

# 天然胶乳絮凝方法对天然橡胶性能的影响

汪传生<sup>1</sup>, 谢苗<sup>1\*</sup>, 王志飞<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 益阳橡胶塑料机械集团有限公司, 湖南 益阳 413000)

**摘要:**采用自然烘干、酸絮凝、无机盐凝固和海水热絮凝方法絮凝天然胶乳, 研究絮凝方法对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明, 采用海水热絮凝方法制备的NR具有较高的拉伸强度和拉伸伸长率, 比采用自然烘干方法制备的NR分别提高10.7%和38.7%, 工艺性能、物理性能和动态力学性能较好。

**关键词:**天然胶乳; 絮凝方法; 天然橡胶; 物理性能; 动态力学性能

**中图分类号:** TQ331.2; TQ332.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2019)12-0932-04

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.12.0932



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然胶乳是橡胶树通过光合作用合成的天然高分子乳液, 其主要成分是橡胶烃, 其余成分为蛋白质、脂肪酸和糖类等非橡胶物质。天然橡胶(NR)作为通用橡胶具有良好的拉伸性能、耐磨性能和弹性等, 广泛应用于工农业、医疗和日常生活橡胶制品中。

天然胶乳中的橡胶粒子表面由带电荷的蛋白质以及类脂物等亲水性物质形成保护层, 从而使天然胶乳能保持稳定的胶体状态。因此, 破坏或削弱橡胶粒子表面保护层的保护作用, 可使胶乳失去稳定而絮凝<sup>[1-2]</sup>。NR是经过天然胶乳收集和絮凝、凝胶块清洗和干燥等步骤制备而成的, 其中天然胶乳絮凝是NR制备的重要工序。加入酸、无机盐、微生物以及加热或冷冻等都可使天然胶乳絮凝。絮凝方法可影响NR的结构, 从而影响NR的性能。我国NR生产目前主要采用酸絮凝方法<sup>[3]</sup>。酸絮凝方法存在一些缺点, 如容易腐蚀设备、产生刺激性气味、工艺较复杂, 且操作不当会严重影响NR质量, 同时对环境有一定的污染以及经济效益不高<sup>[4-5]</sup>。

本工作采用自然烘干、酸絮凝、无机盐凝固(简称盐絮凝)和海水热絮凝方法来絮凝天然胶乳, 研究絮凝方法对NR性能的影响。

**基金项目:** 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

**作者简介:** 汪传生(1960—), 男, 安徽安庆人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事高分子材料加工机械的研究。

\*通信联系人(794468761@qq.com)

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然胶乳, 固形物质量分数为0.30, 泰国进口产品; 乙酸, 分析纯, 山东莱阳双双化工有限公司产品; 六水氯化镁, 青岛优索化学科技有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

DGG-9053A型电热恒湿鼓风干燥箱, 上海森信实验仪器有限公司产品; SK-168型开炼机, 上海双翼橡胶机械有限公司产品; QLB-400×400×2型平板硫化机, 青岛亚东橡胶机械有限公司产品; MM4130C型无转子硫化仪, 高铁科技股份有限公司产品; LX-A型橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品; TS2005b型拉力试验机, 优肯科技股份有限公司产品; EPLEXOR-150N型动态力学分析仪, 德国GABO公司产品。

### 1.3 试验配方

试验配方为: NR 100, 炭黑N330 35, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 硫黄 5, 促进剂TBBS 0.7。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 天然胶乳絮凝

(1) 自然烘干: 取适量质量分数为0.30的天然胶乳, 用400 r·min<sup>-1</sup>的高速混合器机械搅拌3 min, 放入恒温60℃干燥箱干燥, 制得NR。

(2) 酸絮凝: 取适量质量分数为0.3的天然胶乳, 加入适量乙酸, 玻璃棒均匀搅拌, 放置絮凝。

(3) 盐絮凝: 取适量质量分数为0.3的天然胶

乳,加入质量分数为0.000 5的氯化镁溶液,玻璃棒均匀搅拌3 min,放置絮凝。

(4)海水热絮凝:取适量质量分数为0.3的天然胶乳,加入适量海水,水浴加热30 min,均匀搅拌,放置絮凝。

(5)将步骤(2), (3)和(4)得到的絮凝胶压片放入干燥箱在60 ℃恒温干燥,制得NR。

1.4.2 混炼和硫化

将制得的NR在开炼机上塑炼,然后分两次加入炭黑N330,再依次加入氧化锌、硫黄和促进剂,混炼均匀后薄通、打包、下片。混炼胶停放24 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 ℃/10 MPa×*t*<sub>90</sub>。硫化胶停放24 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

物理性能按照相应国家标准进行测试。

动态力学性能测试条件为:液氮保护,双悬臂试验模式,温度 -65~65 ℃,升温速率 2 ℃·min<sup>-1</sup>,频率 10 Hz,最大动态载荷 40 N。

2 结果与讨论

2.1 理化性质

絮凝方法对NR理化性质的影响如表1所示。

表1 絮凝方法对NR理化性质的影响

| 项 目                     | 自然烘干 | 酸絮凝  | 盐絮凝  | 海水热絮凝 |
|-------------------------|------|------|------|-------|
| 杂质质量分数×10 <sup>2</sup>  | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05  |
| 灰分质量分数×10 <sup>2</sup>  | 0.33 | 0.34 | 0.36 | 0.36  |
| 挥发分质量分数×10 <sup>2</sup> | 0.25 | 0.25 | 0.26 | 0.26  |
| 氮质量分数×10 <sup>2</sup>   | 0.39 | 0.43 | 0.44 | 0.45  |

从表1可以看出:采用各絮凝方法制备的NR的杂质含量和挥发分含量相当;采用盐絮凝和海水热絮凝方法制备的NR的灰分含量和氮含量稍大于其他絮凝方法制备的NR,其中氮含量稍大的原因是NR中Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>等金属离子含量增大。

2.2 硫化特性

絮凝方法对NR胶料硫化特性的影响如表2所示。

众所周知,*F*<sub>L</sub>可在一定程度上反映胶料的加工性能,*F*<sub>L</sub>越小,胶料的加工性能越佳;*F*<sub>max</sub>−*F*<sub>L</sub>可表征胶料的交联密度,*F*<sub>max</sub>−*F*<sub>L</sub>越大,胶料的交联密度越大<sup>[6]</sup>。从表2可以看出:采用自然烘干方法制备的NR胶料的*F*<sub>L</sub>较大,加工性能较差,采用海水

表2 絮凝方法对NR胶料硫化特性的影响

| 项 目                                                     | 自然烘干  | 酸絮凝   | 盐絮凝   | 海水热絮凝 |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| <i>F</i> <sub>L</sub> /(dN·m)                           | 0.76  | 0.52  | 0.48  | 0.31  |
| <i>F</i> <sub>max</sub> /(dN·m)                         | 14.15 | 13.78 | 14.16 | 14.60 |
| <i>F</i> <sub>max</sub> − <i>F</i> <sub>L</sub> /(dN·m) | 13.39 | 12.56 | 13.68 | 14.29 |
| <i>t</i> <sub>10</sub> /min                             | 1.54  | 2.57  | 2.44  | 2.32  |
| <i>t</i> <sub>90</sub> /min                             | 14.59 | 14.13 | 9.40  | 8.79  |

热絮凝方法制备的NR胶料的*F*<sub>L</sub>较小,加工性能较好;采用海水热絮凝方法制备的NR胶料的*F*<sub>max</sub>−*F*<sub>L</sub>大,交联密度较大。

从表2还可以看出,采用盐絮凝和海水热絮凝方法制备的NR胶料的*t*<sub>90</sub>明显短于其他两种胶料,硫化速率明显较高。这是因为盐絮凝过程中,二价金属离子中和天然胶乳橡胶粒子表面蛋白质所带电荷而快速打破橡胶粒子表面的保护层,加快了橡胶粒子聚沉和固液分离,同时增大了天然胶乳橡胶粒子的交联密度,从而有利于提高NR胶料的硫化速率;在海水热絮凝过程中,金属离子也发挥了作用,同时海水中的生物酶和蛋白质等在加热过程中起促进硫化的作用,提高了NR胶料的硫化速率<sup>[7]</sup>。采用自然烘干方法制备的NR胶料的*t*<sub>90</sub>明显长于其他方法制备的NR胶料,硫化速率明显较低。

2.3 物理性能

絮凝方法对NR硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 絮凝方法对NR硫化胶物理性能的影响

| 项 目                        | 自然烘干  | 酸絮凝   | 盐絮凝   | 海水热絮凝 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 邵尔A型硬度/度                   | 48    | 50    | 51    | 52    |
| 100%定伸应力/MPa               | 1.61  | 1.40  | 1.42  | 1.47  |
| 300%定伸应力/MPa               | 3.83  | 4.60  | 7.34  | 7.36  |
| 300%定伸应力/100%              |       |       |       |       |
| 定伸应力                       | 2.38  | 2.44  | 5.16  | 4.96  |
| 拉伸强度/MPa                   | 17.21 | 23.96 | 20.91 | 28.11 |
| 拉断伸长率/%                    | 521   | 512   | 543   | 577   |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 53    | 57    | 56    | 56    |

从表3可以看出,采用酸絮凝方法制备的NR硫化胶的定伸应力和拉断伸长率偏低,这是因为在酸絮凝过程中添加的酸性成分加重了对橡胶分子链的破坏,且其残留在橡胶基体中,导致硫化胶性能变差。而采用海水热絮凝方法制备的NR硫化胶的硬度、300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率比其他几种絮凝方法制备的NR硫化胶高,综合性

能较好。这是因为海水热絮凝过程中,对橡胶分子链的破坏作用相对较小,同时海水中的生物酶和蛋白质等由于热分解而促进絮凝,形成了稳定而较为完整的橡胶分子链结构,同时在絮凝过程中非橡胶成分均匀分布在絮凝胶块中,从而得到高相对分子质量的NR。

## 2.4 交联密度

交联结构是高分子链的连接方式,交联密度是表征交联结构的重要参数<sup>[8]</sup>。根据交联网络理论<sup>[9]</sup>,随着交联密度的增大,橡胶分子链间形成更致密的三维网络结构,从而限制分子链的运动,因此在一定应力下,硫化胶产生的形变较小,储能模量提高。

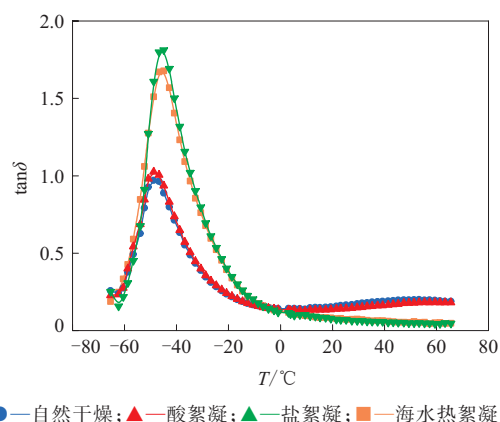
采用自然烘干、酸絮凝、盐絮凝和海水热絮凝方法制备的NR硫化胶的交联密度( $\times 10^4$ )分别为1.015,1.050,1.061和1.120 mol $\cdot$ cm $^{-3}$ 。可以看出,采用海水热絮凝方法制备的NR硫化胶的交联密度最大,盐絮凝方法次之,酸絮凝方法最小。这是因为海水热絮凝时,随着海水温度缓慢升高,金属离子缓慢沉降而打破了天然胶乳橡胶粒子表面的保护层,有效形成均匀的絮凝胶块,有利于制得分子链完整、相对分子质量较高的NR,同时胶乳中的非橡胶成分在NR中均匀分布,NR硫化胶的交联网络更完善。

## 2.5 动态力学性能

不同絮凝方法制备的NR硫化胶的损耗因子( $\tan\delta$ )-温度( $T$ )关系曲线如图1所示。

当温度低于玻璃化温度时,橡胶分子运动能量很低,不足以克服分子链单键内旋转的位垒,因此只有小运动单元的键长和键角等产生变化,分子链段几乎不运动,填料对橡胶的能量损耗没有任何影响。当温度升高到玻璃化温度时,橡胶的内耗主要来自分子链段之间的摩擦生热。从图1可以看出,采用海水热絮凝方法制备的NR硫化胶的 $\tan\delta$ 较大。这是因为采用海水热絮凝方法制备的NR硫化胶的填料网络化程度小于其他3种絮凝方法制备的NR硫化胶,即该硫化胶的填料网络中吸留的橡胶分子相对较少,也就是参与运动的橡胶分子链段较多,相应的 $\tan\delta$ 较大。

从图1还可以看出,采用海水热絮凝和盐絮凝方法制备的NR硫化胶在60℃附近的 $\tan\delta$ 较小。这



●—自然干燥;▲—酸絮凝;▲—盐絮凝;■—海水热絮凝。

图1 不同絮凝方法制备的NR硫化胶的 $\tan\delta$ - $T$ 曲线

是因为这两种絮凝方法的NR硫化胶的填料网络化程度低,填料间相互作用较弱,动态应变下填料网络破坏和重建损耗的能量较少。60℃时的 $\tan\delta$ 可用来表征硫化胶的滚动阻力,其值越小,硫化胶的滚动阻力越低,因此采用海水热絮凝和盐絮凝方法制备的NR硫化胶在60℃时具有较低的滚动阻力。

## 3 结论

(1)天然胶乳絮凝方法对NR的硫化特性、物理性能和动态性能都有影响,其中采用海水热絮凝方法制备的NR综合性能最佳。

(2)采用海水热絮凝方法制备NR的工艺操作简便、绿色环保、经济效益高,同时解决了传统酸絮凝工艺气味大、腐蚀设备、絮凝产品质量不稳定等问题。

## 参考文献:

- [1] 吕飞杰. 提高天然橡胶质量一致性[J]. 热带作物研究, 1992(4): 1-5.
- [2] 何仕新, 戚盛杰, 程永祜, 等. 用凝聚法制备粉末丁腈橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(6): 1331-1334.
- [3] 邱于献, 廖双泉, 何映平. 天然胶乳凝固方法的研究进展[J]. 热带农业科学, 2012, 32(1): 64-68.
- [4] 丁丽, 陈美, 刘培铭, 等. 天然胶乳凝固工艺的研究进展[J]. 热带农业科学, 2007, 27(2): 67-71.
- [5] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 105-112.
- [6] 王虹. 预絮凝高分散天然胶母胶的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [7] 王冠仕, 符哲宁, 符新. 凝固方法对天然橡胶性能的影响[J]. 化学工程师, 2014, 28(5): 11-13.
- [8] Kim S G, Lee S H. Effect of Crosslink Structures on the Fatigue

Carck Growth Behavior of NR Vulcanizates with Various Aging Conditions[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67 (4) : 649-661.

[9] 佚名. 橡胶交联密度与测试方法[J]. 王作龄, 译. 世界橡胶工业, 1998, 25 (4) : 41-46.

收稿日期: 2019-06-15

## Effect of Natural Latex Flocculation Methods on Properties of NR

WANG Chuansheng<sup>1</sup>, XIE Miao<sup>1</sup>, WANG Zhifei<sup>2</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Yiyang Rubber and Plastic Machinery Group Co., Ltd, Yiyang 413000, China)

**Abstract:** Natural latex was flocculated by natural drying, acid flocculation, inorganic salt coagulation and thermal flocculation with seawater, and the effect of flocculation method on the properties of natural rubber (NR) was studied. The results showed that the NR prepared by thermal flocculation using seawater had higher tensile strength and elongation at break, which were 10. 7% and 38. 7% higher than those prepared by natural drying, respectively, and the process properties, physical properties and dynamic mechanical properties were better.

**Key words:** natural latex; flocculation method; NR; physical property; dynamic mechanical property

### 益阳橡机数字化研发平台项目启动实施

2019年10月14日, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司(以下简称益阳橡机)数字化研发平台和云平台项目正式启动实施, 这标志着益阳橡机智能型橡胶机械数字化制造基地项目建设已正式进入落地实施阶段。

益阳橡机数字化研发平台项目和云平台项目作为智能型橡胶机械数字化制造基地项目信息化部分, 将以云平台技术为基础架构, 以建设MBD数字化研发制造管理平台为目标, 实现以项目管理为驱动, 产品数据规范为基础, 三维协同设计为核心, 实现基于模型数字化设计、制造、管理三位一体的信息化管理。该平台包含基于模型的三维产品设计、模型数字化制造中的工艺规划与管理、MBD质量检测、模型数字化协同与产品数据管理系统、三维设计工艺可视化发布及数字化系统集成, 通过该平台的构建, 形成一套崭新、完整的MBD数字化产品设计制造协同管理体系, 为数字化工厂夯实基础。

随着这两个平台项目的启动, 益阳橡机整体搬迁技改项目——智能型橡胶机械数字化制造基地项目也正式进入落地实施阶段。数字化制造基地的建设, 有助于推动益阳橡机产品制造数字化

和产品智能化, 将为企业转型升级、创新发展提供强有力的动力支撑, 同时也为中国橡胶和轮胎工业的发展提供更好的装备支持。

(摘自《信息早报(化工专刊)》, 2019-10-22)

**泰国橡胶产量遭真菌病影响** 近日, 泰国天然橡胶(NR)界人士表示, 泰国南部主要橡胶种植区受到真菌病袭击, 受此影响NR产量或下滑50%。

据悉, 这种真菌属于拟盘多毛孢属, 是半知菌类的一个无性型内生真菌属, 也是著名的植物病原体品种。泰国橡胶管理局称, 已在国内重要橡胶产区——那拉提瓦府的3个地区发现这种真菌。该真菌目前肆虐印度尼西亚和马来西亚的橡胶种植园, 尚不清楚是如何传播到泰国的。据介绍, 这类真菌会导致橡胶树叶发黄、凋零, 最高可削减50%产量。

泰国天然橡胶委员会主席Uthai Sonlucksab表示, 真菌扩散速度很快, 目前受灾面积已达到约160 km<sup>2</sup>。此前, 国际橡胶联盟曾发表声明, 表示这种疾病已影响印度尼西亚约3 820 km<sup>2</sup>橡胶种植园。印度尼西亚2019年的NR产量预计因此下滑15%。

(摘自《中国化工报》, 2019-10-28)