

恒粘改性天然橡胶杯凝胶在V带底胶中的应用

段雯雯^{1,2}, 赵华强², 余尧², 王岳坤¹, 王洪振^{1,2*}, 辛振祥²

(1. 中国热带农业科学院橡胶研究所 农业部橡胶树生物学与遗传资源利用重点实验室 省部共建国家重点实验室培育基地——海南省热带作物栽培生理学重点实验室 农业部儋州热带作物科学观测实验站, 海南 儋州 571737; 2. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:用恒粘剂盐酸羟胺(HH)对天然橡胶(NR)杯凝胶进行恒粘改性,研究HH质量分数对NR性能的影响,并探究恒粘NR在V带底胶中的应用性能。结果表明:通过改变HH质量分数可以制备门尼粘度不同的恒粘NR;HH改性的恒粘NR生胶的弹性模量减小,损耗因子增大;恒粘NR制备的V带底胶不仅加工性能改善,硫化速率增大,密炼能耗降低,生产效率提高,而且物理性能、耐屈挠性能和炭黑分散性提高;用质量分数为0.005的HH改性的恒粘NR制备的V带底胶拉伸强度最高,耐屈挠性能最好。

关键词:天然橡胶;盐酸羟胺;恒粘改性;V带;底胶;耐屈挠性能;炭黑分散性

中图分类号:TQ336.2;TQ332

文章编号:1000-890X(2019)04-0292-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0292

底胶是V带的重要组成部分,其性能在很大程度上决定了V带的使用寿命。目前V带底胶的主体材料主要为天然橡胶(NR),这是由于NR弹性好、强度高、滞后损失低,可广泛用于橡胶制品中^[1-2]。但各批次NR门尼粘度波动很大,会造成V带生产工艺不稳定,出现生热高、使用寿命短等问题,所以选择质量稳定的NR是制备高性能V带的必备条件。

在贮存过程中NR的门尼粘度会不断提高,这主要由于NR分子链上有少量醛基,贮存过程中醛基与醛基之间、醛基与氨基酸上的官能团之间会发生支化反应和交联反应,使生胶门尼粘度提高^[3-6],加工难度增大,塑炼时会消耗大量能量,并且对设备造成持续损耗。因此制备门尼粘度稳定且适宜的NR对提高橡胶制品的性能和降低设备损耗具有深远影响^[7]。

目前恒粘NR的制备方法主要为在天然胶乳中

加入恒粘剂^[8-11],但这种方法存在以下缺陷:首先,天然胶乳中有橡胶烃和大量水分,运输过程复杂且成本很高;其次,天然胶乳用氨作保存剂^[12-14]以避免絮凝,还需加入稳定剂,这些添加剂都会提高成本,而且不利于NR性能的稳定和优化。用NR杯凝胶(橡胶树割胶后胶乳凝固所得的NR)制备恒粘NR则能避免上述问题,不仅可以提高NR的性能,还能降低制备成本。

本工作在NR杯凝胶中加入恒粘剂盐酸羟胺(HH)溶液进行改性,研究HH质量分数对NR门尼粘度、塑性值、物理性能和动态性能的影响,并研究恒粘NR在V带底胶中的应用性能。

1 实验

1.1 主要原材料

NR杯凝胶,中国热带农业科学院橡胶研究所提供;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,申华化学工业有限公司产品;HH,依诺凯化学试剂有限公司产品;炭黑N550,卡博特化工(天津)有限公司产品。

1.2 试验配方

A配方:NR 90, SBR 10, 炭黑N550 40, 碳酸钙 40, 氧化锌 9, 硬脂酸 3, 防老剂4010NA 1, 古马隆树脂 5, 松焦油 2, 硫黄 3, 促进剂DM 1.5, 防焦剂CTP 0.5。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51703110);山东省自然科学基金资助项目(ZR2017LB015);中国热带农业科学院开放课题(RRI-KLOF201705)

作者简介:段雯雯(1994—),女,山东青岛人,中国热带农业科学院开放课题项目组成员,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事天然橡胶的绿色可控加工与制备研究。

*通信联系人(qustwhz@163.com)

1[#]—3[#]配方除了分别用质量分数为0.005, 0.01, 0.02的HH溶液改性的1[#]—3[#]NR代替未改性NR外,其他组分和用量与A配方相同。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型两辊开炼机和XM-400型密炼机,广州利拿机械有限公司产品;门尼粘度仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;P14型华莱士塑性计,上荣邦(北京)科技有限公司产品;橡胶加工分析仪,美国TA仪器公司产品;DHG型恒温干燥箱,苏州耐氏干燥设备有限公司产品;XLB-F型平板硫化机,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品;MZ-4000D型电子万能试验机,北京时代山峰科技有限公司产品;GT-GS-MB型邵尔A型硬度计,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS-TH-1220型炭黑分散仪,上海和晟仪器科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 恒粘NR的制备

恒粘NR的制备工艺流程见图1。

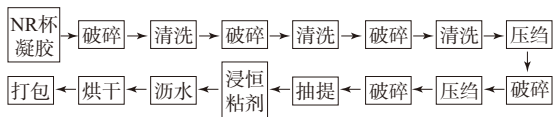


图1 NR杯凝胶制备恒粘NR的工艺流程

通过锤磨机压约将NR杯凝胶造粒,得到1 cm×0.5 cm×0.5 cm的胶粒,将其置于不同质量分数的HH溶液中浸泡5 min后过滤,将胶粒干燥后得到恒粘NR。将恒粘NR放入恒温干燥箱中,加入干燥剂氯化钙,在60 ℃下加速老化2 d。

1[#]—3[#]NR分别为质量分数为0.005, 0.01, 0.02的HH溶液改性的NR。

1.4.2 混炼胶的制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室温度为80 ℃,转子转速为76 r·min⁻¹。混炼工艺为:生胶(60 s)→硬脂酸、氧化锌、古马隆树脂、松焦油、防老剂(120 s)→1/2炭黑和1/2碳酸钙(150 s)→剩余炭黑和碳酸钙(260 s)→排胶。

二段混炼在开炼机上进行,开炼机辊距调为1 mm。混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂DM、防焦剂CTP→左右各割刀3次→调小辊距,打5次三角包→薄通→辊距调为3.5 mm→下片→停放12 h。

1.4.3 硫化胶的制备

在150 ℃×*t*₉₀条件下,采用平板硫化机对混炼胶进行硫化。硫化试片放置24 h以后进行测试。

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

2.1.1 门尼粘度

NR生胶的门尼粘度如表1所示。

表1 NR生胶门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]

项 目	未改性NR	1 [#] NR	2 [#] NR	3 [#] NR
初始门尼粘度(<i>M</i> ₀)	64	57	55	54
加速老化后门尼粘度(<i>M</i> ₁)	85	73	70	68
<i>M</i> ₁ — <i>M</i> ₀	21	16	15	14

由表1可知:与未改性NR生胶相比,HH改性NR生胶的门尼粘度明显降低,且HH质量分数越大,NR生胶的门尼粘度越低;与未加速老化的NR生胶相比,加速老化后的NR生胶的门尼粘度明显提高。分析认为,由于NR中的醛基与醛基、醛基与氨基酸上的官能团在加速老化后反应形成支化和交联网络,恒粘剂HH改性只能在一定程度上降低NR硬化程度,不能完全避免该现象产生,但通过适当增大HH质量分数可以降低NR生胶的门尼粘度,制备门尼粘度恒定的NR。

2.1.2 塑性值

塑性值与聚合物的相对分子质量直接相关,相对分子质量越大,聚合物的塑性值越小。塑性值体现了NR生胶加工性能的优劣。NR生胶的初始塑性值(*P*₀)、老化30 min后的塑性值(*P*₃₀)和塑性保持率(PRI)见表2。

表2 NR生胶的塑性值

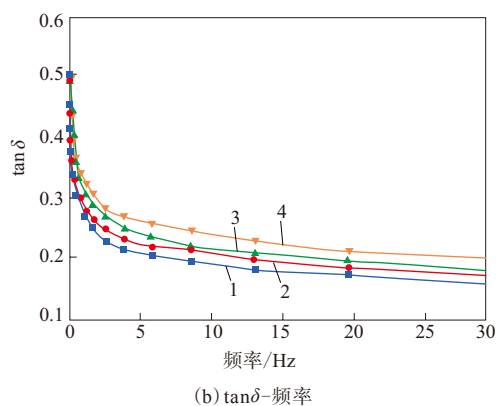
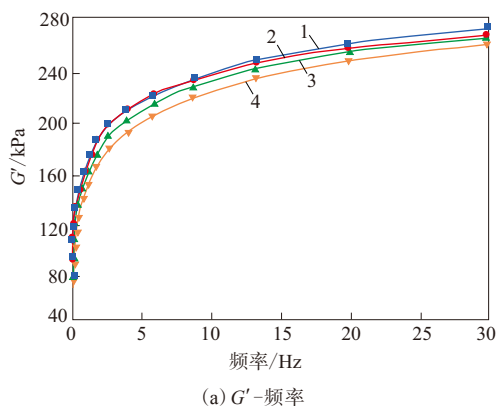
项 目	未改性NR	1 [#] NR	2 [#] NR	3 [#] NR
<i>P</i> ₀	43.3	37.0	37.7	34.0
<i>P</i> ₃₀	34.0	27.1	29.0	24.5
PRI/%	78.5	73.2	76.9	72.1

从表2可以看出,未改性NR生胶的*P*₀最大,质量分数为0.02的HH改性的3[#]NR生胶的*P*₀最小。由于HH改性NR分子链的支化和交联程度较低,生胶*P*₀在30以上,完全可保证恒粘NR的加工性能。

从表2还可以看出,与未改性NR生胶相比,HH改性NR的PRI略有降低,但差别不大。PRI越大,表明NR生胶的耐热氧老化性能越好,可以看出HH改性NR的耐热氧老化性能略有降低,但降幅不大。

2.1.3 弹性模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)

G' 可以表征外力作用下橡胶形状所发生的变化,是衡量橡胶材料产生弹性形变难易程度的指标。 G' 值越大,橡胶材料发生形变所需要的作用力越大,即塑性越小; G' 值越小,橡胶材料发生形变所需的作用力越小,即塑性越大。NR生胶的 G' 和 $\tan\delta$ 随频率的变化见图2。



NR生胶: 1—未改性; 2—1#NR; 3—2#NR; 4—3#NR。

图2 NR生胶的 G' 和 $\tan\delta$ -频率曲线

从图2(a)可以看出:随着频率增大,NR生胶的 G' 增大,最后趋于稳定,这是由于NR中含醛基,醛基之间发生羟醛缩合反应,导致分子链变长而形成凝胶交联网络,分子链之间结合更加紧密;随着HH质量分数增大, G' 减小,这是由于HH与醛基发生反应,导致NR中醛基减少,从而使醛基间的羟

醛缩合反应减弱,NR分子链间的交联程度降低。

从图2(b)可以看出,随着频率增大,NR生胶的 $\tan\delta$ 先极速减小,而后缓慢减小,最后趋于稳定。总的来看,质量分数为0.02的HH改性NR的 G' 最小, $\tan\delta$ 最大,加工过程中形变最小。

2.2 恒粘NR在V带底胶中的应用

2.2.1 密炼能耗

由于转子的剪切作用,NR胶料在密炼时分子链会发生断裂,使胶料的门尼粘度降低。转子的剪切作用是由密炼机产生的能量引起的,胶料的门尼粘度越大,则剪切力越大,能耗越大。NR混炼胶的密炼能耗见图3。

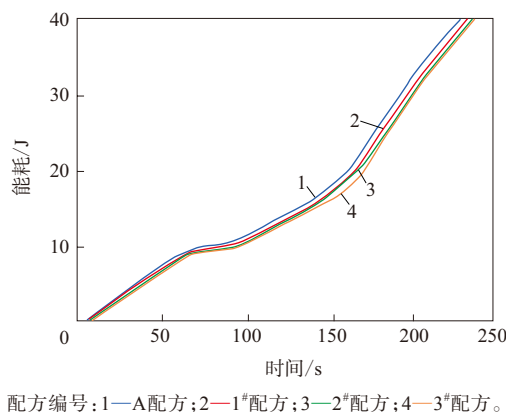


图3 NR混炼胶的密炼能耗

从图3可以看出:HH改性NR胶料的密炼能耗比未改性NR胶料的密炼能耗低;HH质量分数越大,HH改性NR胶料密炼能耗越低,可见HH改性可以降低NR加工中的密炼能耗。

2.2.2 混炼胶的Payne效应

Payne效应是指随着应变增大,混炼胶的 G' 出现非线性降低。造成Payne效应是由于填料与填料之间发生相互作用,而橡胶网络与填料的相互作用会减弱这种现象^[15]。

NR混炼胶的 G' 和 $\tan\delta$ 随应变的变化见图4。

从图4(a)可以看出:在较小的应变下,NR混炼胶基本保持原有的网络结构,由于填料与橡胶之间的作用使填料的有效体积较大从而使 G' 较高;随着应变增大,炭黑的二次结构破坏越严重, G' 大幅降低;当应变增大到一定程度后,炭黑网络几乎已经被破坏, G' 也不再降低。在较小应变下,未改性NR混炼胶的 G' 比HH改性NR混炼胶的

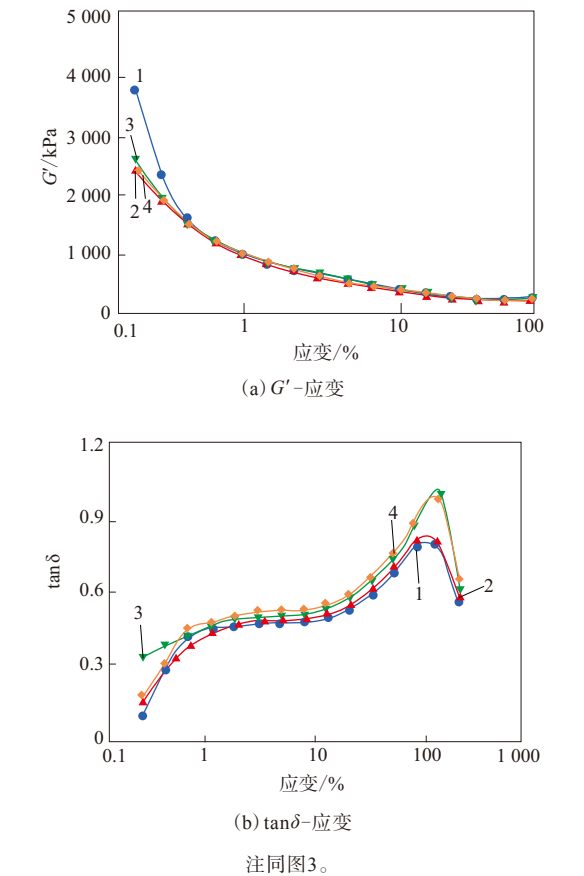


图4 NR混炼胶的的 G' 和 $\tan\delta$ -应变曲线

G' 更大,说明恒粘NR混炼胶的Payne效应更小,加工性能更好。

从图4(b)可以看出:随着应变增大,NR混炼胶的 $\tan\delta$ 呈逐渐增大趋势,到达极值后开始降低;未改性NR的 $\tan\delta$ 比HH改性的NR混炼胶的 $\tan\delta$ 更小。分析认为,应变较小时,填料网络破坏后重组消耗的能量较低,即转化成热量的功较低;应变较大时,填料网络破坏,重组需要的能量增大,即转化为热量的功较高。

2.2.3 硫化特性

NR混炼胶的硫化特性见表3。

表3 NR混炼胶的硫化特性(160 °C)				
项 目	A配方	1#配方	2#配方	3#配方
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.10	0.10	0.09	0.09
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.57	2.56	2.57	2.65
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.47	2.46	2.48	2.56
t_{10}/min	1.33	1.32	1.33	1.35
t_{90}/min	3.83	3.73	3.73	3.75

从表3可以看出,不同质量分数HH改性的NR胶料的硫化特性不同。HH改性NR胶料的 t_{90} 略短于未改性NR胶料,但 t_{10} 几乎一样。说明恒粘改性NR用于V带底胶时胶料的硫化速率比未改性NR胶料增大,不仅生产效率略有提高,而且加工安全性相当。

2.2.4 物理性能

NR硫化胶的物理性能见表4。

表4 NR硫化胶的物理性能				
项 目	A配方	1#配方	2#配方	3#配方
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.3	1.3	1.3	1.3
邵尔A型硬度/度	80	79	81	80
100%定伸应力/MPa	5.4	5.3	5.4	5.4
拉伸强度/MPa	8.5	12.4	10.9	11.0
拉伸伸长率/%	196	275	251	241
6级裂口屈挠次数	2 000	3 000	2 500	3 000
炭黑分散度	4.3	4.6	4.9	4.7

从表4可以看出:与未改性NR硫化胶相比,HH改性NR硫化胶的物理性能高;随着HH质量分数增大,HH改性NR硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率呈降低趋势。分析认为,恒粘改性NR在不经塑炼的条件下可以保持良好的拉伸性能,质量分数为0.005的HH改性的NR胶料拉伸强度和拉伸伸长率最高。

从表4还可以看出,与未改性NR硫化胶相比,HH改性NR硫化胶的耐屈挠性能提高。分析认为,HH与NR中的醛基发生反应,使橡胶中醛基减少,支化和交联网络结构降低,不容易产生应力集中。

从表4还可以看出,与未改性NR硫化胶相比,HH改性NR硫化胶的炭黑分散性提高。橡胶制品的物理性能与炭黑分散性有密切的关系,NR贮存过程中形成的支化交联网络结构对炭黑的分散有一定影响。为提高炭黑等填料的分散性,需要降低NR的支化和交联结构,进而提高NR塑性。HH改善了NR的支化和交联结构以及加工性能,从而使炭黑得到更好的分散。

3 结论

(1)用HH对NR杯凝胶进行恒粘改性,通过改变恒粘剂质量分数可以制备门尼粘度不同的恒粘NR。

(2) HH改性的恒粘NR制备的V带底胶不仅能降低密炼能耗,提高生产效率,还能实现制品的稳定优质生产。

(3) HH改性的恒粘NR生胶的 G' 减小, $\tan\delta$ 增大;混炼胶加工性能提高,硫化速率增大,加工安全性相当;硫化胶的物理性能、耐屈挠性能和炭黑分散性提高。

(4) 用质量分数为0.005的HH改性的恒粘NR制备的V带底胶拉伸强度最高,耐屈挠性能最好。

参考文献:

- [1] 李金凤. 凝胶片悬挂贮存对NR性能的影响[D]. 海口:海南大学, 2013.
- [2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:4.
- [3] 李志君, 赵艳芳. 恒粘天然橡胶理化性能的研究[J]. 弹性体, 2002, 12(5):10-13.
- [4] 杨全运, 符永胜. 天然橡胶门尼黏度的调控技术[J]. 热带农业工程, 2003(2):13-15.
- [5] 杨可喜, 叶兴泉. 几种天然橡胶恒黏剂恒黏特性的研究[J]. 推进技术, 1991, 12(6):50-54.
- [6] 段志松. 新型恒黏剂MT对天然橡胶性能及其硫化动力学的影响研究[D]. 海口:海南大学, 2012.
- [7] 王永周, 张北龙, 黄茂芳, 等. 恒黏剂对恒黏天然橡胶生胶分子结构及动态力学性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(5):369-371.
- [8] 孙东华, 赵丽春. 羧基试剂对NR恒黏效果的研究[J]. 广东化工, 2006, 33(7):28-29.
- [9] 王永周, 张北龙, 黄红海, 等. 恒黏剂硫酸联胺对天然橡胶硫化特性的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63(1):27-30.
- [10] 段志松, 廖建和, 廖禄生, 等. 恒黏剂2-巯基苯并噻唑对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2013, 60(5):279-283.
- [11] 钱寒东, 贺灵皓, 邵红琪. 恒黏剂OPRHAZ对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 13(8):13-17.
- [12] 潘俊任, 黎燕飞, 桂红星, 等. 新型保存剂HY在低氨浓缩天然胶乳中的应用研究[J]. 广东化工, 2017, 44(9):116-117.
- [13] 唐森. 聚合物弹性体材料网络结构对流变学行为和力学性能影响的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2017.
- [14] 张会丰, 蒋冰清, 赵富春, 等. NR贮存过程中分子交联网络分析[J]. 热带作物学报, 2017, 38(5):939-944.
- [15] 邹玉荣. 天然橡胶分子量与炭黑分散性对天然橡胶/炭黑复合胶料动态性能的影响[D]. 青岛:青岛科技大学, 2013.

收稿日期:2018-10-25

Application of Constant Viscosity NR Cup Lump in Base Rubber of V-Belt

DUAN Wenwen^{1,2}, ZHAO Huaqiang², YU Yao², WANG Yuekun¹, WANG Hongzhen^{1,2}, XIN Zhenxiang²

(1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Science, Danzhou 571737, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Constant viscosity modification of natural rubber (NR) cup lump with viscosity stabilizer hydroxylamine hydrochloride (HH) was investigated. The effect of HH mass fraction on NR performance and the application of constant viscosity NR in V-belt base rubber were studied. The results showed that, the constant viscosity NR with different Mooney viscosity could be prepared by changing the HH mass fraction. The elastic modulus of constant viscosity raw NR modified by HH decreased, and the loss factor increased. The processability of the V-belt base rubber prepared by constant viscosity NR modified by HH was improved, the vulcanization speed increased, mixing energy consumption was reduced, production efficiency was improved, and the physical properties, flexing resistance and carbon black dispersion were improved. The V-belt base rubber with constant viscosity NR modified by HH with the mass fraction of 0.005 had the highest tensile strength and the best flexing resistance.

Key words: NR; hydroxylamine hydrochloride; constant viscosity modification; V-belt; base rubber; flexing resistance; carbon black dispersion