

超滤法浓缩胶清橡胶性能的研究

陈富源¹, 廖双泉^{2*}, 张裕卿³, 滕飞², 黄俊良²

(1. 海南大学 农学院, 海南海口 570228; 2. 海南大学 材料与化工学院, 海南海口 570228; 3. 天津大学 化工学院, 天津 300192)

摘要:采用中空纤维柱浓缩法制备天然橡胶胶清橡胶, 并对其性能进行研究。结果表明:与未处理胶清橡胶相比, 处理后胶清橡胶的丙酮溶物质量分数、塑性初值和塑性保持率均有所增大, 挥发分质量分数、杂质质量分数、灰分质量分数和氮质量分数减小。与未处理胶清硫化胶相比, 处理后胶清硫化胶的物理性能明显提高; 随着处理孔径的增大, 硫化胶的物理性能呈下降趋势。与未处理胶清橡胶相比, 随着温度的升高, 处理后胶清橡胶的损耗因子较小, 剪切储能模量较大, 表现出较好的加工性能。

关键词:中空纤维柱; 胶清; 加工性能; 耐老化性能

中图分类号: TQ332.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)07-0408-05

胶清橡胶是在天然橡胶浓缩胶乳生产过程中经离心机分离出的副产品, 其质量、性能和档次都很低^[1], 表现为干胶含量低、非橡胶物质含量高、变异性大、细菌含量高等不良性状^[2]。传统处理胶清的方法是加入强酸使其凝固^[3-4], 因酸量很大, 故成本较高。长期以来, 国内外对胶清橡胶的处理方法和改性进行了大量研究, 例如用脱蛋白或者表面活性剂处理胶清等方法^[5], 以期改善胶清橡胶的性能, 提升商品档次获得较高回收率并降低生产成本。超滤是一种可同反渗透和微滤分类在一起的膜分离过程, 这3种过程中料液都是以压力为驱动力被循环处理, 溶剂和部分溶质能够透过膜, 而其余组分被截留^[6]。本工作采用中空纤维柱浓缩法制备天然橡胶胶清橡胶, 并对其性能进行研究。由于过滤掉很多小分子非胶组分(如铜、锰等), 从而可以大大改善胶清橡胶的性能^[7], 其老化后的强伸性能有明显的提高。

1 实验

1.1 主要原材料

胶清, 干胶质量分数为0.051 5, 中国热带农

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50963001); 天津大学-海南大学创新基金合作项目

作者简介:陈富源(1986—), 男, 江西上饶人, 海南大学在读硕士研究生, 主要从事天然橡胶改性与应用的研究。

* 通信联系人

业科学院试验场制胶厂产品。

1.2 基本配方

胶清橡胶 100, 氧化锌 6, 硬脂酸 0.5, 硫黄 3.5, 促进剂 M 0.5。

1.3 设备和仪器

JTC-752 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; XLB-D 3508 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; ODR-100 型硫化机, 无锡蠡园电子化工设备有限公司产品; XL-50 A 型拉力试验机, 广州实验仪器厂产品; XHS 型邵尔橡胶硬度计, 江苏明珠试验机械有限公司产品; TP10-20 型蠕动泵, UCOS-503 型、UETP-503 型和 UPIS-503 型中空纤维柱, 天津膜天膜工程技术有限公司产品; Wallace MK II 010 型塑性计和 Wallace 010 型老化箱, 英国华莱士公司产品; 401-A 型老化烘箱, 上海路达实验仪器有限公司产品; Rheo-Line 型橡胶加工分析(RPA)仪, 英国Prescott公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 胶清橡胶

取胶清4份, 每份4 800 mL, 将其中3份胶清分别通过相对分子质量为6 000, 10 000 和50 000的中空纤维柱, 开始浓缩计时, 胶清直接凝固制成的干胶为1[#]试样。按图1流程浓缩得到的试样依次为2[#], 3[#]和4[#], 测得浓缩后胶清干胶

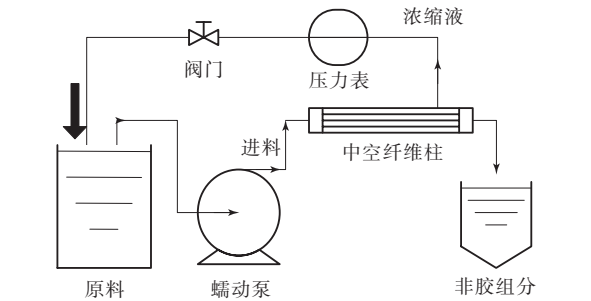


图 1 胶清橡胶浓缩流程示意

质量分数分别为 0.289 4,0.291 6 和 0.298 5。

1.4.2 胶清硫化胶

将胶清橡胶按照常规工艺在开炼机上混炼约 13 min,停放 2 h 后采用硫化仪于 145 ℃ 下测得硫化参数,混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 145 ℃×*t*₉₀^[8]。

1.5 测试分析

1.5.1 生胶性能

塑性初值和塑性保持率分别按照 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;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。

1.5.2 物理性能

拉伸性能和撕裂强度分别按照 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》和 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,采用新月形试样。

1.5.3 RPA 分析

橡胶加工性能采用 RPA 仪进行分析,试样厚度为 5 mm、直径为 20 mm,试验条件为:频率 0.33 Hz,应变 14%,温度范围 50~150 ℃。

2 结果与讨论

2.1 生胶性能

胶清橡胶的理化分析结果如表 1 所示。
从表 1 可以看出,与未处理胶清橡胶相比,处

表 1 胶清橡胶的理化分析结果

项 目	试样编号			
	1#	2#	3#	4#
氮质量分数×10 ²	2.45	2.30	1.94	1.82
挥发分质量分数×10 ²	1.34	1.29	1.12	0.90
杂质质量分数×10 ²	0.054	0.051	0.047	0.046
灰分质量分数×10 ²	0.53	0.46	0.44	0.39
丙酮溶物质量分数×10 ²	4.88	4.90	4.94	4.79
塑性初值	29	36	40	36
塑性保持率/%	48	63	67	69

理后胶清橡胶的丙酮溶物质量分数、塑性初值和塑性保持率均有所增大,挥发分质量分数、杂质质量分数、灰分质量分数以及氮质量分数减小。由于丙酮溶物不溶于水,因此不会随水一起排出,而随着处理孔径的不同,含量呈现出不规则的变化,在用相对分子质量为 10 000 的中空纤维柱处理时最大,这可能是由于生物因素和制胶工艺操作的影响,导致丙酮溶物质量分数变化起伏很大^{〔9〕}。挥发分质量分数则与固形物质量分数相对应,由于挥发分质量分数的增大,导致其随着处理孔径的增大,固形物质量分数减小。由于胶清中金属离子随水分排出后,其灰分质量分数较未处理胶料小,且随着孔径的增大,减幅更大。处理后胶清橡胶的氮含量随着其中溶于水的氨基酸以及硝酸盐的形式流失而明显降低^{〔10〕}。由于丙酮溶物有利于胶料获得塑性^{〔11〕},经该方法处理后,其塑性初值和塑性保持率均有所增大,表明其抗氧化性能和加工性能比未处理胶清更好。处理后胶清橡胶的理化性能变化不大,但是这微量变化对胶清橡胶的物理性能影响很大,尤其是耐老化性能。

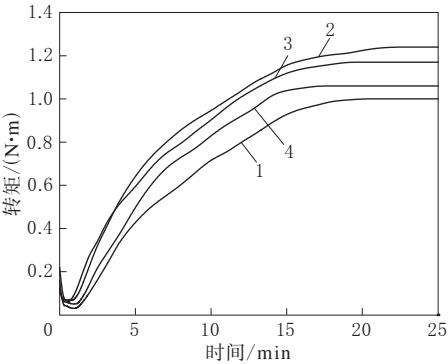
2.2 硫化特性

处理前后胶清橡胶的硫化曲线和硫化参数分别如图 2 和表 2 所示。

从图 2 和表 2 可以看出,与未处理胶清橡胶相比,处理后胶清橡胶的 *M*_L 和 *M*_H 较大,*t*₉₀ 和 *t*₁₀ 较长,加工安全性提高,硫化速度变慢,有利于交联网络结构的完善^{〔12〕}。处理后胶清橡胶的 *V*_c 较未处理胶清橡胶小,这与天然橡胶中的部分非胶组分,如蛋白质对橡胶硫化具有促进作用,有利于提高硫化胶的硫化速度有关^{〔13〕}。

2.3 物理性能

处理前后胶清硫化胶的物理性能如表 3 所示。



试样编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#]。
图 2 处理前后胶清硫化橡胶的硫化曲线

表 2 处理前后胶清橡胶的硫化参数

项 目	试样编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$M_L/(N \cdot m)$	0.11	0.39	0.60	0.38
$M_H/(N \cdot m)$	0.70	1.19	1.31	1.18
t_{s2}/min	2.38	2.32	2.25	2.92
t_{10}/min	1.30	1.82	1.85	2.32
t_{50}/min	3.42	4.17	5.65	5.20
t_{90}/min	9.20	10.97	16.33	12.92
$V_c^{1)}/min^{-1}$	14.67	11.56	7.10	10.00

注:1) $V_c=100/(t_{90}-t_{s2})$ 。

表 3 处理前后胶清硫化橡胶的物理性能

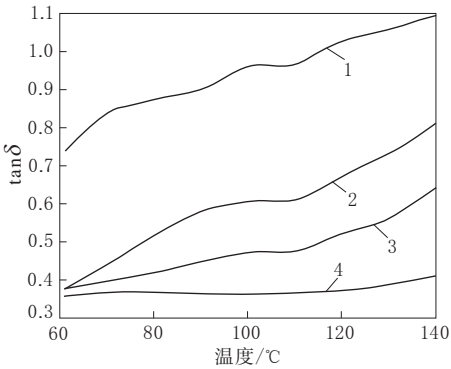
项 目	试样编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔 A 型硬度/度	54	46	43	40
300%定伸应力/MPa	3.13	4.15	3.73	3.52
500%定伸应力/MPa	6.32	10.06	9.36	8.81
拉伸强度/MPa	20.12	23.51	22.83	21.02
拉断伸长率/%	660	680	720	720
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	27	27	26
100℃×24 h 老化后				
300%定伸应力/MPa	1.99	3.04	3.06	2.86
拉伸强度/MPa	8.30	13.92	15.04	14.96
拉断伸长率/%	430	620	680	660

从表 3 可以看出,与未处理胶清硫化橡胶相比,处理后胶清硫化橡胶的定伸应力和拉伸强度明显增大,尤其是经相对分子质量为 6 000 的中空纤维柱处理以后的胶清硫化橡胶。拉断伸长率随着处理孔径的增大而增大,可见非胶组分对其弹性影响很大。随着处理孔径的增大,硫化橡胶的物理性能呈现下降趋势,可见中空纤维柱孔径的增大导致了有很多有益于硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度的非胶组分流失^[14]。

与未处理胶清硫化橡胶相比,经过处理的硫化橡胶的老化后物理性能有明显提高。随着处理孔径的增大,硫化橡胶的物理性能呈提高趋势,拉伸强度明显增大,但是其中 2[#] 试样的耐老化性能比 3[#] 试样好,这是由于经相对分子质量为 10 000 的中空纤维柱处理后有很多有利于延缓橡胶老化的蛋白质被去除。

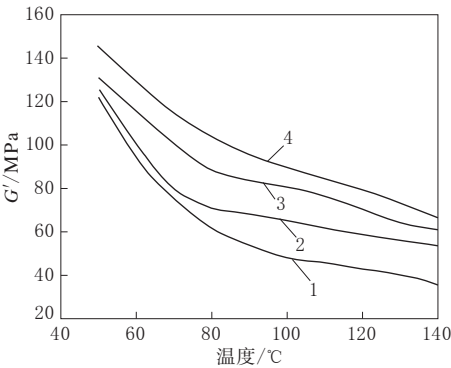
2.4 RPA 分析

橡胶加工性能多年来一直用可塑度和弹性复原性进行表征^[15]。本研究采用随着温度的升高胶料的损耗因子($\tan\delta$)和剪切储能模量(G')的变化来表征其加工性能。处理前后胶清硫化橡胶的 $\tan\delta$ -温度和 G' -温度曲线分别如图 3 和 4 所示。



注同图 2。

图 3 处理前后胶清硫化橡胶的 $\tan\delta$ -温度曲线



注同图 2。

图 4 处理前后胶清硫化橡胶的 G' -温度曲线

从图 3 可以看出,随着温度的升高,胶料的 $\tan\delta$ 增大。而随着处理孔径的增大, $\tan\delta$ 增大的幅度更缓慢,这说明在升温过程中,橡胶的 $\tan\delta$ 一直增大,且其中的非胶组分会增大橡胶加工过程中的损耗。由于经相对分子质量为 6 000 的中

空纤维柱处理后的胶料去除的非胶组分相对较少,因此在加热过程中其 $\tan\delta$ 最大。

从图 4 可以看出,随着温度的升高,处理后胶清橡胶的 G' 逐渐下降并逐渐趋于平缓,而未处理胶清橡胶的 G' 一直呈下降趋势。随着处理孔径的增大,胶料的 G' 升高。这是因为胶清在通过相对分子质量较大的膜时,更容易产生缠结^[16]。

3 结论

(1)与未处理胶清橡胶相比,处理后胶清橡胶的丙酮溶物质量分数、塑性初值和塑性保持率均有所增大,挥发分质量分数、杂质质量分数、灰分质量分数和氮质量分数减小。胶清橡胶中有害金属离子随着水分一起被去除,表现为其灰分质量分数明显减小,起到一定的防老化作用。

(2)与未处理胶清硫化胶相比,处理后胶清硫化胶的拉伸性能提高,邵尔 A 型硬度随着非胶组分的流失逐渐减小。随着处理孔径的增大,硫化胶的物理性能呈现下降趋势。

(3)与未处理胶清硫化胶相比,经过处理的硫化胶老化后的物理性能明显提高,且随着中空纤维柱孔径的增大,有利于其耐老化性能的提高。

(4)与未处理胶清橡胶相比,随着温度的升高,处理后胶清橡胶的 $\tan\delta$ 较小, G' 较大,表现出较好的加工性能。因而采用超滤法浓缩胶清橡胶可成为回收胶清、提高胶清品质及其加工性能的一种有效的方法。

参考文献:

- [1] 朱敏庄. 橡胶工艺学[M]. 广州:华南理工大学出版社,1993: 207-212.

- [2] 侯婷婷,钟杰平,李程鹏,等. 天然橡胶和胶清橡胶的热氧降解特性研究[J]. 广州化工,2006,34(6):32-33.
- [3] 华南热带作物学院. 天然胶乳的性质与商品胶乳工艺[M]. 北京:农业出版社,1990:26-30.
- [4] 华南热带作物学院. 固体生胶生产工艺[M]. 北京:农业出版社,1990:22-28.
- [5] Sombatsompop N, Kumnuantip C. Comparison of Physical and Mechanical Properties of NR/Carbon Black/Reclaimed Rubber Blends Vulcanized by Conventional Thermal and Microwave Irradiation Methods[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,100(6):5039-5048.
- [6] 郭振友,吕晓龙,王龙兴,等. 中空纤维微孔滤膜(PVDF)在发酵行业生产中的应用[J]. 中国生物工程杂志,2004,24(4): 81-85.
- [7] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口:海南出版社,2007:33.
- [8] 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,2006:67-89.
- [9] 吕飞杰,梅同现,黎沛森. 用力学-红外光谱法研究非胶组分对天然橡胶硫化胶拉伸诱导结晶的影响[J]. 热带作物学报,1987,8(2):35-42.
- [10] Khoo T C. Deproteinised Natural Rubber[J]. Rubb. Res. Inst. Malaysia Technol. Bull.,1996(11):1-12.
- [11] 陈贵雄,覃建忠,陈长明,等. 纳米蒙脱土/有机复合改性胶清胶的制备及其性能[J]. 热带作物学报,2009,30(2):212-214.
- [12] 张建新,王永洪,何映平. 胶清橡胶微波干燥正交试验及其性能研究[J]. 热带农业工程,2008,32(2):12-15.
- [13] 陈贵雄,廖禄生,廖建和,等. 微波辐射凝固胶清橡胶性能的研究[J]. 热带农业科学,2011,31(4):51-54.
- [14] 苏华蒂-苏色诺,尤承霖. 提高胶清橡胶质量的研究[J]. 世界热带农业信息,1976(2):28-31.
- [15] 王贵一. RPA2000 橡胶加工分析仪在橡胶研究中的应用[J]. 特种橡胶制品,2001,22(1):56-62.
- [16] 郑昌仁. 高聚物分子量及其分布[M]. 北京:化学工业出版社,1986:24,26,29.

收稿日期:2013-01-08

Properties of Skim Natural Rubber Prepared by Ultrafiltration

CHEN Fu-yuan¹, LIAO Shuang-quan¹, ZHANG Yu-qing², TENG Fei¹, HUANG Jun-liang¹

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Tianjin University, Tianjin 300192, China)

Abstract: The skim natural rubber latex was prepared by hollow fiber ultrafiltration, and the properties of the skim rubber were investigated. The results showed that, compared with untreated skim rubber, the mass fraction of acetone soluble material, initial plasticity and plasticity retention of the modified skim rubber were higher, and the volatile content, impurity content, ash content and nitrogen content were lower. In general, the physical properties of the vulcanizates of the skim rubber

were significantly improved after ultrafiltration treatment. As the pore size of ultrafiltration increased, the physical properties of the vulcanizates decreased. Moreover, at high temperature range, the modified skim rubber showed smaller loss factor, higher shear storage modulus and better processability.

Key words: hollow fiber column; skim latex; processability; aging resistance

宁波千普机械获多项专利

中图分类号: TQ330.4⁺7 文献标志码: D

宁波千普机械制造有限公司(以下简称千普公司)充分利用自主技术优势进行产品创新。千普公司申报的“一种橡胶注射成型硫化机”“一种橡胶注射成型硫化机的抽真空结构”“橡胶注射成型硫化机的伺服控制系统”“一种橡胶注射成型硫化机的送料装置”和“一种橡胶注射成型硫化机的移模油缸组件”5项专利已被国家知识产权局专利局授权,获实用新型专利证书,专利公告号分别为 CN 202742591U, CN 202742593U, CN 202742592U, CN 202742615U 和 CN 202742581U。至此,千普公司已经拥有近百项发明专利和实用新型专利。

上述专利的技术方案特征以及优点如下。

- 专利“一种橡胶注射成型硫化机”涉及的橡胶注射成型硫化机的合模部件包括上固定模板、动模板、上热板以及下热板,其中上热板固定在上固定模板的下方,下热板位于上热板下方并安装在动模板上,下热板的上方安装有模具。其特征在于上热板通过一导向柱塞与上固定模板相固定,且导向柱塞外套设有在驱动件作用下能相对导向柱塞作上下移动的真空罩,在合模状态下真空罩将模具罩设在其内,真空罩的底部与下热板形成密封连接。该产品可以使胶料在硫化过程中处于负压状态下流动、充满模具型腔,在加热、加压下完成硫化,特别适用于形状复杂的橡胶制品成型,产品精度较高,不需要专门修整飞边,从而节约劳动力,提高生产效率。

- 专利“一种橡胶注射成型硫化机的抽真空结构”涉及的抽真空结构包括导向柱塞、套设于导向柱塞外且顶部与导向柱塞密封连接的真空罩以及驱动真空罩相对导向柱塞进行移动的驱动件。该抽真空结构安装在硫化机的合模部件上,特别适用于制造精度要求较高、形状复杂、致密度高、

无尘、无气泡的硫化成型制品,且产品不需要专门修整飞边,从而节约劳动力,提高生产效率。

- 专利“橡胶注射成型硫化机的伺服控制系统”涉及的橡胶注射成型硫化机的伺服控制系统包括定量泵和串接在定量泵与硫化机执行元件之间的输油管路上的溢流阀。其特征在于定量泵与伺服电机相连,旋转编码器的输入端连接在伺服电机上,其输出端连接在伺服控制器上;压力传感器的输入端连接在输油管路上,其输出端连接在所述伺服控制器上。该伺服控制系统引入的压力传感器和旋转编码器能实时监视液压系统输油管路上的压力和流量并及时反馈至伺服控制器,伺服控制器通过改变伺服电机的输出功率和转速来调整液压系统的压力和流量,智能化程度较高,且控制较为精确。

- 专利“一种橡胶注射成型硫化机的送料装置”涉及的注射成型硫化机的送料装置的送料料筒出料口与注射装置的塑化料筒进料口相连通,在送料料筒内部设有活塞,在送料料筒外部设有能驱动该活塞在送料料筒进料口和出料口之间来回移动的驱动件。该送料装置通过送料料筒外的驱动件来驱动活塞在送料料筒内来回移动,且在活塞的推动下从送料料筒进料口进入的胶料被推向送料料筒出料口,再被推入到注射装置的塑化料筒内进行塑化,整个送料过程自动连续完成,自动化程度高,可以节省人工填料工时,提高生产效率。

- 专利“一种橡胶注射成型硫化机的移模油缸组件”涉及的移模油缸组件包括缸体、活塞和活塞杆。由于该移模油缸组件将动模板作为缸体使用,活塞可以在动模板内部的空腔内移动,且活塞杆穿出动模板后可带动下热板进行移动,因此其不会独立占用动模板以外的安装空间,安装结构较为紧凑,同时有利于降低硫化机的制造成本。

(宁波千普机械制造有限公司 梁慧麟)