

# 天然胶乳的胶膜结构及其性能的研究\*

## I. 稳定剂对胶膜结构及其性能的影响

李增贵 周堯芳

(橡胶工业研究设计院)

稳定剂是胶乳工业非常重要的一种助剂,它不但直接影响着胶体体系的稳定性,对胶膜结构及其性能也有着非常密切的关系。有关稳定剂的文献很多,但多集中在稳定性的研究方面,对胶膜结构的影响则很少发表。一些研究胶乳成膜问题的专报<sup>[1-6]</sup>,对稳定剂的作用亦很少详细提及。只 Войцкий 等<sup>[3]</sup>曾经研究过油酸钠对橡胶粘合的影响;酪素铵对胶膜结构的关系。Bächle<sup>[7]</sup>虽曾经研究过拉开粉 BX (Nekal BX)、伊莫佛 O (Emulphor)、符塔莫尔 (Vultamol) 等胶膜在水中的溶胀度,但对胶膜结构的影响未得出肯定结论;Сандомирский 等<sup>[6]</sup>则提出:稳定剂对成膜的主要影响,在于减缓胶膜形成后期结构变化的速度。而且以上作者在研究过程中,所采用的稳定剂用量又均较一般实际用量要高得很多。近年来,随着胶乳工业的发展,一些高效能的新型稳定剂不断引用于胶乳工业,因此比较系统地研究这些稳定剂在比较小的用量范围内,对胶膜结构及其性能的影响,无论在理论上和工艺上都有着很大的意义。文献中关于研究胶膜结构的方法,曾有很多介绍<sup>[1-4]</sup>,我们采用了:水溶胀度、水抽出物量、胶膜收缩率、物理机械性能以及介电损耗等五种方法,研究了稳定剂平平加 O (Peregal O, 油醇与氧化乙烯缩合物)、十八烷基硫酸钠 (Vulcastab C)、亚甲基二萘磺酸钠(扩散剂 HФ)、蓖麻油硫酸钠(Vulcastab HS)、酪素等五种稳定剂,在不同用量及不同成膜条件下对胶膜结构及其性能的影响,并进一步探索了影响的原因。

## 实 验 部 分

本试验所用胶乳系国产氨保存幼树离心胶乳,浓度为 60.5%、氨含量为 0.61%。

配方:

	干比	湿比
60.5% 胶乳	100.0	165.3
20% 氢氧化钾	0.2	1.0
50% 氧化锌	0.5	1.0
50% 硫黄	1.0	2.0
*50% 促进剂 PX	1.0	2.0
水		34.7
浓度		50%

\* 非硫化胶膜不加促进剂

\* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

**胶膜制备：**将以上配合胶乳倒在带有木框的玻璃板上，胶膜干后由玻璃板上取下，于室内悬挂两天，移入干燥器内 1 日后行使用。硫化胶膜是将在室内悬挂两天的胶片，放入 120°C 烘箱中硫化 30 分得到的。

**溶胀度测定：**采用 Bächle 的快速溶胀法，试样为圆形，直径约为 45 毫米，厚度约为 1 毫米，测定其在 15 秒至 30 分钟的时间内各个不同时间的重量吸水百分率。为了进一步了解胶膜在溶胀过程中，稳定剂有无浸出情况，我们将经过一次溶胀的胶膜于 70°C 干燥后再行溶胀。结果表明在 30 分钟的溶胀时间内并无浸出情况。

**水抽出物测定：**将胶膜用剪刀剪碎后，用蒸馏水在室温浸渍 168 小时，每 24 小时换水一次，最后将试样在 70° 烘至恒重，计算水抽出物含量。

**收缩率测定：**用带有木框的玻璃板，木框上涂以石蜡，玻璃板上铺一层水银，以便使胶乳在成膜过程中能自由收缩。由最后所得胶膜面积与模板面积计算其收缩率。

**胶乳稳定性测定：**用 LVF 型 Brookfield 粘度计(2号转子，60 RPM)测定 30°C 时粘度变化。

### 实 驗 結 果

图 1—5 为用五种稳定剂所制胶膜在水中浸渍 3 分钟后的溶胀度。很明显五种稳定剂当其用量在 0.25—1.0 之内均呈现极小值。超过极小值以后随着稳定剂用量的增加，溶胀度明显增大。成膜温度提高至 50—60°C 时溶胀度显著降低，极小值向浓度大的方向延伸。成膜温度更高时(80—90°C)，溶胀度较 50—60°C 成膜者，仅稍有降低。极小值的位置亦很少变化。20—30°C 成膜、120°C 硫化的胶膜溶胀度较常温成膜者为小，但较 50—60°C 及 80—90°C 成膜者为高，极小值的位置与 20—30°C 成膜者相近。亚甲基二萘磺酸钠及十八烯基硫酸钠等，在 20—30°C 成膜条件下，用量为 0.25—0.5 份时溶胀度有高峰出

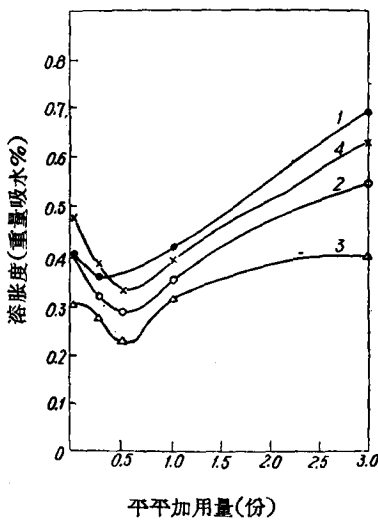


图 1 平平加用量与溶胀度的关系

1: 20—30°C 成膜, 2: 50—60°C 成膜,  
3: 80—90°C 成膜, 4: 20—30°C 成膜, 120°C 硫化。

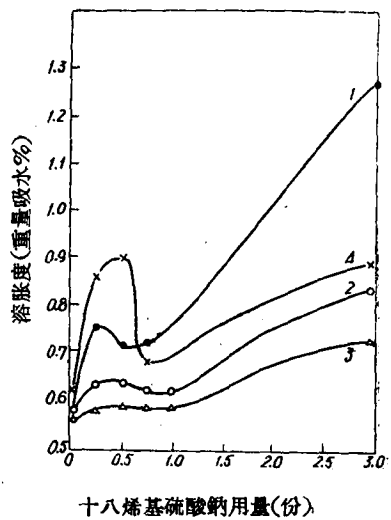


图 2 十八烯基硫酸钠用量与溶胀度的关系

(图例与图 1 同)

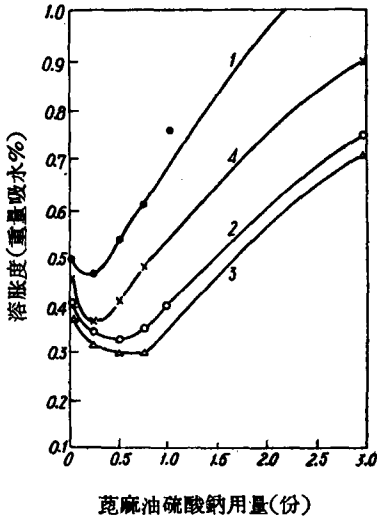


图3 蓖麻油硫酸钠用量与溶胀度的关系  
(图例与图1同)

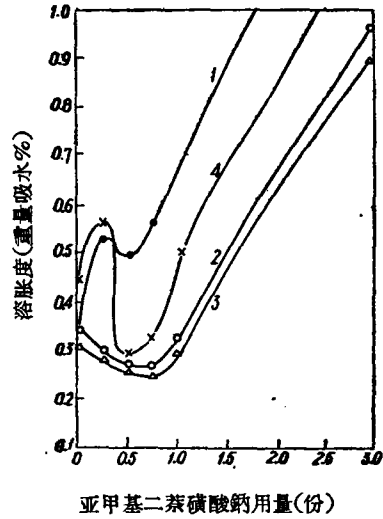


图4 亚甲基二萘磺酸钠用量与溶胀度的关系  
(图例与图1同)

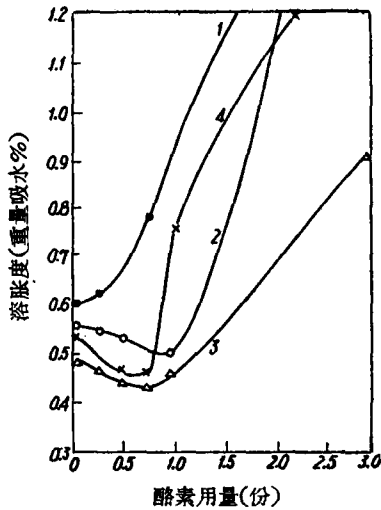


图5 酪素用量与溶胀度的关系  
(图例与图1同)

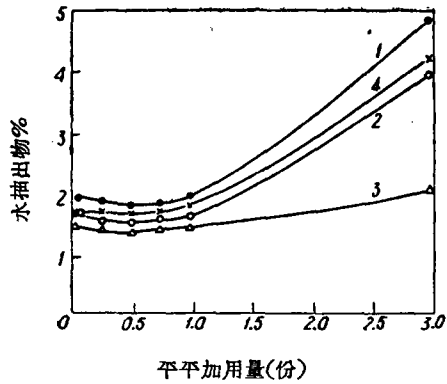


图6 平平加用量与水抽出物量的关系  
(图例与图1同)

現;硫化后的胶膜亦有类似情况。

图6—10为稳定剂不同用量、成膜温度及硫化处理对胶膜水抽出物量的关系。随着稳定剂用量的变化,水抽出物量亦出现极小值,其变化规律与溶胀度基本上是一致的。提高成膜温度,水抽出物量也下降;超过极小值以后,随着稳定剂用量的增加,水抽出物量也大增。在80—90℃的成膜条件下,平平加及酪素的特异情况亦极明显。温度及硫化处理对水抽出物的影响规律亦与溶胀度相似。

为了进一步了解稳定剂及成膜条件对胶膜紧密度的关系,我们还测定了以上条件对胶膜收缩率的影响,其结果如图11—15所示。很明显随着稳定剂用量的变化,收缩率有

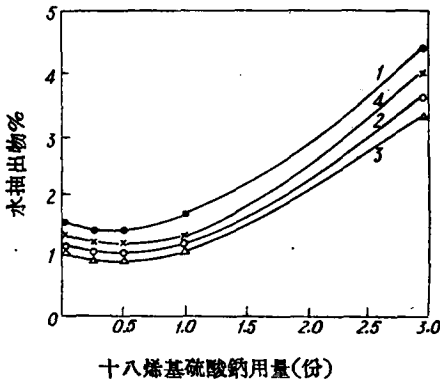


图 7 十八烯基硫酸鈉用量与水抽出物量的关系 (图例与图 1 同)

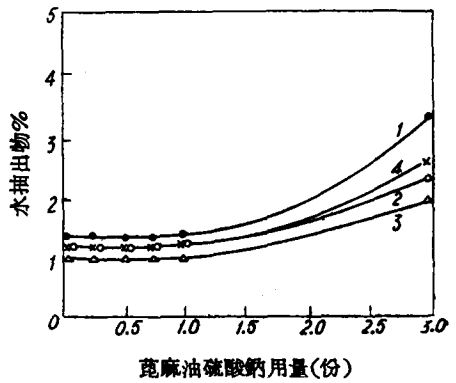


图 8 蓖麻油硫酸鈉用量与水抽出物量的关系 (图例与图 1 同)

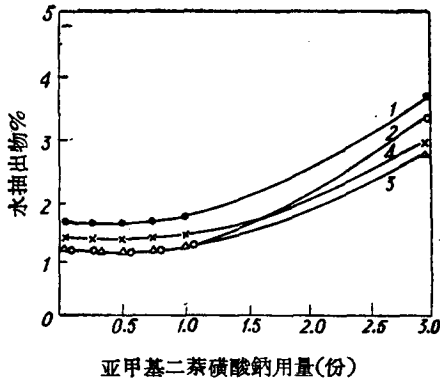


图 9 亚甲基二萘磺酸鈉用量与水抽出物量的关系 (图例与图 1 同)

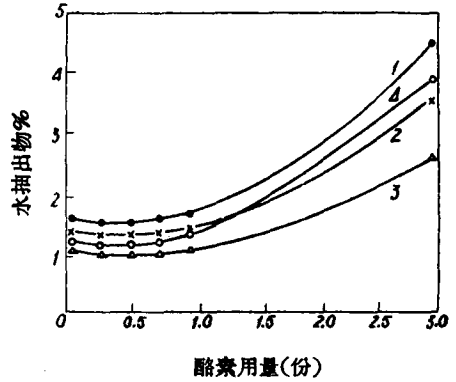


图 10 酪素用量与水抽出物量的关系 (图例与图 1 同)

高峯出現,高峯过后随着稳定剂用量的增加,收缩率渐次降低;提高成膜温度或硫化处理都能使收缩率减小,其变化规律与溶胀度及水抽出物曲线亦相似。

根据我们的想法,稳定剂既然与胶膜的紧密度有关,那么它与胶膜的性能之间,一定也会有密切的关系。因此,我们又测定了胶膜的物理机械性能及其介电损耗。

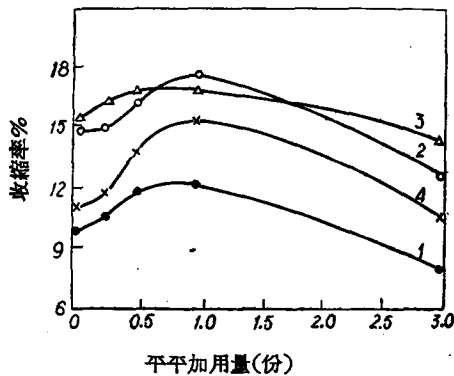


图 11 平平加用量与收缩率的关系 (图例与图 1 同)

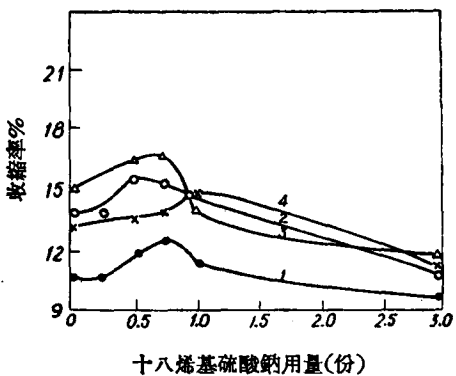


图 12 十八烯基硫酸鈉用量与收缩率的关系 (图例与图 1 同)

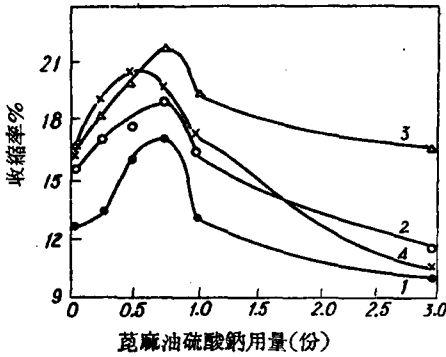


图 13 蓖麻油硫酸鈉用量与收縮率的关系  
(图例与图 1 同)

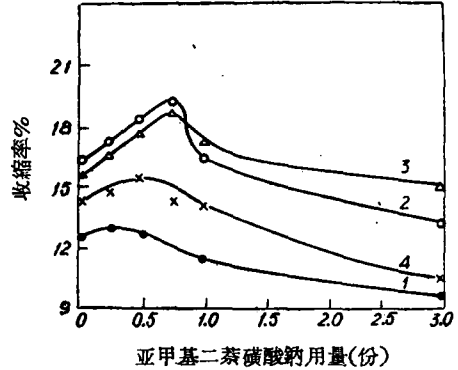


图 14 亞甲基萘磺酸鈉用量与收縮率的关系  
(图例与图 1 同)

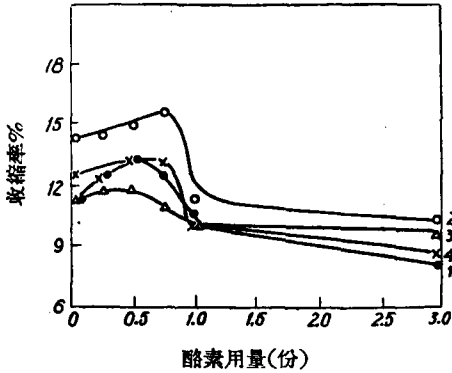


图 15 酯素用量与收縮率的关系  
(图例与图 1 同)

由于物理試驗方法的誤差較大，故其規律性亦較差；但是我們仍然可以清楚地看出：在穩定劑用量与物理性能之間存在着与溶胀度、水抽出物、收縮率等极其类似的規律，特别是在抗张力方面，表現得尤为显著；更有趣的是硫化后的胶膜这一关系仍然存在。

图 16—20 为穩定劑用量与物理机械性能的关系，随着穩定劑用量的增加，胶膜抗张力在与溶胀度极小值的相应位置有极大值出現，极大值过后渐趋恆定。伸长率的变化可以分成两个类型：酯素随其用量增加而渐減；其他穩定劑

則有微微增高的趋势。

成膜温度提高至 50—60℃ 时，抗张力均显著增加，而伸长率則微有降低。成膜温度再高时 (80—90℃) 抗张力均有下降，而伸长率除酯素外均显著增大。硫化后的胶膜抗张力，亦均有高峯出現，伸长率变化的規律性不明显。

图 21 为用 TF 704 B 型介电仪所測定的穩定劑不同用量与胶膜介电損耗的关系。一般來說，介电損耗值与胶膜的结构直接有关。照我們的想法，胶乳粒子結合愈好，愈紧密，介电損耗也应愈小。事实正是如此，随着穩定劑用量的增加，胶膜介电損耗值也渐次減小，經一极小值后又渐渐升高。在五种穩定劑中，胶膜紧密度大者 (收縮率大)，其介电損耗值也小。这些情况与前面所提到的极大或极小值完全是相对应的。

为了进一步探索穩定劑影响胶膜结构的原因<sup>[8]</sup>，我們还測定了穩定劑的用量与胶乳化学穩

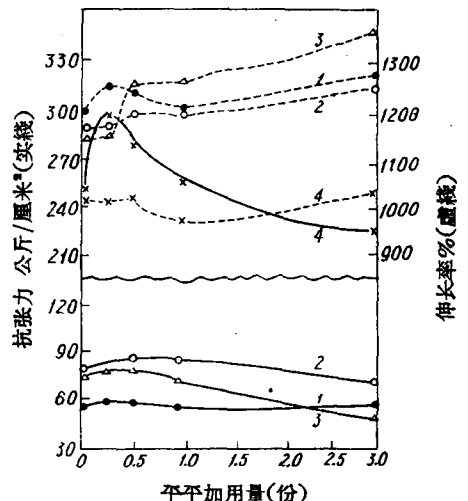


图 16 平平加用量与胶膜物性的关系  
(图例与图 1 同)

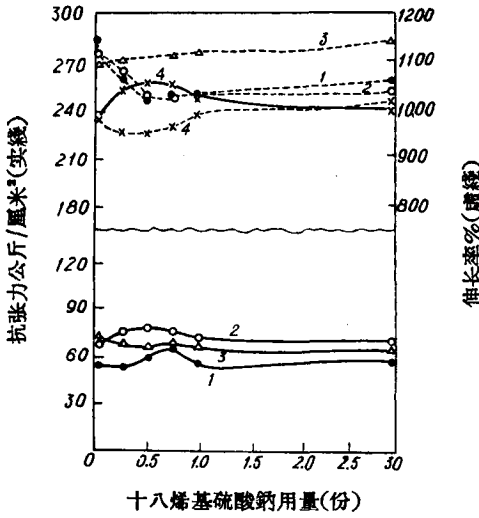


图 17 十八烯基硫酸鈉用量与物性的关系 (图例与图 1 同)

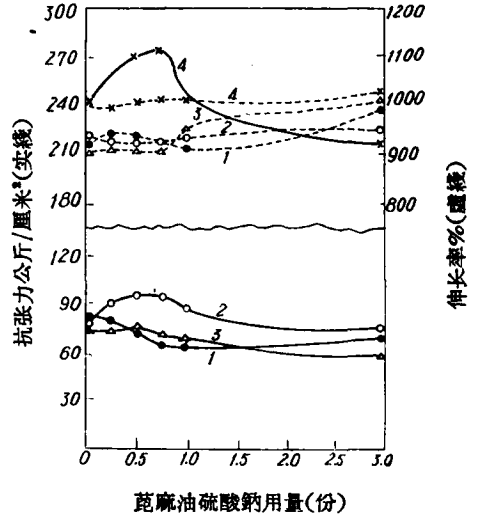


图 18 蓖麻油硫酸鈉用量与物性的关系 (图例与图 1 同)

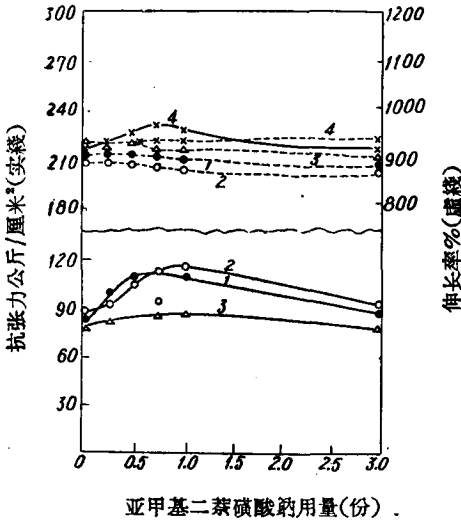


图 19 亚甲基二萘磺酸鈉用量与物性的关系 (图例与图 1 同)

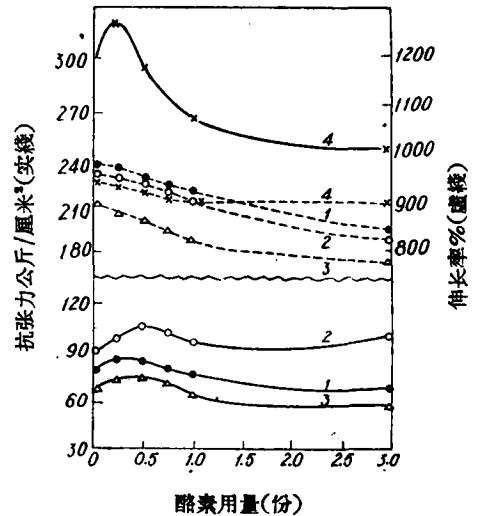


图 20 酪素用量与胶膜物性的关系 (图例与图 1 同)

定性的关系。用 Brookfield 粘度計測得的粘度变化情况如图 22。

很明显，当稳定剂的用量改变时，在与前面所提到的极小值或极大值的近似位置上，粘度值亦有极大和极小出现。说明在此范围内胶乳的稳定性亦有明显变化。

为了进一步了解稳定剂在胶膜中的存在状态，我们还以不溶于苯的酪素为对象，研究了含有不同量酪素的胶膜，在苯中的溶胀速度。找出了酪素用量在 0.25—1.0 范围内，溶胀度有高峯出现。其结果如图 23 所示。

### 討 論

綜合以上結果，我們認為稳定剂与胶膜結構及其性能之間，存在着非常密切的关系。

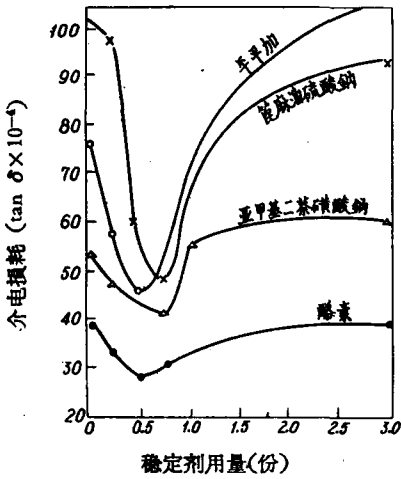


图 21 稳定剂用量与介电损耗的关系

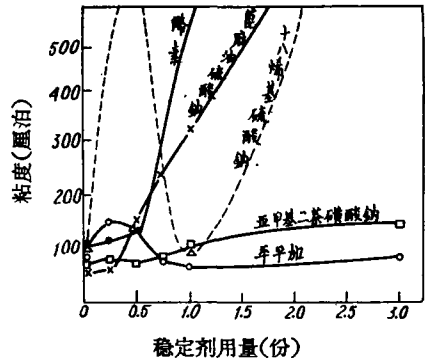


图 22 稳定剂用量与胶乳化学稳定性的关系

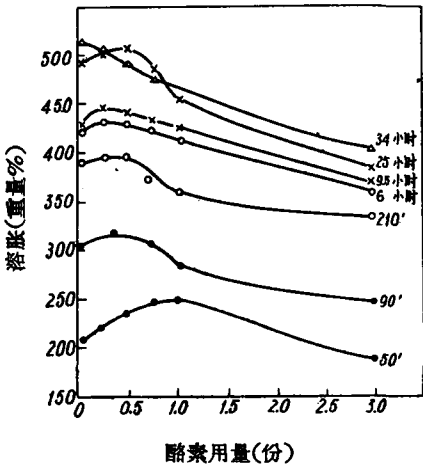


图 23 酪素用量与胶膜在苯中溶胀速度的关系

适当地选择稳定剂的品种、用量和成膜条件,对降低胶膜吸水性,提高物理机械性能等有着很大的意义。試驗結果表明:当稳定剂的用量改变时,胶膜的溶胀度、水抽出物量等均有极小值出现,而物理机械性能等,则在相应位置有高峯出现,我們认为,这是由于胶乳稳定性的影响所致。在成膜过程中,由于水分不断蒸发,胶乳粒子逐渐密集而接触;稳定性愈好,则粒子排列愈整齐,胶膜也愈紧密。同时由于胶乳粒子表面保护物质的置换结果,保护膜的性质发生变化,从而促进了橡胶分子之间的彼此扩散,使胶膜也愈益紧密。此外,在成膜的后期,随着水分的进一步蒸发,一部分稳定剂有可能通过扩散而逐渐溶解于橡胶中,从而改善了胶乳粒子之间的结合。

由不同酪素含量的胶膜在苯中的溶胀速度不同,即可以给我们这样一个概念。酪素在苯中是不溶解的,当其用量在 0.25—1.0 范围内,溶胀度有极大值出现,很可能是由于酪素溶于橡胶所致。至于剩余稳定剂,在胶膜内则以彼此通联的网状结构而存在,数量愈多形成网状结构的程度愈高,因此胶膜吸水性也愈大。但这些稳定剂能使胶乳粒子之间的结合减弱,从而使胶膜疏松,故胶膜的物理机械性能等也降低。除此以外,有些稳定剂对橡胶有软化作用,这一点由胶膜的伸长率因稳定剂的增加而增加(图 16—20),即可明显地看出(酪素除外)。至于酪素用量与胶膜物理机械性能的关系,我们的结果与 Воюцкий 等<sup>[4]</sup>的数据有些不同,根据他们的数据在天然蒸浓胶乳中,胶膜抗张力随着酪素用量的增加而增加(近似直线关系)。分歧原因尚不十分清楚,但估计很可能是由于以上作者所采用的酪素用量差距太大所致。

提高成膜温度至 50—60℃ 时,除了由于改变了胶乳稳定性所带来的影响以外,橡胶分子的热运动增大,同时稳定剂在橡胶中的溶解度也增加,因而进一步改善了胶乳粒子之

間的結合，增大了胶膜緊密度；故極小值或極大值向后延伸，溶脹度等降低，而物理機械性能等增加。成膜溫度再高時（80—90℃），一些穩定劑由於溫度的作用而沉淀，如平平加，它的油點為 79℃，在以上成膜條件下形成沉淀而析出，混雜於胶膜之內，而不能形成彼此通聯的網狀結構，故溶脹度及水抽出物量等明顯降低。酪素在以上溫度下亦有變質現象，在 80—90℃ 溫度下處理過的酪素吸水性能顯著降低，故在胶膜性能上亦有類似情況。其他穩定劑雖無以上情況，但在 80—90℃ 的成膜過程中，亦有氧化裂解的現象發生，故胶膜的水溶脹度，水抽出物量及收縮率等均出現異常情況。物理機械性能亦有降低的趨勢。

硫化對胶膜溶脹度等的影響遠較成膜溫度為小，這是因為胶膜結構在硫化前已基本定型，而硫化時由於橡胶分子間很快地形成交聯，使分子失去擴散能力，故對胶乳粒子之間的結合及緊密度影響甚微。

## 摘 要

本文通過測定胶膜在水中的溶脹度、水抽出物量、胶膜收縮率、物理機械性能以及介電損耗等，研究了平平加、十八烯基硫酸鈉、蓖麻油硫酸鈉、亞甲基二萘磺酸鈉及酪素等五種常用穩定劑的不同用量，在不同成膜條件下，對胶膜結構及其性能的影響。並進一步探索了影響的原因。

實驗結果表明：當穩定劑的用量在 0.25—1.0 之間時，水溶脹度、水抽出物量、介電損耗等均呈現極小值；而胶膜收縮率及物理機械性能等，則在以上相應位置有極大值出現。作者等認為，極小值或極大值出現的原因，與胶乳的穩定性、胶乳粒子表面保護膜的性質及穩定劑在橡胶中的溶解度有關。提高成膜溫度，由於橡胶分子的热運動增大，同時穩定劑在橡胶中的溶解度也增加，故胶乳粒子結合比較緊密，物理性能亦相應增高。硫化處理時，由於橡胶分子間很快地形成交聯，使分子失去擴散能力，故對胶乳粒子之間的結合及緊密度影響甚微。

致謝：本報告在整理過程中，承吳祥龍總工程師及胡又牧同志提出很多寶貴意見，特此致謝。本報告中的介電損耗是由龔懷耀同志所代測，化學穩定性由陳文聰同志所代測，物理機械性能是由物理室檢驗組所代測，均此致謝。

## 參 考 文 獻

- [1] N. C. H. Humphreys, W. C. Wake, *Trans. I.R.I.* **25**, 334 (1950).
- [2] R. E. Dillon, L. A. Matheson, E. B. Bradford, *J. Colloid Sci.* **6**, 108 (1951).
- [3] W. A. Henson, D. A. Taber, E. B. Bradford, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 735 (1953).
- [4] С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, “高聚物分散體成膜過程的物理化學”，胡又牧譯，科學出版社，1960。
- [5] G. L. Brown, *J. Polymer Sci.* **22**, 423 (1956).
- [6] Д. М. Сандомирский, Ху ю-му, Каучук и Резина **6**, 32 (1959).
- [7] O. Bächle, *Proceeding of the Second Rubber Technology Conference*, 331 (1948).
- [8] 李增貴、胡又牧、楊永邦，“中國科學院高分子學術會議(1961)會刊”，科學出版社，1963，503 頁。

## STUDIES ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER LATEX FILM

### I. INFLUENCE OF STABILIZERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF LATEX FILM

LI TSENG-KUEI AND ZHOU YAO-FANG

*(Research and Designing Institute of Rubber Industry, Peking)*

#### ABSTRACT

Effects of peregol O, sodium oleyl sulphate, sulphated castor oil, sodium methylene dinaphthyl sulphonate and casein on the structure and mechanical properties of natural rubber latex film have been studied.

Experimental results show that the addition of stabilizer between 0.25—1.00 phr. at room temperature decreased the swelling in water, the amount of water extracts and the dielectric loss tangent to attain a minimum, but at the same time improved the mechanical properties and the shrinkage of the film to attain a maximum.

By further increasing the film-forming temperature, the thermal movement as well as the increased solubility of stabilizer in the rubber caused the tight linking of the latex globules which decreased the swelling as well as improved the mechanical properties. On further vulcanizing the film it caused a little decrease in the swelling due to rapid crosslinking of the rubber molecules. It is suggested that the appearance of maximum or minimum on the property-stabilizer content curves is connected with the stability of the latex and the solubility of the stabilizer in the rubber.