

杜仲粗胶对天然橡胶性能的影响

李春霞,王彦,沈梅,辛振祥*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:采用生物酶预处理方法对杜仲叶子进行处理,得到杜仲粗胶,研究杜仲粗胶用量对天然橡胶性能的影响。结果表明:杜仲粗胶用量超过15份时,混炼胶门尼粘度明显增大;杜仲粗胶用量对胶料的 t_{10} 和 t_{90} 影响不大;随着杜仲粗胶用量的增大,硫化胶物理性能提高,剪切储能模量降低,损耗因子增大。

关键词:杜仲粗胶;天然橡胶;物理性能;动态性能

中图分类号:TQ332.2;TQ332.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)07-0408-04

随着工业的发展,我国对天然橡胶(NR)的需求量日益增大,面对紧缺的NR资源,寻求一种新的天然高分子资源刻不容缓。杜仲是我国特有的经济树种,在我国拥有广泛的种植面积,杜仲胶在杜仲翅果壳、叶子及树皮中呈丝状物存在,其中杜仲翅果壳含胶率最高,达12%~15%^[1]。杜仲胶的化学组成与NR相同,只在分子构型上存在差异,其中NR是顺式聚异戊二烯,杜仲胶是反式聚异戊二烯^[2-3]。目前杜仲胶的提取方法很多,严瑞芳等^[4]采用苯-甲醇法提取杜仲叶子中的杜仲胶;陆志科等^[5]采用甲苯法提取杜仲胶;张学俊等^[6]采用石油醚-乙醇法提取杜仲胶。通常将经过生物酶处理过的杜仲翅果壳、杜仲树皮和杜仲叶子称为杜仲粗胶。杜仲胶提取率低、提取成本高一直限制着杜仲胶的工业化生产,从而制约其应用,因此,研究杜仲粗胶的应用具有重要意义。

本工作研究杜仲粗胶用量对NR性能的影响,旨在开发低成本杜仲胶应用新方法,以缓解我国NR资源短缺的窘态。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,1#标准胶,马来西亚产品;杜仲粗胶(酶处理的杜仲叶子),贵州大学提供;白炭黑,牌号

Z175Gr,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,白炭黑 40,氧化锌 5,硬脂酸 3,防老剂 4020 1.5,硫黄 1.2,促进剂 CZ 1.2,杜仲粗胶 变量。

1.3 主要设备与仪器

SK-160B型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XSM-1型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS 1007-RTMO型自动硫化机,佳鑫电子设备科技有限公司产品;GT-M2000-A型硫化仪和I-7000S型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;EKT-2000M型门尼粘度仪,中国台湾晔中科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

将NR置于开炼机上塑炼,下片,待用。密炼机设定初始温度为50℃,转速为70 r·min⁻¹,然后依次加入NR塑炼胶、杜仲粗胶、小料和白炭黑混炼均匀后排胶,在开炼机上加入硫黄,混炼均匀后薄通5次下片。胶料放置18 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/8 MPa× t_{90} 。

1.5 测试分析

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

杜仲粗胶用量对NR混炼胶门尼粘度的影响

作者简介:李春霞(1982—),女,山东烟台人,现在青岛科技大学工作,硕士,主要从事高分子材料加工及改性研究工作。

* 通信联系人

如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着杜仲粗胶用量的增大,NR 混炼胶的门尼粘度先基本不变,当杜仲粗胶用量大于 15 份后,混炼胶门尼粘度迅速增大。原因可能是杜仲粗胶中含有大量木质素,木质素分子中含有酚羟基、羰基、醇羟基等多种极性活性基团,当其用量较低时,木质素的极性基团与白炭黑表面的极性基团相互作用形成氢键,对体系的门尼粘度影响不大,但当杜仲粗胶用量增大到一定程度后,杜仲粗胶中木质素的羟基或羧基之间可以形成氢键,增强了木质素之间的相互作用,导致混炼胶的门尼粘度明显增大,加工性能下降^[7]。

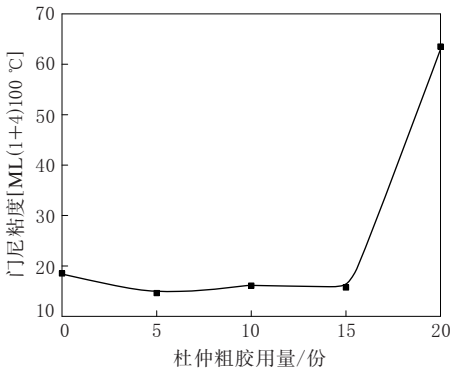


图 1 杜仲粗胶用量对 NR 混炼胶门尼粘度的影响

杜仲粗胶用量对 NR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 杜仲粗胶用量对 NR 胶料硫化特性的影响

项 目	杜仲粗胶用量/份				
	0	5	10	15	20
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.70	0.97	1.11	1.48	1.46
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.64	13.55	13.45	13.59	13.50
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.94	12.58	12.34	12.11	12.04
t_{10}/min	2.46	2.43	2.48	2.40	2.38
t_{90}/min	8.03	9.47	8.39	8.32	8.21

从表 1 可以看出:随着杜仲粗胶用量的增大, M_L 呈增大趋势, M_H 基本保持不变,而 $M_H - M_L$ 呈减小趋势则说明试样交联密度稍有下降;同时试样的 t_{90} 呈先升后降趋势,但总体变化不大。白炭黑表面有相邻羟基、隔离羟基和双羟基,其中相邻羟基较近,以氢键形式彼此结合,故对极性物质有吸附作用;隔离羟基主要存在于脱除水分

的白炭黑表面;双羟基则指在一个硅原子上连有两个羟基。由于相邻羟基对极性基团的吸附作用导致白炭黑在混炼时会大量吸附促进剂、防老剂等,使得橡胶延迟硫化,而杜仲粗胶中的木质素所含有大量极性羟基基团易与白炭黑表面的羟基相互作用形成氢键,减弱白炭黑对促进剂等小料的吸附,缓解白炭黑的延迟硫化作用,故 t_{90} 呈现先上升后下降的趋势。

2.2 物理性能

杜仲粗胶用量对 NR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

表 2 杜仲粗胶用量对 NR 硫化胶物理性能的影响

项 目	杜仲粗胶用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔 A 型硬度/度	43	45	50	53	51
拉伸强度/MPa	11.57	11.46	14.35	15.15	16.39
拉断伸长率/%	719	721	821	794	846
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	21	26	49	66	71
100 °C × 48 h 老化后					
拉伸强度/MPa	15.35	15.53	19.73	20.35	21.26
拉断伸长率/%	699	698	750	754	774

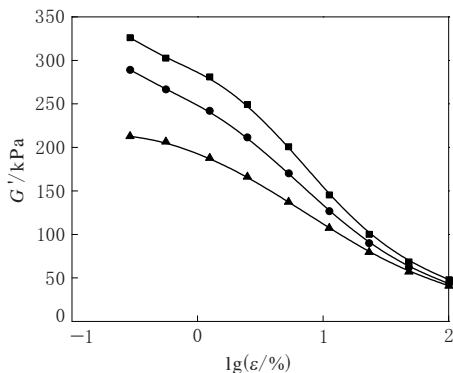
从表 2 可以看出,随着杜仲粗胶用量的增大,NR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均大致增大。杜仲粗胶中含有杜仲胶、木质素和半纤维素等物质,其中杜仲胶具有较高的结晶性,分散在基体中的杜仲微晶会改善基体的物理性能,同时裸露在杜仲叶子之外的杜仲胶与 NR 的结合力增大,导致基体物理性能提高;另一方面作为体系补强剂的白炭黑属于极性填充补强剂,在非极性橡胶中的分散性较差,影响其补强效果,但杜仲粗胶中含有极性物质木质素,木质素中的极性羟基基团有利于改善白炭黑的分散,提高了白炭黑的补强效果,从而提高了胶料的物理性能。虽然杜仲粗胶中含有较多杂质,受力时会形成较多的应力集中点,导致物理性能降低,但综合而言,杜仲胶及白炭黑对基体物理性能的改善起主导作用。同时,杜仲粗胶中的木质素及半纤维素的硬度较高,导致胶料硬度呈增大趋势。

从表 2 还可以看出,老化后试样的拉伸强度整体提高,拉断伸长率整体降低。分析认为,白炭黑的延迟硫化作用导致试样硫化不完全,老化时

试样得到进一步硫化,因此拉伸强度整体性提高;由于老化前试样未实现完全硫化,没有形成完善的三维网状结构,因此试样的拉断伸长率较高,老化后试样三维网状结构进一步完善,导致拉断伸长率整体下降。

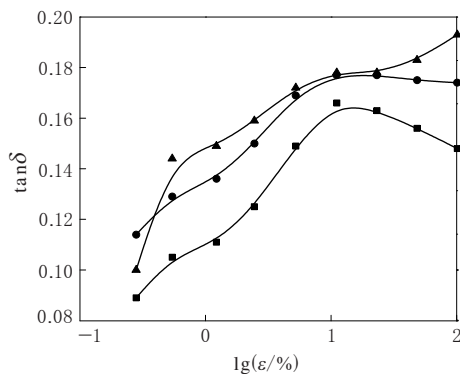
2.3 动态力学性能

杜仲粗胶用量对 NR 胶料剪切储能模量 (G')- $\lg\epsilon$ 曲线和损耗因子 ($\tan\delta$)- $\lg\epsilon$ 曲线的影响分别如图 2 和 3 所示(ϵ 为应变)。



杜仲粗胶用量/份: ■—0; ●—10; ▲—20。温度 60℃, 频率 60 Hz, 应变 0.25%~97.6%。

图2 杜仲粗胶用量对 NR 胶料 G' - $\lg\epsilon$ 曲线的影响



注同图2。

图3 杜仲粗胶用量对 NR 胶料 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线的影响

从图2可以看出,随着 ϵ 的增大,不同杜仲粗胶用量的试样 G' 均降低,呈现明显的 Payne 效应,影响 G' 的因素主要有连接聚合物链的交联网络、橡胶和填料间的化学和物理反应以及填料间相互作用。在小 ϵ 范围内,随着 ϵ 的增大, G' 迅速降低,分析原因认为是白炭黑易于团聚,小 ϵ 时白炭黑间的相互作用遭到破坏,导致 G' 降低;此后,

随着 ϵ 的不断增大,NR 与白炭黑之间的网络结构被破坏,最后 NR 的网状结构也被破坏。

从图2还可以看出,小 ϵ 下,随着杜仲粗胶用量的增大,硫化胶的 G' 减小,分析原因认为是杜仲粗胶中的极性基团作用改善了白炭黑的分散性;大 ϵ 下,杜仲粗胶的用量对硫化胶的 G' 影响较小,说明杜仲粗胶用量增大对硫化胶交联密度影响不大。

从图3可以看出,在小 ϵ 范围内,随着 ϵ 的增大,胶料的 $\tan\delta$ 呈现明显增大趋势。在较大 ϵ 范围内,随着 ϵ 的增大,未添加杜仲粗胶的硫化胶 $\tan\delta$ 下降;添加杜仲粗胶的硫化胶随杜仲粗胶用量的增大, $\tan\delta$ 逐渐转为上升趋势。

3 结论

(1)随着杜仲粗胶用量的增大,NR 的 t_{10} 变化不大, t_{90} 略有延长,当杜仲粗胶用量超过 15 份时,NR 混炼胶的门尼粘度剧增。

(2)随着杜仲粗胶用量的增大,NR 硫化胶物理性能明显改善。热老化后,硫化胶拉伸强度增大,拉断伸长率减小。

(3)随着杜仲粗胶用量的增大,NR 硫化胶的 Payne 效应明显降低,说明杜仲粗胶的加入改善了白炭黑在 NR 中的分散性。

参考文献:

- [1] 傅玉成,连香姣. 杜仲胶的改性与应用[J]. 橡胶工业,1993,40(4):247-248.
- [2] Song L,Zhang X J,Dong D P,et al. A Review of the Properties and Extraction of Eucommia Rubber[J]. Guizhou Chem. Indus.,2006,31(4):428.
- [3] 严瑞芳,胡汉杰. 杜仲胶的研究与开发[J]. 中国科学基金,1994(1):51-54.
- [4] 严瑞芳,杨道安,薛兆弘,等. 一种提取杜仲胶的方法[P]. 中国:CN 1088508,1994-06-29.
- [5] 陆志科,谢碧霞,杜红岩. 杜仲胶提取方法的研究[J]. 福建林学院学报,2004,24(4):353-356.
- [6] 张学俊,周礼红,张国发,等. 杜仲叶和皮中杜仲胶提取的研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版),2001,30(6):11-14.
- [7] 李海富,吴明生,邹玉荣. 木质素用量对乳液共沉天然橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2012,33(1):23-26.

收稿日期:2015-01-15

Effect of Crude Gutta-percha on Properties of NR

LI Chun-xia, WANG Yan, SHEN Mei, XIN Zhen-xiang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The crude gutta-percha was obtained by using bio-enzymatic pretreatment method to process eucommia leaves, and the effects of the addition level of crude gutta percha on the properties of NR were studied. The results showed that when the addition level of crude gutta percha exceeded 15 phr, the Mooney viscosity of NR compound increased significantly. As the addition level of crude gutta percha increased, the t_{10} and t_{90} of NR compound changed little, the physical properties of the vulcanizate were improved, shear storage modulus decreased, and loss factor increased.

Key words: crude gutta-percha; NR; physical property; dynamic performance

“中国绿色轮胎安全周”启动仪式暨 “2015 全球轮胎技术论坛”在大连举行

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

“2015 全球轮胎技术论坛”于 2015 年 6 月 14—16 日在大连举行,同时开启了为期一周的绿色轮胎安全宣传活动,相关活动在大连和上海两个城市展开,活动的主题是“绿色环保,安全出行”。来自轮胎企业、原材料生产厂家及相关研究单位的近 200 名代表出席了安全周启动仪式,并参加了技术论坛。

中国橡胶工业协会会长邓雅俐在致辞中指出,当前我国经济建设和社会发展取得了巨大成就,但资源约束趋紧、环境污染严重、生态系统退化的现象也愈加突出,大力发展绿色轮胎并实现产业化,是中国橡胶工业强国战略的重要内容。

论坛围绕绿色轮胎相关技术、原材料开发、测试等方面展开交流。

交通运输部公路科学研究院节能减排研究部部长阳冬波对中国绿色轮胎技术市场进行了可行性分析。目前国内货运车辆轮胎 50% 以上未经 3C 认证,子午化率为 85%~90%,翻新率低于 10%,30% 的轮胎滚动阻力未达到欧盟 E 级要求。交通运输行业节能减排压力很大,有绿色轮胎推广应用的现实需求。存在的主要问题是:运输企业对绿色轮胎的概念尚处于认知阶段,接受绿色轮胎需要一定的时间;针对货运行业开发的绿色轮胎产品不多,也缺乏产品认证体系;成本提高,尤其是半挂车,轮胎单次投入成本大幅增加;节能效果不一。期望绿色轮胎生产企业开发出更多规格、更低成本、更节能的产品。

双钱集团股份有限公司总工程师钱瑞瑾指出,经过 20 多年的快速发展,中国成为全球最大的轮胎生产中心,同时也是最大的消费市场。目前轮胎企业面临的挑战包括前沿领域处于萌芽状态,各领域产品离散,产业化能力和整体行业配套能力较弱。今后的发展趋势一是从产品角度讲,绿色环保理念得到公认,技术成熟度提高,指标要求将更严格;二是试验手段更有效和便捷,简单的产品功能将逐步被集成、综合性方案打破;三是用户需求多样化和个性化发展更加普遍;四是材料合成和生物方法的进步;五是工艺,特别是节能和自动化工艺技术将有较大发展。

贝卡尔特管理(上海)有限公司总监罗奕文主要介绍了该公司开发的适用于绿色轮胎的新型三元合金粘合体系钢丝帘线镀层。应用该产品可减小钴含量、提高胶料性能和轮胎耐老化性能。

固特异轮胎橡胶公司的 Etienne Besnoin 博士介绍了固特异智能轮胎技术。应用该技术可监测轮胎的充气压力、温度、胎面花纹深度、负荷和道路条件等信息。

朗盛化学(中国)有限公司的技术经理颜旭明介绍了该公司为高性能轮胎而开发的改性溶聚丁苯橡胶。采用该产品有助于提高轮胎干湿抓着力性能、降低滚动阻力,提供优异的胎面耐磨性和轮胎耐久性能。

此次论坛和安全周活动的目的是让行业人员和广大消费者认知绿色轮胎对汽车节能减排的重要性,推广使用绿色轮胎,促进社会生产和生活方式更加绿色安全。

(本刊编辑部 吴淑华)