

天然橡胶制备无毒有机乒乓球拍面粘合胶水的研究

杨 凯, 沈一丁*, 马国艳

(陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021)

摘要:以天然橡胶作为原材料,进行不同程度的机械塑炼,通过改变其平均分子量,对其构性关系进行研究。机械塑炼后的天然橡胶,平均分子量下降,塑性增加,在有机溶剂环己烷里的溶解度显著提高,最高溶解度接近 29%。在相同固含量时,随着橡胶平均分子量的下降,溶液粘度增加。天然橡胶溶液的良好粘合性能可以使胶板和胶片间形成有效的粘连,且其弹性会增加,从而制备一种具有弹性、无毒、环保的有机乒乓球拍面粘合胶水,粘接性能优于传统无机胶水。

关键词:天然橡胶; 塑炼; 环保有机胶水; 乒乓球拍胶

引言

一般市场购买的产品都属于成品乒乓球拍,而职业运动员的球拍都需要运动员自己进行粘接。球拍分为球拍、海绵、橡皮三个部分,乒乓球拍胶水将这三个部分胶粘一起。乒乓球拍传统胶主要是氯丁胶,无论是传统的或现有的乒乓球拍胶粘剂都是由胶体和有机溶剂两部分组成的。胶水的快干性能主要取决于有机溶剂,粘合胶体是粘接拍面和给拍面增加弹性一定性能。早期使用的传统溶剂,膨胀效果不错,但毒性较大,如二甲苯、氯仿、苯、四氯化碳等,近年来被禁用。部分厂家生产的乒乓球拍胶主要体现在溶剂的选择上,既有良好的膨胀效果,而且毒性较低。国际乒联从参赛运动员的健康角度出发,对传统乒乓球拍有机胶水进行了一定限制,主要针对其中的有毒成分,并制定了一些标准,规定在正式比赛中应使用低毒性挥发型溶剂,如环己烷、正庚烷等^[1~5]。

本文采用天然橡胶为基材,为了降低天然橡胶的分子量,增加其在环己烷中的溶解度,作者对天然橡胶进行不同程度塑炼,筛选出最佳配方,以替代传统乒乓球拍用胶粘剂,配置出一种无毒环保的新型有机胶水^[6]。

1 实验部分

1.1 设备原料

1.1.1 设备 XK-160 型双辊筒炼胶:青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司;

NDJ-7 型旋转式粘度仪:上海天平仪器厂;

XWW-20B 型电子万能试验机:承德金建检测仪器有限公司;

门尼粘度仪 UM-2050:优肯科技股份有限公司。

1.1.2 原料 天然橡胶,分子量 1.36×10^6 ,工业品,市售;

环己烷,分析纯,天津市红岩化学试剂厂。

1.2 实验方法

1.2.1 机械破胶 调节辊筒压片厚度 1mm,用开炼机对天然橡胶进行破胶处理。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.09.006

收稿:2017-02-27;修回:2017-06-09;

作者简介:杨凯(1993—),男,硕士在读,研究方向日用化学品、油田化学品;

* 通讯联系人,沈一丁(1957—),男,二级教授,社会兼职:陕西省化学会理事长,中国化学会理事,全国精细化工委员会理事,全国表面活性剂协会副理事长。《精细化工》编委,《中国造纸》编委。E-mail: ydshen@sust.edu.cn.

1.2.2 机械塑炼 调节辊筒压片厚度 0.5mm,塑炼 10min 取样,记样品 A;塑炼 20min 取样,记样品 B;塑炼 30min 取样,记样品 C。

1.2.3 塑炼填料(填料剂为环己烷) 分别对样品 A、B、C 填料,10min 取样记 A-1、B-1、C-1;20min 取样记 A-2、B-2、C-2;30min 取样记 A-3、B-3、C-3。

1.2.4 性能测试 对未经练胶处理的原样品和九组实验样品 A-1、A-2、A-3、B-1、B-2、B-3、C-1、C-2、C-3 进行性能测试。

表 1 样品测试方法
Table 1 Sample test method

测试内容	方法
拉伸度性能	国标 GB/T 528-2009,拉伸速度为 500mm/min
撕裂度性能	国标 GB 529-2008,拉伸速度 500mm/min
粘度	国标 GB/T 22235-2008 室温下用 NDJ-4 型旋转式粘度计测试
门尼粘度测试	国标 GB/T 1232.1-2000 测试,测试温度为 100℃
最大溶解度	测试样品在环己烷中的最大溶解度 ^[7]
橡胶分子量	橡胶的门尼粘度与重均相对分子质量的关系为: $\ln ML(1+4)100 = -6.1050 + 0.7404 \ln M_w$ (相关系数 $r=0.9840$) ^[8]
粘接强度	将配制好的胶粘剂涂于 40mm×25mm 的乒乓球拍用海绵基材上,按 GB2792-81 剥离强度方法测试

2 结果与讨论

2.1 塑炼对天然橡胶的分子量的影响

要研究天然橡胶产品的加工和性能,分子量是一个必不可少重要的参数。本实验以中国海南产的天然橡胶为基材,化学分子式是(C₅H₈)_n,是一种主要以聚异戊二烯为主的天然高分子化合物。天然橡胶非常坚硬,可加工性能较差,同时因天然橡胶分子量很大,一般在 50 多万,分子间力很大,难以溶解,溶液粘度很大,但粘合性能较差,同时易于结晶,成膜后不利于产生较理想的弹性。所以,天然橡胶溶液不能直接作为乒乓球拍胶水使用。

分别对 10 组不同塑炼程度的样品的分子量、粘度进行检测,结果如表 2 所示,可以看到,随着样品塑炼程度的增加,样品分子量成反比下降。塑炼主要作用是生胶在开炼机物理剪切力下,橡胶的大分子链断裂,橡胶的平均分子量因此减小,粘度也会因此下降。本实验的样品分子量最低可降到 14 万,分子量下降率达到了 89.7%,随着分子量的减小,分子量下降率的同比增率也减小,这是由于分子量约十万的天然橡胶分子不再受机械力和断裂。样品分子量越小,塑炼对样品的机械剪切力影响就越小,对其性能的影响力也就越小。

表 2 不同塑炼程度天然橡胶的分子量变化
Table 2 Changes of molecular weight of natural rubber in different degree of refining

样品	原样	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
分子量/(M×10 ⁶)	1.36	0.82	0.67	0.57	0.45	0.37	0.29	0.22	0.16	0.14
门尼粘度	74.2	53.5	45.7	40.5	34.2	29.7	24.5	19.8	16.2	14.4
分子量下降率/%	0	39.7	50.7	58.1	66.9	72.8	78.7	83.8	88.2	89.7

注:分子量下降率=[(原样分子量-样品分子量)/原样分子量]×100%

2.2 塑炼对天然橡胶的物理性能的影响

天然橡胶塑炼后平均分子量产生变化,从而影响天然橡胶物理机械性。塑炼低温度时(冷塑炼),首

先由于机械剪切力作用橡胶的大分子链断裂,而生成橡胶大分子自由基;塑炼高温时(热塑炼),机械剪切力切断橡胶大分子生成自由基几率逐渐减小,但由于机械剪切力的活化作用,氧引发橡胶大分子的断链,最终,氢过氧化物不稳定,分解形成分子量较小的橡胶大分子^[9]。

分别对 10 组不同塑炼程度的样品相关的物理性能、机械性能进行测试,结果见表 3。拉伸强度和直角撕裂强度在原样和 A-1 之间发生突变,是因为机械开胶后,分子间内聚力降低的缘故;断裂伸长率随着分子量的减小而增加,这主要是由于分子量的改变而受到影响。由于平均分子量降低,橡胶的可塑度、柔软性和勃着性增大。可以证明,橡胶的塑炼大大降低了橡胶分子间内聚力,增加了橡胶的可塑性^[10]。

表 3 不同处理程度天然橡胶的物理性能测试

Table 3 Physical properties test of natural rubber with different processing degree

样品	原样	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
拉伸强度/MPa	24.56	0.32	0.33	0.35	0.38	0.40	0.42	0.48	0.52	0.54
断裂伸长率/%	25.1	48.2	51.4	54.2	58.6	62.5	66.95	68.7	71.1	73.44
直角撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25.62	3.18	3.37	3.50	3.86	4.09	4.23	4.76	5.21	5.34

2.3 塑炼对天然橡胶在有机溶剂里溶解度、粘度的影响

分别对 10 组不同塑炼程度的样品在有机溶剂里溶解度、粘度进行测试,结果见表 4。从测试结果可以观察到,样品溶解度、粘度随天然橡胶的分子量降低逐渐增加,最高饱和溶解度接近 29%,机械塑炼后天然橡胶的分子量逐渐减小,其在环己烷中的饱和溶解度有了显著提高。机械塑炼解决了大分子天然橡胶在有机溶剂里的难溶问题,与现有的降低天然橡胶分子量的化学法相比,机械塑炼的成本更小,对分子量的降解度高,对环境影响小。随着天然橡胶分子量降低,其在有机溶剂里的溶解度上升,其粘度也随之增加。

表 4 不同塑炼程度天然橡胶的饱和溶解度和粘度

Table 4 Saturated solubility and viscosity of natural rubber with different degree of plasticization

样品	原样	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
饱和溶解度/%	2.5	7.6	9.8	10.2	14.1	17.7	19.4	22.3	25.6	28.8
粘度/cP	60	100	490	500	700	870	1000	1150	1200	1400

2.4 不同分子量的天然橡胶胶水对乒乓球拍粘结强度的影响

对不同样品的胶水的粘结强度进行测试,结果见图 1。可以看出,随着天然橡胶分子量的降低,粘度增加。但是具有相同浓度的不同分子量的天然橡胶胶水的粘接强度是先增加后降低,也就是说,当天然橡胶分子量小于某一临界值的时候,胶水的粘接强度会随着分子量的减小而减小^[11],因此,需要通过实验找出这一临界分子量点。本实验中样品 B-3 在相同浓度的溶液中,粘结强度最大,因此,样品 B-3 的分子量适合作为本文研究的胶水原料。

2.5 与同类产品的比较

选用国内生产的两种不同类型的乒乓球牌面粘合胶水经行对比,在相近粘度下,氯丁胶的粘接强度最佳,本产品与氯丁胶的粘结强度接近,可作为氯丁胶的替代物,而本产品的溶剂环己烷属于无毒环保的有机溶剂^[12]。

表 6 相似粘度下样品胶水和传统胶水对比

Table 6 Contrast between sample glue and traditional glue in similar viscosity

样品	B3	氯丁橡胶粘合剂	红双喜 AG01 无机粘合剂
粘结强度/(kN·m ⁻¹)	6.8	7.1	5.5
粘度/cP	487	506	498

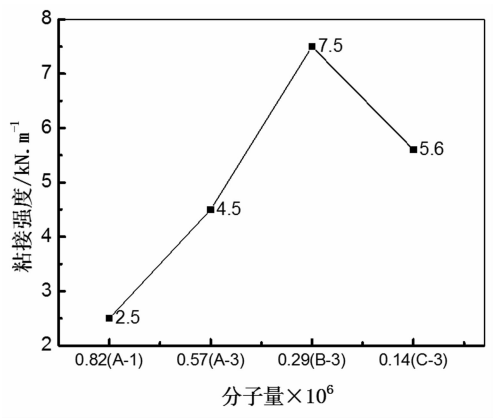


图 1 不同分子量 10%浓度的粘接强度比较

Figure 1 Comparison of adhesive strength at different molecular weight and 10% concentration

3 结论

通过对天然橡胶进行塑炼、填料处理,可降低天然橡胶的分子量,有效地提高了天然橡胶在有机溶剂里的溶解度。当天然橡胶分子量降低到 0.29×10^6 左右时,可有效地提高其做成的乒乓球拍胶水的粘结强度和弹性,降低胶水的粘度,可制得一种具有适度的弹性、环保的有机胶水,与传统的氯丁胶相比,具有相当的粘结强度和粘度。

参考文献:

[1] Rajan V V, Dierkes W K, Joseph R, et al. Prog Polym Sci, 2006, 31(9): 811~834.

[2] Moreno RMB, Ferreira M, Gonçalves PDS, Mattoso LHC, et al. Pesquisa Agropecuaria Brasileira, 2003, 38: 583.

[3] Barrefors G. Toxicol Environ Chem, 1995, 47(1): 1~6.

[4] 王开典, 杨春亮, 吕明哲, 曾宗强, 梁志雄, 黄茂芳. 安徽农业科学, 2013, 41(11): 5029~5031.

[5] 黎沛森, 王立新, 谢盛洲, 符和良, 陈明楷. 热带农业科学, 1983(3): 15~19.

[6] 胡海涛, 李荣芝. 中国学校体育: 高等教育, 2016(2).

[7] 刘广永, 刘广革, 刘苏苏, 邱桂学, Hoch M. 橡胶工业, 2013, 60(7): 435~439.

[8] 王平粤, 高天明, 吕明哲, 李普旺, 李希娟. 特种橡胶制品, 2010, 31(4): 45~46.

[9] Fries H, Pandit R R, 景良栋. 农业研究与应用, 2008, 3: 9~12.

[10] 彭政, 钟杰平, 廖双泉. 高分子通报, 2014, 5: 41~48.

[11] 卢秀萍, 李树材. 胶体与聚合物, 2000, 18(1): 37~38.

[12] 王斌. 乒乓球拍用水性黏合剂的制备与应用研究. 安徽理工大学硕士学位论文, 2011.

Study on Preparation of Adhesive for Non-toxic Organic Table Tennis Racket face by Natural Rubber

YANG Kai, SHEN Yi-ding* , MA Guo-yan

*(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology,
Xi'an 710021, China)*

Abstract: In this paper, natural rubber is used as raw material for mechanical refining at different levels. The structural properties of the natural rubber are studied by changing their average molecular weight. The average molecular weight of the natural rubber decreases and the plasticity increases, and the solubility of the natural rubber in the organic solvent cyclohexane increases remarkably, and the maximum solubility is close to 29%. With the same solid content, the viscosity of the solution increases with the decrease of the average molecular weight of rubber. Natural rubber solution adhesive with good performance can make effective adhesion between the plastic sheet and film, and its elasticity will increase, thereby preparing a flexible, non-toxic, environmentally friendly organic table tennis racket surface adhesive glue, adhesive performance is superior to the traditional inorganic glue.

Key words: Natural rubber; Plasticate; Environmental protection organic glue; Table tennis racket glue