

复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳保存效果及天然橡胶性能的影响

李建伟^{1,2}, 栗秀萍², 黄红海¹, 于伟强², 丁丽¹, 桂红星^{1*}

(1. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南 儋州 571737; 2. 中北大学 化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用环保型抑菌、杀菌剂BCT-2与氨(NH₃)复配作为鲜天然胶乳的新型复合保存剂, 研究其对鲜天然胶乳保存效果、天然橡胶(NR)生胶6项指标、混炼胶硫化特性以及硫化胶物理性能的影响。结果表明: 复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳的保存效果优于NH₃和NH₃+TMTD/氧化锌, 保存144 h后鲜天然胶乳的挥发脂肪酸值在0.05左右, 粘度在10 mPa·s左右, pH值高于9; 相应NR生胶的塑性初值、塑性保持率和门尼粘度均小于NH₃保存试样; 随着BCT-2的加入, 混炼胶的最小转矩、最大转矩、焦烧时间和正硫化时间与氨保存试样相比均有一定程度的降低和缩短; 而复合保存剂BCT-2/NH₃对硫化胶物理性能影响不大。

关键词: 复合保存剂; 鲜天然胶乳; 天然橡胶; 物理性能

中图分类号: TQ331.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

天然胶乳在储存、运输过程中受细菌、酶等的作用, 容易腐败变质, 影响胶乳、生胶的性能和质量^[1-2]。为了保证良好的稳定性, 生产上普遍采用氨(NH₃)及其复合体系保存天然胶乳, 但NH₃的挥发性、刺激性会造成严重的环境污染, 同时腐蚀设备^[3-4]。因此, 人们一直在探索绿色、环保、低成本的天然胶乳低NH₃或无NH₃保存剂。BCT-2(主要成分为1,2-苯并异噻唑啉-3-酮)具有高效的抑菌和杀菌作用, 是涂料领域广泛应用的绿色、环保防腐剂^[5-8]。本工作采用BCT-2与NH₃复配作为鲜天然胶乳的复合保存剂, 通过考察鲜天然胶乳挥发脂肪酸值、粘度、pH值, 生胶6项指标、门尼粘度、混炼胶硫化特性以及硫化胶物理性能, 研究其对鲜天然胶乳保存效果及天然橡胶(NR)性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

鲜天然胶乳(干胶质量分数为0.3), 广东省

基金项目: 现代农业产业体系项目(CARS-34-GW9); 海南省重大研发计划项目(ZDKJ2016020-01)

作者简介: 李建伟(1991—), 男, 河南灵宝人, 中北大学在读硕士研究生, 主要从事天然橡胶初加工技术的研究。

*通信联系人(guihongxing@263.net)

广垦橡胶集团有限公司茂名分公司白沙队提供; BCT-2, 工业级, 广东迪美生物技术有限公司; 氨水、硫酸铵、硫酸、氢氧化钡、无水乙酸等均为分析纯试剂; 氧化锌、硬脂酸、硫黄、促进剂M等均为市售橡胶工业级配合剂。

1.2 主要设备和仪器

XK-560型开炼机, 常州华朔橡塑机械有限公司产品; XLB-1型平板硫化机, 余姚市得立液压机电设备厂产品; MRD2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; LVT型表盘粘度计, 美国Brookfield公司产品; UM-2050型门尼粘度计和UT-2080型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.3 鲜天然胶乳保存

取一定量的鲜天然胶乳, 依照表1配方分别加入BCT-2和质量分数为0.1的氨水, 保存剂用量均以占胶乳质量的百分比计, 保存144 h, 每24 h测定胶乳的挥发脂肪酸值、粘度、pH值, 表征保存剂对鲜天然胶乳的保存效果。

1.4 试样制备

1.4.1 生胶

取B5, B6, B8, B9和N1配方保存的鲜天然胶乳, 分别加入质量分数为0.02~0.03的乙酸凝

表1 鲜天然胶乳保存配方

配方编号	BCT-2用量/%	NH ₃ 用量/%
B1	0.03	0.05
B2	0.05	0.05
B3	0.1	0.05
B4	0.03	0.075
B5	0.05	0.075
B6	0.1	0.075
B7	0.03	0.1
B8	0.05	0.1
B9	0.1	0.1
N1		0.25
HTZ ¹⁾		0.25

注:1) 为NH₃+TMTD/氧化锌(ZnO), TMTD/ZnO用量为0.013%。

固,待乳清清澈后将凝块捞出,切片、造粒、干燥,制备生胶。

1.4.2 混炼胶

取一定量的生胶,采用纯胶配方在开炼机上制备混炼胶。纯胶配方为:NR生胶 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂M 0.5。

1.4.3 硫化胶

取一定量的NR生胶,采用无转子硫化仪测定 t_{90} ;混炼胶采用平板硫化机硫化,硫化温度为143℃。

1.5 测试分析

1.5.1 鲜天然胶乳挥发脂肪酸值

取50 g鲜胶乳,边搅拌边加入50 mL质量分数为0.3的硫酸铵溶液进行凝固。移取25 mL乳清至烧杯中,用5 mL质量分数为0.5的硫酸溶液酸化,移取10 mL酸化乳清进行蒸馏,采用一定浓度的氢氧化钡溶液滴定馏出液,参照国家标准计算挥发脂肪酸值。

1.5.2 鲜天然胶乳粘度

取一定量的鲜天然胶乳,过滤、消泡,用恒温水域锅加热到37℃,采用表盘粘度计测定鲜天然胶乳粘度。

1.5.3 鲜天然胶乳pH值

取一定量鲜天然胶乳,摇匀后静置,室温下用ST10笔型pH计测定pH值。

1.5.4 生胶6项指标与门尼粘度

按照相应国家标准分别对NR生胶的杂质、灰分、氮和挥发分质量分数,塑性初值(P_0),塑性保持率(PRI)和门尼粘度进行测试。

1.5.5 混炼胶硫化特性

按照相应国家标准采用无转子硫化仪对混炼胶的硫化特性进行测试,测试温度为143℃。

1.5.6 硫化胶物理性能

按照相应国家标准对硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳保存效果的影响

2.1.1 挥发脂肪酸值

复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳挥发脂肪酸值的影响如图1所示。

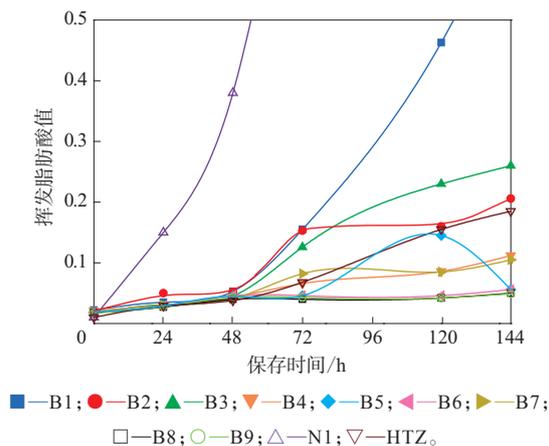
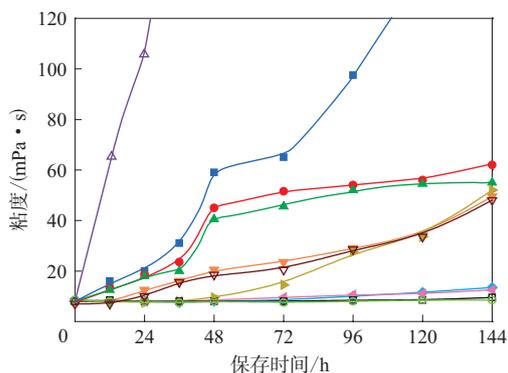


图1 BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳挥发脂肪酸值的影响

从图1可以看出,采用NH₃保存的鲜天然胶乳在保存至24 h时挥发脂肪酸值已超过0.15,而采用其他保存剂保存的鲜天然胶乳在保存至48 h时挥发脂肪酸值仍低于0.1,符合NY/T 1219—2006《浓缩天然胶乳初加工原料 鲜胶乳》的要求。保存144 h时,B5,B6,B8和B9试样的挥发脂肪酸值约为0.05,而HTZ试样超过0.1,N1试样则已腐败变质。这表明复合保存剂BCT-2/NH₃比NH₃和NH₃+TMTD/ZnO对鲜天然胶乳有更好的保存效果,B5,B6,B8和B9配方复合保存剂适用于胶园距离较远或特殊情况下鲜天然胶乳的保存。

2.1.2 粘度

复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳粘度的影响如图2所示。



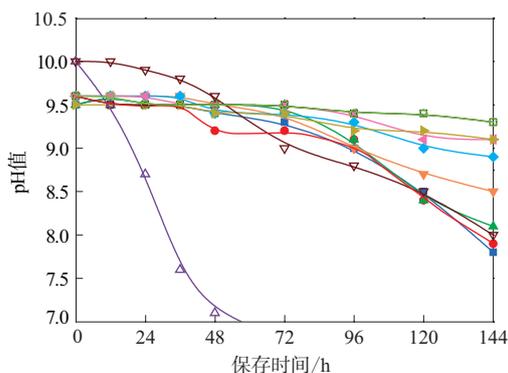
注同图1。

图2 BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳粘度的影响

从图2可以看出,随着保存时间的延长,BCT-2/NH₃保存的鲜天然胶乳粘度逐渐增大,与NH₃和NH₃+TMTD/ZnO保存的试样变化规律一致。随着保存时间的延长,NH₃保存的鲜天然胶乳粘度增长得最为迅速,在24 h时已达100 mPa·s以上;而BCT-2/NH₃(B5,B6,B8和B9配方)保存的鲜天然胶乳在144 h时,粘度仍保持在10 mPa·s左右,始终低于HTZ保存的鲜天然胶乳的粘度。

2.1.3 pH值

复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳pH值的影响如图3所示。



注同图1。

图3 BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳pH的影响

从图3可以看出:随着保存时间的延长,鲜天然胶乳的pH值呈现逐渐降低的趋势;采用NH₃保存的鲜天然胶乳48 h后pH值迅速降低至7以下,胶乳腐败变质;采用NH₃+TMTD/ZnO保存的鲜天然胶乳保存至144 h时,胶乳的pH值已降低到8以下;而采用BCT-2/NH₃保存的鲜天然胶乳保存至144 h时,pH值仍保持在7.5~9.5,尤其是B5,B6,

B8和B9配方试样的pH值仍保持在9以上。

由复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳的挥发脂肪酸值、粘度和pH值的影响可知,新型复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳的保存效果比传统保存剂NH₃和NH₃+TMTD/ZnO更好。

2.2 复合保存剂BCT-2/NH₃对NR生胶6项指标和门尼粘度的影响

P_0 反映NR生胶的塑性,PRI则反映NR生胶耐老化性能的好坏^[9-10]。复合保存剂BCT-2/NH₃对NR生胶6项指标的影响如表2所示。

表2 复合保存剂BCT-2/NH₃对NR生胶6项指标的影响

项 目	配方编号					
	N1	B5	B6	B8	B9	SCR5
杂质质量分数×10 ²	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	≤0.05
灰分质量分数×10 ²	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	≤0.6
氮质量分数×10 ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	≤0.6
挥发分质量分数×10 ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	≤0.8
P_0	45.5	39.8	34.4	36.4	35.3	≥30
PRI	70	67	66	65	61	≥60

从表2可以看出:采用BCT-2/NH₃保存鲜天然胶乳,NR生胶的6项指标均达到了GB/T 8081—2008《天然生胶技术分级橡胶(TSR)规格导则》SCR5的标准,但 P_0 和PRI比采用NH₃保存的试样略低;比较B5和B8与B6和B9配方试样可以知道,随着BCT-2用量的增大,试样的 P_0 和PRI逐渐降低,NR生胶的塑性逐渐变好,耐老化性能逐渐降低。

门尼粘度反映了NR生胶加工性能的优劣。B5,B6,B8,B9和N1配方NR生胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为79,72,78,74和81,可以看出,采用复合保存剂BCT-2/NH₃保存的NR生胶试样门尼粘度低于采用NH₃保存的NR生胶试样,且随着BCT-2用量的增大,生胶门尼粘度减小,易于加工。

2.3 复合保存剂BCT-2/NH₃对混炼胶硫化特性的影响

复合保存剂BCT-2/NH₃对NR混炼胶硫化特性的影响如表3所示。

从表3可以看出:随着BCT-2的加入,胶料的 F_L , F_{max} , t_{10} 和 t_{90} 与氨保存生胶胶料相比均有一定程度的降低和缩短;随着BCT-2用量的增大, F_L 逐渐降低,塑性越来越好, F_{max} 则逐渐上升,最大交联密

表3 复合保存剂BCT-2/NH₃对NR混炼胶硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	N1	B5	B6	B8	B9
$F_L/(dN \cdot m)$	1.05	0.98	0.82	0.75	0.66
$F_{max}/(dN \cdot m)$	5.49	4.39	5.05	5.13	5.39
t_{10}/min	2.04	1.56	1.31	1.24	1.14
t_{90}/min	17.10	15.30	16.62	14.25	15.23

度越来越高, t_{10} 逐渐缩短, 胶料加工安全性降低, t_{90} 有所延长, 混炼胶硫化速率增大。

2.4 复合保存剂BCT-2/NH₃对硫化胶物理性能的影响

复合保存剂BCT-2/NH₃对NR硫化胶物理性能的影响如表4所示。

表4 复合保存剂BCT-2/NH₃对NR硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	N1	B5	B6	B8	B9
300%定伸应力/MPa	2.27	1.60	2.15	2.41	2.25
拉伸强度/MPa	24.85	23.62	23.15	25.23	25.48
拉断伸长率/%	610.4	763.3	542.4	568.3	564.7
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	29	29	29	31	31

从表4可以看出, 采用复合保存剂BCT-2/NH₃保存的试样与采用NH₃保存的试样相比, 硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度变化不明显。由此说明, 复合保存剂BCT-2/NH₃对NR硫化胶的物理性能影响不大。

3 结论

(1) 与NH₃和NH₃+TMTD/ZnO相比, 复合保存剂BCT-2/NH₃对鲜天然胶乳有更好的保存效果, 采用B5, B6, B8和B9配方保存鲜天然胶乳, 在保存144 h时挥发脂肪酸值在0.05左右, 粘度在10

mPa · s左右, pH值高于9。

(2) 采用复合保存剂BCT-2/NH₃保存鲜天然胶乳, NR生胶的6项指标均达到了国家标准对SCR5的要求, 但 P_0 、PRI和门尼粘度比采用NH₃保存的试样略低。

(3) 随着BCT-2的加入, 混炼胶的 F_L , F_{max} , t_{10} 和 t_{90} 与NH₃保存胶料相比均有一定程度的降低和缩短。

(4) 复合保存剂BCT-2/NH₃对NR硫化胶物理性能的影响不大。

参考文献:

- [1] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007.
- [2] 张文飞, 陈涛, 黄茂芳, 等. 新型无氨保存剂HY对天然橡胶性能的影响[J]. 热带作物学报, 2014, 35(6): 1203-1209.
- [3] 张新平, 宋秀安, 李瑶, 等. 氨水腐蚀铝、铁、铜的化学原理初探[J]. 化学教育, 2013, 34(1): 76-79.
- [4] 张文飞, 陈涛, 王婷, 等. 新型无氨保存剂HY对鲜天然胶乳及橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(4): 219-222.
- [5] 梁爽. 苯并异噻唑啉酮在水性涂料防腐中的应用[J]. 上海涂料, 2008, 46(10): 32-34.
- [6] 郑洪辉, 王向辉, 杨建新, 等. 苯并异噻唑啉酮类化合物的生物活性研究[J]. 生物学杂志, 2011, 28(4): 7-9.
- [7] 李程碑, 杨杰, 杨俊伟. 涂料防腐剂的研究及应用进展[J]. 现代涂料与涂装, 2013, 16(4): 23-28.
- [8] Zissu D. The Sensitizing Potential of Various Biocides in the Guinea Pig Maximization Test[J]. Contact Dermatitis, 2002, 46(4): 224-227.
- [9] Fri P S, Nkeng G E, Ehabe E E. Effect of Natural Coagula Maturation on the Processability, Cure, and Mechanical Properties of Unfilled Vulcanizates of Hevea Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 103(4): 2359-2363.
- [10] 张北龙, 刘培铭, 邓维用, 等. 微生物凝固天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(9): 553-558.

收稿日期: 2017-06-26

Influence of Compound Preserving Agent BCT-2/NH₃ on Preservation Effect of Fresh Natural Latex and Properties of Natural Rubber

LI Jianwei^{1,2}, LI Xiuping², HUANG Honghai¹, YU Weiqiang², DING Li¹, GUI Hongxing¹

(1. Institute of Rubber Research, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou 571737, China; 2. North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A compound preserving agent for fresh natural latex was compound of environment friendly antibacterial and bactericide BCT-2 and ammonia, the preservation effect and influence of that on the six

indexes of NR raw rubber, the curing behavior of mix and the physical properties of vulcanizate were investigated. The results showed that the preserved effect of BCT-2/NH₃ compound preserving agent on fresh natural latex was better than that of NH₃ and NH₃ + TMTD/ZnO. After preserving 144 hours, the volatile fatty acid numbers were about 0.05, the viscosities were about 10 mPa · s, the pH values were above 9. The P_0 , PRI and Mooney viscosity of NR raw rubber were lower than that preserved with NH₃. With the addition of BCT-2, the minimum torque, maximum torque, scorch time and optimum cure time of compound dropped in some extent compared with ammonia preserved one. While BCT-2/NH₃ compound preserving agent had little effect on the physical properties of vulcanizate.

Key words: compound preserving agent; fresh natural latex; natural rubber; physical property