

恒粘处理方式对天然橡胶性能的影响

张桂梅,姜士宽,岩利,徐荣,邹建云*

(云南省热带作物科学研究所,云南 景洪 666100)

摘要:研究鲜天然胶乳中添加盐酸羟胺及湿凝胶粒进行盐酸羟胺溶液浸泡和喷淋的3种恒粘处理方式对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明,经恒粘处理后,NR的塑性初值和门尼粘度减小,塑性保持率增大,拉伸性能下降。3种恒粘处理方式均可有效减小NR的门尼粘度,其中鲜天然胶乳恒粘处理NR的恒粘保持效果最好,湿凝胶粒喷淋恒粘处理NR的恒粘保持效果最差。

关键词:天然橡胶;恒粘处理;天然胶乳;凝胶;盐酸羟胺;门尼粘度

中图分类号:TQ332;TQ331.2

文章编号:1000-890X(2019)09-0675-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.09.0675

天然橡胶(NR)在加工及贮存过程中,橡胶分子发生交联而形成网状结构,使得NR的粘度和塑性初值(P_0)增大,从而增加了橡胶制品生产中NR的塑炼难度,延长了混炼时间,降低了生产效率。恒粘NR作为一种新型的节能胶种,其门尼粘度值保持在稳定的范围,不仅可以减少或免去塑炼操作,提高生产能力,同时因恒粘NR工艺性能稳定,保证了制品性能的一致性,极大地降低了废品率。恒粘NR的研究始于20世纪70年代,马来西亚橡胶研究院首先设计并生产了恒粘NR;云南省热带作物科学研究所^[1-2]于20世纪80年代研发出首批国产恒粘NR,并进行了初步的应用试验;随后,海南农垦集团、华南热带农业大学、中国热带农业科学院农产品加工研究所等单位^[3-6]进行了恒粘NR的研发。目前恒粘NR的研究方向主要为采用不同恒粘剂制备低、中、高粘度的NR及分析其理化性能^[4-7]、硫化特性^[8]、老化性能^[9]、动态力学性能^[10]等。

目前NR的原材料有鲜天然胶乳和凝胶两种,加工工艺相应应有乳标胶生产线和凝标胶生产线,

针对此,本工作选用常用的恒粘剂盐酸羟胺,采用不同的恒粘处理方式制备恒粘NR,并进行了性能对比,以期生产粘度稳定及制品性能一致性好的恒粘NR提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

鲜天然胶乳,固形物质量分数为0.32;天然胶乳凝块,水质量分数为0.56,景洪市兴洪橡胶厂提供;盐酸羟胺,分析纯,西陇化工股份有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

JTC-752型两辊开炼机,广东省湛江机械厂产品;QLB-25D/Q型平板硫化机,江苏无锡市中凯橡塑机械有限公司产品;C2000E型无转子橡胶硫化仪和M200E型门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;P14型华莱士快速塑性计,英国华莱士公司产品;微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 恒粘NR的制备

1.3.1.1 鲜天然胶乳的恒粘处理

鲜天然胶乳经混合均匀、离心过滤除杂后,加入质量分数为0.1的盐酸羟胺溶液混合均匀,利用甲酸进行凝固,采用乳标胶生产线进行加工,制得恒粘NR。

基金项目:云南省现代农业天然橡胶产业技术体系建设专项(2018KJTX008-06);云南省科研院所技术开发研究专项(2015DC013)

作者简介:张桂梅(1981—),女,山东菏泽人,云南省热带作物科学研究所副研究员,硕士,主要从事天然橡胶加工及副产物利用的研究工作。

*通信联系人(zoujianyunbn@sina.com)

1.3.1.2 湿凝胶粒的浸泡恒粘处理

天然胶乳凝块经挤压洗涤、破碎造粒后在一定浓度的盐酸羟胺溶液中浸泡,然后装箱干燥,制得恒粘NR。

1.3.1.3 湿凝胶粒的喷淋恒粘处理

天然胶乳凝块经挤压洗涤、破碎造粒后装箱,经过一定浓度的盐酸羟胺溶液喷淋,干燥后制得恒粘NR。

1.3.2 胶料制备

采用ACS I 配方:NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂M 0.5。胶料在两辊

开炼机上混炼,在平板硫化机上硫化,硫化温度为140℃。

1.4 性能测试

各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 鲜天然胶乳恒粘处理NR的性能

2.1.1 理化性能

鲜天然胶乳恒粘处理NR的理化性能如表1所示。

从表1可以看出:盐酸羟胺的加入使NR的灰

表1 鲜天然胶乳恒粘处理NR的理化性能

项 目	盐酸羟胺质量分数(以干胶计)					
	0	0.000 3	0.000 6	0.000 9	0.001 2	0.001 5
杂质质量分数×10 ²	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
氮质量分数×10 ²	0.30	0.30	0.30	0.40	0.40	0.40
挥发分质量分数×10 ²	0.40	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40
灰分质量分数×10 ²	0.15	0.19	0.18	0.24	0.19	0.20
P ₀	37.0	36.0	33.0	31.0	31.0	30.0
塑性保持率(PRI)	83	86	85	83	85	87

分质量分数和PRI增大,P₀减小;随着盐酸羟胺用量的增大,NR的杂质质量分数、氮质量分数和挥发分质量分数变化不大,P₀减小,灰分质量分数和PRI则无明显变化规律。

2.1.2 贮存性能

鲜天然胶乳恒粘处理NR的贮存性能如表2所示。

从表2可以看出:盐酸羟胺的加入显著地降低了NR的门尼粘度,且随着盐酸羟胺用量的增大,NR的门尼粘度和P₀减小;当盐酸羟胺质量分数不

小于0.000 6时,加速贮存前后胶料的门尼粘度和P₀变化值基本保持稳定。根据后续试验得知,在鲜天然胶乳中添加质量分数为0.000 5~0.000 6的盐酸羟胺,可以制备出低粘度{门尼粘度[ML(1+4)100℃]为55~65}的恒粘NR,且恒粘效果较好。

2.1.3 拉伸性能

鲜天然胶乳制备恒粘NR的拉伸性能如表3所示。

从表3可以看出,随着盐酸羟胺用量的增大,

表2 鲜天然胶乳恒粘处理NR的贮存性能

项 目	盐酸羟胺质量分数(以干胶计)					
	0	0.000 3	0.000 6	0.000 9	0.001 2	0.001 5
门尼粘度 ¹⁾	75	59	53	52	50	47
P ₀	39.0	36.0	32.5	31.0	30.5	30.5
加速贮存 ²⁾ 前后门尼粘度 ¹⁾ 增值	20	13	2	3	2	2
加速贮存 ³⁾ 前后P ₀ 增值	7.0	4.5	1.5	1.0	1.5	1.5

注:1)ML(1+4)100℃;2)60℃×48h,抽真空至-0.09MPa;3)60℃×24h。

表3 鲜天然胶乳恒粘处理NR的拉伸性能

项 目	盐酸羟胺质量分数(以干胶计)					
	0	0.000 3	0.000 6	0.000 9	0.001 2	0.001 5
拉伸强度/MPa	20.3	22.8	18.4	19.5	18.4	20.4
拉断伸长率/%	810	764	759	730	743	762

NR的拉伸强度和拉伸伸长率呈震荡下降趋势,说明盐酸羟胺对NR的拉伸性能有不利影响,盐酸羟胺用量越大,这种不利影响越明显。

2.2 湿凝胶粒浸泡恒粘处理NR的性能

2.2.1 理化性能

湿凝胶粒浸泡恒粘处理NR的理化性能如表4所示。

表4 湿凝胶粒浸泡恒粘处理NR的理化性能					
项 目	盐酸羟胺溶液质量分数				
	0	0.006	0.008	0.010	0.015
杂质质量分数×10 ²	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03
氮质量分数×10 ²	0.32	0.36	0.42	0.45	0.40
挥发分质量分数×10 ²	0.55	0.49	0.60	0.58	0.42
灰分质量分数×10 ²	0.34	0.37	0.44	0.45	0.42
P ₀	41.0	36.0	30.0	32.0	25.0
PRI	58	61	82	79	84

从表4可以看出,随着盐酸羟胺溶液浓度的增大,NR的氮质量分数和PRI呈增大趋势,杂质质量分数和P₀呈减小趋势,挥发分质量分数和灰分质量分数无明显变化规律。

2.2.2 贮存性能

湿凝胶粒浸泡恒粘处理NR的贮存性能如表5所示。

从表5可以看出,经盐酸羟胺溶液浸泡处理的NR有一定的恒粘效果,盐酸羟胺溶液质量分数为0.008以上时,NR的加速贮存前后的门尼粘度和P₀的变化值基本保持稳定。结合前面的试验结果,

表5 湿凝胶粒浸泡恒粘处理NR的贮存性能					
项 目	盐酸羟胺溶液质量分数				
	0	0.006	0.008	0.010	0.015
门尼粘度 ¹⁾	76	69	55	56	55
P ₀	41.0	41.0	30.0	32.0	25.0
加速贮存 ²⁾ 前后门尼					
粘度 ¹⁾ 增值	21	13	8	9	7
加速贮存 ³⁾ 前后P ₀ 增值	4.0	2.0	2.0	1.5	1.5

注:同表2。

湿凝胶粒浸泡恒粘处理可以有效减小NR的门尼粘度,使其达到需要的门尼粘度值,但是NR的恒粘保持效果要差于鲜天然胶乳恒粘处理所得的NR恒粘保持效果。

2.2.3 拉伸性能

湿凝胶粒浸泡恒粘处理NR的拉伸性能如表6所示。

表6 湿凝胶粒浸泡恒粘处理NR的拉伸性能					
项 目	盐酸羟胺溶液质量分数				
	0	0.006	0.008	0.010	0.015
拉伸强度/MPa	25.8	23.2	23.9	24.6	23.0
拉伸伸长率/%	770	729	760	776	750

从表6可以看出,盐酸羟胺溶液浸泡对NR的拉伸性能有不利影响,但盐酸羟胺溶液浓度对NR拉伸性能的影响差别不是很大。

2.3 湿凝胶粒喷淋恒粘处理NR的性能

湿凝胶粒喷淋恒粘处理NR的理化性能和门尼粘度如表7所示。

从表7可以看出,经不同浓度盐酸羟胺溶液

表7 湿凝胶粒喷淋恒粘处理NR的理化性能和门尼粘度						
项 目	盐酸羟胺溶液质量分数					
	0	0.006	0.008	0.010	0.030	0.050
杂质质量分数×10 ²	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
氮质量分数×10 ²	0.23	0.24	0.24	0.25	0.26	0.24
挥发分质量分数×10 ²	0.20	0.24	0.31	0.30	0.30	0.30
灰分质量分数×10 ²	0.30	0.31	0.32	0.30	0.40	0.40
P ₀	40.0	33.0	31.0	31.0	32.0	30.0
PRI	65	70	71	74	73	77
门尼粘度 ¹⁾	86	68	69	64	64	45

注:1)同表2的1)。

喷淋处理后,NR的杂质质量分数和氮质量分数没有太明显的变化,挥发分质量分数、灰分质量分数和PRI呈增大趋势,P₀和门尼粘度呈减小趋势。以上结果表明,采用盐酸羟胺溶液喷淋处理方式也可以很好地减小NR的门尼粘度,从试验结果和

经济方面综合考虑,当盐酸羟胺溶液质量分数为0.006~0.008时较为合适。后续试验发现,盐酸羟胺溶液喷淋处理的NR恒粘保持效果不理想,加速贮存前后门尼粘度[ML(1+4)100℃]变化值较大(大于10)。

3 结论

(1) 鲜天然胶乳中加入盐酸羟胺可制备低粘度的恒粘NR,且恒粘效果较好。经恒粘处理后,NR的 P_0 和门尼粘度减小,PRI增大;随盐酸羟胺用量的增大,NR的 P_0 减小,拉伸性能呈下降趋势。盐酸羟胺适宜的质量分数为0.000 5~0.000 6(以干胶计)。

(2) 对湿凝胶粒进行盐酸羟胺溶液浸泡处理,随着盐酸羟胺溶液浓度的增大,NR的PRI呈现出增大趋势, P_0 呈现出减小趋势;盐酸羟胺溶液浸泡对NR的拉伸性能有不利影响,盐酸羟胺溶液的浓度对NR拉伸性能的影响差别不是很大。盐酸羟胺溶液质量分数在0.008以上时NR的恒粘效果较好。

(3) 对湿凝胶粒进行盐酸羟胺溶液喷淋处理也可以有效地减小NR的门尼粘度,喷淋用盐酸羟胺溶液质量分数为0.006~0.008较为合适。但盐酸羟胺溶液喷淋处理的NR恒粘保持效果不够理想。

(4) 鲜天然胶乳中加入盐酸羟胺及湿凝胶粒的盐酸羟胺溶液浸泡和喷淋处理均可以有效减小NR的门尼粘度,其中鲜天然胶乳恒粘处理NR的恒

粘保持效果最好,湿凝胶粒喷淋恒粘处理NR的恒粘保持效果最差。

参考文献:

- [1] 林文光. 国产恒粘胶在运动鞋的应用试验[J]. 云南热作科技, 1993, 16(1): 15-17.
- [2] 林文光. 国产恒粘胶轮胎应用试验初报[J]. 云南热作科技, 1993, 16(2): 1-4.
- [3] 杨全运, 符永胜. 天然橡胶门尼粘度的调控技术[J]. 热带农业工程, 2003(2): 13-15.
- [4] 廖小雪, 张洪凯, 那喜山. 恒粘处理生物凝固胶性能的研究[J]. 弹性体, 2005, 15(2): 48-50.
- [5] 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.
- [6] 张桂梅, 姜士宽, 岩利, 等. 几种低粘度恒粘天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 280-283.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 张北龙, 黄红海, 王永周, 等. 恒粘天然橡胶的老化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 24-27.
- [10] 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.

收稿日期: 2019-04-09

Effect of Treatment of NR to Maintain Constant Viscosity on Its Properties

ZHANG Guimei, JIANG Shikuan, YAN Li, XU Rong, ZOU Jianyun

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

Abstract: The effects of three different treatment methods of natural rubber (NR) to produce constant viscosity NR, including adding hydroxylamine hydrochloride to flash natural rubber latex, soaking natural coagulum granules in hydroxylamine hydrochloride solution and spraying hydroxylamine hydrochloride solution to natural coagulum granules, on the properties of NR were studied. The results showed that after treatment, the initial plasticity number and Mooney viscosity of NR decreased, the plasticity retention index increased, and tensile properties deteriorated. All of the three treatment methods reduced the Mooney viscosity of NR effectively, and the viscosity retention of the compound treated by using the first method was the best while that of the compound treated by using the last method was the worst.

Key words: NR; constant viscosity treatment; natural rubber latex; coagulum; hydroxylamine hydrochloride; Mooney viscosity