

真空凝固与酸凝固天然橡胶性能比较

何 双, 廖双泉, 赵艳芳*, 史淑娟, 廖小雪, 张冰冰, 张 茹

(1. 海南大学材料科学与工程学院, 海口 570228; 2. 海南大学热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海口 570228)

摘要:采用真空凝固天然胶乳, 探讨真空度对真空凝固天然橡胶(NR)理化性能、力学性能、热稳定性、交联密度及加工性能的影响, 并与酸凝固的天然橡胶进行了对比。研究表明, 真空凝固 NR 生胶的氮含量低于酸凝固的生胶, 且随着真空度的增加而逐渐降低, 塑性初值(P_0)以及塑性保持率(PRI)均高于酸凝固生胶, 灰分含量和门尼粘度相差不大。真空凝固 NR 的力学性能优于酸凝固, 且随着真空度的增加, 硫化胶的拉伸强度稍有提高。两种方式凝固的胶料硫化特性和热稳定性相差不大; 真空凝固 NR 的交联密度比酸凝固的大, 其加工性能好于酸凝固胶样。在所研究的真空度范围内, 采用 -0.95MPa 真空度进行辅助凝固所得天然橡胶的综合性能较好。

关键词:天然橡胶; 真空度; 凝固; 性能

天然胶乳是由巴西三叶橡胶树通过生物合成的一种高分子乳液, 它流动性好, 带有特殊的香味。其成分复杂, 除含橡胶烃和水外, 还含有少量的多种非橡胶物质, 如蛋白质、类脂物、水溶物、丙酮溶物 and 无机盐等, 这些非橡胶物质影响天然橡胶的分子结构、理化性质和硫化胶性能。天然胶乳凝固后所制得的天然橡胶具有良好的综合性能, 是四大基础工业原料之一^[1,4]。

目前, 国内外凝固天然胶乳的方法有很多, 通常使用有机酸凝固鲜胶乳, 然后通过压片、造粒、干燥的方法来制备天然橡胶干胶(NR), 但加酸凝固存在很多弊端, 如污染环境、废液难处理、对胶样的性能也有影响等^[5,6]。自然凝固天然胶乳存在凝固时间长、杂质含量高的缺点。微生物凝固天然橡胶颜色深、异味浓^[7]。真空凝固是近年采用的一种新的凝固天然胶乳的方法, 国内外有关此方面的研究较少^[8]。故本实验对比酸凝固, 探讨真空度对真空凝固天然胶乳理化性能、硫化特性、力学性能、热稳定性及加工性能的影响, 为制备高性能天然橡胶提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原材料 天然新鲜胶乳, 海胶集团金福橡胶加工分公司, 干胶含量 30%, 氮含量 0.26%; 乙酸, 化学纯试剂, 氧化锌、硫黄、硬脂酸和促进剂 M 等均为橡胶工业助剂。

1.1.2 仪器与设备 DZF-6050 真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; K9860 全自动凯氏定氮仪, 海能仪器有限公司; XUF 型测厚仪, 上海六菱仪器厂; X(S)K-160 开放式炼胶机, 无锡市后宅振新机械公司; BHO-401A 型老化试验箱, 上海一恒科学仪器有限公司; Wallace P14 快速塑性计, 英国 WALLACE 公司; MDR-2000E 型无转子硫化仪, 无锡市蠡园电子化工设备有限公司; QLB-25T 平板硫化机, 江都市中艺试验机械厂; MFR 型橡胶加工分析仪(RPA), 英国 Prescottt 公司; AI-3000 型电子拉力机, 高铁检测仪器有限公司; LX-A 型邵尔硬度计, 江都市明珠实验机械厂; TG-DTA 320 热重分析仪, 美国 TA 仪器

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.07.004

收稿: 2018-10-18; 修回: 2019-03-27;

基金项目:海南省自然科学基金项目(517073), 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室开放基金项目(AM2017-15), 海南省重大科技计划项目(ZDKJ2016020-2), 公益性行业(农业)科研专项经费项目(201403066);

作者简介:何双(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然橡胶基础及改性;

* 通讯联系人: 赵艳芳, 教授, E-mail: zhaoyanfang818@163.com.

公司;IIC-XLDS-15HT 核磁共振交联密度仪,德国 Innovative Imaging Gorp.KG 公司。

1.2 方法

1.2.1 生胶制备 (1)真空凝固生胶的制备:取 5 份各 1kg 新鲜天然胶乳,加入少量体积的乙酸(质量分数为 5%)作为引发剂,放入真空干燥箱中抽真空,真空度分别为 -0.8MPa 、 -0.85MPa 、 -0.9MPa 、 -0.95MPa 、 -1MPa ,保压 2h 取出,将凝固完全的凝块用压面机压薄脱水,置于水中浸泡 24h,然后置于鼓风干燥箱中干燥得到天然橡胶生胶,分别标记为 NR-v1、NR-v2、NR-v3、NR-v4、NR-v5。

(2)酸凝固生胶的制备:另取一份 1kg 新鲜天然胶乳在常温常压下用乙酸(质量分数为 5%)凝固,凝固用酸量为 180mL,将凝固完全的凝块用压面机压薄脱水,置于水中浸泡 24h,然后置于鼓风干燥箱中干燥得到天然橡胶生胶,标记为 NR-a。

1.2.2 硫化胶制备 基本配方(质量份):天然橡胶,100;氧化锌,6;硬脂酸,0.5;促进剂 M,0.5;硫黄,3.5。

将制得的天然橡胶生胶在开放式炼胶机上进行塑炼和混炼,加料顺序为:天然橡胶 $\rightarrow$ 硬脂酸 $\rightarrow$ 氧化锌、促进剂 M $\rightarrow$ 硫黄,制得混炼胶后,于室温下停放 2h,用平板硫化机硫化制得硫化胶,硫化条件:温度为 145°C ,硫化压力为 13MPa ,硫化时间由硫化特性参数正硫化时间 t_{90} 决定。

1.3 性能测试

1.3.1 理化性能 生胶的灰分按 GB/T 4499-1997 测定;生胶的氮含量按 GB/T 8088-2008 测定;生胶的塑性初值 P_0 按 GB/T 3510-2006 测定,生胶的塑性保持率 PRI 按 GB/T3517-2014 测定, $\text{PRI} = P_{30} / P_0 \times 100$ (P_{30} 为生胶在老化箱中于 145°C 下老化 30min 胶样的塑性值)。

1.3.2 硫化特性 胶料的硫化特性按 GB/T16584 测试,测试温度为 145°C 。

1.3.3 物理机械性能 拉伸性能按照国家标准 GB/T528-2009 进行,拉伸速度为 $500\text{mm}/\text{min}$;撕裂强度按 GB/T 529-2008 测定,硬度按照 GB/T 6031-2017 测定。

1.3.4 热稳定性 采用 TG-DTA 320 热分析仪对生胶进行测试。氮气气氛,流速为 $50\text{mL}/\text{min}$,样品重 $5\sim 10\text{mg}$,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,由室温升到 600°C ,记录相关特征温度。

1.3.5 交联密度 采用德国 IIC-XLDS-15HT 核磁共振交联密度仪测试硫化胶的交联密度。实验温度为 80°C ,频率为 15MHz 、磁感应强度为 $315\text{A}/\text{m}$ 。

1.3.6 应变扫描 采用多功能流变型橡胶加工分析仪(RPA)对生胶进行测试。测试条件:应变扫描,频率 1Hz ,温度 60°C ,应变范围 $0.7\%\sim 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同凝固方式对 NR 理化性能的影响

表 1 是不同真空度凝固胶样和酸凝固胶样的理化性能。由表 1 可知,酸凝固和真空凝固所制备的 NR 生胶的氮含量、灰分、塑性初值(P_0)、塑性保持率(PRI)均符合 5 号标准橡胶(SCR-5)的要求。与酸凝固相比,真空凝固 NR 的氮含量均低于酸凝固的 NR,这可能是由于采用乙酸凝固且用酸量较多时,会使部分蛋白质变性或者发生水解,从而使得氮含量较低。真空凝固和酸凝固所制备 NR 生胶的灰分含量相差不大。固体天然生胶的 P_0 反映了制胶生产工艺过程中各种因素对生胶质量的影响以及生胶贮存运输过程中其塑性值的变化^[9]。 P_0 越大,生胶在加工、贮运过程中受不利因素的影响越小,从表 1 可知,真空凝固胶样的 P_0 均高于酸凝固胶样,且随着真空度的增加, P_0 都有增大的趋势,说明真空凝固胶样能更好的加工和贮存。塑性保持率(PRI)也称抗氧指数,它是固体天然生胶耐氧化程度的量度^[10]。PRI 值愈高,则生胶耐老化性能越好。实验中生胶的 PRI 从 75.7% 升高到 85.0% ,说明真空凝固的胶样抗氧化性能较优。同时可得出,当真空度为 -0.9MPa 、 -0.95MPa 、 -1MPa 时,生胶的 P_0 、PRI 值较大,胶样的耐老化性能更好。

表 1 不同凝固方式对 NR 理化性能的影响

Table 1 The physical and chemical properties of NR coagulated by different methods

样品	氮含量/%	灰分含量/%	塑性初值	塑性保持率/%
NR-a	0.3730	0.1387	37	75.7
NR-v1	0.3437	0.1657	40	80.0
NR-v2	0.3350	0.1367	41	82.9
NR-v3	0.3186	0.1344	40	85.0
NR-v4	0.2692	0.1365	40	85.0
NR-v5	0.3117	0.1955	40	85.0
SCR-5	≤0.60	≤0.60	≥30	≥60

2.2 不同凝固方式对 NR 硫化特性的影响

酸凝固和真空凝固所得 NR 胶料的硫化特性参数见表 2。由表 2 可看出,在所研究的凝固条件范围内,焦烧时间(t_{10})基本不变,正硫化时间(t_{90})呈减小趋势,且真空凝固 NR 胶料的硫化速率较酸凝固胶料稍快。随着真空度的增加,胶料的正硫化时间相对减少。

表 2 不同凝固方式对 NR 硫化特性的影响

Table 2 The vulcanization characteristics of NR coagulated by different methods

样品	$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	$(MH-ML)/(\text{dN} \cdot \text{m})$	t_{10}/min	t_{90}/min
NR-a	5.238	0.029	5.209	1.1	10.5
NR-v1	5.706	0.117	5.589	1.1	10.3
NR-v2	5.275	0.076	5.199	1.1	12.1
NR-v3	5.112	0.097	5.015	1.0	10.2
NR-v4	5.264	0.045	5.219	1.1	10.0
NR-v5	5.083	0.089	4.994	1.1	9.5

2.3 不同凝固方式对 NR 交联密度的影响

不同凝固方式 NR 硫化胶的总交联密度(XLD)及相邻交联点间的相对分子质量(Mc)如图 1 所示。由图 1 可知,酸凝固胶样交联密度为 $13.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$,真空凝固胶样的交联密度分别为 $15.6 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$ 、 $14.4 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$ 、 $14.1 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$ 、 $13.9 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$ 、 $13.5 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$ 。真空凝固的天然橡胶的交联密度均比酸凝固的大,且随着真空度的增加,交联密度变化不明显,但呈稍降低趋势。Mc 与核磁共振交联密度(XLD)成反比,这是由于 XLD 越大,橡胶分子链上的交联点数目就越多,相邻交联点间的橡胶分子链就越短。

2.4 不同凝固方式对 NR 力学性能的影响

不同凝固工艺天然橡胶的力学性能见表 3。由表 3 可知,真空凝固的 NR 邵尔硬度与酸凝固的相近,但拉伸强度、撕裂强度普遍高于酸凝固,尤其是拉伸强度从 17.60MPa 升高到 21.06MPa,这是因为硫化橡胶的力学性能由硫化橡胶网络结构决定,而硫化橡胶的网络结构又跟分子结构、支化程度、凝胶含量有关^[11],在负压的环境下,天然胶乳膨胀凝固,促进橡胶分子链运动,有利于形成凝胶,因此真空凝固胶样的拉伸强度高于酸凝固。300%定伸应力反映硫化胶网状结构在外力作用下抵抗变形的能力,从表 3 可看出,硫化胶的 300%定伸应力未变化太多,所以不同的凝固条件对胶样抵抗变性的能力影响不大。从力学性能来看,当真空度为 -0.95MPa 时,拉伸强度为 19.7MPa,拉断伸长率为 737.9,撕裂强度为 30.9kN/m,邵尔硬度为 35°,各项指标跟其它真空度胶样的力学性能对比相对较优。

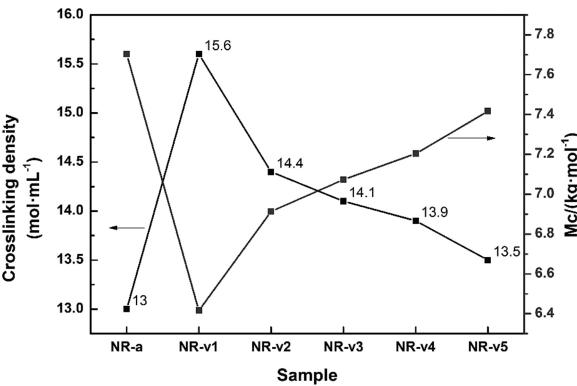


图 1 不同凝固方式对 NR 交联密度的影响

Figure 1 The crosslinked structure of NR coagulated by different methods

表 3 不同凝固方式对 NR 力学性能的影响

Table 3 The mechanical properties of NR coagulated by different methods

样品	拉伸强度/MPa	100%定伸应力/MPa	拉断伸长率/%	撕裂强度/(kN/m)	邵尔硬度/°
NR-a	17.6±0.4	1.4	737.8	30.5±0.8	36
NR-v1	19.9±0.8	1.7	699.6	32.9±0.5	37
NR-v2	18.0±0.3	1.4	739.9	28.0±0.7	34
NR-v3	19.1±0.5	1.4	720.6	31.7±0.7	35
NR-v4	19.7±0.4	1.4	737.9	30.9±0.6	35
NR-v5	21.1±0.6	1.7	654.3	28.3±0.5	35

2.5 不同凝固方式对 NR 热稳定性的影响

表 4 是不同硫化胶热降解的初始降解温度(T_0)、主降解温度(T_p)和终点降解温度(T_f)。从表中可以看出,6 种胶样的 T_0 、 T_p 、 T_f 相近,热稳定性基本一致。天然橡胶在 351℃ 开始明显降解,在 375℃ 降解速率达到最大,在 422℃ 时,热降解反应基本完成。

表 4 不同凝固方式对 NR 热稳定性的影响

Table 4 Thermal stability of NR of NR coagulated by different methods

样品	T_0 /℃	T_p /℃	T_f /℃	C_p /%	C_f /%
NR-a	351.52	376.42	423.52	42.20	93.24
NR-v1	352.41	376.05	422.96	38.70	87.78
NR-v2	352.17	375.87	422.69	40.20	86.37
NR-v3	351.69	376.04	422.44	37.70	83.29
NR-v4	352.50	376.86	425.52	52.30	99.01
NR-v5	351.96	376.09	423.38	39.03	85.38

2.6 不同凝固方式对 NR 应变扫描的影响

天然橡胶的加工性能通常用弹性模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)来表征, G' 越小, $\tan\delta$ 越大,其加工性能越好。图 2 和图 3 分别是不同凝固方式制得生胶的 G' 和 $\tan\delta$ 对应变的扫描曲线。从图中可以看出,对于酸凝固胶样,当应变较低时,其 G' 基本为一常数,当应变增大到某一程度时, G' 开始下降,且随着应变的增大,其 G' 下降明显,这是因为橡胶的应变响应有临界应变振幅,当应变振幅小于临界值时,不管在

什么情况下,橡胶的动态性能几乎与振幅无关,当应变振幅超过临界值时,随着应变振幅增大, G' 就会迅速下降^[12,13]。随着真空度的增加,生胶的弹性模量逐渐降低,但真空凝固 NR 的 G' 大部分低于酸凝固胶样,可能是由于随着真空度的增加,橡胶分子链运动受限,可以有效抵抗外力作用下的流动变形^[14,15],超过一临界值后,橡胶分子链运动加剧,使得橡胶的流动性更好。从图 3 可以看出,胶样的 $\tan\delta$ 随着应变的增加逐渐增加,同时可看出,酸凝固制得的 NR 的 $\tan\delta$ 均高于真空凝固的 NR,故真空凝固的 NR 加工性能优于酸凝固 NR。

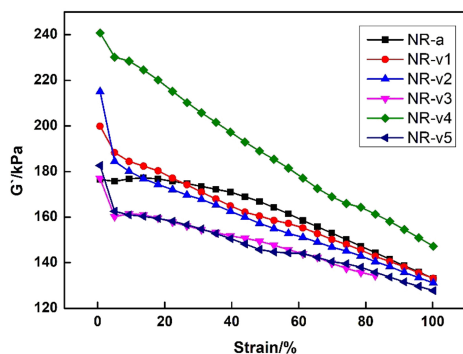


图 2 不同凝固方式对 NR 弹性模量的影响

Figure 2 Effect of the G' of NR coagulated by different methods

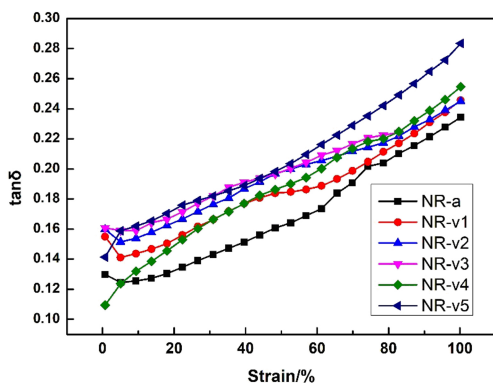


图 3 不同凝固方式对 NR 损耗因子 $\tan\delta$ 的影响

Figure 3 Effect of the $\tan\delta$ of NR coagulated by different methods

3 结论

结合实验操作的安全性及便捷性、天然橡胶的理化性能和力学性能可得出,真空凝固天然胶乳最适合的真空度为 -0.95MPa 。真空凝固 NR 生胶的氮含量均低于酸凝固胶样,且随着真空度的增加而逐渐降低。 P_0 和 PRI 均高于酸凝固生胶,且随着真空度的增加而略有增大。正硫化时间 t_{90} 比酸凝固胶样短。真空凝固的 NR 交联密度均比酸凝固大,固真空凝固 NR 的拉伸强度高于酸凝固。RPA 分析表明,真空凝固胶样的弹性模量 G' 略低于酸凝固, $\tan\delta$ 则高于酸凝固胶样,真空凝固胶样的加工性能更好。

参考文献:

- [1] Fri P S, Nkeng G E, Ehabe E E. J Appl Polym Sci, 2007, 103(4): 2359~2363.
- [2] Ehabe E, Roux Y L, Ngolemasango F, Bonfils F, Nkeng G, Nkouonkam B, Sainte-Beuve J, Gobina M S. J Appl Polym Sci, 2002, 86(3): 703~708.

- [3] 曾涛,魏用林,毕学瑞,刀建华,沈倩,余俊奇. 弹性体, 2015, 25(3): 19~23.
- [4] 李国华,田耀华,倪书邦,原惠方. 生态环境学报, 2009, 18(3): 1146~1154.
- [5] 高天明,黄茂芳,李普旺,黄红海,张北龙. 热带农业科学, 2010, 30(5): 6~9.
- [6] 廖双泉,候婷婷,李程鹏,余小东,李思东,钟杰平. 弹性体, 2009 19(3):1~4.
- [7] 刘彦妮,程原,刘宏超,王启方,王永周,余和平. 应用化工, 2017, 46(4): 611~614.
- [8] 雷统席,蒋盛军,符乃方,李鸿,谢飞扬,马洪全. 科学通报, 2011, 56(15): 1184~1187.
- [9] 李峻. 现代科学仪器, 2008, 1: 125~128.
- [10] 梁亚平,罗吉良,诸志刚,商伟俊,刘英武. 合成材料老化与应用, 2012, 41(4): 21~24.
- [11] 龙华倩,廖小雪,罗世巧,廖双泉,仇健,赵国庆. 高分子材料科学与工程, 2017, 34(3): 93~99.
- [12] 王贵一. 特种橡胶制品, 2001, 22(1): 56~62.
- [13] John A S, Henry A P. American Chemical Society 136th Meeting Detroit, Michigan, 1989, 78: 17~20.
- [14] 何凡,李文朋,谢建华,袁天元,杨晓红,廖双泉. 复合材料学报, 2018, 35(1): 185~191.
- [15] 林广义,孔令伟,王佳,王洪浩,朱连超. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1331~1337.

Effect of Vacuum Degree on Properties of Natural Rubber Coagulated by Vacuum

HE Shuang, LIAO Shuang-quan, ZHAO Yan-fang*, SHI Shu-juan, LIAO Xiao-xue,
ZHANG Bing-bing, ZHANG Ru

(1. College of Material Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. Key Laboratory of Tropical Island Resources Advanced Materials, Ministry of Education,
Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Vacuum treatment was used to coagulate natural latex. The effects of vacuum on physical and chemical properties, mechanical properties, thermal stability, crosslink density and processing properties of vacuum coagulated natural rubber (NR) were investigated, and compared with acid-coagulated natural rubber. The results show that the nitrogen content of vacuum coagulated NR is lower than that of acid coagulated NR. The nitrogen content gradually decreases with the increase of vacuum degree. The initial plastic value (P_0) and plastic retention rate (PRI) of vacuum coagulated NR are higher than those of acid coagulated NR. The ash content and Mooney viscosity are not much different. The mechanical properties of vacuum solidified NR are better than acid solidificatied NR, and the tensile strength of vulcanizate increases slightly with the increase of vacuum. As the degree of vacuum increases, the tensile strength of vulcanizates rises slowly. The vulcanization characteristics and thermal stability of NR are not much difference. The crosslinking density of vacuum solidified NR is larger than that of acid solidification, and its processing performance is better than that of acid-solidified rubber. In the range of vacuum, the comprehensive performance of NR is good when vacuum is -0.95MPa .

Key words: Nature rubber; Vacuum; Coagulation; Properties