

蛋白质含量对天然橡胶性能的影响

蔡克平¹, 李普旺², 刘元¹, 陈德¹, 高天明²

(1. 中国化工橡胶株洲研究设计院, 湖南 株洲 412003;

2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 研究蛋白质含量为0.5%~2.7%的天然橡胶(NR)生胶的理化性能、硫化胶的物理性能、耐热老化性能、永久变形性能和压缩生热。结果表明: 不同蛋白质含量的NR生胶的理化性能基本相同; 随着蛋白质含量降低, NR硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈先升后降的趋势, 压缩永久变形减小, 压缩生热降低, 蛋白质含量低于1%时耐热老化性能明显降低。蛋白质含量在1.0%左右NR硫化胶的综合性能最好。

关键词: 天然橡胶; 蛋白质; 理化性能; 物理性能; 永久变形; 压缩生热

天然橡胶(NR)是一种天然生成的大分子化合物, 是新鲜天然胶乳经过稀释、凝固和干燥等一系列加工工序制造的, 具有优异的工艺性能和物理性能, 从通用性来讲, 目前尚无其它材料能完全替代^[1]。NR主要以顺式1,4-聚异戊二烯为主体, 但含有质量分数为6%~8%的非胶物质, 而非胶物质的主要成分是蛋白质^[2]。蛋白质是橡胶的天然防老剂, 能提高NR的耐热老化性能, 同时其分解产物碱性氨基酸还可以促进NR硫化, 提高NR的定伸应力^[3-4]。但相当数量的蛋白质又增强了NR制品的吸湿性、导电性和生热性, 更严重的是引起生物的过敏性, 导致NR在某些领域的应用受到一定限制^[5]。因此, 研究蛋白质含量对NR性能的影响具有重要的现实意义。本工作利用酶消化法控制NR中的蛋白质含量, 采用凯氏定氮法对NR中的蛋白质含量进行检测, 制备不同蛋白质含量的NR, 研究蛋白质含量对NR网络结构、物理性能、耐老化性能和永久变形性能等的影响, 以期优化NR性能, 扩大NR的应用领域提供参考。

1 实验

1.1 原材料

新鲜天然胶乳, 从林场取样后运回实验室加氨

保存, 广东省茂名市曙光农场产品; 不同蛋白质含量的NR, 中国化工橡胶株洲研究设计院和中国热带农业科学院农产品加工研究所共同研发; 其他助剂均为市售工业级产品。

1.2 配方

基本配方: NR, 100; 氧化锌, 6; 硬脂酸, 0.5; 硫黄, 3.5; 促进剂TBBS, 0.7。

炭黑胶配方: NR, 100; 炭黑N330, 35; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 硫黄, 2.25; 促进剂TBBS, 0.7。

无特别说明, 胶料配方为基本配方。

1.3 仪器与设备

Foss Kjelttec 2300型凯氏定氮仪, 瑞典Foss公司产品; JTC-T52型开炼机, 呼和浩特新生联合机械制造厂产品; 25 t平板硫化机, 上海轻工机械股份有限公司第一橡胶机械厂产品; XL-50型拉力试验机, 广州实验仪器厂产品; TH200型邵氏硬度计, 北京时代山峰科技有限公司产品; CDL40A型老化试验箱, 上海电力仪器厂产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国孟山都公司产品。

1.4 性能测试

胶料各项性能测试均按国家相关标准进行。硫化条件为145℃/(8~10) MPa×26 min, 热空气老

化条件为70 ℃ × 24 h。

2 结果与讨论

2.1 蛋白质含量对生胶理化性能的影响

本工作利用酶消化法控制NR中的蛋白质含量，主要调节酶用量和酶消化条件，其他工艺条件基本采用现行NR工艺条件。酶消化过程只是增大了NR膜蛋白在水中的溶解度，橡胶中非胶物质主要是在凝固、水洗、压薄、造粒、浸泡等工艺过程

中脱去^[6]，因此不同蛋白质含量的NR生胶的理化性能基本相同，如表1所示。

2.2 蛋白质含量对硫化胶性能的影响

2.2.1 网络结构

蛋白质含有氨基、酰胺基，特殊的蛋白质中甚至含硫，对NR硫黄硫化体系的硫化交联有很好的促进作用^[3-4]。蛋白质含量越高，对NR的硫化促进作用越强，NR的交联密度增大，交联点间的平均相对分子质量($\bar{M}_c$)降低，溶胀度越小，如图1~3所示。

表1 不同蛋白质含量NR生胶的理化性能

项 目	NR-0	NR-1	NR-2	NR-3	NR-4	NR-5	NR-6
蛋白质含量/%	2.706	2.045	1.435	1.082	0.838	0.615	0.486
挥发分含量/%	0.546	0.532	0.534	0.533	0.534	0.533	0.535
杂质含量/%	0.025	0.027	0.025	0.031	0.032	0.032	0.033
灰分含量/%	0.150	0.148	0.146	0.147	0.146	0.147	0.145
塑性初值	37	36	35	36	35	35	35
塑性保持率/%	68	67	66	66	65	66	65

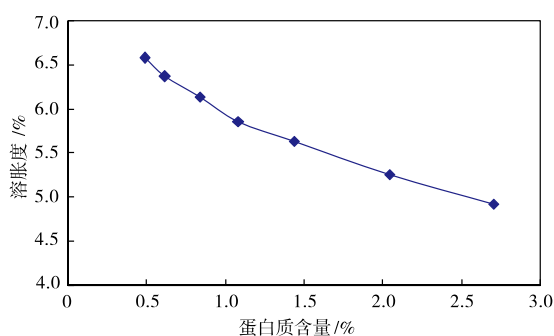


图1 蛋白质含量对NR溶胀度的影响

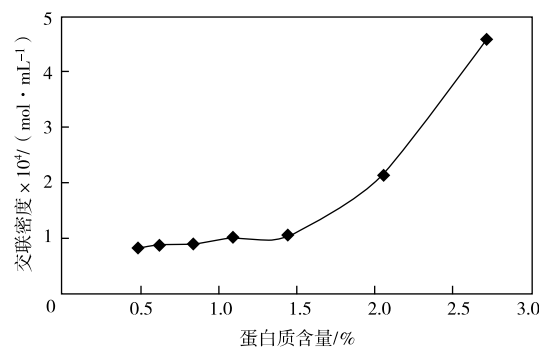


图3 蛋白质含量对NR交联密度的影响

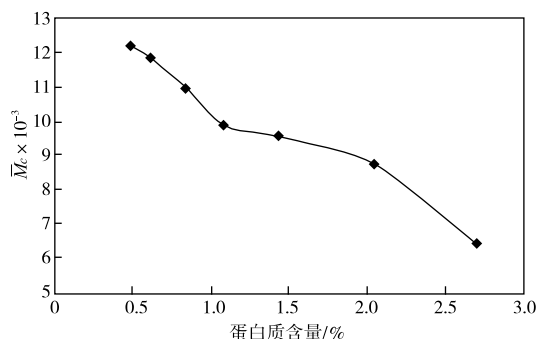


图2 蛋白质含量对NR $\bar{M}_c$ 的影响

2.2.2 物理性能

在天然胶乳中蛋白质等非胶物质分布在橡胶

粒子表面并与橡胶分子链牢固结合，天然胶乳经凝固、水洗、压薄、造粒、浸泡和干燥等工艺过程制成生胶，以橡胶粒子膜蛋白为主的非胶物质基本以片状形式分布在橡胶分子链之间，减少了橡胶分子链间的直接接触。降低NR中的蛋白质含量可以使橡胶粒子之间的结合更加紧密，橡胶分子链相互作用加强，有效提高NR的物理性能^[6]；但蛋白质能有效促进橡胶的硫化交联，提高橡胶的硫化交联密度^[3-4]；在生胶干燥过程中蛋白质能有效防止橡胶的老化降解。蛋白质含量对NR物理性能的影响如图4~9所示。可以看出，在NR中蛋白质含量过高或过低，NR的物理性能都差，蛋白质含量在1.0%

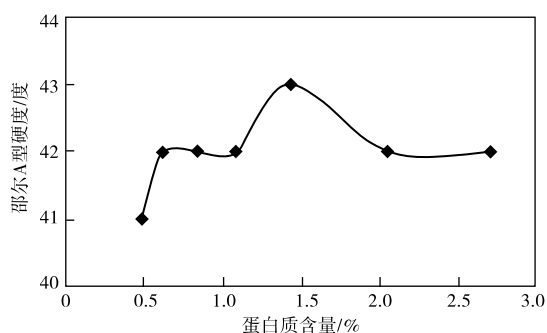


图4 蛋白质含量对NR硬度的影响

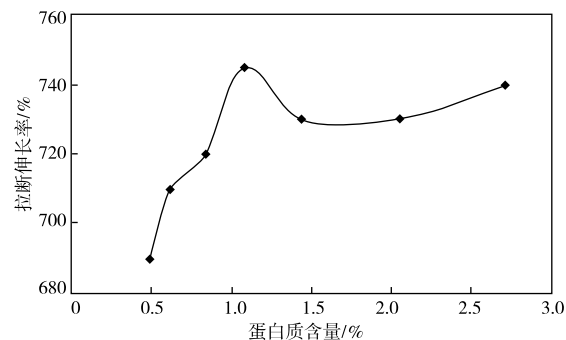


图8 蛋白质含量对NR拉断伸长率的影响

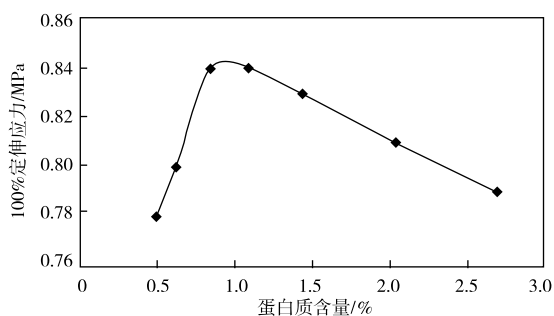


图5 蛋白质含量对NR 100%定伸应力的影响

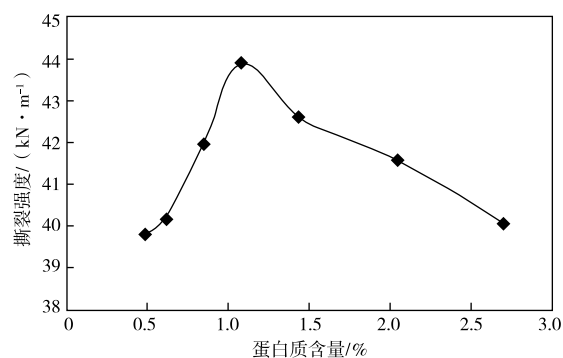


图9 蛋白质含量对NR撕裂强度的影响

左右NR的综合物理性能最好。

2.2.3 耐热老化性能

蛋白质是非常有效的防老剂，可以提高NR的耐热老化性能。在非胶物质中蛋白质是在橡胶中分布最均匀、与橡胶结合最紧密的物质，能充分发挥其防老化性能。蛋白质脱去过多时，蛋白质的不均匀分布会造成NR的耐热老化性能下降较快，NR中蛋白质的含量以不低于0.8%为宜，如图10和11所示。

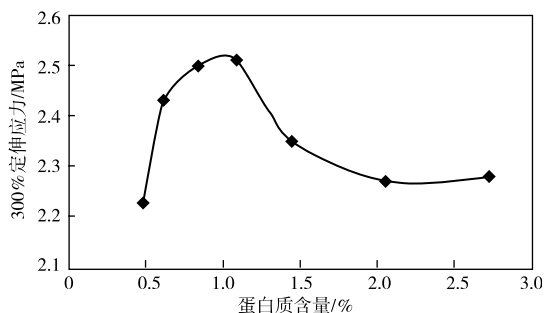


图6 蛋白质含量对NR 300%定伸应力的影响

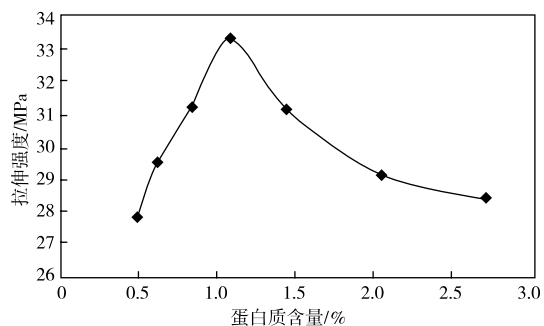


图7 蛋白质含量对NR拉伸强度的影响

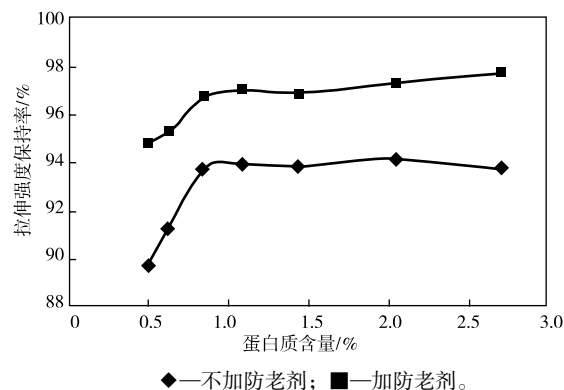


图10 蛋白质含量对NR热空气老化后拉伸强度保持率的影响

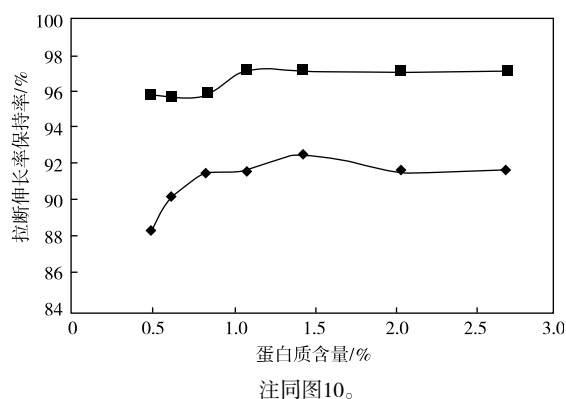


图11 蛋白质含量对NR热空气老化后拉断伸长率保持率的影响

2.2.4 永久变形性能

蛋白质与NR结合较强，在剪切力的作用下，橡胶分子链在橡胶粒子膜蛋白表面产生不可恢复的移动，从而增大了橡胶的永久变形。在压缩状态下，橡胶在剪切应力作用下产生的应变较小，橡胶分子链间的滑动位移小，降低蛋白质含量可以减小NR的压缩永久变形。当蛋白质含量下降至1.5%以下时，橡胶粒子膜蛋白颗粒较小，橡胶分子链在剪切应力作用下与膜蛋白颗粒相互作用，通过膜蛋白颗粒旋转应对较小的剪切应变，橡胶分子链与膜蛋白颗粒间的位移较小，因此，进一步降低蛋白质含量对NR压缩永久变形影响不大，如图12所示。而在拉伸状态下，橡胶在剪切应力作用下产生的应变较大，橡胶分子链间的滑动位移大，橡胶分子链与膜蛋白颗粒间的位移也较大，降低蛋白质含量可以减小NR的拉断永久变形，如图13所示。

2.2.5 压缩生热

橡胶在应力作用下会产生弹性变形和粘性变

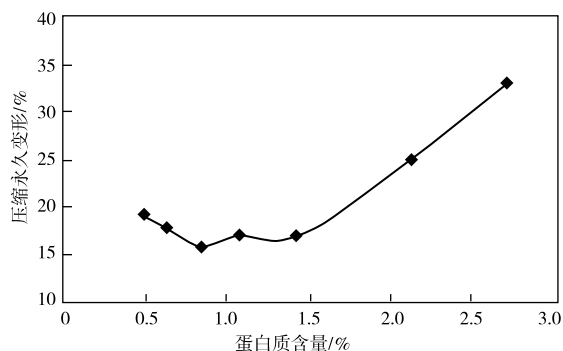


图12 蛋白质含量对NR压缩永久变形的影响

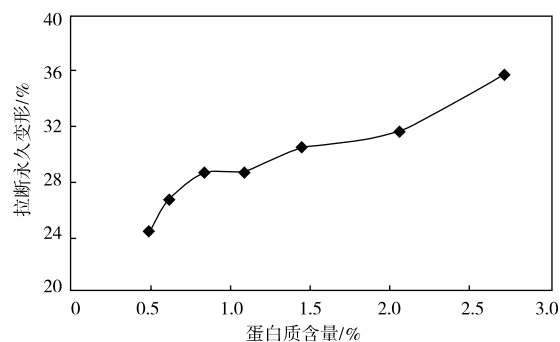


图13 蛋白质含量对NR拉断永久变形的影响

形，其中粘性变形不可恢复，并将能量转化成热能产生压缩生热。在一定频率的往复剪切应力作用下，橡胶分子链在橡胶粒子膜蛋白颗粒表面发生往复滑移而产生粘性变形，并将能量转化成热能，降低蛋白质含量可以有效降低橡胶的压缩生热；当蛋白质含量从1.5%下降至0.8%时，橡胶粒子膜蛋白颗粒从片状向粒状转变，蛋白质可以通过颗粒旋转应对较小的剪切应变，橡胶的粘性变形明显减小，压缩生热降低较快，如图14和15所示。

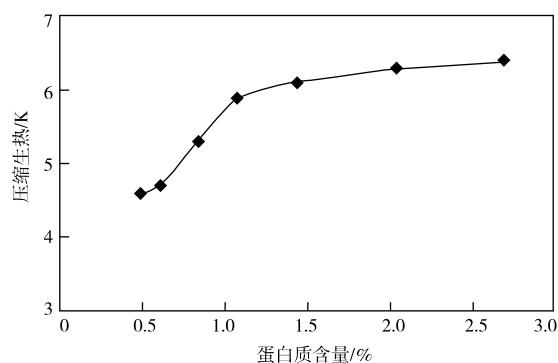


图14 蛋白质含量对NR纯胶压缩生热的影响

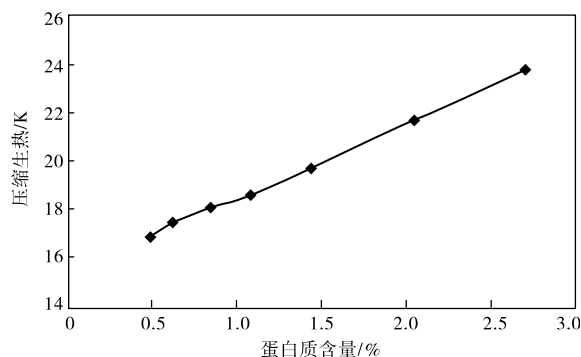


图15 蛋白质含量对NR炭黑胶压缩生热的影响

3 结论

(1) 不同蛋白质含量的NR生胶的理化指标基本相同。

(2) 蛋白质含量在1.0%左右NR的综合物理性能最好。

(3) 在NR中蛋白质是非常有效的防老剂,蛋白质的含量以不低于0.8%为宜。

(4) 降低蛋白质含量可以减小NR的压缩永久变形,当蛋白质含量小于1.5%时,进一步降低蛋白质含量对NR的压缩永久变形影响不大。降低蛋白质含量可以减小NR的拉断永久变形。

(5) 降低蛋白质含量可以有效降低NR的压缩生热,当蛋白质含量从1.5%下降至0.8%时,压缩生热下降较快。

参考文献:

[1] 袁子龙,陈鹰. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 农业出版

社, 1993: 6.

[2] 赵同建,陈媛媛,符新. 天然胶乳中蛋白质的结构及其应用性能的影响研究[J]. 化学工程师, 2008(8): 1002-1124.

[3] Bristow G M. Composition and Cure Behavior of Skim Block Natural Rubber[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1990, 5(2): 114-134.

[4] Othman A B, Murray G A M, Birley A W. Stress Relaxation Behavior of Natural Rubber Vulcanizates Containing Non-rubber Constituents[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1996, 11(3): 183-199.

[5] 袁小龙,陈鹰. NR胶乳制品蛋白质过敏症问题与对策研究综述[J]. 热带作物研究, 1998(1): 69-72.

[6] 何映平,张炼辉,张用豪,等. 低蛋白质NR的制备及其性能研究[A]. 中国热带作物学会第七次全国会员代表大会. 海口: 2004. 1-6.

Effects of Protein Content on Properties of NR

Cai Keping¹, Li Puwang², Liu Yuan¹, Chen De¹, Gao Tianming²

(1. Zhuzhou Research & Design Institute, Chemchina Rubber Corp., Zhuzhou 412003, China; 2. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The physicochemical properties of NR with the protein content of 0.5% to 2.7% was studied, and the physical properties, heat aging properties, permanent set and compression heat buildup property of the vulcanizates were investigated. The results showed that the physicochemical characteristics of the raw rubber with different protein content were basically the same. With the decrease of the protein content, the modulus, tensile strength and tear strength increased first and then decreased, the permanent set decreased and the heat buildup was reduced. The heat aging resistance of the NR with the protein content less than 1% decreased significantly. The vulcanizates with protein content of about 1.0% showed the best overall properties.

Keywords: NR; protein; physicochemical properties; physical properties; permanent set; compression heat buildup

欢迎订阅2014年《橡胶科技》, 欢迎向《橡胶科技》投稿