

高级胶清与新鲜胶乳并用制备复合橡胶的研究

张 哲,廖双泉*,郭明万,廖小雪,王丽芝

(海南大学 材料与化工学院,海南 海口 570228)

摘要:胶清经中空纤维柱过滤浓缩后,与木瓜蛋白酶反应制备高级胶清,将高级胶清与新鲜胶乳按一定干基质量比混合、共凝制备复合橡胶,研究高级胶清与新鲜胶乳并用比对复合橡胶性能的影响。结果表明:当高级胶清用量为10~40份时,复合橡胶的理化性质可达到国产5#标准胶的要求;高级胶清能促进复合橡胶的硫化并提高其物理性能。

关键词:高级胶清;新鲜胶乳;复合橡胶;天然橡胶;物理性能

中图分类号:TQ331.2;TQ332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)09-0550-04

胶清是新鲜胶乳经过离心浓缩制备浓缩胶乳产品的副产物^[1]。新鲜胶乳经过高速离心后,分离出的胶清约占新鲜胶乳质量的60%。与新鲜胶乳相比,胶清中的干胶质量分数较低,约为0.05,非橡胶组分含量高,蛋白质含量、丙酮溶物含量及铜、锰等无机盐组分含量都远远高于新鲜胶乳^[2-4]。

本工作采用中空纤维柱过滤、浓缩胶清来降低胶清中的水溶物及金属无机盐,提高胶清的干胶含量,然后用木瓜蛋白酶进行二次处理,降低胶清中的蛋白质含量,制得非橡胶组分少的高级胶清。将高级胶清与新鲜胶乳混合共凝制备复合橡胶,并研究其性能,探索扩大胶清在制胶工业中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

胶清和新鲜胶乳,中国热带农业科学院试验场橡胶加工厂提供;木瓜蛋白酶,生工生物工程(上海)股份有限公司产品;乙酸,分析纯,广州化学试剂厂产品;硬脂酸和氧化锌,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品。

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAF08B02);海南省重点科技计划项目(ZDXM20120090);海南省自然科学基金资助项目(512110)

作者简介:张哲(1986—),男,湖北石首人,海南大学在读硕士研究生,主要从事天然橡胶加工工艺的研究。

* 通信联系人

1.2 试验配方

复合橡胶 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂 M 0.5。

1.3 主要设备和仪器

中空纤维柱,天津膜天膜科技股份有限公司产品;DK-S22型电热恒温水浴锅,上海精宏实验设备有限公司产品;MK II型华莱士快速塑性计,英国华莱士公司产品;JTC-752型两辊开炼机,广东湛江机械厂产品;QLB-D型平板硫化机,上海市第一橡胶机械厂产品;MDE-2000型智能电脑硫化仪,无锡蠡园电子化工设备厂产品;WDW-0.5C型电子拉伸试验机,上海华龙测试仪器有限公司产品;LX-A型邵尔硬度计,江苏明珠试验机械有限公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;DMA242C/1/G型动态热力学分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 高级胶清

将胶清经中空纤维柱过滤、浓缩至干胶质量分数为0.20。每100份浓缩胶清中加入0.1份木瓜蛋白酶,在55℃下反应5 h得高级胶清。

1.4.2 复合橡胶

将高级胶清与干胶质量分数为0.20的新鲜胶乳按一定的干胶质量比混合,然后将混合胶乳凝固、浸泡、干燥制得复合橡胶。

1.4.3 复合橡胶硫化胶

将复合橡胶置于开炼机上塑炼,加入配合剂进行混炼,混匀后下片,停放6 h后在硫化仪上测

试正硫化时间,然后在平板硫化机上硫化得复合橡胶硫化胶。

1.5 测试分析

1.5.1 理化性质

复合橡胶的理化性质按照 GB/T 8081—2008《天然生胶 技术分级橡胶 (TSR) 规格导则》进行测试。

1.5.2 应力松弛分析

采用橡胶加工分析仪测定复合橡胶的应力松弛曲线。试验条件为:温度 60 ℃,松弛时间 120 s,初始应变 70%。

1.5.3 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;拉伸性能按照 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;撕裂性能按照 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,采用直角形试样。

1.5.4 动态力学性能

采用动态热力学分析仪测试复合橡胶的动态力学性能。试验条件为:拉伸模式,频率 1 Hz,应变 2%,温度范围 -100~+10 ℃,升温速率 5 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 复合橡胶的理化性质

高级胶清/新鲜胶乳并用比对复合橡胶理化性质的影响如表 1 所示。

表 1 复合橡胶的理化性质

项 目	高级胶清/新鲜胶乳并用比				
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60
杂质质量分数×100	0.010	0.009	0.011	0.013	0.022
灰分质量分数×100	0.12	0.13	0.17	0.18	0.20
氮质量分数×100	0.42	0.43	0.48	0.52	0.54
挥发分质量分数×100	0.35	0.35	0.47	0.48	0.59
塑性初值	32	32	32	35	36
塑性保持率/%	92	84	62	62	65

从表1可以看出:随着高级胶清含量的增大,复合橡胶的杂质含量(高级胶清/新鲜胶乳并用比 10/90 除外)、灰分含量、氮含量和挥发分含量都

略有升高,表明纯化胶清经木瓜蛋白酶二次处理后制得的高级胶清成分与新鲜胶乳之间还具有一定的差异;当高级胶清质量分数为 0.10~0.40 时,复合橡胶的理化性质能够达到国产 5# 标准胶的要求。

2.2 应力松弛分析

图 1 所示为不同高级胶清/新鲜胶乳并用比复合橡胶生胶的应力松弛曲线。

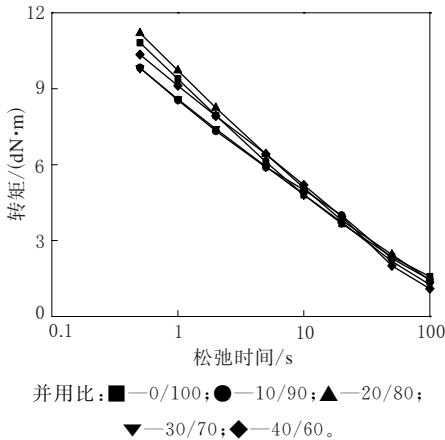


图 1 复合橡胶生胶的应力松弛曲线

从图 1 可以看出:高级胶清/新鲜胶乳并用比为 0/100,10/90,20/80,30/70 和 40/60 的复合橡胶应力下降 80% 所需的时间分别为 16.56, 13.79,12.96,13.82 和 13.90 s。高级胶清含量对复合橡胶应力松弛时间影响不大,与天然橡胶 (NR) 相比,复合橡胶的应力松弛变快。分析认为,胶清橡胶的相对分子质量比 NR 小,因此复合橡胶的相对分子质量小于 NR,应力松弛变快。随着高级胶清含量的增大,复合橡胶的相对分子质量逐渐降低,但蛋白质含量逐渐增大,两者共同作用使高级胶清对复合橡胶生胶应力松弛的时间影响不大。

2.3 硫化特性

表 2 所示为不同并用比高级胶清/新鲜胶乳复合橡胶的硫化特性。

从表 2 可以看出:与 NR 相比,复合橡胶的焦烧时间和正硫化时间(高级胶清/新鲜胶乳并用比 40/60 除外)缩短,硫化速率指数提高,最大扭矩增大;随着高级胶清含量的增大,胶料的硫化速率和最大扭矩增大。这是因为木瓜蛋白酶能够将蛋白质水解为具有特定末端氨基酸的小分子多肽,

表 2 NR 和复合橡胶的硫化特性

项 目	NR	高级胶清/新鲜胶乳并用比			
		10/90	20/80	30/70	40/60
$M_L/(dN \cdot m)$	0.22	0.17	0.16	0.17	0.16
$M_H/(dN \cdot m)$	5.60	5.65	5.93	5.82	6.46
t_{10}/min	1.79	1.71	1.70	1.62	1.82
t_{90}/min	17.80	17.30	17.17	17.04	17.53
t_{s1}/min	2.16	2.36	2.23	2.29	2.32
t_{s2}/min	3.59	3.75	3.59	3.68	3.79
V_c/min^{-1}	7.04	7.38	7.36	7.48	7.27

纯化胶清经过木瓜蛋白酶处理形成的高级胶清中含有大量的游离氨基酸和具有末端活性的小分子多肽,且木瓜蛋白酶在较宽的温度范围(10~85℃)内及酸性、中性、碱性条件(pH 值为 3.0~9.5)下均能分解蛋白质,因此,在混合及凝固过程中木瓜蛋白酶能够水解新鲜胶乳中的蛋白质,产生具有碱性氨基酸末端的小分子多肽,这些小分子多肽链部分能够吸附在橡胶粒子表面。在橡胶硫化过程中,这些末端具有活性的小分子多肽能够促进氧化锌在橡胶中的溶解及分散,提高胶料的硫化速率,并有利于完善橡胶大分子的交联网络结构,提高硫化胶的交联密度。

2.4 物理性能

NR 和不同并用比高级胶清/新鲜胶乳复合橡胶硫化胶的物理性能如表 3 所示。

表 3 NR 和复合橡胶硫化胶的物理性能

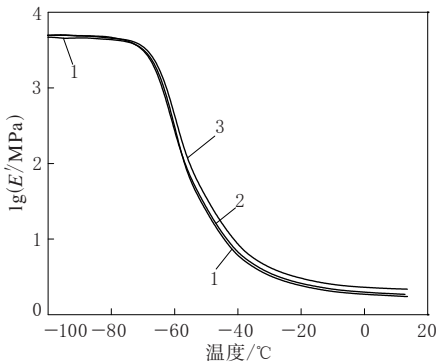
项 目	NR	高级胶清/新鲜胶乳并用比			
		10/90	20/80	30/70	40/60
邵尔 A 型硬度/度	31	32	33	33	34
300%定伸应力/MPa	2.4	2.6	2.5	2.9	3.1
500%定伸应力/MPa	7.4	8.1	7.3	8.2	8.3
拉伸强度/MPa	19.1	20.0	20.5	21.3	21.9
拉断伸长率/%	783	768	799	754	767
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28	30	30	30	32

从表 3 可以看出,随着高级胶清含量的增大,复合橡胶硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度都呈增大的趋势。当高级胶清用量分别为 10,20,30 和 40 份时,复合橡胶硫化胶的拉伸强度比 NR 硫化胶分别提高了 4.72%,7.77%,11.71%和 14.75%,撕裂强度比 NR 硫化胶分别提高了 8.60%,9.65%,7.47%和 14.73%。由此可以得出,纯化胶清经木瓜蛋白酶处理后与新鲜

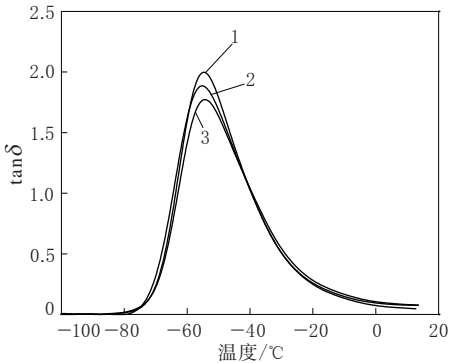
胶乳并用能够提高硫化胶的物理性能。这是因为木瓜蛋白酶能将蛋白质水解成末端含有碱性氨基酸的小分子多肽链段,这些小分子多肽链部分能够吸附在橡胶粒子的表面。在橡胶硫化过程中,这些含有活性末端的小分子多肽可参与硫化反应,提高硫化胶的交联密度,从而提高物理性能。

2.5 动态力学性能

NR 和不同并用比高级胶清/新鲜胶乳复合橡胶硫化胶的动态力学性能如图 2 所示。



(a) 储能模量(E')-温度曲线



(b) 损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线

1—NR;2—高级胶清/新鲜胶乳(并用比 20/80)复合橡胶;
3—高级胶清/新鲜胶乳(并用比 40/60)复合橡胶。

图 2 NR 和复合橡胶硫化胶的动态力学性能

从图 2 可以看出,与物理性能相对应,新鲜胶乳中加入经木瓜蛋白酶处理的高级胶清后,复合橡胶硫化胶的 E' 增大。随着高级胶清含量的增大,复合橡胶硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值略有降低。这是因为经木瓜蛋白酶处理后含高级胶清复合橡胶的交联密度增大,橡胶分子的分子链段运动受到限制,降低了分子间的内摩擦,使复合橡胶硫化胶

的损耗峰降低。

从图2还可以看出,NR、含有20和40份高级胶清复合橡胶硫化胶的玻璃化温度分别为 -54.7 、 -55.9 和 -54.2 $^{\circ}\text{C}$,表明纯化胶清经木瓜蛋白酶处理所得高级胶清的含量对复合橡胶的玻璃化温度没有明显影响。

3 结论

(1)当高级胶清并用量为10~40份时,高级胶清/新鲜胶乳复合橡胶的理化性质能够达到国产5 $^{\#}$ 标准胶的要求。

(2)增大高级胶清含量能促进复合橡胶的硫化,缩短硫化时间,增大交联密度,提高物理性能。

(3)增大高级胶清含量能提高复合橡胶硫化胶的储能模量,但对玻璃化温度没有影响。

参考文献:

- [1] Mariamma George K, Rosamma Alex, Susamma Joseph, et al. Characterization of Enzyme-deproteinized Skim Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(5): 3319-3324.
- [2] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海南:海南出版社, 2007: 369-370.
- [3] 徐天才, 池商林, 何映平, 等. 高级胶清橡胶的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(6): 343-346.
- [4] 陈贵雄, 覃建忠, 陈长明, 等. 改性胶清橡胶及其复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(8): 476-479.

收稿日期: 2014-03-20

Study on Preparation of Compound Rubber by Mixing High-performance Skim with Fresh Natural Rubber Latex

ZHANG Zhe, LIAO Shuang-quan, GUO Ming-wan, LIAO Xiao-xue, WANG Li-zhi

(Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The natural rubber skim latex was filtered and concentrated in hollow fiber column, and reacted with papain to form high-performance skim. The compound rubber was then prepared by co-agglomeration of the blend of high-performance skim and fresh natural rubber latex. The effect of blending ratio of skim and natural rubber latex on the properties of compound rubber was investigated. The results showed that addition of high-performance skim could promote vulcanization of the compound rubber and improve its physical properties. When the addition level of high performance skim was 10~40 phr, the physico-chemical properties of compound rubber met the requirements of SCR 5 $^{\#}$.

Key words: high-performance skim; fresh natural rubber latex; compound rubber; natural rubber; physical property

一种金属橡胶衬垫制造工艺

中图分类号: TQ336.4+3 文献标志码: D

由沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司申请的专利(公开号 CN 102950233A, 公开日期 2013-03-06)“一种金属橡胶衬垫制造工艺”, 提供了一种金属橡胶衬垫制造工艺。采用的工具包括螺钉、固定块、钢丝、精压模、下模和上模, 即通过螺钉将4根钢丝紧固在4个固定块上, 钢丝形成绷紧的矩形结构布置。其制造工艺为: 按零件毛坯尺寸调整固定块的位置, 采用数控缠绕机将

不锈钢金属丝缠绕成螺旋卷, 再进行编织。编织过程为: 将螺旋卷在钢丝上, 将螺旋卷先沿着A向缠绕1层, 再按B向缠绕1层, 轮换方向缠绕, 重复2~3次, 缠绕后, 拆卸下来, 毛坯缠绕完成。最后将毛坯在专用模具中进行压制。该发明的优点是所需设备简单, 制造工艺简单, 保证了金属橡胶衬垫的尺寸和密度, 使衬垫耐用性显著提高, 满足使用要求, 能广泛适用于航空领域, 可以大大提高发动机组件的使用寿命。

(本刊编辑部 赵 敏)