

浅色标准橡胶的研制和应用

林文光

(云南省热带作物科学研究所 666100)

摘要 对采用常规凝固法、快速凝固法、电热干燥工艺生产浅色标准橡胶的工艺条件和质量控制方法进行了一系列试验,以确定最优工艺参数和技术经济指标。根据试验推荐方案试制浅色标准橡胶200t,进行全面基本性能鉴定和大量浅色橡胶制品应用试验。结果证明,国产浅色标准橡胶各项性能均能满足各类半透明、白色和彩色橡胶制品的要求。

关键词 浅色标准橡胶,电热干燥,浅色橡胶制品

浅色标准橡胶是工艺分级NR中技术规格最高的胶乳级标准橡胶,它除了具备5号橡胶的全部技术规格外,还增加了对颜色指数的限制,是制备医用、食品用和高档日用橡胶制品的优良胶种。

标准马来西亚橡胶(SMR)是工艺分级NR的先驱,其浅色胶代号为SMR L。根据标准马来西亚橡胶方案和检验方法,1979年国际标准化组织批准ISO 4660—1977作为浅色标准橡胶生胶颜色指数测定的国际标准^[1,2],并在此前公布的ISO 2000—1978NR规格中增加了浅色5号胶^[3]。从此,浅色标准橡胶开始成为国际贸易的高级胶种之一。

本文主要介绍国产浅色标准橡胶(SCR 5L)的研制和应用情况。

1 材料与方法

NR在加工过程中发生变色,主要是由于胶乳中的酚、氨基酚在多酚氧化酶催化作用下与氧结合生成醌^[4],醌与胶乳中的氨基酸、蛋白质反应生成黑色素之类物质后继续氧化变黑所致。酶致黑是一种生物化学反应过程,可以通过加入一些还原剂使其得到控制。

但是,还原剂的加入并不能使橡胶得到漂白。巴西橡胶树胶乳中含有胡萝卜素之类的黄色素,加工制成干胶后,这些保留下来的

有色物质继续受热氧化,生成多种黄色氧化物,使橡胶颜色明显变黄,其颜色指数的大小随各品系胶乳有色物质含量的高低和加工参数不同而差别很大。一些高级浅色胶种,如白绉片,在加工过程中还须进一步除去黄色素或在胶乳中加入漂白剂,使橡胶中的黄色素漂白。

根据酶致黑现象和色素漂白法技术原理,参照国外浅色胶种现代加工技术,结合我国橡胶加工技术特点,设计了国产浅色标准橡胶(SCM 5L)研制方案,即以挑选优质、洁白橡胶品系胶乳和严格的工艺质量控制、精细的加工技术为主,辅以适量的还原剂防止酶变黑和色素漂白法相结合的技术路线,使国产浅色标准橡胶质量全面达到国外同类产品的先进水平。

1.1 试验材料和设备

(1)橡胶品系胶乳。工艺试验以RRIM 600号胶乳为主要试验材料,此外还有PB86,GT1,PR107,云研1和云研277-5。

(2)保存剂和抗氧化剂。氨水、硼酸、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠和氯化亚锡均为工业级,硫代硫酸钠为AR级。

(3)凝固剂。乙酸、甲酸和加速凝固剂均为工业级。

(4)试验设备。工艺试验以小型凝固槽和快凝机分段凝固,挤压机造粒,模型半连续干

燥设备 100℃电热风干燥。中试生产分别用常规凝固和快速凝固,锤磨法造粒,单元式和半连续式电热干燥两种设备进行。

1.2 试验方法

(1)工艺试验方法。在单因子工艺条件试验基础上,根据考察指标,选出最优因子及其配合,再做多因子综合试验。根据综合试验结果,推荐出若干优秀配合提供中试验证。

(2)检验方法。试验样品用炼胶机混均后薄通制片,再用华莱士冲片机制成厚 3.2—3.6mm 试片,密封保存并检验备用。视检比较法用密封试片目测白度;色检法(拉维邦单位)按 ISO 4660—1977 或 RRIM《标准马来西亚橡胶检验方法》进行。

(3)橡胶制品应用试验。根据中试推荐方案试制浅色标准橡胶 200t,发往全国 12 个橡胶制品厂试制 13 种浅色和彩色橡胶制品。制品试验均按正常生产配方和工艺条件进行,并结合各种专业检验项目对浅色橡胶制品进行全面理化性能和使用性能考核。

2 试验结果

2.1 胶乳品系试验

各种橡胶品系的鲜胶乳在不加任何保存剂和抗氧剂的情况下,采用生产凝固法和全乳烘干法,对制得的干胶的固有色度作鉴定。结果两种方法均以 PB86 和 RRIM600 色最浅,云研 277-5 最深,视检法和色检法结果相符。但对于 PR107 和云研 1,两种凝固法结论相悖,两个品系的生产凝固胶视检法和色检法结果也不一致。看来凝固剂也能影响某些品系橡胶的色度真相,似乎用全乳烘干法(70℃)更能反映胶乳品系的固有色度值(见表 1)。

2.2 保存剂和抗氧剂(RRIM600 胶乳)

用等当量试剂全乳烘干法和有效经济量生产凝固法,分别对所用保存剂和抗氧剂的白度、适宜用量、有效贮存期和热敏性作试验。结果以硼酸和焦亚硫酸钠的白度最佳,亚

硫酸钠次之。氯化亚锡和硫代硫酸钠在多数情况下对 RRIM600 胶乳无漂白作用(见表 2)。

表 1 各橡胶品系的干胶颜色比较

品系	视检法		色检法(拉维邦)	
	常规凝固	全乳烘干法	常规凝固	快速凝固
PB 86	白+	白	4.0	5.0
RRIM600	白+	白+	3.0	3.0
GT1	白-	白-	4.5	5.5
PR107	白-	白	3.5	5.0
云研 1	白	白--	7.0	7.0
云研 277-5	白--	白-	7.0	8.0

表 2 保存剂和抗氧剂的白度试验

试剂	视检法		色检法(拉维邦)
	等当量	有效经济量	有效经济量
氨水	—	白-	5.0
硼酸	白	白++	3.0
亚硫酸钠	白-	白	4.5
焦亚硫酸钠	白+	白+	3.0
氯化亚锡	白--	白--	4.0
硫代硫酸钠	白-	—	—
对照	白-	白-	4.5

在变量试验中,硼酸、焦亚硫酸钠和亚硫酸钠的漂白效果与其用量成正相关(见表 3)。

漂白剂和抗氧剂的稳定性以硼酸最好,氯化亚锡次之,而以焦亚硫酸钠和亚硫酸钠最差。水剂亚硫酸氢钠(焦亚硫酸钠溶于水后成亚硫酸氢钠溶液,室温溶解度 40%)和亚硫酸钠敞口贮放 4d,失效 50%—60%,10d

表 3 保存剂和抗氧剂的变量试验

试剂	用量, %	视检法	色检法(拉维邦)
硼酸	0.05	白	4.0
	0.10	白+	3.0
	0.20	白+	3.0
焦亚硫酸钠	0.05	白	3.5
	0.10	白+	3.0
	0.20	白++	3.0
亚硫酸钠	0.05	白	4.5
	0.10	白	4.5
	0.20	白+	4.5

后基本无效。干剂焦亚硫酸钠曝露于空气中
贮放 20d 完全失效,亚硫酸钠失效约 60%。
硼酸无论干剂或水剂始终是稳定的。

试验发现,视检法和色检法结果常出现

相悖结论。据分析,温度对胶色的影响,除了
有机组分的因素外,还有一些热敏试剂的作
用,以焦亚硫酸钠的热敏性最显著(见表 4)。

表 4 焦亚硫酸钠的热敏性试验

样号	使用试剂	视检法	色检法(拉维邦)		样号	使用试剂	视检法	色检法(拉维邦)	
			热压前	热压后(150℃)				热压前	热压后(150℃)
L1-1	硼酸、焦亚硫酸 钠、氯化亚锡	(2)	2.5	3.0	L0-2	快凝剂、氯化亚锡	(6)	4.5	4.5
L1-2	硼酸、氯化亚锡	(3)	3.0	2.5	白绉片	焦亚硫酸钠	(1)	2.5	3.5
L2-1	硼酸	(4)	3.0	2.0	TTR	不详	(8)	7.0	5.5
L0-1	氯化亚锡	(5)	3.5	2.5	SMR	不详	(7)	5.0	3.5

注: * 视检法括号内数字为颜色深浅次序,数大色深。

2.3 工艺条件(RRIM 600 胶乳)

在凝固试验中,干胶的白度随凝固浓度
的增高而降低,随凝固 pH 值的提高而增加,
在试验的浓度和 pH 值范围内差异显著。

乙酸略优于甲酸,但差别不大(见表 5)。

这可能是由于降低干燥温度对白度作出的贡
献被干燥时间延长所抵消。但干燥温度升高
到 100℃ 以上时,色差明显增大(见表 7)。

表 5 胶乳凝固浓度和凝固 pH 值对
生胶白度的影响

凝固条件	视检法	色检法(拉维邦)
凝固浓度, %		
15	白 ⁺	4.0
20	白	4.5
25	白 ⁻	5.0
30	白 ⁻⁻⁻	6.5
凝固 pH 值		
乙酸		
4.6	白 ⁻⁻⁻	6.0
4.9	白 ⁻	5.5
5.2	白	5.0
甲酸		
4.4	白 ⁻⁻⁻	6.0
4.6	白 ⁻	6.0
5.2	白	5.5

湿胶用清水喷淋,增白效果甚微。喷水作
用主要在于调节非橡胶组分。如果所用水质
差,则喷水对白度有害无益(见表 6)。

湿胶用相同有效经济量的抗氧剂溶液喷
淋,浪费大,效果差,不宜使用。

在干燥温度试验中,发现在 100℃ 以下
胶色随干燥温度升高稍有加深,但差异甚微。

表 6 湿胶喷水对生胶理化性能的影响

喷水量	挥发物 %	灰分 %	杂质 %	氮, %	P ₀ ¹⁾	PR ₁ ²⁾
1:0	0.50	0.32	0.026	0.53	39	88
1:5	0.38	0.22	0.011	0.52	37	90
1:10	0.37	0.20	0.009	0.49	36	97
1:15	0.37	0.20	0.010	0.50	36	91
1:20	0.41	0.20	0.011	0.51	36	93

注:1)塑性初值;2)塑性保持指数。

表 7 干燥条件对生胶白度的影响

干燥温度,℃	70	80	90	100	110	120
干燥时间,h	12.5	9.0	5.0	3.0	2.5	1.9
含水量, %	0.10	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05
视检法	白 ⁺	白 ⁺	白	白	白 ⁻	白 ⁻
色检法(拉维邦)	5.0	5.0	5.5	5.5	6.5	6.5

2.4 浅色标准橡胶贮存试验

将各推荐方案的浅色标准橡胶置于室温
下自然贮存一年,颜色指数平均增加 0.5 个
拉维邦单位。以氯化亚锡方案耐久性最好,存
放一年颜色指数几乎不变(见表 8)。

2.5 浅色标准橡胶应用试验

2.5.1 浅色标准橡胶基本性能

浅色标准橡胶化学指标全部达到国家特
级白绉片技术规格。其水溶物在 0.1% 以下,
灰分在 0.1%—0.2% 范围内,该两项指标对

表 8 浅色标准橡胶贮存试验的
拉维邦颜色指数

样号	使用试剂	贮存时间,月				
		0	2	4	6	12
L1-1	硼酸、焦亚硫酸钠、 氯化亚锡	2.5	2.5	3.0	3.0	3.0
L1-2	硼酸、氯化亚锡	2.0	2.0	2.5	2.5	2.5
L1-3	硼酸、亚硫酸钠、 氯化亚锡	2.5	2.5	3.5	3.0	3.0
L0-1	氯化亚锡	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
L0-2	快凝剂、氯化亚锡	4.0	4.0	4.0	3.5	4.5

胶料不变色十分有利(见表 9)。

用非污染型配合剂对各种浅色胶种进行

色泽耐久性试验,结果几种浅色橡胶的完全白度基本相同。用氙灯照射后,以浅色标准橡胶色差最小,其白度保持率比白绉片好(见表 10)。

几种浅色胶种物理性能均达到国家特级白绉片标准,以云南、通什浅色标准橡胶更优,拉伸强度高,给浅色橡胶配方带来很大回旋余地。浅色标准橡胶动态性能也比白绉片和全乳白绉片好。老化性能以云南浅色标准橡胶最优(见表 11)。

表 9 浅色标准橡胶化学组分分析

项 目	特级白绉片规格	国产白绉片(汕头)	国产标准橡胶(海南)	国产浅色标准橡胶(云南)	1 [#] 烟片(进口)
加热减量, %	≤0.75	0.23	0.29	0.33	0.32
灰分, %	≤0.80	0.10	0.20	0.20	0.30
丙酮抽出物, %	≤3.00	2.60	2.30	2.70	2.60
水溶物, %	≤0.30	0.0	0.10	0.10	0.20
蛋白质, %	≤3.50	3.1	2.90	3.20	3.30

表 10 浅色标准橡胶的白度耐久性

胶 种	原完全白度	天候曝晒 4d		6000W 氙灯照射			
		白度	色差	24h		72h	
				白度	色差	白度	色差
白绉片(汕头)	86.4	82.4	5.1	87.0	3.3	79.2	10.4
浅色标准橡胶(云南)	87.1	83.5	6.3	85.8	3.1	82.1	7.2
标准橡胶(海南)	88.1	81.4	7.5	87.5	5.8	78.4	10.9
1 [#] 烟片(进口)	81.1	79.2	4.1	82.9	8.5	77.7	10.7

2.5.2 试制血浆瓶塞

血浆瓶塞的综合性能对比说明,云南浅色标准橡胶达到斯里兰卡白绉片质量标准,适合医疗卫生和食品用橡胶制品生产,可以代替或部分代替进口白绉片(见表 12)。

2.5.3 试制彩色自行车胎

浅色标准橡胶用于正常生产配方试制白胎侧,胎面挤出尺寸稳定,界面清晰,工艺性能十分理想。成品白度与白绉片相当,物理性能稍高于白绉片(见表 13)。

2.5.4 试制透明鞋底

经过反复配方试验,浅色标准橡胶符合透明鞋底技术要求,且不需要使用透明级白

炭黑,只用碳酸镁即可达到透明目的。原料来源丰富,配方成本低廉,混炼工艺性能好,物理性能优于 SBR 1502(见表 14)。

3 经济效益

国产浅色标准橡胶自 80 年代末期研制成功以来,生产量逐年增加。目前,国内对浅色橡胶的年需求量约 5000t。

试验证明,国产浅色标准橡胶完全可以代替进口白绉片和 SBR,应用于生产各类浅色、彩色、半透明橡胶制品。这不仅可以满足各类浅色橡胶制品的工艺和质量要求,还能取得较大的社会效益。例如,用国产浅色

表 11 浅色橡胶物理性能

项 目	全乳白绉片(通什)	浅色标准橡胶(通什)	浅色标准橡胶(云南)	白绉片(汕头)
拉伸强度,MPa	24.7	25.7	28.0	22.2
扯断伸长率,%	919	903	869	879
邵尔 A 型硬度,度	35	36	42	41
扯断永久变形,%	16	17	19	13
300%定伸应力,MPa	2.16	2.16	3.14	2.45
撕裂强度,kN·m ⁻¹	55.9	60.8	67.6	62.7
密度,Mg·m ⁻³	0.965	0.965	0.965	0.965
屈挠强伸保持率(2 万次,伸张 30%),%	59.8	64.4	61.0	69.3
断裂次数(伸张 30%)	23460	41340	44790	36860
热老化系数(70℃×48h)	—	0.634	0.776	0.817
臭氧老化龟裂时间(臭氧浓度 50×10 ⁻⁸ ,40℃,拉伸 20%),min	30	60	150	140
天候老化系数(架倾 30°,拉伸 20%,日光曝晒)				
25d	0.174	0.174	0.241	0.222
40d	0.147	0.101	0.182	0.172
屈挠型天候老化裂纹(试片 12mm×75mm,弯曲夹牢,放平盘中,目测)				
5d	针孔	裂纹	针孔	有绉纹
10d	A-4	A-6	A-3	A-3
20d	A-5	A-6	A-4	A-4
35d	A-6	A-7	A-6	A-5

注:基本配方:生胶 100;硫黄 3;氧化锌 5;硬脂酸 0.5;促进剂 M 0.7。硫化条件:143℃×30min。

表 12 浅色标准橡胶血浆瓶塞综合性能

项 目	浅色标准橡胶 (云南)	1 ^号 白绉片 (斯里兰卡)
外观	淡黄	淡黄
游离硫,%	0.33	0.36
pH 变化值	0.10	0.15
KMnO ₄ 消耗量,mg·L ⁻¹	6.62	8.17
蒸发残渣,mg·L ⁻¹	0.029	0.019
急性毒性试验	合格	合格
蒸汽消毒爆破试验	无一爆破	无一爆破
拉伸强度,MPa	16.17	19.89
扯断伸长率,%	720	665
邵尔 A 型硬度,度	42	42
扯断永久变形,%	26	24
小白鼠毒性试验	无毒性反应	—
豚鼠过敏性试验	无过敏反应	—

标准橡胶代替白绉片生产医用、食品用等橡胶制品,每吨可节约费用 500 元以上。应用于生产透明橡胶制品时,可用廉价的碳酸镁代替昂贵的白炭黑。据青岛第九橡胶厂试验,浅色标准橡胶用于生产白大底,每吨胶可节省 70kg 钛白粉,经济效益十分可观。随着国产

表 13 浅色标准橡胶彩车胎成品物理性能

项 目	白绉片 (汕头)	浅色标准 橡胶(云南)	浅色标准 橡胶(通什)
拉伸强度,MPa	15.5	16.2	15.4
扯断伸长率,%	716	738	720
邵尔 A 型硬度,度	52	52	50
300%定伸应力,MPa	4.3	4.7	4.3
粘合强度,kN·m ⁻¹			
胶-布	6.4	6.7	5.9
布-布	7.4	7.1	7.4
完全白度	87.2	87.0	88.2

表 14 浅色标准橡胶透明鞋底配方和成品性能

项 目	浅色标准橡 胶(云南)	浅色标准橡 胶(云南)	SBR 1502
白炭黑(德国)	0	40	40
碳酸镁	40	10	10
其它	适量	适量	适量
邵尔 A 型硬度,度	—	55—58	61
扯断伸长率,%	—	510—528	514—532
拉伸强度,MPa	—	13.3—15.6	7.15—8.24
色泽	浅	棕色	浅、微黄
透明度	好	好	好

浅色标准橡胶的大量生产和广泛应用,这一技术成果将发挥越来越大的社会效益。

4 结论

(1) 制备浅色标准橡胶的胶乳品系以 PB86 和 RRIM600 最合适。这两个品系均为推广品系,可为生产浅色标准橡胶提供充足的优质原料。

(2) 生产浅色标准橡胶的漂白剂以硼酸为主,辅以焦亚硫酸钠或亚硫酸钠作为抗氧化剂,以氯化亚锡为催干剂。尽管焦亚硫酸钠漂白效果很好,但由于该试剂对温度敏感,并有延迟干燥、易失效、气味浓等缺点,应控制使用。

(3) 除胶乳品系的因素外,工艺条件的控制对浅色橡胶色度影响尤其重要,其中又以胶乳凝固浓度、凝固 pH 值和干燥温度的影响最大。

(4) 当胶乳为 PB86 和 RRIM600 时,推荐 0.1% 硼酸 + 0.02% 氯化亚锡为制备浅色标准橡胶生产方案。如果胶乳中混入酶黑品系(如 PR107 和 PB5/37)或深黄色品系(如 RRIM700、云研 277-5)胶乳,则还应加入适量的焦亚硫酸钠(或亚硫酸钠)作为抗氧化剂。

(5) 由于亚硫酸盐(包括焦亚硫酸钠和亚硫酸钠)的热敏性,用其制得的浅色标准橡胶在作色度指数检验时,试样热压(150℃)后会产生变色,这是造成色检法(拉维邦单位)和视检法差异较大的主要原因。因此,应用热敏性漂白剂时,不应片面追求外观色浅而加大试剂用量。

(6) 用推荐方案制得的浅色标准橡胶,自然贮存一年后颜色指数大约增加 0.5 个拉维邦单位。其中以氯化亚锡耐久性较好,贮存一年色度指数几乎保持不变。

(7) 浅色标准橡胶生胶理化性能全面达到 ISO2000—1978 和 SMR L 质量标准。电热干燥工艺生产的浅色标准橡胶符合医疗卫生标准,适合制备医用、食品用和其它透明、白色、彩色橡胶制品。

参考文献

- 1 ISO 4666—1977
- 2 ISO 2000—1978
- 3 RRIM, 顾之翰译. 马来西亚橡胶的检验方法. 热带作物译丛, 1975; (1): 19—31
- 4 RRII, Handbook of Natural Rubber Production in India. Kottayam: RRII Press, 1980; 363—834

收稿日期 1995-01-18

'96 橡胶工艺装备技术研讨会征文通知

由中国化工学会橡胶专业委员会和橡胶机械分会联合举办的'96 橡胶工艺装备技术研讨会,将于 1996 年 8 月在浙江千岛湖召开,现开始征文。凡录取的论文,将由学会发给证书,并收入论文集。被评为优秀论文者,还将由学会颁给奖状和奖金。欲参加者请于 5 月 30 日前报名,有论文报告或交流者,请同时寄来题目和摘要。

征文内容包括:①新工艺、新设备;②新技术、新产品;③新理论、新应用;④新创造、新发现;⑤新动向、新发展;⑥新改造、新扩产;⑦新信息、新开发;⑧新引进、新消化;⑨新投资、新合作;⑩新市场、新开拓。

筹备主持人:程源教授(分会主任委员)

筹备联系人:杨卫民副教授(分会秘书长)

联系地址:北京化工大学 42 信箱(邮编 100029)

电话:(010)4214821