

恒粘剂硫酸联胺对天然橡胶硫化特性的影响

王永周, 张北龙, 黄红海, 张福全, 黄茂芳

(中国热带农业科学院农产品加工研究所 农业部热带作物加工重点开放实验室, 广东 湛江 524001)

摘要: 研究恒粘剂硫酸联胺对天然橡胶(NR)硫化特性的影响。结果表明:在NR中加入恒粘剂硫酸联胺,胶料的 t_{10} 缩短, t_{90} 延长;随着硫化温度的升高,NR和恒粘天然橡胶(CVNR)胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,NR胶料的 t_{10} 对温度的依赖性小于CVNR胶料, t_{90} 对温度的依赖性大于CVNR胶料;NR胶料的 t_{10} 对 t_{90} 的影响灵敏度大于CVNR胶料;NR和CVNR胶料的 M_H 随硫化温度的升高而减小。

关键词: 恒粘剂;天然橡胶;硫化特性

中图分类号: TQ330.38⁺7;TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)01-0027-04

门尼粘度是衡量天然橡胶(NR)加工和使用性能的一个重要指标,这是由于NR在贮存过程中门尼粘度的变化对其使用产生很大的影响。粘度恒定的NR有利于简化制品的生产工艺,提高自动化控制水平,保持制品性能的一致,缩短生胶的塑炼时间,降低能耗。因此,生产粘度恒定的NR受到用户的欢迎。目前恒粘NR(CVNR)的制备通常是在NR生产过程中加入恒粘剂,使之与橡胶分子链上的醛基发生化学作用,钝化醛基而抑制生胶贮存硬化,保持NR的门尼粘度在一个稳定的范围内。使用不同的恒粘剂可以制得不同门尼粘度的CVNR,因此,可以根据橡胶制品厂的需要生产低、中、高粘度的CVNR。国外早在20世纪60年代就开始了CVNR的研究^[1],马来西亚在20世纪70年代开发出CVNR产品^[2-3],李志君等^[4]研究了CVNR的制备与性能。

近年来,随着橡胶制品质量要求的不断提高,对CVNR加工应用性能方面的指标提出了更高的要求,以满足生产工艺配方的要求。本工作以硫酸联胺为恒粘剂制备CVNR,并对CVNR胶料的硫化特性进行研究。

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金项目(CARS-34-GW9);重要热带作物产品加工关键技术产业化应用资助项目(NFC[2012]94)

作者简介: 王永周(1983—),男,河南扶沟县人,中国热带农业科学院农产品加工研究所副研究员,硕士,主要从事天然橡胶加工研究与开发工作。

1 实验

1.1 主要原材料

天然鲜胶乳,云南勐捧农场提供;恒粘剂硫酸联胺,市售品;微生物凝固剂,自制。

1.2 原料与试样制备

(1)微生物凝固剂:自选的微生物菌种,接入加有质量分数为0.05的糖蜜液体中培养24 h使用。

(2)NR:鲜天然胶乳(不加氨),加入相当于干胶质量2%的糖的微生物凝固剂凝固,凝块熟化18~20 h,然后压皱、造粒、干燥制得NR。

(3)CVNR:鲜天然胶乳(不加氨),加入相当于干胶质量0.05%的恒粘剂硫酸联胺(质量分数为0.025的硫酸联胺水溶液),充分搅拌后加入相当于干胶质量2%的糖的微生物凝固剂凝固,凝块熟化18~20 h,然后压皱、造粒、干燥制成CVNR。

(4)混炼胶:按照配方[NR或CVNR(以干胶计) 100,氧化锌 5,硬脂酸 0.5,硫黄 3,促进剂M 0.7]在开炼机上制备混炼胶。

1.3 性能测试

硫化特性采用MDR2000型硫化仪(美国阿尔法科技有限公司产品)按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化诱导期(t_{10})和正硫化时间(t_{90})

NR和CVNR胶料的硫化曲线和硫化特性参数如表1所示。

表1 NR和CVNR胶料的硫化特性参数

项 目	NR				CVNR			
	140 ℃	150 ℃	160 ℃	170 ℃	140 ℃	150 ℃	160 ℃	170 ℃
t_{10}/min	3.30	1.50	1.10	0.45	2.25	1.20	0.52	0.36
t_{90}/min	21.00	9.10	4.40	2.40	29.23	16.11	8.50	4.41
$M_1/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.36	0.28	0.25	0.13	0.99	1.11	0.97	0.97
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.80	2.30	1.90	1.80	4.41	4.54	4.38	4.23

t_{10} 和 t_{90} 是橡胶硫化过程中的关键工艺参数。硫化尚未开始时胶料仍有很好的流动性, t_{10} 决定了胶料的焦烧性及加工安全性, t_{10} 越长,则加工安全性越高。 t_{10} 的长短除与生胶本身性质有关外,主要取决于所用助剂。 t_{90} 是指胶料具有最佳性能时的硫化时间,是硫化胶具有最大交联密度时所对应的硫化时间。

根据文献[5],大多数橡胶的 t_{10} 和 t_{90} 与硫化温度(T)满足阿累尼乌斯方程^[5]:

$$\ln t_{10} = \ln A_1 + K_1/T \quad (1)$$

$$\ln t_{90} = \ln A_2 + K_2/T \quad (2)$$

式中, A_1 和 A_2 均为常数; K_1 和 K_2 分别表示 t_{10} 和 t_{90} 对温度的敏感度。

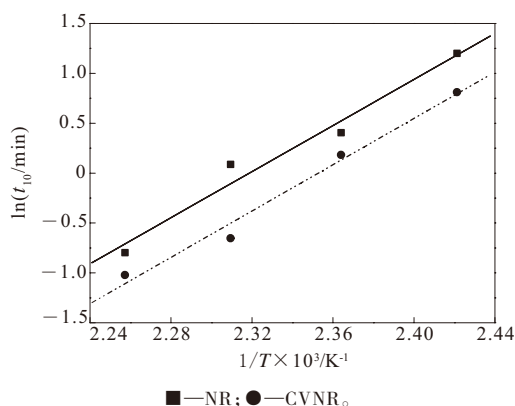
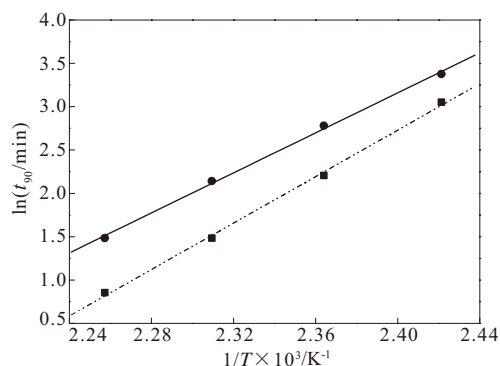
根据式(1)和(2)可以得到:

$$\ln t_{90} = K \ln t_{10} + \ln A \quad (3)$$

式中, K 是指因温度升高而使 t_{10} 变化对相应 t_{90} 变化的影响,即胶料配方对温度的灵敏度, K 值越大,因温度升高而使 t_{10} 变化对相应 t_{90} 变化的影响越大; $\ln A$ 为一常数。

NR和CVNR胶料的 t_{10} 和 t_{90} 随硫化温度的变化规律分别如图1和2所示。NR和CVNR胶料的阿累尼乌斯方程的拟合结果如表2所示。

从表1可以看出,两种胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均随硫化温度的升高而缩短。从图1和2可以看出,随着硫

图1 NR和CVNR胶料的 t_{10} 随硫化温度的变化规律

注同图1。

图2 NR和CVNR胶料的 t_{90} 随硫化温度的变化规律

表2 NR和CVNR胶料的阿累尼乌斯方程的拟合结果

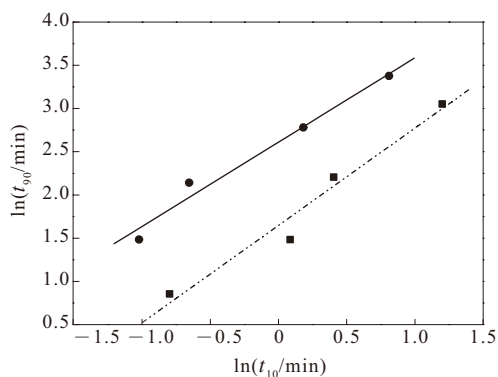
项 目	NR	CVNR
t_{10}		
$\ln A_1$	-26.763	-27.307
K_1	11 542	11 607
相关因数	0.992 7	0.995 9
t_{90}		
$\ln A_2$	-29.432	-24.541
K_2	13 401	11 542
相关因数	0.999 5	0.999 5

化温度的升高,CVNR胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均明显缩短。从表2可以看出,NR和CVNR胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均能很好地符合阿累尼乌斯方程,其中CVNR胶料的 K_1 大于NR胶料,而其 K_2 小于NR胶料,说明NR胶料的 t_{10} 对温度的依赖性小于CVNR胶料,而其 t_{90} 对温度的依赖性大于CVNR胶料。两种胶料的 t_{90} 与 t_{10} 的关系如图3所示,阿累尼乌斯方程中的常数和拟合因数如表3所示。

从图3可以看出,NR和CVNR胶料的 t_{90} 随 t_{10} 的延长而延长。从表3可以看出,NR胶料的 K 值大于CVNR胶料,说明随着硫化温度的升高,NR胶料的 t_{10} 对 t_{90} 的影响灵敏度大于CVNR胶料。

2.2 最大扭矩(M_H)

M_H 与 T 的关系如图4和表4所示。

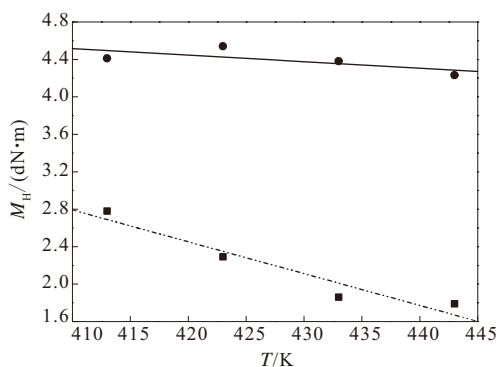


注同图1。

图3 NR和CVNR胶料的 t_{90} 与 t_{10} 的关系

表3 阿累尼乌斯方程中的常数和拟合因数

项 目	NR	CVNR
$\ln A$	1.648 0	2.611 1
K	1.125 3	0.975 8
相关因数	0.991 3	0.994 2



注同图1。

图4 NR和CVNR胶料的 M_H 与 T 的关系

表4 两种胶料的 M_H 与 T 的关系式及相关因数

项 目	NR	CVNR
M_H 与 T 的关系式	$M_H = 16.732\ 0 - 0.034\ 0T$	$M_H = 8.106\ 1 - 0.008\ 7T$
0 K时的 M_H (M_{H0})	16.732 0	8.106 1
相关因数	0.990 4	0.997 0

NR的硫化程度与硫化温度有关^[6-7]。由表1和图4可见,随着硫化温度的升高, M_L 和 M_H 逐渐减小。在相同的硫化温度下,两种试样的 M_H 无可比性。硫化曲线中的 M_H 一般是反映硫化胶的最大交

联度,而 M_L 则反映未硫化胶在一定温度下的流动性。试样具有较大的 M_H ,可以认为该试样的最大交联度也较大。

另外,从图4和表4还可以看出,两种胶料的 M_H 与 T 呈现很好的线性关系,且随着温度的升高, M_H 逐渐减小。这是由于硫化温度升高,硫化反应速率加快,反应发生不均匀,从而导致网络结构的均匀性降低,影响其强度;另外,高温下网络结构的老化也加剧。当温度为0 K时,硫化反应均匀进行,网络结构可以达到最佳,且不会发生老化,此时 M_H 可以达到极限最大值。这个数值是一个理论的极限,用 M_{H0} 表示。由表4还可以看出,NR胶料的 M_{H0} 大于CVNR胶料,其原因还有待进一步研究。

3 结论

(1)在NR中加入恒粘剂硫酸联胺,胶料的 t_{10} 缩短, t_{90} 延长。

(2)NR胶料的 t_{10} 对温度的依赖性小于CVNR胶料,其 t_{90} 对温度的依赖性大于CVNR胶料。

(3)随着硫化温度的升高,NR胶料的 t_{10} 对 t_{90} 的影响灵敏度大于CVNR胶料。

(4)NR胶料的 M_{H0} 大于CVNR胶料。

参考文献:

- [1] 黄红海,张北龙,邓维用,等.几种NR恒粘剂恒粘特性的研究[J].热带农业科学,2010,30(3):1-5.
- [2] Chin P S. Viscosity Stabilized Heveaerumb[J]. Rubb. Res. Inst. Malaysia, 1969,22(1):56-60.
- [3] Bristow G M. NR的贮存硬化[J]. 热带作物译丛,1975(4):20.
- [4] 李志君,赵艳芳,廖建和,等.恒粘NR理化性能的研究[J]. 弹性体,2002,12(5):10-13.
- [5] 廖双泉,侯婷婷,李程鹏,等.酸凝固天然橡胶和微生物凝固天然橡胶硫化特性研究[J]. 弹性体,2009,19(3):1-4.
- [6] Shyu G D, Chan T W, Isayev A I. Reduced Time Approach to Curing Kinetics. Part II. Master Curve from Nonisothermal Data[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994,67(2):314-328.
- [7] Isayev A I, Deng J S. Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61(2):340-361.

收稿日期:2015-07-09

Effect of Viscosity Stabilizer Diammonium Sulfate on Curing Characteristics of NR Compound

WANG Yongzhou, ZHANG Beilong, HUANG Honghai, ZHANG Fuquan, HUANG Maofang

(Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The effect of viscosity stabilizer diammonium sulfate on the curing characteristics of NR compound was investigated. The results showed that, by adding viscosity stabilizer diammonium sulfate in NR compound, the t_{10} of the compound was shortened and t_{90} was extended. As curing temperature increased, the t_{10} and t_{90} of NR or constant viscosity NR (CVNR) compound were shortened. The dependence of t_{10} on the temperature of NR compound was smaller than that of CVNR compound, and the dependence of t_{90} on the temperature of NR compound was greater than that of CVNR compound. The sensitivity of t_{10} on t_{90} of NR compound was greater than that of CVNR compound. The M_H of NR and CVNR compound were decreased as the curing temperature increased.

Key words: constant viscosity stabilizer; NR; curing characteristics

信息化助推橡胶助剂强业

中图分类号: TQ330.38 文献标志码: D

依靠自动化和信息化改造, 橡胶助剂行业的人均销售额在两年内提升了25%, 已经提前达到橡胶工业强国发展战略中提出的“十三五”人均年销售额100万元的目标。这是2015年11月5日从中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会传出的信息。

据中橡协助剂专委会理事长、科迈化工有限公司董事长王树华介绍, 2013年橡胶助剂行业的人均销售额只有约80万元, 信息化集成度也处于较低水平。为提升发展质量, 2014年4月, 行业提出将自动化、智能化作为橡胶助剂行业强业下一个支撑, 以人均销售额、人均利润、吨产品的动力消耗为新的评判标准后, 领军企业的自动化、信息化改造工作迅速提速。预计2015年橡胶助剂行业的人均销售额将超过100万元。

据中橡协助剂专委会秘书长高波介绍, 现在大型橡胶助剂企业已基本实现了自动化。比如, 以南京曙光化工集团有限公司为代表的硅烷偶联剂生产实现了全线自动化, 以江苏圣奥化学科技有限公司、南京化学工业有限公司为代表的防老

剂6PPD实现了过程与包装自动化, 以科迈化工有限公司、山东尚舜化工有限公司为代表的防老剂TMQ生产线从投料到产品包装已实现全程DCS控制, 以科迈化工有限公司为代表的促进剂DCBS生产线也已实现了自动化, 从根本上解决了干燥包装工序作业环境差、劳动强度大的问题。此外, 以江阴市三良化工有限公司为代表的钴盐粘合促进剂等小品种助剂的生产自动化也已实现。

以前橡胶助剂生产自动化程度较低, 主要是因为橡胶助剂产品品类繁多, 除促进剂和防老剂外, 其他品种的产量都较小, 而年产量2 000 t以下的小品种进行自动化改造的投入产出比较低; 众多助剂品种的生产工艺各异, 绝大多数仍为单批操作的间歇生产, 连续化生产尚有难度, 自动化改造的基础薄弱。此外, 橡胶助剂产品多为粉体, 干燥和造粒程序的粉尘大, 输送困难, 对自动化设备精度要求较高。

王树华指出, 橡胶助剂行业将进一步在年产5 000 t以上的产品上推广、普及过程自动化和包装自动化, 力争尽快将橡胶助剂行业的人均年销售额从现在的100万元提高到150万~200万元。

(摘自《中国化工报》, 2015-11-06)