

1975年国际橡胶会议论文集

天然胶加工下分

华南热带作物产品加工设计研究所编译

1975年国际橡胶会议论文集

天然胶加工部分

(内部资料)

华南热带作物产品加工设计研究所编译

出版说明

伟大的领袖和导师毛主席在《论十大关系》这篇光辉著作中教导我们：“外国资产阶级的一切腐败制度和思想作风，我们要坚决抵制和批判。但是，这并不妨碍我们去学习资本主义国家的先进的科学技术和企业管理方法中合乎科学的方面。”为此，我们将1975年《国际橡胶会议论文集》和1976年《马来西亚植胶者会议论文集》中有关天然胶加工部分共62篇论文编译出版，以供橡胶科研、生产和教学等方面人员参考。为了便于读者了解这次国际橡胶会议的概况和科技水平，我们还将《欧洲橡胶杂志》1976年报道该会议的一篇特约通讯，编译附于论文的前面。但是，由于篇幅所限，有些论文只译摘要部分。

本论文集是由华南热带作物产品加工设计研究所和华南热带作物学院加工系的同志翻译的。全部译文由何国良和邓平阳两同志校对，部分译文再经顾之翰、梅同现、刘祖镗和潘苏华等同志校对。由于我们的业务和外语水平所限，错误一定难免，恳切希望同志们提出批评和指正。

本论文集原定于1977年底出版，因印刷关系改延至1978年10月，谨此表示歉意。

华南热带作物产品加工设计研究所情报室

1978年7月

目 录

1975年吉隆坡国际橡胶会议——关于橡胶工艺部分的记者 特约通讯	(1)
---	-------

天然橡胶的化学和物理

天然橡胶的分子量及其他特性的无性系变异的研究	(8)
关于天然橡胶贮存硬化的一些观察	(21)
用门尼粘度计进行原料弹性体的流变性的研究	(27)
存放五十年的天然橡胶(冷冻橡胶)的耐老化性能研究	(38)
有金属化合物存在下天然橡胶的过氧化物硫化胶的氧化(摘要)	(46)
天然橡胶的动力学及其有关性能	(47)
以天然胶作基料的减振作用强而蠕变低的橡胶(摘要)	(61)
SMR硫化胶的抗臭氧性能的研究	(62)
轮胎的摩擦和磨耗性能(摘要)	(69)
轮胎生热破裂的机理(摘要)	(69)

生 物 化 学

巴西橡胶胶乳中与粒子缔合的类脂物	(70)
天然橡胶类脂物化学的一些动向	(79)
巴西橡胶胶乳中黄色体的一些特性	(86)
巴西橡胶无性系胶乳游离氨基酸的薄板色层分离	(94)
橡胶朊的分离、提纯和它的结构上的一些测定	(100)
橡胶朊的氨基酸序列	(108)
巴西橡胶胶乳酶脱蛋白的生物化学	(117)
胶乳代谢作用的定量研究——橡胶生物合成中可能存在蔗糖 以外的前体(摘要)	(122)
乙烯丰和有关化合物在橡胶树中的转移与代谢(摘要)	(123)

橡胶的化学改性

天然橡胶化学改性的过去、现在和将来.....	(124)
甲基丙烯酰胺在天然橡胶胶乳中的接枝共聚.....	(134)
天然橡胶接枝共聚物的新动向.....	(141)
天然胶硫化胶的表面溴化以改进橡胶的使用性能(摘要).....	(148)
天然橡胶因氯磺酰异氰酸盐的作用而发生的变化(摘要).....	(148)

硫化和老化

天然橡胶硫黄硫化中一些未解决的问题.....	(149)
天然胶的次磺酰胺类促进剂—硫黄硫化体系的加温硫化研究(摘要).....	(162)
用二硫代二吗啉硫化天然胶乳薄膜(摘要).....	(163)
影响天然橡胶大部份高温老化的因素(摘要).....	(163)

检验方法

用钢球硬度计测定橡胶的硬度和模数.....	(164)
用华莱士塑性计测定天然橡胶的硫化特性.....	(169)
浓缩胶乳中五氯苯酚的比色测定.....	(174)
鲜胶乳和离心浓缩天然胶乳的二氧化碳值.....	(183)
橡胶制品工业在质量控制方面的化学分析.....	(189)

胶乳和橡胶的工艺学

可重新分散的橡胶糊.....	(196)
浓缩天然胶乳生产的新方法—H103浓缩胶乳.....	(205)
用配料天然胶乳生产浸渍制品.....	(214)
浓缩天然胶乳在地毯背中的应用(摘要).....	(224)
用鲜胶乳生产模制海绵.....	(225)
甲醛保存天然胶乳的制备和应用.....	(232)
轮胎胶和轮胎工业.....	(241)
天然橡胶与轮胎工业.....	(250)
天然胶的注压操作及硫化胶性能(摘要).....	(255)

自动螺杆柱塞注压法的技术问题 (摘要)	(256)
---------------------------	-------

技术分级橡胶

标准马来西亚橡胶十周年	(256)
标准马来西亚橡胶加工现状	(268)
SMR检验的国际和当地循环相互校验	(276)
几种天然橡胶的比较评价	(291)
印度工艺分级橡胶的加工及其应用	(297)

加工的进展

胶乳的连续凝固	(304)
胶乳连续热胶凝——具有经济效益和发展前途的标准胶加工技术	(310)
胶乳订制配合工艺和天然胶的集成生产	(318)
斯里兰卡生产环化橡胶和胶乳绉片的最近发展	(325)

工业微生物

巴西橡胶胶乳的复合保存剂	(333)
微生物对胶清凝固的影响	(344)
天然橡胶加工厂发生的恶臭 (摘要)	(348)
制胶工厂的污水处理 (摘要)	(349)

附1976年马来西亚植胶者会议论文集

标准胶生产中影响绉片机设计和选择的一些因素	(349)
轮胎胶的工业生产	(362)
浓缩胶乳厂污水的处理: 第一报 (摘要)	(367)
二硫化四甲基秋兰姆和氧化锌复合保存剂的商业应用	(367)
马来西亚橡胶研究院工艺中心介绍 (摘要)	(371)
天然橡胶在工程技术方面目前和将来的一些应用 (摘要)	(372)

1975年吉隆坡国际橡胶会议

——关于橡胶工艺部分的记者特约通讯

1975年国际橡胶会议是不平凡的，因为它在连续两周内先后在两个地点召开。会议的第一部份是在东京召开，主要是关于合成橡胶方面。第二部份是于10月20~25日在吉隆坡召开，几乎完全是关于天然橡胶方面。吉隆坡部份也作为庆祝马来西亚橡胶研究院成立五十周年的纪念会议。

在吉隆坡会议上与会者作了7个不同题目的特邀讲演和提出了107篇论文。这些论文分为24个小组讨论，这些小组又平均分属于两个大组。其中一个大组是关于天然橡胶生产的农艺方面，它所属小组的名称指出了它的内容。例如：遗传、选育种，解剖和生理学，栽培和生产经济核算，小胶园经济核算，营养和施肥，土壤调查和肥力，割胶和刺激，增产刺激剂的作用，病虫害的传染和防治，病害的宿主寄生关系，栽培措施和管理以及橡胶树的繁殖和生长等小组。

另一个大组的题材在性质上比第一大组更为不一致。这些小组的大多数论文可以分属下列4个主题，即（1）天然胶乳生物化学；（2）胶乳科学和工艺学；（3）天然胶乳的干胶生产，特别着重于工艺分级橡胶的生产；（4）橡胶科学和工艺学。

本文只介绍会议的第二大组提出的论文。为方便起见按上述四个主题逐篇加以综述。

天然胶乳生物化学

列入这个主题下的论文主要是关于鲜胶乳的各种非胶组份的生物化学方面。其中两篇是讨论类脂物，第一篇的作者为C.C.Ho, A. Subramaniam和W.M. Young, 报道了7个不同无性系胶乳中与橡胶粒子相缔合的类脂物的研究。用高速离心机将在冰块包围下收集的鲜胶乳分离为胶膏、C—乳清和“底层部份”。从胶膏和底层部份提取的中性类脂物的总量随不同无性系而变异。可是不同无性系的这些类脂物在性质上是很相似的。甘油三酸酯和甾醇是橡胶粒子的中性类脂物的主要组份，甾醇和长链游离脂肪酸是底层部份的中性类脂物的主要组份。研究结果认为，与橡胶粒子相缔合的中性类脂物（特别是甘油三酸酯）的数量与生产胶乳的无性系的堵塞指数之间可能存有逆相关。第二篇的作者为S. Sentheshanmuganathan, P.A. J. Yapa, M. Nadarajah和S. Kasinathan. 它详细论述了天然胶乳类脂物化学的某些方面。

两篇论文讨论天然胶乳中的低分子量蛋白质即橡胶朊。S. J. Tata的一篇论文报道了一个有意义的观察，就是用淀粉凝胶电泳和制备纸上电泳方法能够将纯化的橡胶朊分离成两个组份。把大组份定名

为“橡胶朊”，小组份定名为“假橡胶朊”。据称橡胶朊的分子量约为5000，为过去报道的数值的一半左右。提出的证据表明，橡胶朊有一条在N端为谷氨酸的单肽链。假橡胶朊的分子量和橡胶朊相同，但在净电荷方面不同，因为阴离子稍少一些。第二篇橡胶朊论文的作者为K. Walujono及其同事们，具体讨论了橡胶朊氨基酸的序列。它的多肽链包含43个氨基酸碎片，分子量为4729。

与鲜胶乳中橡胶朊问题密切有关的，是溶解于乳清中的游离脂肪问题。W. M. Young和M. M. Singh报道了在一年内对两个无性系胶乳的11种氨基酸浓度的测定结果。氨基酸浓度降低的顺序为：丙氨酸、谷氨酸>甘氨酸、缬氨酸、赖氨酸、色氨酸、白氨酸、丝氨酸>天冬氨酸、组氨酸、精氨酸。同一无性系的不同植株的胶乳变异性很小，也没有看到明显的季节性变异。

《天然胶乳的酶朊蛋白生物化学》是B. L. Archer写的论文题目。作者报道，只有先把胶乳离心以降低乳清组份的浓度，或使用大量的蛋白水解酶，才有可能用蛋白水解酶脱胶乳蛋白法来满意地除去天然橡胶中的含氮杂质。这种现象可用乳清中存有酶抑制剂来解释。这篇文章在随后的讨论中指出，其他一些试验室不预先将胶乳离心也能获得满意的酶脱蛋白。对存在于鲜胶乳中的黄色体粒子仍感兴趣。J. L. Jacob, F. Moreau, J. Dupont和C. Lance合写的一篇论文论述了黄色体的某些性质。他们研究的是关于黄色体生化的两个不同方面，即黄色体乳清和黄色体薄膜。

关于天然橡胶烃的生物合成方面，F. J. Bealing的一篇论文报道说，根据橡胶产量和估计的排胶影响面内胶乳含量

的计算证明，在幼龄RRIM623胶树内，橡胶合成的速率为每毫升胶乳每分钟约有500毫微克分子异戊二烯单位。该值比割出的胶乳代谢蔗糖的速率快10倍；比离体胶乳使醋酸盐或丙酮酸盐转化为橡胶烃的速率快1,000倍。醋酸盐和酮酸转化率的这样缓慢是由于割出的胶乳中缺乏专性的、为颗粒所束缚的酶类，但是蔗糖的不易降解是难以解释的。一种可能是借助于乳管周围细胞所产生的另一些前体来产生的，或由已经存在于胶乳中的白坚木皮醇的降解而产生的。

由作者B. G. Audley, B. L. Archer和I. B. Carruthers合写的一篇生化论文是关于《乙烯丰和有关化合物在橡胶树中的转移与代谢》的问题的。这类化合物用于延长胶树的排胶过程，在割线附近施用。它对排胶的效应是由于药物的分解而释放出乙烯所致。乙烯显然是在施用的部位立即形成的，然后迅速转移到胶树体内。

胶乳科学和工艺学

可以列入这个主题下的论文有许多题目。P. Sundaram和K. O. Calvert报道了天然胶乳的加工、贮存和运输对它的二氧化碳值的影响。发现鲜乳胶在加氨前的二氧化碳值随着时间增加而作线性增加，并且增加率随着生产胶乳的无性系而异。加氨抑制二氧化碳值上升，其后的离心浓缩由于把二氧化碳转移到胶清中从而降低胶乳的二氧化碳含量。在马来西亚和新加坡贮存的高氨浓缩胶乳的二氧化碳值是增加的，并且和挥发脂肪酸值的上升相平行。但散装贮存在船舱在运输到英国的过程中二氧化碳值的增加较小。同高氨胶乳相反，在马来西亚和新加坡贮存的硼酸低氨和五氯酚钠低氨浓缩胶乳的二氧化碳或

挥发脂肪酸值并没有明显的增加。报道了加入各种有机酸对二氧化碳值的影响。结果表明,丁酮二酸、丙酮酸和谷氨酸是形成二氧化碳的给养基。单独加入或同谷氨酸一起加入小量的糖类物,除果糖外,都不能增加二氧化碳形成的速率。

对保存天然胶乳的新方法仍感兴趣。C. K. John和他的同事们叙述了他们所称的复合保存剂体系。这种体系包括低氨和加入二硫化四甲基秋兰姆和氧化锌。这个只限于短期保存使用的体系显然不会在把胶乳加工成浓缩胶乳或干胶的过程中带来任何困难。这个体系据说是有效的,并能使小胶园的胶乳加工成质量良好的浓缩胶乳或干胶。它有助于降低大的加工中心工厂所收到的胶乳质量的逐日变异。据说这个体系的费用也比习用体系低些。在M. Nadarajah及其同事的一篇论文中叙述了用甲醛作鲜胶乳、浓缩胶乳和硫化胶乳的稳定剂。使用这种胶乳作为通用粘合剂、颜料粘合剂、轮胎帘线浸胶胶料,以及同水泥和沥青混合的胶料显然是可能的。H. C. Chin, M. M. Singh和C. M. C. Higgins叙述了测定五氯酚钠低氨浓缩胶乳中五氯苯酚的一种新比色方法。这个方法的依据是4-氨基安替比林同五氯苯酚的氧化缩合反应所得到的蓝色络合物。测定了不同缓冲液体系、温度、凝固剂类型和反应时间的影响。此法鉴定含0.2%五氯苯酚的低氨浓缩胶乳的精确度达到97%左右。据说对于高氨和低氨浓缩胶乳的低五氯苯酚含量(低至0.02%)的定量测定是令人满意的。

法斯通公司的J. T. M. Clough和E. M. Glymph的一篇论文报道了浓缩天然胶乳生产的新加工方法。此法的产品命名为“H-103”浓缩胶乳,据称适合制造各种胶乳制品。用此法把田间胶乳稳

定后的机稳度,其高度足够在离心时防止在转鼓内形成凝块。于鲜胶乳中加入氧化锌和二乙基氨荒酸钠以增加氨的作用的一种低氨保存剂体系,可使胶乳在离心前熟化几天,在这个时间内胶乳的稳定性是增加的。为使制得的浓缩胶乳长期保存良好,浓乳的氨含量应调整到约0.25%,另加氧化锌和二乙基氨荒酸钠各0.02%。也可再加小量的五氯酚钠(0.02%)。值得指出的,氧化锌是加入于磷酸氢二铵的氨液中作为溶液然后加入于浓乳中的。

同乳胶的浓缩这个题目有密切关系的,是可重分散的橡胶糊问题。P. S. Chin和C. M. Lau报道的实验室研究,表明制备可重分散的橡胶糊的方法是可行的。先将胶乳用一种配糖物、多元醇或尿素处理,也可再加一种阴离子表面活性剂,然后将它干燥到3—5%的水份含量。所得到的糊状物同水混合时是可以重分散的。重分散的胶乳据说在室温下贮存是稳定的。虽然橡胶粒子有一些附聚作用,但这些附聚对工艺的影响认为是不重要的。这种可重分散胶乳的初步检验表明,它的性质同各种对照胶乳一样。

有四篇论文是关于天然胶乳的应用的。T. D. Pendle和G. H. R. Weiss的一篇讨论了浸渍胶乳制品生产的某些方面。讨论的三个特殊问题是:抗静电特性配料、高温硫化配料和电工手套的生产。配料中加入导电碳黑或某种亲水添加剂,或用氯丁合成胶乳分层浸渍,都可使制品具有抗静电特性。关于高温硫化配方方面,结论认为,如果高温硫化采用活性较低的硫化配方,特别是那些“有效硫化”类型配方代替习用硫化配方,就可得到较好的物理特性。该文讨论电工手套生产部份是关于(1)沥滤方法和(2)所用胶乳的性质对制成的手套的影响。结论是有效

沥滤比所用胶乳的性质更为重要。A.D. T. Gorton的一篇论文叙述了用浓缩天然胶乳生产地毯背。地毯背生产最常用的聚合物是天然胶、丁苯橡胶、羧化丁苯橡胶。作者认为,地毯工业的竞争性很强而且重视成本,因此聚合物的选择主要决定于经济的考虑,操作特性和使用性能的考虑还是次要的。在作者撰写本文时,据说天然橡胶在这方面的应用所具有的经济效益比其他聚合物为优越。C. M. Lau和P. S. Chin叙述了用鲜胶乳生产模制海绵。研究结果表明,在试验室内用硅氟化钠作主要胶凝剂和胺类冷凝物作胶凝敏化剂,干胶含量低至35%的积聚鲜胶乳可以生产模制海绵。干胶含量低于35%的胶乳应该和干胶含量较高的胶乳或和浓缩胶乳混合才可使用。V. V. Chernaya和I. A. El'kina叙述了使用二硫代二吗啉硫化剂进行天然胶乳薄膜的硫化。使用的“有效硫化”体系含有二硫代二吗啉、二乙基二硫代碳酸锌和2-硫醇基苯并噻唑锌盐。发现加入百份橡胶0.3~0.5份元素硫能提高交联插入速率和缩短硫化时间。在胶乳配方中加入氧化锌和二硫代二吗啉明显地降低硫化速率。配料中的元素硫增加硫化胶的聚硫键数量,从而导致它的抗热降解性能的降低。

有一篇论文是关于利用一种单体在天然胶乳中的聚合作用以形成天然橡胶接枝共聚物。该文作者D. R. Burfield和S. C. Ng报道了用过硫酸钾作引发剂时甲基丙烯酰胺在天然胶乳中的接枝聚合作用。聚合作用的特别重要的一点,是出现的聚合速率由于橡胶的存在而增大。这是同用油溶单体进行接枝时所观察到的聚合减速作用相反的。令人惊异的是,尽管单体有亲水特性,某些接枝看来还是出现过。接枝效率显然随着温度的增加而显著地增加。

研究结果示出了甲基丙烯酰胺接枝橡胶的物理特性,并和甲基丙烯酸甲酯接枝橡胶相比较。如所预期,甲基丙烯酰胺接枝橡胶具有优越的抗溶剂性。

天然胶乳的干胶生产

这个主题中最有意义的一篇文章是J. B. McIntosh和B. C. Wilkinson写的关于天然胶乳的连续凝固问题。研制这种方法的目的是消除由分批式凝固引起的变异性。此法所用的凝固器由一个环绕它的水平中心轴线而旋转的空心长圆筒组成。胶乳和凝固剂按照预定速率流入圆筒的进料端,结成圆辊形的凝块则从圆筒的出料端输出。凝块和制成的橡胶据说具有均一的特性。连续凝固方法显然比习用凝固方法更有经济效益,此外还可节省相当的设备和厂房面积,因为免除了习用方法的凝固槽或凝固池。该文还附有阐述这种方法的一部电映片。

Cheong Sai Fah和Lim Fong Feng叙述了胶乳凝固的另一种新方法,即连续热胶凝法。可是此法还处在中试阶段。此法的根据是,当天然胶乳达到60~90℃时,便发生胶凝。胶凝一定数量的胶乳所需时间取决于温度、胶乳所用的保存剂、胶乳的稳定性、所用的热敏剂和胶乳的干胶含量。在现用的中试方法中,胶乳含0.1%氨、2%聚丙二醇、0.7%非离子化表面活性剂和30%干胶含量。胶乳的胶凝温度在70—80℃范围内。胶乳通过一系列浸在保持着200℃的热介质的金属管,逗留时间为19秒钟。管中的压出物通过习用造粒机械然后干燥。

Soewarti Soeseno和Moh. Mansjoer叙述了用微生物促进离心法胶清的凝固。克服天然胶加工操作的恶臭气味是L.

M. Gan, C. T. Poh和H. B. Goh合写的一篇文章的题目。C. D. Ponniah, W. H. Chick和C. M. Seow 评述了马来西亚橡胶研究院和某些生产机构所进行过的关于天然胶加工操作的污水处理的研究。发现在净化从颗粒胶工厂和浓缩胶乳工厂排出的污水方面,使用一个厌氧-需氧池系统是有效的。如果要使这个系统的处理成功,预处理是必需的。

N. P. Wong, E. H. Low, C. O. Ong和K. P. Ng 叙述了利用配料胶乳的凝固来生产完全配合的未硫化天然胶胶料。这个方法原则上是简单的,就是把全部必需的配料组份在胶乳凝固前作为分散体或乳胶液加入于鲜胶乳中。然后把凝块通过习用的颗粒胶生产线加工,并将胶粒放在深层干燥器于100~110℃干燥。选出的两种配方胶料经当地橡胶制品工厂的评定,表明具有满意的操作性能,在硫化特性和硫化胶性能方面也有良好的一致性。关于胶乳配料法和习用的干混合法之间的产品成本方面的差异,作者认为,“按照基本成本参数例如固定投资、能量消耗、人工和材料费用而估定的集成生产方法和习用的制品生产方法的初步经济核算表明,前者节省相当的直接费用。”

M. Nadarsjah和他的同事们叙述了斯里兰卡的胶乳切片胶和环化橡胶生产的最近发展。为了试图把胶乳切片胶生产标准化以适应使用要求,作者建议分为四个主要级别,即分级凝固同时漂白切片、不分级凝固而漂白切片、分级凝固而不漂白切片和乳黄切片。作者还叙述了一种称为“简单而省费”的环化天然橡胶生产方法。这是用木瓜酶作凝固剂和对甲苯磺酸作环化剂。但应避免使用亚硫酸钠和亚硫酸氢钠。发现二甲苯基硫醇具有促进环化反应的作用。

有几篇论文讨论了天然橡胶生胶的工艺分级问题,特别着重于标准马来西亚橡胶。S. Nair评述了标准马来西亚橡胶的历史,特别提到诸如分级标准的演变、包装方法以及质量控制的程序。很少人会反对作者所说的这种橡胶已大大改变了天然胶的形象和适用性。关于用户对标准马来西亚橡胶的反应方面,据说“几乎在天然胶目前的任何一种用途,标准马来西亚橡胶都成功地用得上,而且节省制品工厂的处理和加工费用。有许多例子是制品的改进也是由于使用这种新型橡胶的结果”。W. P. Chang, S. Sethu, S. F. Cheong和P. S. Chin叙述了标准马来西亚橡胶生产的最近发展。另一篇由Y. S. Leong和K. M. Loke写的论文是关于为了协助保持标准马来西亚橡胶生产的质量控制而进行的重复检验程序方面。K. C. Abraham和R. K. Mathan讨论了印度从1974年开始从事工艺分级天然橡胶的加工和使用所取得的经验。V. Sapronov和D. Emelpanov提出了在苏联进行的对不同类型天然橡胶的比较评价结果。进行的标准马来西亚橡胶和烟胶片在纯胶和轮胎硫化胶方面的比较表明,两者的物理和化学性质是相同的,不过SMR 5CV的凝胶含量较低。以标准马来西亚橡胶为基础的胶料的操作性能同以烟胶片为基础的胶料相似。在热或冷设备的塑炼能力方面,SMR5L和SMR5CV都比一级烟胶片为优越。在轮胎硫化胶方面,SMR5, SMR5L和SMR5CV的大多数性质都同一级烟胶片相似,但抗热老化性能和层合制品的粘合强度则比一级烟胶片差一些。

在列入天然胶乳的干胶生产这个主题下的论文中,有四篇是关于生胶的特性的。A. Subramaniam报道了从不同无性系胶树所得到的生胶的几种特性的系统

研究的结果。研究的特性包括分子量、分子量分布、华莱士可塑度、门尼粘度、凝胶含量、塑性保持率、丙酮抽出物和氮含量。发现所有无性系的分子量范围大致上一样,不过平均分子量和分布性质随无性系而变异。报道了在测定的各种特性之间存在着几种有意义的相关。使用门尼粘度计作为研究生胶的流变行为的工具是 E. L. Ong 和 A. Subramaniam 合写的一篇论文的题目。看来,基本上从门尼流变图所能得到的资料比过去想像的多得多,不过也有人怀疑这种工具本身是否足够准确,以及它的使用手续是否充份适合作者在这方面研究的应用。M. J. Gregory 和 A. S. Tan 的一篇论文指出,在他们所用的加速贮存硬化试验条件下,天然胶的硬化是由于橡胶分子与胶乳中某些非胶组份之间的反应的结果。于纯化胶乳中加入“C-乳清”或“底层部份”能导致橡胶硬化,并且硬化程度随着这两种物质的加入量而增加,但加入物质达到一定限度后,再增加也没有效应。提出的证据表明,天然橡胶的贮存硬化如果不是全部也是部份由于橡胶分子的侧链醛基与存在于乳清中的 α -氨基酸的反应结果。第四篇 H. 金子写的论文是存放50年的天然橡胶样品与新鲜样品的特性的比较研究。

仍然相当重视“天然胶的化学改性”,使它适应于更广阔的用途,这是过去不可能的。D. Barnard, K. Dawes 和 P. G. Mente 较详细地评述了这个题目。这些作者证明加入“烯键”是反应的特别有用型式。注意集中在使用活化的偶氮化合物,特别着重于N-苯氨基偶氮甲酸乙酯的使用。提出了用这种试剂的1~20%克分子进行天然橡胶改性的简单工艺方法,以及这样的改性对硫化产品的化学和物理性能的某些影响。显然这种试剂可以

带有很多的取代基,借助于这个方法可以由几种途径使天然橡胶“官能化”。D. S. Campbell, D. E. Loeber 和 A. J. Tinker 叙述了具有新型分子结构的天然橡胶接枝共聚物的生产。象早期的研究一样,共聚的单体是甲基丙烯酸甲酯。提出了两种新的聚合方法。第一种方法是改进现有的自由基接枝方法,特别着重于自由基的引发和自由基链的中止过程。它的目的在于增加接枝链的数目和减少链的大小,并排除现有对于单体选择的限制。第二种方法是预制具有末端官能基的接枝链段,并用这些链段同天然橡胶相作用。R. Pautrat, B. Metivier 和 J. Marteau 叙述了通过同氯磺酰异氰酸盐的反应以进行天然橡胶的改性。反应是在有机溶剂介质中、不加入催化剂,和中等温度等条件下进行。这样得到的氯磺酰化内酰胺结构可以进行许多进一步的化学改性。特别研究了在中度碱性条件下的水解作用所形成的 β -内酰胺结构。从这样改性的橡胶所得到的硫化胶能提高对氯化溶剂和芳基溶剂以及汽油所引起的溶胀的抗性。用氯磺酰异氰酸盐进行硫化胶的表面处理能显著降低干表面摩擦力。V. A. Orlov 和 E. E. Rostovtseva 叙述了硫化橡胶表面溴化的一个新方法。

提出了两篇关于天然橡胶硫化的论文。R. Newell, M. Porter 和 B. K. Tidd 评述了在这个领域内的一些突出问题。注意到确定硫黄硫化的交联效率对总硫和促进剂浓度的变化、磺黄与促进剂比率的变化以及硫化温度的变化的反应的实际重要性。C. T. Loo 报道了天然橡胶高温硫化的次磺酰胺类促进剂硫黄体系的研究结果。测定只限于纯胶硫化胶方面。研究的变异因素包括硫化温度(140—180℃)、硫黄与促进剂比率、次磺酰胺类促进剂类

型。在所有硫化温度下,含具有较小空间位阻的胺基(例如N,N-二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺)的次磺酰胺促进剂的胶料比含庞大的胺基(例如N,N-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺)的胶料具有多得多的化学交键密度。可是后一类胺基的硫化特性使它适于较厚制品的硫化。

有三篇论文讨论了天然橡胶老化的各个方面。G. T. Knight和H. S. Lim的结论指出,天然胶大部件在高温和氧化环境下的老化状态是不一致的。它的外层遭受彻底的氧化损害,最后导致树脂状表皮的形成,这对制品的早期破坏起很大的作用,至于部件的整体材料的物理性状的变化却同无氧老化的情况相一致。D. C. Blackley和Mahmood bin Abdul Kadir报导了微量过渡金属化合物对过氧化物硫化胶的催化效应。应用氧的吸收和应力松弛的同时测定技术能使在吸氧量和相伴的橡胶网络裂解程度之间得到明确的相关关系。羧酐二价铜的催化作用结果表明,羧酸盐的链长对催化效率无影响,但温度和铜的浓度对与裂解有关的吸氧效率却有影响。附在铜上的配合基对催化效率有显著影响。I. Simek及其同事们叙述了标准马来西亚橡胶硫化胶的抗臭氧力的研究。这是用应力松弛法来研究橡胶在定量的臭氧下的降解。

橡胶科学和工艺学——轮胎

有四篇论文是关于轮胎的。R. B. Knill, D. J. Shepperd, J. P. Urbon和N. G. Endter评述了天然胶在轮胎工业的地位。栗林素直和羽部吉彦报道了日本使用马来西亚橡胶研究院研制的新型轮胎胶的经验,目前对这种轮胎胶表现很大的兴趣。据说到目前为止在操作性能和轮胎的使用性能方面都没有发生过重大的问

题。E. Southern讨论了轮胎的摩擦和磨损性能之间的关系。第四篇R. D. V. Bennett及其同事们写的论文是讨论轮胎生热破坏机理。研究的结果指出,载重轮胎的破坏最后导致了胎面隆起或爆破,或两者同时出现。在这之前,是形成龟裂,龟裂环绕着轮胎在帘布外层区域首先缓慢地随后迅速地扩大。因此,不仅橡胶的耐热性能而且它的高温强度性能对这种轮胎可能都是重要的。M. A. Wheelans和H. J. Rienzner分别讨论了天然橡胶的注压法。前者的论文清楚地指出天然胶的注压法是可行的方法,并叙述了几种操作因素的影响。后者的论文试图综述与注压法自动化操作有关的技术上各种问题。

提出了两篇关于橡胶的物理检验的论文。R. D. Stiehler, G. E. Decker和G. W. Bullman合写的一篇讨论用钢球硬度计测定橡胶的硬度和模数。

第二篇由Sumarno Kartowardoyo写的论文讨论了用华莱士塑性计测定天然橡胶胶料的硫化特性。这种一般用于测定天然胶的可塑性初值和塑性保持率的仪器证明也能有效地用于测定焦烧时间和硫化速率。

G. M. C. Higgins的论文题目是《橡胶制品工业在质量控制方面的化学分析》,由于作者不幸早死,而由M. E. Cain提出。讨论了从一个试验硫化胶样品的胶料比重、粘度、硫化特性和物理性质测定所得到的数据的原有局限性,特别着重于在出现问题时能够采取的改正方法。指出如果采用化学分析方法来加强物理方法,那么获得一个改进的质量控制系统是可能的。

总的印象

在会议结束后,本文作者得到的总的

印象是,天然橡胶生产工业形势大好,目前正以值得称赞的活力追求新的发展。天然橡胶被认为是通用的石油衍生橡胶的穷亲戚,注定在几十年之内就消灭的看法已经过时了。然而,唯恐天然橡胶生产者会变得太自满,因此值得记取阿克隆大学教授M. Morton在这次题为《合成橡胶工业的进展》的特邀讲演中所提出的未来几种可能发展的警告。

加利福尼亚大学M. Calvin教授的特邀讲演是当前热情于天然产物的一个象征。讲演的题目是《光合作用是能量和物质的来源》。在为未来发展所提出的许多考虑中,其中一个可能性是,过去只能从石油资源得到的重要有机化合物,事实上可以通过植物机制来合成,例如巴西橡胶

树合成顺式-1, 4-聚异戊二烯。

比会议上所说的更为重要得多的是在天然和合成橡胶生产工业之间发展伙伴关系的愿望,以便在某一部门所学到的东西都能在两方面应用。例如英国橡胶与塑料研究协会W. F. Watson博士在他的特邀讲演中就讨论了与天然橡胶和合成橡胶同样有关的几个技术性问题。这些问题大多数都属于橡胶加工领域方面的。对它们的研究可以很好地成为协作研究规划的题目。

总的说来,这是很有价值的一次会议。

(何国良译自《欧洲橡胶杂志》

1976年第158卷第5、6期)

天然橡胶的分子量及其他特性的无性系变异的研究

马来西亚橡胶研究院 A. Subramaniam

摘 要

早已知道,无性系橡胶具有的某些特性是足以作为这个无性系的特征的。本文系统地研究了不同无性系生产的橡胶的一些特性,并发表其结果。

研究的特性包括分子量、用凝胶渗透层析所得的分子量分布、华莱士可塑度、门尼粘度、凝胶含量、塑性保持率、丙酮抽出物和氮含量。虽然所有无性系的分子量范围都几乎一样,但其平均值和分子量分布曲线的形状却有所不同。曾试图确定门尼粘度与分子量的相互关系。讨论了橡胶加速贮存硬化行为,并与估定的醛基数目作比较。也指出了丙酮抽出物可能是同堵塞指数有关的一个重要参数。

一、引言

马来西亚生产的天然橡胶，大部分来自二十多个无性系或其衍生的“无性系实生树”。如所周知，胶乳及其制成的干胶的某些特性是足以作为每一个无性系的特征的。因此，无性系G1 1胶乳的不稳定性以及RRIM501的干胶比一般的柔软都是熟知的特征。

通常是把几种无性系胶乳混合和积聚后才加工成干胶。这样混合有助于减少无性系的差别及其影响。尽管如此，但无性系橡胶特性的研究还是很重要的；因为对它们的了解，将使橡胶育种者在选择无性系种植材料时会考虑分子量及其有关特性。而目前对无性系的选择主要是根据生物学特性，如胶乳产量、树围增长以及抗病和抗风害的能力等。

过去曾研究和讨论了无性系胶乳的几种特性，但对无性系橡胶的物理特性较少研究。过去的研究一般限于一两个参数，如门尼粘度、华莱士可塑度或者贮存硬化程度。Nair最先研究了无性系橡胶的几种基本分子特性，如分子量和分子量分布，并试图把它们同本体特性相关联。然而，他的测定只是根据每个无性系的一个样品。

凝胶渗透层析的使用，使高聚物分子量和分子量分布的测定程序变得简单和比较迅速。早期文献已经表明，凝胶渗透层析能成功地应用于天然胶样品。本文报道对19个巴西橡胶无性系的橡胶分子量和分子量分布的研究成果。这个研究还包括橡胶的其他几种重要特性。

二、试验方法

试验无性系选自马来西亚橡胶研究院

双溪毛糯试验站的48A，60D和64A植区。选择的无性系名单不仅包括马来西亚最通行的几个无性系，而且还有一些国外的闻名无性系（“交换试验无性系”）。从八月份开始，每隔6周，从每个无性系收集8个胶乳样品，试验期间为一年。

试验的全部胶树都采用半螺旋线隔日割制，在C剖面上割胶。

胶乳收集

在割胶后2~3小时从胶杯收集胶乳。收集的每个样品都是从同一无性系的8~15株胶树的胶乳混合制成的。在整个研究过程中使用的胶树都不变更。胶乳不加氨，立即送到在吉隆坡的试验室。

凝胶渗透层析

把2—3毫升胶乳铺在培养皿上形成薄层，然后用理发吹风机在一分钟内冷风吹干。用四氢呋喃作溶剂，制成0.25%橡胶溶液（重量/容积），通过0.1微米过滤板过滤后，按照早期文献所述方法，进行凝胶渗透层析。所用条件和柱同以前所用的一样。柱每两个月用标准狭窄级分的聚苯乙烯校正一次。

特性粘度

把1毫升胶乳放入150毫升甲苯中摇动，並让其溶解一夜，以便进行特性粘度的测定。溶液中的绝大部分水分是在40℃的真空中用部分蒸馏法除去。然后用无水硫酸钙处理溶液並接着过滤以除去残留水分和凝胶。特性粘度的测定是用乌伯娄德气承液柱稀释粘度计，把溶液适当稀释后在30℃进行。动能和切应力不作校正。

凝 胶

凝胶含量测定使用凝胶渗透层析制备的同一溶液。把10克无水硫酸钙加入100毫升的0.2%溶液(重量/容积)后摇动。溶液离心后过滤,总凝胶量按减去滤液浓度来计算。大粒凝胶是把不加硫酸钙的溶液通过Whatman 1号滤纸来测定。微凝胶则由减差法计算求得。

醛 基

把上述制备的胶乳甲苯溶液,与同体积的溶有2,4-二硝基苯肼(2,4-DNP)的四氢呋喃溶液混合。在40℃~50℃反应3小时后,用甲醇将橡胶-DNP衍生物沉淀出来,然后再用甲醇把甲苯溶液进一步几次沉淀来纯化;它在四氢呋喃中的紫外吸收在360nm测定。测定的详细情况将另行发表。

渗透压测定

数均分子量是用美国 Mechrolab 503 型高速半透膜渗透压力计测定,以甲苯作溶剂,以300型再生纤维素薄膜作为半透膜。

绉片的制造

把余下的胶乳稀释至30%的干胶含量。其中一部分用盐酸羟胺溶液处理(盐酸羟胺为橡胶重量的0.15%),以便制备恒粘橡胶(CV)。处理和未经处理的胶乳都用甲酸在PH值5~5.2下凝固。把凝块压结、洗涤,并在60℃干燥二至三日。

华莱士可塑度初值(P_0)、门尼粘

度(V_R)(ML1+在100℃4分钟)、塑性保持率(PRI)、氮和丙酮抽出物含量等项按照马来西亚橡胶研究院试验方法测定。加速贮存硬化程度的测定是把样品放在装有五氧化二磷的真空中于60℃加热48小时,然后测量其门尼粘度和华莱士可塑度,这叫做加速贮存硬化试验。

三、结果和讨论

分子量及其有关特性的测定结果见表1和表2。

特性粘度(η)的测定是使用全乳橡胶制成的溶液,得出的(η)值会比真正数值低些,因为胶乳中含有低分子量的非橡胶物质。有报告说这样会降低真正的(η)值达25%之多。但进行测定的那些试验室指出,除去非胶物质后,(η)值至多只增加15%,一般增加的百分比还更少。表1报告的(η)值是未曾经过校正的。

过去对天然橡胶的凝胶渗透层析是使用由胶乳制备的橡胶溶液。在最后溶液中可能存在的微量水分是使凝胶渗透层析柱管发生堵塞的原因之一。因此目前是把胶乳干燥后才制备溶液。在通过0.1微米过滤板过滤时降低所用的压力,也可以减少柱管堵塞的发生。

层析柱装置要达到对天然橡胶的全程分子量范围有良好的分辨力。然而,对数量级为 10^7 的很高的分子量区域的分辨力并不是令人满意的。还未有获得适用于这样高的分子量的凝胶渗透层析柱。

以前用的校正曲线是:

$$\log M_{PI} = 0.093 + 0.950 \log M_{PS} = F(V) \dots (1)$$

其中 M_{PI} ——顺式一聚异戊二烯的分子量

M_{PS} ——聚苯乙烯的分子量

表1

无性系橡胶的特性粘度与分子量

无性系	在甲苯(分升/克)中的特性粘度 $[\eta]$		由凝胶渗透层析得的 $\bar{M}_w \times 10^{-6}$		由凝胶渗透层析得的 $\bar{M}_n \times 10^{-6}$	
	平均	标准偏差	平均	标准偏差	平均	标准偏差
RRIM 501	6.43	0.21	1.71	0.10	1.95	0.19
RRIM 513	6.46	0.20	1.66	0.14	2.11	0.20
RRIM 600	6.95	0.25	1.93	0.12	2.58	0.26
RRIM 605	6.36	0.17	1.78	0.10	2.30	0.22
RRIM 623	7.68	0.23	1.95	0.10	3.38	0.30
RRIM 628	7.73	0.38	2.00	0.08	3.52	0.33
RRIM 701	7.00	0.36	1.96	0.09	2.83	0.27
RRIM 703	6.84	0.17	1.72	0.12	2.03	0.27
RRIM 705	7.02	0.30	1.88	0.06	2.43	0.26
PB5/51	8.47	0.53	2.18	0.13	5.21	0.67
PB5/63	7.84	0.48	2.04	0.10	3.80	0.28
PB28/59	8.62	0.38	2.15	0.06	5.20	0.81
PB86	7.88	0.39	2.04	0.10	3.61	0.60
PR107	7.77	0.28	2.03	0.13	3.29	0.28
PR251	6.64	0.23	1.81	0.09	2.65	0.16
GT 1	7.42	0.16	1.85	0.23	2.65	0.39
LCB1320	7.81	0.35	2.02	0.15	3.69	0.27
RRIC 36	8.05	0.30	2.16	0.12	4.15	0.34
Tjir 1	8.18	0.42	2.26	0.06	4.76	0.48

 $\bar{M}_w$ —重均分子量。 $\bar{M}_n$ —数均分子量。 $F(v)$ ——洗提容积的函数

观察到由凝胶渗透层析测出的重均分子量($\bar{M}_w$)和数均分子量($\bar{M}_n$)都比由光散射和半透膜渗透压力法测得的数值为低。应用Cantow等以及Coll和Guil—ding的方法得出的校正曲线为:

$$\log \bar{M}_w = 0.185 + 0.950 \log \bar{M}_n - F(v) \quad \dots (2)$$

用方程式(2)所得到的 $\bar{M}_w$ 值与用光散射测量得到的数值非常一致。所以,本研究是采用方程式(2)作为经验校正式,虽然早期有人指出,当层析仪用合成顺

式聚异戊二烯的窄级分样品校正时,方程式(1)提供的数据更为适当。即使经过

这样校正,从凝胶渗透层析得到的 $\bar{M}_n$ 值仍然低于渗透压力法的值,只有当前者乘以1.6~1.7时,才接近后者。也许使用300型再生纤维素的渗透压力法高估了 $\bar{M}_n$ 值,因为不能指望这种半透膜能真正防止天然橡胶中很低的分子量部分的渗透。总的说来, $\bar{M}_n$ 的真正数值介于凝胶渗透层析值与渗透压力法值之间,而可能接近于前者。

表1和表2的 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ 、 $[\eta]$ 、 P_0 和 V_R 值是八个样品的平均数。象标准偏