

新型无氨保存剂 HY 对鲜天然胶乳及橡胶性能的影响

张文飞^{1,2}, 陈 涛¹, 王 婷^{1,2}, 黄茂芳¹, 曾日中³, 桂红星^{2*}

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001; 3. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南 儋州 571731)

摘要:以不挥发水溶性广谱抗菌剂三嗪衍生物(HY)为鲜天然胶乳(NRL)的保存剂,研究保存剂 HY 对 NRL 保存效果及天然橡胶(NR)生胶和硫化胶性能的影响。结果表明:采用保存剂 HY 的 NRL 保存 120 h 后,其粘度、pH 值变化不大,且后期凝固用酸量显著减小,保存效果较好;NR 生胶的各项指标均符合 5# 标准胶标准要求,且塑性保持率比氨保存生胶高 10 个单位值;NR 硫化胶的物理性能明显优于氨保存剂硫化胶,尤其是拉伸强度提高了 26%。

关键词:无氨保存剂;鲜天然胶乳;物理性能

中图分类号:TQ331.2;TQ332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)04-0219-04

由于细菌、酶的作用易导致天然胶乳(NRL)腐败变质,影响其稳定性、加工性能以及生胶的物理性能,因此割胶、收胶、运输和贮存过程中需要加入保存剂。目前主要采用氨及其复合保存体系作为保存剂^[1-2]。但氨的杀菌能力不强,使 NRL 有效保存期不长,特别是近年来高产无性系橡胶树的大量开割以及使用乙烯利刺激增产,NRL 中糖和转化酶的含量较大,其受细菌感染后,迅速形成挥发性脂肪酸,稳定性降低,单用氨作保存剂已不能满足制胶生产的要求。此外,氨的刺激性使工作环境恶化,用氨作保存剂还会增大后期胶乳凝固用酸量,增加生产成本。因此,胶乳工业界一直在寻找无氨保存剂作为氨保存剂的替代品。

本课题组提出采用不挥发水溶性广谱抗菌剂三嗪衍生物(HY)作为鲜 NRL 的保存剂^[3]。本工作研究保存剂 HY 对 NRL 保存效果及天然橡胶(NR)生胶、硫化胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NRL(干胶质量分数 0.33),广东省广垦橡胶

集团有限公司团结农场提供;保存剂 HY(质量分数 0.75),盛世嘉化生物科技有限公司提供;氨水(质量分数 0.25),济南沃尔德化工有限公司提供;乙酸,分析纯,广东光华科技股份有限公司提供。

1.2 试验配方

NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂 M 0.5。

1.3 试样制备

1.3.1 鲜胶乳的保存

取一定量的 NRL,分别加入无氨保存剂 HY 和氨水(用量均为 NRL 质量的 0.15%),室温保存,每隔 12 h 测定胶乳的粘度和 pH 值。

1.3.2 生胶

用乙酸凝固 NRL,经压片、绉片、造粒、干燥后制得 NR 生胶标准胶。

1.3.3 硫化胶

按试验配方在开炼机上制备混炼胶,采用硫化仪测定胶料的正硫化时间,在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 粘度和 pH 值

采用 LVT 表盘式粘度计(美国 Brookfield 公司产品)测定 NRL 的粘度。采用 8205 型笔式

作者简介:张文飞(1987—),男,湖北孝感人,海南大学在读硕士研究生,主要从事天然橡胶加工与改性的研究。

* 通信联系人

pH 计测定 NRL 的 pH 值。

1.4.2 理化性质

生胶的理化性质按 GB/T 8081—2008《天然生胶 技术分级橡胶(TSR)规格导则》进行测定。

1.4.3 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定;拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定,采用哑铃形试样,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》(直角形试样)进行测定,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4.4 动态力学性能

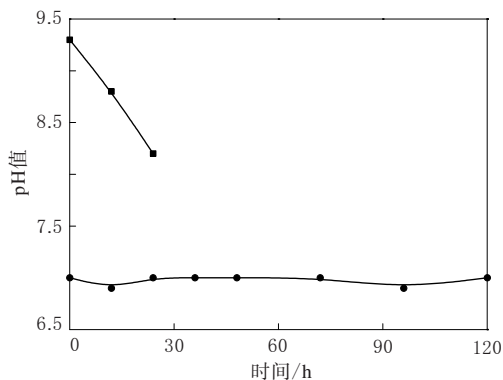
采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)对混炼胶进行应变和频率扫描。频率扫描测试条件为:温度 60°C ,应变 7% ,频率 $0.0167 \sim 33.33 \text{ Hz}$;应变扫描测试条件为:温度 60°C ,频率 0.1 Hz ,应变 $14\% \sim 1260\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 无氨保存剂对 NRL 的保存效果

NRL 在保存过程中,其中的非胶组分(蛋白质、糖等)被细菌分解产生挥发性脂肪酸,使体系的 pH 值降低、粘度增大,破坏 NRL 的胶体结构。因此,可用体系粘度和 pH 值变化来衡量保存剂的保存效果^[4]。图 1 和 2 所示分别为 NRL 保存过程中粘度和 pH 值的变化曲线。

从图 1 和 2 可以看出,采用氨水保存时,NRL



注同图 1。

图 2 NRL 保存过程中 pH 值变化曲线

只能保存 24 h,且体系的 pH 值不断降低。而采用保存剂 HY 时,NRL 保存 120 h 后体系的粘度、pH 值仍基本保持不变。这表明保存剂 HY 对细菌有很好的抑杀作用,对 NRL 有良好的保存效果。

采用保存剂 HY 时,NRL 早期的粘度偏高。这可能是由于保存剂 HY 不能溶解 NRL 中的黄色体(氨水能溶解),而黄色体破裂时会引起体系粘度的升高^[5]。

2.2 NRL 凝固用酸量的对比

采用氨水为保存剂,凝固用乙酸用量为 NRL 质量的 0.6% 时,凝固 4 h 后出水,水较浑浊,表面漂浮 NRL;乙酸用量为 NRL 质量的 0.7% 时,凝固 4 h 后出水,水呈淡黄色,表面无胶粒;乙酸用量为 NRL 质量的 0.8% 时,凝固 4 h 后出清水,表面无胶粒。

采用保存剂 HY,乙酸用量为 NRL 质量的 0.3% 时,凝固 4 h 后出水,水浑浊,表面漂浮胶粒;乙酸用量为 NRL 质量的 0.4% 时,凝固 4 h 后出水,水呈淡黄色,表面无胶粒;乙酸用量为 NRL 质量的 0.5% 时,凝固 4 h 后出清水,表面无胶粒。

2.3 生胶的理化性质

生胶的理化性质(6 项指标)是划分 NR 质量等级和应用领域的依据。分别采用保存剂 HY 和氨水,胶乳经凝固、干燥后所得 NR 的 6 项性能指标如表 1 所示。

从表 1 可以看出:采用保存剂 HY 或氨水时,NR 生胶的 6 项性能指标均符合 GB/T 8081—2008 标准要求;采用保存剂 HY 时,生胶的塑性

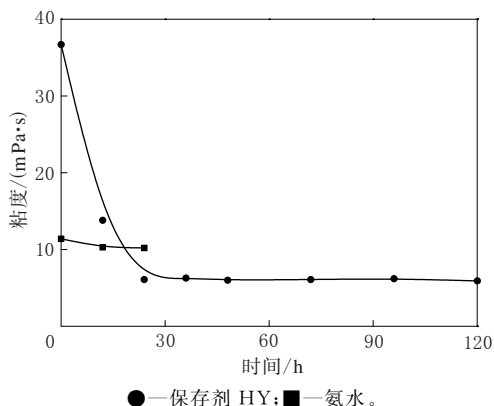


图 1 NRL 保存过程中粘度变化曲线

项 目	保存剂		指标 ¹⁾
	HY	氨水	
杂质质量分数×100	0.02	0.01	≤0.05
灰分质量分数×100	0.3	0.2	≤0.6
氮质量分数×100	0.6	0.6	≤0.6
挥发分质量分数×100	0.7	0.6	≤0.8
塑性初值	40	40	≥30
塑性保持率/%	82	72	≥60

注:1)5# 标准胶。

保持率比采用氨水高出 10 个单位值。这表明采用保存剂 HY 时,不仅不影响生胶的质量,而且使其具有更好的耐老化性能。

2.4 加工性能

NR 混炼胶的损耗因子($\tan\delta$)-频率(f)和 $\tan\delta$ -应变(ϵ)曲线如图 3 所示。

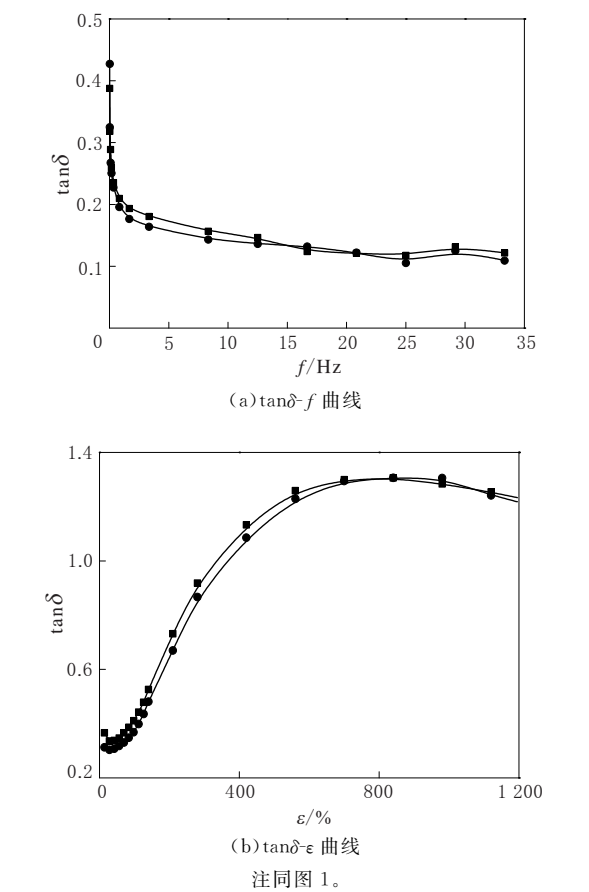


图 3 NR 混炼胶的动态力学性能曲线

从图 3 可以看出,两种模式下两种保存剂保存 NR 混炼胶的 $\tan\delta$ - f 和 $\tan\delta$ - ϵ 曲线表现出相同的变化规律,且 $\tan\delta$ 值基本相同。这表明采用保存剂 HY 不影响 NR 的加工性能。

2.5 硫化胶物理性能

表2所示为保存剂品种对NR硫化胶物理性能的影响。

项 目	保存剂	
	HY	氨水
邵尔 A 型硬度/度	38	35
300%定伸应力/MPa	2.0	1.6
500%定伸应力/MPa	5.8	4.1
拉伸强度/MPa	23.1	18.3
拉断伸长率/%	721	733
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	30	25

从表 2 可以看出,采用保存剂 HY 时,除拉断伸长率外,NR 硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均明显优于采用氨水作保存剂的硫化胶,尤其是拉伸强度提高了 26%。具体机理还有待进一步研究。

表 3 所示为保存剂品种对 NR 硫化胶交联密度的影响。

项 目	保存剂	
	HY	氨水
交联密度 $\times 10^5/(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})$	11.19	10.85
T_1/ms	59.62 ± 0.94	61.02 ± 0.88
T_2/ms	3.15 ± 0.17	3.62 ± 0.20
$A(T_2)/\%$	11.22	12.09
$M_c/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	8.49 ± 0.04	8.75 ± 0.03
$A(M_c)/\%$	88.89	86.85

注: T_1 为纵向松弛时间, T_2 为横向松弛时间, $A(T_2)$ 为松弛函数指数部分, M_c 为硫化胶相邻交联点间的数均相对分子质量, $A(M_c)$ 为松弛函数中的高斯部分。

从表 3 可以看出,与氨水保存的硫化胶相比,采用保存剂 HY 的 NR 硫化胶的交联密度较大,这从微观上印证了宏观物理性能变化的规律。

3 结论

(1)采用保存剂 HY 保存鲜 NRL,当其用量为 NRL 质量的 0.15%时,对 NRL 有较好的保存效果,且可显著减少后期凝固用酸量。

(2)采用保存剂 HY 的 NR 生胶的理化性质均达到 5# 标准胶的性能指标要求,且塑性保持率比氨水保存时高出 10 个单位值。

(3)在不影响加工性能的前提下,采用保存剂

HY 的 NR 硫化胶的物理性能明显优于氨水作保存剂的硫化胶,尤其是拉伸强度提高了 26%。

参考文献:

[1] 何映平.天然橡胶加工学[M].海口:海南出版社,2007:158-163.
[2] Haldeman Janice L. Stabilizer for Low Ammonia Natural Rubber Latex Compounds[P]. USA:USP 4 455 265,1984-

06-19.
[3] 桂红星,王永周,陈涛,等.一种天然胶乳无氨保存体系[P].中国:CN 103113631A,2013-05-22.
[4] 林文光.鲜胶乳的自然腐败过程及预测方法的探讨[J].云南热作科技,1986(2):1-7.
[5] Cockbain E G, Southorn W A. Structure et Composition du Latex d'Hevea[J]. Rev. Gen. Caoutch. Plast., 1962, 39: 1149-1155.

收稿日期:2014-10-09

Influence of Ammonia Free Preserving Agent HY on Properties of Natural Rubber

ZHANG Wen-fei^{1,2}, CHEN Tao¹, WANG Ting^{1,2}, HUANG Mao-fang², ZENG Ri-zhong³, GUI Hong-xing²
(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture Science, Zhanjiang 524001, China; 3. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture Science, Danzhou 571731, China)

Abstract: Using a soluble and non-volatile broad-spectrum bactericide HY as a new ammonia free preserving agent for fresh natural rubber latex(NRL), and the preservation effect and influence of HY on the properties of raw and crosslinked NR were investigated. The result showed that, HY had good effect on the preservation of fresh NRL, the viscosity and pH value remained almost unchanged while the fresh NRL was stored for 120 h, and the addition level of acid for coagulation decreased significantly. The performance of HY preserved raw rubber met the requirements of standard natural rubber, and the plasticity retention index was 10 units higher than that of ammonia preserved rubber. The physical properties of NR vulcanizate were much better than those of ammonia preserved NR vulcanizate, especially, 26% higher for the tensile strength.

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

一种闭孔发泡橡胶

中图分类号 TQ336.4+6 文献标志码 D

由安徽金科橡塑制品有限公司申请的专利(公开号 CN 103421216A, 公开日期 2013-12-04)“一种闭孔发泡橡胶”, 涉及的闭孔发泡橡胶配方为:天然橡胶 85, 氯丁橡胶 15, 氧化锌 4~6, 硬脂酸 7~9, 防老剂 4020 1~2, 硬脂酸单甘油酯 1~2, 环烷油 50~60。该闭孔发泡橡胶可以制备用于机械套接部件间的垫圈, 产品具有弹性好、耐老化、耐酸碱、耐化学溶剂的优点, 能在恶劣的环境条件下使用。

(本刊编辑部 赵敏)

一种耐磨橡胶配方

中图分类号 TQ333.1;TQ332 文献标志码 D

由安徽金科橡塑制品有限公司申请的专利(公开号 CN 103421219A, 公开日期 2013-12-04)“一种耐磨橡胶配方”, 涉及的耐磨橡胶配方为:丁苯橡胶 80, 天然橡胶 20, 碳酸钙 20, 氧化锌 2, 硬脂酸 0.5, 硬脂酸锌 1, 防老剂 RD 1, 防老剂 4010NA 1, 分散剂 RL-22 2, 增塑剂 1.5, 硫化剂 1, 促进剂 0.2。该耐磨橡胶具有较低的硬度, 与骨架材料间的粘合力较强, 能保证稳定的粘合效果。

(本刊编辑部 赵敏)