

粉末天然橡胶的性能研究

姜士宽, 张桂梅, 邹建云, 徐 荣, 郑文代

(云南省热带作物科学研究所, 云南 景洪 666100)

摘要:研究粉末天然橡胶(PNR)的性能,并与酸凝天然橡胶(NR)进行对比。结果表明:与酸凝 NR 相比,PNR 的灰分质量分数、氮质量分数、挥发分质量分数、塑性初值和塑性保持率较高,杂质质量分数、丙酮溶物质量分数和门尼粘度较低;PNR 混炼胶的流动性较好, M_L 稍低, M_H 稍高, t_{s1} 和 t_{s2} 较小, t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 较大,硫化速率较慢;PNR 硫化胶的拉伸强度、300%和 500%定伸应力较大,拉断伸长率较小。隔离剂的用量宜为 2~3 份。

关键词:粉末天然橡胶;天然橡胶;性能;微观结构

中图分类号:TQ332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)04-0213-05

粉末天然橡胶(PNR)最早出现于 20 世纪 70 年代,马来西亚采用喷雾干燥技术制备 PNR,但由于成本高未能规模化生产。法国橡胶研究所以浓缩胶乳为原料,研究了凝聚法制备 PNR 的技术。近几年我国在此方面的研究发展较快,其中以中国石油兰州石化公司、华南理工大学和清华大学研究最多,如以凝聚法^[1-6]制备 PNR 及填充型 PNR,采用喷雾干燥法^[7-9]制备辐射接枝 PNR、炭黑填充型 PNR 以及碳纳米管改性 PNR。

目前所报道的 PNR 研究,主要是以浓缩天然胶乳为原料,且制备的产品粒径较小(粒径小于 0.45 mm 甚至为 5 μm),适于塑料改性、沥青添加及胶粘剂等非橡胶工业领域。在橡胶制品加工过程中,橡胶原料粒径过小,易形成粉尘,对环境及人体健康不利,不适于作为橡胶制品工业的原料。本工作以新鲜天然胶乳为原料、白炭黑为隔离剂,在常温下采用凝聚法制备粒径较大的 PNR(粒径主要分布于 0.5~4.0 mm 范围),研究其性能并与酸凝天然橡胶(NR)进行对比,同时采用扫描电子显微镜(SEM)表征 PNR 表面形态,并研究其加入隔离剂及贮存前后的粒径变化。

1 实验

1.1 主要原材料

新鲜天然胶乳,干胶质量分数为 0.30,云南

省热带作物科学研究所提供;硫酸铝,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;白炭黑,南京埃普瑞纳米材料有限公司产品;酸凝 NR,勐捧制胶厂提供,以 NR-a 表示。

1.2 基本配方

NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂 M 0.5。

1.3 设备和仪器

JTC-752 型开炼机,广东省湛江机械厂产品;QLB-25D/Q 型平板硫化机,无锡市中凯橡塑机械有限公司产品;M200E 型门尼粘度仪和 C2000E 型无转子硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;S-4800 型 SEM,日本日立公司产品。

1.4 试样制备

加氨水(质量分数为 0.05)调新鲜天然胶乳 pH 值至一定值,常温(25 $^{\circ}\text{C}$)下边搅拌边滴加硫酸铝溶液,至凝聚完全,水洗,采用网眼直径为 250 μm 筛过滤,添加白炭黑后搅拌均匀,置于瓷盘在 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱鼓风中干燥,制得 PNR。

胶料按照 GB/T 6038—2006《橡胶试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序》进行混炼。以硫化仪测试混炼胶硫化特性,胶料硫化在平板硫化机上进行。

1.5 测试分析

1.5.1 理化性能

塑性初值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

基金项目:云南省自然科学基金资助项目(2012FD086)

作者简介:姜士宽(1983—),男,河南濮阳人,云南省热带作物科学研究所助理研究员,学士,主要从事天然橡胶加工及副产物利用的研究工作。

法》和 GB/T 3517—2002《天然生胶 塑性保持率 (PRI)的测定》进行测试;氮、灰分、杂质和挥发分质量分数分别按照 GB/T 8088—2008《天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定》、GB/T 4498—1997《橡胶 灰分的测定》、GB/T 8086—2008《天然生胶 杂质含量的测定》和 GB/T 6737—1997《生橡胶 挥发分含量的测定》进行测试。

1.5.2 门尼粘度

NR 在开炼机上(辊距为 1.1~1.3 mm、辊温为 75 ℃)过辊 10 次后,其门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]采用门尼粘度仪按照 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。

1.5.3 硫化特性

硫化特性采用无转子硫化仪按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试温度为 140 ℃。转矩增大速率(V_M)和硫化速率指数(V_{c1} , V_{c2})按照式(1)~(3)计算。

$$V_M = \frac{M_H - M_L}{t_{90} - t_{s1}} \tag{1}$$

$$V_{c1} = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \tag{2}$$

$$V_{c2} = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \tag{3}$$

1.5.4 物理性能

邵尔 A 型硬度和拉伸性能分别按照 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)》和 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。

1.5.5 微观结构

试样表面经真空喷金处理后,采用 SEM 观察其断面形貌,加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

PNR 和 NR-a 生胶的理化分析结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,与 NR-a 生胶相比,PNR 生胶的氮质量分数、挥发分质量分数、灰分质量分数、塑性初值和塑性保持率较高,杂质质量分数、

表 1 PNR 和 NR-a 生胶的理化分析结果

项 目	PNR	NR-a
氮质量分数×10 ²	0.95	0.40
挥发分质量分数×10 ²	0.73	0.40
杂质质量分数×10 ²	0.02	0.03
灰分质量分数×10 ²	6.59	0.20
丙酮溶物质量分数×10 ²	1.51	2.30
塑性初值	51	35
塑性保持率/%	89	83
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	63.6	72.2

丙酮溶物质量分数和门尼粘度较低。PNR 的塑性保持率较高,说明其抗氧化性能较好,这与此前研究结果^[10]相一致。门尼粘度较低有利于橡胶制品的加工操作,减少塑炼次数,降低加工能耗。但是灰分质量分数显著超出 SCR5 指标,这是由于 PNR 制备过程中加入了隔离剂所致。传统 NR 中灰分质量分数增大会导致胶料抗氧化指数降低,但 PNR 中纳米隔离剂产生的灰分对其抗氧化性能无不利影响。因此传统 NR 灰分质量分数标准不能用来衡量 PNR 质量。

2.2 硫化特性

PNR 和 NR-a 混炼胶的硫化特性曲线和硫化仪数据分别如图 1 和表 2 所示。

从图 1 可以看出:在硫化诱导期,PNR 的转矩小于 NR-a,并最先达到转矩最低点,其 M_L 小于 NR-a,这表明 PNR 混炼胶的流动性比 NR-a 混炼胶好,加工性能较好;在热硫化阶段,相应时间下 PNR 的转矩均小于 NR-a,两条曲线的增长趋势相近, V_M 相差不大。NR-a 较快达到平坦硫化阶段,但达到平衡后 PNR 的 M_H 大于 NR-a。

从表 2 可以看出,与 NR-a 混炼胶相比,PNR 混炼胶的 M_L 稍低, M_H 稍高, t_{s1} 和 t_{s2} 较小, t_{10} 、 t_{50}

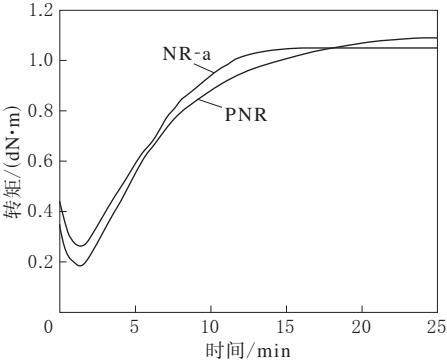


图 1 PNR 和 NR-a 混炼胶的硫化曲线

表 2 PNR 和 NR-a 混炼胶的硫化仪数据

项 目	PNR	NR-a
$M_L/(dN \cdot m)$	0.18	0.26
$M_H/(dN \cdot m)$	1.09	1.05
$M_H-M_L/(dN \cdot m)$	0.91	0.79
t_{s1}/min	2.50	2.63
t_{s2}/min	3.38	3.67
t_{10}/min	2.40	2.38
t_{50}/min	5.87	5.70
t_{90}/min	14.15	10.85
$V_M/(N \cdot m \cdot min^{-1})$	0.078	0.096
V_{c1}/min^{-1}	8.58	12.17
V_{c2}/min^{-1}	9.28	13.93

和 t_{90} 较大,硫化速率较慢,因此在采用 PNR 作为原料时,要适当延长硫化时间。

2.3 物理性能

PNR 和 NR-a 硫化胶的物理性能如表 3 所示。

表 3 PNR 和 NR-a 硫化胶的物理性能

项 目	PNR			NR-a		
硫化时间(140 ℃)/min	30	40	60	30	40	60
邵尔 A 型硬度/度	43	44	44	37	37	38
300%定伸应力/MPa	2.3	2.5	2.7	1.3	1.3	1.3
500%定伸应力/MPa	6.2	6.8	7.8	2.7	2.7	2.4
拉伸强度/MPa	23.7	21.3	21.9	20.0	21.8	20.4
拉断伸长率/%	770	730	710	853	862	874

从表 3 可以看出,与 NR-a 硫化胶相比,PNR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和拉伸强度较大,其中 500%定伸应力增幅显著。这表明纳米隔离剂对 NR 物理性能无不利影响,反而起到补强剂作用。PNR 硫化胶的拉断伸长率较 NR-a 低,与其拉伸强度的显著增大相互印证。

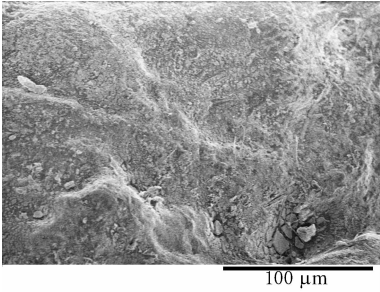
虽然 PNR 制备过程决定了其部分生胶性能(如灰分质量分数)不能达到现有标准,但是对橡胶制品行业更重要的物理性能却很好。这也进一步说明了现有的标准胶指标不适于用来衡量新产品质量,其质量标准有待进一步讨论制定。

2.4 微观结构

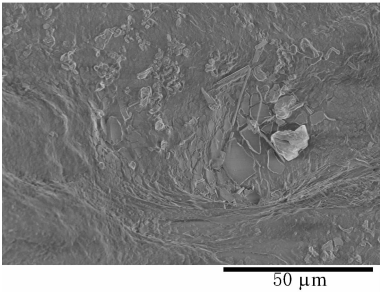
2.4.1 SEM 分析

PNR 以及未加隔离剂 NR 的 SEM 照片分别如图 2 和 3 所示。

从图 2 和 3 可以看出,天然胶乳凝聚后得到的干胶表面凹凸不平,由小颗粒组成。这是因为胶乳在凝聚过程中,悬浮态的胶乳微粒在凝聚剂



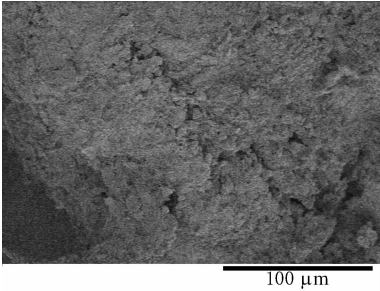
(a) 放大 500 倍



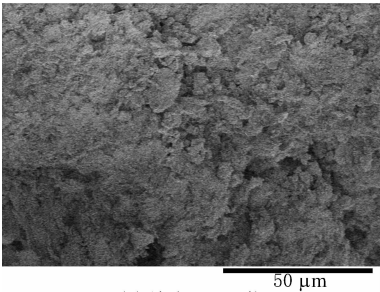
(b) 放大 1 000 倍

隔离剂用量为 2 份。

图 2 PNR 的 SEM 照片



(a) 放大 500 倍



(b) 放大 1 000 倍

图 3 未加隔离剂 NR 的 SEM 照片

的作用下先凝聚成小颗粒,小颗粒再进行凝结,最后得到较大的 NR 粒子。加入隔离剂的 PNR 表面较为平滑,这是因为表面覆盖了纳米级隔离剂。从图 2(b)可以看出,PNR 表面有晶体状的不规则碎片,这应该是胶乳凝聚时生成的氢氧化铝,也

是导致其灰分值比酸凝 NR 大的原因之一。

2.4.2 粒径分布

采用机械共混法制备的 PNR,其粒径分布主要由填充剂决定。隔离剂用量对 PNR 粒径分布的影响如表 4 所示。

表 4 隔离剂用量对 PNR 粒径分布的影响							%
项 目	隔离剂用量/份						
	0	1	2	3	4	6	
粒径所占比例							
4.0 mm 以上	96.43	44.26	9.67	7.81	6.61	4.50	
1.0~4.0 mm	3.57	55.16	84.79	83.30	86.25	83.68	
1.0 mm 以下	0	0.58	5.54	8.89	7.14	11.82	

从表 4 可以看出:未加隔离剂时,96.43%的 PNR 粒径大于 4 mm,产物颗粒是由小颗粒粘结而成;当加入 1 份隔离剂时,大于 4 mm 的 PNR 粒径所占比例降至 44.26%;当隔离剂用量分别为 2,3,4 和 6 份时,PNR 粒径处于 1.0~4.0 mm 范围的比例分别为 84.79%,83.30%,86.25%和 83.68%,粒径分布变化不大。由于隔离剂用量越大,接触性污染越严重,因此隔离剂用量在 2~3 份为宜。隔离剂在后期橡胶制品生产中可用作填充剂或补强剂等,在实际生产中可根据橡胶制品的特殊需要来确定隔离剂用量。

自然放置 1 年后的 PNR 粒径分布情况如表 5 所示。

表 5 自然放置 1 年后的 PNR 粒径分布情况							%
项 目	隔离剂用量/份						
	0	1	2	3	4	6	
粒径所占比例							
4.0 mm 以上	100	95.27	82.36	6.30	5.52	3.39	
1.0~4.0 mm	0	4.73	17.64	88.76	86.11	84.21	
1.0 mm 以下	0	0	0	4.94	8.37	12.40	

从表 5 可以看出:未加入隔离剂的 PNR 全部粘结在一起,这是因为 NR 本身具有自粘性。加入 1 和 2 份隔离剂的 PNR 粘结趋势也很明显,大于 4 mm 的 PNR 粒径所占比例分别由 44.26%和 9.67%,增大到 95.27%和 82.36%。当隔离剂用量为 3 份以上时,PNR 粒径分布变化不大。

3 结论

(1)与 NR-a 生胶相比,PNR 生胶的灰分质

量分数、氮质量分数、挥发物质量分数、塑性初值和塑性保持率较高,杂质质量分数、丙酮溶物质量分数和门尼粘度较低。

(2)与 NR-a 相比,PNR 混炼胶的流动性较好, M_L 稍低, M_H 稍高, t_{s1} 和 t_{s2} 较小, t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 较大,硫化速率较慢;硫化胶的拉伸强度、300%和 500%定伸应力较大,拉断伸长率较低。

(3)PNR 粒径分布随着隔离剂用量的变化而变化,隔离剂用量在 2 份以上时,粒径分布变化不大;自然放置 1 年后,隔离剂用量在 3 份以上时,粒径分布变化不大。

(4)PNR 作为一种新型产品,隔离剂的加入导致其灰分含量较高,但对其抗氧化性能并无不利影响,因此传统标准胶灰分含量指标不能用来衡量 PNR 质量,其质量标准有待进一步讨论制定。

参考文献:

[1] Zhang A Q, Wang L S, Lin Y L, et al. Carbon Black Filled Powdered Natural Rubber: Preparation, Particle Size Distribution, Mechanical Properties, and Structures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3): 1763-1774.

[2] 郭宇波,王炼石,张安强,等. 稀土掺杂高耐磨炭黑填充型粉末 NR 研究. I. 硫化胶的物理机械性能[J]. 弹性体, 2005, 15(2): 10-13.

[3] Wang L S, Lin Y L, Zhang A Q. A Study on Carbon Black Filled Powdered Natural Rubber: Filler Dispersion, Extruding Behavior and Mechanical Properties [A]. 172nd Technical Meeting & International Rubber Conference 2007. Cleveland; 2007. 1-33.

[4] 林雅铃,洪少颖,王炼石,等. 稀土及过渡金属氧化物改性纳米碳酸钙/天然橡胶复合材料的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(6): 363-366.

[5] 米雄飞,王炼石,张安强,等. 高耐磨炭黑填充型粉末 NR 研究. II. 粒子形貌与成粉机理分析[J]. 弹性体, 2006, 16(5): 10-12.

[6] 艾纯金,郑聚成,朱晶,等. 粉末天然橡胶制备的影响因素分析[J]. 弹性体, 2011, 21(3): 47-50.

[7] 周成飞,矫阳,张桂敏. 辐射接枝粉末橡胶[J]. 化工新型材料, 2002, 30(12): 19-20.

[8] 王敬东,朱跃峰,周湘文,等. 喷雾干燥法制备粉末橡胶及其硫化性能研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(9): 535-539.

[9] 朱跃峰,梁吉,王敬东,等. 一种碳纳米管改性粉末天然橡胶及其制备方法[P]. 中国: CN 1663991, 2005-09-07.

[10] 徐志昌,陈贵雄,张萍,等. 制造球形天然橡胶的全凝胶技术

[J]. 热带作物学报, 2008, 29(2): 243-249.

收稿日期: 2013-10-26

Study on Properties of Powdered NR

JIANG Shi-kuan, ZHANG Gui-mei, ZOU Jian-yun, XU Rong, ZHENG Wen-dai

(Yunnan Institute of Tropical Crops, Jinghong 666100, China)

Abstract: The properties of powdered NR (PNR) were investigated, and compared with those of acid coagulated natural rubber (NR-a). The results showed that, compared with NR-a, the ash content, nitrogen content, volatile content, initial plasticity and plasticity retention index of PNR were higher, and the impurity content, acetone soluble content and Mooney viscosity were lower. Compared with NR-a, the PNR mix possessed higher M_H , t_{10} , t_{50} and t_{90} , lower M_L , t_{s1} and t_{s2} , and had a lower curing rate. The tensile strength, the moduli at 300% and 500% elongation of PNR vulcanizate were higher than those of NR-a vulcanizate, but the elongation at break was lower. The optimum addition level of release agent was 2~3 phr.

Key words: powdered NR; NR; property; microstructure

绿色轮胎技术规范试行

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

2014年3月1日, 中国橡胶工业协会发布的《绿色轮胎技术规范》(以下简称《规范》)开始试行。这是我国首部绿色轮胎行业自律标准, 将为我国实现轮胎分级打下基础。

《规范》除对绿色轮胎提出了产品性能要求外, 对原材料的使用也提出了要求。根据《规范》, 2015年1月起, 国内生产的所有子午线轮胎配方中不应使用、所有进口轮胎中不应含有的原材料包括: 高芳烃油, 防老剂 D, 促进剂 NOBS, 秋兰姆类超促进剂 TMTM、TMTD, 吗啡啉类硫黄给予体 DTDM, 五氯硫酚类塑解剂, 丁苯橡胶 (SBR) 1712/SBR1721; 间苯二酚及预分散类型建议采用间苯二酚甲醛树脂等类型的产品替代。同时, 《规范》推荐使用《绿色轮胎环保材料指南》认定的主要原材料品种。

《规范》对绿色轮胎的清洁生产及污染物排放也提出了要求, 如对产品综合能耗、水污染物和大气排放物排放标准等都有具体规定。《规范》还推荐了绿色轮胎生产工艺技术, 比如炼胶硫化废气除臭、低温连续混炼、锅炉烟气脱硫/除尘/脱硝、高温充氮硫化、炭黑管道输送、橡胶助剂造粒、轮胎自动化成型及半部件大卷化、轮胎挤出/压延电

子束预硫化等技术; 并建议逐步取消胎面底面涂胶浆技术。

发展绿色轮胎实现产业升级是世界轮胎工业发展的大趋势, 国内很多轮胎企业都已进入或宣布要进军绿色轮胎领域。但此前国内尚没有绿色轮胎的量化标准, 为此, 中国橡胶工业协会于2012年启动了绿色轮胎产业发展研究课题, 并将组织制定绿色轮胎自律标准作为工作重点。

据透露, 中国橡胶工业协会下一步将成立绿色轮胎技术支持中心, 对轮胎检测机构进行认证, 细化绿色轮胎原材料指南等, 最终实现轮胎标签制度, 使消费者在购买轮胎时只看标签即可知道轮胎的性能。

绿色轮胎是指节能、环保、安全的轮胎产品, 生产全过程践行绿色制造理念, 应用过程倡导绿色使用。绿色轮胎具有低滚动阻力、低燃油消耗、出色的操控稳定性、更短的制动距离、更好的耐磨性、可多次翻新等特性。绿色轮胎制造应符合以下整体要求: 使用环保、无毒无害且符合欧盟 REACH 环保标准的原材料; 生产过程实现低能耗、低噪声、低粉尘、低烟气。与传统轮胎相比, 环保、节能、安全、新工艺、新材料等方面的优势明显。

(摘自《中国化工报》, 2014-03-04)