充气相结合以承载车辆负荷,对环保益处良多。

米其林估计,每年全世界大约有2亿条轮胎因刺穿、道路障碍或气压不当导致不均匀磨损而过早报废。

(马 晓摘译 吴秀兰校)