

不同割龄RRIM600橡胶树胶乳组分及性能的研究

范丹¹, 廖小雪^{1*}, 廖双泉¹, 王丽芝¹, 李震¹, 田维敏²

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院 橡胶研究所, 海南 儋州 571737)

摘要: 研究割龄3, 13, 20, 24和28年5种RRIM600橡胶树天然胶乳粒径、生胶性能、混炼胶硫化特性及硫化胶物理性能。结果表明, 割龄28年的橡胶树所得天然胶乳平均粒径最小, 胶粒分布范围较窄, 分散性较好; 割龄20年的橡胶树生胶的塑性初值和门尼粘度较大, 割龄20和28年的橡胶树硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较大。

关键词: 天然橡胶; 割龄; 粒径; 物理性能

中图分类号: TQ331.2; TQ332.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2015)12-0735-04

天然橡胶(NR)是一种重要的工业原料和战略物资, 具有湿凝胶强度高、弹性大、蠕变小等优异的加工及物理性能, 一直倍受橡胶工业青睐, 广泛应用于工农业生产、国防建设、航天航空、医疗卫生等领域。天然胶乳的化学成分因气候、品系、树龄、土壤和肥料等因素有所不同, 对新鲜胶乳成分及所得NR性质也会产生不同的影响^[1-4]。橡胶树品系繁多, RRIM600是无性系天然橡胶树品种, 各项生理参数大多处于中间水平, 具有较活跃的生物合成能力和较强的氧化还原能力, 对死皮较敏感^[5-6]。

陈海芳等^[7]研究了5个品系NR的相对分子质量、相对分子质量分布, 生胶的塑性初值(P_0)、塑性保持率(PRI)、门尼粘度, 混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能。廖小雪等^[8-10]比较分析了同一割龄的PR107、RRIM600、热研7-33-97、热研7-20-59、热研88-13、热研8-79等橡胶树品系的鲜胶乳性能、生胶性能和混炼胶的硫化特性以及硫化胶的物理性能。吴翠等^[11]对1981, 1986, 1990和1996年4种不同种植年份的PR107天然橡胶树

的生胶性能和混炼胶硫化特性及硫化胶物理性能进行了研究, 并对胶样进行热重分析。刘忠亮等^[12]对1986年引进的国外优良品种橡胶树进行了25年的栽培适应性研究。I. N. Akatova等^[13]研究了不同品系橡胶树的生胶性能及硫化胶的物理性能。国内外对橡胶树品系的研究报道较多, 而橡胶树割龄对天然胶乳性质影响的相关研究鲜见报道, 本工作研究了不同割龄RRIM600橡胶树天然胶乳及生胶的组分和硫化胶的物理性能, 以期对RRIM600橡胶树及胶乳加工性能研究提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 主要原材料

鲜胶乳, 2012年5月收集自海南省琼海市东升胶厂同一地域, 割龄3, 13, 20, 24和28年的RRIM600品系橡胶树, 采用s/2 d/2, 乙烯利刺激割胶制度得到; 无水乙酸、盐酸和甲苯, 广州化学试剂厂产品; 丙酮, 天津市化学试剂一厂产品; 硬脂酸, 天津市永大化学试剂有限公司产品; 氧化锌, 国药集团化学试剂有限公司产品; 硫黄, 山东临沂信通化工有限公司产品; 促进剂M, 日照万华生化科技有限公司产品。

1.2 基本配方

NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 0.5, 硫黄 3, 促进剂M 0.7。

1.3 主要设备和仪器

XK-230型开炼机, 无锡市第一橡塑机械有限

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目(512110); 国家科技支撑计划项目(2013BAF08B02); 海南大学青年基金资助项目(qnj1174); 农业部橡胶树生物学重点开放实验室/省部共建国家重点实验室培育基地——海南省热带作物栽培生理重点实验室开放课题基金资助项目(KLOF1202)

作者简介: 范丹(1988—), 女, 辽宁锦州人, 海南大学硕士研究生, 主要从事高分子复合材料的研究。

*通信联系人

公司产品; XLB25-D型平板硫化机, 浙江双力集团湖州星力橡胶机械制造有限公司产品; MDR-2000E型橡胶硫化仪, 无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品; WDW-0.5型电子拉力试验机, 上海华龙测试仪器有限公司产品; MV型门尼粘度仪, 英国Prescott公司产品; Winner 2000型激光粒度分析仪, 济南微纳仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 生胶的制备

取新鲜天然胶乳, 加入质量分数为0.02的无水乙酸, 充分混合, 静置, 制得凝块, 熟化10 h左右, 用清水浸泡, 将凝块剪成小块, 并压成厚约2 mm的薄片, 将其放入恒温鼓风干燥箱(恒温70 °C)中干燥, 至胶样无白点、呈淡黄色透亮时取出备用。

1.4.2 硫化胶的制备

将生胶置于开炼机上混炼, 放置6 h, 置于平板硫化机上硫化, 硫化条件为145 °C × t_{90} 。

1.5 性能测试

1.5.1 粒度分析

采用激光粒度分析仪对新鲜胶乳中橡胶粒子的尺寸及分布进行测定。粒径分布系数(δ)按下式进行计算:

$$\delta = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (1)$$

式中, D_{90} , D_{50} 和 D_{10} 分别为粒径累积体积分布曲线中累计体积分别为90%, 50%和10%时对应的胶粒粒径。

比表面积为胶乳胶粒表面积与体积的比值。

1.5.2 生胶性能

生胶各项性能均按照相应国家标准进行测试, 相对分子质量采用粘度法测定。

1.5.3 硫化特性

采用硫化仪测定胶料正硫化时间, 测试温度为145 °C。

1.5.4 物理性能

硫化胶拉伸和撕裂性能采用电子拉力机按照相应国家标准进行测试, 拉伸速率为500 mm · min⁻¹。

2 结果与分析

2.1 鲜胶乳性能

将不同割龄橡胶树鲜胶乳在相同条件下保

存, 测试其化学成分, 结果如表1所示。

从表1可以看出, 在同一季节里同种品系橡胶树的割龄不同, 其胶乳化学成分也存在一定差异。割龄3和13年的橡胶树总固形物质量分数和干胶质量分数较高, 割龄28年的橡胶树干胶质量分数较小。割龄时间越长, 胶乳浓度越低。刚开割时, 胶乳浓度相对较高。

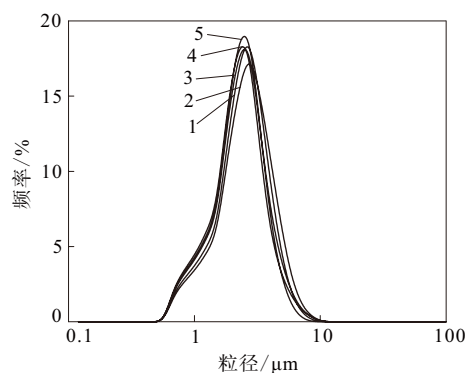
表1 鲜胶乳的总固形物含量和干胶含量

割龄/a	总固形物质量分数 × 10 ²	干胶质量分数 × 10 ²
3	31.37	27.65
13	30.95	26.35
20	25.31	22.89
24	26.64	24.53
28	21.06	18.17

2.2 粒径分析

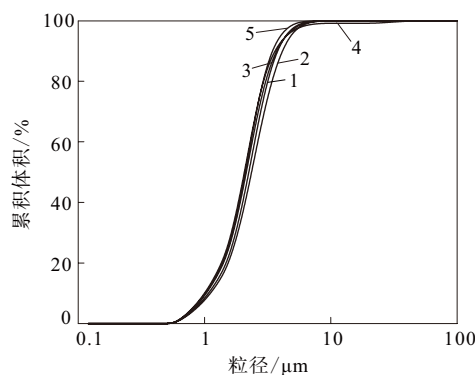
天然胶乳中橡胶粒子的粒径分布和粒径累积体积分布如图1和2所示。

从图1和2可以看出, 5种胶样的平均粒径范围



割龄/a: 1—3; 2—13; 3—20; 4—24; 5—28。

图1 天然胶乳中橡胶粒子的粒径分布曲线



注同图1。

图2 天然胶乳中橡胶粒子的粒径累积体积分布曲线

是2.19~2.53 μm,且5种胶样都是单峰分布,说明胶乳比较稳定。5种胶样的粒径分布宽度相差不大,割龄28年的橡胶树胶样的粒径分布较窄,割龄13年的橡胶树胶样粒径分布曲线向右稍有偏移,说明割龄13年橡胶树产天然胶乳平均粒径较大。

天然胶乳胶粒粒径参数如表2所示。

表2 天然胶乳胶粒粒径参数					
项 目	割龄/a				
	3	13	20	24	28
$D_{10}/\mu\text{m}$	1.08	1.12	1.04	1.01	1.03
$D_{50}/\mu\text{m}$	2.25	2.37	2.15	2.08	2.11
$D_{90}/\mu\text{m}$	3.78	4.10	3.72	3.60	3.42
δ	1.20	1.26	1.25	1.25	1.13
平均粒径/ μm	2.37	2.53	2.30	2.44	2.19
比表面积/ cm^{-1}	31 613.30	30 221.27	32 816.08	33 766.26	33 599.60

从表2可以看出:割龄13年的橡胶树所得天然胶乳的 δ 和平均粒径最大, δ 数值较大,说明胶粒的分布范围较宽,分散性相对较差;割龄28年的橡胶树所得天然胶乳的 δ 和平均粒径最小,说明胶粒的分布范围较窄,分散性较好,粒径均匀,生胶性能相对较好。由于一般情况下胶粒粒径小,表面积大,因此割龄28年的橡胶树所得天然胶乳比表面积相对较大。

2.3 生胶性能

不同割龄橡胶树所得生胶的各项性能见表3。

表3 生胶性能					
项 目	割龄/a				
	3	13	20	24	28
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.242	0.249	0.183	0.218	0.177
杂质质量分数 $\times 10^2$	0.026	0.027	0.025	0.024	0.020
挥发分质量分数 $\times 10^2$	0.35	0.32	0.54	0.3	0.47
氮质量分数 $\times 10^2$	0.53	0.51	0.54	0.52	0.47
P_0	31	31	38	34	34
PRI	61	68	78	65	81
丙酮溶物质量分数 $\times 10^2$	1.803	2.007	2.5	1.368	3.248
门尼粘度 [ML(1+4) 100 ℃]	60	61	66	62	63
相对分子质量 $\times 10^{-5}$	11.83	10.41	12.67	10.30	12.60

从表3可以看出,5种割龄橡胶树所得生胶的各项性能均符合标准橡胶规格要求(GB/T 8081—2008《天然生胶技术分级橡胶(TSR)规格导则》),但存在一些差异:割龄13年橡胶树生胶杂

质和灰分含量高;割龄20年橡胶树生胶挥发分含量、氮含量、 P_0 、门尼粘度和相对分子质量相对较大,这主要是由于 P_0 与天然橡胶的相对分子质量有关,相对分子质量越大, P_0 越大;割龄3年橡胶树的 P_0 和PRI最小;割龄28年橡胶树的丙酮溶物含量、PRI较大,而灰分和杂质含量相对较低,PRI反映生胶抵抗热和氧化的能力,PRI较大说明割龄28年橡胶树所得生胶的热氧稳定性好;割龄3年橡胶树的门尼粘度相对较小,说明相应生胶加工性能较好。

2.4 硫化特性

不同割龄橡胶树所得胶料的硫化特性见表4。

表4 胶料硫化特性					
项 目	割龄/a				
	3	13	20	24	28
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.20	0.17	0.23	0.22	0.21
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	5.12	5.01	6.36	5.04	6.29
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	4.92	4.84	6.13	4.82	6.08
t_{10}/min	1.26	1.61	1.22	1.71	1.16
t_{90}/min	17.44	17.78	14.78	16.67	15.19

从表4可以看出,割龄20年的橡胶树所得NR胶料的 t_{90} 最短,但其 M_L 和 M_H 最大,且 M_H 与 M_L 之差最大,说明割龄20年的橡胶树所得NR胶料的硫化时间短,交联度较高,具有较大的转矩增大率和硫化速率,表现出较佳的硫化性能。

2.5 物理性能

不同割龄橡胶树NR硫化胶的物理性能见表5。

表5 硫化胶物理性能					
项 目	割龄/a				
	3	13	20	24	28
300%定伸应力/MPa	1.56	1.45	1.52	1.54	1.49
500%定伸应力/MPa	3.72	3.34	3.30	3.71	3.42
拉伸强度/MPa	16.93	17.21	19.46	16.87	18.25
拉断伸长率/%	803	797	801	770	756
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	25	26	29	26	29

从表5可以看出,割龄为20和28年的橡胶树所得NR硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较大,这主要是由于割龄为20和28年橡胶树生胶的相对分子质量较大,相对分子质量越大,分子之间缠结程度越大,橡胶的弹性和强力相应越大。割龄为24年橡胶树生胶的拉伸强度和撕裂强度较小,这主要是由于平均粒径较小,分散性较差,且相对分子质量较低,分子间缠结能力小,导致橡胶的物理性能

较差。

3 结论

(1) 割龄3和13年橡胶树的总固形物质量分数和干胶质量分数较高,割龄28年橡胶树的干胶质量分数较小。割龄13年的橡胶树所得天然胶乳的平均粒径最大,割龄28年橡胶树所得天然胶乳粒径较小,分布较均匀。

(2) 割龄13年橡胶树生胶的杂质和灰分含量高,割龄20年橡胶树生胶的挥发分含量、氮含量、相对分子质量、 P_0 和门尼粘度最高,割龄28年橡胶树生胶的丙酮溶物含量和PRI较大,割龄24年橡胶树生胶的相对分子质量最小,割龄3年橡胶树生胶的 P_0 、PRI和门尼粘度最小。

(3) 割龄20年橡胶树NR胶料的 t_{90} 最短,但 M_L 和 M_H 最大,割龄20和28年橡胶树NR硫化胶的拉伸强度和撕裂强度较大,这与胶乳粒径、橡胶相对分子质量有关,胶粒粒径越小,分布较窄、较均匀,橡胶相对分子质量越大,表现出的物理性能越好。

参考文献:

- [1] Ferreira M, Moreno R M B, Paulo S G, et al. Evaluation of Natural Rubber from Clones of Hevea Brasiliensis[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75 (1): 171-177.
- [2] Thongchai Sainoi, Sayan Sdoodee. The Impact of Ethylene

Gas Application on Young-tapping Rubber Trees[J]. Journal of Agricultural Technology, 2012 (4): 1497-1507.

- [3] Galiani P D, Martins M A. Seasonal and Clonal Variations in Technological and Thermal Properties of Raw Hevea Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122 (4): 2749-2755.
- [4] George M K, Alex R, Joseph S, et al. Characterization of Enzyme-deproteinized Skim Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114 (5): 3319-3324.
- [5] 罗世巧, 许闻献, 吴明. 无性系RRIM600不同浓度乙烯利刺激生理适应性研究[J]. 云南热作科技, 1992, 15 (2): 15-23.
- [6] 魏芳, 校现周. 巴西橡胶树热研7-33-97 • PR107 • RRIM600生理特性比较[J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (18): 7561-7563.
- [7] 陈海芳, 张华平, 陈旭国. 天然橡胶分子量、分子量分布及其性能的研究[J]. 广西热带农业, 2008 (3): 9-12.
- [8] 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 (3): 45-46.
- [9] 吴翠, 廖小雪, 廖双泉, 等. 不同品系橡胶树的组份及生胶性能研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27 (16): 7-10.
- [10] 文晓君, 廖小雪, 廖双泉, 等. 两种品系天然橡胶的结构与性能研究[J]. 弹性体, 2013, 23 (1): 44-47.
- [11] 吴翠, 廖小雪, 廖双泉, 等. 不同种植年份橡胶树PR107生胶性能的研究[J]. 弹性体, 2012, 22 (2): 40-42.
- [12] 刘忠亮, 洪支荣, 和丽岗. 国外橡胶树优良新品种引进与适应性试验研究[J]. 热带作物学报, 2011, 32 (4): 575-579.
- [13] Akatova I N, Nikulin S S, Korystin S I. Effect of the Nature of Coagulant on Coagulation and Properties of Rubbers, Rubber Compounds and Vulcanized Rubbers[J]. Kauchuki Rezina, 2003 (6): 2-4.

收稿日期: 2015-06-27

Composition and Properties of Natural Rubber Latex from RRIM600 with Different Tapping Years

FAN Dan¹, LIAO Xiao-xue¹, LIAO Shuang-quan¹, WANG Li-zhi¹, LI Zhen¹, TIAN Wei-min²

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou 571737, China)

Abstract: The properties of natural rubber latex from RRIM600 with 3, 13, 20, 24 and 28 tapping years were investigated, such as particle size of natural rubber latex, properties of raw rubber, curing characteristics of rubber compound and physical properties of the vulcanizates. The results showed that the average particle size of natural rubber latex from 28 tapping year rubber trees was the smallest and its particle size distribution had a narrow distribution range. Plastic initial value and Mooney viscosity of raw rubber from 20 tapping year rubber trees were higher. The tensile strength and tear strength of vulcanizate from 20 and 28 tapping year rubber trees were higher.

Key words: natural rubber; tapping year; particle size; physical property