

水溶性小分子物质对天然橡胶动态性能的影响

范龙飞, 廖双泉*, 廖小雪, 李超群, 郭明万

(海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228)

摘要:采用动态力学分析仪研究天然橡胶(NR)中水溶性小分子物质对其动态性能的影响。结果表明:玻璃态时, 添加了水溶性小分子物质的 NR 薄膜储能模量(E')呈现先降低后升高的趋势, 损耗模量(E'')低于未添加水溶性小分子物质的空白试样;玻璃化转变区内, 所有试样的 E' 均大幅下降, 水溶性小分子物质使 E'' 峰值温度向高温方向偏移;橡胶态区时, 所有试样的 E' 继续降低, 并随温度的升高趋于定值。添加了水溶性小分子物质的试样损耗因子与空白试样相比均有不同程度的降低。

关键词:天然橡胶;水溶性小分子物质;动态性能

中图分类号: TQ331.2 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2014)07-0422-04

天然橡胶(NR)是一种以聚异戊二烯和水为主要成分的天然高分子产物,其中橡胶烃和水占91%~94%,其余为非橡胶物质。非橡胶物质主要包括蛋白质、类脂物、丙酮溶物、水溶物、无机盐。NR的组分及其含量往往随品系、树龄、气候、土壤、施肥、割胶强度、季节、化学刺激等因素的不同而改变,因此NR变异性很大^[1]。尽管NR中非橡胶物质含量不多,但对NR各方面性能均有不可忽略的影响。目前,对于NR非胶组分中蛋白质、无机盐和丙酮溶物的研究已有很多,但关于NR水溶物的研究鲜有报道。NR水溶物是NR中能被水所溶解的物质的总称。水溶物在橡胶及胶乳制品中均有存在。NR水溶物可分为水溶性小分子物质和水溶性蛋白质两类。非胶组分中的无机盐属于水溶性小分子物质。水溶性蛋白质经研究证明是导致人体对橡胶制品过敏的元凶^[2-7]。试验证明NR中也含有白坚木皮醇^[8],其约占胶乳质量的1.5%。

NR的动态性能是表征其性能好坏的一个重要指标,NR是典型的粘弹性材料,其性能除受橡胶本身结构的影响外,还受外力大小、作用时间、频率和温度的影响。本工作采用动态力学分析

(DMA)仪研究NR中水溶性小分子物质对其动态性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩胶乳,中国热带农业科学院试验场橡胶加工厂产品;干酪素,分析纯,天津市光复精细化工研究所产品;氧化锌,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;氢氧化钾和三氯甲烷,分析纯,广州化学试剂厂产品;平平加“O”,分析纯,广州市医药公司产品。

1.2 水溶性小分子物质的提取

取新鲜胶乳通过中空纤维柱的膜分离作用抽提出水溶物溶液,经过加热、有机溶剂处理除去蛋白质,向其中加入等体积正己烷超声去除脂类杂质,用旋转蒸发仪浓缩水溶物溶液,将得到的浓缩溶液放入真空干燥箱中干燥得到水溶物样品,向样品中加入等体积丙酮超声去除丙酮溶物杂质,得纯净的水溶性小分子物质。将得到的成品通过无水乙醇抽提,抽提物经过气相色谱检验表明不含脂类及丙酮溶物等挥发性杂质。

1.3 试样制备

胶乳硫化配方:浓缩胶乳 100(以干基计),氢氧化钾 0.1,平平加“O” 0.1,氧化锌 0.4,硫黄 1,促进剂 ZDC 0.5,软水 适量。

取70 g预硫化胶乳,分别加入不同含量的水

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50963001);“973”项目前期专项基金资助项目(2010CB635109)

作者简介:范龙飞(1988—),男,辽宁丹东人,海南大学在读博士研究生,从事高分子合成与加工研究。

* 通信联系人

溶性小分子物质, 倒入模具, 停放在水平实验台上自然风干(约 3 d)。加入的水溶性小分子物质分别为胶乳质量的 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% 和 3%, 并制作不添加水溶性小分子的空白试样。涂膜用具框玻璃板尺寸为 150 mm × 250 mm × 2 mm。胶膜室温风干 3 d 后放入 90 °C 的鼓风烘箱中硫化 1 h。硫化完成后将胶膜从模具中取出, 裁切。

1.4 DMA 分析

采用英国 Triton 公司生产的 TT-DMA 型

DMA 仪分析 NR 中水溶性小分子物质对 NR 薄膜储能模量 (E')、损耗模量 (E'') 和损耗因子 ($\tan\delta$) 的影响。试验条件: 温度范围 $-80 \sim +20$ °C, 升温速率 5 °C · min⁻¹, 单悬臂模式, 频率 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 储能模量

水溶性小分子物质对 NR 薄膜 E' 的影响见图 1。

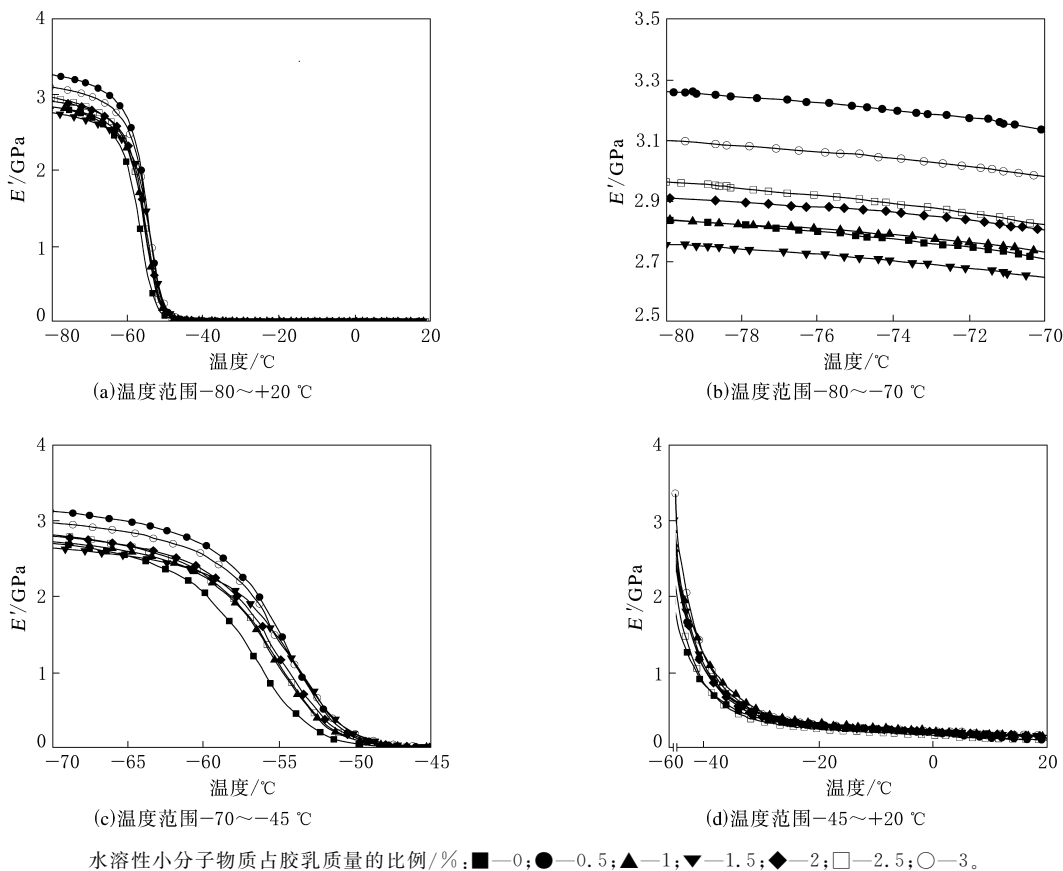


图 1 水溶性小分子物质对 NR 薄膜 E' 的影响

从图 1 可以看出, 通过 E' 曲线的变化情况可以明显将 $-80 \sim +20$ °C 范围大致分为 3 个区域: $-80 \sim -70$ °C 为玻璃态区; $-70 \sim -45$ °C 为玻璃化转变区; $-45 \sim +20$ °C 为橡胶态区。从图 1 (a) 可见, 随着温度的升高, 7 个试样的 E' 均下降, 这是由于材料刚度随温度升高而损失造成的。

图 1 (b) 中试样处于玻璃态, 大分子链段运动能量很低, E' 很高, 分子单键只能在外力作用下做

内旋转运动, 主链处于被冻结状态。从图 1 (b) 可知, 处于玻璃态时, 随着水溶性小分子物质含量的增大, 试样的 E' 呈现先减小后增大的趋势。出现这一现象的原因可能为: 水溶性小分子物质主要由醇类物质构成, 其中含量最高的为白坚木皮醇, 白坚木皮醇为六元环结构, 环上带有 5 个羟基, 将其加入 NR 中会起到两方面作用, 一是白坚木皮醇分子上的 5 个羟基极易与橡胶粒子表面的蛋白

质形成氢键,白坚木皮醇作为连接不同橡胶粒子的桥梁,增大了NR薄膜中橡胶粒子之间的交联作用,从而提高了NR的 E' ;二是白坚木皮醇六元环结构有较大体积,随其在NR中加入量的增大,橡胶粒子的距离增大,分子间作用力减小,从而降低了NR的 E' 。

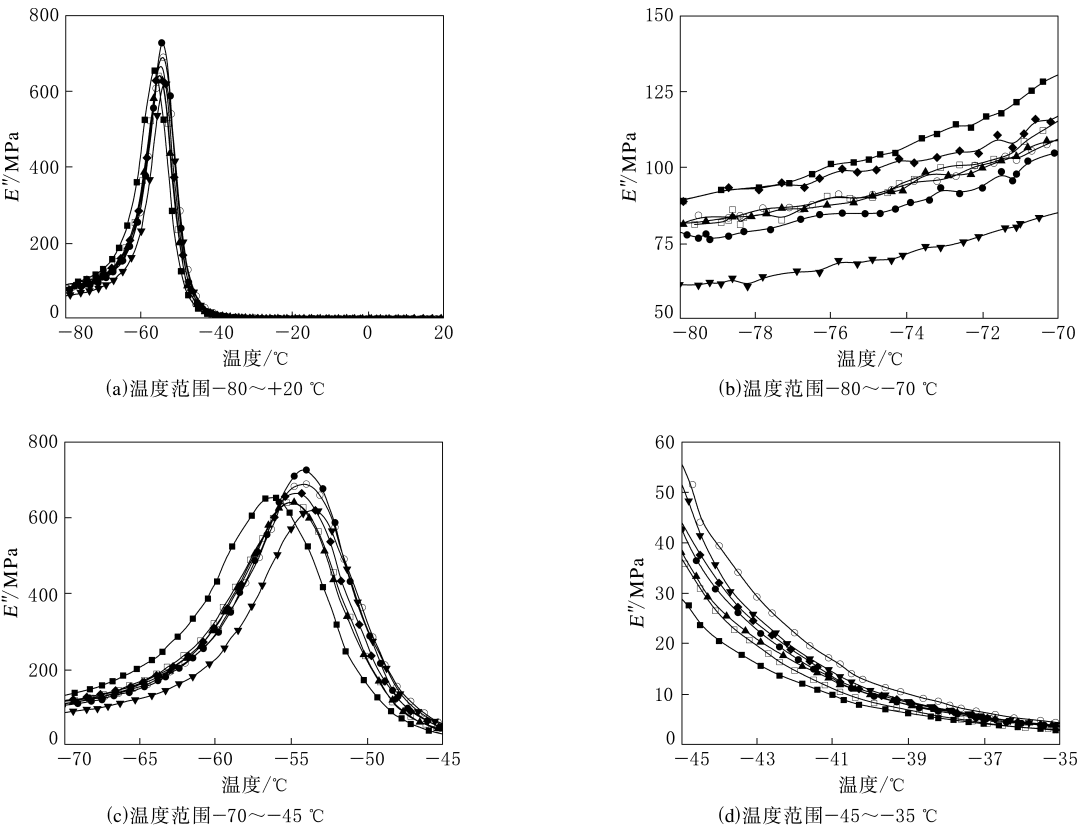
图1(c)表明,在 $-70\sim-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变区内,所有试样的 E' 均大幅度下降。随着温度的升高,添加水溶性小分子物质的试样 E' 下降程度

比空白试样小。分析原因可能是白坚木皮醇在橡胶粒子之间产生了氢键作用。

从图1(d)可见:在 $-45\sim+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的橡胶态区,所有试样的 E' 与玻璃态和玻璃化转变区相比均显著降低;随着温度的升高,各试样的 E' 趋近于定值。

2.2 损耗模量

水溶性小分子物质对NR薄膜 E'' 的影响见图2, E'' -温度曲线的峰值温度和 E'' 峰值见表1。



注同图1。

图2 水溶性小分子物质对NR薄膜 E'' 的影响

表1 E'' -温度曲线的峰值温度和 E'' 峰值

项 目	水溶性小分子物质占胶乳质量的比例/%						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
峰值温度/℃	－56.3	－54.4	－55.3	－53.7	－54.9	－54.8	－54.0
<i>E''</i> 峰值/MPa	654.46	727.91	641.87	621.61	666.02	643.50	690.07

从图2(b)可见,在 $-80\sim-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的玻璃态区,空白试样比添加了水溶性小分子物质的试样 E'' 高;水溶性小分子物质占胶乳质量1.5%的试样 E'' 明显小于其他试样,这是由于此时橡胶分子

链间白坚木皮醇对橡胶粒子间距增大作用远大于其产生橡胶粒子间氢键作用。

从图2(c)和表1可以明显看出,添加水溶性小分子物质使得 E'' 峰值温度向高温方向偏移,水

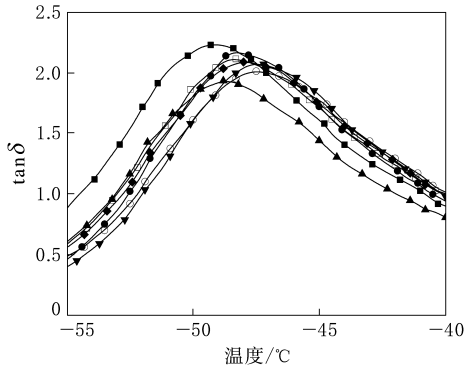
溶性小分子物质占胶乳质量 0.5% 的试样在 $-54.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有最高的 E'' , 为 727.91 MPa , 水溶性小分子物质占胶乳质量 1.5% 的试样 E'' 峰值温度最高, 为 $-53.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, E'' 峰值最小, 为 621.61 MPa 。

从图 2(d) 可见, 水溶性小分子物质占胶乳质量 3% 的试样 E'' 最高, 空白试样 E'' 最低。

2.3 损耗因子

水溶性小分子物质对 NR 薄膜 $\tan\delta$ 的影响见图 3, $\tan\delta$ -温度曲线的峰值温度和 $\tan\delta$ 峰值见表 2。

从表 2 可见, 与空白试样相比, 添加了水溶性



注同图 1。

图 3 水溶性小分子物质对 NR 薄膜 $\tan\delta$ 的影响

表 2 $\tan\delta$ -温度曲线的峰值温度和峰值

项 目	水溶性小分子物质占胶乳质量的比例/%						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$	-48.9	-48.3	-48.8	-47.2	-48.0	-48.3	-47.5
$\tan\delta$ 峰值	2.230 0	2.173 2	1.932 2	2.065 8	2.086 7	2.112 2	2.011 0

小分子物质的试样 $\tan\delta$ 峰值均有不同程度的降低, 水溶性小分子物质占胶乳质量 1% 的试样 $\tan\delta$ 峰值最低, 为 1.932 2, 与空白试样相比降低了约 13%。此外, 从图 3 可以明显看出水溶性小分子物质使胶膜的 $\tan\delta$ 峰值温度向高温区偏移, 其中水溶性小分子物质占胶乳质量 1.5% 的试样峰值温度偏移最大, 由空白试样的 $-48.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $-47.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3 结论

当试样处于玻璃态时, 添加了水溶性小分子物质的试样 E' 呈现先降低后升高的趋势, E'' 低于空白试样。在玻璃化转变区内, 所有试样的 E' 均大幅下降, 水溶性小分子物质使 E'' 峰值温度向高温方向偏移。在橡胶态区, 所有试样的 E' 继续降低, 随着温度的升高, 各试样的 E' 趋于定值。添加了水溶性小分子物质的试样 $\tan\delta$ 与空白试样相比均有不同程度的降低。

参考文献:

[1] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007: 28-38.
[2] Siriluck Liengprayoon, Frederic Bonfils, Jerome Sainte-Beuve.

Development of a New Procedure for Lipid Extraction from Hevea Brasiliensis Natural Rubber[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008, 110(6): 960-968.
[3] Klaus Schmid, Horst Christoph Broding, Dietrich Niklas, et al. Latex Sensitization in Dental Students Using Powder-free Gloves Low in Latex Protein: A Cross-sectional Study[J]. Contact Dermatitis, 2002, 47(2): 103-108.
[4] Oraphin Chaikumpollert, Yoshimasa Yamamoto, Krisda Suchiva, et al. Preparation and Characterization of Protein-free Natural Rubber[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(4): 825-828.
[5] Rlitta Jolanki, Tuula Estlander, Kristiina Alanko, et al. Incidence Rates of Occupational Contact Urticaria Caused by Natural Rubber Latex[J]. Contact Dermatitis, 1999, 40(6): 329-331.
[6] Lasse Kanerva. Occupational Protein Contact Dermatitis and Pa-ronychia from Natural Rubber Latex[J]. Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology, 2000, 14(6): 504-506.
[7] Lasse Kanerva. Occupational Fingertip Protein Contact Dermatitis from Grain Flours and Natural Rubber Latex[J]. Contact Dermatitis, 1998, 38(5): 295-296.
[8] 邓瑶筠, 敖宁建. 保存剂对天然胶乳中白坚木皮醇含量的影响[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(3): 326-330.

收稿日期: 2014-02-25