

硫酮衍生物 LS 对天然胶乳保存效果的研究

赵立广^{1,2}, 丁 丽^{1,2}, 赵立阳³, 宋亚忠^{1,2}, 李建伟^{1,2}, 王岳坤^{1,2}, 吴 凡^{1,2},
邓大雨^{1,4}, 李 云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. 海南省高性能天然橡胶材料工程重点实验室, 海南海口 571101; 3. 长庆油田分公司第四采油厂采油工艺研究所, 陕西榆林 719000; 4. 海南大学, 海南海口 570228; 5. 勐腊田野橡胶销售有限公司, 云南西双版纳 666100

摘 要: 天然胶乳很容易腐败变质, 而当前的高氨保存体系存在严重的污染问题。本研究采用硫酮衍生物 LS 保存天然胶乳, 研究保存剂 LS 对天然胶乳的保存效果。结果表明: LS 保存的鲜胶乳挥发脂肪酸值 (VFA No.) 和黏度值均比较低, 当 LS 用量为 0.1% 时, 对鲜胶乳的保存效果优于 0.25% 氨; 采用 LS-氨复合保存制备低氨浓缩胶乳, 当 LS 用量为 0.01%~0.05% 时可稳定保存浓缩胶乳达 180 d 之久; 所保存的低氨浓缩胶乳挥发脂肪酸值 (VFA No.) 较低, 稳定性良好, 各项指标均满足当前生产应用需求。此外, LS-氨复合保存低氨浓缩胶乳具有优异的理化性能和成膜性能, 硫化胶膜的拉伸强度和撕裂强度普遍优于当前高氨保存浓缩胶乳。通过红外吸收光谱分析, LS-氨复合保存的低氨浓缩胶乳硫化胶膜的结构无明显变化; 热分析结果表明, 硫化胶膜热稳定性与高氨浓缩胶乳胶膜基本一致。此外, 安全性分析结果表明, LS-氨复合保存低氨浓缩胶乳干胶膜不具有潜在毒性影响; 同时无皮肤刺激性反应, 安全性良好。硫酮衍生物 LS 对天然胶乳具有优异的保存效果, 复合保存制备低氨浓缩胶乳性能良好, 可用于多种纯胶制品的生产, 同时使用成本低廉, 具有广阔的应用前景。

关键词: 硫酮衍生物 LS; 天然胶乳; 保存剂; 理化性能; 安全性

中图分类号: TQ331.02 文献标识码: A

Preservative Effect of Thione Derivatives LS on Natural Rubber Latex

ZHAO Liguang^{1,2}, DING Li^{1,2}, ZHAO Liyang³, SONG Yazhong^{1,2}, LI Jianwei^{1,2}, WANG Yuekun^{1,2}, WU Fan^{1,2},
DENG Dayu^{1,4}, LI Yun⁵, GUI Hongxing^{1,2*}

1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China; 2. Hainan Provincial Key Laboratory of High-performance Natural Rubber Materials Engineering, Haikou, Hainan 571101, China; 3. Oil Production Technology Research Institute, Fourth Oil Production Plant, Changqing Oilfield Branch, Yulin, Shaanxi 719000, China; 4. Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China; 5. Mengla Tianye Rubber Sales Co., Ltd., Xishuangbanna, Yunnan 666100, China

Abstract: Natural rubber latex (NRL) is susceptible to spoilage, and current high ammonia preservation systems have serious contamination problems. In this study, NRL was preserved by thione derivative LS, and the preservation effect on NRL was investigated. The volatile fatty acid value (VFA No.) and viscosity value of LS-preserved fresh latex were relatively low, and the preservation effect of LS at 0.1% was better than that of 0.25% ammonia. LS-ammonia composite preservation was used to prepare low-ammonia concentrated natural rubber latex (CNRL), and CNRL could be preserved stably for 180 days by the dosage at 0.01%~0.05%. The preserved low-ammonia CNRL had low VFA No. and good stability, and all the indexes met the requirements of production. The stability of the preserved low ammonia CNRL was outstanding, and all the indexes met the current production application requirements. The LS-ammonia composite preserved low ammonia CNRL also had excellent physicochemical and film-forming properties, and the tensile strength and tear strength of the vulcanized film were generally better than those of the current high ammonia pre-

收稿日期 2022-07-01; 修回日期 2022-11-12

基金项目 海南省重大科技计划项目 (No. ZDKJ2021004, No. ZDKJ2021045); 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。

served CNRL vulcanized film. By infrared absorption spectroscopy, the structure of the preservative LS-ammonia composite preserved low ammonia CNRL vulcanized film did not change significantly; thermal analysis showed that the thermal stability of the vulcanized film was basically the same as that of the high ammonia CNRL film. In addition, the safety analysis showed that the LS-ammonia composite preserved low ammonia CNRL dry rubber film did not have potential toxic effects. There was no skin irritation reaction, and the safety was better. The preservative LS has excellent preservation effect on NRL, and the composite preservation preparation of low ammonia CNRL has good performance, which can be used in the production of a variety of pure rubber products, and at the same time, the low cost has a broad application prospect.

Keywords: thione derivatives (LS); natural rubber latex; preservative; physical and chemical properties; safety

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.01.015

天然胶乳通常指巴西三叶橡胶树生物合成的乳液,除橡胶烃外,还含有蛋白质、类脂物、丙酮溶物等非胶组分,通过离心浓缩纯化生产浓缩天然胶乳。浓缩天然胶乳具有优异的综合性能,应用范围极广^[1]。天然胶乳在储存过程中很容易腐败变质,主要是细菌和酶的分解作用破坏橡胶粒子的保护层,同时生成脂肪酸,降低 pH 和粒子间斥力,使胶乳迅速凝固,腐败变质^[2]。天然胶乳的腐败会严重影响产品品质和生产效益,需要添加保存剂来保持胶乳的流动性,同时不影响加工性能和制品品质^[3]。当前,人们普遍采用氨来保存胶乳,但氨具有很强的挥发性,并且用量较高,刺激呼吸道,危害工人健康,存在严重的污染问题^[4]。随着环保观念深入人心,天然胶乳的低氨、无氨化生产是未来的必然趋势。

长期以来,科研人员对天然胶乳的保存进行了大量的研究工作,尝试了甲胺、羟胺、甲醛、尿素、五氯酚钠、硼酸、硫酸链霉素等物质保存胶乳^[5]。近年来,刘红梅^[6]采用抗菌肽和紫苏叶浸提物保存天然胶乳制备乳胶寝具制品;李兰桂等^[7]采用壳聚糖接枝琥珀酸酐保存制备无氨浓缩胶乳;丁小芳等^[8]、蔡笃坤等^[9]采用柠檬酸、苯甲酸钠、硫酸钾等防腐剂保存制备无氨浓缩胶乳;黄茂芳^[10]采用芦荟汁液和硫醇基苯并噻唑钠并用保存制备低氨浓缩胶乳;吴若娜^[11]采用二硫化四甲基秋兰姆结合碳酸钾等稳定剂制备无氨浓缩胶乳;郭雄等^[12]采用果聚糖衍生物、2-巯基苯并噻唑等防腐剂结合辐射灭菌制备无氨浓缩胶乳;国外研究人员尝试采用改性壳聚糖^[13]、植物单宁^[14]、2-[(羟甲基)氨基]乙醇^[15]、乙醇胺^[16]等作为天然胶乳保存剂;还有研究人员尝试寻找能合成表面活性剂的微生物来保存胶乳^[17]。其中,有部分成果投入小范围生产应用,如马来西亚采用 2-[(羟甲基)氨基]乙醇保存制备低氨、无氨浓缩

胶乳;国内则有厂家采用苯甲酸钠、柠檬酸钠、三聚磷酸钠等食品防腐剂复合保存生产无氨浓缩胶乳。但由于保存效果、保存剂毒性、成本等原因,以上研究成果均未能实现大范围推广应用。

本研究团队长期从事于天然胶乳保存技术的研究工作,并先后研发出均三嗪衍生物^[18]、异噻唑啉酮衍生物^[19]和吗啉衍生物^[20-21]共 3 种保存体系,对鲜胶乳和浓缩胶乳均有良好的保存效果,并在生产中获得了一定的应用,但由于使用成本较高,限制了后续的推广。硫酮衍生物 LS 是一种水溶性工业防霉防腐剂,具有广谱、高效、低毒、稳定的特点,广泛地应用于医药、日化、防腐涂料、皮革制品、纺织等制品中。本研究采用 LS-氨复合保存制备低氨浓缩胶乳,并对氨含量和稳定剂月桂酸皂的用量进行调控,优化保存体系,研究 LS 保存体系对低氨浓缩胶乳的保存效果及其加工应用性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

天然胶乳,采自中国热带农业科学院试验场;LS,工业级,购自山东优索化工科技有限公司;碳酸钠、氨水(浓度为 25%)、冰醋酸、硫酸铵,分析纯,购自广东西陇化工股份有限公司;浓硫酸、氢氧化钡,分析纯,购自广东光华科技股份有限公司;KOH、平平加“O”、ZnO、硫磺、促进剂 ZDC 均为市售橡胶工业配合剂。

1.2 方法

1.2.1 鲜胶乳样品的制备 取一定量的鲜胶乳分成 5 份,依照表 1 配方分别加入相应的保存剂[其中氨、LS、 Na_2CO_3 均为 10% 的溶液,二硫化四甲基秋兰姆-氧化锌(TT-ZnO)为 25% 的分散体],其加入量均按胶乳湿重计。摇匀后静置,编号分别为 A₁~A₅,室温条件下储存备用。

表 1 鲜胶乳样品保存配方

Tab. 1 Preservation formula of fresh latex samples %

编号 No.	氨 Ammonia	TT-ZnO	LS	Na ₂ CO ₃
A ₁	0.25			
A ₂	0.25	0.035		
A ₃			0.05	0.1
A ₄			0.10	0.1
A ₅			0.15	0.1

1.2.2 浓缩胶乳样品的制备 取一定量的鲜胶乳采用 A₁ 配方保存, 并采用连续离心机离心制备浓缩胶乳样品, 取一定量离心浓缩胶乳测定氨含量, 依照表 2 和表 3 配方分别加入相应的保存剂 (其中氨、LS、月桂酸皂均为 10% 的溶液, 表中氨含量为补加氨水后的氨含值), 保存剂的加入量均按胶乳湿重计, 摇匀后静置。样品分 2 批次制作完成, 并分别编号为 B₁~B₆ 和 C₁~C₉, 室温条件下储存备用。

表 2 浓缩胶乳样品保存配方

Tab. 2 Storage formula of concentrated latex samples %

编号 No.	氨 Ammonia	LS	月桂酸皂 Sodium laurate
B ₁	0.70		0.06
B ₂	0.25	0.01	0.06
B ₃	0.25	0.02	0.06
B ₄	0.25	0.03	0.06
B ₅	0.25	0.04	0.06
B ₆	0.25	0.05	0.06

表 3 不同浓缩胶乳保存体系配方

Tab. 3 Formulas of different concentrated latex preservation systems %

编号 No.	氨 Ammonia	LS	月桂酸皂 Sodium laurate
C ₁	0.70		0.04
C ₂	0.15	0.03	0.04
C ₃	0.15	0.03	0.08
C ₄	0.25	0.03	0.04
C ₅	0.25	0.03	0.08
C ₆	0.15	0.05	0.04
C ₇	0.15	0.05	0.08
C ₈	0.25	0.05	0.04
C ₉	0.25	0.05	0.08

1.2.3 浓缩胶乳干胶膜的制备 制备方法参照 GB/T 18011—2008。

1.2.4 预硫化胶乳及硫化胶膜的制备 取适量浓缩胶乳于干净的烧杯中, 将胶乳浓度稀释到 50%, 在 40 ℃ 水浴条件下, 边搅拌边加入硫化配合剂分

散体, 然后在 60 ℃ 恒温条件下反应一段时间, 用氯仿值法检测硫化程度, 当硫化程度达到二末三初时停止, 冷却、过滤, 制备预硫化胶乳。取适量预硫化胶乳倾倒入洁净的玻璃皿中流平, 在室温下干燥至透明, 取下胶膜于去离子水中浸泡 24 h, 取出后于烘箱中采用 80 ℃ 加热 6 h 至半透明, 取下胶膜后密封标号备用。硫化配合剂的配方 (干基, 质量份) 为: 浓缩胶乳 100, 硫磺 1, KOH 0.1, 平平加 “O” 0.1, ZDC 0.5, ZnO 0.4。

1.2.5 浓缩胶乳的测试 浓缩胶乳挥发脂肪酸值的测试参照 GB/T 8292—2008, 浓缩天然胶乳和预硫化胶乳黏度值的测试参照 GB/T 14797.2—2008, 浓缩胶乳机械稳定度的测试参照 GB/T 8301—2008, 浓缩胶乳和预硫化浓缩胶乳 pH 的测定参照 GB/T 18012—2008。

1.2.6 浓缩胶乳热稳定度的测试 采用 NDJ-79 型旋转式黏度计在 70 ℃ 循环水恒温水浴加热条件下检测, 首先称取 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, 开启旋转黏度计并开始计时。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度。

1.2.7 硫化胶膜物理机械性能的测试 硫化胶膜的拉伸强度、断裂伸长率、定伸应力的测定参照 GB/T 528—2009, 硫化胶膜的撕裂强度的测定参照 GB/T 528—2008。

1.2.8 浓缩胶乳橡胶粒子粒径的测试 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。

1.2.9 干胶膜的红外测试 将生胶样品与溴化钾混合研磨制成约 1 mm 的薄片, 采用 TENSOR 27 傅里叶红外光谱测试仪进行测试, 检测范围设为 370~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

1.2.10 干胶膜的热失重分析 将生胶样品切碎成颗粒, 称取 10 mg 样品置于坩埚中, 采用 STA449 型热重分析仪进行测试。测试条件为: 氮气作外界气氛, 设定流量为 50 mL/min; 保护气为高纯氮气, 流量设定为 25 mL/min; 测试温度范围为 25~600 ℃, 升温速率为 10 K/min。

1.2.11 干胶膜的低温特性测定 采用差示扫描量热法(DSC法)测定干胶膜的玻璃化转变温度,设置温度段为 $-90\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 K/min .

1.2.12 干胶膜安全性测试 为了考察LS对制品安全性的影响,选用LS保存浓缩胶乳干胶膜样品与高氨对照样进行细胞毒性和皮肤刺激性试验。干胶膜的细胞毒性测试参照GB/T 16886.5—2003,判断标准:浸提液细胞存活率 $>70\%$ 提示无潜在细胞毒性;干胶膜的皮肤刺激性测试参照GB/T 16886.10—2005。

1.3 数据处理

数据采用Excel 2010软件进行整理、统计和分析,采用Origin 9.0软件制图。

2 结果与分析

2.1 保存剂 LS 对天然鲜胶乳的保存效果

2.1.1 天然鲜胶乳挥发脂肪酸值的变化情况 由图1可知,单独使用0.25%氨水保存鲜胶乳的效果较差,在储存2 d后挥发脂肪酸值即升到0.1,后期迅速升高腐败变质;当前浓缩天然胶乳生产上普遍采用 A_2 配方的保存方式,保存效果良好,鲜胶乳在保存5 d时挥发脂肪酸值依然低于0.06;LS保存鲜胶乳在不同配方间的保存效果存在一定差异,在LS用量为0.1%时保存效果最好,挥发脂肪酸值最稳定。

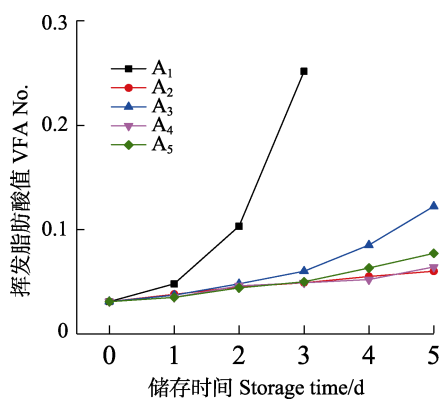


图 1 鲜胶乳挥发脂肪酸值的变化

Fig. 1 Change of volatile fatty acid value of fresh latex

2.1.2 天然鲜胶乳黏度值的变化情况 由图2可知,鲜胶乳的黏度值变化与胶乳的挥发脂肪酸值呈现高度的相关性,通常保存效果较差的胶乳黏度值会比较高。 A_1 单独氨保存的天然鲜胶乳保存效果较差,黏度值在2 d后开始快速升高; A_2 采

用氨+TT-ZnO保存鲜胶乳黏度值在5 d内始终维持在较低水平;LS保存鲜胶乳除 A_3 样品保存效果较差外,随着LS用量的提高,鲜胶乳黏度值较低,当用量超过0.1%后黏度值有升高的趋势。

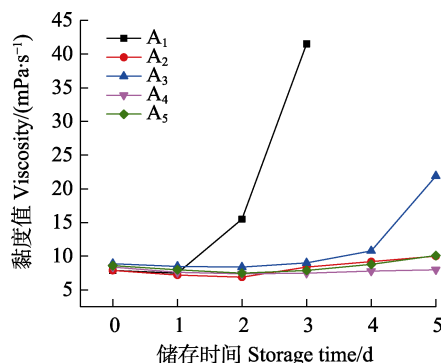


图 2 鲜天然胶乳黏度值的变化

Fig. 2 Change of viscosity value of fresh natural latex

2.2 保存剂 LS 对浓缩天然胶乳的保存效果

2.2.1 浓缩胶乳挥发脂肪酸值的变化情况 由图3可知, B_1 高氨保存浓缩天然胶乳挥发脂肪酸值较低,保存效果良好; $B_2\sim B_6$ 为LS-氨复合保存浓缩天然胶乳,LS用量为0.01%~0.05%,其挥发脂肪酸值在180 d的储存期内均低于0.06,整体保存效果良好;LS-氨复合保存浓缩胶乳LS用量在0.02%~0.03%左右时挥发脂肪酸值较低,用量超过0.03%后,挥发脂肪酸值反而会随着LS用量的提高而升高,保存效果下降。这可能与LS最低抑菌浓度(MIC)较低有关,每种杀菌剂都有最适宜的灭菌浓度,用量过高或者过低均会导致杀菌效果下降^[22]。此外,LS中含有大量钾离子和钠离子等阳离子,阳离子会压缩橡胶粒子双电层,破坏胶乳稳定性导致保存效果下降^[3]。

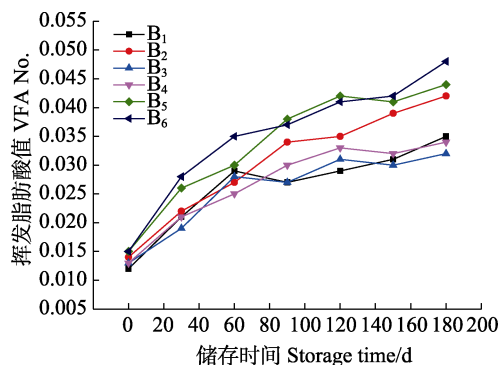


图 3 浓缩胶乳挥发脂肪酸值的变化情况

Fig. 3 Change of volatile fatty acid value of concentrated latex

2.2.2 浓缩天然胶乳黏度值的变化情况 由图 4 可知, B_1 高氨浓缩胶乳黏度值最低, 在保存期间黏度值呈现稳定下降趋势, 并在储存后期趋于稳定; LS-氨复合保存低氨浓缩天然胶乳黏度值整体较高, 可能与胶乳的碱度值较低有关; 此外, 复合保存浓缩胶乳的黏度值在 LS 用量 0.02%~0.03%时较低, 并随着 LS 用量的提高而不断升高。

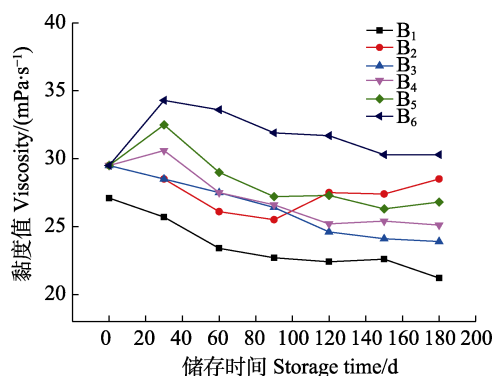


图 4 浓缩胶乳黏度值的变化情况
Fig. 4 Change of viscosity value of CNRL

2.2.3 浓缩胶乳机械稳定度的变化情况 由图 5 可知, B_1 高氨保存浓缩天然胶乳机械稳定度升高速度较快, 升高幅度也较高; LS 保存浓缩胶乳机械稳定度整体较高氨浓缩胶乳低, 但在 60 d 的储存期内均达到 650 s 以上; 此外, 浓缩胶乳机械稳定度会随着 LS 用量的提高而下降, 在 LS 用量为 0.01%时机械稳定度最高。

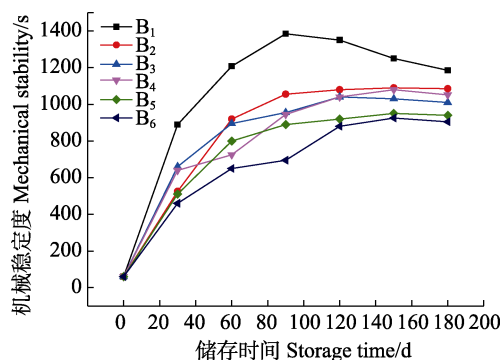


图 5 浓缩胶乳机械稳定度的变化情况
Fig. 5 Mechanical stability change of CNRL

2.2.4 浓缩胶乳 pH 的变化情况 由图 6 可知, B_1 高氨浓缩胶乳 pH 较高, 在 180 d 的储存期间 pH 下降了 0.16, 下降幅度较小; LS-氨保存浓缩胶乳 pH 较低, 储存期间下降了 0.21~0.27, 下降幅度较大。

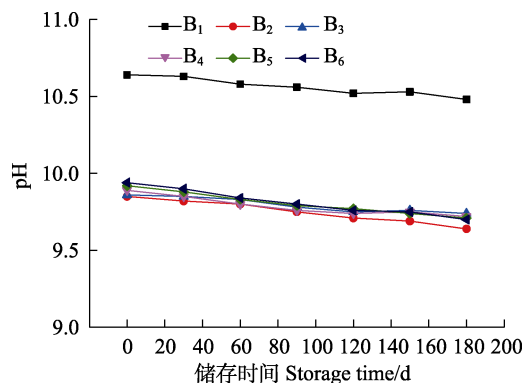


图 6 浓缩胶乳 pH 值的变化情况
Fig. 6 Change of pH value of CNRL

2.3 LS-氨复合保存体系的优化

2.3.1 保存体系优化浓缩胶乳挥发脂肪酸值的变化情况 由图 7 可知, 在 LS-氨复合保存体系的低氨浓缩胶乳样品中, LS 用量为 0.03%的胶乳样品挥发脂肪酸值显著低于 LS 用量 0.05%的样品; 稳定体系中氨和月桂酸皂含量对挥发脂肪酸值存在一定影响, 氨和月桂酸皂用量较高时挥发脂肪酸值较低; 通过补加 0.1%氨和 0.04%月桂酸皂的样品进行对照, 结果表明, 月桂酸皂对浓缩胶乳挥发脂肪酸值的稳定作用优于氨水。

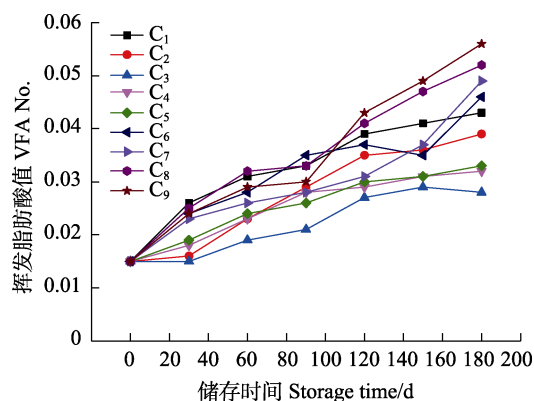


图 7 保存体系优化低氨浓缩胶乳挥发脂肪酸值的变化

Fig. 7 Changes of volatile fatty acid values of low ammonia CNRL in different preservation systems

2.3.2 保存体系优化浓缩胶乳黏度值的变化情况 由图 8 可知, 在 LS-氨复合保存浓缩胶乳样品中, LS 用量为 0.03%的胶乳样品黏度值显著低于 LS 用量 0.05%的样品; 保存体系中氨和月桂酸皂含量对黏度值存在一定影响, 氨和月桂酸皂用量较高时黏度值较低; 同等用量下, 氨水对浓缩胶乳黏度值的稳定作用优于月桂酸皂。

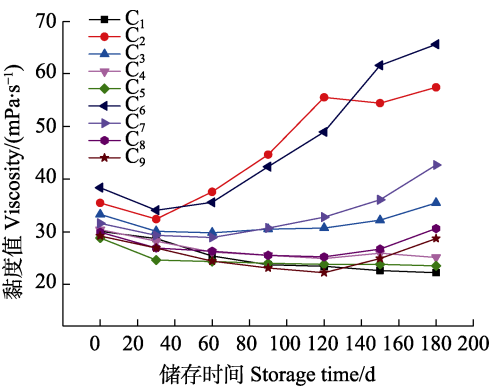


图 8 保存体系优化低氨浓缩胶乳黏度值的变化
Fig. 8 Viscosity changes of low ammonia CNRL in different preservation systems

2.3.3 保存体系优化浓缩胶乳机械稳定度的变化情况 由图 9 可知，在 LS-氨复合保存浓缩胶乳样品中，LS 用量在 0.03% 的胶乳机械稳定度略高于 LS 用量 0.05% 的样品；保存体系中氨和月桂酸皂含量对机械稳定度存在一定影响，其中，月桂酸皂起决定性作用，即胶乳机械稳定度的提升主要是月桂酸皂的作用，氨对机械稳定度提升作用较小。

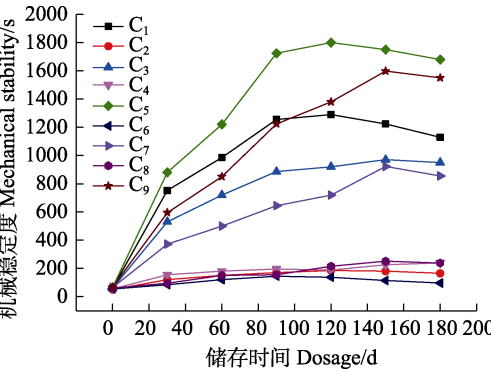


图 9 保存体系优化浓缩胶乳机械稳定度的变化
Fig. 9 Mechanical stability change of CNRL with different preservation systems

2.3.4 保存体系优化浓缩胶乳 pH 的变化情况 由图 10 可知，在 LS-氨复合保存浓缩胶乳样品中，LS 用量对浓缩胶乳的 pH 初始值影响很小；浓缩胶乳的 pH 主要受氨含量决定，月桂酸皂含量对 pH 基本无影响。

2.4 预硫化胶乳稳定性情况

由图 11 可知，高氨预硫化胶乳初始黏度值较高，在储存前期有一定幅度升高，但在后期黏度值非常稳定；LS-氨复合保存浓缩胶乳预硫化后初始黏度值较低，低于高氨预硫化胶乳，但在储存期间呈现不断升高的趋势，升高幅度均高于高氨

浓缩胶乳；4 份 LS-氨复合保存低氨胶乳黏度值也存在一定差异，预硫化胶乳黏度值会随着稳定剂用量的提高而下降，升高幅度也有所减小。

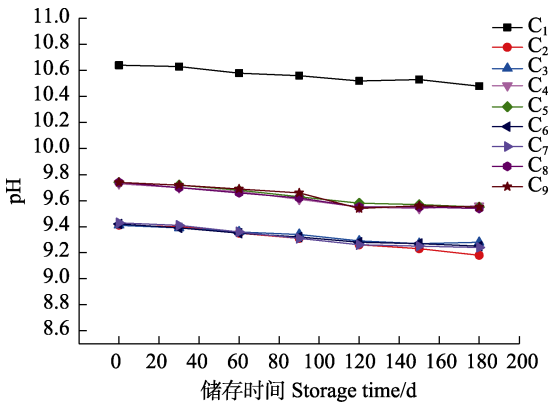


图 10 保存体系优化浓缩胶乳 pH 的变化
Fig. 10 Change of pH value of CNRL under different preservation systems

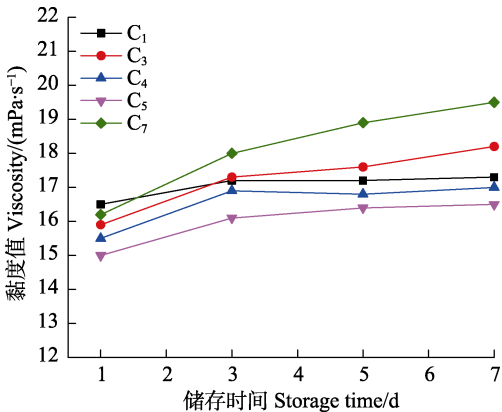


图 11 预硫化浓缩胶乳黏度值变化情况
Fig. 11 Viscosity changes of prevulcanized CNRL

由表 4 可知，胶乳的 pH 与氨含量存在明显的正相关性，氨含量越高，胶乳的 pH 越高；机械稳定度与黏度值呈现明显的相关性，黏度值越低，稳定性越高；胶乳的热稳定度主要受 pH 和碱度影响较大，5 份样品热稳定度差别较小。

表 4 预硫化胶乳稳定性			
Tab. 4 Stability of prevulcanized CNRL			
编号 No.	pH	机械稳定度 Mechanical stability/s	热稳定度 Heat stability/s
C ₁	10.05	385	56
C ₃	9.52	840	45
C ₄	9.83	375	49
C ₅	9.85	985	53
C ₇	9.47	680	43

2.5 硫化胶膜力学性能

由表 5 可知,LS-氨复合保存样品受保存体系影响测定结果存在一定波动,其中 LS-氨复合保存浓缩胶乳硫化胶膜拉伸强度与高氨浓缩胶乳硫化胶膜强度比较接近,差别较小;定伸应力方面,

LS-氨复合保存低氨浓缩胶乳定伸应力存在一定波动,与高氨胶乳样品差别很小;LS 保存低氨浓缩胶乳硫化胶膜断裂伸长率也存在一定波动;此外,LS 保存浓缩胶乳硫化胶膜的撕裂强度整体水平较高;硬度方面,LS 保存样品胶膜较软。

表 5 不同保存体系硫化胶膜物理力学性能
Tab. 5 Physical and mechanical properties of vulcanized film in different preservation systems

编号 No.	300%定伸应力 Fixed extension stress of 300%/MPa	拉伸强度 Tensile strength/MPa	断裂伸长率 Elongation at break/%	撕裂强度 Tear strength/ (kN·m ⁻¹)	邵氏 A 硬度 Shore A hardness/HA
C ₁	1.16	26.32	998	45.14	28.0
C ₃	1.09	25.87	958	43.56	26.0
C ₄	1.17	27.55	1041	48.19	27.5
C ₅	1.16	26.31	969	46.84	26.5
C ₇	1.18	27.03	1010	45.53	27.5

2.6 浓缩胶乳橡胶粒子粒径大小与分布

由图 12 可知,2 份浓缩胶乳样品的橡胶粒子粒径分布范围相近,分布图像中,C₁ 样品的分布峰值较低,而 C₅ 样品的粒径分布峰值较高,直径 1 μm 左右的橡胶粒子含量比较高,分布比较集中;此外,LS-氨复合保存低氨浓缩胶乳中直径在 1.5~2.5 μm 范围内的大橡胶粒子含量相对较低;整体来看,分布图像比较接近,差别较小。

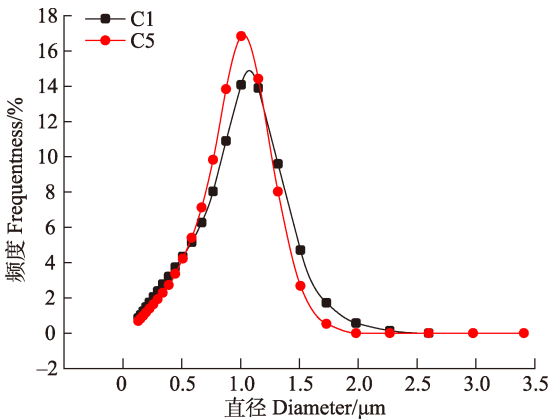


图 12 浓缩胶乳橡胶粒子粒径分布
Fig. 12 Particle size distribution of CNRL rubber particles

由表 6 可知,2 份浓缩胶乳样品的橡胶粒子分布的特征参数基本一致,差别很小;其中 C₁ 样品高氨浓缩胶乳的 D₉₀ 粒径较高,与上图分布图像一致,即 C₅ 低氨浓缩胶乳样品中大橡胶粒子含量明显较低。

表 6 浓缩胶乳橡胶粒子特征粒径值
Tab. 6 Characteristic particle size values of
CNRL rubber particles

编号 No.	中径 Intermediate diameter/μm	平均粒径 Average diameter/μm	D ₁₀ 粒径 Particle size of D ₁₀ /μm	D ₉₀ 粒径 Particle size of D ₉₀ /μm
C ₁	0.822	0.801	0.283	1.266
C ₅	0.815	0.786	0.303	1.212

2.7 干胶膜红外图谱分析

由图 13 可知,LS-氨复合保存低氨浓缩胶乳样品红外光谱图和高氨保存的样品红外光谱图中均未看到波峰发生明显的迁移,波峰强度也未发生明显变化,特征峰基本在同波段数出现。天然橡胶分子的 C=C 双键伸缩振动峰波数为 1649 cm⁻¹,弯曲振动峰为 833 cm⁻¹; -CH₃ 和 -CH₂ 的伸缩振动

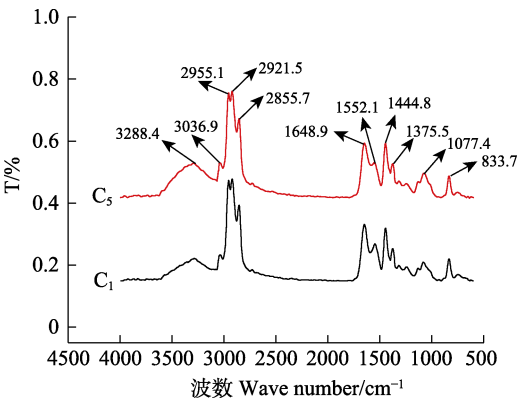


图 13 浓缩胶乳干胶膜红外光谱图
Fig. 13 Ir spectra of film of CNRL

峰波数为 2955 cm^{-1} 和 2856 cm^{-1} ，且其弯曲振动峰分别在波数为 1445 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 附近出现。2 个图谱基本一致，说明 LS 保存的天然橡胶的化学结构与氨保存天然橡胶基本一致，LS-氨复合保存并未改变天然橡胶的结构。

2.8 干胶膜热稳定性分析

2.8.1 干胶膜 TG 分析 由图 14 可知，LS 保存的低氨浓缩胶乳 C₅ 样品干胶膜的热降解曲线与高氨保存的高氨浓缩胶乳胶膜降解曲线相比，前期降解速度明显较低，起始降解时间存在一定温度延缓，但在后期降解速度加快，比高氨样品速度快，但总体来看，2 份样品的降解曲线差别较小，即 LS 保存胶乳对胶膜的热稳定性影响较小。

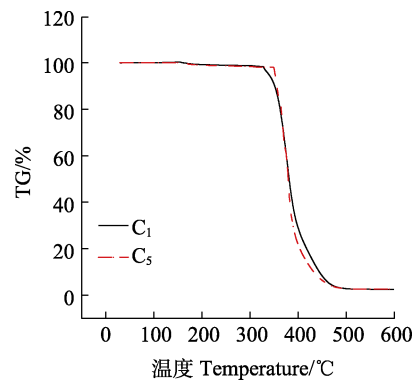


图 14 浓缩胶乳样品干胶膜的 TG 曲线
Fig. 14 TG curve of raw film of CNRL sample

表 7 为浓缩胶乳干胶膜样品热降解的初始降解温度 (T_0)、降解 50% 时的降解温度 ($T_{50\%}$)、主降解温度 (T_p) 和终止降解温度 (T_f)。从表 7 可看出，采用 LS 保存制备的低氨浓缩胶乳胶膜

与高氨保存制备的胶膜相比，特征温度存在一些差别，主要是 T_0 比高氨样品高出 $8.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而后期的 T_f 却比高氨样品低 $11.86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，与上图的变化曲线相一致，另外 2 种特征温度差别较小。因此，采用 LS 保存制备的低氨浓缩胶乳胶膜初始降解温度有一定提升，但后期降解速度较快，整体热稳定性有一定提升。

表 7 浓缩胶乳干胶膜样品的降解温度
Tab. 7 Degradation temperature of raw film samples of concentrated latex $^{\circ}\text{C}$

编号 No.	T_0	$T_{50\%}$	T_p	T_f
C ₁	352.42	381.29	379.46	408.88
C ₅	360.47	379.41	381.42	397.02

2.8.2 干胶膜的玻璃化转变温度 玻璃化转变温度 (T_g) 是高分子聚合物高弹态和玻璃态转变的特征温度之一，从分子结构上分析， T_g 是高聚物分子链段从冻结到运动的临界温度，2 份浓缩胶乳样品 C₁ 和 C₅ 的 T_g 分别为 -64.65 、 $-63.98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，比较接近，表明 LS-氨复合保存对浓缩胶乳干胶膜的玻璃化转变温度影响很小。

2.9 生物安全性实验

2.9.1 干胶膜细胞毒性实验 由表 8 可知，无论采用何种保存剂保存浓缩胶乳，浸渍液均可造成胎牛血清细胞一定量的裂解死亡；其中，C₅ 样品浸提液中细胞活力为 73.2% ，低于高氨干胶膜样品的 78.5% ，细胞层均有一定的裂解死亡；但 2 份样品细胞存活率均在 70% 以上，判定结果对细胞均不具有潜在毒性影响。

表 8 浓缩胶乳样品干胶膜细胞毒性实验结果
Tab. 8 Experimental results of raw rubber film cytotoxicity of CNRL samples

样品编号 Sample No.	细胞形态学观察 Cell morphological observation	100%样品浸渍液细胞活力 Cell viability of 100% sample impregnation solution/%	评价结果 Assessment
C ₁	裂解死亡	78.5	无潜在的细胞毒性
C ₅	裂解死亡	73.2	无潜在的细胞毒性
阳性对照	裂解死亡	1.7	潜在毒性影响
阴性对照	无裂解，生长状态良好	95.3	无毒性影响
空白对照	无裂解，生长状态良好	100.0	无毒性影响

2.9.2 干胶膜皮肤刺激性实验 由表 9 可知，LS 保存低氨浓缩胶乳干胶膜样品对新西兰长毛兔皮肤的原发性刺激指数为 0，与高氨胶乳的测试结果相同，表明 LS 干胶膜对长毛兔皮肤无刺激作用，不会对制品的安全使用带来影响。

以上结果说明 LS 保存制备低氨浓缩胶乳干胶膜的细胞毒性很低，属于无毒级别，保证了制品安全性。由于本研究选取样品为干胶膜样品，未进行常规硫化，这样与高氨保存浓缩胶乳干胶膜对照更合理，可以判断 2 种保存体系的差别。

若采用硫化后的胶膜比较, 硫化过程中添加大量有毒助剂, 资料显示天然胶乳硫化制品存在一定的细胞毒性, 可干扰对保存体系毒性的判断。

表 9 浓缩胶乳样品干胶膜皮肤刺激性实验结果
Tab. 9 Skin irritation test results of raw rubber film of CNRL samples

样品编号 Sample No.	测试结果 Test result	结论 Assessment
C ₁	原发性刺激指数为 0	未发现皮肤刺激反应
C ₅	原发性刺激指数为 0	未发现皮肤刺激反应
阳性对照	原发性刺激指数为 5.5	发现皮肤刺激反应
阴性对照	原发性刺激指数为 0	未发现皮肤刺激反应

2.10 LS-氨复合保存低氨浓缩胶乳浸渍制品试制情况

图 15 为 LS-氨复合保存低氨浓缩胶乳采用常规硫化生产工艺, 以氯化钙为凝固剂制备的家用手套和探空气球 2 种浸渍制品, 试制过程中, 制品成型情况良好, 湿凝胶强度高, 制品不易黏连, 试用情况良好。



图 15 乳胶浸渍制品试制情况

Fig. 15 Trial production of latex impregnated products

3 讨论

天然胶乳的保存工作对天然橡胶生胶尤其是浓缩天然胶乳的生产至关重要。长期以来, 人们对天然胶乳的防腐保存模式开展了大量的探索工作, 例如低温灭菌、辐射灭菌等模式, 但无论是保存效果、适用性、方便性, 还是生产成本, 化学防腐依然是可行性和适用性最高的方法。

无论选用何种化学物质来保存天然胶乳, 都要考虑到胶乳保存需要一个全面的保存体系, 包括碱和表面活性剂构成的稳定体系, 以及杀菌、毒酶、抑霉的抗菌体系。目前, 碱和表面活性剂的使用在整个乳胶生产工艺体系中已非常成熟, 针对低氨浓缩胶乳在生产过程中存在的稳定性问

题, 可通过提高表面活性剂和碱等稳定剂用量来提升胶乳的稳定性; 但稳定剂用量过高会导致胶乳硫化速度变慢, 湿凝胶强度降低, 需要严格控制稳定剂用量, 因此, 抗菌体系的优化仍是低氨天然胶乳性能提升的难题和关键。

天然胶乳抗菌体系最关键的是适用杀菌剂的选用, 硫酮衍生物 LS 对鲜胶乳具有良好的保存效果, 用量 0.1% 时优于单独 0.25% 氨对鲜胶乳的保存效果, 所保存的鲜胶乳挥发脂肪酸值较低, 黏度值也较低。保存剂 LS-氨复合保存低氨浓缩胶乳保存效果优异, 用量在 0.01%~0.05% 时即可稳定保存浓缩胶乳达 180 d 之久。所保存的低氨浓缩胶乳挥发脂肪酸值较低, 稳定性良好, 各项指标均满足当前生产应用需求。同时, 低氨浓缩胶乳具有优异的成膜性能, 硫化胶膜的拉伸强度和撕裂强度普遍优于当前高氨保存浓缩胶乳, 这可能与硫酮基团促进硫化过程有关, 需要进一步验证。

保存剂 LS 为离子型杀菌剂, 含有钠离子和钾离子等阳离子, 提高 LS 浓度后会显著提高胶乳中的离子强度, 而阳离子又会显著降低浓缩胶乳的稳定性^[3], 从而导致胶乳黏度升高, 机械稳定度下降, 因此需要控制 LS 用量。在实际生产应用过程中, 企业对生产成本比较敏感, 这也是很多加工技术难以获得应用的主要原因, 尽管科研人员开发出多种胶乳保存剂, 由于成本较高而难以获得生产应用。本研究中, 采用硫酮衍生物 LS 应用于天然胶乳的保存生产中, 由于极低用量下即可实现对胶乳的有效保存, 对胶乳性能负面影响较小的同时, 也大大降低了生产成本, 当采用 0.03% LS 制备低氨浓缩胶乳时, 其使用成本低于高氨保存体系, 同时 LS 具有很高的安全性和环保性, 因此极具生产应用前景。

参考文献

- [1] WOODS J A, LAMBERT S, PLATTS-MILLS T. Natural rubber latex allergy: spectrum, diagnostic approach, and therapy[J]. Journal of Emergency Medicine, 1997, 15(1): 71-85.
- [2] 赵立广, 李艺璇, 丁丽, 黄红海, 王岳坤, 李建伟, 宋亚忠, 桂红星. 保存剂 HB 对鲜胶乳保存效果及生胶性能的影响[J]. 热带作物学报, 2021, 42(6): 1712-1718.
ZHAO L G, LI Y X, DING L, HUANG H H, WANG Y K, LI J W, SONG Y Z, GUI H X. Effect of preservative HB on preservation effect of fresh latex and property of raw rubber[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2021, 42(6):

- 1712-1718. (in Chinese)
- [3] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007: 51-77.
HE Y P. Natural rubber processing science[M]. Haikou: Hainan Publishing House, 2007: 51-77. (in Chinese)
- [4] 李艺璇, 赵立广, 李建伟, 丁丽, 黄红海, 栗秀萍, 桂红星 BCT-2 无氨保存剂对浓缩天然胶乳保存效果及其性能的影响[J]. 应用化工, 2019, 48(1): 86-92.
LI Y X, ZHAO L G, LI J W, DING L, HUANG H H, LI X P, GUI H X. Effect of BCT-2 nonammonia preservative on the preservation and properties of concentrated natural rubber latex[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(1): 86-92. (in Chinese)
- [5] 刘宏超, 王启方, 卫飞云, 余和平. 天然胶乳保存体系研究进展[J]. 广东化工, 2013, 40(19): 71-72.
LIU H C, WANG Q F, WEI F Y, YU H P. Progresses in the studies of natural rubber latex preserves[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(19): 71-72. (in Chinese)
- [6] 刘红梅. 天然胶乳保存剂及其制备方法及其应用: CN201810533827.7[P]. 2018-10-16.
LIU H M. Natural latex preservative, preparation method and application: CN201810533827.7[P]. 2018-10-16. (in Chinese)
- [7] 李兰桂, 金培全. 一种无氨天然浓缩胶乳的生产方法: CN201811107069.9[P]. 2019-02-22.
LI L G, JIN P Q. The invention relates to a method for producing natural concentrated latex without ammonia: CN201811107069.9[P]. 2019-02-22. (in Chinese)
- [8] 丁小芳, 郭雄, 吴陵江, 丁爱武, 李德新. 环保新型无氨保鲜剂在无氨胶乳制备中的应用[J]. 橡胶工业, 2019, 66(12): 925-927.
DING X F, GUO X, WU L J, DING A W, LI D X. Application of a new environment-friendly ammonia-free preservative in the preparation of ammonia-free latex[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(12): 925-927. (in Chinese)
- [9] 蔡笃坤, 陆颖, 黄向前. 一种天然橡胶乳防凝保鲜剂及其保鲜方法: CN201910748415.X[P]. 2019-10-22.
CAI D K, LU Y, HUANG X Q. The invention relates to a natural rubber emulsion anticoagulant and fresh-keeping agent and a preservation method thereof: CN201910748415.X[P]. 2019-10-22. (in Chinese)
- [10] 黄茂芳. 一种天然胶乳复合保存剂: CN202010471773.3[P]. 2020-08-14.
HUANG M F. The utility model relates to a natural latex compound preservative: CN202010471773.3[P]. 2020-08-14. (in Chinese)
- [11] 吴若娜. 一种胶乳用复合保存剂及其制备方法和一种无氨胶乳: CN202011447943.0[P]. 2021-03-30.
WU R N. A composite preservative for latex and a preparation method thereof and an ammonia-free latex: CN202011447943.0[P]. 2021-03-30. (in Chinese)
- [12] 郭雄, 蔡笃坤, 吴陵江. 一种天然鲜胶乳无氨保存方法: CN202110722470.9[P]. 2021-08-20.
GUO X, CAI D K, WU L J. The invention relates to a natural fresh latex storage method without ammonia: CN202110722470.9[P]. 2021-08-20. (in Chinese)
- [13] LOYKULNANT S, KONGKAEW C, CHAIKUMPOLLERT O. Study of chitosan and its derivatives as preservatives for field natural rubber latex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(2): 913-921.
- [14] PASTORE F, PERES J B, KRAMER J, GOMES N, PATERNO L. Using vegetable tannin to preserve natural rubber latex and to decrease or suppress its allergic action[J]. Rubber World, 2015, 257(2): 20-32.
- [15] WISESSIRIKUL W, LOYKULNANT S, MONTHA S. 2-[(Hydroxymethyl) amino] ethanol in water as a preservative: study of formaldehyde released by taguchi's method[C]// Conference Series: Earth and Environmental Science. London: IOP Publishing, 2016, 36(1): 12-49.
- [16] KRICKL S, TOURAUD D, KUNZ W. Investigation of ethanolamine stabilized natural rubber latex from *Taraxacum kok-saghyz* and from *Hevea brasiliensis* using zeta-potential and dynamic light scattering measurements[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 103: 169-174.
- [17] ZUHAINIS S W, HASSAN A A, SINGH M. Microbial surfactant for preservation of natural rubber latex[M]. Berlin: Springer, 2015: 101-128.
- [18] 张文飞, 陈涛, 王婷, 黄茂芳, 曾日中, 桂红星. 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.
ZHANG W F, CHEN T, WANG T, HUANG M F, ZENG R Z, GUI H X. Influence of ammonia free preserving agent HY on properties of natural rubber[J]. China Rubber Industry, 2015, 62(4): 219-222. (in Chinese)
- [19] 于伟强. 天然胶乳新型复合保存剂的研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
YU W Q. Study on new compound preservative of natural latex[D]. Taiyuan: North University of China, 2016. (in Chinese)
- [20] ZHAO L G, FAN R S, LI P, DING L, SONG Y Z, LI J W, WANG Y K, DAI T, DENG D Y, GUI H X. Impact of N,N-methylene-bis-morpholine on the preservation of natural rubber latex[J]. International Journal of Polymer Science, 2023(2023).
- [21] ZHAO L G, GUI H X, YANG G, DING L, SONG Y Z, LI J W, HUANG H H, ZHAO T, LIU W Q. Properties of ammonia-free concentrated nr latex preserved with n,n'-methylenebis-morpholine[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2023, 96(1): 162-174.
- [22] 王天军, 彭伟, 王瑜. 工业防腐剂应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 2-15.
WANG T J, PENG W, WANG Y. Industrial preservative application manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 2-15. (in Chinese)