

两种方法凝固天然橡胶的动态性能对比

高天明, 谢瑞红, 郑 龙, 黄茂芳*

(农业部热带作物产品加工重点实验室/中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 分别采用自然凝固和酸凝固方法制备天然橡胶(NR), 并比较2种方法凝固NR的交联密度、硫化特性、动态性能和生热等的差异。试验结果表明, 自然凝固NR的交联密度和弹性模量较高, 硫化速度快, 动态损耗小, 生热低。

关键词: 天然橡胶; 凝固; 动态性能; 交联密度

中图分类号: TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)06-0351-04

凝固是天然橡胶(NR)加工过程中的一道重要工序, 对NR性能有明显影响。长期以来, 国内NR主要采用乙酸作为凝固剂, 与东南亚的自然凝固NR在质量和性能上有一定的差距。自然凝固是NR最传统的凝固技术, 而对于自然凝固NR的研究主要集中在硫化特性和力学性能等方面^[1], 对于动态性能的研究少有报道。

本工作对自然凝固和酸凝固NR的硫化特性、交联密度、动态性能和动态内生热等进行比较, 并探讨不同方法凝固天然橡胶动态性能的影响因素。

1 实验

1.1 原材料

天然胶乳, 广东省茂名市曙光农场产品; 乙酸、氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂M等均为市售工业品。

1.2 试样制备

(1) 自然凝固法试样(N-NR): 将新鲜天然胶乳置于塑料桶中存放, 使其自然凝固, 凝固后熟化24 h, 压片、造粒、干燥得到生胶。

(2) 乙酸凝固法试样(A-NR): 使用质量分数为0.003的乙酸凝固新鲜天然胶乳, 边搅拌胶乳

边加入乙酸溶液, 直至凝固, 凝固后熟化24 h, 压片、造粒、干燥得到生胶。

将上述制备得到的NR试样按GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及其制样方法》进行混炼。配方为: NR 100(以干胶计), 氧化锌 6, 硫黄 3.5, 硬脂酸 0.5, 促进剂M 0.5。通过硫化仪测试正硫化时间后, 按照正硫化时间采用平板硫化仪压片硫化得到硫化试样。

1.3 性能测试

(1) 硫化特性。取5 g混炼胶试样置于MDR-2000型无转子硫化仪(美国阿尔法公司产品)模腔内, 在150℃温度下测试硫化特性。

(2) 交联密度。采用MR-CDS3500型NMR交联密度仪(德国IIC公司产品)测试。条件如下: 磁感应强度 315 A·m⁻¹, 频率 15 MHz, 温度 60℃。

(3) 橡胶加工分析仪(RPA)测试。应变扫描条件: 应变范围 0°~40°, 温度 60℃, 频率 0.5 Hz; 温度扫描条件: 温度 60~150℃, 应变 1°, 频率 0.5 Hz。

(4) 动态热力学分析(DMA)仪测试。硫化胶试样采用DMA-242型热动态力学分析仪(德国耐驰公司产品)测试。条件如下: 频率 1, 5, 10和20 Hz, 温度 0~80℃, 升温速率 5℃·min⁻¹。

(5) 压缩生热。采用GABOMETER 4000型压缩生热仪(德国GABO公司产品)测试。条件如下: 压力 240 N, 频率 50 Hz, 模腔温度 30℃, 试样直径 17.8 mm, 试样高度 25 mm。

基金项目: 国家天然橡胶产业技术体系项目(Nycyt-x-34-GW3)

作者简介: 高天明(1982—), 男, 山西中阳县人, 中国热带农业科学院农产品加工研究所助理研究员, 硕士, 主要从事天然橡胶初加工技术及应用研究工作。

* 通信联系人

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

两种方法凝固 NR 在 150 ℃时的硫化特性参数见表 1。结果显示,N-NR 的 t_{90} 比 A-NR 短,最大扭矩比 A-NR 高,说明自然凝固天然橡胶的硫化速度快,扭矩高,硫化程度也高。这是由于自然凝固过程中,胶乳中的微生物将蛋白质分解成多肽和氨基酸,蛋白质的分解产物有促进硫化的作用。

表 1 两种方法凝固 NR 的硫化特性参数

项 目	N-NR	A-NR
最大扭矩/(dN·m)	5.92	5.76
最小扭矩/(dN·m)	0.80	0.99
t_{10}/min	1.00	1.07
t_{90}/min	9.10	12.54

2.2 交联密度

两种方法凝固 NR 的交联密度参数见表 2。由表 2 可以看出,N-NR 的交联密度明显高于 A-NR。 A_M 代表弹性体中的交联网络部分, A_T 则代表自由链端和小分子。与 A-NR 相比,N-NR 的 A_M 较高,而 A_T 较低,说明 N-NR 弹性体中的交联网络部分比例较高,而自由链端较少。

表 2 两种方法凝固 NR 的交联密度参数

项 目	N-NR	A-NR
交联密度/(mol·cm ⁻³)	11.19	9.99
摩尔质量/(kg·mol ⁻¹)	8.49	9.51
A_M	90.05	88.71
A_T	8.48	10.28

2.3 RPA 分析

2.3.1 混炼胶应变扫描

两种方法凝固 NR 混炼胶的弹性模量和损耗因子($\tan\delta$)对应变扫描的响应如图 1 所示。结果表明,随着应变的增大,两种方法凝固 NR 的弹性模量均降低, $\tan\delta$ 均增大。N-NR 的弹性模量比 A-NR 小,而 $\tan\delta$ 比 A-NR 大。

2.3.2 混炼胶温度扫描

两种方法凝固 NR 混炼胶的 $\tan\delta$ 对温度扫描的响应如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着温度的升高,NR 的 $\tan\delta$ 增大;当温度达到 110 ℃时, $\tan\delta$ 达到最大值;当温度超过 110 ℃后,随着

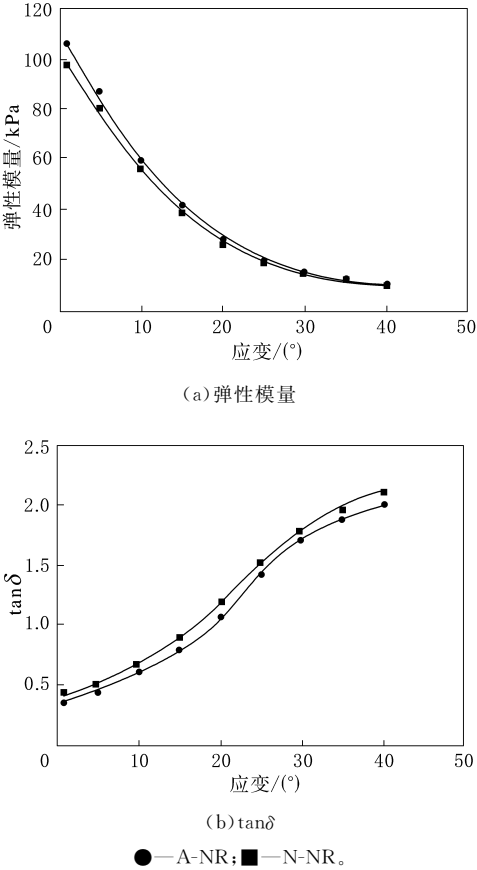


图 1 两种方法凝固 NR 混炼胶的弹性模量和 $\tan\delta$ 与应变的关系曲线

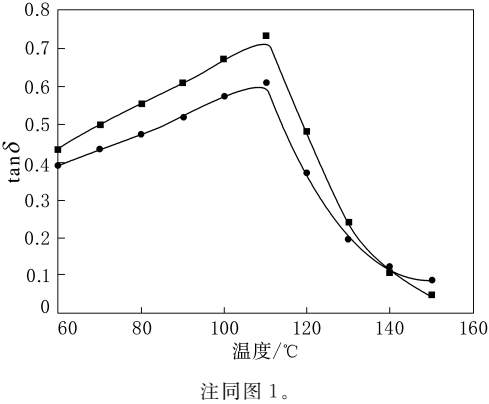


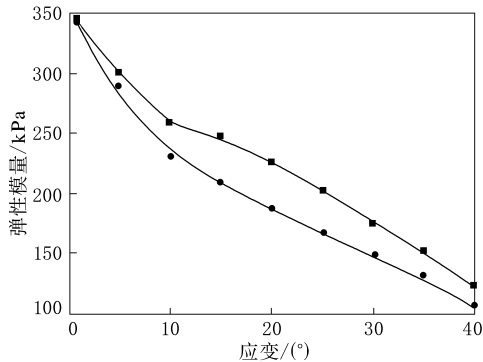
图 2 两种方法凝固 NR 混炼胶的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线

温度的升高, $\tan\delta$ 减小。在 130 ℃之前,N-NR 的 $\tan\delta$ 比 A-NR 大;在 140 ℃之后则相反。这是由于在测试过程中,随着温度的升高,橡胶材料本身发生着硫化反应,橡胶分子链之间发生了交联。当橡胶分子结构交联达到一定程度后,其分子内运动减少,因此 $\tan\delta$ 减小;随着硫化过程的进行,

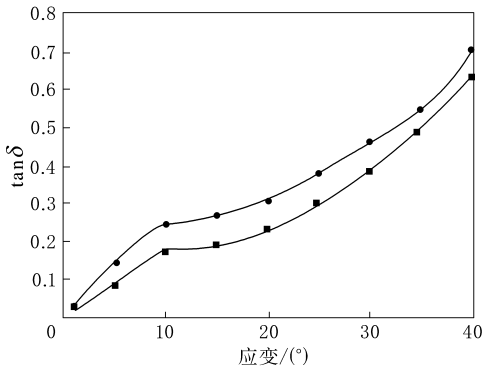
N-NR 的交联密度不断升高,在 140 ℃ 之后,由于其交联密度高于 A-NR,因此 N-NR 的 $\tan\delta$ 较小。

2.3.3 硫化胶应变扫描

两种方法凝固 NR 硫化胶的弹性模量和 $\tan\delta$ 对应变扫描(温度为 60 ℃)的响应如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着应变的增大,两种方法凝固 NR 硫化胶的弹性模量下降。在低应变区,N-NR 的弹性模量高,随着应变的增大,两种硫化胶的弹性模量逐渐接近。这是由于 N-NR 的交联密度较高,因此弹性模量响应较高;随着应变的增大,橡胶交联网络结构被破坏,导致在高应变时弹性模量下降。 $\tan\delta$ 的结果规律与弹性模量正好相反,随着应变的增大而增大。这是由 NR 的滞后效应和分子内摩擦引起的^[2]。由于交联密度较高会限制橡胶分子链的运动,降低了摩擦生热,因此 N-NR 的 $\tan\delta$ 较小。



(a)弹性模量



(b) $\tan\delta$

注同图 1。

图 3 两种方法凝固 NR 硫化胶的弹性模量和 $\tan\delta$ 与应变的关系曲线

2.4 DMA 测试和压缩生热

$\tan\delta$ 与聚合物材料分子运动性有密切关系,可反映 NR 分子内摩擦性能^[2-4]。两种方法凝固 NR 的 $\tan\delta$ 对温度扫描的响应如图 4 所示。结果显示:随着温度的升高, $\tan\delta$ 不断减小;N-NR 的 $\tan\delta$ 明显低于 A-NR。

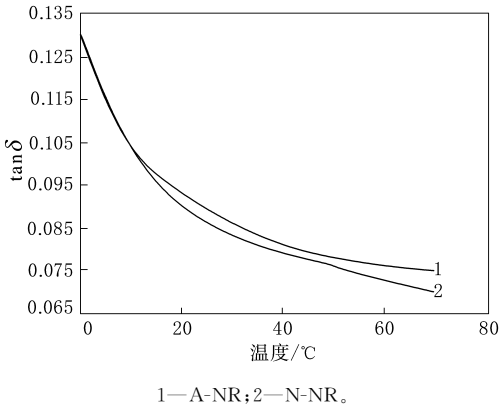


图 4 两种方法凝固 NR 的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线

两种方法凝固 NR 的压缩生热及在 30 ℃ 时 DMA 测试的不同频率的 $\tan\delta$ 见表 3。DMA 试验结果显示:随着频率的升高, $\tan\delta$ 增大;N-NR 的 $\tan\delta$ 低于 A-NR。压缩生热是由于分子链摩擦生热产生的,与 $\tan\delta$ 结果对应,N-NR 的压缩生热低于 A-NR。这是由于 N-NR 的交联密度较大,限制了分子链的运动,减小了分子链的摩擦,因此降低了压缩生热。

表 3 DMA 不同频率时测得的 $\tan\delta$ 及压缩温升

项 目	N-NR	A-NR
$\tan\delta$		
1 Hz	0.045 6	0.051 3
5 Hz	0.065 1	0.066 8
10 Hz	0.074 4	0.076 8
20 Hz	0.072 0	0.076 9
压缩温升/℃	10.5	15.6

3 结论

(1)自然凝固 NR 的硫化速度比酸凝固 NR 快,扭矩和交联密度高。

(2)RPA 测试结果表明,自然凝固 NR 硫化胶的损耗因子较小,弹性模量较高;DMA 测试表明,自然凝固 NR 硫化胶的损耗因子比酸凝固 NR 小,二种测试结果吻合;自然凝固 NR 硫化胶

动态内生热比酸凝固 NR 低。

参考文献:

- [1] 曾宗强,陈美,黄茂芳.自然凝固和乙酸凝固的天然橡胶动态性能的比较[J].热带作物学报,2008,29(3):270-274.
- [2] Wang Z H,Lu Y L,Liu J,et al. Preparation of Nano-Zinc Oxide/EPDM Composites with Both Good Thermal Conductivity and Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer

Science,2011,119(2):1144-1155.

- [3] Joseph S,Sreekumar P A,Jose M K,et al. Dynamic Mechanical Properties of Oil Palm Microfibril-reinforced Natural Rubber Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,117(3):1298-1308.
- [4] Wang L,Zhao S H,Li A,et al. Study on the Structure and Properties of SSBR with Large-volume Functional Groups at the End of Chains[J]. Polymer,2010,51(9):2084-2090.

收稿日期:2013-12-28

Comparison of Dynamic Properties of Natural Rubber Coagulated by Two Different Methods

GAO Tian-ming,XIE Rui-hong,ZHENG Long,HUANG Mao-fang

(Ministry of Agriculture Key Laboratory of Tropical Crop Product Processing/Chinese Academy of Tropical Agriculture Science,Zhan-jiang 524001,China)

Abstract: The natural rubber(NR) was coagulated by acetic acid and natural coagulation process, and the crosslink density,curing behavior,dynamic properties and heat build-up of the NR were comparatively studied. The results showed that,the crosslink density and elastic modulus of the NR from natural coagulation process were higher,the cure rate was faster,the dynamic loss was smaller,and the heat build-up was lower.

Key words: natural rubber;coagulation;dynamic property;crosslink density

中国国际橡塑展上海开幕

中图分类号:TQ32:TQ33 文献标志码:D

规模亚洲第一、全球第二的第28届中国国际塑料橡胶工业展览会于2014年4月23日在上海新国际博览中心开幕。来自世界各地的3 000多家参展商参加展会,展示世界前沿的橡塑技术与产品。

本届展会以“绿塑创新·构建永恒”为主题,设立了注塑机械、薄膜技术、挤出机械、化工及原材料、辅助设备及测试仪器、模具及加工设备、橡胶机械及设备、中国出口机械及原材料、生物塑料、塑料包装及吹塑机械、半制成品等11大主题专区。

节能环保、高效、自动化成为本届展会突出亮点。现场展出了3 200多台橡塑机械设备,其中3D成型、微成型、高性能回收再生、长纤维增强复合成型等设备和新技术成为广受关注的焦点。注塑机生产巨头威猛巴顿菲尔研发的MicroPower

微量注塑机,最小注量为1 mg,用于生产纳米和微米级的高精密度微型件。耐高温、长纤增强、建筑保温、可降解塑料及高性能生物等化工新材料成为发展新趋势。NatureWorks公司展出了一系列由其Ingeo系列树脂制造的生物聚合物,用100%可再生植物原料制造而成,成本及功能可媲美使用石化原料制造的塑料及纤维产品。

展会首次亮相的“未来都市”展示活动由拜耳材料科技独家赞助。在博览中心的中央广场,拜耳通过“环保原材料、节能高效设备、绿色产品、再生能源及循环再造”等涵盖制造周期4个层面的可持续性模型,展示其以聚合物产品制造的电动汽车充电站、太阳能电池板、生态窗框、笔记本外壳、英式足球等多元化产品,让观众在观赏触摸各种别出心裁的展品的同时,领略创新材料的无限可能。

针对橡塑行业发展新趋势,本届展会还举办“绿色论坛”和70多场技术交流会。

(摘自《中国化工报》,2014-04-24)