

硫化胶乳的研究——硫化天然胶乳 的凝胶及胶膜的物理性能*

李增貴 周堯芳

(橡胶工业研究設計院)

将胶乳在胶体状态进行硫化的产物叫硫化胶乳,因为它能简化制品生产的工艺过程,因此在胶乳工业上已经得到了相当广泛的应用。但这种胶乳由于本身已经硫化,因此无论是在胶体稳定性方面,凝胶**及胶膜性能方面以及成膜机理方面,与一般胶乳相比都有一些特异之处,这一点在一些综合性论著中已有简单介绍^[1,2]。但是有关这些方面的比较系统的研究报告则很少发表,特别是有关凝胶及胶膜性能方面,只 Van Dalfsen^[3], Humphreys^[4], Sutton^[5], Medalia^[6]及 Савинкова^[7]等作过一些研究工作;但对一些现象亦未能提出比较满意的说明。凝胶及胶膜性能的好坏,特别是凝胶的性能,不但与最后产品质量有关,而且直接关系着在工艺上能否进一步加工。因此我们比较系统地研究了硫化条件对凝胶及胶膜性能的影响,并进一步探索了影响的原因。

实 驗 部 分

本实验所用的胶乳系国产离心浓缩胶乳,浓度为56.6%,氨含量为0.6%。硫化配方为:

品 名	浓度(重量%)	湿 比	干比(湿比×浓度)
离心胶乳	56.6	176.7	100.0
氢氧化钾溶液	20.0	2.5	0.5
硫黄分散体	50.0	2.0	1.0
促进剂 PX 分散体	50.0	2.0	1.0
氧化锌分散体	50.0	1.0	0.5
水		23.3	

硫化条件:升温1小时(由室温升至硫化温度)。硫化时间为0—90分钟,由达到指定温度后开始算起。硫化温度为60℃,70℃,80℃。在硫化过程中每隔5分钟,用玻棒搅拌30秒。

凝胶制备:是以氧化锌及氯化铵为胶凝剂于室温进行胶凝,其配方为:

品 名	浓度(重量%)	湿 比	干比(湿比×浓度)
硫化胶乳	50.0	200.0	100.0
氧化锌分散体	50.0	8.0	4.0
氯化铵溶液	20.0	20.0	4.0

* 曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

** 本文所谓凝胶系指胶乳在一定条件下所形成的具有规整的体型网络结构的胶乳粒子聚集体。

模型为铝质，系由两个同心圆筒所组成，内筒外径为 27.5 毫米，外筒内径为 32.5 毫米，高度为 15 毫米。将配好后的胶乳倒入两个圆筒之间，胶凝后 15 分钟脱模，于 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温水中脱水收缩 1 小时，然后在荷重为 5—30 公斤的 FF-30 抗张力试验机上测定其抗张力及伸长。

胶膜性能的测定，系将硫化胶乳倒在带有木框的玻璃板上自然蒸发干燥而得。胶膜厚度约为 1 毫米，以普通抗张力试验机测定其性能。

图 1—3 为不同硫化温度及时间与凝胶抗张力、伸长率及永久变形的关系。在 $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 的硫化温度范围内，当温度升高时凝胶的抗张力及伸长率显著降低，而永久变形则明显增大。随着硫化时间的延长，硫化程度的进一步加深，凝胶抗张力逐渐降低，至达一定程度时有一个很明显的曲折点。硫化温度愈高曲折点出现愈早。凝胶伸长率及永久变形则随硫化时间的延长而降低，变异性则不够明显。

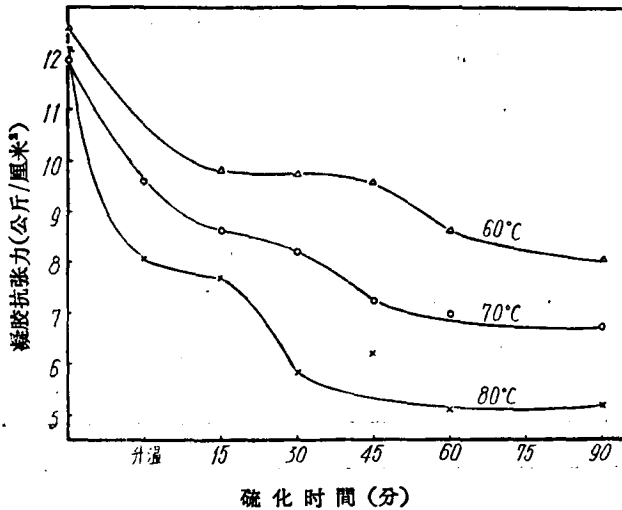


图 1 硫化条件对凝胶抗张力的影响

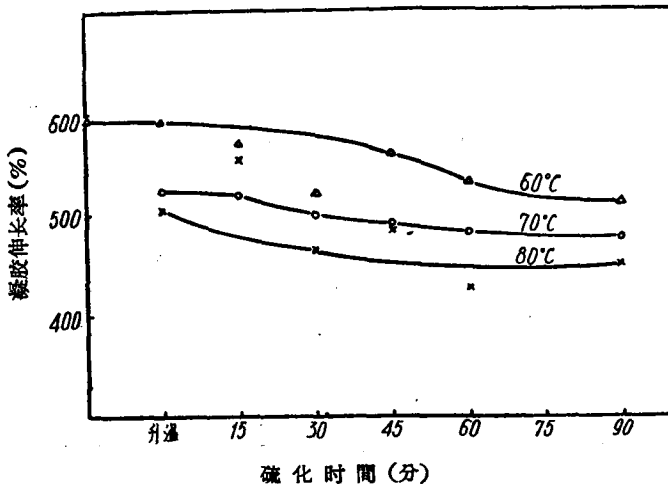


图 2 硫化条件对凝胶伸长率的影响

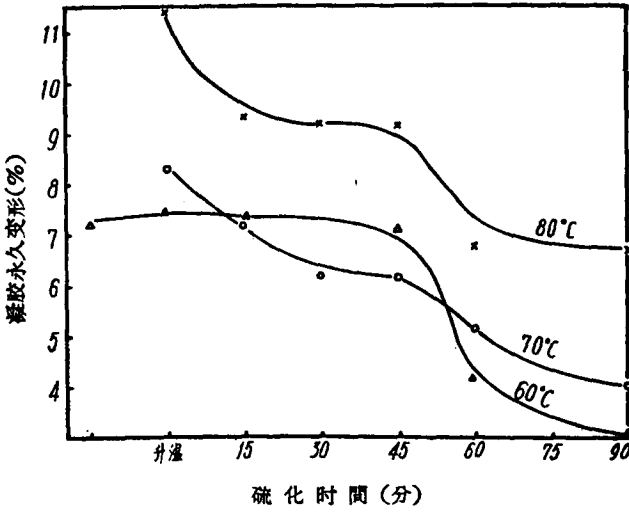


图 3 硫化条件对凝胶永久变形的影响

图 4—5 为不同硫化温度及时间与胶膜抗张力及伸长率的关系。硫化温度高时,胶膜抗张力及伸长率均较低。在硫化过程中抗张力及伸长率均首先升高,以后则又缓缓下降;这一点与一般橡胶在硫化过程中的变异规律是非常近似的。与 Sutton^[5] 所得到的硫化过程中胶膜性能的变化规律,亦基本相同。

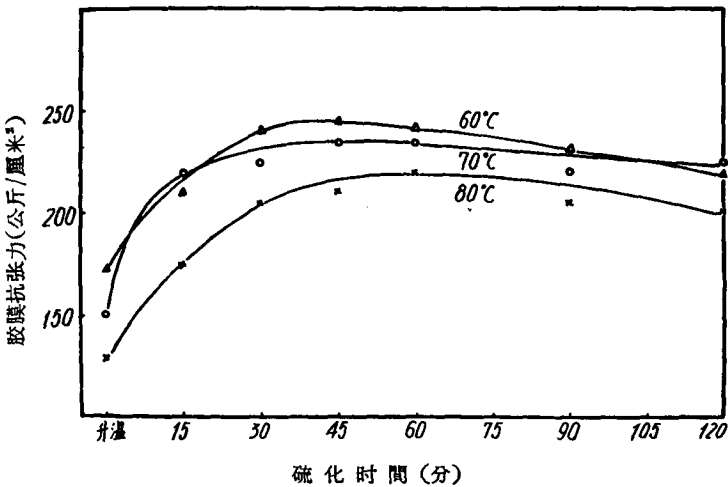


图 4 硫化条件对胶膜抗张力的影响

为了进一步了解胶乳在硫化过程中,由于硫化温度及硫化时间改变了胶乳的稳定性和胶乳粒子表面保护膜的性质,从而带给凝胶及胶膜性能的影响,我们将配方与硫化胶乳基本相同但不加促进剂的胶乳,用以上硫化条件来进行热处理(图 6—7)。很明显,当温度较高时,凝胶性能显著变坏;随着热处理时间的延长,其性能变化与配合胶乳在熟成过程中的凝胶性能的变化规律非常相似。胶膜的性能也有类似规律,但温度之间的差别不够明显。

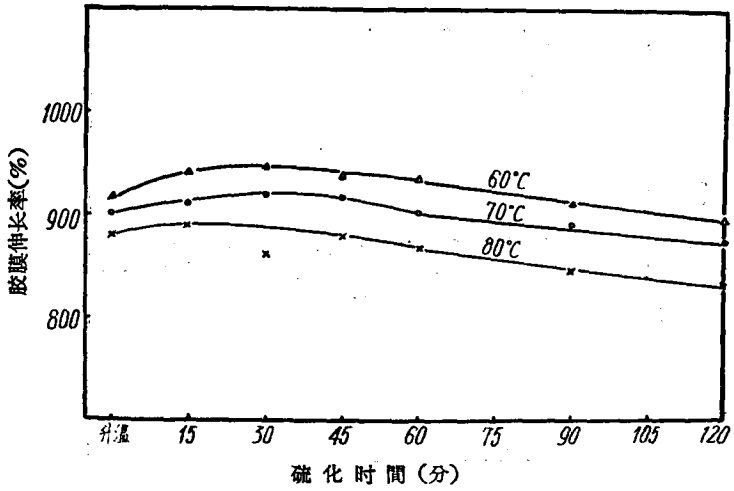


图5 硫化条件对胶膜伸长率的影响

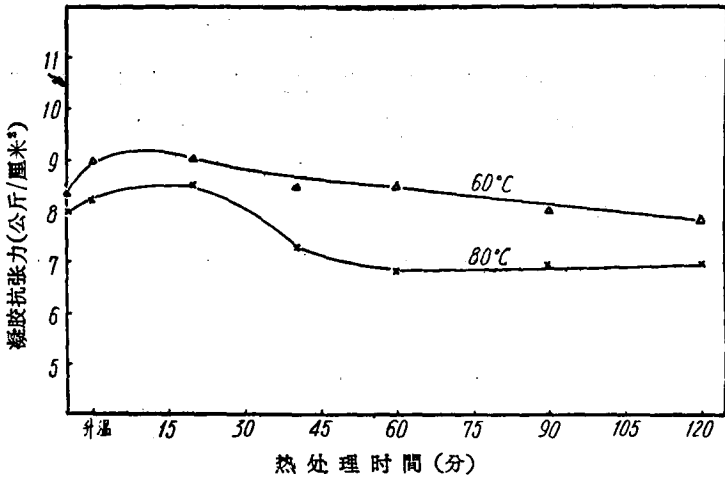


图6 热处理对凝胶抗张力的影响

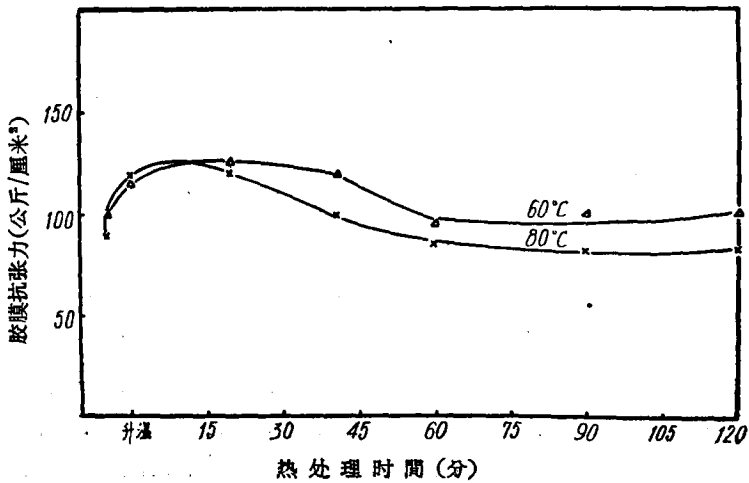


图7 热处理对胶膜抗张力的影响

为了进一步了解胶乳在硫化过程中结合硫量的变化；并从而探索结合硫量与凝胶及胶膜性能的关系，我们用自然干燥法，将胶乳于 20℃ 左右制成胶膜，再以亚硫酸钠法测定其中游离硫含量，最后用减差法求出其结合硫含量。其结果如图 8 所示：硫化温度高时，结合硫的数量也高；但当硫化时间再长时，结合硫的数量则渐趋接近。

如果以凝胶及胶膜的抗张力与结合硫量作图，则其结果如图 9—10 所示：凝胶抗张力随结合硫量的增加而降低；胶膜抗张力则随结合硫量的增加而增加。结合硫超过 0.8% 时，凝胶及胶膜抗张力

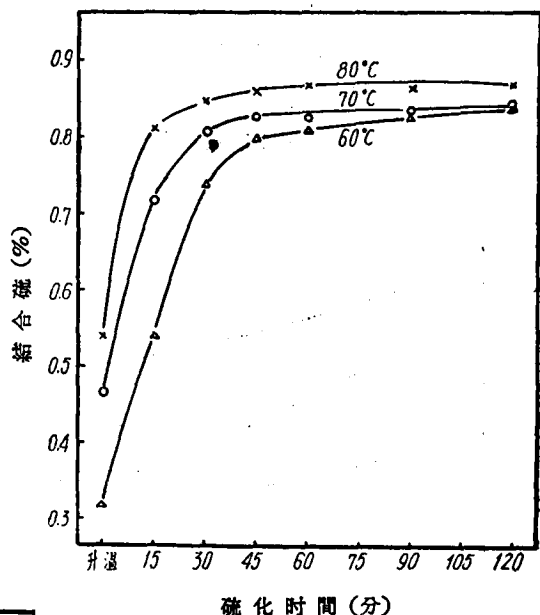


图 8 硫化条件与结合硫量的关系

均有降低。当硫化温度较高时，结合硫量虽然相同；但凝胶及胶膜性能均显著变坏。

结合硫量与凝胶及胶膜性能之间的关系不同，我们估计很可能与其断裂机理有关。因此，我们通过胶膜在苯中溶胀后的性能变化及其对温度的依赖关系，测定了硫化胶乳粒子之间作用力的性质。表 1 是四种不同胶膜

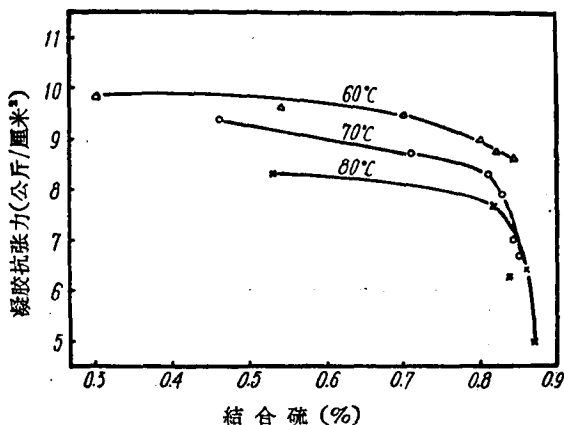


图 9 结合硫量与凝胶抗张力的关系

在 25 ± 1℃ 的苯中溶胀 30 分钟以后性能的变化情况：

表 1 胶膜在苯中溶胀后性能的变化

胶膜种类	胶膜性能(以手拉伸)
硫化胶乳	拉之即断，不能伸张
硫化胶乳干后 70℃ 加热 1 小时	伸张 10~20% 断裂
干后硫化胶膜	伸张 100% 左右断裂
未硫化胶膜	拉之即断，不能伸张

结果表明：硫化胶乳薄膜溶胀后，不能经受轻微的变形即行断裂。这一点与 Humphreys^[4] 等的结果完全一

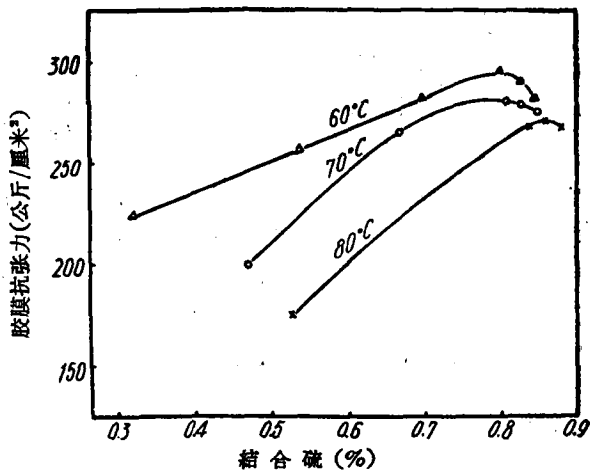


图 10 结合硫量与胶膜抗张力的关系

致。干后再行硫化的胶膜,拉伸至100%左右,才行断裂。硫化胶乳薄膜热处理以后性能显著变好。未硫化胶膜与硫化胶乳薄膜的性能非常近似。

图11为以上四种胶膜的物理性能对温度的依赖关系。物理性能的测定是在恒温抗张力试验机上进行的。由所得结果来看:用硫化胶乳所制胶膜对温度的依赖关系远较其他胶膜为大;

硫化胶乳薄膜干燥后于70°C加热1小时,则其对温度的依赖性降低。胶乳干后硫化与未经硫化的胶膜受温度的影响均较小。这与 Воюцкий^[8]的结果亦相吻合。

至于当结合硫量相同时,硫化温度所带来的凝胶及胶膜性能的差异,不能用胶乳在硫化过程中热的影响来解释;而应当由胶乳的硫化机理方面来进行探索。因此

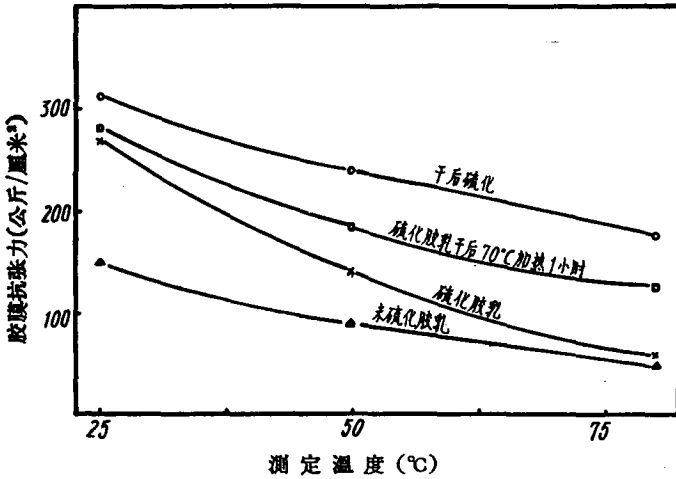


图11 胶膜性能对温度的依赖关系

此我们测定了胶乳粒子大小与结合硫量的关系。试验是这样进行的:将胶乳用18000转/分的离心机处理半小时,除去乳清以后,再将离心管中的胶乳按上下部位分成两份;然后以相同配方及硫化条件进行硫化;再测定其结合硫含量,结果如图12所示:胶乳粒子愈小其结合硫量愈高。

由以上胶乳粒子大小与硫化速度的关系,并结合我们过去有关硫化胶乳的实验数据^[9];我们认为胶乳的硫化是通过吸附、扩散而逐步进行的。因此当硫化速度改变时,胶乳粒子内部结合硫的分布很可能有不均的情况。因此我们测定了硫化条件不同但结合硫量相同的胶膜在苯中的溶胀动力学曲线。

图13是硫化条件分别为:80°C × 15', 70°C × 30', 60°C × 60';结合硫量分别为0.81%, 0.82%及0.81%的三种胶膜在25 ± 1°C苯中的溶胀速度曲线。结果表明:溶胀速度因硫化温度的升高而减缓;最大溶胀度则非常接近。

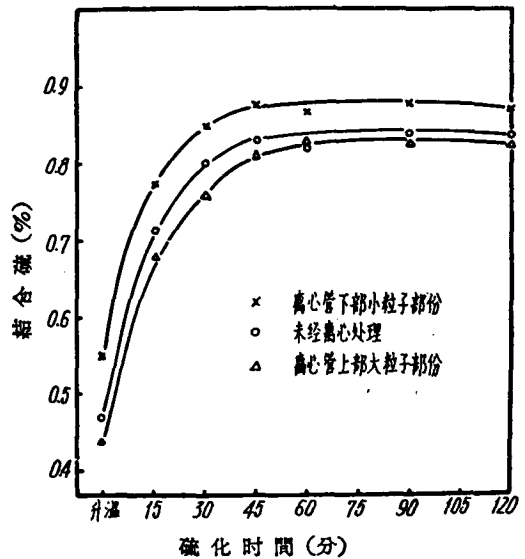


图12 胶乳粒子大小与结合硫量的关系

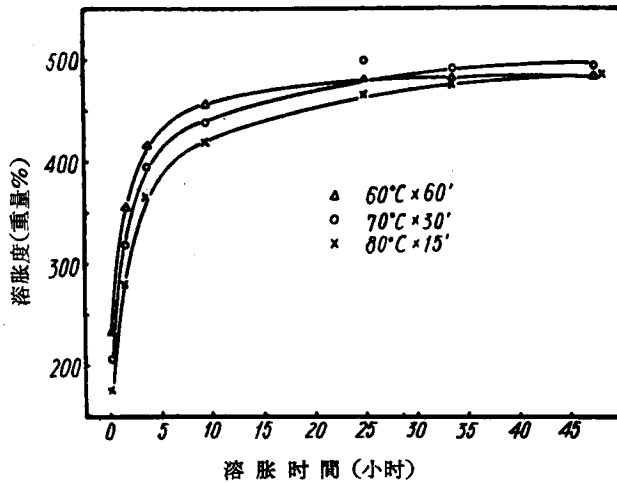


圖 13 不同硫化條件下所製膠膜的溶脹動力學曲線

討 論

綜合以上試驗結果，我們認為硫化條件與凝膠及膠膜性能之間有着非常密切的關係；適當地調整硫化溫度及時間，對改進凝膠及膠膜性能具有很大的意義。膠乳在硫化過程中，影響凝膠及膠膜性能的因素，除了結合硫量以外，由於硫化條件所帶來的膠乳穩定性以及膠乳粒子表面保護膜性質的改變，也是一個不能忽視的因素。至於在以上硫化條件下，橡膠的裂解作用的可能性是很小的。

當結合硫量增加時，凝膠性能變壞；而膠膜性能變好的原因，可以用凝膠及膠膜斷裂机理不同來解釋。根據 Humphreys^[4]，Воюцкий^[8] 以及我們的實驗結果（膠膜在苯中溶脹後抗張力消失，見表 1；膠膜在較高溫度下性能急驟變壞，見圖 11），可以得到一個非常明確的概念，即硫化膠乳粒子之間是以二次結合為主的；也就是說，只有在膠乳粒子內部才存在着大量的硫鍵結合。因此如果膠膜斷裂系通過粒子之間，則其抗張力應該與膠乳粒子內部硫鍵數量無關，或者是因硫鍵數量的增加而降低，因為當膠乳粒子表面硫鍵數增加時，相鄰粒子之間的分子擴散作用將減弱。但以上推論與我們的試驗結果相矛盾（圖 10）。因此我們認為：Воюцкий^[8] 對硫化膠乳薄膜斷裂系通過粒子內部的推斷是正確的。由於膠膜斷裂系通過粒子內部，因此由於影響膠乳粒子表面性質，從而使膠膜性能改變的因素只起着很小的作用（圖 7）。這是因為當膠膜斷裂時，斷痕通過粒子內部的途程遠較通過粒子之間的途程為大所致。至於凝膠，由於水分子影響了膠乳粒子之間二次結合力的作用，因而形成比較薄弱的結合，故斷裂發生在粒子之間。因此由於膠乳保護膜性質的改變對凝膠性能的影響也比較明顯（圖 6）。當硫化程度增加時，由於膠乳粒子的彈性增大；故在成膜過程中粒子變形的可能性降低，其間的接觸面積減小，故凝膠抗張力下降。

至於當硫化溫度升高時（結合硫量相同），凝膠及膠膜性能變壞的原因，可以由膠乳的硫化机理方面來尋求解答。根據硫化速度與膠乳粒子大小之間的依賴關係，以及我們過

去有关硫化胶乳的試驗数据, 胶乳的硫化显然是通过吸附和扩散而逐步进行的。硫化速度的快慢与硫化温度, 硫化組分的种类和用量, 分散体的粗細, 硫化时胶乳的浓度, 即单位容积内胶乳粒子及硫化組分的数量以及胶乳粒子的总表面积有关。因此当硫化速度增高时, 由于胶乳粒子表面很快形成交联; 故配合剂通过扩散而进入胶乳粒子内部的速度减慢; 因而粒子内部硫键的分布也愈不均匀。如果将这样的胶膜进行溶胀, 其溶胀速度也应当有所不同。图 13 的結果完全符合我們的推論。为了消除因硫化温度影响胶乳粒子表面保护膜的性質, 从而引起溶胀速度改变的可能性; 我們还将未加促进剂的胶乳, 用以上硫化条件进行热处理, 制成胶膜后再行溶胀, 发现溶胀速度与处理条件并无明显关系。另一方面, 当胶乳粒子表面交联度高时, 相邻的胶乳粒子之間的分扩散也愈困难, 即粒子之間彼此融合程度也愈低, 因此也或多或少地使胶膜性能变坏。

Humphreys^[4]等在相同硫化条件下, 所制得的各种不同硫黄用量的硫化胶乳, 发现結合硫量与胶膜性能无关, 很可能是由于該作者忽略了胶乳粒子内部硫键分布不均这一因素, 即当硫用量改变时, 硫化速度发生变化, 因而影响胶乳粒子内部交联度的均匀分布, 从而抵消了因硫化程度的加深使胶膜性能变好的影响。

摘 要

本文研究了硫化温度及硫化時間对凝胶及胶膜性能的影响, 并进一步探索了影响的原因。

实验結果表明: 随着硫化程度的加深, 凝胶性能逐渐变坏; 而胶膜性能則明显变好。当硫化温度增高时(結合硫量相同), 凝胶及胶膜性能均显著变坏。至于其变异原因, 前者可以用凝胶及胶膜的断裂机理不同来解释, 即凝胶断裂系通过粒子之間, 而胶膜断裂則系通过粒子内部。至于后者, 系由于硫化温度改变了硫化速度, 从而使胶乳粒子内部硫键分布不均所致。

致謝 本报告在整理过程中, 承吳祥龙总工程师及胡又牧同志提出很多宝贵意見; 本报告中的物理机械性能, 系由物理室檢驗組所代测, 均此致謝。

参 考 文 献

- [1] R. J. Noble, "Latex in Industry", Second edition, Rubber Age, N. Y., 1953, p. 214—219.
- [2] E. G. Cockbain, "The Applied Science of Rubber", 1961, p. 28—29.
- [3] I. W. van Dalfen, Rubber Chem. Tech. **16**, 318 (1943).
- [4] N. C. H. Humphreys, W. C. Wakes, Trans. I. R. I. **25**, 334 (1950).
- [5] S. D. Sutton, Trans. I. R. I. **7**, 193 (1951).
- [6] A. I. Medalia, H. B. Townsend, H. N. Groger, Rubber Chem. Tech. **27**, 1026 (1954).
- [7] A. M. Савинкова, С. С. Воюцкий, В. В. Черная, "Синтез латексов и их применение", Госхимиздат, 1961, стр. 224—235.
- [8] С. С. Воюцкий, Д. М. Савдомирский, Р. М. Паниц, Н. М. Фодиман, Колл. Ж. **21**, 5, 552 (1959).
- [9] 李增貴, 硫化胶乳基本性質的研究(第一、二报), 未发表(1961).

STUDIES ON VULCANIZED LATEX PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF WET-GEL AND DRY-FILM OF VULCANIZED NATURAL RUBBER LATEX

LI TSENG-KUEI AND ZHOU YAO-FANG

(Research and Designing Institute of Rubber Industry, Peking)

ABSTRACT

Effects of vulcanizing temperature and time on the physico-mechanical properties of wet-gel and dry-film of vulcanized natural latex were studied. The physico-mechanical properties of wet-gel became worse when the temperature or the degree of vulcanization was increased. The properties of dry-film were improved by increasing the degree of vulcanization and became worse on increasing the vulcanizing temperature (while the combined sulphur is constant). The differences in these properties between the wet-gel and dry-film were attributed to the difference in the mechanism of rupture, e.g., interglobule for wet-gel and intraglobule for dry-film. The effect of vulcanizing temperature was explained by the non-uniform distribution of the intraglobule sulphur-bond in the latex.