

脱蛋白天然橡胶的性能研究

黄红海¹, 桂红星^{1*}, 黄茂芳², 丁 丽¹, 王岳坤¹

(1. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南 儋州 571737; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 研究蛋白质质量分数为0.000 6~0.005 0的脱蛋白天然橡胶(LPNR)的性能及其在轮胎胎肩垫胶中的应用。结果表明:随着蛋白质含量的降低,LPNR生胶的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度下降,硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率提高;采用LPNR的胎肩垫胶的定伸应力、撕裂强度、硬度、压缩生热和损耗因子降低,拉伸强度、拉伸伸长率、耐屈挠性能和弹性明显提高;蛋白质质量分数为0.002 5的LPNR胶料综合性能最优,适用于胎肩垫胶。

关键词: 脱蛋白天然橡胶; 蛋白质; 胎肩垫胶; 耐屈挠性能; 压缩生热

中图分类号: U463.341; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

脱蛋白天然橡胶(LPNR)是氮和灰分质量分数极低的天然橡胶(NR),具有蠕变和应力松弛低、耐疲劳性能和动态性能良好等特点,作为特种橡胶用于某些特殊的工程领域,如密封圈、绝缘垫、建筑抗震垫、高铁橡胶减震垫及海底橡胶制品、绿色轮胎等^[1-2]。

本工作主要研究蛋白质质量分数小于0.005的LPNR的性能,并将其作为主体材料应用于轮胎胎肩垫胶的试制,研究其在胎肩垫胶中应用的可行性。

1 实验

1.1 原材料

新鲜天然胶乳,广东省高州市团结农场产品;不同蛋白质含量的NR,中国热带农业科学院农产品加工研究所研发;其他助剂均为市售工业级产品。

1.2 配方

基本配方:LPNR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂TBBS 0.7。

基金项目: 国家天然橡胶产业技术体系项目(CARS-33-GJ1);海南省重大科技计划项目(ZDKJ2016020-01);中国热带农业科学院基本科研业务费资助项目(1630022017023)

作者简介: 黄红海(1971—),男,广西陆川人,中国热带农业科学院橡胶研究所助理研究员,硕士,主要从事天然橡胶工艺与性能等方面的研究。

*通信联系人(guihongxing@263.net)

胎肩垫胶配方:LPNR 100,炭黑 27,白炭黑 15,偶联剂Si69 3,氧化锌 3.5,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂 1.6。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东省湛江机械厂产品;XLB-D型平板硫化机,湖州宏桥橡胶机械有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;UM-2050型电子拉力机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

选取新鲜天然胶乳,加入一定量的十二烷基硫酸钠,充分搅拌后向其中加入蛋白酶,反应一定时间,然后离心、凝固、挂片、低温干燥,制得LPNR生胶。

胶料在XK-160型开炼机上进行塑炼和混炼,按常规配合工艺加入所需配合剂;在XLB-D型平板硫化机上硫化试样,硫化条件为 $140\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准进行测试。其中,硫化特性测试温度为 $143\text{ }^{\circ}\text{C}$;热空气老化性能测试条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$;臭氧老化性能测试条件为 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \times 6\text{ h}$ 下进行动态老化,拉伸频率 50 Hz ,拉伸伸长率 20% ,臭氧体积分数 $(50 \pm 5) \times 10^{-8}$,气体流速 $12\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$;压缩疲劳性能测试条件为冲程 4.45 mm ,负荷 1.0 MPa ,温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 LPNR性能

2.1.1 理化性能

LPNR生胶的理化性能如表1所示,SCR WF为全乳胶(蛋白质质量分数为0.021 8,下同)。

表1 LPNR生胶的理化性能

项 目	SCR WF	LPNR蛋白质质量分数		
		0.005 0	0.002 5	0.000 6
塑性初值	37.6	52.1	43.2	38.3
塑性保持率/%	78.7	61.4	57.5	42.6
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	69	94	86	75

从表1可以看出,不同蛋白质含量的LPNR的塑性初值和门尼粘度均高于全乳胶,塑性保持率低于全乳胶,这可能是由于胶片在悬挂过程中产生的凝胶导致LPNR的塑性初值和门尼粘度升高,塑性保持率下降。

从表1还可以看出,随着蛋白质含量的降低,LPNR的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度均降低。胡朝伟等^[3]的研究表明,蛋白质含量降低,LPNR的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度指标相差不大,这可能是因为在其中研究中LPNR蛋白质质量分数为0.005~0.025,非胶组分中的防老剂流失不大,所以对NR的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度影响不大。当蛋白质质量分数低于0.005时,非胶组分中的防老剂进一步流失,NR的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度明显降低。

2.1.2 硫化特性

LPNR胶料的硫化特性如表2所示。

表2 LPNR胶料的硫化特性

项 目	SCR WF	LPNR蛋白质质量分数		
		0.005	0.002 5	0.000 6
$F_L/(dN \cdot m)$	0.77	0.68	0.72	0.65
$F_{max}/(dN \cdot m)$	7.73	7.00	6.62	6.14
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	6.96	6.32	5.90	5.49
t_{s2}/min	6.44	8.18	11.67	15.06
t_{90}/min	14.17	15.47	20.49	24.02

从表2可以看出:随着蛋白质含量的降低,LPNR胶料的 F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 降低, F_L 先增大后减小; t_{s2} 和 t_{90} 均延长,则是由于酶水解橡胶中的蛋白质,使蛋白质等具有促进橡胶硫化作用的非胶组分减少导致。

2.1.3 物理性能

LPNR硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 LPNR硫化胶的物理性能

项 目	SCR WF	LPNR蛋白质质量分数		
		0.005 0	0.002 5	0.000 6
300%定伸应力/MPa	3.37	2.30	2.11	2.08
拉伸强度/MPa	27.88	26.07	26.87	28.98
拉断伸长率/%	623	673	692	718
热空气老化后				
300%定伸应力/MPa	2.55	2.60	2.39	2.32
拉伸强度/MPa	20.88	18.76	17.94	17.33
拉断伸长率/%	571	587	591	597
拉伸强度保持率/%	75	72	67	60
拉断伸长率保持率/%	92	87	85	83
臭氧老化后				
300%定伸应力/MPa	3.33	2.12	2.02	1.97
拉伸强度/MPa	21.24	21.65	20.47	20.30
拉断伸长率/%	574	639	642	643
拉伸强度保持率/%	76	83	76	70
拉断伸长率保持率/%	92	95	93	90

从表3可以看出:与全乳胶相比,随着蛋白质含量的降低,LPNR硫化胶的定伸应力降低;LPNR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率则随着蛋白质含量的降低而提高,拉伸强度从26.07 MPa提高到28.98 MPa,拉断伸长率从673%提高到718%。张伟^[4]研究发现:蛋白质质量分数为0.027 19~0.003 94时,拉伸强度随着蛋白质含量的降低从23.6 MPa下降至16.4 MPa,拉断伸长率则基本不变,该研究与本研究在结果上存在差别,这可能是由于本研究采用了悬挂、低温干燥等工艺,而且蛋白质等非胶物质分解产生的氨基酸、胆碱、胆胺和高级脂肪酸等对橡胶的硫化交联起促进作用,增大了橡胶的交联密度^[5-6]。

热空气老化结果表明,随着蛋白质含量的降低,LPNR硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均降低。蛋白质是NR的天然防老剂,可以延缓NR在生产和使用过程中的老化降解。蛋白质含量降低,导致LPNR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率下降;同老化前结果一样,工艺上采取悬挂、低温干燥,促进了橡胶分子交联,降低了干燥对NR分子链的破坏,LPNR硫化胶的物理性能除定伸应力外,其他与全乳胶硫化胶基本接近,保持了NR的高拉伸强度和高拉断伸长率。

臭氧老化结果与热空气老化结果相反,蛋白

质质量分数为0.000 6时,LPNR硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率略低于全乳胶硫化胶;蛋白质质量分数为0.002 5~0.005 0时,LPNR硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率高于全乳胶硫化胶,说明LPNR的抗臭氧能力优于全乳胶好。

综上所述,生产时做好工艺控制,LPNR胶料的物理性能也可以达到或接近全乳胶,又具有低生热、低蠕变和良好的耐疲劳性能。

2.2 LPNR在胎肩垫胶中的应用

轮胎是车辆的主要部件,在行驶过程中会受到周期压缩应力、外来冲击以及摩擦撕裂等各种作用,胎肩部分因在车辆行驶过程中与路面有摩擦,要求弹性高、生热低、拉伸强度大、耐老化性能和耐疲劳性能好,一般选用NR,并配以35~40份炭黑,以满足其性能要求。

2.2.1 硫化特性和物理性能

采用LPNR的胎肩垫胶的硫化特性和物理性能如表4所示。

表4 胎肩垫胶的硫化特性和物理性能

项 目	对照样 ¹⁾	LPNR蛋白质质量分数		
		0.005 0	0.002 5	0.000 6
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	61	61	58	61
硫化仪数据				
t_{25}/min	5.52	5.22	5.32	5.63
t_{90}/min	9.65	8.49	8.48	9.46
邵尔A型硬度(25 °C)/度	61	57	56	57
300%定伸应力/MPa	12.3	12.0	11.6	11.4
拉伸强度/MPa	28.3	31.2	30.5	29.6
拉断伸长率/%	525	573	577	550
拉断永久变形/%	23	24	24	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	104	66	98	83

注:1)采用进口20#标准胶,蛋白质质量分数为0.036 7。

从表4可以看出,采用LPNR的胎肩垫胶的硬度、定伸应力和撕裂强度与对照样相比有一定程度的下降,拉断永久变形略增,拉伸强度和拉断伸长率有较明显的改善。同时,采用LPNR的胎肩垫胶的门尼粘度、焦烧时间和正硫化时间等加工性能和硫化特性与对照样相比变化不大,可在工厂既有配方下替换使用,无需重新调整。

2.2.2 动态性能

采用LPNR的胎肩垫胶的动态性能见表5。

表5 胎肩垫胶的动态性能

项 目	对照样 ¹⁾	LPNR蛋白质质量分数		
		0.005 0	0.002 5	0.000 6
球性回弹值/%	56	62	62	62
压缩疲劳温升/°C	16.2	12.9	12.8	13.8
屈挠龟裂次数×10 ⁻⁴	9.5	8.0	12.5	12.0
损耗因子(tanδ)	0.086	0.065	0.060	0.070

注:同表4。

从表5可以看出,与对照样相比,LPNR胎肩垫胶的tanδ、屈挠性能、压缩生热性能与弹性均有较明显的改善,完全满足胎肩垫胶弹性高、生热低、拉伸强度大、抗疲劳性好的要求。这是因为LPNR在去除蛋白质的过程中,非胶组分在酶的作用下分解产生氨基酸、胆碱、胆胺和高级脂肪酸,其中高级脂肪酸含有硬脂酸,能在胶料内部起润滑作用,减少炭黑与橡胶间的相互作用和橡胶链段间的作用力,链段易于转动,恢复作用加快,使得胶料回弹值增大,屈挠次数增多;同时炭黑网络结构在周期应力作用下断裂,滞后损失较小,温升幅度小。

综合表4和5可以看出,蛋白质质量分数为0.002 5时,LPNR胎肩垫胶的综合性能最好。

3 结论

(1)随着蛋白质含量的降低,LPNR生胶的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度下降,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率提高。

(2)采用LPNR的胎肩垫胶的定伸应力、撕裂强度、硬度、压缩生热和tanδ降低,拉伸强度、拉断伸长率、耐屈挠性能和弹性明显提高。采用蛋白质质量分数为0.002 5的LPNR的胎肩垫胶综合性能最优,符合胎肩垫胶性能要求。

参考文献:

- [1] 曾英,王东,季本仁. 脱蛋白橡胶的性能与应用[J]. 橡胶工业, 1999,46(1):26-28.
- [2] 化工部赴马来西亚橡胶科技考察组. 马来西亚的橡胶工业[J]. 橡胶工业,1996,43(6):364-369.
- [3] 胡朝伟,赵艳芳,张建新,等. 低蛋白天然橡胶的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2012,50(8):490-493.
- [4] 张伟. 天然橡胶低蛋白化及性能研究[D]. 天津:天津大学,2012.
- [5] Bristow G M. Composition and Cure Behavior of Skim Block Natural Rubber[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1990,5(2):114-134.
- [6] Othman A B, Murray G A M, Birley A W. Stress Relaxation

Behavior of Natural Rubber Vulcanizates Containing Non-Rubber
Constituents[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1996, 11 (3): 183-199.

收稿日期:2017-08-10

Study on Performance of Deproteinized Natural Rubber

HUANG Honghai¹, GUI Hongxing¹, HUANG Maofang², DING Li¹, WANG YueKun¹

(1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou 571737, China; 2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The properties of deproteinized natural rubber (LPNR) which protein mass fraction was between 0.000 6 and 0.005 0 as well as its application in tire shoulder pads were studied. The results showed that with the protein content decreased, the initial plasticity, plasticity retention index and Mooney viscosity of LPNR raw rubber were decreased, the tensile strength and elongation at break were increased. The modulus, tear strength, hardness, compression heat build-up and $\tan\delta$ of shoulder pads with LPNR were decreased, but tensile strength, tensile elongation, flex resistance and elastic resilience were all obviously improved. The comprehensive properties of LPNR in which protein mass fraction was 0.002 5 was the best and suitable for using in shoulder pads.

Key words: deproteinized natural rubber; protein; shoulder pads; flex resistance; compression heat build-up