

天然橡胶非胶组分的研究

唐海龙¹, 苍飞飞²

(1. 海南省先进天然橡胶复合材料工程研究中心有限公司, 海南 海口 570126; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:从天然橡胶(NR)非胶组分方面研究NR产品的组成和性能。结果表明:对于从标准测试项目上看基本无差异的NR样品,从非胶组分入手研究,发现1#样品橡胶部分裂解产物丰度值和天然产物(甾醇类化合物)含量明显大于2#样品;1#样品主要含钾、钙、钠、磷、镁、钛、氯、氧、碳等元素,而2#样品主要含钾、钙、磷、镁、钠、硅、碳、氧等元素;1#样品水溶物含有氟离子、氯离子、亚硝酸根离子和硫酸根离子;2#样品水溶物含有氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子。

关键词:天然橡胶;检测;标准方法;非胶组分

中图分类号:TQ330.7;TQ332 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2018)-0000-04

天然橡胶(NR)是一种以顺式聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物,分子式是 $(C_5H_8)_n$,橡胶烃质量分数为0.92~0.95。世界上有2 000多种植物可收获NR,其中橡胶树产量最高、质量最好,且易采割,大规模推广种植的主要是巴西橡胶树^[1-2]。市售的NR主要是由三叶橡胶树的胶乳制得。马来西亚、印度尼西亚、泰国、斯里兰卡和印度的种植面积及NR产量占世界的90%^[3]。

NR的各类检测标准有10项^[1-10],涵盖了NR品质的基本检测,有助于初步了解NR的性质。但要深入研究NR的产地与其组成和性能的关系,这些检测方法还远远不够。从胶园收集的胶乳或自然凝固的杂胶,经过制胶厂加工凝固、洗涤、压片、压炼、造粒和干燥等工序制成各种片状或颗粒状的固体NR。NR中除橡胶烃以外还有质量分数约0.05的非橡胶烃物质,虽然这些物质含量不大,但是种类繁多,对NR的制胶工艺和产品性能有重要影响。

本工作对不同产地、不同制胶工艺所得NR中的非胶组分进行研究和对比。

1 实验

1.1 主要原材料

1#和2#NR标准胶,海南天然橡胶产业集团股

作者简介:唐海龙(1976—),男,黑龙江牡丹江人,海南省先进天然橡胶复合材料工程研究中心有限公司工程师,学士,主要从事天然橡胶的制备及相关检测研究工作。

E-mail: hualinhl@163.com

份有限公司产品。

1.2 主要仪器

IR-10型红外光谱仪,美国尼高利公司产品;PY-2020ID型裂解器,日本Solar Frontior公司产品;7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司产品;S4800型能谱仪(EDS),日本日立公司产品;ics2000型离子色谱仪,美国戴安公司产品。

1.3 试样制备

根据相应国家标准和行业标准要求制备试样。

1.4 测试分析

1.4.1 标准方法检测项目

NR的氮含量、加热减量、灰分、丙酮抽出物、杂质含量、门尼粘度、塑性初值、塑性保持率和水溶物按相应标准测定^[3-12]。

1.4.2 丙酮抽出物定性

将试样置于索氏抽提器中,用丙酮抽提,然后在氮吹下蒸发除去溶剂,干燥后称量。用红外光谱和裂解气相色谱-质谱定性抽提后试样中的有机成分。

1.4.3 灰分定性

将试样放入坩埚中,在调温电炉(或本生灯)上加热,待挥发性的分解产物逸去后,将坩埚转移到马弗炉中继续加热直至含碳物质被全部烧尽。用EDS测试剩余灰分中的无机物成分。

1.4.4 水溶物定性

以水为溶剂对试样进行热煮萃取,然后过滤

并对含有水溶物的萃取液进行蒸发、干燥、称量,从而求出试样的水溶物含量。将水溶物定容到100 mL容量瓶中,用离子色谱定性其中的离子物质。

2 结果与讨论

2.1 标准方法检测结果

2个NR样品的标准方法性能检测结果见表1。

项 目	检测结果		指标	方法文献 编号
	1 [#]	2 [#]		
氮质量分数×10 ²	0.31	0.46	≤0.60	[10]
105 °C加热减量/%	0.26	0.19	≤0.80	[8]
灰分质量分数×10 ²	0.70	0.28	≤1.0	[7]
丙酮抽出物质量分数×10 ²	1.92	2.72	—	[12]
杂质质量分数×10 ²	0.05	0.04	≤0.20	[9]
门尼粘度	106	76	—	[4]
塑性初值	72	51	≥30	[5]
塑性保持率/%	69	65	≥40	[6]
水溶物质量分数×10 ²	0.80	0.34	—	[11]

由表1可见:2个NR产品均达到合格品要求,1[#]样品的加热减量、灰分、门尼粘度、塑性初值和水溶物质量分数均大于2[#]样品30%以上,1[#]样品水分及小分子挥发物比2[#]样品多;1[#]样品中金属氧化物含量大于2[#]样品;1[#]样品相对分子质量大于2[#]样品。

2.2 非胶组分的表征

2.2.1 丙酮抽出物

2个NR样品丙酮抽出物的红外光谱见图1。

由图1可见:2个样品丙酮抽出物的红外光谱有相似的谱峰出现,包括3 349 cm⁻¹处—OH的吸收峰、2 900 cm⁻¹处—CH₃中C—H的不对称伸缩振

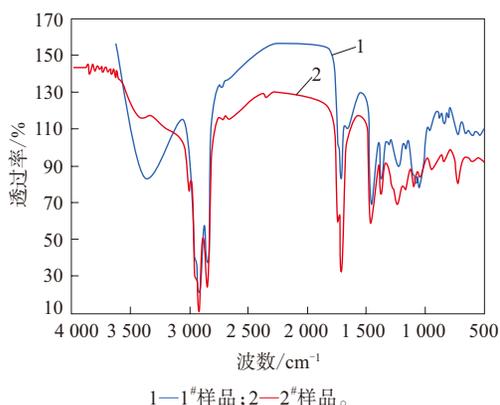


图1 2个NR样品丙酮抽出物的红外光谱

动峰、2 853 cm⁻¹处C—H的对称伸缩振动峰、1 710 cm⁻¹处C=O的伸缩振动峰、1 465 cm⁻¹处—CH₂—中C—H的伸缩振动峰、1 377 cm⁻¹处—CH—中C—H的伸缩振动峰、1 239 cm⁻¹处C—O的伸缩振动峰。

2个NR样品丙酮抽出物的300 °C裂解气相色谱如图2所示。

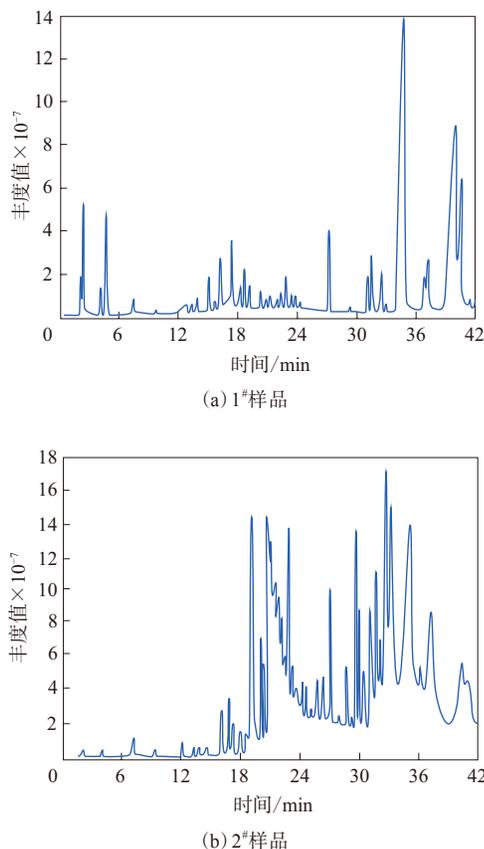


图2 2个NR样品丙酮抽出物裂解气相色谱

由图2可见:丙酮抽出物经过裂解后发现存在NR的裂解碎片,有直链烷烃,也有甾醇类化合物等天然产物,但2个样品的含量有明显的差异,且甾醇类化合物也不相同。

2个NR样品的300 °C直接裂解气相色谱如图3所示。

由图3可见:样品直接进样经过分离后产生的产物有NR裂解产物、脂肪酸类物质和甾醇类化合物(少量),两者裂解后产物丰度值有很大差异,1[#]样品橡胶组分裂解产物(8 min左右)丰度值明显高于2[#]样品,1[#]样品的天然产物(甾醇类化合物,32 min左右)明显多于2[#]样品,这可能是相对分子质量的不同导致。

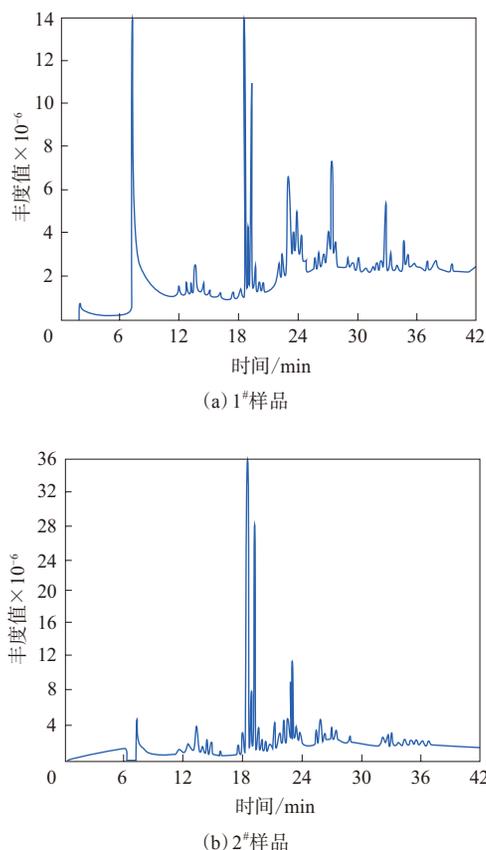


图3 2个NR样品直接裂解气相色谱

2.2.2 灰分定性

1#NR样品灰分的EDS分析照片和能谱分别见图4和5。由图4和5可见,1#NR样品呈现出颗粒状和条状相间的状态,主要含有钾、钙、钠、磷、镁、钛、氯、氧、碳等元素。

2#NR样品灰分的EDS分析照片和能谱分别见图6和7。由图6和7可见,2#NR样品呈现出颗粒状,主要含有钾、钙、钠、磷、镁、硅、碳、氧等元素。

2.2.3 水溶物定性

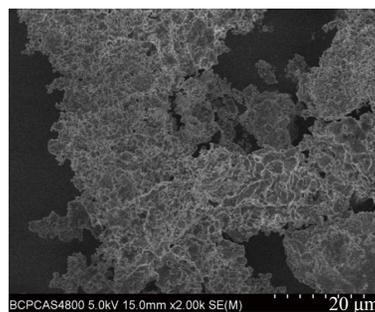
2个NR样品的离子色谱全分析测试结果见表2。

由表2可见:1#NR样品有氟离子、氯离子、亚硝酸根离子和硫酸根离子;2#NR样品有氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子。

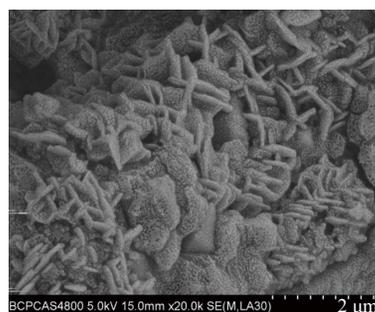
3 结论

(1)从标准要求的测试项目上看,2个NR样品均属于合格产品,差异不明显。

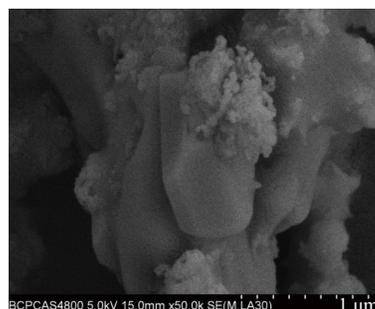
(2)从非胶组分入手研究,发现2个样品存在大量的差异:1#样品橡胶部分裂解产物丰度值明显



(a) 放大2 000倍



(b) 放大20万倍



(c) 放大50万倍

图4 1#NR样品灰分的EDS分析照片

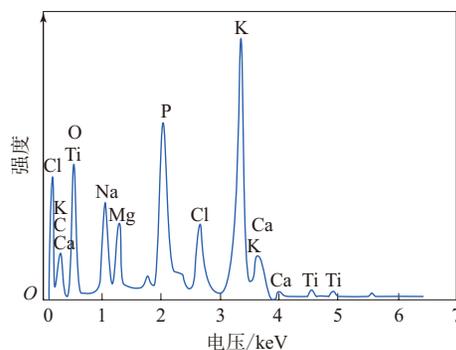
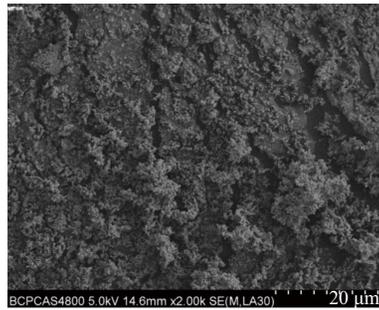


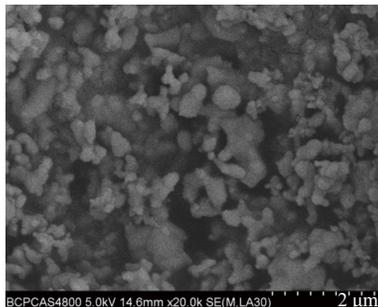
图5 1#NR样品灰分的EDS元素分析谱

大于2#样品,可能是相对分子质量的不同导致;1#样品的天然产物(甾醇类化合物)明显多于2#样品。

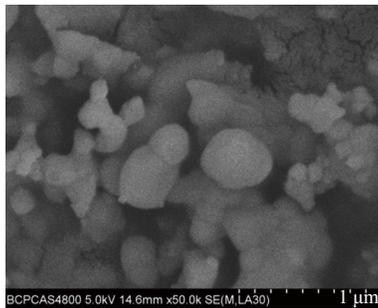
(3)1#样品灰分主要以颗粒状和条状相间的状



(a) 放大2 000倍



(b) 放大2万倍



(c) 放大5万倍

图6 2#NR样品灰分的EDS分析照片

态存在,而2#样品主要为颗粒状;1#样品主要含钾、钙、钠、磷、镁、钛、氯、氧、碳等元素,而2#样品主要含钾、钙、钠、磷、镁、硅、碳、氧等元素。

(4) 1#样品水溶物含有氟离子、氯离子、亚硝酸根离子和硫酸根离子;2#样品水溶物含有氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子。

Study on Non-rubber Components of NR

TANG Hailong, CANG Feifei

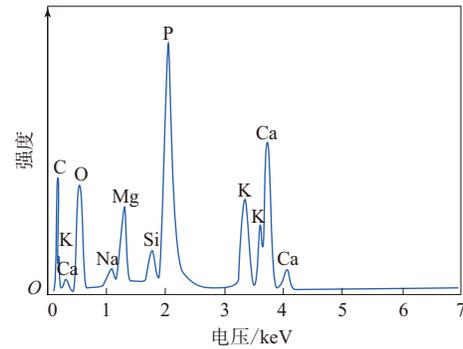


图7 2#NR样品灰分的EDS元素分析谱

表2 2个NR样品离子色谱全分析结果 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

样品	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
1#	0.4	27.0	6.0	—	31.3
2#	—	31.8	—	132.0	20.0

通过对NR非胶组分的研究,可对不同产地NR的组分和性能差异有更深入的了解。

参考文献:

- [1] 韩慧,李德新,聂万江,等.海南天然橡胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2017,37(1):24-28.
- [2] 董昱.我国天然橡胶市场2016年回顾与2017年展望[J].橡胶科技,2017,15(4):11-15.
- [3] GB/T 8081—2008,天然生胶 技术分级橡胶(TSR)规格导则[S].
- [4] GB/T 1232.1—2000,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[S].
- [5] GB/T 3510—2006,未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法[S].
- [6] GB/T 3517—2014,天然生胶 塑性保持率的测定[S].
- [7] GB/T 4498.1—2013,橡胶 灰分的测定 第1部分:马弗炉法[S].
- [8] ISO 248-1—2011,生橡胶-挥发物含量的测定-第1部分:热轧法和烘箱法[S].
- [9] GB/T 8086—2008,天然生胶 杂质含量测定法[S].
- [10] GB/T 8088—2008,天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定[S].
- [11] NY/T 1527—2007,天然橡胶中水溶物含量[S].
- [12] GB/T 3516—2006,橡胶 溶剂抽出物的测定[S].
- [13] 温世鹏,柳东海,张法忠.短纤维/白炭黑/天然橡胶复合材料撕裂性能的研究[J].橡胶工业,2017,64(3):133-136.

收稿日期:2017-09-04