

干燥方式对天然橡胶性能的影响

张 飞¹, 沈家锋², 王益庆^{2,3*}, 张立群^{2,3}

(1. 南通矽利康橡塑材料有限公司, 江苏 南通 226000; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 3. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:探讨直接烘干、絮胶烘干、微波烘干和烟熏烘干4种干燥方式对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明:微波烘干时间远远短于其他3种干燥方式,且几乎不存在夹生胶现象;微波烘干NR纯胶、炭黑和白炭黑填充NR硫化胶物理性能均较优,絮胶烘干NR次之;絮胶烘干炭黑填充NR硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)最小,微波烘干NR白炭黑填充配方硫化胶的 $\tan\delta$ 最小。

关键词:天然橡胶;干燥方式;微波;絮凝;物理性能;动态力学性能

中图分类号: TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)02-0093-05

天然橡胶(NR)是一种产量有限的天然生物橡胶,其性能优异,应用十分广泛,是不可或缺的工业原料。国内标准的NR生产过程一般包括絮凝、干燥、包装成块等工艺步骤,其中絮凝和干燥最为重要。目前国内外NR干燥工艺采用传统的热风介质干燥方式。但由于NR是热的不良导体,传统工艺烘干过程中易出现NR表层先干燥进而形成粘结熔融结构的现象,致使生胶中心部分出现“白心”(夹生)现象,造成生胶质量不稳定、优品率率低等缺陷,影响了NR产品的性能^[1]。

絮凝工艺目前主要分为自然凝固工艺^[2]、酸凝固工艺^[3-5]、无机盐凝固工艺^[6-7]和微生物凝固工艺^[8-10]。通过絮凝工艺得到的NR生胶,基本采用以热空气为介质的干燥方式,产品干燥具有从外向内的特点。

相对于传统热空气介质干燥方式,微波干燥方式具有干燥速度快,产品均匀无夹生、质量稳定,生产能耗低、干燥由内向外等特点^[11-13]。在粮食干燥、化工、药品等行业,微波干燥开始被广泛应用。目前,国内外对NR生胶微波干燥特性的研究尚属起步阶段。本研究探讨干燥方式对NR性能的影响。

作者简介:张飞(1974—),男,江苏南通人,南通矽利康橡塑材料有限公司工程师,学士,主要从事高分子材料加工与改性研究。

*通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,总固形物质量分数为0.6,北京乳胶制品厂提供。

1.2 干燥试样制备

选用直接烘干、絮胶烘干、烟熏烘干和微波烘干4种干燥方式干燥试样。

直接烘干时,取一定量的天然胶乳,直接置于60℃烘箱中干燥。絮胶烘干时,取天然胶乳配制一定干胶浓度,然后向其中加入配制好的一定量的复合絮凝剂,强烈搅拌,采用逆絮凝^[14-15]的方法制备NR,清洗,在60℃鼓风烘箱中干燥24 h,除去水分,得絮胶烘干试样。烟熏烘干试样直接选用市售烟胶片。微波烘干时,取一定量的天然胶乳,直接置于微波炉中微波干燥。

1.3 NR硫化胶试验配方及制备

纯胶配方:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 1,硫黄 2,促进剂CZ 1.2。

炭黑填充配方:NR 100,炭黑 30,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 1,硫黄 2,促进剂CZ 1.2。

白炭黑填充配方:NR 100,白炭黑 50,偶联剂Si69 3,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 1,硫黄 2,促进剂CZ 1.2。

将NR置于 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机(广东湛江橡塑机械厂产品)上进行塑炼,依次加入各种配

合剂,混炼约15 min。试样在XQLB-350×350型平板硫化机(上海橡胶机械制造厂产品)上硫化,硫化条件为143℃× t_{90} 。

1.4 测试分析

1.4.1 硫化特性

采用LH-2型硫化仪(北京环峰化工机械实验厂产品)测定NR混炼胶的硫化特性,测试温度为143℃。

1.4.2 加工性能

采用RPA2000型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)进行混炼胶和硫化胶的应变扫描。测试条件:扫描温度 60℃;扫描频率 1 Hz;应变范围 0.2%~500%(混炼胶),0.2%~75%(硫化胶)。

1.4.3 动态力学性能

采用VA3000型动态热力学分析仪(法国01dB-Metravib公司产品)测试硫化胶的动态力学性能。测试条件:拉伸模式,温度范围 30~110℃,升温速率 3℃·min⁻¹,应变 1%,频率 10 Hz,空气气氛。

1.4.4 物理性能

硫化胶拉伸性能采用XLL-250型万能材料试验机(英国Lloyd仪器公司产品)按照ASTM D 412—2006《硫化橡胶和热塑性弹性体张力试验方法》进行测试;其他物理性能均按相应的ASTM标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 干燥时间

选用浓缩天然胶乳,微波烘干与直接烘干前湿NR生胶含水率为39%,絮胶烘干前NR生胶为絮凝产物。不同干燥方式的干燥时间如表1所示。

表1 不同干燥方式的干燥时间

干燥方式	烘干方法	烘干时间
直接烘干	胶乳直接在60℃烘箱中烘干	≥24 h
絮胶烘干	絮凝产物在60℃烘箱中烘干	≥24 h
微波烘干	胶乳在微波炉中烘干	<15 min
烟熏烘干	烟熏	>4 h

从表1可以看出,4种不同干燥方式的烘干时间不同。微波烘干只需约15 min即可使生胶含水量达到GB/T 8081—2008《天然生胶技术分级橡

胶(TSR)规格导则》质量指标(≤0.8%)要求,而传统烟熏烘干需要4 h以上才能达标,直接烘干和絮胶烘干则需要24 h方能达到国标要求。微波干燥时间远短于其他3种干燥方式。

2.2 门尼粘度

采用直接烘干、絮胶烘干、微波烘干和烟熏烘干NR产品的门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为96.4,102.6,86.8和80.3。可以看出,烟熏烘干产品的门尼粘度低于其他3种产品,微波烘干产品次之,絮胶烘干和直接烘干产品的门尼粘度较大。絮胶烘干产品和直接烘干产品在60℃烘箱中需至少干燥24 h方能达到国标要求,其中直接烘干产品干燥时间最长,需要30 h。NR生胶是热的不良导体,热传导慢,在干燥过程中容易造成生胶表层先干燥、结皮及互相粘结的现象,阻碍了NR生胶内部水分的挥发,干燥缓慢而使得生胶发粘,导致粘度增大。微波烘干过程中,微波透入生胶内部被吸收,发生能量转化,使得生胶整体升温,内部水分形成水蒸气,压力骤升驱动水蒸气向生胶表层排出,生胶的干燥过程由内向外发生^[16-17],迅速干燥避免发粘现象的产生,从而降低生胶的粘度。烟熏烘干产品采用正絮凝工艺制备NR,生胶内部会形成一定空隙,在热空气干燥过程中失去水分形成孔洞,干燥速度快,发粘现象同样存在,但远少于直接烘干产品。

2.3 硫化特性

干燥方式对NR纯胶胶料、炭黑和白炭黑填充NR胶料硫化特性的影响分别如表2~4所示。

从表2可以看出,不同干燥方式所得NR产品的硫化特性不同,采用絮胶烘干和烟熏烘干的NR

表2 NR纯胶胶料硫化特性

项 目	直接烘干	絮胶烘干	微波烘干	烟熏烘干
t_{10}/min	3.95	9.30	3.63	7.47
t_{90}/min	8.07	12.17	7.52	10.97
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.6	14.7	21.6	14.3

表3 炭黑填充NR胶料硫化特性

项 目	直接烘干	絮胶烘干	微波烘干	烟熏烘干
t_{10}/min	2.10	2.85	2.02	2.77
t_{90}/min	6.90	7.75	7.07	7.50
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	27.7	30.7	29.3	26.9

表4 白炭黑填充NR胶料硫化特性

项 目	直接烘干	絮胶烘干	微波烘干	烟熏烘干
t_{10}/min	7.62	12.78	7.85	7.98
t_{90}/min	16.02	23.12	19.80	21.38
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	29.3	28.1	29.8	27.8

胶料焦烧时间长于微波烘干和直接烘干胶料,使用纯胶配方时,絮胶烘干产品加工安全性较好。对比转矩差可以看出,微波烘干NR胶料最大,预测其物理性能也将优于其他3种干燥方式,这是由于微波烘干方式对NR分子链的破坏行为较少,很好地保存了天然乳胶中有利于硫化的非橡胶成分,也保证了NR具有较高的相对分子质量。

从表3可以看出,填充炭黑后,胶料的硫化时间缩短,絮胶烘干和烟熏烘干胶料焦烧时间同样略大于其他2种胶料,可知絮胶烘干产品的加工安全性较好。对比转矩差发现,絮胶烘干和微波烘干胶料转矩差大于其他两种胶料,预测其物理性能较优。这是由于絮胶烘干采用逆絮凝工艺,有利于生产出架构均一的凝块,保证了絮凝过程中NR分子链的增长,从而保证了NR产品的高相对分子质量。絮胶烘干和微波烘干NR品质相当,优于其他两种干燥方式。

从表4可以看出,填充白炭黑后,絮胶烘干胶料的焦烧时间仍较长,可知其加工安全性较好。对比转矩差发现,直接烘干和微波烘干胶料的转矩差大于其他两种胶料,预测其物理性能较优。这是由于白炭黑在NR胶料混炼过程中容易发生自团聚现象,使其在NR中分布不均匀,从而影响NR胶料性能。直接烘干与微波烘干这两种干燥方式均有利于天然胶乳中的微生物及生物酶对胶乳发生作用,在凝固过程中,产生有利于NR硫化等的物质,有利于白炭黑在NR中的分散,从而得到完善的硫化胶网络结构。

2.4 物理性能

干燥方式对NR纯胶硫化胶、炭黑和白炭黑填充NR硫化胶物理性能的影响分别如表5~7所示。

从表5可以看出,微波烘干NR纯胶硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均远大于其他3种干燥方式胶料,这与硫化特性分析结论一致,这是由于微波烘干NR过程中,工艺方式对NR的机械力破坏较小,保证了NR分子链及非NR成分的完整,在拉伸

表5 NR纯胶硫化胶物理性能

项 目	直接烘干	絮胶烘干	微波烘干	烟熏烘干
邵尔A型硬度/度	45	44	45	44
100%定伸应力/MPa	0.8	0.8	0.9	0.8
300%定伸应力/MPa	2.0	1.8	1.9	2.2
拉伸强度/MPa	23.0	23.1	27.8	24.8
拉断伸长率/%	694	700	745	701
拉断永久变形/%	17	18	18	23

表6 炭黑填充NR硫化胶物理性能

项 目	直接烘干	絮胶烘干	微波烘干	烟熏烘干
邵尔A型硬度/度	57	55	60	59
100%定伸应力/MPa	1.7	1.4	1.7	1.7
300%定伸应力/MPa	8.8	8.1	9.1	8.7
拉伸强度/MPa	25.6	29.1	28.9	26.0
拉断伸长率/%	552	588	578	551
拉断永久变形/%	22	32	28	23

表7 白炭黑填充NR硫化胶物理性能

项 目	直接烘干	絮胶烘干	微波烘干	烟熏烘干
邵尔A型硬度/度	66	65	67	68
100%定伸应力/MPa	1.9	1.7	2.1	2.3
300%定伸应力/MPa	7.3	7.5	8.2	7.9
拉伸强度/MPa	26.7	25.0	25.7	24.4
拉断伸长率/%	684	642	623	624
拉断永久变形/%	47	52	41	41

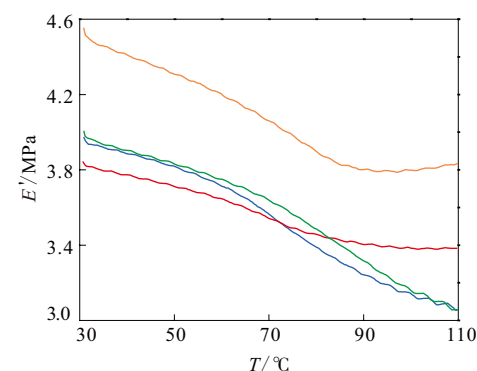
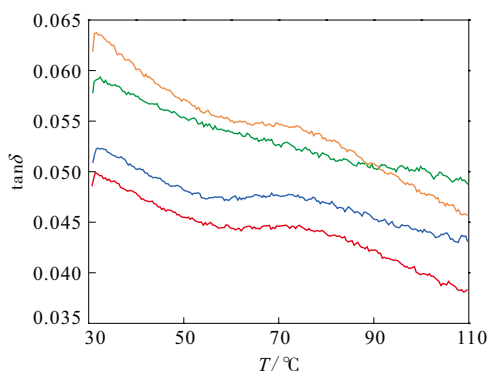
过程中,由于NR的拉伸结晶作用,使得拉伸强度和拉断伸长率得到较大提升。

从表6可以看出,絮胶烘干和微波烘干炭黑填充NR硫化胶的综合物理性能优于其他两种干燥方式硫化胶。这是由于两种工艺能够更好地保证NR的高相对分子质量。

从表7可以看出,直接烘干和微波烘干白炭黑填充NR硫化胶的综合物理性能优于其他两种干燥方式。这是由于凝固过程中微生物及生物酶对胶乳作用,产生的有利于NR硫化的物质促进了白炭黑在NR中的分散,因此得到完善的硫化胶网络结构。但在微波烘干产品中填充白炭黑,硫化胶的拉伸强度反而小于纯胶硫化胶,这是由于填料的加入破坏了NR拉伸结晶过程,从而降低了强度。

2.5 动态力学性能

干燥方式对炭黑填充NR硫化胶动态力学性能的影响如图1所示,图中 E' 为储能模量, T 为温度, $\tan\delta$ 为损耗因子。直接烘干、絮胶烘干、微波烘干

(a) E' - T 曲线(b) $\tan\delta$ - T 曲线

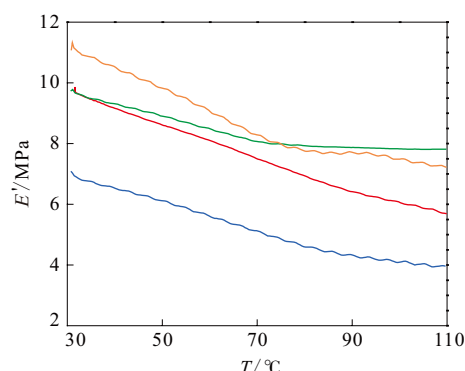
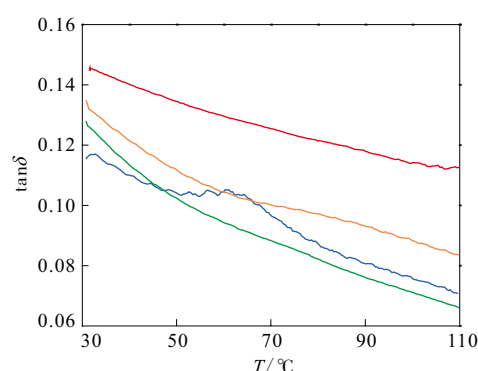
—直接烘干;—絮胶烘干;—微波烘干;—烟熏烘干。

图1 干燥方式对炭黑填充NR硫化胶动态力学性能的影响

和烟熏烘干炭黑填充NR硫化胶60 °C下的 $\tan\delta$ 分别为0.047 44, 0.044 39, 0.053 94和0.055 01。

从图1及相关数据可以看出,采用不同干燥方式的炭黑填充NR硫化胶动态力学性能不同,其中絮胶烘干产品的动态力学性能最优,60 °C下的 $\tan\delta$ 最小,内耗生热最低,其次分别为直接烘干和微波烘干产品,传统烟熏烘干产品 $\tan\delta$ 最大。这是由于逆絮凝的絮凝工艺有利于得到架构较为均一的NR分子,保证了相对分子质量的生长,填充炭黑后对NR结构破坏较小。而微波烘干产品在填充炭黑后,NR的自结晶特性遭到破坏,分子链和填料摩擦生热增大。烟熏烘干产品采用传统的正絮凝工艺,絮凝过程中会产生一些阻碍NR分子链增长的密集凝结点,导致了质量不均一,相应产品生热较高。

干燥方式对白炭黑填充NR硫化胶动态力学性能的影响如图2所示。直接烘干、絮胶烘干、微波

(a) E' - T 曲线(b) $\tan\delta$ - T 曲线

注同图1。

图2 干燥方式对白炭黑填充NR硫化胶动态力学性能的影响

烘干和烟熏烘干白炭黑填充NR硫化胶60 °C下的 $\tan\delta$ 分别为0.104 21, 0.129 62, 0.094 15和0.105 29。

从图2及相关数据可以看出,微波烘干白炭黑填充NR硫化胶的动态力学性能最优,60 °C下的 $\tan\delta$ 最小,内耗生热最低,其次分别是直接烘干和烟熏烘干产品,絮胶烘干产品 $\tan\delta$ 最大。这可能是由于凝固过程中微生物及生物酶对胶乳作用,产生了有利于NR硫化的物质,这些物质有利于活性较大的白炭黑在NR中的分散,从而得到完善的硫化胶网络结构,使得填料和胶料摩擦较小, $\tan\delta$ 较小。

3 结论

(1)采用直接烘干、絮胶烘干、微波烘干、烟熏烘干4种干燥方式制备NR,微波烘干时间远远短于其他3种干燥方式,几乎不存在夹生胶现象。

(2)微波烘干NR纯胶、炭黑和白炭黑填充NR硫化胶物理性能均较优,絮胶烘干NR次之。

(3)絮胶烘干炭黑填充NR硫化胶的 $\tan\delta$ 最小,微波烘干白炭黑填充NR硫化胶的 $\tan\delta$ 最小。

参考文献:

- [1] Bateman L, Sekhar B C. Significance of PRI in Raw and Vulcanized Natural Rubber[J]. Journal of Rubber Research Institute of Malaya, 1966, 19(3): 133-140.
- [2] John C K. Biological Coagulation of Hevea Latex Using Waste Carbohydrate Substrates[J]. Journal of Rubber Research Institute of Malaya, 1966, 19(5): 286-289.
- [3] Heinisch K F, de Neef J C. 用硫酸作凝固剂制备橡胶[J]. 顾之翰, 译. 热带作物科学译报, 1957(1): 81-89.
- [4] 马来西亚橡胶研究院. 1977年浓缩乳胶和生胶加工科研动态[J]. 刘元达, 译. 热带作物译丛, 1980(3): 20-23.
- [5] 黄赛亚. 甲酸凝固乳胶制备标准胶[J]. 热带作物加工, 1982(2): 18-21.
- [6] Newton E B, Stewart W D, Willson E A. 生胶制造: 三叶橡胶乳胶的连续凝固制胶片法[J]. 王长卓, 译. 热带作物科学译报, 1956(2): 1-15.
- [7] 久保田威夫, 稻田芳卫. 各种盐类对乳胶凝固的作用[J]. 孟庆岩, 译. 热带作物科学译报, 1956(4): 106-117.
- [8] John C K, Pillai N M. Improvements to Assisted Biological Coagulation of Hevea Latex[J]. Journal of Rubber Research Institute of Malaya, 1971, 23(2): 138-146.
- [9] 丘谷田, 苏海莲. 天然乳胶微生物凝固的研究[J]. 热带作物科技, 1981(2): 47-49.
- [10] John C K. 以乳胶保存质量及凝固为重点的乳胶微生物学研究[J]. 贺鹰转, 译. 热带作物译丛, 1980(5): 29-32.
- [11] Schiffmann R F. Microwave Processing in the U. S. Food Industry[J]. Food Technology, 1992, 46: 50-56.
- [12] Deiese J. Advances in Microwave Food Processing[J]. Food Technology, 1992, 46: 118-123.
- [13] Rosenberg U, Bog W. Microwave Thawing Drying and Baking in the Food Industry[J]. Food Technology, 1987, 41: 85-91.
- [14] 张安强, 王炼石, 林雅铃, 等. 酸化絮凝包覆法制备硫调节型粉末氯丁橡胶[J]. 弹性体, 2004, 14(5): 6-10.
- [15] Zhang A Q, Wang L S, Lin Y L. Preparation of Sulfur-modified Powdered Polychloroprene Rubber by Inverse Coagulation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(5): 2109-2115.
- [16] 陈振国. 微波技术基础与应用[M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2002: 292-294.
- [17] 王绍林. 微波加热技术的应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 3-5.

收稿日期: 2015-08-11

Effect of Different Drying Methods on Properties of NR

ZHANG Fei¹, SHEN Jiafeng², WANG Yiqing², ZHANG Liqun²

(1. Nantong Silicone Rubber & Plastics Material Co., Ltd, Nantong 226000, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of four kinds of drying methods—smoke drying, microwave drying, direct drying and inverse flocculation drying on the properties of NR was investigated. The results showed that, the time of microwave drying was much shorter than that in other drying ways. There was no cooked rubber block in the NR by microwave drying. The comprehensive properties of NR, NR/carbon black, NR/silica compounds by microwave drying were the best, followed by inverse flocculation drying. The loss factor ($\tan\delta$) of NR/carbon black vulcanizate by inverse flocculation drying was the smallest in four kinds of drying methods, and for silica filled compounds, the $\tan\delta$ of NR/silica vulcanizate by microwave drying was the smallest.

Key words: NR; drying method; microwave; flocculation; physical property; dynamic mechanical property

端羧基液体丁腈橡胶的制备方法

中图分类号: TQ333.99; TQ333.7 文献标志码: D

由青岛旺裕橡胶制品有限公司申请的专利(公开号 CN 104592424A, 公开日期 2014-05-06)“端羧基液体丁腈橡胶的制备方法”, 提供了一种端羧基液体丁腈橡胶的制备方法: (1)将聚

合釜抽真空, 加入乙醇和丙烯腈, 再加入过氧化戊二酸, 升温至80~90℃; (2)再次加入过氧化戊二酸, 反应2~3 h得到胶液; (3)胶液减压脱水脱气后制得端羧基液体丁腈橡胶。采用该方法制备的产品粘度较低, 收率较高, 相对分子质量分布均一。

(本刊编辑部 赵 敏)