

恒粘剂 2-巯基苯并噻唑对天然橡胶性能的影响

段志松¹, 廖建和^{2*}, 廖禄生¹, 陈永平³, 从琴琴¹, 廖巧干³

(1. 海南大学 农学院, 海南 儋州 571737; 2. 海南大学 应用科技学院, 海南 儋州 571737; 3. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228)

摘要:采用恒粘剂 2-巯基苯并噻唑(MT)制备恒粘天然橡胶(CVNR), 研究其性能, 并与传统的恒粘剂盐酸羟胺(HH)进行对比。结果表明:采用恒粘剂 HH 或 MT 均能制备出恒粘效果较好的 NR。随着贮存时间的延长, MT-CVNR 的重均相对分子质量(M_w)、塑性初值(P_0)和门尼粘度基本恒定不变; HH-CVNR 的 M_w 、 P_0 和门尼粘度起初变化不大, 但随着贮存时间的延长均有不同程度的增大, 逐渐失去恒粘特征。与 HH-CVNR 硫化胶相比, MT-CVNR 硫化胶的物理性能明显较好。

关键词:天然橡胶; 恒粘剂; 2-巯基苯并噻唑; 盐酸羟胺; 加速贮存

中图分类号: TQ331.2; TQ330.38+7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)05-0279-05

天然橡胶(NR)在贮存过程中会逐渐硬化, 硬化后的 NR 在贮存和运输过程中门尼粘度不稳定, 会增大塑炼、混炼和挤出工艺难度, 延长混炼时间, 从而导致产品出现质量缺陷、生产效率降低、生产成本增加、经济效益降低。我国 NR 在很多方面尚未能达到子午线轮胎的质量要求, 其中门尼粘度高和粘度不稳定是重要原因之一^[1]。

Y. Tanaka^[2] 研究认为贮存硬化与 NR 中存在的功能基团引发交联而产生凝胶结构有关。B. C. Sekhar^[3] 首先指出该功能基团是醛基, NR 在贮存过程中, 分子间的醛基发生缩合反应, 也可能 2 个醛基与 1 个氨基酸的氨基缩合而交联, 导致橡胶的粘度增大。其后研究者们相继提出了其他可能导致 NR 贮存硬化的功能基团的存在, 比如环氧基^[4]、六元内酯基^[5] 以及与 NR 分子链末端相连的磷脂中的酯基^[6-7]。采用盐酸羟胺、硫酸羟胺和水合联胺等羟胺类试剂^[8-9] 作为恒粘剂是通过胺基与醛基反应, 使橡胶分子链上的醛基被封闭, 从而阻止贮存过程中醛基的缩合反应。但羟胺类化合物属于有毒物质, 许多国家已经禁止使用; 羟胺类化合物本身易分解, 与醛基反应得到

的肟也不稳定, 导致恒粘天然橡胶(CVNR)在贮存过程中门尼粘度呈上升趋势; 羟胺类化合物对生胶的硫化特性有不利的影响, 使硫化速率减慢, 物理性能下降; 羟胺类 CVNR 的氮含量会显著增大, 不符合低氮含量制品要求, 从而限制了恒粘橡胶的使用范围。因此开发更合适的、低毒甚至无毒的恒粘剂尤为重要。

本工作采用恒粘剂 2-巯基苯并噻唑(MT)制备 CVNR, 研究其性能, 并与传统的恒粘剂盐酸羟胺(HH)进行对比。

1 实验

1.1 原材料

新鲜天然胶乳, 中国热带农业科学院试验胶厂产品; 恒粘剂 MT 和 HH、甲酸, 广州化学试剂厂产品; 五氧化二磷和十二烷基硫酸钠, 国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 氧化锌 5, 硬酯酸 0.5, 硫黄 3, 促进剂 M 0.7。

1.3 设备与仪器

JTC-T52 型开炼机, 广东省湛江机械制造有限公司产品; QLB-D 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; CS101-1AB 型电热干燥箱, 南京实验仪器厂产品; 凯式微量定氮蒸馏器, 长沙市秋龙仪器

基金项目:国家自然科学基金资助项目(501163005)

作者简介:段志松(1988—), 男, 云南大理人, 海南大学在读硕士研究生, 主要从事恒粘天然橡胶研究。

* 通信联系人

设备有限公司产品;MV₂-90E 型门尼粘度仪,无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品;凝胶渗透色谱仪(GPC),美国 Waters 公司产品;MK II 型快速塑性计,英国华莱士公司产品。

1.4 试样制备

NR 制备:净化后的 NR 鲜胶乳采用蒸馏水稀释至一定浓度(干胶质量分数约为 0.25),按照常规工艺加酸凝固、脱水,压片、喷淋清水、浸泡和滴水后,采用电热干燥箱在 70 ℃鼓风条件下干燥,即制得 NR。

HH-CVNR 制备:净化后的 NR 鲜胶乳采用蒸馏水稀释至一定浓度(干胶质量分数约为 0.25),加入 0.5 份(以干胶质量计)的恒粘剂 HH 后,搅拌、反应一定时间,用甲酸凝固,凝固处理后的橡胶在室温下熟化一定时间,经脱水、压片、喷淋清水、浸泡和滴水后,采用电热干燥箱在 70 ℃鼓风条件下干燥,即制得 HH-CVNR。

MT-CVNR 制备:净化后的 NR 鲜胶乳采用蒸馏水稀释至一定浓度(干胶质量分数约为 0.25),加入 0.1 份(以干胶质量计)恒粘剂 MT 的质量分数为 0.05 的氨水溶液,再加入质量分数为 0.001 的活化剂(该活化剂能促进醛基与巯基的反应,由二氧化硅和亚硫酸氢钠按照质量比 1:1 溶于质量分数为 0.05 的十二烷基硫酸钠水溶液制得),搅拌均匀并静置 1 h,按照常规工艺加酸凝固、脱水,压片、喷淋清水、浸泡和滴水后,采用电热干燥箱在 70 ℃鼓风条件下干燥,即制得 MT-CVNR。

胶料按照常规混炼法在开炼机上进行混炼,混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 145 ℃×*t*₉₀。

1.5 性能测试

1.5.1 理化性能

塑性初值(*P*₀)和塑性保持率分别按照 GB/T 3510—2006《未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法》和 GB/T 3517—2002《天然生胶 塑性保持率(PRI)的测定》进行测试;门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘度的测定》进行测试;氮质量分数采用凯氏半微量定氮蒸馏器按照 GB/T 8088—2008《天然生胶和天

然胶乳 氮含量的测定》进行测试。

重均相对分子质量(*M_w*)采用凝胶渗透色谱仪进行测试,Styragel (HT3-HT5-HT6E) 色谱柱,515 型高效液相色谱泵,2410 型示差检测器,试验条件为:流动相 四氢呋喃,温度 30 ℃,流速 1 mL·min⁻¹。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用新月形试样。

2 结果与讨论

2.1 恒粘剂用量

恒粘剂 HH 用量对 NR 理化性能的影响如表 1 所示。

表 1 恒粘剂 HH 用量对 NR 理化性能的影响

项 目	恒粘剂 HH 用量/份			
	0	0.25	0.5	0.75
氮质量分数×10 ²	0.42	0.48	0.50	0.50
<i>P</i> ₀	35	28	32	28
塑性保持率/%	71.0	69.1	69.3	70.0
门尼粘度	65.6	52.7	51.5	53.2
Δ <i>P</i> ¹⁾	19	0	-1	0
门尼粘度变化 ¹⁾	14.5	-0.6	1.8	1.6

注:1)为试样加速贮存后与加速贮存前的差值。

从表 1 可以看出,当恒粘剂 HH 用量为 0.25~0.75 份时,随着恒粘剂 HH 用量的增大,*P*₀ 和门尼粘度均呈减小趋势,塑性保持率变化不大。与未处理 NR 相比,恒粘剂 HH 处理 NR 的氮质量分数呈增大趋势,其可能原因有 2 个:一是酸性的盐酸羟胺具有杀菌抑酶作用^[10],既减少了蛋白质的分解(产生氨气),又减少了因氨气挥发而造成氮质量分数的减小;二是盐酸羟胺的引入在橡胶分子中增大了氮原子含量。恒粘剂 HH 处理 NR 加速贮存后,其 *P* 和门尼粘度变化很小(Δ*P*≤1,门尼粘度变化小于 3),当恒粘剂 HH 用量为 0.25 份时能达到较好的恒粘效果,可制得低粘度

的恒粘胶。

恒粘剂 MT 用量对 NR 理化性能的影响如表 2 所示。

表 2 恒粘剂 MT 用量对 NR 理化性能的影响

项 目	恒粘剂 MT 用量/份			
	0	0.05	0.1	0.2
氮质量分数 $\times 10^2$	0.42	0.41	0.43	0.41
P_0	35	34	34	36
塑性保持率/%	71.0	70.5	73.3	75.6
门尼粘度	65.5	64.3	67.5	68.0
$\Delta P^{1)}$	19	0	0	1
门尼粘度变化 $^{1)}$	14.5	2.4	2.0	3.5

注:同表 1。

从表 2 可以看出,当恒粘剂 MT 用量为 0.05~0.2 份时,随着恒粘剂 MT 用量的增大,胶料的 P_0 、塑性保持率和门尼粘度均略有增大。这是因为:巯基的极性没有氨基强,硫醇类恒粘剂给恒粘橡胶制品带来的不利影响比羟胺类恒粘剂小得多;其次硫有空 d 轨道,硫氢键又易断裂,硫醇易被氧化,氧化发生在硫原子上,硫醇类恒粘剂兼具抗氧化作用,在一定程度上能起到防老化作用;恒粘胶的氮质量分数基本保持不变。恒粘剂 MT 处理 NR 加速贮存后,其 P 和门尼粘度的变化很小($\Delta P \leq 1$, 门尼粘度变化小于 4), 当恒粘剂 MT 用量为 0.05 份时能达到很好的恒粘效果,可制得中粘度的恒粘胶。

2.2 贮存时间

贮存时间对胶料 $\overline{M}_w$ 、 P_0 和门尼粘度的影响分别如图 1~3 所示,其中恒粘剂 MT 和 HH 用量分别为 0.1 和 0.5 份。

从图 1~3 可以看出:NR 生胶在加速贮存硬化过程中,分子不断地进行自然交联,分子结构处于动态变化中,导致 $\overline{M}_w$ 、 P_0 和门尼粘度随着贮存时间的延长而增大;MT-CVNR 随着加速贮存硬化时间的延长, $\overline{M}_w$ 、 P_0 和门尼粘度基本恒定不变,这是由于恒粘剂 MT 与橡胶分子链上的醛基反应能生成稳定的大分子化合物缩硫醛,恒粘橡胶在贮存过程中的粘度趋于稳定;HH-CVNR 在加速贮存硬化过程中, $\overline{M}_w$ 、 P_0 和门尼粘度起初变化不大,具有恒粘作用,但随着贮存时间的延长, $\overline{M}_w$ 、 P_0 和门尼粘度都有不同程度的增大,逐渐失去恒粘特征,这是由于羟胺类物质本身易分解,通

过羟胺与醛基反应形成的肟在贮存过程中也不稳定,因此盐酸羟胺对 NR 分子链上醛基的保护作用不稳定。

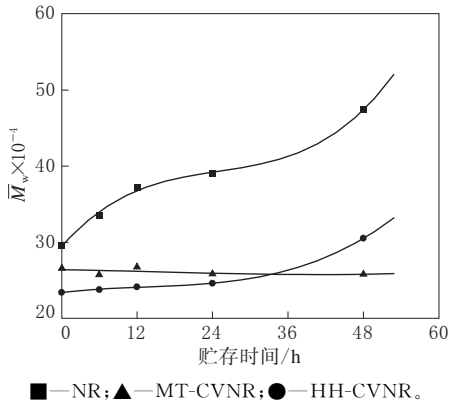


图 1 贮存时间对胶料 $\overline{M}_w$ 的影响

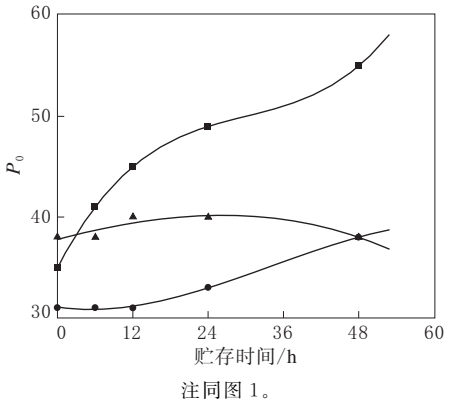


图 2 贮存时间对胶料 P_0 的影响

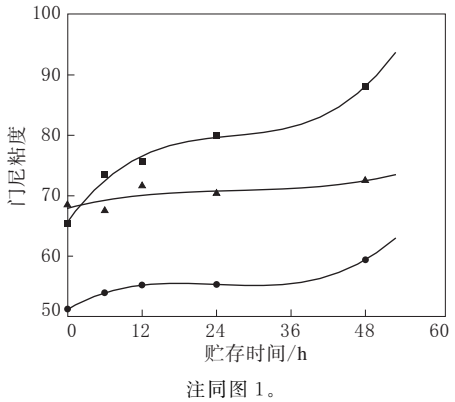


图 3 贮存时间对胶料门尼粘度的影响

2.3 物理性能

恒粘剂种类对硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出:与 NR 硫化胶相比,HH-CVNR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸

强度、拉断伸长率和撕裂强度均较小;MT-CVNR 硫化胶的物理性能明显好于 NR 硫化胶。这是因为恒粘剂 MT 与橡胶分子链上的醛基反应所剩余的少量 2-巯基苯并噻唑能对橡胶的硫化产生增益效果,其本身就是一种重要的橡胶硫化促进剂。盐酸羟胺会对胶乳中微生物的代谢活动产生抑制作用,从而使起促进硫化作用的代谢减少,对橡胶的硫化性能造成损害^[11]。

表 3 恒粘剂种类对硫化胶物理性能的影响

项 目	NR	MT-CVNR	HH-CVNR
邵尔 A 型硬度/度	42	44	36
300%定伸应力/MPa	2.24	2.27	2.20
500%定伸应力/MPa	5.54	6.10	5.02
拉伸强度/MPa	20.3	24.0	15.4
拉断伸长率/%	840	940	820
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	33	30

注:恒粘剂 MT 和 HH 的用量分别为 0.05 和 0.25 份。

3 结论

(1)当恒粘剂 HH 用量为 0.25 份或恒粘剂 MT 用量为 0.05 份时,所制备 NR 具有很好的恒粘效果;恒粘剂 HH 处理 NR 的 P_0 和门尼粘度呈下降趋势;恒粘剂 MT 处理 NR 的 P_0 和门尼粘度基本恒定,塑性保持率略有增大,氮质量分数保持不变,可制得中粘度的恒粘胶。

(2)随着贮存时间的延长,MT-CVNR 的 $\overline{M}_w$ 、 P_0 和门尼粘度基本恒定不变,而 HH-CVNR 的 $\overline{M}_w$ 、 P_0 和门尼粘度起初变化不大,但随着时间进一步延长均有不同程度的增大,逐渐失去恒粘特征。

(3)与 HH-CVNR 硫化胶相比,MT-CVNR

硫化胶的物理性能明显较好。

(4)与传统恒粘剂 HH 相比,恒粘剂 MT 的恒粘效果及其处理后 NR 硫化胶的物理性能均较好,并且无毒。

参考文献:

[1] 孙东华,赵丽春. 巯基试剂对天然橡胶恒粘效果的研究[J]. 广东化工,2006(7):35-36.

[2] Tanaka Y. Structure and Biosynthesis Mechanism of Natural Polyisoprene[J]. Progress in Polymer Science,1989,14(3):339-371.

[3] Sekhar B C. Degradation and Crosslinking of Polyisoprene in Hevea Brasiliensis Latex during Processing and Storage[J]. Journal of Polymer Science,1960,48(150):133-137.

[4] Burfield D R. Epoxy Groups Responsible for Crosslinking in Natural Rubber[J]. Nature,1974,249(5452):29-30.

[5] Gregg E C, Macey J H. The Relationship of Properties of Synthetic Polyisoprene and Natural Rubber in the Factory. The Effect of Non-rubber Constituents of Natural Rubber [J]. Rubber Chemistry and Technology,1973,46(1):47-66.

[6] Tangpakdee J, Tanaka Y. Purification of Natural Rubber[J]. Journal of Natural Rubber Research,1997,12(2):112-119.

[7] Tangpakdee J, Tanaka Y. Characterization of Sol and Gel in Hevea Natural Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology,1997,70(5):707-713.

[8] 李志君,赵艳芳,廖建和,等. 恒粘天然橡胶理化性能的研究 [J]. 弹性体,2002,12(5):10-13.

[9] 黄红海,张北龙,邓维用,等. 几种天然橡胶恒粘剂恒粘特性的研究[J]. 热带农业科学,2010,30(3):1-5,14.

[10] 布里斯托. 天然橡胶的贮存硬化[J]. 尤承霖,译. 热带作物译丛,1975(3):8-11.

[11] 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.

收稿日期:2012-11-29

Effect of Viscosity Stabilizer 2-Mercaptobenzothiazole on Properties of Natural Rubber

DUAN Zhi-song, LIAO Jian-he, LIAO Lu-sheng, CHEN Yong-ping, CONG Qin-qin, LIAO Qiao-gan
(Hainan University, Danzhou 571737, China)

Abstract: The constant viscosity natural rubber (CVNR) was prepared by using viscosity stabilizer 2-mercaptobenzothiazole (MT). The properties of CVNR were then investigated, and compared with those of CVNR prepared by using viscosity stabilizer hydroxylamine hydrochloride (HH). The results showed that, the CVNR with either MT or HH possessed good viscosity stability. As the

storage time increased, the weight average molecular weight ($\overline{M}_w$), plastic initial value (P_0) and Mooney viscosity of MT-CVNR basically remained unchanged. Those properties of HH-CVNR also changed little in the beginning of storage, but as the storage time extended, the numbers increased and the rubber gradually lost the viscosity stabilizing property. In addition, the physical properties of MT-CVNR vulcanizates were better than those of HH-CVNR vulcanizates.

Key words: natural rubber; viscosity stabilizer; 2-mercaptobenzothiazole; hydroxylamine hydrochloride; accelerated storage stability test

一种高分散的橡胶配合剂用的 纳米白炭黑的改性方法

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标志码: D

由江南大学申请的专利(公开号 CN 101948638A, 公开日期 2011-01-19)“一种高分散的橡胶配合剂用的纳米白炭黑的改性方法”, 提供了一种高分散的橡胶配合剂用纳米白炭黑的改性方法: 先将纳米白炭黑分散于去离子水中, 充分分散形成反应体系; 再向反应体系中滴加硅烷偶联剂无水乙醇溶液, 在 75~85 °C 下反应 1.33~1.66 h 制得改性纳米白炭黑。该改性纳米白炭黑的 DBP 吸油值大幅提高, 达到 3.1~3.3 cm³·g⁻¹, 且在橡胶中的分散性能得到显著改善。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种低动静比的橡胶配方及其制备方法

中图分类号: TQ332; TQ333.2 文献标志码: D

由上海众力汽车部件有限公司申请的专利(公开号 CN 101955598A, 公开日期 2011-01-26)“一种低动静比的橡胶配方及其制备方法”, 涉及的低动静比的橡胶配方为: 天然橡胶 50~70, 顺丁橡胶 30~50, 补强剂 40~90, 硬脂酸 1~2.5, 增塑剂 8~24, 对苯二胺类防老剂 1.5~3, 二氢化喹啉类防老剂 0.6~1.6, 酚类防老剂 0.5~1, 物理防老剂 2~3.5, 活性剂 5~10, 硫化剂 1.5~2.8, 促进剂 1.25~2.6。该发明制备的橡胶动静刚度比降低至 1:1.1, 有效提高了橡胶的支撑力, 改善了高频振动, 同时不增加材料和生产成本。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种可热塑再加工交联卤化丁基 橡胶的制备方法

中图分类号: TQ333.6 文献标志码: D

由北京化工大学和郑州市翱翔医药包装有限公司申请的专利(公开号 CN 101955592A, 公开日期 2011-01-26)“一种可热塑再加工交联卤化丁基橡胶的制备方法”, 提供了一种可热塑再加工的交联卤化丁基橡胶(HIIR)的制备方法: 将含吡啶侧基的聚合物或双环戊二烯甲酸盐热可逆交联剂与 HIIR 共混, 于热压条件下发生季铵化或酯化反应实现橡胶的交联制得产品。该产品在高温热压条件下发生逆季铵化反应或双环戊二烯交联桥键的逆 Diels-Alder 反应使交联橡胶发生解交联而呈现热塑加工性。该发明便于橡胶边角料和废旧制品的再加工利用。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种改善废旧橡胶粉表面亲水性的方法

中图分类号: X783.3 文献标志码: D

由四川大学申请的专利(公开号 CN 101955593A, 公开日期 2011-01-26)“一种改善废旧橡胶粉表面亲水性的方法”, 提供了一种改善废旧橡胶粉表面亲水性的方法, 其特点是将 10~100 份废旧橡胶粉置于等离子体处理装置中, 在室温、大气压的开放环境下, 将等离子体喷射到废旧橡胶粉表面, 使废旧橡胶粉在等离子体氛围中运动处理(处理条件为: 功率 10~5 000 W, 时间 2~300 s)。经过等离子体处理的废旧橡胶粉表面极性增大, 表面氧元素和氮元素增加, 表面亲水性得到显著改善。该发明具有工艺简单、可控性强、操作简便和高效等优点, 且无需有机溶剂, 对环境友好。

(本刊编辑部 赵 敏)