

新型天然胶乳生物保存剂在标准胶制备中的应用研究

丁爱武^{1,2}, 郭雄³, 邓国旗², 吴凌江³, 黄向前¹, 李德新¹

(1. 海南天然橡胶产业集团股份有限公司, 海南 海口 570105; 2. 海南天然橡胶产业集团股份有限公司 金联橡胶加工分公司, 海南 儋州 571763; 3. 海南天然橡胶产业集团股份有限公司 金水橡胶加工分公司, 海南 陵水 572431)

摘要: 研究新型天然胶乳生物保存剂(简称生物保存剂)在标准胶制备中的应用, 并与传统保存剂氨进行对比。结果表明: 随着生物保存剂和氨质量分数的增大, 天然胶乳的保存时间延长, 当生物保存剂的质量分数大于0.010(按干胶计)时, 天然胶乳的保存时间超过10 h; 与采用氨保存的天然胶乳制备的标准胶相比, 采用生物保存剂保存的天然胶乳制备的标准胶凝固用酸(甲酸)量大幅度减小, 回收率较高, 灰分含量、杂质含量、挥发分含量和塑性初值较大, 塑性保持率和门尼粘度较低, 胶料物理性能无明显差异, 生产成本较低, 生产环境改善。

关键词: 天然胶乳; 生物保存剂; 氨; 标准胶

中图分类号: TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)11-18-04

氨是田间天然胶乳和浓缩天然胶乳的传统保存剂, 在我国天然橡胶生产中被广泛使用。近年来, 由于氨造成的天然胶乳制备的标准胶生产成本高和颜色深以及浓缩天然胶乳刺激性等问题突出, 对新型天然胶乳生物保存剂的研究和应用受到重视。本试验采用的新型天然胶乳生物保存剂(简称生物保存剂)呈粉末状, 具有环保、经济、储运和使用方便等特点, 可代替传统氨用于标准胶生产。现将生物保存剂在标准胶(全乳标准胶, SCRWF)生产中的应用研究情况简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

生物保存剂是以多种海洋生物提取物为载体的生物制剂(国家发明专利号为CN 102358789A), 溶于水时呈弱碱性, 无毒无味, 可用于水产品 and 果蔬等的保鲜。

1.2 试样制备

1.2.1 生物保存剂水溶液

由于生物保存剂在天然胶乳中的含量较小, 为了使其充分和均匀地溶于天然胶乳中, 先将其溶解于水中, 再将其水溶液加入天然胶乳中。为

此, 分别配置不同质量分数的生物保存剂和氨的水溶液。

1.2.2 加保存剂的天然胶乳

按照加氨保存新鲜胶乳的方法, 按比例分别将生物保存剂和氨加入胶乳中制成生物保存剂保存的天然胶乳和氨保存的天然胶乳。

1.2.3 标准胶

分别将生物保存剂保存的天然胶乳和氨保存的天然胶乳进行凝固、熟化、干燥, 制得标准胶。

1.3 性能测试

标准胶杂质含量按照GB/T 8086—2008《天然生胶 杂质含量的测定》测定, 灰分含量按照GB/T 4498.1—2013《橡胶 灰分的测定 第1部分: 马弗炉法》测定, 氮含量按照GB/T 8088—2008《天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定》测定, 挥发分含量按照GB/T 24131—2009《生橡胶 挥发分含量的测定》测定, 塑性初值(P_0)按照GB/T 3510—2006《未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法》进行测定, 塑性保持率(PRI)按照GB/T 3517—2014《天然生胶 塑性保持率(PRI)的测定》测定。

胶料物理性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 生物保存剂对天然胶乳的保存效果

考察生物保存剂对天然胶乳的保存效果。在

基金项目: 2016年海南省重大研发专项资助项目(ZDKJ2016020)

作者简介: 丁爱武(1984—), 男, 海南天然橡胶产业集团股份有限公司助理研究员, 硕士, 主要从事天然橡胶加工技术研究和管理工作。

A胶园和B胶园收胶站分别取保存不良的田间天然胶乳(雨冲胶乳)5 kg,分别制成空白、加生物保存剂、加氨保存的天然胶乳,保存剂对田间不良保存

天然胶乳的保存时间(胶乳开始变质的时间)的影响如表1所示(生物保存剂质量分数以干胶计,氨质量分数以胶乳计,以下均同)。

表1 保存剂对田间不良天然胶乳保存时间的影响

试样编号	保存剂	保存剂质量分数	保存时间/h	试样编号	保存剂	保存剂质量分数	保存时间/h
A胶园				B胶园			
A-1	空白	0	3.8	B-1	空白	0	2.5
A-2	生物保存剂	0.015	6.4	B-2	生物保存剂	0.015	5.3
A-3	生物保存剂	0.020	8.3	B-3	生物保存剂	0.020	7.2
A-4	生物保存剂	0.025	10.2	B-4	生物保存剂	0.025	8.0
A-5	氨	0.000 5	6.7	B-5	氨	0.000 5	4.0

从表1可以看出,生物保存剂与氨一样对田间不良天然胶乳有较好的保存效果。

采用田间正常的新鲜天然胶乳,进行生物保存剂含量和氨含量对天然胶乳保存时间影响的试验,结果如表2所示。

表2 保存剂含量对田间新鲜天然胶乳保存时间的影响

保存剂质量分数	保存时间/h	保存剂质量分数	保存时间/h
生物保存剂		氨	
0.005	6	0.000 5	6
0.010	10	0.001 0	10
0.015	12	0.001 5	18
0.020	18	0.002 0	24

从表2可以看出:加质量分数为0.005的生物保存剂的天然胶乳保存效果与加质量分数为0.000 5的氨的天然胶乳相当;随着生物保存剂和氨质量分数增大,天然胶乳的保存时间均延长,当生物保存剂的质量分数大于0.010时,天然胶乳的保存时间超过10 h。

可以得出,天然乳胶的前期保存采用质量分数约为0.010的生物保存剂,就可以保证胶乳质量,满足标准胶生产要求。

2.2 生物保存剂对标准胶酸凝固收率的影响

将田间正常的新鲜天然胶乳加保存剂后运至橡胶加工公司进行以下生产性试验。

对生物保存剂保存的天然胶乳和氨保存的天然胶乳进行加酸(甲酸)凝固试验,结果如表3所示。

从表3可以看出:相对于高含量氨保存的天然胶乳,生物保存剂保存的天然胶乳因其碱性弱,每吨干胶对应的胶乳凝固用酸量大幅减小;生物

保存剂保存的天然胶乳制备标准胶的回收率高于100%,这主要是因为生物保存剂含有的无机盐(灰分)残留。

2.3 生物保存剂对标准胶生产环保性的影响

分别取生物保存剂保存的天然胶乳和氨保存的天然胶乳加酸(甲酸)凝固后的乳清,加适量的活性污泥,密封保存,测定它们的化学需氧量(COD),确定采用生物保存剂后天然胶乳乳清的厌氧发酵反应是否异常,试验结果如表4所示。

从表4可以得出,生物保存剂保存的天然胶乳乳清和氨保存的天然胶乳乳清经厌氧处理5天后COD的下降率分别为21.2%和24.0%,差异不大。

2.4 生物保存剂对标准胶理化性能的影响

采用两批天然胶乳,加入不同品种和不同剂量的保存剂,在相同加工条件下制成标准胶,标

表3 保存剂对天然胶乳加酸凝固收率的影响

项 目	保存剂(质量分数)		
	生物保存剂 (0.010)	生物保存剂 (0.020)	氨 (0.002 6)
胶乳质量/kg	940	1 240	3 900
保存剂用量/kg	2.67	7.22	10.14
干胶质量分数×10 ²	28.37	29.12	24.93
氨质量分数×10 ²	0.076	0.088	0.262
总用酸量(kg)/每吨			
干胶用酸量(kg)	3.30/12	4.92/13	31.00/32
理论干胶量/kg	266.678	361.088	972.270
实际干胶量/kg	273.900	378.200	968.250
回收率/%	102.71	104.74	99.59

表4 保存剂对天然乳胶乳清COD的影响

保存剂(质量分数)	酸凝固乳清的COD(活性污泥)/(mg·L ⁻¹)	
	第1天	第5天
生物保存剂(0.020)	35 732	28 156
氨(0.001 5)	33 725	25 631

准胶的理化性能分别如表5和6所示。

表5 保存剂对第1批天然胶乳制备的标准胶

理化性能的影响			
项 目	保存剂(质量分数)		
	生物保存剂 (0.010)	生物保存剂 (0.020)	氨 (0.002 6)
杂质质量分数 $\times 10^2$	0.024	0.020	0.010
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.450	0.550	0.350
氮质量分数 $\times 10^2$	0.451	0.490	0.520
挥发分质量分数 $\times 10^2$	0.361	0.379	0.319
P_0	39	37	38
PRI	88.50	82.40	86.80
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	69	71	88

表6 保存剂对第2批天然胶乳制备的标准胶

理化性能的影响				
项 目	保存剂(质量分数)			
	生物保存剂 (0.025)	生物保存剂 (0.020)	生物保存剂 (0.015)	氨 (0.000 5)
杂质质量分 数 $\times 10^2$	0.096	0.074	0.048	0.044
灰分质量分 数 $\times 10^2$	0.780	0.710	0.550	0.320
氮质量分数 $\times 10^2$	0.536	0.446	0.321	0.375
挥发分质量 分数 $\times 10^2$	0.503	0.666	0.435	0.481
P_0	39	39	38	36
PRI	99	98	103	106

从表5和6可以看出:与氨保存的天然胶乳制备的标准胶相比,生物保存剂保存的天然胶乳制备的标准胶灰分质量分数较大,已超标准限值0.005;杂质含量、挥发分含量和 P_0 趋于增大,PRI和门尼粘度趋于减小。

2.5 生物保存剂对标准胶胶料物理性能的影响

采用生物保存剂保存的天然胶乳和氨保存的天然胶乳制成标准胶,标准胶胶料的物理性能如表7所示。

从表7可以看出,采用生物保存剂保存的天然胶乳与氨保存的天然胶乳制备的标准胶胶料物理性能没有明显差异。

2.6 生物保存剂保存天然胶乳的生产成本分析

2.6.1 加保存剂的成本

生物保存剂的市场价格为 $3\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$,纯氨的市场价格为 $6.2\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$,制备标准胶时天然胶乳加生物保存剂与加氨的保存成本对比如表8所示。

表7 保存剂对标准胶胶料物理性能的影响

项 目	保存剂(质量分数)	
	生物保存剂(0.020)	氨(0.002 6)
邵尔A型硬度/度	66	66
300%定伸应力/MPa	11.8	11.6
拉伸强度/MPa	28.8	28.7
拉断伸长率/%	594	581
拉断永久变形/%	20	20
阿克隆磨耗量/ mm^3	120	112

注:胶料配方为标准胶 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂DM 0.5;硫化条件为 $145^\circ\text{C}\times 20\text{min}$ 。

表8 加生物保存剂与加氨的天然胶乳保存成本对比

保存剂(质量分数)	每吨干胶对应的 保存剂用量/kg	每吨干胶对应的 胶乳保存成本/元
低含量		
氨(0.000 5)	1.79	11.10
生物保存剂(0.005)	5.0	15.0
高含量		
氨(0.002 6)	9.29	57.60
生物保存剂(0.020)	20.0	60.0

从表8可以看出:在低含量保存剂保存胶乳时,采用生物保存剂的每吨干胶对应的胶乳保存成本比采用氨的每吨干胶高3.9元;在高含量保存剂保存胶乳时,采用生物保存剂的每吨干胶对应的胶乳保存成本比采用氨的每吨干胶高2.4元,两者相差不大。

2.6.2 加酸凝固成本

质量分数为0.85的甲酸的市场价格为 $5.55\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$,折合成纯甲酸的市场价格为 $6.53\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$,制备标准胶时加生物保存剂与加氨的天然胶乳加酸凝固成本对比如表9所示。

从表9可以看出:在低含量保存剂保存天然胶乳时,采用生物保存剂的每吨干胶对应的胶乳加酸凝固成本比采用氨的每吨干胶低约40元;在高含量保存剂保存天然胶乳时,采用生物保存剂的每吨干胶对应的加酸凝固成本比采用氨的每吨干

表9 加生物保存剂与加氨的天然胶乳加酸凝固成本对比

保存剂(质量分数)	每吨干胶对应的 纯甲酸用量/kg	每吨干胶对应的胶乳 加酸凝固成本/元
低含量		
氨(0.000 5)	11.00	72.00
生物保存剂(0.005)	5.00	32.65
高含量		
氨(0.002 6)	32.00	208.96
生物保存剂(0.020)	13.00	84.89

胶低约124元,降幅较大,原因是胶乳的碱性弱,凝固加酸量大幅减小。

综合上述,在低含量保存剂保存天然胶乳时,采用生物保存剂的每吨干胶的胶乳保存及加酸凝固成本比采用氨的每吨干胶低约36元;在高含量保存剂保存天然胶乳时,采用生物保存剂的每吨干胶的胶乳保存及加酸凝固成本比采用氨的每吨干胶低约121元,这表明生物保存剂可大幅降低标准胶的生产成本。

3 结论

通过生物保存剂与氨在标准胶生产的应用对比研究得出以下结论。

(1)随着生物保存剂和氨质量分数的增大,天然胶乳的保存时间延长。生物保存剂的质量分数

大于0.010时,天然胶乳的保存时间超过10 h。生物保存剂可用于天然胶乳前期保存。

(2)与采用氨保存的天然胶乳相比,采用生物保存剂保存的天然胶乳制备的标准胶回收率提高,对标准胶生产污水处理无明显影响,生产环境改善。

(3)与采用氨保存的天然胶乳相比,采用生物保存剂保存的天然胶乳制备的标准胶灰分含量、杂质含量、挥发分含量和 P_0 增大, PRI和门尼粘度降低,胶料的物理性能无明显差异。

(4)与采用氨保存的天然胶乳相比,采用生物保存剂保存的天然胶乳制备的标准胶生产成本降低。特别是长途运输的采用高含量生物保存剂的天然胶乳凝固用酸量大幅度降低,生物保存剂保存天然胶乳具有较大的凝固成本优势。

收稿日期:2017-09-12

Application of New Biological Preservative for Natural Rubber Latex in Process of SCR WF

DING Aiwu^{1,2}, GUO Xiong³, DENG Guoqi², WU Lingjiang³, HUAN Xiangqian¹, LI Dexin¹

(1. Hainan Rubber Group, Haikou 570105, China; 2. Jinlian Rubber Processing Branch, Hainan Rubber Group, Danzhou 571763, China; 3. Jinshui Rubber Processing Branch, Hainan Rubber Group, Lingshui 572431, China)

Abstract: The application of the new biological preservative for natural rubber latex in the process of standard Chinese rubber (SCR WF) was studied, and compared to ammonia, the traditional preservative. The results showed that the preservation time was prolonged with the increase of mass fraction of preservative (biological preservative or ammonia) in the natural rubber latex. When the mass fraction of biological preservative was greater than 0.010 (based on the weight of dry rubber), the preservation time was longer than 10 h. Compared with the SCR WF that was made of natural rubber latex preserved by ammonia, the amount of coagulation acid (formic acid) for the SCR WF made of natural rubber latex preserved by biological preservative was significantly reduced, the product recovery rate was higher, the ash content, impurity content, volatile matter content and initial plasticity were greater, the plasticity retention index and Mooney viscosity were smaller, the production cost was lower, the production environment was improved, and the physical properties of the compound showed no significant difference.

Key words: natural rubber latex; biological preservative; ammonia; standard Chinese rubber

欢迎参加第14届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会
征文活动