

不同稳定剂对天然胶乳稳定性的影响

赵立广^{1,2,3}, 陈松⁴, 宋亚忠^{1,2}, 丁丽^{1,2}, 李建伟^{1,2}, 王岳坤^{1,3}, 陈施显^{1,3},
邓大雨^{1,5}, 桂红星^{1,2*}

1. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南海口 571101; 2. 海南省天然橡胶栽培与加工工程研究中心, 海南海口 571101;
3. 海南省高性能天然橡胶材料工程重点实验室, 海南海口 571101; 4. 阳江市新特体育科技用品有限公司, 广东阳江
529931; 5. 海南国际商业航天发射有限公司, 海南文昌 571300

摘要: 低氨、无氨浓缩胶乳在乳胶制品加工应用过程中存在性能不足的问题, 包括稳定性较差、硫化速度慢、湿凝胶强度低等, 主要与稳定剂的使用有关。稳定剂对天然胶乳的性能影响很大, 本研究选用氢氧化钾 (KOH)、氨、十二烷基硫酸钠 (SDS) 和月桂酸钾 4 种稳定剂添加到天然胶乳中, 研究不同稳定剂对鲜胶乳和超低氨浓缩胶乳稳定性的影响。结果表明: KOH 能快速提升天然胶乳 pH; 维持鲜胶乳黏度稳定; 提升鲜胶乳的机械稳定性 (MST), 尤其是当用量超过 0.3% 时作用更明显; 但 KOH 会使浓缩胶乳黏度上升, 导致浓缩胶乳增稠, 对提升浓缩胶乳 MST 和氧化锌机械稳定性 (ZST) 作用不明显; KOH 能显著提升浓缩胶乳的热稳定性以及橡胶粒子的粒径。氨用量较低时能快速提升天然胶乳的 pH, 但用量较高时提升作用下降; 氨能稳定鲜胶乳的黏度, 提升鲜胶乳 MST, 但当用量超过 0.2% 时提升作用不明显; 同时, 氨能维持浓缩胶乳的流动性, 稳定黏度值; 氨对提升浓缩胶乳的 MST、ZST 和热稳定性作用不明显; 对胶乳橡胶粒子的粒径影响较小。SDS 单独添加时会导致鲜胶乳增稠; 但能维持浓缩胶乳流动性, 抑制黏度升高; 能缓慢提升浓缩胶乳的 MST 和 ZST, 提高橡胶粒子粒径, 但对热稳定性提升作用不明显。月桂酸钾单独使用时同样会导致鲜胶乳增稠, 同时也会导致浓缩胶乳缓慢增稠; 但月桂酸钾能快速提升浓缩胶乳 MST 和 ZST, 同时月桂酸钾会导致浓缩胶乳热稳定性快速下降, 对提高橡胶粒子粒径也有一定效果, 但当用量超过 0.3% 时粒径降低。因此, 在浓缩胶乳生产过程中需要控制稳定剂的种类和用量。

关键词: 天然胶乳; 稳定剂; 稳定性; 橡胶粒子粒径

中图分类号: TQ331.02 文献标识码: A

Effects of Different Stabilizers on the Stability of Natural Rubber Latex

ZHAO Liguang^{1,2,3}, CHEN Song⁴, SONG Yazhong^{1,2}, DING Li^{1,2}, LI Jianwei^{1,2}, WANG Yuekun^{1,3},
CHEN Shixian^{1,3}, DENG Dayu^{1,5}, GUI Hongxing^{1,2*}

1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China; 2. Hainan Provincial Natural Rubber Cultivation and Processing Engineering Research Center, Haikou, Hainan 571101, China; 3. Hainan Provincial Key Laboratory of High-performance Natural Rubber Materials Engineering, Haikou, Hainan 571101, China; 4. Yangjiang New Sports Technology Products Co., Ltd., Yangjiang, Guangdong 529931, China; 5. Hainan International Commercial Aerospace Launch Co., Ltd., Wenchang, Hainan 571300, China

Abstract: In this study, potassium hydroxide (KOH), ammonia, sodium dodecyl sulfate (SDS) and potassium laurate were added to NRL to study the effects of different stabilizers on the stability of NRL. The results showed that KOH could quickly increase pH value of NRL, maintain the viscosity of fresh latex, improve the mechanical stability (MST) of fresh latex, especially when the dosage exceeds 0.3%. But KOH would increase the viscosity of concentrated natural

收稿日期 2022-07-01; 修回日期 2022-10-17

基金项目 海南省重大科技计划项目 (No. ZDKJ2021045); 海南省重点研发计划项目 (No. ZDKJ2021004); 现代农业产业技术体系建设专项 (No. CARS-33-GJ1)。

作者简介 赵立广 (1990—), 男, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向: 天然橡胶加工技术。*通信作者 (Corresponding author): 桂红星 (GUI Hongxing), E-mail: guihongxing@263.net。

rubber latex (CNRL), lead to the thickening of the CNRL. It had no obvious effect on improving MST and the mechanical stability (ZST) of the concentrated latex. KOH could significantly improve the thermal stability of the CNRL, significantly improve the particle size of the rubber particles. When the dosage of ammonia was low, pH value of CNRL could quickly increased, but when the dosage was high, the effect of improvement was not obvious. Ammonia could stabilize the viscosity of fresh latex, increase MST of fresh latex, but when the dosage exceeded 0.2%, the increase was no longer obvious. At the same time, ammonia could maintain the fluidity of CNRL and stabilize the viscosity value. Ammonia had no obvious effect on improving MST, ZST and thermal stability of CNRL, it had no obvious effect on the particle size of latex rubber particles. SDS would increase the viscosity of the fresh latex, resulting in the thickening of the fresh latex, but it could maintain the fluidity of the CNRL and inhibit the viscosity increase. It could slowly increase MST and ZST of CNRL. Increasing the average particle size of rubber particles also had a certain effect. Potassium laurate would increase the viscosity of fresh latex, resulting in thickening of fresh latex, at the same time, it would also cause CNRL to thicken slowly. Potassium laurate could also rapidly increase MST and ZST of concentrated latex, and cause CNRL to heat up the stability decreases rapidly. It also had a certain effect on increasing the average particle size of rubber particles, but when the dosage exceeded 0.3%, the particle size would also decrease. Therefore, the type and dosage of stabilizers need to be controlled during the production of CNRL.

Keywords: natural rubber latex; stabilizer; stability; rubber particle size

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2023.10.018

天然胶乳综合性能优异, 广泛应用于手套、避孕套、海绵、导尿管、气球等多种乳胶制品行业中, 其良好的稳定性和工艺操作性, 对其生产应用至关重要^[1]。天然胶乳的稳定性包括机械稳定性、化学稳定性和热稳定性。天然胶乳用于制造各种乳胶制品时, 必须具有较高的稳定性, 以便能抵抗离心、搅拌、长途运输等操作过程中机械力以及化学助剂的去稳定性作用^[2]。因此, 维持天然胶乳的稳定性对乳胶制品的生产应用具有重要现实意义。近年来, 随着低氨、无氨浓缩胶乳在生产应用中的快速推广, 也暴露出低氨、无氨浓缩胶乳的一系列问题, 包括胶乳稳定性差、硫化速度慢、湿凝胶强度低等问题, 这些均与胶乳中稳定剂的使用有关, 因此有必要开展稳定剂对低氨、无氨浓缩胶乳性能影响的调控分析。

天然胶乳是一种水包油型的胶体分散体系, 主要是橡胶粒子分散在水和非胶物质介质中, 胶体粒子同时存在布朗运动、扩散和沉降 3 种作用, 具有较高的动力学稳定性和热力学不稳定性。天然胶乳的聚集稳定性比较差, 容易胶凝, 胶凝过程是从分层开始不断絮凝、聚结到相分离的变化过程^[3]。天然胶乳橡胶粒子粒径的变化可以在一定程度上表征天然胶乳的稳定性。橡胶粒子粒径大小与胶乳稳定性的关系比较复杂, 通常稳定剂能提高橡胶粒子表面电荷和双电层厚度, 粒子粒径越大, 胶乳稳定性越高; 而离子型表面活性剂会引入一部分电解质, 导致胶乳中离子强度增高,

压缩双电层, 橡胶粒子变小, 稳定性降低, 促使橡胶粒子之间出现粘连形成聚集体即凝胶, 导致检测结果偏高; 此外, 胶乳中加入分散剂提高分散度, 抑制橡胶粒子之间的粘连, 降低橡胶粒子粒径, 但稳定性升高^[3]。

凡能增强胶粒表面电荷、保护层、水合度以免胶乳产生凝固的物质均称为稳定剂, 主要包括无机碱、表面活性剂和磷酸盐等物质。碱性物质能提高胶乳的 pH, 使其远离蛋白质等电点, 提高橡胶粒子的 zeta 电位和势能峰, 还可中和挥发性脂肪酸。但碱过量会加速蛋白质水解, 同样会降低胶乳的稳定性。表面活性剂能显著降低液体二相间界面张力, 提高橡胶粒子水合度和势能峰, 生产上一般都采用阴离子型表面活性物质——高级脂肪酸皂来提高胶乳的机械稳定性 (MST)^[4]。天然胶乳非胶组分中含有大量的表面活性剂类物质, 远远高于生产中外加的稳定剂用量^[5], 构成了天然胶乳稳定性的基础。在这些非胶组分中, 蛋白质^[6-7]、类脂物^[2, 8]、丙酮溶物^[9-10]均能提高天然胶乳的稳定性, 相反, 水溶物、无机盐、酶和细菌会破坏胶乳的稳定性^[3, 11-12]。通过国产浓缩胶乳与进口浓缩胶乳对比研究表明, 进口浓缩胶乳橡胶粒子粒径较大, 非胶组分尤其是金属离子含量较低, zeta 电位绝对值较高, 胶乳稳定性较高^[13]。氨和氧化锌是浓缩胶乳常用的保存剂成分, 其中, 氧化锌用量较高时, 胶乳的机械稳定性和热稳定性较低^[14]; 氨含量越高, 胶乳的机械

稳定性和热稳定性则越高。李婧等^[2]研究表明,天然胶乳中氨含量较低时,机械稳定性很难大幅度提升。因此,浓缩胶乳稳定性的调控比较复杂,当前的浓缩胶乳稳定性调控研究主要集中在高氨浓缩胶乳的生产和制品加工等方面,与多次离心纯化浓缩胶乳的研究结果存在一些差别^[15],更难以用于快速发展的低氨和无氨浓缩胶乳的生产指导。

鲜胶乳的稳定性对浓缩胶乳至关重要,避孕套、探空气球等高端制品对鲜胶乳原材料的性能要求较高。因此,本研究补充了鲜胶乳稳定性的调控。与高氨浓缩胶乳相比,低氨浓缩胶乳碱度值较低,而无氨浓缩胶乳通常采用 KOH 等强碱来代替氨提高 pH 和稳定性,由于 KOH 为强碱,用量通常较低,因此低氨、无氨浓缩胶乳碱度值明显低于高氨浓缩胶乳。本研究以约 0.1% 氨用量的超低氨浓缩胶乳的稳定性调控为基础,研究 KOH、氨 2 种无机碱和 SDS、月桂酸钾 2 种高级脂肪酸皂类表面活性剂对超低氨浓缩胶乳稳定性的影响,研究结果对低氨、无氨浓缩胶乳的生产具有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料

天然胶乳,由中国热带农业科学院试验场制胶厂提供;KOH、氨水、十二烷基硫酸钠(SDS)、氯化铵、硫酸铵,分析纯,购自广东西陇化工股份有限公司;油酸钾、月桂酸钾、氧化锌,分析纯,购自广东光华科技股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 天然胶乳样品的制备 取一定量纯净的田间鲜胶乳冰鲜保存,依照表 1 调控配方分别加入相应的稳定剂(稳定剂均配置成浓度为 10% 的溶液),并利用去离子水调节各样品浓度一致,将样品搅拌均匀,静置 2 h 后开始检测,所有测试在当日上午完成。

取一定量的鲜胶乳采用 0.2% 氨保存,并采用连续离心机离心制备超低氨浓缩胶乳样品(氨含量约 0.1%),取一定量的离心浓缩胶乳,依照表 2 调控配方分别加入相应的稳定剂(稳定剂均配置成浓度 10% 的溶液),并利用去离子水调节各样品浓度一致,将样品搅拌均匀后置于冷藏室存放,静置 48 h 后开始检测,所有测试在 5 d 内完成。

表 1 鲜胶乳调控配比

Tab. 1		Adjustment ratio table of fresh latex			%
编号 No.	氢氧化钾 KOH	氨 Ammonia	十二烷基硫酸钠 SDS	月桂酸钾 Potassium laurate	
a ₁	0.1				
a ₂	0.2				
a ₃	0.3				
a ₄	0.4				
b ₁		0.1			
b ₂		0.2			
b ₃		0.3			
b ₄		0.4			
c ₁			0.1		
c ₂			0.2		
c ₃			0.3		
c ₄			0.4		
d ₁					0.1
d ₂					0.2
d ₃					0.3
d ₄					0.4

注:各稳定剂的加入量均按胶乳湿重计。

Note: The addition amount of each stabilizer is calculated according to the wet weight of latex.

1.2.2 天然胶乳的测定 天然胶乳黏度值的测试参照 GB/T 14797.2—2008,天然胶乳机械稳定度的测试参照 GB/T 8301—2008,天然胶乳 pH 的测定参照 GB/T 18012—2008。

1.2.3 浓缩胶乳热稳定性的测定 将恒温器设定为 70 °C 保持恒温,将循环水接入旋转式黏度计检测器内,再将检测器放置在 NDJ-79 型旋转式黏度计滴定管架上。将胶乳浓度稀释至 55%,氨含量调至 0.7%。称取 16 g 胶乳样品至小烧杯中,并加入 4 mL 锌氨络离子溶液,摇匀后快速倒入检测器内,倒满后迅速开启旋转黏度计,并按下秒表计时。当表盘指针超过 60 刻度时按下秒表,记录时间即为胶乳的热稳定性。

1.2.4 浓缩胶乳氧化锌机械稳定性(ZST)的测定 取 100 g 总固体胶乳,将 pH 调节至 9.80 左右,并将总固体稀释至 55%,在机械搅拌下缓慢加入 5 g 氧化锌干粉,搅拌 15 min 后在 30 °C 水浴 45 min,过滤后测定机械稳定性即为 ZST 值。

1.2.5 浓缩胶乳橡胶粒子粒径的测定 采用一次性塑料吸管吸取浓缩胶乳样品 1 mL,将胶乳注入 100 mL 去离子水中并搅拌均匀。采用激光散射粒度分布分析仪 LA-960S(日本 HORIBA 公司)测定橡胶粒子粒径大小与分布,以及粒径基准选择

表 2 浓缩胶乳样品处理配比
Tab. 2 Treatment ratio of CNRL samples %

编号 No.	氢氧化钾 KOH	氨 Ammonia	十二烷基硫酸钠 Lauryl sodium sulfate	月桂酸钾 Potassium laurate
A ₁	0.1			
A ₂	0.2			
A ₃	0.3			
A ₄	0.4			
B ₁		0.1		
B ₂		0.2		
B ₃		0.3		
B ₄		0.4		
C ₁			0.1	
C ₂			0.2	
C ₃			0.3	
C ₄			0.4	
D ₁				0.1
D ₂				0.2
D ₃				0.3
D ₄				0.4
E ₁	0.2		0.1	
E ₂	0.2		0.2	
E ₃	0.2		0.3	
E ₄	0.2		0.4	
F ₁	0.2			0.1
F ₂	0.2			0.2
F ₃	0.2			0.3
F ₄	0.2			0.4
G ₁		0.2	0.1	
G ₂		0.2	0.2	
G ₃		0.2	0.3	
G ₄		0.2	0.4	
H ₁		0.2		0.1
H ₂		0.2		0.2
H ₃		0.2		0.3
H ₄		0.2		0.4

注：各稳定剂的加入量均按胶乳湿重计。

Note: The addition amount of each stabilizer is calculated according to the wet weight of latex.

面积；橡胶粒子折射率参数为 1.388，分散剂为水，折射率为 1.333。

1.2.6 浓缩胶乳 zeta 电位的测定 取适量浓缩胶乳样品加蒸馏水稀释至 0.02% (质量分数)，采用英国马尔文公司 Zetasizer Nano S90 型激光粒度仪对稀释后的胶乳进行 zeta 电位分析。

1.3 数据处理

采用 Excel 2010 软件进行数据整理、统计与

分析，采用 Origin 9.0 软件制图。

2 结果与分析

2.1 不同稳定剂对鲜胶乳 pH 的影响

添加不同种类的稳定剂后鲜胶乳 pH 的变化情况见图 1，鲜胶乳的 pH 主要受稳定剂的碱度大小及用量的影响，4 种稳定剂中，SDS 和月桂酸钾的碱性很小，接近中性，因此，SDS 和月桂酸钾对胶乳 pH 影响很小；氨的碱度值最高，而氨又是弱碱，在胶乳中部分电离；KOH 为强碱，在胶乳中完全电离；氨和 KOH 相比，在用量较低时，加氨时胶乳的 pH 较高，随着氨用量的提高，胶乳 pH 升高速度放缓，而添加 KOH 的胶乳 pH 与 KOH 添加量呈正相关。

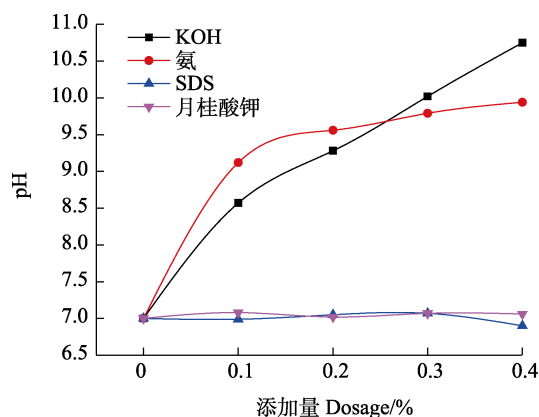


图 1 不同稳定剂对鲜胶乳 pH 的影响

Fig. 1 Influence of different stabilizers on pH value of fresh latex

2.2 不同稳定剂对鲜胶乳黏度值的影响

不同稳定剂对鲜胶乳黏度值的影响见图 2，补加 KOH 的胶乳 pH 较补加氨的胶乳 pH 高，黏度值也较高，并且在后期有继续升高的趋势，KOH 会大幅度提高胶乳离子强度，这可能和胶乳中的阳离子浓度有关；而 SDS 和月桂酸钾 2 种表面活性剂单独应用时并不能降低胶乳黏度，反而随着用量的提高导致黏度快速升高。因此，单独采用稳定剂并不能有效保持鲜胶乳的稳定性，反而会随着用量的提高而增稠。

2.3 不同稳定剂对鲜胶乳机械稳定性 (MST) 的影响

不同稳定剂对鲜胶乳 MST 的影响见图 3，鲜胶乳的 MST 主要受碱添加量的影响，单独添加稳定剂并不能有效提升鲜胶乳的机械稳定性，反而

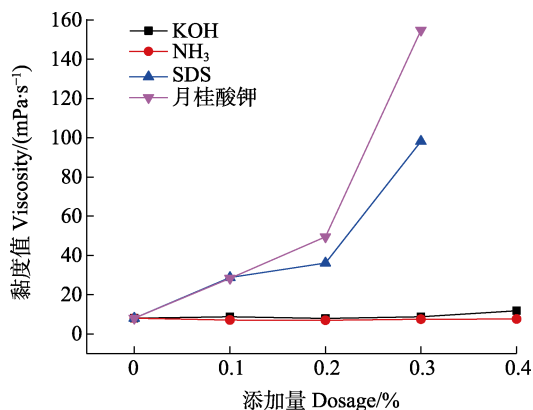


图 2 不同稳定剂对鲜胶乳黏度值的影响
Fig. 2 Influence of different stabilizers on the viscosity value of fresh latex

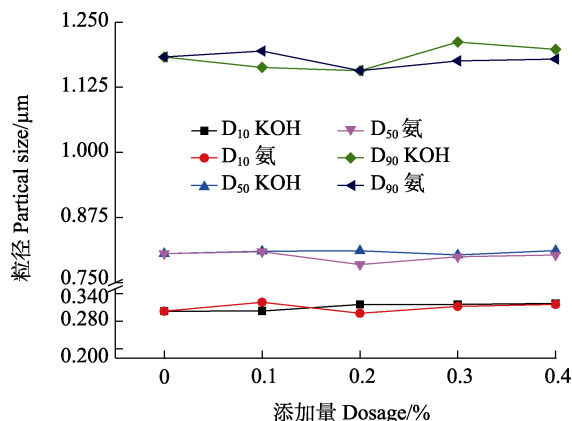


图 4 碱性稳定剂对鲜胶乳橡胶粒子粒径的影响
Fig. 4 Influence of alkaline stabilizer on particle size of fresh latex rubber

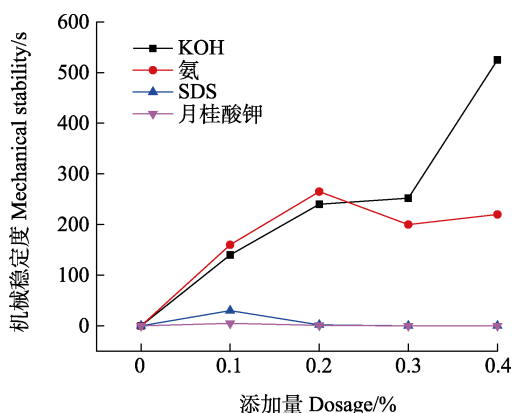


图 3 不同稳定剂对鲜胶乳机械稳定性的影响
Fig. 3 Influence of different stabilizers on mechanical stability of fresh latex

会随着稳定剂用量的提升导致稳定性下降；鲜胶乳机械稳定性受碱用量的影响较大，其中氨用量在 0.2% 左右时，胶乳稳定性较高；而 KOH 用量超过 0.3% 时，胶乳机械稳定性快速升高。单独添加 SDS 和月桂酸钾的鲜胶乳很快增稠，稳定性大大降低。稳定剂对胶乳的稳定提升作用是一个复杂的过程，需要一定的条件、反应时间和分散作用来提高吸附速度，因此，单独使用时，短时间内难以快速有效地提升鲜胶乳的稳定性。

2.4 鲜胶乳橡胶粒子粒径的变化情况

单独添加稳定剂会导致鲜胶乳增稠，无法准确测得橡胶粒子粒径，图 4 为碱对鲜胶乳橡胶粒子粒径的影响。2 种碱性物质对橡胶粒子粒径大小的影响较小，随着碱用量的提高，粒径大小变化无明显规律。

2.5 不同稳定剂对浓缩胶乳 pH 和电导率的影响

图 5 为不同稳定剂对浓缩胶乳 pH 的影响。

由图 5A 可知，浓缩胶乳的 pH 与鲜胶乳的 pH 变化规律相似，主要受碱类物质的影响；SDS 和月桂酸钾 2 种表面活性剂碱度值低，碱性弱，对浓缩胶乳的 pH 基本无提升作用；其中，KOH 为强碱，pH 升高速度较快，并与 KOH 添加量呈正相关；氨为弱碱，随着用量的提高 pH 升高速度逐渐放缓。

图 5B 为不同稳定剂对浓缩胶乳电导率的影响，电导率可以表征胶乳的粒子强度。由图 5B 可知，浓缩胶乳的电导率与 pH 的变化规律具有一定的相似性，受碱类物质含量的影响较大；其中，KOH 为强碱，电导率升高速度最快，电导率与 KOH 用量呈正比；氨为弱碱，随着用量的提高电导率的升高速度放缓。SDS 和月桂酸钾 2 种表面活性剂中 SDS 解离性能较差，对浓缩胶乳的电导率影响较小；月桂酸钾解离性能较高，用量超过 0.4% 时，胶乳的电导率超过了氨。

2.6 不同稳定剂对浓缩胶乳黏度值的影响

图 6 为不同稳定剂对浓缩胶乳黏度值的影响。由图 6A 可知，除氨外其余 3 种稳定剂对浓缩胶乳黏度均有一定的提升作用，其中，加 KOH 的浓缩胶乳黏度升高速度最快，具有明显的增稠作用；其次是月桂酸钾和 SDS，而氨对胶乳黏度的稳定作用最好，黏度值升高幅度最小。部分稳定剂会引起浓缩胶乳的增稠，因此在浓缩胶乳尤其是低氨浓缩胶乳中需要控制稳定剂用量。

图 6B 为复合稳定剂对浓缩胶乳黏度值的影响。由图 6B 可知，复合稳定剂作用下的浓缩胶乳黏度值变化规律比较复杂，添加 0.2% KOH 的胶乳黏度值随着 SDS 用量的提高先升高后降低，

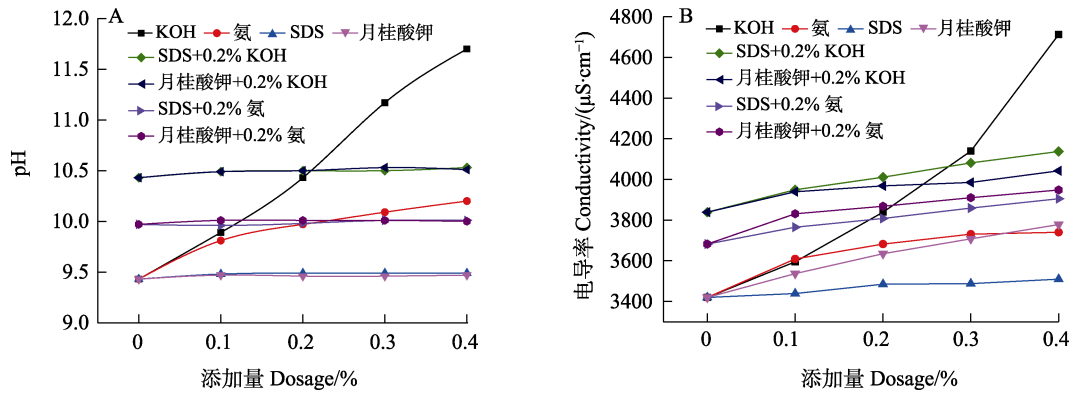


图 5 不同稳定剂对浓缩胶乳 pH 和电导率的影响

Fig. 5 Influence of different stabilizers on pH and conductivity of CNRL

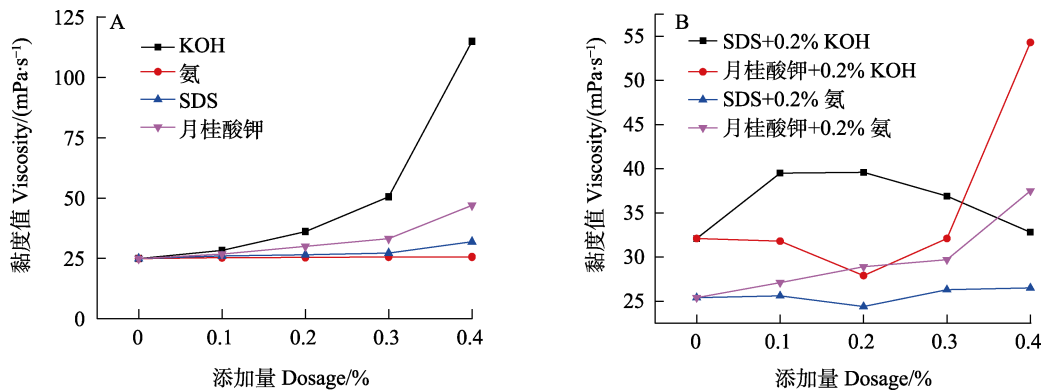


图 6 不同稳定剂对浓缩胶乳黏度值的影响

Fig. 6 Influence of different stabilizers on viscosity value of CNRL

而随着月桂酸钾用量的提高先下降后剧烈上升；而添加 0.2% 氨胶乳黏度值随着 SDS 用量的提高变化很小，而随月桂酸钾用量的提高而不断升高。

2.7 不同稳定剂对浓缩胶乳机械稳定性的影响

图 7 为不同稳定剂对浓缩胶乳 MST 的影响。由图 7A 可知，4 种稳定剂中对浓缩胶乳 MST 提升作用最大的是月桂酸钾，其次是 SDS 和 KOH；同等用量下，氨对浓缩胶乳 MST 的提升作用最小；其中，月桂酸钾用量存在一个临界值，随着用量超过临界值后 MST 急剧升高。图 7B 为复合稳定剂对浓缩胶乳 MST 的影响，由图 7B 可知，添加 0.2% KOH 的胶乳 MST 随 SDS 用量的提高先上升后趋于稳定，SDS 用量 0.2% 时提升作用很小，而随着月桂酸钾用量的提高胶乳 MST 会快速升高，当用量超过 0.3% 时急剧上升至无法测定；添加 0.2% 氨的胶乳 MST 随着 SDS 用量的提高先升高后趋于稳定，而随着月桂酸钾用量的增加快速升高至无法测定。

结合图 7A 和图 7B 分析可知，月桂酸钾对 MST 的提升作用受碱性影响较大，当月桂酸钾用

量低于 0.2% 时，MST 随胶乳 pH 的升高而升高，但当月桂酸钾用量高于 0.3% 时，加氨和 KOH 反而可能会降低胶乳的机械稳定性。实际生产中月桂酸皂用量通常在 0.1% 以下，因此可以通过提高胶乳的 pH 来提升胶乳的稳定性。除月桂酸钾外，SDS 对浓缩胶乳的 MST 提升作用最大，其次是 KOH，其单独应用时用量低于 0.3% 时提升作用不明显。结合图 7A 和图 7B 的变化规律表明，表面活性剂的扩散吸附受 pH 影响很大^[16]，SDS 在提升胶乳稳定性的过程中加碱时能加快稳定性的提升速度，但基本不改变最终能达到的稳定性程度。月桂酸钾的作用规律与其相似，KOH 比氨能更快地加速月桂酸钾对胶乳 MST 的提升过程，但最终的提升程度基本一致。

2.8 不同稳定剂对浓缩胶乳热稳定性的影响

图 8 为不同稳定剂对浓缩胶乳热稳定性的影响。由图 8A 可知，4 种稳定剂的作用具有明显差异，其中，对浓缩胶乳热稳定性提升作用最明显的是 KOH，其次是氨和 SDS，而月桂酸钾反而会大大降低胶乳的热稳定性。图 8B 为复合稳定剂

对浓缩胶乳热稳定性的影响，由图 8B 可知，添加 0.2% KOH 的胶乳热稳定性随着 SDS 用量的提高先缓慢上升后趋于稳定；而随着月桂酸钾用量的提高则不断升高，但当月桂酸钾用量超过 0.3% 时胶乳热稳定性则急剧下降至接近于 0；添加 0.2% 氨的胶乳热稳定性则随 SDS 用量的提高而略微升高后趋于稳定，而随月桂酸钾用量的增加胶乳热稳定性则不断下降至接近 0。

结合图 8A 和图 8B 分析可知，胶乳的热稳定性主要受 KOH 用量影响，SDS 和氨对浓缩胶乳的热稳定性提升作用较小。此外，月桂酸钾在较低用量下即可明显降低胶乳的热稳定性；加氨和 KOH 能在一定程度上提升热稳定性，尤其是加 0.2% KOH 时，胶乳热稳定性随 SDS 和月桂酸钾

用量的提高而升高，但在月桂酸钾用量超过 0.3% 时则剧烈下降至接近 0（极低水平）。生产上月桂酸皂用量普遍在 0.1% 以下，但也会在一定程度上降低热稳定性，因此生产制品过程中普遍需要添加 KOH 来提升热稳定性。

2.9 不同稳定剂对浓缩胶乳氧化锌机械稳定性的影响

图 9A 和图 9B 分别为不同稳定剂和复合稳定剂对浓缩胶乳氧化锌机械稳定性的影响，由图 9A 可知，4 种稳定剂对浓缩胶乳氧化锌机械稳定性与机械稳定性的变化规律具有高度相似性，依旧是月桂酸钾对胶乳氧化锌机械稳定性的提升作用最明显，其次是 SDS 和 KOH，而氨对胶乳氧化锌机械稳定性的影响很小。

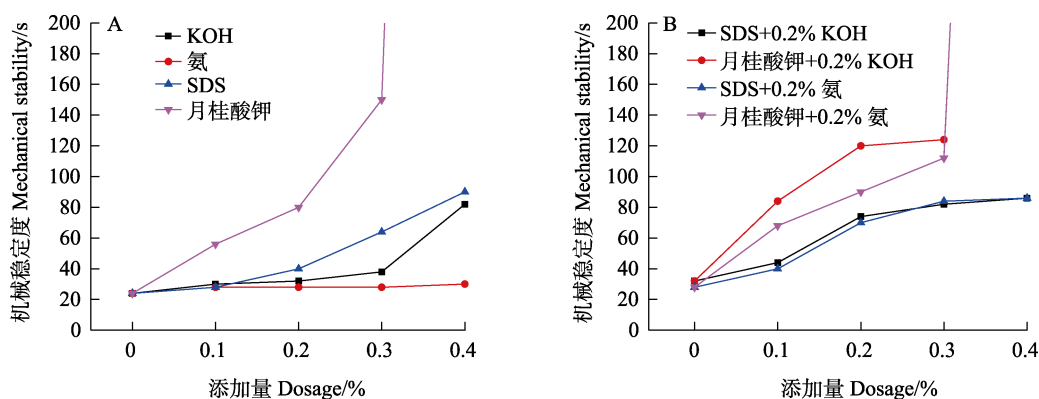


图 7 不同稳定剂对浓缩胶乳机械稳定性的影响

Fig. 7 Influence of different stabilizers on mechanical stability of CNRL

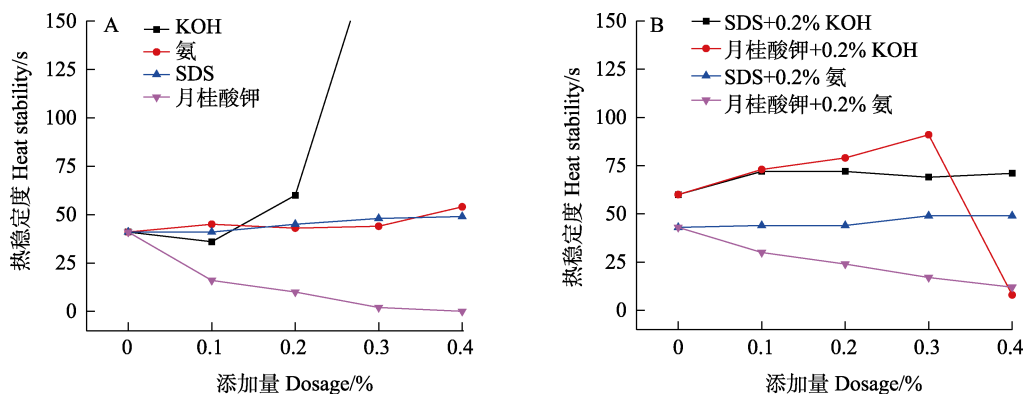


图 8 不同稳定剂对浓缩胶乳热稳定性的影响

Fig. 8 Influence of different stabilizers on thermal stability of CNRL

2.10 不同稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子粒径的影响

2.10.1 平均粒径 图 10 为不同稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子平均粒径的影响，由图 10A 可知，4 种稳定剂中，KOH 对浓缩胶乳橡胶粒子平均粒径

的提升作用最明显，其次是月硅酸钾和 SDS，其中，月桂酸钾呈先升高后降低的趋势，氨对浓缩胶乳橡胶粒子平均粒径的影响较小。图 10B 为复合稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子平均粒径的影响，由图可知，在添加 0.2% KOH 的胶乳中，粒径随

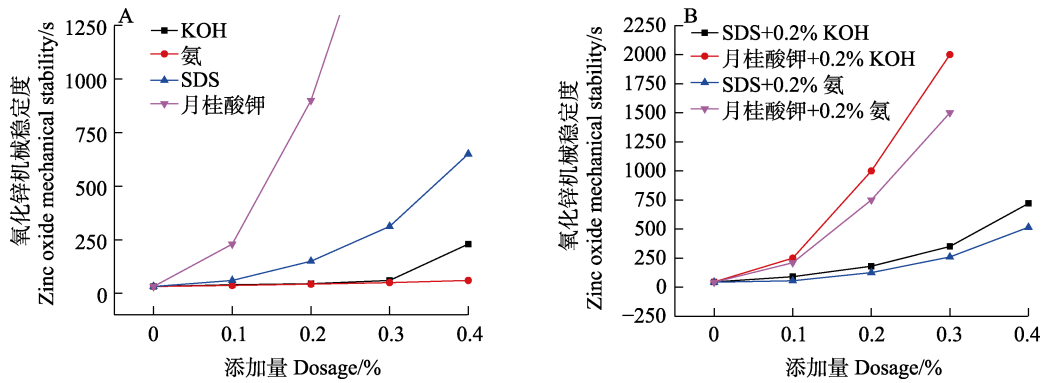


图 9 不同稳定剂对浓缩胶乳氧化锌机械稳定性的影响

Fig. 9 Influence of different stabilizers on emechanical stability with zinc oxid of CNRL

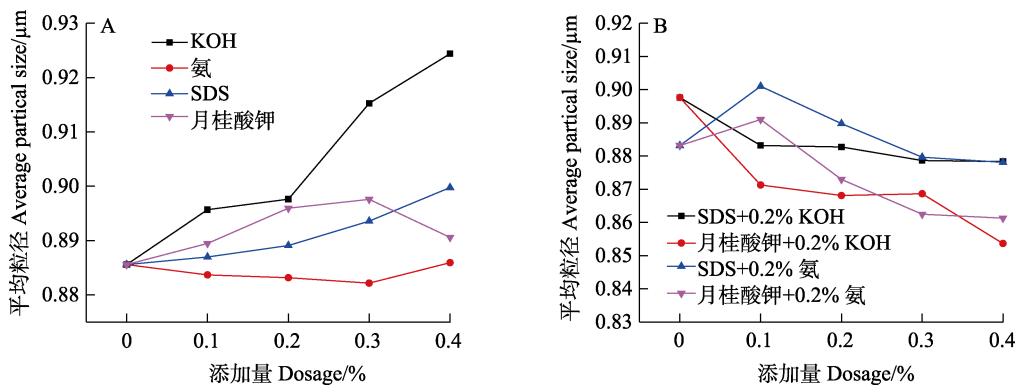


图 10 不同稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子平均粒径的影响

Fig. 10 Influence of different stabilizers on average particle size of CNRL particles

SDS 和月桂酸钾用量的提升而降低；而添加 0.2% 氨的胶乳橡胶粒子平均粒径随 SDS 和月桂酸钾用量的提高呈一定的波动，其中，SDS 呈先升高后降低的趋势。

2.10.2 D_{10} 粒径 图 11 为不同稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子 D_{10} 粒径的影响。由图 11A 可知，橡胶粒子 D_{10} 粒径随稳定剂用量的提高而升高，其中，用量较低时，提升作用最明显的是月桂酸钾，

但当用量超过 0.3% 时，胶乳 D_{10} 粒径则快速降低，而 KOH 用量超过 0.3% 时 D_{10} 粒径则快速升高，其次是 SDS 和氨。

图 11B 为复合稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子 D_{10} 粒径的影响。由图 11B 可知，在添加 0.2% KOH 的胶乳中， D_{10} 粒径随 SDS 用量的提高变化很小，但随着月桂酸钾的用量不断降低；在添加 0.2% 氨的胶乳中，其 D_{10} 粒径的变化波动较大，无明显规律。

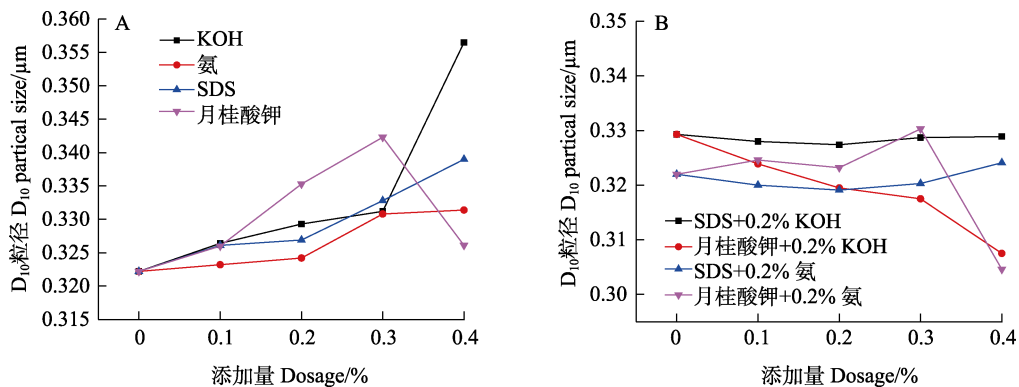


图 11 不同稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子 D_{10} 粒径的影响

Fig. 11 Influence of different stabilizers on D_{10} particle size of CNRL

2.10.3 D_{90} 粒径 图 12 为不同稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子 D_{90} 粒径的影响。由图 12A 可知，4 中稳定剂对橡胶粒子 D_{90} 粒径影响最大的是 KOH，其次是 SDS 和月桂酸钾，氨对 D_{90} 粒径影响很小，但当用量超过 0.3% 时，月桂酸钾和氨均会导致胶乳 D_{90} 粒径呈现一定程度的降低。图 12B 为复合稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子 D_{90} 粒径的影响，其中，在添加 0.2% KOH 的胶乳中，其 D_{90} 粒径随 SDS 和月桂酸钾用量的提高而不断降低；在添加 0.2% 氨的胶乳中，其 D_{90} 粒径的变化波动较大，没有明显规律。

2.11 不同稳定剂对浓缩胶乳 zeta 电位的影响

天然胶乳中橡胶粒子的 zeta 电位随表面电荷和胶体体系的变化呈现一些波动，对胶体的分散和沉降具有重要影响^[17]。不同的稳定剂对橡胶粒子的 zeta 电位有一定影响，表面活性剂吸附在橡胶粒子表面，提供保护层厚度和粒子间静电排斥

力，因而可抑制粒子的团聚，减少大粒径团聚物含量。图 13 为不同稳定剂对橡胶粒子的 zeta 电位的影响。如图 13 所示，随着稳定剂用量的提高，胶乳橡胶粒子 zeta 电位呈现一定程度的波动。4 种稳定剂中，KOH 和氨 2 种碱使橡胶粒子 zeta 电位呈一定程度的升高，随碱用量的提高，电位升高速度放缓。而 SDS 和月桂酸钾 2 种表面活性剂对橡胶粒子 zeta 电位提升速度较快，但在用量较高时呈一定下降趋势，复合稳定体系中的 zeta 电位也存在相似的变化趋势。表面活性剂吸附在橡胶粒子表层，随着用量的提高，粒子表层电荷密度不断增大至饱和，其 zeta 电位的绝对值不断升高，当达到极限值后 zeta 电位值不再变化。继续提高表面活性剂用量，表面活性剂会自发聚集形成胶束，使胶体性能发生急剧变化。此时，电解质浓度也不断提高，会降低胶体稳定性。因此，表面活性剂应取最适用量，浓度过高同样有可能降低体系稳定性^[18]。

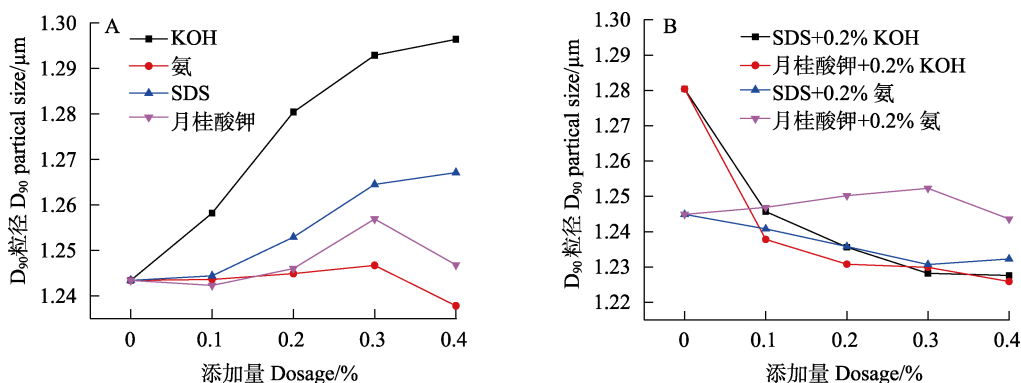


图 12 不同稳定剂对浓缩胶乳橡胶粒子 D_{90} 粒径的影响
Fig. 12 Influence of different stabilizers on D_{90} particle size of CNRL

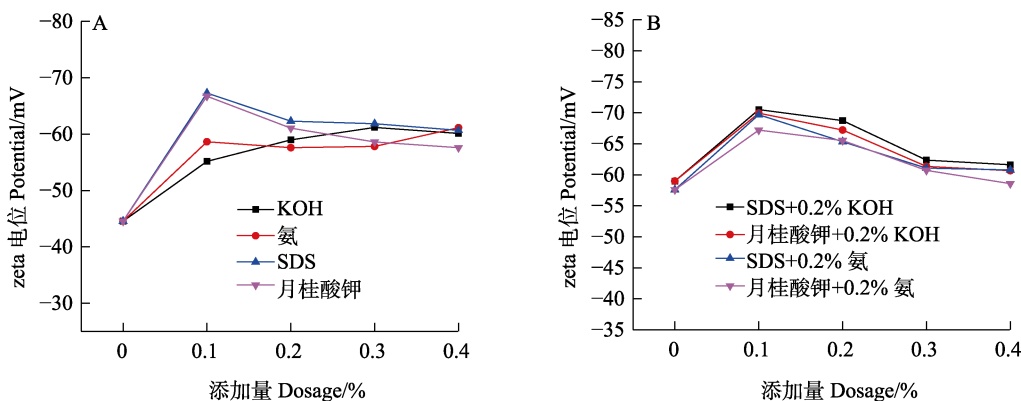


图 13 不同稳定剂对浓缩胶乳 zeta 电位的影响
Fig. 13 Effect of different stabilizers on zeta potential of rubber particles

3 讨论

低氨浓缩胶乳碱度较低，无氨浓缩胶乳多采

用 KOH 维持胶乳 pH，碱度与超低氨浓缩胶乳比较接近。本研究以超低氨浓缩胶乳为实验材料，

研究了 4 种稳定剂对超低氨浓缩胶乳稳定性的影响。稳定剂对天然胶乳的稳定性同时具有提升和破坏 2 种作用, 表面活性剂能降低两相界面间的张力, 提高橡胶粒子表面电荷和双电层厚度, 从而提高胶乳稳定性; 而离子型表面活性剂会引入电解质, 导致胶乳中离子强度升高, 压缩双电层, 使橡胶粒子变小, 稳定性降低; 同时, 胶乳 pH 过高也会促进橡胶粒子保护层中的蛋白质分解, 破坏胶乳稳定性。此外, 表面活性剂达到临界胶束浓度 (CMC) 后理化性能发生剧变, 对胶乳性能的影响机理变得更加复杂。因此, 稳定剂对胶乳稳定性的影响是综合多方面因素共同作用的结果。

本研究中, KOH 能快速提升天然胶乳 pH, 维持鲜胶乳黏度稳定, 以及提升鲜胶乳的机械稳定性, 尤其是当用量超过 0.3% 时作用更明显, 但 KOH 使浓缩胶乳黏度上升, 导致浓缩胶乳增稠, 对提升浓缩胶乳机械稳定性、氧化锌机械稳定性作用不明显; KOH 能显著提升浓缩胶乳的热稳定性, 显著提升橡胶粒子粒径。氨用量较低时能快速提升天然胶乳的 pH, 稳定鲜胶乳的黏度, 提升鲜胶乳机械稳定性, 但当用量超过 0.2% 时提升作用不明显; 同时, 氨能维持浓缩胶乳的流动性, 稳定胶乳的黏度值; 而氨对提升浓缩胶乳的稳定性和粒径作用不明显。SDS 导致鲜胶乳增稠, 但能维持浓缩胶乳流动性, 抑制黏度升高; 能缓慢提升浓缩胶乳的机械稳定性和氧化锌机械稳定性, 但对热稳定性提升作用不明显; 同时, SDS 对提升橡胶粒子粒径也有一定效果。月桂酸钾使鲜胶乳黏度上升, 导致鲜胶乳增稠, 同时也导致浓缩胶乳缓慢增稠; 月桂酸钾能快速提升浓缩胶乳机械稳定性和氧化锌机械稳定性, 同时, 月桂酸钾导致浓缩胶乳热稳定性快速下降; 月桂酸钾对提升橡胶粒子粒径也有一定效果。

通常认为浓缩胶乳的适宜 pH 在 10.0~10.5 之间, pH 维持在 10 左右时胶乳稳定性最好, 过高或者过低都有可能降低胶乳的稳定性。pH 较低时橡胶粒子表层电荷较少, 综合稳定性较差; 而 pH 过高超过 11 后, 使橡胶粒子表层蛋白质的分解速度大大加快, 从而使橡胶粒子间易于粘连, 同样会降低胶乳稳定性^[3]。

表面活性剂达到 CMC 浓度后, 形成特殊结构, 表面张力、电导率、渗透压、密度等性能发生急剧变化, 其中, SDS 的 CMC 浓度为 8.6×10^{-3} mol/L, 质量分数为 0.248%。本研究中, 在这

个范围内, 鲜胶乳黏度出现急剧升高现象; 与氨复合样品中橡胶粒子的 D_{10} 和 D_{90} 粒径反弹快速升高; 月桂酸钾的 CMC 浓度为 1.25×10^{-2} mol/L, 质量分数为 0.298%, 天然胶乳的性能在这个范围内变化更加明显, 其中, 鲜胶乳和浓缩胶乳的黏度均呈急剧升高趋势; 浓缩胶乳的机械稳定性的变化趋势更明显, 在月桂酸钾用量达到 0.3% 后, 机械稳定性急剧升高; 与 KOH 复配样品的热稳定性也呈现急剧下降的转折点; 橡胶粒子同样呈现明显的变化趋势, 在月桂酸钾用量达到 0.3% 后, 浓缩胶乳的橡胶粒子的粒径均出现一个快速变小的转折点。

KOH 对胶乳具有增稠作用, 而 SDS 对浓缩胶乳稳定性提升作用较弱, 显著低于月桂酸皂; 因此, 低氨浓缩胶乳只需加适量月桂酸皂提高机械稳定性即可。无氨浓缩胶乳的调控比较复杂, 碱和表面活性剂都必不可少。由于 KOH 的副作用, 其用量尽可能控制在 0.2% 以下; SDS 用量也不宜过高, 最好不超过 0.2%; 无氨浓缩胶乳碱度较低, 机械稳定性较差, 月桂酸皂用量可以稍高一些, 但最好不超过 0.1%。

参考文献

- [1] 谭海生. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 11-12.
TAN H S. Latex products technology[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2006: 11-12. (in Chinese)
- [2] 李婧, 刘宏超, 王启方, 高新生, 程原, 余和平. 磷脂对浓缩天然胶乳机械稳定性的影响[J]. 弹性体, 2014, 24(6): 14-18.
LI J, LIU H C, WANG Q F, GAO X S, CHENG Y, YU H P. Influence of lipids on mechanical stability of natural rubber latex[J]. China Elastomer, 2014, 24(6): 14-18. (in Chinese)
- [3] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007: 21-28.
HE Y P. Natural rubber processing science[M]. Haikou: Hainan Publishing House, 2007: 21-28. (in Chinese)
- [4] 李婧. 磷脂对浓缩天然胶乳机械稳定性影响的研究[D]. 太原: 中北大学, 2015.
LI J. Effect of phospholipid on mechanical stability of concentrated natural latex[D]. Taiyuan: North University of China, 2015. (in Chinese)
- [5] 马季, 王长卓. 胶乳的稳定性[J]. 世界热带农业信息, 1965(2): 49-56.
MA J, WANG C Z. Stability of latex[J]. World Tropical Ag-

- ricultural Information, 1965(2): 49-56. (in Chinese)
- [6] SOUTHORN W A. Latex flow studies: III. Electrostatic considerations in the colloidal stability of fresh *Hevea* latex[J]. Journal of Rubber Research, 1968, 20(4): 201-215.
- [7] WITITSUWANNAKUL R, RUKSEREE K, KANOKWIR- OON K. A rubber particle protein specific for *Hevea* latex lectin binding involved in latex coagulation[J]. Phytochemistry, 2008, 69(5): 1111-1118.
- [8] SHERIEF P M, SETHURAJ M R. The role of lipids and proteins in the mechanism of latex vessel plugging in *Hevea brasiliensis*[J]. Physiologia Plantarum, 2010, 42(3): 351-353.
- [9] 侯婷婷, 钟杰平, 吕明哲, 李程鹏, 杨磊, 李思东. 纯化胶清橡胶的热氧降解研究[J]. 广州化工, 2007, 35(5): 29-31. HOU T T, ZHONG J P, LYU M Z, LI C P, YANG L, LI S D. Study on thermal oxidation degradation of purified skim rubber[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2007, 35(5): 29-31. (in Chinese)
- [10] 马立胜. 天然橡胶中丙酮溶物的提取、分离及其对橡胶性能的影响研究[D]. 海口: 海南大学, 2011. MA L S. Study on extraction, separation and effect of acetone solution from natural rubber[D]. Haikou: Hainan University, 2011. (in Chinese)
- [11] 范龙飞. 天然橡胶水溶物的提取、分析及其对天然橡胶的影响[D]. 海口: 海南大学, 2013. FAN L F. Extraction, analysis and effect on natural rubber aqueous solution[D]. Haikou: Hainan University, 2013. (in Chinese)
- [12] 白晓莹, 张会丰, 金林赫, 廖双泉. 电解质和酸碱性对天然鲜胶乳电动特性的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(6): 61-65. BAI X Y, ZHANG H F, JIN L H, LIAO S Q. Effect of electrolytes and pH on the electrophoretic characteristics of fresh natural rubber latex[J]. Materials Review, 2016, 30(6): 61-65. (in Chinese)
- [13] 雷根珠, 马明月, 张志娥, 廖双泉. 国内外天然浓缩胶乳品质差异性分析[J]. 高分子通报, 2018(4): 79-87. LEI G Z, MA M Y, ZHANG Z E, LIAO S Q. Comparative study on the quality of concentrated natural rubber latex between native and imported[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2018(4): 79-87. (in Chinese)
- [14] 廖小雪, 吴翠, 张新财. 氧化锌对硫化天然胶乳性能的影响[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(3): 19-22. LIAO X X, WU C, ZHANG X C. Effect of zinc oxide on property of vulcanized natural latex[J]. Rubber Technology Market, 2011, 9(3): 19-22. (in Chinese)
- [15] 张冰冰, 韦燕婵, 罗明超, 廖双泉. 蛋白质含量对天然胶乳中橡胶粒子稳定性的影响[J]. 功能材料, 2019, 50(4): 4170-4179. ZHANG B B, WEI Y C, LUO M C, LIAO S Q. Effect of protein content on the stability of rubber particles in natural rubber latex[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(4): 4170-4179. (in Chinese)
- [16] RADULOVIC J, SEFIANE K, SHANAHAN M E R. On the effect of pH on spreading of surfactant solutions on hydrophobic surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332(2): 497-504.
- [17] SOLTYS M M, YAREMKO Z M, TKACHENKO N H. Poly (methacrylic acid) adsorption and electrical surface properties of titanium dioxide suspensions[J]. Adsorption Science & Technology, 2002, 20(7): 633-645.
- [18] 曹雪琴, 娄颖. Zeta 电位与分散染料的分散稳定性[C]. 第三次全国精细化工青年科技学术交流会议论文集, 大连: 大连出版社, 1998: 350-354. CAO X Q, LOU Y. Zeta potential and dispersion stability of disperse dyes[C]. Proceedings of the Third National Fine Chemical Youth Scientific and Technological Academic Exchange Conference, Dalian: Dalian Press, 1998: 350-354. (in Chinese)