



真空凝固天然橡胶胶乳及其生胶性能

雷统席^①, 蒋盛军^{②*}, 符乃方^②, 李鸿^③, 谢飞扬^③, 马洪泉^③

① 海南大学海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室, 海口 570228;

② 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 儋州 571737;

③ 中化国际海南中化橡胶有限公司, 儋州 571737

* 联系人, E-mail: mondaysjj22@yahoo.com.cn

2011-02-18 收稿, 2011-03-28 接受

国家现代农业产业技术体系资助项目(nycytx-17)

摘要 在真空条件下, 天然胶乳橡胶粒子会膨胀、破裂, 从而引起天然胶乳的凝固. 本研究首次将真空技术引入天然胶乳凝固领域. 真空凝固天然胶乳可物理控速、凝固彻底、胶清清澈、污染低. 与酸凝固天然胶乳的生胶及微生物凝固天然胶乳的生胶相比, 真空凝固胶具备多孔、叠层结构, 干燥失水快、抗氧指数(PRI)高、硫化速度较快, 硫化后物理机械性能在 3 种硫化胶中最优. 本研究为天然胶乳的凝固提供了一种新的物理方法.

关键词

天然橡胶胶乳
真空
凝固

天然橡胶胶乳(天然胶乳)中的粒子主要由橡胶粒子组成. 橡胶粒子可视为一种多层结构的颗粒物, 内层、中间层和外层分别为分子量较小的溶胶层、高分子橡胶烃层、吸附蛋白质及脂类保护层, 橡胶粒子的外保护层因所带电荷电性相同而互相排斥, 从而维持天然胶乳的稳定性. 从电化学角度看, 天然胶乳的稳定性是橡胶粒子整体处于等电状态所致. 通过加入化学试剂、冷冻或加热等方法可以破坏保护层, 或者说改变等电状态, 使天然胶乳失去稳定性而凝固. 现有的天然胶乳凝固方法大致可分为 3 类: 化学法、生物法和物理法. 化学法是现在生产上广泛推广使用的方法, 其中以酸凝固法为主. 该方法操作简单, 但控量不当时会损害生胶的质量和物理机械性能^[1,2]; 生物法以微生物凝固法为主, 虽然微生物法凝固胶乳具有较好的物理机械性能, 但是该法存在着凝固时间较长、生胶易发胀、容易产生夹生胶、易受外界干扰等缺点, 因此

在生产上难以大规模推广应用^[2,3]. 目前, 利用物理法凝固天然胶乳的研究报道较少.

真空凝固天然胶乳的基本设想是: 利用真空促进橡胶粒子的膨胀、破裂, 粒子内多种内容物迅速释放, 打破天然胶乳体系的电荷平衡而导致天然胶乳的快速凝固; 同时, 在负压的作用下, 有利于天然胶乳中高分子物质的交联而促进凝固. 由于真空无氧保护及快速凝固, 体系中的天然非胶组分未及变化而被包埋在胶块中, 这些成分有助于改善生胶质量和相关物理机械性能^[4,5].

由于现阶段实验设备所限, 无法获得极高真空度, 故以一定量乙酸为凝固引物, 加大天然胶乳黏流动性, 用一般性真空泵获取真空条件, 抽真空凝固天然胶乳获得成功. 在一定真空度条件下, 黏胶乳快速膨胀、凝固, 在短时间内就可获得凝固完全的胶块, 解决了以往靠增加酸量缩短凝固时间而影响生胶质量的难题; 天然胶乳凝

固彻底、胶清清澈、污染低; 获得的生胶具备多孔、叠层结构(图 1(a), (b)和(e)), 这将有利于后续加工, 提升胶料的各种综合性能^[6,7]. 综上所述, 与常规的酸凝固方法相比, 此法可缩短胶乳的凝固时间, 减少胶厂排废, 缩短干燥和混炼加工时间, 兼具节能、环保的优点, 在未来具有较好的推广应用前景.

按照天然生胶、胶乳标准胶(SCR5)生产工艺规程(行业标准 NY/T 925-2004)进行试验: 即 5%乙酸常规凝固, 采用 5%乙酸溶液 13.7 mL, 凝固干胶含量为 28.0%的鲜割天然胶乳 400 mL; 微生物法也按上述规程, 但用 13.7 mL 醋酸杆菌为主的混合菌群菌液代替乙酸; 真空凝固法亦按上述同等操作, 但加乙酸后, 立即转入真空箱, 抽真空至负压 0.08 MPa, 用时约 45 s, 停抽、保持真空 5 min 后, 取出压胶, 生胶样品见图 1(a)~(f). 真空凝固样品(图 1(a), (b)和(e))可见许多细孔, 蓬松的凝固胶料间存在叠层结构; 酸凝固

英文引用格式: Lei T X, Jiang S J, Fu N F, et al. Vacuum coagulation of natural rubber latex and the properties of the produced natural raw rubber (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 1184–1187, doi: 10.1360/972010-2471

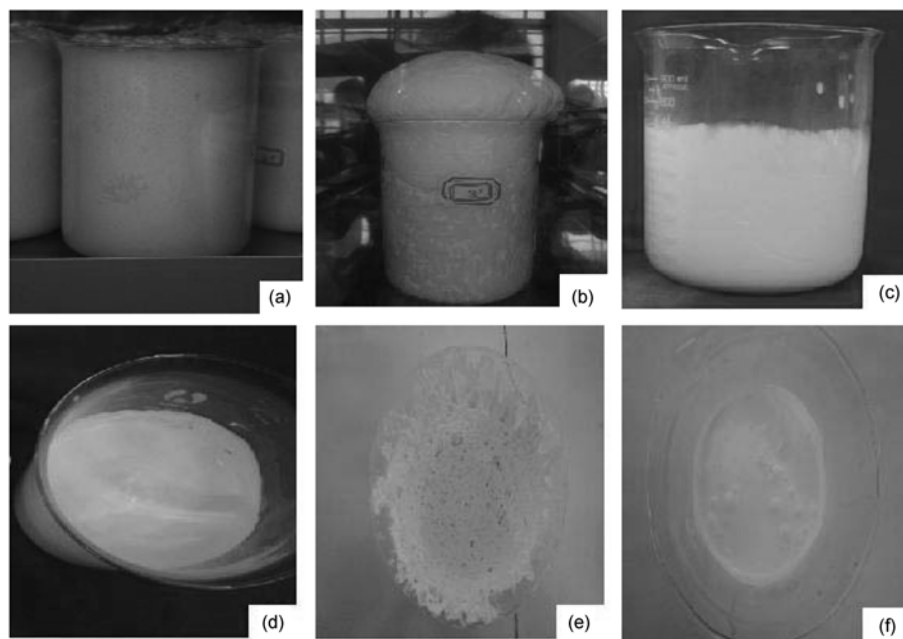


图1 不同凝固方法获得的天然橡胶生胶样品

(a), (b), (e) 为真空凝固样品; (c), (d) 为酸凝固样品; (f) 为微生物凝固样品

(图1(c)和(d))和微生物凝固(图1(f))样品较为光滑致密,这说明抽真空使得胶乳显著膨胀而快速凝固,从而形成多孔、蓬松的叠层结构。需要指出的是,真空凝固法可使胶乳在6 min内完全凝固,其他两者6 min后仅少量凝固,15 min后凝固很不完全,但放置12 h后完全凝固,这充分表明抽真空能显著加速天然胶乳凝固。另外,不加酸直接抽真空处理的胶乳样品不能快速凝固,这说明加入适当的酸来引发真空凝固是必要的。为了获得质量更好的生胶,探究最适酸用量将是下一步研究的重点。

由图2可知,真空凝固胶失水较快,95℃干燥3 h的真空凝固生胶失水量比其他2种方法凝固生胶干燥4 h的失水量多,真空凝固生胶干燥4 h可达满意效果,而其他两者需要约5 h的干燥时间。这可能与真空凝固生胶具有多孔、疏松的叠层结构相关,在干燥时这样的生胶容易脱水。

由表1可知,按照现有的相关标准(国标SCR5,进口天然橡胶SMR1,SMR5),目前暂时无法对真空凝固胶

定级,这可能与乙酸用量过多,工艺尚未优化相关(采用乙酸作凝固剂时,酸用量为干胶重的0.6%~0.7%,本实验取最高用量0.7%),但对比同样处理的其他2个样品,真空凝固胶多项指标较好: P_0 值低,氮含量高, PRI 超过100。这可能是真空凝固速度快,天然非胶组分未及变化而被包覆,真空下保存完好,橡胶烃交联度不够,高热测试时发生热交联所致;当然,这也

不排除存在夹生胶的可能。通过胶清pH和透光度对比发现:真空凝固胶清酸残留稍高,这表明真空凝固需酸量少;胶清的凝固也比较彻底,剩余胶清造成的污染也少。

将生胶硫化后检测硫化胶的物理机械性能(按照国标GB9865),具体硫化配方及制备工艺如下:橡胶100 g,氧化锌5 g,硫磺3 g,硬脂酸0.5 g,促进剂M 0.7 g;胶料在 $25 \pm$ 平板硫化机

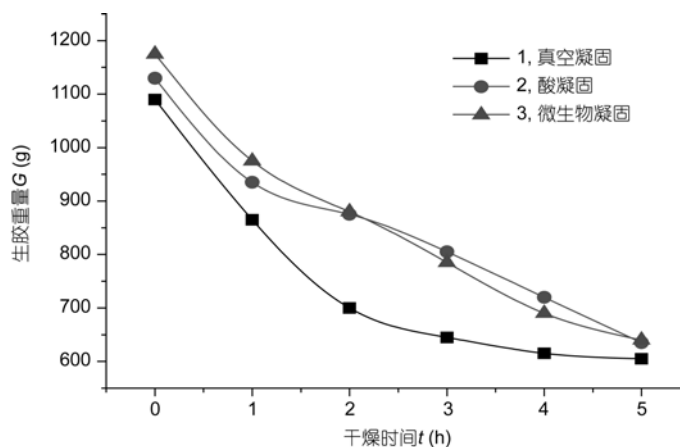


图2 不同凝固方法对天然橡胶干燥失水的影响

上硫化, 硫化温度为 143℃, 硫化时间为 30 min. 从表 2 可知, 与其他 2 种凝固方法所制备的硫化胶样品相比, 真空凝固硫化胶的邵尔 A 硬度、拉伸强度、扯断伸长率、300%定伸应力、500%定伸应力等各项指标均占优, 尤其是拉伸强度、扯断伸长率等指标. 由于目前添

加的乙酸量偏高, 酸过多可能会损伤胶的性能, 优化真空凝固配方后将有可能获得物理机械性能更好的生胶.

不同凝固方法对生胶硫化性能影响也比较大(表 3), 真空凝固、酸凝固以及微生物凝固生胶的硫化 t_{90} 分别为 801, 1168 和 870 s, 这表明: 真空凝固

胶的硫化速度比其他 2 种方法凝固生胶的硫化速度都快, 从而减少硫化所耗能量. 这其中的机理可能与真空凝固胶具有的多孔、内部叠层结构相关, 这种蓬松的多孔结构有利于硫磺和其他助剂在胶基体中快速均匀分散, 故而降低了达到 t_{90} 的时间^[7].

表 1 不同凝固方法对天然橡胶理化性质及胶清的影响

项目	杂质含量 (%)	灰分含量 (%)	挥发物含量 (%)	氮含量 (%)	塑性初值 P_0	抗氧指数 PRI	胶清 pH	胶清透光度 (280 nm)	胶清吸光度 (280 nm)
进口 smr1	0.02	0.5	0.8	0.6	≥35	≥60	无	无	无
进口 smr5	0.05	0.6	0.8	0.6	≥35	≥60	无	无	无
国标 SCR5	0.05	0.6	0.8	0.6	≥30	≥60	无	无	无
真空凝固胶	0.024	0.461	0.222	0.714	26	109	4.16	94.0	0.013
酸凝固胶	0.025	0.549	0.328	0.579	37	88.1	4.27	85.1	0.068
微生物凝固胶	0.045	0.857	0.474	0.643	31	95	4.26	82.1	0.086

表 2 不同凝固方法对天然橡胶硫化胶物理机械性能的影响

项目	邵尔 A 硬度	拉伸强度(MPa)	扯断伸长率(%)	300%定伸应力(MPa)	500%定伸应力(MPa)
真空凝固	36	15.523	806.87	1.77	3.86
酸凝固	35	13.530	757.45	1.37	2.92
微生物凝固	35	14.135	742.66	1.47	3.37

表 3 不同凝固方法对天然橡胶生胶硫化性能的影响

项目	t_{10} (min)	t_{30} (min)	t_{50} (min)	t_{90} (min)	Vc1	Vc2
真空凝固	1.48	2.58	4.38	13.35	8.29	9.48
酸凝固	3.09	5.12	9.03	19.48	7.60	8.72
微生物凝固	2.18	3.50	5.55	14.50	7.97	9.38

参考文献

1 Ding L, Chen M, Liu P M, et al. Chin J Trop Agr, 2007, 27: 67–70
2 She X D, Liao S Q, Li S D, et al. China Rubber Ind, 2010, 57: 155–158
3 She X D, Zhu C F, Liao S Q, et al. Chin J Trop Agr, 2007, 27: 78–81
4 Fri P S, Nkeng G E, Ehabe E E. J Appl Polym Sci, 2007, 103: 2359–2363
5 Tuampoemsab S, Sakdapipanich J, Tanaka Y. Rubber Chem Tech, 2007, 80: 159–168
6 Garbaczyk M, Grinberg F, Nestle N, et al. J Polym Sci, 2001, 39: 2207–2214
7 王庆国, 张晓红, 乔金梁. 科学通报, 2008, 53: 1482–1484

Vacuum coagulation of natural rubber latex and the properties of the produced natural raw rubber

LEI TongXi¹, JIANG ShengJun², FU NaiFang², LI Hong³, XIE FeiYang³ & MA HongQuan³

¹ Key Laboratory of Ministry of Education for Application Technology of Chemical Materials in Hainan Superior Resources, Hainan University, Haikou 570228, China;

² Tropic Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture, Danzhou 571737, China;

³ Sinochem International, Hainan Natural Rubber Co. Ltd, Danzhou 571737, China

Under vacuum natural rubber particles in natural rubber latex will expand, burst and coagulate. In this study, vacuum technology was applied to coagulate natural rubber latex. This vacuum coagulation of natural rubber latex could be controlled physically. The skim latex obtained as a byproduct during this procedure was cleaner than that obtained from other procedures; this procedure would therefore reduce pollution from latex processing. The natural raw rubber produced by vacuum coagulation had a porous and layered structure. Compared with the natural raw rubber coagulated by acid and microbiological methods, the natural raw rubber produced in this study was faster to dehydrate and vulcanize, and had a higher plasticity retention index. The vulcanized rubber from vacuum coagulation had better physical and mechanical properties than that prepared by acid or microbiological coagulation. The method developed in this work is a novel physical way to coagulate natural rubber latex.

natural rubber latex, vacuum, coagulation

doi: 10.1360/972010-2471