

原材料·配方

5个橡胶树品系天然橡胶性能的研究

岩利,张桂梅,姜士宽,徐荣,付稼榕,邹建云*

(云南省热带作物科学研究所,云南 景洪 666100)

摘要:研究5个橡胶树品系天然胶乳的季节性干胶含量和天然橡胶(NR)的理化性质、贮存性能、硫化特性、物理性能。结果表明:各橡胶树品系胶乳的干胶含量随季节变化明显,其中GT1胶乳的平均干胶含量最大,且胶乳的干胶含量随季节波动最小;云研77-4和云研77-2 NR的贮存性能较好;GT1 NR的 t_{90} 最短,RRIM600和云研77-4 NR的 t_{90} 较长;GT1和PRI107 NR的物理性能较好。

关键词:橡胶树品系;天然橡胶;天然胶乳;干胶含量;理化性质;贮存性能;硫化特性;物理性能

中图分类号:TQ330.32;TQ332.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)04-0276-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.04.0276



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)作为橡胶工业重要原料,被广泛应用于工业生产中,我国是橡胶树种植大国,同时也是NR进口和消费大国。随着橡胶工业的发展,对NR质量的要求也越来越高,NR质量的好坏与天然胶乳的化学成分有直接关系。天然胶乳的化学成分极其复杂^[1],其影响因素很多,如季节、气候和橡胶树品系、树龄、割胶强度等^[2-4],其中,橡胶树品系与天然胶乳的化学成分有着密切联系^[5]。

近年来国内外也对不同橡胶树品系NR的性能展开了研究,黎燕飞等^[6]以热研-873、热研73397和湛江-93114为研究对象,讨论各橡胶树品系鲜胶乳和浓胶乳的性能特征,结果表明:热研73397胶乳的总固形物含量和干胶含量在割胶初期最高,割胶后期最低;热研-873胶乳的机械稳定度最高;湛江-93114胶膜的物理性能最好。吕明哲等^[7]对7个不同橡胶树品系NR生胶的加工性能进行分析,结果表明:云研77-2和热垦7-33-97 NR的加工性能较好;云研77-2和云研77-4 NR的塑性保持率(PRI)较小,耐老化性能差;湛试93-114 NR

的PRI最大,耐老化性能最优。本研究针对云南省现普遍种植的云研77-2、云研77-4、PRI107、GT1和RRIM600五个橡胶树品系天然胶乳及其NR的性能进行分析,为云南省选育高产和优质的橡胶树品系提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

以云南省西双版纳傣族自治州景洪地区现普遍种植的云研77-2、云研77-4、PRI107、GT1和RRIM600五个橡胶树品系的天然胶乳及其NR为研究对象。

1.2 性能测试

1.2.1 干胶质量分数

以橡胶树品系划分,4—11月每月分别取天然胶乳样一次,利用微波胶乳测试仪测定胶乳的干胶质量分数。

1.2.2 理化性质

门尼粘度(M_v)采用优肯科技股份有限公司的

基金项目:省所热带作物科技创新专项资金项目(RZ2020-11);云南省科技计划项目青年项目(2017FD229)

作者简介:岩利(1988—),男,云南景洪人,云南省热带作物科学研究所助理研究员,硕士,主要从事热带农业作物加工的研究。

***通信联系人:**zoujianyunbn@sina.com

引用本文:岩利,张桂梅,姜士宽,等.5个橡胶树品系天然橡胶性能的研究[J].橡胶工业,2021,68(4):276-279.

Citation:YAN Li,ZHANG Guimei,JIANG Shikuan,et al.Properties of NR from five rubber tree strains[J].China Rubber Industry,2021,68(4):276-279.

UM-2050型门尼粘度仪按照GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》进行测试。

塑性初值(P_0)和PRI采用英国华莱士公司的P14型华莱士快速塑性计分别按照GB/T 3510—2006《未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法》和GB/T 3517—2014《天然生胶 塑性保持率(PRI)的测定》进行测定。

1.2.3 贮存性能

加速贮存硬化试验按照GB/T 18013—2008《天然生胶 加速贮存硬化值的测定》进行,试样放入内置五氧化二磷的干燥器中,置于60 ℃的干燥箱中加速贮存24 h后进行塑性值测定,加速贮存48 h后进行门尼粘度值测定。

1.2.4 硫化特性

硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,试验温度为160 ℃。

1.2.5 物理性能

物理性能按照GB/T 2941—2006《橡胶 物理试验方法 试样制备和调节通用程序》和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。

2 结果与讨论

2.1 干胶质量分数

在对天然胶乳的干胶质量分数影响因素的研究中,重点分析了影响天然胶乳中橡胶和非胶组分含量的主要因素:橡胶树无性系特性、树龄、树割线长度、割胶频率和化学刺激、环境因素、割胶时间。莫业勇等^[8]的研究表明,由于橡胶树割胶创伤、气温、湿度和橡胶树生长物候条件因素的影响,无性系PR107胶乳的各生理参数呈现出明显的季节性变化。

本研究4—11月各橡胶树品系天然胶乳的干胶质量分数如表1所示。

从表1可以看出:4月开割初期各橡胶树品系胶乳的干胶质量分数较大,在气温最低的11月胶乳的干胶质量分数较小;随着月份推后,云研77-2、云研77-4和PR107三个橡胶树品系胶乳的干

表1 4—11月各橡胶树品系天然胶乳的干胶质量分数
Tab.1 Dry rubber mass fractions of natural rubber latex of different rubber tree strains from April to November

月份	橡胶树品系				
	云研77-2	云研77-4	PR107	GT1	RRIM600
4月	0.451 8	0.389 8	0.390 1	0.359 3	0.392 7
5月	0.429 9	0.349 0	0.391 9	0.404 5	0.337 5
6月	0.382 9	0.355 7	0.355 7	0.326 4	0.316 5
7月	0.404 2	0.315 1	0.363 1	0.368 5	0.326 9
8月	0.354 2	0.285 3	0.319 0	0.328 9	0.359 6
9月	0.344 4	0.332 4	0.293 3	0.338 4	0.284 7
10月	0.179 8	0.273 6	0.258 9	0.319 8	0.316 5
11月	0.175 7	0.272 1	0.232 6	0.320 5	0.296 9
平均	0.300 4	0.321 6	0.325 6	0.345 8	0.328 9

胶质量分数呈现震荡下降趋势,云研77-2和PR107以及云研77-4胶乳的干胶质量分数分别在7和9月时有所回升,次月或随着气温的降低胶乳的干胶质量分数呈下降趋势;GT1胶乳的干胶质量分数在5月时最大,达到0.404 5,且其随季节变化波动最小;RRIM600胶乳的干胶质量分数在9月时最小,且其无明显变化规律。5个橡胶树品系胶乳中GT1胶乳的年均干胶质量分数最大,胶乳的年均干胶质量分数由大到小依次为GT1、RRIM600、PR107、云研77-4、云研77-2。

2.2 理化性质

各橡胶树品系NR的理化性质如表2所示。

表2 各橡胶树品系NR的理化性质
Tab.2 Physicochemical characters of NR of different rubber tree strains

项 目	橡胶树品系				
	云研77-2	云研77-4	PR107	GT1	RRIM600
内含物质量分数×10 ²					
杂质	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
挥发物	0.38	0.36	0.4	0.43	0.5
灰分	0.16	0.12	0.17	0.14	0.18
氮	0.39	0.33	0.38	0.38	0.39
P_0	49.0	48.5	42.0	40.0	45.0
PRI	91	77	83	86	86
M_v [ML (1+4) 100 ℃]	80	84	75	75	75

从表2可以看出:5个橡胶树品系NR的各项理化性质均达到了GB/T 8081—2018《天然生胶 技术分级橡胶(TSR)规格导则》规定的质量要求,其中5个橡胶树品系NR的杂质质量分数相同,均为0.000 1,氮、挥发分和灰分质量分数差异不大;云研77-2 NR的 P_0 和PRI最大,分别为49.0和91;

GT1 NR的 P_0 最小,为40.0;云研77-4 NR的PRI最小、门尼粘度最大,分别为77和84;PR107,GT1和RRIM600 NR的门尼粘度较小,均为75。

2.3 贮存性能

各橡胶树品系NR的贮存性能如表3所示。

表3 各橡胶树品系NR的贮存性能
Tab. 3 Storage performances of NR of different rubber tree strains

项 目	橡胶树品系				
	云研77-2	云研77-4	PR107	GT1	RRIM600
加速贮存后 P_0	64.0	56.5	67.0	59.5	76.5
ΔP_0	+15.0	+8.0	+25.0	+19.5	+31.5
加速贮存后PRI	77	73	66	68	61
ΔPRI	-14	-4	-17	-18	-25
加速贮存后 M_v	101	104	110	101	118
ΔM_v	+21	+20	+35	+26	+43

从表3可以得出:通过加速贮存试验后5个橡胶树品系NR的 P_0 和门尼粘度均增大,其中云研77-4 NR的 ΔP_0 和 ΔM_v 最小,分别为8.0和20,云研77-2 NR次之,分别为15.0和21;5个橡胶树品系NR的PRI均减小,其中云研77-4 NR的 ΔPRI 绝对值最小,为4,云研77-2 NR次之,为14。加速贮存后NR的 P_0 和门尼粘度增大以及PRI减小是由于橡胶分子链上存在醛基,在贮存过程中橡胶分子发生交联形成网状结构,最终导致其逐渐硬化^[9-10];也有人认为NR的贮存硬化是由大分子链上的功能基团(羟基、内酯及环氧基)与蛋白质发生交联反应所引起^[11],贮存硬化会使NR的加工性能降低,增加后续加工能耗。

2.4 硫化特性

各橡胶树品系NR的硫化时间(160℃)如表4所示。

从表4可以看出,5个橡胶树品系NR的 t_{10} 由

表4 各橡胶树品系NR的硫化时间
Tab. 4 Vulcanization time of NR of different rubber tree strains

项 目	橡胶树品系				
	云研77-2	云研77-4	PR107	GT1	RRIM600
t_{10}	171	167	80	60	256
t_{90}	1 962	2 206	1 188	1 136	2 397

注:胶料配方为天然橡胶 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂MBT 0.5。

长到短依次为RRIM600、云研77-2、云研77-4、PR107和GT1, t_{90} 由长到短依次为RRIM600、云研77-4、云研77-2、PR107和GT1,说明5个橡胶树品系NR中GT1和PR107 NR的硫化时间较短,硫化效率较高。

2.5 物理性能

各橡胶树品系NR的物理性能(160℃×30 min)如表5所示。

表5 各橡胶树品系NR的物理性能
Tab. 5 Physical properties of NR of different rubber tree strains

项 目	橡胶树品系				
	云研77-2	云研77-4	PR107	GT1	RRIM600
300%定伸应力/MPa	1.2	1.1	1.6	1.7	1.0
500%定伸应力/MPa	2.4	2.1	3.4	3.6	2.0
拉伸强度/MPa	15.7	16.2	22.4	24.8	13.6
拉断伸长率/%	833	871	812	820	857

注:同表4。

从表5可以看出:GT1和PR107 NR的定伸应力和拉伸强度较大,拉断伸长率相对较小;5个橡胶树品系NR的物理性能从高到低依次为GT1、PR107、云研77-2、云研77-4和RRIM600。NR的物理性能与自身相对分子质量有关,由于树种间差异,5个橡胶树品系NR的物理性能存在差异。

3 结论

(1)4—11月,5个橡胶树品系天然胶乳的干胶质量分数出现季节性变化,4月开割初期胶乳的干胶质量分数较大,11月胶乳的干胶质量分数较小,橡胶树生长物候条件是造成胶乳的干胶质量分数季节性变化的主要原因;5个橡胶树品系胶乳中GT1胶乳的年均干胶质量分数最大,为0.345 8,且其胶乳的质量分数随季节变化最小。

(2)5个橡胶树品系NR的理化性质满足GB/T 8081—2008规定的质量要求,其中GT1和PR107 NR的硫化特性和物理性能较好,云研77-4和云研77-2的贮存性能较好,利于保存和运输。

参考文献:

[1] 汪传生,谢苗,王志飞.天然胶乳絮凝方法对天然橡胶性能的影响

- 响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(12): 932-935.
- WANG C S, XIE M, WANG Z F. Effect of natural latex flocculation methods on properties of NR[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(12): 932-935.
- [2] 高新生, 李维国, 黄华孙, 等. 4个胶木兼优品系生长量、初期产量与排胶生理特性[J]. 热带农业科学, 2007, 27(3): 1-4.
- GAO X S, LI W G, HUANG H S, et al. Growth and yield of four latex/timber clones at early production phase and their physiological characteristics[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2007, 27(3): 1-4.
- [3] 谭德冠, 姚庆收, 张伟算, 等. 10个橡胶树新品系幼龄试割期间生理参数的分析与比较[J]. 热带农业科学, 2004, 24(1): 1-6.
- TAN D G, YAO Q S, ZHANG W S, et al. Comparison and evaluation of latex physiology of ten new rubber clones during the test tapping period[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2004, 24(1): 1-6.
- [4] 曹建华, 蒋菊生, 杨怀, 等. 不同割制对橡胶树胶乳矿质养分流失的影响[J]. 生态学报, 2008, 28(6): 2563-2570.
- CAO J H, JIANG J S, YANG H, et al. Loss of mineral elements due to latex export under five tapping systems[J]. Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(6): 2563-2570.
- [5] 廖小雪, 吴翠, 廖双泉, 等. 不同品系天然橡胶胶乳的性能研究[J]. 广东化工, 2011(38): 45-46.
- LIAO X X, WU C, LIAO S Q, et al. Research on properties of natural rubber of different strains[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011(38): 45-46.
- [6] 黎燕飞, 潘俊任, 蒋一帆. 三种不同品系天然橡胶胶乳的性能研究[J]. 热带农业科学, 2018, 38(7): 90-94.
- LI Y F, PAN J R, JIANG Y F. Performance of natural rubber latex from three different clones of rubber trees[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2018, 38(7): 90-94.
- [7] 吕明哲, 黄茂芳, 方蕾, 等. 不同新品系天然生胶加工性能分析[J]. 广东农业科学, 2013, 15: 113-116.
- LYU M Z, HUANG M F, FANG L, et al. Study on processability of raw natural rubbers from different new clones[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2013, 15: 113-116.
- [8] 莫业勇, 杨少琼, 黎瑜. 橡胶无性系PR107乳胶生理参数的季节性变化[J]. 热带作物学报, 1999, 20(3): 12-15.
- MO Y Y, YANG S Q, LI Y. Seasonal variation of latex physiological parameters in hevea clone PR107[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 1999, 20(3): 12-15.
- [9] 黄红海, 张北龙, 邓维用, 等. 几种天然橡胶恒粘剂恒粘特性的研究[J]. 热带农业科学, 2010, 30(3): 1-5.
- HUANG H H, ZHANG B L, DENG W Y, et al. Constant viscosity characteristics of different NR constant viscosity stabilizers[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2010, 30(3): 1-5.
- [10] 张会丰, 蒋冰清, 赵富春, 等. 天然橡胶贮存过程中分子交联网络分析[J]. 热带作物学报, 2017, 38(5): 939-944.
- ZHANG H F, JIANG B Q, ZHAO F C, et al. The analysis of intermolecular crosslinking network structure of natural rubber during prolonged storage[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2017, 38(5): 939-944.
- [11] BURFIELD D R, GAN S N. Nonoxidative crosslinking reactions in natural rubber. i. determination of crosslinking groups[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1975, 13(12): 2725-2734.

收稿日期: 2020-10-21

Properties of NR from Five Rubber Tree Strains

YAN Li, ZHANG Guimei, JIANG Shikuan, XU Rong, FU Jiarong, ZOU Jianyun

(Yunnan Institute of Tropical Crops, Jinghong 666100, China)

Abstract: The seasonal dry rubber content of natural rubber latex of five rubber tree strains and the physicochemical characters, storage performances, vulcanization characteristics and physical properties of natural rubber (NR) were studied. The results showed that, the dry rubber content of natural rubber latex of five rubber tree strains changed significantly with seasons, among which the average dry rubber content of GT1 latex was the largest, and the dry rubber content fluctuated the least with seasons. The storage performances of Yunyan 77-4 and Yunyan 77-2 NR were good, the t_{90} of GT1 NR was the shortest, the t_{90} of RRIM600 and Yunyan 77-4 NR was longer, and the physical properties of GT1 and PRI107 NR were better.

Key words: rubber tree strain; NR; natural rubber latex; dry rubber content; physicochemical character; storage performance; vulcanization characteristics; physical property