

工艺·设备

湿凝固胶片悬挂时间对天然橡胶性能的影响

曾宗强¹, 李金凤², 宋亚忠³, 桂红星^{3*}

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所 农业部热带作物产品加工重点开放实验室, 广东 湛江 524001; 2. 广州迈普再生医学科技股份有限公司, 广东 广州 510663; 3. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南 海口 571101)

摘要: 研究乙酸凝固和自然凝固所得湿凝固胶片悬挂时间对天然橡胶性能的影响。结果表明: 随着湿凝固胶片悬挂时间的延长, 湿凝固胶片的热风干燥所需时间缩短, 生胶的氮含量减小, 凝胶含量、交联密度和门尼粘度增大; 混炼胶的正硫化时间(t_{90})先缩短后稳定; 自然凝固硫化胶的拉伸强度变化不大, 拉伸伸长率先提高后下降, 湿凝固胶片悬挂时间超过12 d后乙酸凝固硫化胶的拉伸强度下降, 拉伸伸长率变化不大。与乙酸凝固的湿凝固胶片相比, 自然凝固的湿凝固胶片的热风干燥时间略长, 生胶的氮含量较小, 凝胶含量、交联密度和门尼粘度较大, 硫化胶的拉伸强度较高。

关键词: 天然橡胶; 湿凝固胶片; 悬挂时间; 乙酸凝固; 自然凝固; 氮含量; 凝胶含量; 门尼粘度

中图分类号: TQ332; TQ330.52

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)09-0689-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.09.0689



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

巴西橡胶树采集的鲜胶乳要经过氨水保存、杂质去除、凝固、熟化、脱水、压片、造粒、干燥等步骤才能生产出天然橡胶(NR), 每个生产环节都可能影响NR的品质^[1]。鲜胶乳常使用酸凝固、自然凝固和微生物凝固, 不同凝固方法得到的产品质量不同。凝块熟化时间对后续工艺和产品质量也有影响, 熟化时间过短, 凝块过软, 难以压片, 胶片在干燥过程中容易断裂; 熟化时间过长, 凝块过硬, 压片过厚, 影响胶片悬挂和干燥。

M. SALOMEZ等^[2]研究了在熟化过程中凝胶的微生物群落特征及动态变化, 并分析其与NR干燥性能的相关性。J. INTAPUN等^[3]采用5种胶乳处理方法评价了凝胶熟化初期的微生物情况, 考察不同熟化时间和微生物数量对NR结构和物理性能的影响。J. INTAPUN等^[4]还研究NR杯凝胶熟化条件及其对NR性能的影响, 发现杯凝胶熟化时间和堆积深度对NR塑性初值(P_0)、塑性保持率(PRI)、凝胶含量和重均相对分子质量均

有影响。Y. Z. WANG等^[5]研究了甲酸和微生物凝固胶乳, 考察熟化时间对NR有效贮存时间的影响, 并通过加热加速储存老化和Doyle-Ozawa氧化反应动力学方程以及热老化寿命方程等评估凝胶的有效贮存时间, 结果表明两种方式制得的凝胶的有效储存期均随凝块熟化时间的延长而延长。张芸华等^[6]研究了贮存期和熟化时间对标准天然橡胶(SCR) P_0 和PRI的影响。钟杰平等^[7-8]研究了自然微生物凝固熟化对SCR硫化特性的影响, 结果表明自然微生物凝固熟化对SCR的硫化特性影响显著。

到目前为止, 国内外研究人员多集中于压片前凝块熟化对NR性能的影响研究, 对压片后湿凝固胶片停置或悬挂条件对NR性能的影响研究鲜见报道。

本工作通过乙酸凝固和自然凝固新鲜胶乳, 研究两种凝固方式的湿凝固胶片悬挂时间对NR性能的影响。

基金项目: 中国热带农业科学院院本级中央科研院所基本业务费项目(1630022020022)

作者简介: 曾宗强(1982—), 男, 海南乐东人, 中国热带农业科学院农产品加工研究所副研究员, 硕士, 主要从事天然橡胶加工基础与应用研究。

***通信联系人** (guihongxing@263.net)

引用本文: 曾宗强, 李金凤, 宋亚忠, 等. 湿凝固胶片悬挂时间对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(9): 689-693.

Citation: ZENG Zongqiang, LI Jinfeng, SONG Yazhong, et al. Effect of suspension time of wet solidified film on performance of NR[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(9): 689-693.

1 实验

1.1 原材料

新鲜胶乳,质量分数为0.35,无氨保存,广东省曙光农场产品;氧化锌、硬脂酸、硫黄和促进剂MBT以及乙酸和其他化学试剂(化学纯或分析纯),市售品。

1.2 样品制备

1.2.1 湿凝固胶片和生胶

取同一批新鲜胶乳,分别对其进行自然凝固和乙酸凝固熟化,将熟化后的湿凝胶块进行压片,然后将湿凝固胶片悬挂放置6,12,18,24和30 d,再将湿凝固胶片进行干燥,得到两种类型的不同悬挂时间的生胶(片)样品。

1.2.2 硫化胶

胶料配方如下:NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂MBT 0.5。胶料混炼按照GB/T 15340—2008进行,然后按照MDR-2000型硫化仪(美国阿尔法科技有限公司产品)测得的正硫化时间(t_{90}) 在XLB-D型平板硫化机(湖州宏侨橡胶机械有限公司产品)上进行硫化,硫化温度为145℃。

1.3 测试分析

(1)氮质量分数。按照GB/T 15340—2008制备试样,采用凯氏定氮仪进行氮质量分数测定。

(2)凝胶质量分数。在避光下,将约0.1 g剪碎的生胶用甲苯充分溶解,溶液过45 μm 筛网,不溶物干燥后称量,计算其凝胶质量分数。

(3)交联密度。采用XLDS-15型核磁共振交联密度仪(德国IIC公司产品)进行交联密度测定,测试磁体强度为0.53 T,共振频率为22.612 MHz,测试温度为31.99~32.00℃。

(4)拉伸性能。采用UT-2080型万能材料拉伸试验机(中国台湾优肯科技股份有限公司产品),按照GB/T 528—2009测试拉伸性能,拉伸速率为500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 干燥时间

表1示出了不同悬挂时间湿凝固胶片经热风(100℃)彻底干燥所需要的时间。从表1可知,随着湿凝固胶片悬挂时间的延长,两种凝固方法所得的湿凝固胶片的热风干燥所需时间缩短。这主

表1 不同悬挂时间湿凝固胶片的热风干燥所需时间

Tab.1 Hot air drying time of wet solidified films with different suspension time

悬挂时间/d	热风干燥时间/h	
	自然凝固	乙酸凝固
0	6.0	5.4
6	5.2	4.5
12	4.3	4.0
18	3.4	3.2
24	2.5	2.3
30	2.2	2.0

要是因为悬挂过程中,湿凝固胶片因空气的流动而失水,悬挂时间延长,则湿凝固胶片的含水量减小,干燥时间缩短。此外,在湿凝固胶片悬挂时间相同的条件下,自然凝固湿凝固胶片的热风干燥所需时间较长。

2.2 氮含量

生胶的氮质量分数随湿凝固胶片悬挂时间的变化见图1。从图1可以看出:生胶的氮含量随湿凝固胶片悬挂时间的延长而减小,当悬挂时间超过18 d时,氮含量减小的速率变小;随着悬挂时间的延长,自然凝固生胶的氮含量减小速率大于乙酸凝固生胶的氮含量减小速率;自然凝固生胶的氮含量明显小于乙酸凝固生胶的氮含量。这是因为自然凝固天然胶乳在空气中受到氧和微生物的作用而破坏和消耗掉天然胶乳本身含有的蛋白质,使得自然凝固生胶的氮含量迅速减小。

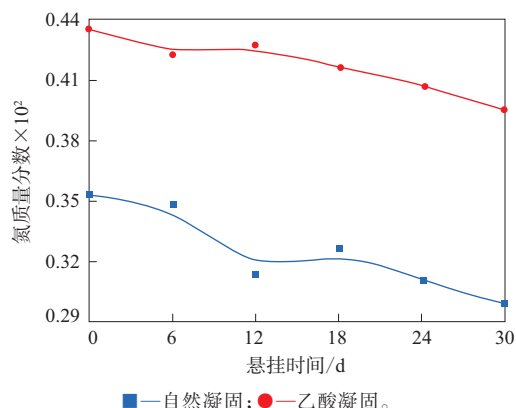


图1 生胶的氮质量分数随湿凝固胶片悬挂时间的变化
Fig.1 Changes of nitrogen mass fractions of raw rubbers with suspension time of wet solidified films

2.3 凝胶含量和交联密度

生胶的凝胶质量分数随湿凝固胶片悬挂时间的变化如图2所示。从图2可以看出:随着湿凝固胶片悬挂时间的延长,两种凝固方法所得生胶的凝胶

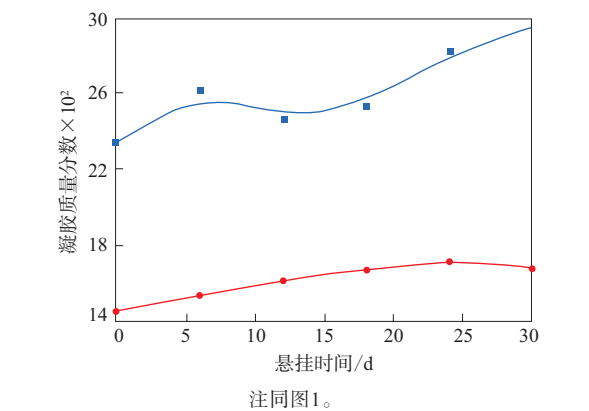
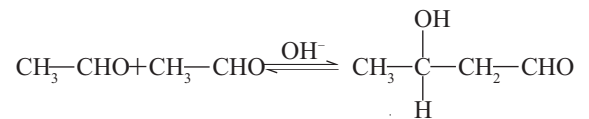


图2 生胶的凝胶质量分数随湿凝固胶片悬挂时间的变化
Fig.2 Changes of gel mass fractions of raw rubbers with suspension time of wet solidified films

含量均有不同程度的增大,乙酸凝固生胶的凝胶含量增大幅度较小;自然凝固生胶的凝胶含量大于乙酸凝固生胶的凝胶含量。这是因为当天然胶乳从胶树中流出后,橡胶分子就已经产生具有醛基特性的活性基团,这些基团缩合,使得橡胶分子产生交联^[9]。缩合反应可能是一个橡胶分子内的醛基缩合,也可能是一个橡胶分子与另一个橡胶分子的醛基缩合,因而湿凝固胶片悬挂时间延长增大了橡胶中的凝胶含量。醛基缩合一般需要在弱碱性催化条件下进行,乙酸凝固橡胶中的活性醛基较自然凝固橡胶中的活性醛基不利于缩合,因此乙酸凝固橡胶的凝胶含量较小。醛基缩合反应过程如下:



不同悬挂时间湿凝固胶片生胶的交联密度见表2和3。从表2和3可以看出:随着湿凝固胶片悬挂时间的延长,生胶的交联密度增大,当悬挂时间超过18 d时,交联密度的增幅很小;自然凝固生胶的交联密度大于乙酸凝固生胶。分析表明,在湿凝固胶片悬挂过程中,橡胶分子均处于动态变化,不仅进行橡胶链段的重组,还进行橡胶分子链之间的交联。在悬挂过程中,乙酸凝固湿凝固胶片主要通过极性键如氢键进行物理交联,而自然凝固湿凝固胶片主要发生分子内醛基缩合^[10-11]。

2.4 门尼粘度

不同悬挂时间湿凝固胶片生胶的门尼粘度如

表2 不同悬挂时间湿凝固胶片(自然凝固)生胶的交联密度
Tab.2 Crosslinking densities of raw rubbers (natural solidified) with different suspension time of wet solidified films

悬挂时间/d	$M_c/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	t_2/ms	$A(M_c)/\%$	$A(t_2)/\%$	交联密度 $\times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$
0	17.95	4.41	76.44	12.10	5.29
6	17.62	4.09	81.40	11.20	5.39
12	17.54	3.92	81.72	10.67	5.41
18	15.00	4.73	83.68	8.30	6.34
24	13.98	4.98	84.67	6.70	6.79
30	13.73	5.37	90.98	5.90	6.92

注: M_c 表示相邻交联点间质量, t_2 表示整个网络的分子运动, $A(M_c)$ 为网链部分的质量占比, $A(t_2)$ 为自由悬挂链末端及活性性强的小分子等部分的质量占比。

表3 不同悬挂时间湿凝固胶片(乙酸凝固)生胶的交联密度
Tab.3 Crosslinking densities of raw rubbers (acetic acid solidified) with different suspension time of wet solidified films

悬挂时间/d	$M_c/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	t_2/ms	$A(M_c)/\%$	$A(t_2)/\%$	交联密度 $\times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$
0	18.20	5.43	81.00	17.72	5.22
6	17.69	5.55	83.70	18.32	5.37
12	17.34	5.24	86.77	17.55	5.48
18	17.27	5.60	87.84	14.26	5.50
24	17.17	5.90	88.75	12.45	5.53
30	16.97	5.74	90.84	11.15	5.60

注:同表2。

图3所示。从图3可以看出,湿凝固胶片悬挂时间越长,生胶的门尼粘度越大,说明在湿凝固胶片悬挂过程中橡胶分子链之间可能发生了交联,因为橡胶分子链交联会产生橡胶分子结构和相对分子质量发生变化,从而影响生胶的门尼粘度^[12-14]。与自然凝固生胶相比,乙酸凝固生胶的门尼粘度增大速率大,当悬挂时间为30 d时,其生胶的门尼粘度增大了9个单位。

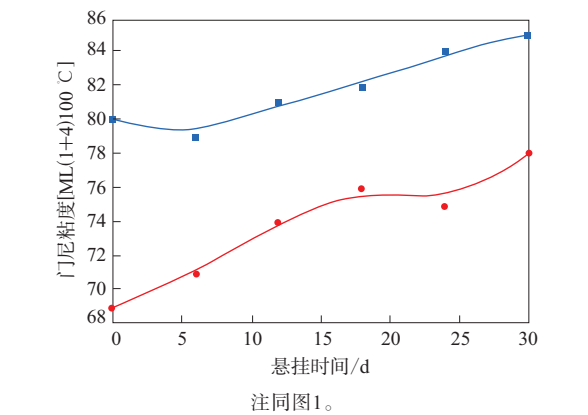


图3 生胶的门尼粘度随湿凝固胶片悬挂时间的变化
Fig.3 Changes of Mooney viscosities of raw rubbers with suspension time of wet solidified films

2.5 硫化时间

不同湿凝固胶片悬挂时间混炼胶的 t_{90} 见图4。从图4可以看出,随着湿凝固胶片悬挂时间的延长,混炼胶的 t_{90} 逐步缩短,悬挂时间达到18 d后,混炼胶的 t_{90} 几乎不再变化。这主要是因为自然凝固悬挂熟化过程中,微生物逐步消耗NR中的蛋白质而分解产生的氨基酸是橡胶的天然硫化促进剂,促进橡胶的硫化。自然凝固混炼胶的正硫化时间缩短速率明显较大,因此,自然凝固混炼胶具有较高的硫化效率。

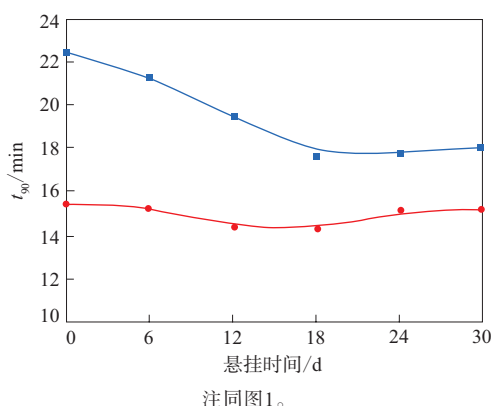


图4 混炼胶的 t_{90} 随湿凝固胶片悬挂时间的变化

Fig.4 Changes of t_{90} of compounds with suspension time of wet solidified films

2.6 拉伸性能

硫化胶的拉伸性能随湿凝固胶片悬挂时间的变化见表4。由表4可以看出:随着湿凝固胶片悬挂时间的延长,自然凝固硫化胶的拉伸强度变化不大,拉断伸率先提高后下降;当湿凝固胶片悬挂时间达到30 d时,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率有一定程度下降;乙酸凝固硫化胶的拉伸强度在悬挂时间超过12 d后随着悬挂时间延长而下

表4 不同悬挂时间湿凝固胶片硫化胶的拉伸性能
Tab.4 Tensile properties of vulcanizates with different suspension time of wet solidified films

悬挂时间/d	自然凝固		乙酸凝固	
	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%
0	23.12	746	20.33	773
6	23.44	746	20.42	778
12	23.14	827	20.67	814
18	23.87	862	19.24	796
24	23.42	834	18.44	804
30	21.26	797	17.51	783

降,拉断伸长率变化不大;与乙酸凝固硫化胶相比,自然凝固硫化胶的拉伸强度较高,拉断伸长率差异不大。

3 结论

鲜胶乳凝固后凝块熟化时间会影响非橡胶组分的变化,从而显著影响NR的静态和动态性能。从试验可得出以下结论。

(1) 随着湿凝固胶片悬挂时间的延长,湿凝固胶片的热风干燥所需时间缩短,生胶的氮含量减小,凝胶含量、交联密度和门尼粘度增大;乙酸凝固生胶的凝胶含量变化幅度较小,自然凝固生胶的凝胶含量变化幅度较大;混炼胶的 t_{90} 先缩短后稳定;自然凝固硫化胶的拉伸强度变化不大,拉断伸率先提高后下降,湿凝固胶片悬挂时间超过12 d后乙酸凝固硫化胶的拉伸强度下降,拉断伸长率变化不大。

(2) 与乙酸凝固的湿凝固胶片相比,自然凝固的湿凝固胶片的热风干燥时间略长;生胶的氮含量较小,凝胶含量、交联密度和门尼粘度较大,但随着湿凝固胶片悬挂时间的延长,门尼粘度增大的速率减小;混炼胶的 t_{90} 缩短较快;硫化胶的拉伸强度较高,拉断伸长率差异不大。

参考文献:

- [1] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口:海南出版社,2007.
HE Y P. Natural Rubber Processing[M]. Haikou: Hainan Press, 2007.
- [2] SALOMEZ M, SUBILEAU M, VALLAEYS T, et al. Microbial communities in natural rubber coagula during maturation: Impacts on technological properties of dry natural rubber[J]. Journal of Applied Microbiology, 2018, 124(2): 444-456.
- [3] INTAPUN J, SAINTE-BEUVE J, BONFILS F, et al. Effect of microorganisms during the initial coagulum maturation of hevea natural rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(3): 1341-1348.
- [4] INTAPUN J, SAINTE-BEUVE J, BONFILS F, et al. Characterisation of natural rubber cup coagula maturation conditions and consequences on dry rubber properties[J]. Journal of Rubber Research, 2009, 12(4): 171-184.
- [5] WANG Y Z, ZHANG B L, HUANG H H. Influences of coagulum maturation time of rubber latex coagulated with formic acid and microorganism on the effective storage time of natural rubber[J]. Journal of Rubber Research, 2014, 17(4): 233-244.
- [6] 张芸华, 缪桂兰, 苏艳玲, 等. 不同贮存期和熟化时间对标准天然橡

- 胶 P_0 、PRI值的影响[J]. 热带农业科技, 2009, 32(3): 6-7.
- ZHANG Y H, MIAO G L, SU Y L, et al. The effect of storage and aging time on plasticity original and plasticity retention index of standard natural rubber[J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2009, 32(3): 6-7.
- [7] 钟杰平, 杨磊, 邓维用, 等. 自然微生物凝固熟化对SCR硫化特性的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51(5): 284-285.
- ZHONG J P, YANG L, DENG W Y, et al. Effect of natural microbe coagulation on curing behavior of SCR[J]. China Rubber Industry, 2004, 51(5): 284-285.
- [8] 张北龙, 黄红海, 邓维用, 等. 微生物凝固鲜胶乳凝块熟化过程对天然橡胶硫化特性和性能的影响[J]. 中国科技成果, 2016(7): 51-53.
- ZHANG B L, HUANG H H, DENG W Y, et al. Effect of curing process of microbe coagulated fresh rubber latex on curing behavior and performance of natural rubber[J]. China Science and Technology Achievements, 2016(7): 51-53.
- [9] SEKHAR B C. Degradation and crosslinking of polyisoprene in Hevea Brasiliensis latex during processing and storage[J]. Journal of Polymer Science, 1960, 48(150): 133-137.
- [10] 李志锋, 吕明哲, 杨子明, 等. 天然胶乳制品凝固剂浸渍法与凝固剂体系的应用和改进[J]. 橡胶工业, 2020, 67(5): 395-399.
- LI Z F, LYU M Z, YANG Z M, et al. Coagulant impregnation method and application and improvement of coagulant system of natural latex products[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(5): 395-399.
- [11] 赵菲, 毕薇娜, 张萍, 等. 用核磁共振法研究促进剂对硫黄硫化天然橡胶结构的影响[J]. 合成橡胶工业, 2007, 31(1): 50-53.
- ZHAO F, BI W N, ZHANG P, et al. Influence of accelerators on structure of sulfur-cured natural rubber by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2007, 31(1): 50-53.
- [12] 余晓东, 廖双泉, 林鸿基, 等. 微生物凝固天然橡胶加速贮存期间分子量与 P_0 和PRI的变化研究[J]. 广东化工, 2005, 35(12): 12-14.
- SHE X D, LIAO S Q, LIN H J, et al. Variation of molecular weight, P_0 and PRI of natural rubber coagulated by microorganisms during accelerated storage[J]. Guangdong Chemical Industry, 2005, 35(12): 12-14.
- [13] PAWLOWSKI H A, DICK J S. Viscoelastic characterization of rubber with a new dynamic mechanical tester[J]. Rubber World, 1992, 206(3): 37-39.
- [14] 黄克奋. 浅谈有关标准橡胶拉伸强度的几个问题[J]. 热带农业工程, 1999(3): 1-2.
- HUANG K F. Discussion on some problems about tensile strength of standard rubber[J]. Tropical Agricultural Engineering, 1999(3): 1-2.

收稿日期: 2021-03-05

Effect of Suspension Time of Wet Solidified Film on Performance of NR

ZENG Zongqiang¹, LI Jinfeng², SONG Yazhong³, GUI Hongxing³

(1. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 2. Guangzhou Medprin Regenerative Medical Technologies Co., Ltd., Guangzhou 510663, China; 3. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: The effect of the suspension time of the wet solidified film obtained by acetic acid coagulation and natural coagulation on the performance of natural rubber (NR) was studied. The results showed that with the extension of the suspension time of the wet solidified film, the hot air drying time of the wet solidified film was shortened, the nitrogen content of the raw rubber decreased, and the gel content, crosslinking density and Mooney viscosity increased. The t_{90} of the compound was shortened at first and then stabilized. The tensile strength of the vulcanizate obtained by natural coagulation changed little, the elongation at break increased at first and then decreased. The tensile strength of the vulcanizate obtained by acetic acid coagulation decreased after the suspension time of the wet solidified film exceeded 12 d, and the elongation at break changed little. Compared with the wet solidified film obtained by acetic acid coagulation, the hot air drying time of the wet solidified film obtained by natural coagulation was slightly longer, the nitrogen content of the raw rubber was smaller, and the gel content, crosslinking density and Mooney viscosity were larger, and the tensile strength of the vulcanizate was higher.

Key words: NR; wet solidified film; suspension time; acetic acid coagulation; natural coagulation; nitrogen content; gel content; Mooney viscosity