

盐酸羟胺对 NR 硫化特性的影响

刘惠伦 张北龙 邓维用

(中国热带农业科学院产品加工设计研究所, 湛江 524001)

摘要 用硫化仪研究了在鲜胶乳中加入盐酸羟胺对 NR 硫化特性造成的影响。结果表明: 随着盐酸羟胺用量增大, NR 的硫化特性值降低, 盐酸羟胺与胶乳中的微生物的代谢作用密切相关。盐酸羟胺对胶乳中微生物代谢活动产生抑制作用, 可使起促进硫化作用的代谢产物减少, 导致对橡胶的硫化性能造成损害。

关键词 NR, 恒粘度橡胶, 盐酸羟胺, 硫化特性

在 NR 中加入盐酸羟胺或中性硫酸羟胺等粘度稳定剂, 钝化橡胶分子链上的醛基, 可抑制贮存硬化, 使生胶粘度在贮存期间保持稳定。粘度稳定剂通常是在鲜胶乳中加入的, 用这种方法制造粘度固定的橡胶, 工艺过程简单, 加工成本较低, 一致性较好。用户使用粘度固定的橡胶可减少或取消生胶的塑炼, 获得较大的经济效益。但粘度固定橡胶硫化速度慢、硫化特性较差的弱点限制了它的应用范围。

至今为止, 盐酸羟胺和中性硫酸羟胺这类粘度稳定剂是如何影响 NR 硫化行为的, 仍然不是很清楚。有资料指出, 用硫化指数的方法测量加入盐酸羟胺或中性硫酸羟胺的 NR 硫化行为时, 得到的数据表现出“双重”作用, 粘度稳定剂对橡胶硫化的促进或抑制取决于凝固胶乳时的凝固 pH 值。然而, 无法对这种“双重”作用作出合理的解释。

本研究采用硫化仪作为测试手段, 从胶乳微生物代谢活动效果入手, 研究盐酸羟胺处理的橡胶在硫化性能上受到的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR 鲜胶乳, 海南省国营八一农场产品; 盐酸羟胺, 丹东化工二厂产品; 氧化锌, 广州化学试剂厂产品。

1.2 试样的制备

针对胶乳自然腐败、胶乳凝固 pH 值和凝

块熟化等考察因素制备盐酸羟胺处理胶样。盐酸羟胺配成 5% 的水溶液, 在胶乳凝固处理时加入胶乳中。除另有说明外, 胶样凝固处理后, 在室内停放熟化 17 h 左右, 再用绞片机、锤磨机和连续干燥机进行脱水、造粒和干燥, 干燥条件为 $125\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2.5\text{ h}$ 。

鲜胶乳自然腐败试验是分别在胶乳割取后 7, 7.5 和 8.25 h 时, 取同一起来源、没有加氨的鲜胶乳(此时胶乳分别呈良好、有少量凝粒和出现局部凝固 3 种状态), 用辅助生物凝固方法凝固, 凝固处理时分别加入 0.05, 0.10 和 0.15 份(以 100 份干胶计)盐酸羟胺。停放熟化后测定凝块因发酵体积胀大的程度。

胶乳凝固 pH 值试验取同一起来源、保存良好、氨的质量分数为 3.8×10^{-4} 的鲜胶乳用甲酸凝固, 分别控制凝固 pH 值为 5.4, 4.8 和 4.0。凝固 pH 值相同的试样为一组, 每组胶样在凝固处理时分别加入 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 和 0.25 份(以 100 份干胶计)盐酸羟胺。

凝固后处理试验分 2 组, 每组 2 个试验, 胶乳来源与凝固 pH 值试验相同, 均为甲酸凝固。每组均采用不加盐酸羟胺与加入 0.15 份(以 100 份干胶计)盐酸羟胺进行对比。第 1 组胶乳凝固后室温下停放熟化 17.5 h, 第 2 组胶乳在凝固后随即置于 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中保持 1.5 h。第 1 组胶样量较多, 机械脱水后用连续干燥机干燥; 第 2 组胶样量较少, 机械脱水后用试验室烘箱干燥。在试验中留取两组样品中未加盐酸羟胺的样品的乳清, 分别加入惰性填充材料烘干, 再按相当于 0.01 L 乳清的量加入到两个同一配方的混炼胶中(含 50 g 凝固 pH 值为 5.4、盐酸羟胺用量为 0.20 份的 NR)。

作者简介 刘惠伦, 男, 56 岁。研究员。现主要从事 NR 加工工艺与性能研究工作。“子午线轮胎专用天然橡胶研制”研究成果获广东省科技进步二等奖。曾发表论文 15 篇。

鲜胶乳自然腐败试验的试样制备采用 $\Phi 160$ mm 开放式炼胶机, 其余试验试样制备采用 Brabender 混合器, 转速为 $28\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 性能测试

鲜胶乳自然腐败试验采用孟山都 100 S 硫化仪, 其余试验采用上海利浦 LHY-II 硫化仪, 硫化仪转子摆动角度 $\pm 1^{\circ}$, 摆动频率 1.7 Hz , 试验温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 胶乳自然腐败与盐酸羟胺的影响

胶乳在自然腐败过程中分 3 次取样凝固和加盐酸羟胺处理, 经熟化得到的凝块因微生物发酵而有不同程度的胀大, 结果如图 1 所示。

采用试验配方(NR 100; 硫黄 3.0; 氧化锌 5.0; 促进剂 M 0.7; 硬脂酸 0.5)进行硫化特性试验, 结果见表 1, 其中硫化仪转矩升速(V_M)是胶料硫化试验过程中, 从 t_{s1} 开始到 t_{90} 这段时间内硫化仪转矩的平均上升速度, 其表达式为:

$$V_M = \frac{M_{90} - M_{s1}}{t_{90} - t_{s1}}$$

式中 M_{90} —— t_{90} 时的转矩值;
 M_{s1} —— t_{s1} 时的转矩值。

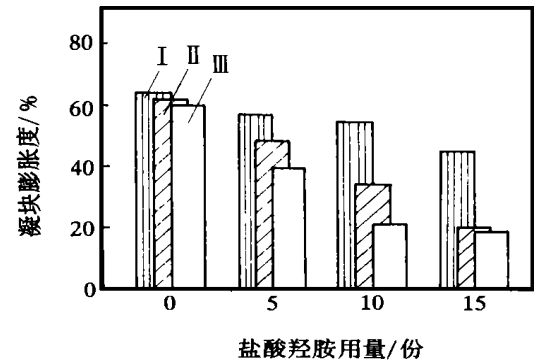


图 1 胶乳自然腐败与盐酸羟胺处理对凝块膨胀的影响
腐败程度: I—基本良好; II—出现凝粒; III—局部凝固

由图 1 可见, 凝块胀大程度随着盐酸羟胺用量增大而降低, 表明盐酸羟胺抑制着微生物的发酵作用。随着鲜胶乳停放时间延长, 腐败程度加深, 胶乳中微生物数量迅速接近高峰数值, 微生物的活力增强, 凝块胀大程度大幅度增加, 表明盐酸羟胺的抑制作用大大下降。由表

1 可见, 在胶乳腐败程度相同的情况下, 加入盐酸羟胺胶样的硫化速度比未加盐酸羟胺的胶样慢。胶乳腐败程度较深的胶样, 整体上硫化速度较快。

表 1 胶乳自然腐败与盐酸羟胺处理对试验胶样的硫化性能的影响

性 能	盐酸羟胺用量/份			
	0	0.05	0.10	0.15
硫化仪数据(160 °C)				
t_{90}/min				
I	9.45	10.78	10.52	—
II	9.80	10.12	10.53	10.22
III	9.20	9.50	9.58	9.35
t_{s1}/min				
I	1.45	1.78	1.45	—
II	1.50	1.55	1.58	1.40
III	1.40	1.30	1.48	1.45
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$				
I	3.99	3.75	3.64	—
II	3.90	3.82	3.85	3.73
III	4.06	3.90	3.85	3.93
$\Delta M/(\text{N}\cdot\text{m})$				
I	2.78	2.64	2.61	—
II	2.92	2.76	2.79	2.78
III	2.90	2.89	3.04	2.99
$V_M/(\text{Nm}\cdot\text{min}^{-1})$				
I	0.348	0.293	0.288	—
II	0.352	0.322	0.312	0.315
III	0.372	0.352	0.375	0.378

注: 同图 1。

鲜胶乳腐败的程度不同时, 胶乳中微生物的数量和其群落的活力的差异是巨大的, 当盐酸羟胺用量相同时, 腐败程度较轻则盐酸羟胺的抑杀作用较强。微生物代谢作用较强时, 生成较多的代谢产物(凝块胀大较大、气孔多且大、腐臭气味强都是明显的表现)。胶乳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。代谢产物越多, 橡胶中含有的天然硫化促进剂数量就越多, 在胶料配方和硫化条件相同的情况下, 胶料中硫化促进剂(包括天然的和配合时加入的)质量分数较高, 活性较强。

2.2 胶乳凝固 pH 值与盐酸羟胺的影响

凝块经熟化后, 凝固 pH 值为 5.4 的胶样均有轻度膨胀, 凝块内有气孔, 未加盐酸羟胺的胶样膨胀程度较大, 加入盐酸羟胺的胶样的膨胀程度随着盐酸羟胺用量的增大而降低; 对于

凝固 pH 值为 4.8 的胶样,未加和加入 0.05 份盐酸羟胺的胶样有轻度膨胀;对于凝固 pH 值为 4.0 的胶样,仅未加盐酸羟胺的胶样有轻度膨胀。胶样硫化特性值见表 2。 V_M 的变化曲线见图 2。

由表 2 和图 2 可见,凝固 pH 值较大的胶样与凝固 pH 值较小的胶样比较,前者整体上硫化速度较快,硫化性能较好。凝固 pH 值相同的胶样,加盐酸羟胺的胶样的硫化速度比未加盐酸羟胺的胶样慢。此外,胶样间硫化特性值在凝固 pH 值较大时差异较大,在凝固 pH 值较小时差异较小。上述结果也说明,较强的微生物代谢活动与胶样的硫化速度、硫化性能有关。

凝固 pH 值为 5.4 的胶样加入促进剂后的硫化仪试验结果见表 3。由表 3 可见,对于加入盐酸羟胺的胶样,促进剂 M 的用量增大到 0.8 和 0.9 份时, M_H 、 ΔM 和 V_M 分别与促进剂 M 用量为 0.5 份时未加盐酸羟胺的胶样接近,即在胶乳中加入 0.25 份盐酸羟胺后,NR 中天然硫化促进剂的数量比未加盐酸羟胺的胶

表 2 凝固 pH 值与盐酸羟胺对胶样硫化性能的影响

项 目	盐酸羟胺的用量/份					
	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
硫化仪数据(160℃)						
t_{90}/min						
A	8.78	10.34	11.46	12.42	14.28	14.10
B	12.02	13.24	14.12	13.86	14.14	14.22
C	14.34	14.66	15.10	15.98	—	15.50
t_{s1}/min						
A	1.78	2.30	2.30	2.42	2.34	2.80
B	2.02	2.54	2.60	2.62	2.66	2.70
C	2.42	2.62	2.78	2.72	—	3.00
$M_H/(\text{N}^{\circ}\text{m})$						
A	2.413	2.313	2.185	2.175	2.162	2.162
B	2.330	2.211	2.167	2.085	2.165	2.091
C	2.150	2.135	2.069	2.101	—	2.096
$\Delta M/(\text{N}^{\circ}\text{m})$						
A	1.563	1.501	1.420	1.401	1.368	1.377
B	1.575	1.480	1.399	1.306	1.364	1.303
C	1.427	1.387	1.315	1.380	—	1.322

注:1)试验配方为:NR 100,硫黄 3.5,氧化锌 6.0,促进剂 M 0.5,硬脂酸 0.50;2)A 为凝固 pH 值 5.4,B 为凝固 pH 值 4.8,C 为凝固 pH 值 4.0。

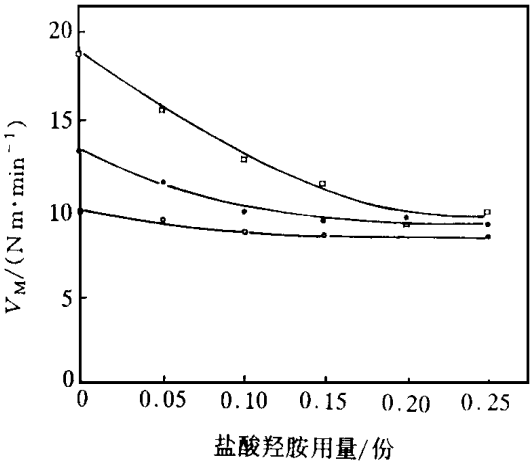


图 2 凝固 pH 值和盐酸羟胺对 V_M 的影响
凝固 pH 值:○—4.0;●—4.8;□—5.4

表 3 促进剂用量对胶料硫化性能的影响

项 目	促进剂 M 用量/份					
	0.5	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
盐酸羟胺的用量/份	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
硫化仪数据 (160℃)						
t_{90}/min	11.74	15.34	13.94	11.98	10.82	10.18
t_{s1}/min	2.10	2.86	2.74	2.62	2.38	2.38
$M_H/(\text{N}^{\circ}\text{m})$	2.371	2.076	2.153	2.204	2.285	2.310
$\Delta M/(\text{N}^{\circ}\text{m})$	1.587	1.367	1.454	1.448	1.510	1.539
$V_M/(\text{Nm}^{\circ}\text{min}^{-1})$	0.138	0.091	0.108	0.128	0.149	0.165

注:试验配方为:NR 100;硫黄 3.5;氧化锌 6.0;硬脂酸 0.5;促进剂 M 变量。

样少,相差的量约等效于 0.3~0.4 份促进剂 M。

2.3 凝固后的处理方法与盐酸羟胺的影响

经凝固后处理的胶样的硫化仪试验结果见表 4 和 5。由表 4 和 5 可知,胶乳凝固后在室温下停放时,胶乳微生物在凝块中继续生长繁

表 4 凝块室温处理后胶样的硫化性能

项 目	盐酸羟胺用量/份	
	0	0.15
硫化仪数据(160℃)		
t_{90}/min	12.02	13.86
t_{s1}/min	2.02	2.62
$M_H/(\text{N}^{\circ}\text{m})$	2.330	2.085
$\Delta M/(\text{N}^{\circ}\text{m})$	1.575	1.306
$V_M/(\text{Nm}^{\circ}\text{min}^{-1})$	0.132	0.096

注:试验配方同表 2。

表 5 凝块加热(85 ℃水浴)处理后胶样的硫化性能

项 目	盐酸羟胺用量/ 份	
	0	0.15
硫化仪数据(160 ℃)		
t_{90}/min	12.18	12.42
t_{s1}/min	1.72	1.74
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	2.407	2.432
$\Delta M/(\text{N}\cdot\text{m})$	1.657	1.650
$V_M/(\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	0.138	0.134

注: 试验配方同表 2。

殖, 但加入盐酸羟胺胶样的微生物代谢活动受到抑制, 2 个胶样的硫化特性表现出明显差异。胶乳凝固后置于 85 ℃水浴处理时, 微生物在高温下被杀灭, 代谢活动停止, 这时盐酸羟胺存在与否对微生物的活动都是没有意义的, 2 个胶样的硫化特性没有明显差异。这进一步说明了盐酸羟胺对 NR 硫化特性的影响是通过对微生物代谢作用产生负效应而作用的, 离开微生物的代谢作用, 盐酸羟胺本身不会对 NR 的硫化行为造成影响。

经 0.20 份盐酸羟胺处理的 NR 分别加入表 4 和 5 中未用盐酸羟胺处理的乳清(20 mL)后, 胶样的硫化仪试验曲线见图 3(其试验配方同表 2)。由图 3 可见, 含有室温处理乳清物质的胶样硫化速度快、转矩数值高、曲线形态较好, 这说明凝块经室温停放熟化后, 乳清物质中含有较多的可对橡胶硫化起促进作用的天然硫化促进剂。显然, 这是在室温停放熟化中微生物代谢作用持续进行的结果。同时, 表明了加入富含微生物代谢产物的乳清物质能改善经盐酸羟胺处理 NR 的硫化性能。

3 结论

胶乳中加入盐酸羟胺, 对NR硫化特性造

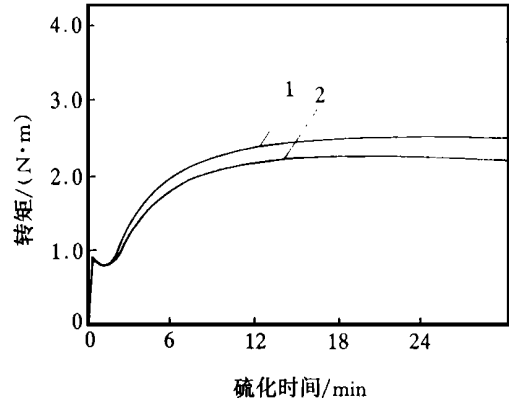


图 3 乳清物质对 V_M 的影响
1—室温处理; 2—加热处理

成不良影响:

(1)盐酸羟胺对 NR 硫化特性的影响与其用量有关, 随着盐酸羟胺用量的增大, NR 的硫化特性值呈下降趋势。

(2)对存放时间较短、腐败程度较轻的胶乳, 盐酸羟胺的影响较大, 反之亦然。

(3)盐酸羟胺对于不同凝固 pH 值的 NR 的影响不同。凝固 pH 值较小盐酸羟胺影响较大, 反之亦然。在凝固 pH 值较小的情况下, V_M 变化曲线的下降趋势较为平缓, 而在凝固 pH 值较大的情况下, V_M 变化曲线比较倾斜。

(4)离开微生物代谢作用这一环节, 加入胶乳中的盐酸羟胺不会对橡胶硫化特性造成影响。

盐酸羟胺对 NR 硫化特性的影响, 可以认为是与胶乳中微生物的代谢作用密切相关。盐酸羟胺对胶乳中微生物代谢活动产生抑制作用, 起促进硫化作用的代谢产物减少, 导致对橡胶的硫化性能造成损害。

收稿日期 1998-09-07

Effect of Hydroxylamine Hydrochloride on Curing Characteristics of NR

Liu Huilun, Zhang Beilong and Deng Weiyong
(Products Processing and Design Research Institute CATAS, Zhanjiang 524001)

Abstract The effect of the addition of hydroxylamine hydrochloride in Hevea latex on NR curing characteristics with curometer. The results showed that the NR curing characteristics deteriorated as the loading level of hydroxylamine hydrochloride increased; the hydroxylamine hydrochloride could depress the metabolism of microorganism in latex to reduce the metabolite which could accelerate the vulcanization resulting in poor curing characteristics.

Keywords NR, viscosity-constant rubber, hydroxylamine hydrochloride, curing characteristics