

低蛋白天然橡胶的制备与性能研究

胡朝伟^{1,2}, 赵艳芳¹, 张建新³, 张炼辉⁴, 何映平^{1*}

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院 橡胶研究所, 海南 儋州 571737; 3. 海南天然橡胶产业集团天然橡胶加工分公司 金星加工厂, 海南 儋州 571700; 4. 中国热带农业科学院试验场制胶厂, 海南 儋州 571737)

摘要: 利用酶低蛋白原理, 采用正交试验设计制备低蛋白天然橡胶(LPNR), 考察酶用量、稳定剂用量和消化温度对新鲜胶乳低蛋白效果的影响, 并对 LPNR 性能进行研究。正交试验分析确定 LPNR 的最佳制备工艺条件为: 消化温度 45℃, 蛋白酶用量 0.3 mL·kg⁻¹, 稳定剂用量 0.025%。在最佳工艺条件下制得 LPNR 的脱氮率可达到 73.74%, 而其余 5 项质量指标均达到相关国家标准; 与未经酶处理的天然橡胶相比, LPNR 的物理性能和耐老化性能未受到明显影响, 热降解性能相差不大。

关键词: 低蛋白天然橡胶; 制备工艺; 酶处理; 物理性能

中图分类号: TQ332 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2012)08-0490-04

天然橡胶(NR)具有优异的工艺性能和物理性能, 从通用性来讲, 目前尚无其他材料能够完全替代。但因 NR 中含有相当数量的蛋白质, 从而增加了 NR 制品的吸湿性、导电性和生热性, 尤其严重的是会引起“过敏性”^[1-5], 使得 NR 在某些领域应用受到一定的限制。为此, 研究减小 NR 中蛋白质含量, 降低其制品的吸湿性、导电性和生热性以及“过敏性”, 使其作为特种橡胶用于某些特殊的工程领域, 如密封圈、绝缘垫、建筑抗震垫及海底橡胶制品等^[6], 从而扩大其应用领域、满足市场需求具有重要的意义。世界各国对天然胶乳蛋白质的脱除问题十分重视, 在低蛋白天然橡胶(LPNR)方面也取得一些进展。曾英等^[7]早在 20 世纪 90 年代便已申请 LPNR 的专利。目前解决天然胶乳中蛋白质问题主要有多次离心法、置换法、酶处理法、辐射法, 此外还有气相法、氯化处理、沥滤等方法。

本工作利用酶低蛋白原理, 采用正交试验法研究 LPNR 的制备工艺条件, 考察酶用量、稳定剂用量与消化温度对新鲜胶乳低蛋白效果的影响, 并对其相关性能进行研究, 以期 LPNR 工业化生产提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

新鲜天然胶乳, 固形物质量分数为 0.37, 干胶质量分数为 0.34, 氨质量分数为 0.000 5, 中国热带农业科学院试验场制胶厂提供。蛋白酶(NoVo Alcalase 2.4L), 食品级, 丹麦进口产品。十二烷基硫酸钠, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

NR(变工艺) 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 0.5, 硫黄 3, 促进剂 M 0.7。

1.3 设备和仪器

JTC-T52 型开炼机, 呼和浩特新生联合机械制造厂产品; 25 t 平板硫化机, 上海轻工机械股份有限公司第一橡胶机械厂产品; XL-50 型拉力试验机, 广州实验仪器厂产品; CDL40A 型老化试验箱, 上海电力仪器厂产品; CS101-AB 型电热干燥箱, 重庆银河试验仪器有限公司产品; JJ-1 型增力电动搅拌机, 江苏金坛富华仪器有限公司产品; 电热恒温水浴锅, 上海医疗器械厂有限公司产品; 测厚仪, 上海市轻工业标准计量管理所实验工厂产

基金项目: 中国热带农业科学院橡胶研究所基本科研业务费专项资金资助项目[YWFZX09-13(N)]

作者简介: 胡朝伟(1983—), 男, 山东济南人, 海南大学在读硕士研究生, 主要从事天然高分子材料应用与改性研究。

* 通信联系人

品;ODR-100E 型转子硫化仪,无锡蠡园电子化工设备厂产品;Q600 型热重(TG)分析仪和 Q100 型差示扫描量热(DSC)仪,美国 TA 仪器公司产品;凯氏半微量定氮装置,实验室自组装。

1.4 试样制备

1.4.1 正交试验设计

按正交试验设计表 $L_9(3^4)$ 安排试验,以酶用量(以新鲜胶乳质量计)、温度、稳定剂用量(以新鲜胶乳干胶质量分数计)为试验因子,每个因子各选 3 个水平,如表 1 所示, $L_9(3^4)$ 正交试验方案^[8]如表 2 所示。

表 1 因子水平表

水 平	因 子		
	A	B	C
1	35	0.2	0
2	40	0.3	0.025
3	45	0.4	0.05

注:A—温度/℃,B—酶用量/(mL·kg⁻¹),C—稳定剂用量/%。

表 2 LPNR 正交试验方案

试验号	因 子		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

1.4.2 LPNR

将 1.7 kg 氨保存新鲜胶乳装入 2.5 L 广口瓶,在不断搅拌下,按表 2 设计方案进行处理。所有试样的处理时间均为 16 h。然后采用质量分数为 0.05 的乙酸进行凝固,并记录乙酸用量,然后将凝块进行压薄、水洗、造粒、浸泡和干燥制成 LPNR。

1.4.3 LPNR 硫化胶

将制得的 LPNR 在开炼机上进行塑炼,然后依次加入硬脂酸、氧化锌和促进剂 M、硫黄,根据文献^[6]所述硫化胶制备工艺在开炼机上混炼,待混炼均匀后下片。采用硫化仪测得硫化参数,混

炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 145 ℃/12 MPa× t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 生胶性能

氮、灰分、杂质和挥发分质量分数分别按照 GB/T 8088—2008《天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定》,GB/T 4498—1997《橡胶 灰分的测定》,GB/T 8086—2008《天然生胶 杂质含量的测定》和 GB/T 6737—1997《生橡胶 挥发分含量的测定》进行测试;塑性初值(P_0)和塑性保持率(PRI)分别按照 GB/T 3510—2006《未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法》和 GB/T 3517—2002《天然生胶 塑性保持率(PRI)的测定》进行测试。

1.5.2 物理性能

拉伸强度和拉断伸长率按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试;热空气老化试验按照 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试。

1.5.3 热降解性能

TG 分析选取 6~10 mg 试样,测试条件为:氮气气氛,升温速率 10 ℃·min⁻¹,温度范围 50~600 ℃。

DSC 分析选取 6~10 mg 试样,测试条件为:氮气气氛,升温速率 10 ℃·min⁻¹,温度范围 -70~+200 ℃。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

LPNR 的生胶性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出,与未经酶处理的 NR 相比,LPNR 的氮质量分数明显减小,最高脱氮率达到 73.74%,其余 5 项理化指标相当,且都达到 5# 标准胶的指标要求。这是因为碱性蛋白酶能够分解破坏包括新鲜胶乳中橡胶粒子表面保护层物质在内的蛋白质,且随着酶用量的增大,分解破坏能力增强,并通过凝固、水洗、压薄、造粒、浸泡等操作使 NR 中的蛋白质获得一定程度的脱除。

表 3 LPNR 的生胶性能

项 目	试验号									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
氮质量分数×10 ²	0.457	0.400	0.329	0.310	0.308	0.216	0.223	0.194	0.120	0.147
挥发分质量分数×10 ²	0.546	0.533	0.532	0.533	0.536	0.537	0.612	0.533	0.532	0.534
杂质质量分数×10 ²	0.025	0.029	0.027	0.024	0.030	0.023	0.025	0.031	0.023	0.034
灰分质量分数×10 ²	0.125	0.192	0.191	0.187	0.202	0.219	0.223	0.224	0.272	0.221
塑性初值	34	35	35	34	35	34	35	35	35	35
塑性保持率/%	68	66	66	69	66	67	68	69	69	67

注:0 号试验未经酶处理,直接由新鲜胶乳制备的 NR。

2.2 工艺条件

以氮质量分数(Y_i)为考察指标,采用方差分析方法确定最优工艺条件,相关数据处理结果如表 4 所示,相应方差分析结果如表 5 所示。

从表 4 和 5 可以看出,因子 A 和 B 分别达到极显著和显著。由于要求 NR 中蛋白质的含量越

小越好,对比 K_1 , K_2 和 K_3 可知,A 因子应选取第 3 水平,B 因子应选取第 2 水平,而因子 C 并没有达到显著,原则上可任意选择一种水平^[9],故可判断出最佳工艺条件为 $A_3B_2C_0$,再结合表 5 中数据,8 号试样的氮质量分数最小,即最佳制备工艺条件为:消化温度 45℃,蛋白酶用量 0.3 mL·kg⁻¹,稳定剂用量 0.025%。

2.3 物理性能

不同处理条件制备 LPNR 的物理性能如表 6 所示。

从表 6 可以看出,与未经酶处理的 NR 相比,LPNR 的定伸应力相差不大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度稍有增大,拉断永久变形减小。这一方面可能与试验过程操作与测试误差有关,另一方面可能是蛋白质作为胶粒表面吸附层物质,并不利于胶粒与胶粒间的紧密接触,当新鲜胶乳经适度蛋白酶处理后,其蛋白质分解并在凝固、压薄、造粒、浸泡等操作中除去,从而减小了胶粒表面吸附的蛋白质含量,进而使胶粒之间的结合更加紧密。

从表 6 还可以看出,与未经酶处理的 NR 相比,LPNR 的耐老化性能相差不大,这说明 NR 中蛋白质的脱除并没有降低胶料的耐老化性能。

2.4 热降解性能

LPNR 的 TG 分析和 DSC 分析曲线分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出,LPNR 和 NR 均有 1 个质量快速减小的台阶,这说明两者在氮气中的降解都是一步反应。LPNR 分解起始温度为 278.43℃,NR 分解起始温度为 251.19℃,但是两者反应终止温度相差不大。原因可能是初始时蛋白质对 NR 起到“保护”作用,使 LPNR 分解起始温度比 NR 的高一些,但随着温度的不断升高,蛋白质

表 4 LPNR 氮质量分数的 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

试验号	因子			Y_i	$Y_i \times 1\,000$
	A	B	C		
1	1	1	1	0.400	400
2	1	2	2	0.329	329
3	1	3	3	0.310	310
4	2	1	2	0.308	308
5	2	2	3	0.223	223
6	2	3	1	0.216	216
7	3	1	3	0.194	194
8	3	2	1	0.120	120
9	3	3	2	0.147	147
K_1	1 039	902	770		
K_2	747	672	739		
K_3	461	673	738		
K_1^2	1 079 521	813 604	592 900		
K_2^2	558 009	451 584	546 121		
K_3^2	212 521	452 929	544 644		
Q_j	55 682.67	11 704.67	220.67		

注: $Q_j = \frac{K_1^2 + K_2^2 + K_3^2}{3} - \frac{1}{9} (\sum_{i=1}^9 Y_i)^2$ 。

表 5 生胶氮质量分数的方差分析

方差来源	Q_j	f	MS	F 值	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
A	55 682.67	2	27 841.335	131.53 *	19.00	99.00
B	11 704.67	2	5 852.335	27.65 *	19.00	99.00
C	220.67	2	110.335			
误差	625.99	2	312.995			
合并误差	846.66	4	211.67			
总变异	68 234	8				

注: f 为自由度;MS 为均方;F 值为 A、B 或 C 的均方与误差均方之比,* 为差异显著性(* 为显著,** 为极显著)。

表 6 不同处理条件制备 LPNR 的物理性能

项 目	试验号									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
300%定伸应力/MPa	1.57	1.52	1.54	1.55	1.51	1.54	1.52	1.53	1.58	1.54
500%定伸应力/MPa	3.71	3.69	3.63	3.64	3.65	3.64	3.61	3.63	3.68	3.66
拉伸强度/MPa	19.18	19.37	19.43	19.52	19.35	19.45	19.92	19.19	20.01	20.03
拉断伸长率/%	730	750	755	750	760	755	760	750	760	760
拉断永久变形/%	16	14	14	12	13	12	14	15	14	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	34	34	33	33	33	34	33	33	33
100℃×24 h 热空气老化后										
拉伸强度变化率/%	-20.4	-20.5	-20.7	-20.9	-21.3	-19.5	-22.1	-19.5	-20.2	-21.5
拉断伸长率变化率/%	-18.5	-18.7	-19.9	-18.7	-18.4	-19.2	-19.7	-17.3	-21.0	-20.4

注:同表 2。

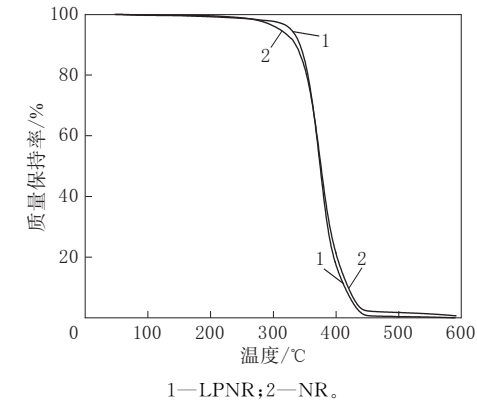


图 1 LPNR 的 TG 分析曲线

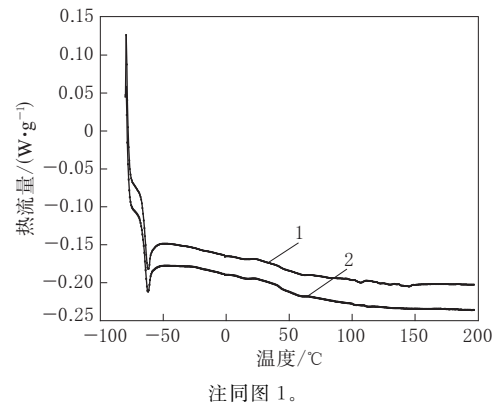


图 2 LPNR 的 DSC 分析曲线

逐渐失去其特性。

从图 2 可以看出,LPNR 和 NR 的玻璃化温度(T_g)分别为-64 和-64.22℃。这表明蛋白质的脱除并没有影响到 NR 的 T_g ,这与酶作用的“专一性”有关。酶处理过程只是有效地分解存在于橡胶粒子表面的蛋白质,而并没有对 NR 分子主链结构造成影响。

由此可知,采用酶处理脱除天然胶乳中的蛋

白质,并没有极大地破坏 NR 原有结构,从而保证了 NR 的原有相关性能。

3 结论

(1)与未经酶处理的 NR 相比,LPNR 的挥发分质量分数、杂质质量分数、灰分质量分数、塑性初值以及塑性保持率等理化指标相差不大,而氮质量分数则明显减小。

(2)正交试验分析确定 LPNR 的最佳制备工艺条件为:消化温度 45℃,酶用量 0.3 mL·kg⁻¹,稳定剂用量 0.025%。在最佳工艺条件下制得 LPNR 的氮质量分数最小至 0.120%,脱氮率可达到 73.74%。

(3)LPNR 的物理性能与未经酶处理的 NR 相当。NR 中蛋白质的脱除没有加剧耐热老化性能下降,更没有破坏 NR 的原有结构。

参考文献:

[1] 何映平,张炼辉.低蛋白质天然胶乳的研究进展[J].橡胶工业,2002,49(7):438-440.

[2] 何映平,张可喜,张炼辉,等.脱蛋白天然胶乳的制备及其性能研究[J].特种橡胶制品,2001,22(2):1-4.

[3] 袁小龙,陈鹰.天然橡胶胶乳制品蛋白质过敏症问题与对策研究综述[J].热带作物研究,1998(1):69-72.

[4] 曾英,王东,季本仁,等.脱蛋白天然橡胶的性能和应用[J].橡胶工业,1999,46(1):26-28.

[5] 李志君.天然橡胶的分析与试验[M].北京:中国农业大学出版社,2007:144-145.

[6] 李普旺,陈鹰,许逵,等.低蛋白天然橡胶的性能研究[J].世界橡胶工业,2004,31(8):5-7.

[7] 曾英,王东,王华,等.脱蛋白天然橡胶制备工艺[P].中国:CN 1246485,2000-03-08.

[8] 邵振和.试验数据分析[M].上海:上海科学技术文献出版社,1994:9.