

脱蛋白天然橡胶的性能和应用

曾 英 王 东 季本仁

(中国科学院昆明植物研究所 650204)

张志强

(云南省橡胶制品研究所, 昆明 650233)

摘要 以马来西亚脱蛋白天然橡胶(DPNR)为主, 介绍 DPNR 的研制、生胶性能、硫化胶物理性能和动态性能, 以及现有的和潜在的应用领域。DPNR 的生产采用酶法, 其灰分和氮质量分数极低; 硫化特性与 NR 类似; 具有低蠕变、低应力松弛、低水溶胀率及高阻尼的特点, 适用于密封、绝缘、减震及医药、食品等橡胶制品。

关键词 脱蛋白天然橡胶, NR

脱蛋白天然橡胶 (Deproteinised natural rubber), 简称 DPNR, 是氮和灰分质量分数极低的纯化 NR, 具有低蠕变、低应力松弛、良好的耐疲劳和动态性能等特点。作为特种橡胶用于某些特殊的工程领域, 如密封圈、绝缘垫、建筑抗震垫及海底橡胶制品等^[1]; 其另一重要用途是生产医疗保健品, 如人工心脏瓣膜及导管等。目前 DPNR 的消费市场主要在欧美、日本及韩国, 而马来西亚是 DPNR 的唯一生产国。

1 DPNR 的研制

制备 DPNR 所采用的脱蛋白方法有化学法、低温结晶法以及酶法等。化学法是使用强碱在加热条件下水解橡胶粒子的吸附层蛋白质, 但在加热碱解过程中, 烃分子明显降解, 并产生分子交联, 且该方法在操作中会发生凝固, 难以顺利地进行到底。因此这种方法已不再使用。低温结晶法是将橡胶在乙醚中溶成十分稀的溶液, 在 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温下把橡胶烃结晶提纯, 制品的纯度高, 但条件苛刻, 且提纯率低。

用蛋白酶除去胶乳的蛋白质以制备低蛋白橡胶的研究工作早在 30 年代已经开始^[2], 低氮橡胶制备的第 1 项专利在 1943 年诞生^[3]。研究资料表明, DPNR 试验的受试蛋白酶包括胰蛋白酶^[4]、菠萝蛋白酶、木瓜蛋白酶^[5, 6] 及 superase (一种细菌性蛋白酶)^[2, 7]; 围绕酶源和酶

解工艺、凝固工艺及凝固装置等关键环节, 产生了具有创新意义的研究成果, 加之蛋白酶的规模化生产以及蛋白酶在工业生产上的推广应用, 最终促成了第 1 条 DPNR 生产线于 1992 年在马来西亚投产。

目前马来西亚生产两种级别的 DPNR, 即恒粘型 (DPNR-CV) 和非恒粘型 (DPNR-N), 均由 100% 的天然胶乳制成, 其生产工艺流程^[1]为: 田园胶乳 $\xrightarrow{\text{氨、酶、表面活性剂}}$ 酶催化水解 $\xrightarrow{\text{甲酸}}$ 连续蒸汽塔凝聚 \rightarrow 锤式压炼机组压皱 \rightarrow 干燥。

2 生胶性能

氮及灰分质量分数极低是 DPNR 的特点, 生胶性能指标列于表 1^[8]。

表 1 DPNR 生胶性能

项 目	DPNR-CV	DPNR-N
杂质质量分数	$\leq 0.000\ 1$	$\leq 0.000\ 1$
灰分质量分数	$\leq 0.001\ 5$	$\leq 0.001\ 5$
氮质量分数	$\leq 0.001\ 2$	$\leq 0.001\ 2$
挥发物质量分数	$\leq 0.003\ 0$	$\leq 0.003\ 0$
门尼粘度 [ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	60~70	—
塑性初值	—	≥ 35

3 硫化特性

NR 的硫化体系对 DPNR 同样有效, 但与 SMR CV 和 SMR L 相比, DPNR 易焦烧。DPNR 采用普通硫化体系时的硫化特性见表 2^[8]。

作者简介 曾英, 女, 34 岁。研究员。主要从事蛋白质与酶资源的基础与开发研究。入选首届云南跨世纪中青年学术和技术带头人, 现主持云南省“九五”科技攻关课题。

表 2 DPNR 采用普通硫化体系时的硫化特性

项 目	DPNR-CV	DPNR-N
TM100 型孟山都硫化仪(140 °C)		
$(M_H - M_L)/(N \cdot m)$	3.20	3.03
t_2/min	7.6	7.6
$(t_{90} - t_2)/\text{min}$	12.3	12.0
焦烧时间 $t_5(120\text{ °C})/\text{min}$	28.0	27.0

注: 配方: DPNR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 炭黑 N330 35, 促进剂 NS 0.7, 硫黄 2.25。

DPNR 硫化胶的物理性能取决于配方和硫化体系, 采用有效硫化体系可获得更低的压缩永久变形和应力松弛以及高模量。DPNR-CV 和 DPNR-N 采用有效硫化体系时的硫化特性见表 3^[8]。

表 3 DPNR 采用有效硫化体系时的硫化特性

项 目	DPNR-CV	DPNR-N
TM100 型孟山都硫化仪(140 °C)		
$(M_H - M_L)/(N \cdot m)$	2.50	2.51
t_2/min	7.45	7.53
$(t_{90} - t_2)/\text{min}$	6.06	5.25
焦烧时间 $t_5(120\text{ °C})/\text{min}$	46.7	50.2

注: 配方: DPNR 100, 氧化锌 5, 乙基己酸锌 2, 防老剂 Permax TQ 2, 炭黑 N774 50, 促进剂 NOBS 1.44, 促进剂 TBTD 0.6, 硫黄 0.6。

4 硫化胶性能

采用普通硫化体系时, DPNR-CV 和 DPNR-N 的物理性能与 SMR CV 和 SMR L 比较结果见表 4^[8]。由表 4 得知, 两种级别 DPNR 的水溶胀率和压缩应力松弛均低于 SMR CV 和 SMR L, 对于硬度和拉伸强度也同样如此。如果采用有效硫化体系(见表 5)^[8], DPNR 的水溶胀率、压缩应力松弛、硬度和拉伸强度亦低于 SMR CV 和 SMR L, 老化性能与 SMR CV 和 SMR L 相当, 因此适用于 NR 的防护体系对 DPNR 也适用。

5 动态性能

橡胶的动态性能一般由复数剪切模量 G^* 和损耗角 δ 决定, 通过测定正弦变化的应力-应变周期的应力-应变峰值及其相变, 获得复数剪切模量 G^* 和损耗角 δ 两个参数值。所用试样厚 5 mm、直径 20 mm, 采用有效硫化体系, 剪切振幅为 2.5%, 测试结果见图 1 和 2^[8]。

表 4 DPNR 采用普通硫化体系时的物理性能

项 目	SMR	DPNR	SMR	DPNR
	CV	-CV	L	-N
门尼焦烧 t_5 (120 °C)/min	35.8	28.0	34.1	27.0
适宜硫化时间 $t_{95}(150\text{ °C})/\text{min}$	24.8	21.6	24.3	23.6
拉伸强度/MPa	32.2	32.6	33.4	33.6
扯断伸长率/%	545	568	520	546
100%定伸应力/MPa	2.87	2.41	2.72	2.40
300%定伸应力/MPa	13.3	11.5	14.5	12.9
IRHD/度	63	60	59	58
回弹值(23 °C)/%	67.5	69.1	70.0	71.4
压缩永久变形 (70 °C × 1 d)/%	43.3	44.7	43.0	41.3
水溶胀率/% (23 °C × 7 d)/%	0.87	0.62	0.85	0.67
(100 °C × 3 d)/%	8.40	5.13	8.25	6.82
压缩应力松弛(应变 25%, 23 °C × 7 d)/%	12.4	10.5	11.5	10.8

注: 同表 2。

由图 1 可见, DPNR-CV 和 DPNR-N 的阻尼相当高(表现为 δ 值高), 若采用普通硫化体系和半有效硫化体系, 其阻尼特性与 SMR CV 和 SMR L 相当。由图 2 可见, DPNR-CV 的高

表 5 DPNR 采用有效硫化体系时的物理性能

项 目	SMR	DPNR	SMR	DPNR
	CV	-CV	L	-N
门尼焦烧 t_5 (120 °C)/min	> 60.0	46.7	59.3	50.2
适宜硫化时间 $t_{95}(150\text{ °C})/\text{min}$	18.8	18.3	15.5	14.5
拉伸强度/MPa	27.4	27.3	28.5	28.3
扯断伸长率/%	482	520	523	544
100%定伸应力/MPa	2.35	2.01	2.40	1.82
300%定伸应力/MPa	13.5	11.3	13.5	10.8
IRHD/度	55	52	54	51.5
回弹值(23 °C)/%	66.9	63.0	68.1	67.3
压缩永久变形 (70 °C × 1 d)/%	23.7	20.0	25.5	22.5
水溶胀率/% (23 °C × 7 d)/%	1.30	0.94	0.68	0.60
(100 °C × 3 d)/%	8.00	5.70	4.16	3.47
压缩应力松弛(应变 25%, 23 °C × 7 d)/%	11.70	8.60	11.20	8.70
100 °C × 7 d 老化后 拉伸强度保持率/%	84	81	84	79
扯断伸长率保持 率/%	73	72	69	66
300%定伸应力保持 率/%	140	149	149	161

注: 同表 3。

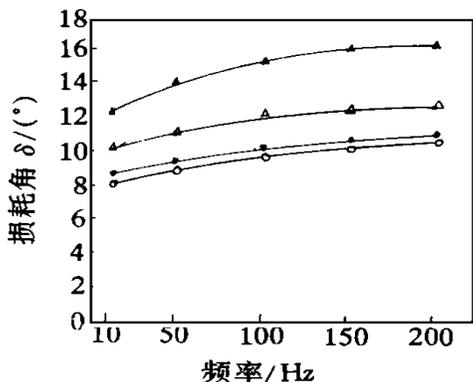


图1 频率与损耗角的关系

○—SMR L; ●—SMR CV; △—DPNR-CV; ▲—DPNR-N

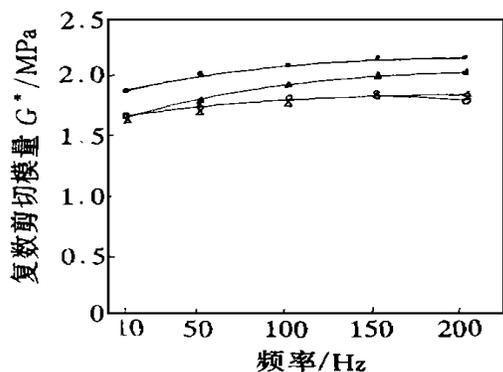


图2 频率与复数剪切模量的关系

注同图1

阻尼特性并未影响其复数剪切模量, DPNR-CV和DPNR-N的复数剪切模量与SMR CV和SMR L相当。高阻尼和高模量特性有利于减震隔震橡胶制品。

从图中还可看出, DPNR-CV和DPNR-N硫化胶的复数剪切模量和损耗角随着频率的增大而略有升高, 即频率增幅较大时模量和损耗角变化不大, 这正是用DPNR制作抗震元件的优势所在。

6 应用

根据上述研究结果, DPNR的特性和用途

归纳于表6^[8]。

表6 DPNR的应用

特性	用途
低蠕变、低应力松弛	密封件、隔水衬里、建筑支座、接圈
低水溶胀率	海底及绝缘制品
高阻尼	抗震及振动吸收装置
低蛋白	医药、食品
低灰分、浅颜色	奶嘴、玩具、透明橡胶制品

DPNR是一种新型的NR, 不仅在如绝缘材料、支承垫、密封件和防震垫等工程上的应用十分广阔, 而且在医疗、保健品以及食品行业用途广泛; DPNR由于其独特的性能, 亦将成为橡胶制品研究领域的供试材料, 并由此产生具有创新意义的研究成果。

参考文献

- 1 化工部赴马来西亚橡胶科技考察组. 马来西亚的橡胶工业. 橡胶工业, 1996, 43(6): 364~369
- 2 Khoo T C, Chen S F, Lim C L. A new and improved process for deproteinised natural rubber (DPNR) production. In: Rubb. Res. Inst. Malaysia. Proc. Rubb. Res. Inst. Malaysia Rubb. Grow. Conf. Kuala Lumpur; Rubb. Res. Inst. Malaysia, 1987. 456~473
- 3 Wentworth V H. Improved in the preparation of purified latex and the preparation of rubber therefrom. Great Britain, BP 551666. 1943
- 4 Barnwell T H. Skim latex—the Dunlop process. Plrs. Bull. Rubb. Res. Inst. Malaya 1957(33): 108
- 5 Yapa P A J, Balasingham C G. The proteolytic action of papain on proteins in Hevea latex. J. Rubb. Res. Inst. Sri Lanka, 1974 (51): 1~12
- 6 Yapa P A J, Nadarajah M. Use of papain treatment of NR latex to produce superior-quality rubbers. Plastics and Rubber: materials and applications, 1980(2): 32~36
- 7 Smith J F. Treatment of rubber. Great Britain, BP 1366934. 1974
- 8 Khoo T C. Deproteinised natural rubber. Rubb. Res. Inst. Malaysia Technol. Bull., 1996(11), 1~12

收稿日期 1998-07-23

新型D级和E级超长高压钻探 胶管研制成功

最近山东省莱州市橡塑厂研制成功新型D级和E级超长高压钻探胶管, 其中E级产品荣获国家科学技术进步二等奖, 为国家级重点新

产品。

该产品管体采用大变角等强度理论设计, 具有承压大、耐冲压等特点, 主要用于高压或超高压喷射钻井、地面或海底输油线。

(本刊讯)