

硫化胶乳的研究

——硫化天然胶乳的离子沉积法凝胶 及胶膜的物理性能*

胡 又 牧

(化学工业部橡胶工业研究设计院)

在前一报告^[1]中叙述了硫化天然胶乳锌铵盐法制得的凝胶性能。本文拟进一步讨论利用离子沉积法研究硫化胶乳凝胶及胶膜性能的结果。离子沉积法是国内外胶乳工艺中使用最广泛的方法，其实质在于利用凝固剂(通常为二价金属盐类)从模型上向胶乳扩散沉积而成均匀的凝胶。有关这一过程的特点我们最近曾作过简要介绍^[2]。关于硫化胶乳的离子沉积过程文献上至今缺乏系统报导，仅 Medalia 等^[3]利用滤纸沉积作过一些报导。我们在这一工作中比较系统地研究了硫化胶乳离子沉积过程的基本规律，着重探讨了离子沉积凝胶的性能。

实 验 部 分

实验使用的胶乳系国产离心纯化胶乳，胶乳硫化配方如下(按干胶计算)：胶乳 100，硫黄 1，促进剂 PX 1，氧化锌 0.5。硫化胶乳浓度为 50%。硫化助剂均以 50% 水分散体形式加入。硫化温度为 70°C，升温时间为 1 小时。

离子沉积用凝固剂为 10% 氯化钙水溶液，其中含有 25% 的医用陶土作为附型剂。沉积用模型为试管状圆头玻璃模型。

橡胶沉积动力学曲线系使用已知面积的模型浸渍不同时间分别称重而得，然后按凝胶浓度换算成干橡胶沉积量。湿凝胶抗张力的测定系将沉积一定时间的凝胶脱膜后置入清水中室温脱水收缩 16 小时，脱水后凝胶切成宽 1.5 厘米的环状试片在低负荷试验机上测定抗张力、伸长率及永久变形。

硫化胶乳干胶膜性能的测定系将按上述方法制得的凝胶漂洗干净后，于 40°C 干燥，然后切成环状试片进行物理性能测定。

在实验中研究了胶乳不同硫化程度对沉积动力学、凝胶性能及干胶膜性能的影响。

图 1 为硫化胶乳的沉积动力学曲线以及其凝胶性能在沉积过程中的变化规律。在沉积起始阶段橡胶沉积量增长甚快，以后沉积速度逐渐减缓。这与非硫化胶乳的沉积规律完全一致^[4,5]，硫化条件不同的胶乳其沉积动力学曲线均十分接近，看来胶乳硫化程度对其沉积速度没有明显影响。在沉积过程中随着沉积时间的增加凝胶性能亦稍有增加。超过 10 分钟后变化渐趋平坦。硫化条件对凝胶性能具有明显的影响。硫化程度增加时凝

* 1964 年 3 月 5 日收到。

胶性能亦增加，只有当硫化时间超过 45 分钟时其性能始降低，而且其在沉积过程中性能的变化规律亦与其他胶乳明显地有所不同。

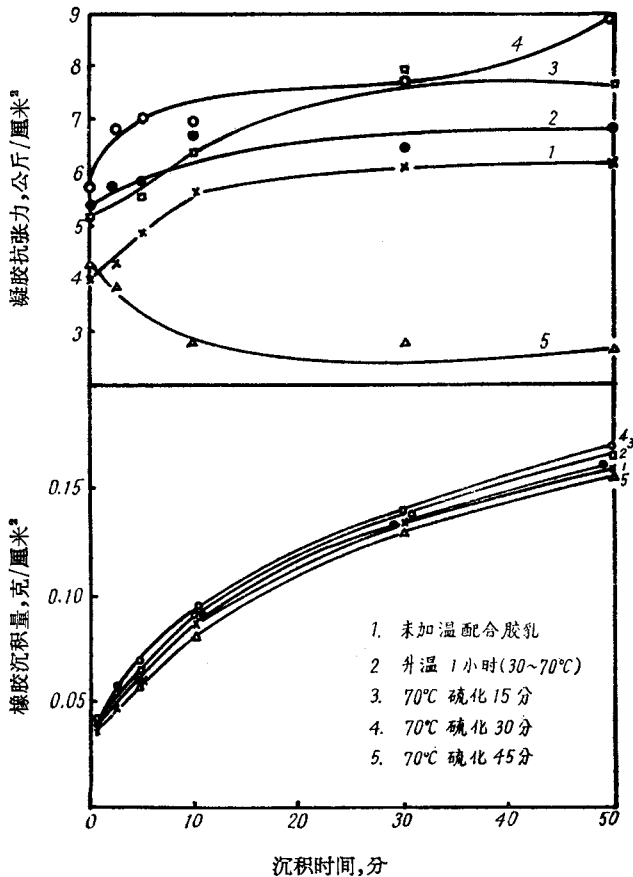


图 1 硫化胶乳的沉积动力学曲线及其凝胶性能

将凝胶性能对硫化时间作图，如图 2，则在硫化时间为 30 分钟时凝胶抗张力及伸长率均出现明显的极大值，而永久变形则随着硫化程度的增加而逐步降低。

上述规律与前一报告^[1]具有本质上的差异。为了证实上述规律的确系由胶乳硫化所致，以及弄清胶乳热处理的影响，我们进一步配制了无硫配合胶乳(配方同上,但不加硫磺)用以上相同于硫化的条件进行热处理，然后测定其凝胶性能，所得结果示于图 3。由图可见：随着胶乳热处理时间的延长，凝胶抗张力、伸长率及永久变形均在开始时降低然后又稍有升高，在 15 分钟左右呈现一微弱的极小值。很明显，热处理胶乳凝胶性能的变化规律与硫化胶乳完全不同。

为了进一步探讨热处理胶乳及硫化胶乳凝胶结构上的差异，我们还测定了凝胶的应力-应变曲线。从图 4 可知，热处理条件不同的胶乳其曲线均十分接近；而硫化胶乳的情况则完全不同，随着硫化时间的延长凝胶定伸强度增加，其应力-应变曲线的最后阶段显著增长。这一走形完全反映了交联聚合物走形的特征。

除上述凝胶实验外，我们还按照以上配方配制了 40% 浓度的硫化胶乳进行沉积试验，

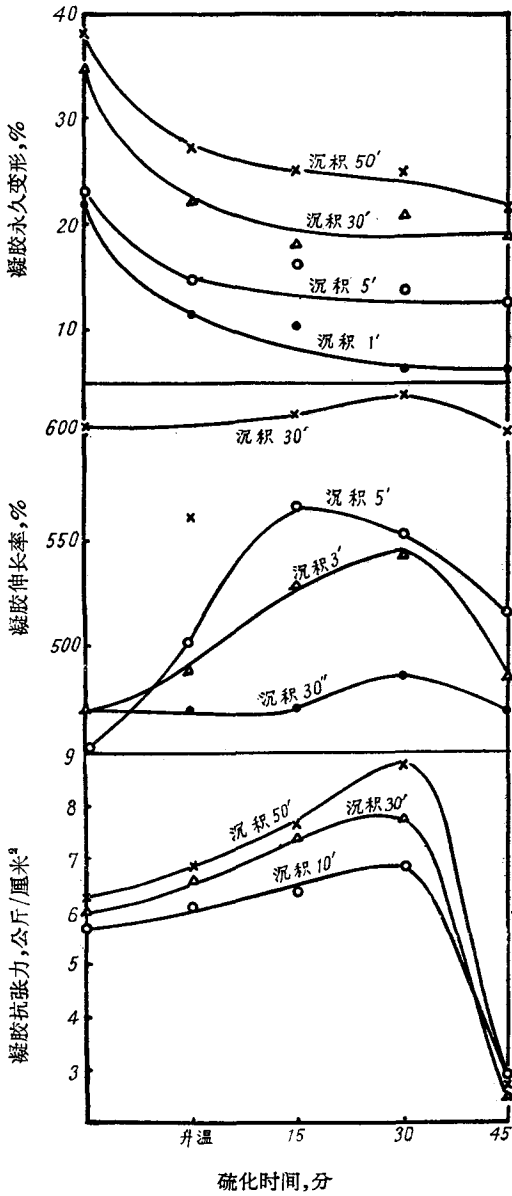


图2 胶乳硫化条件对凝胶性能的影响

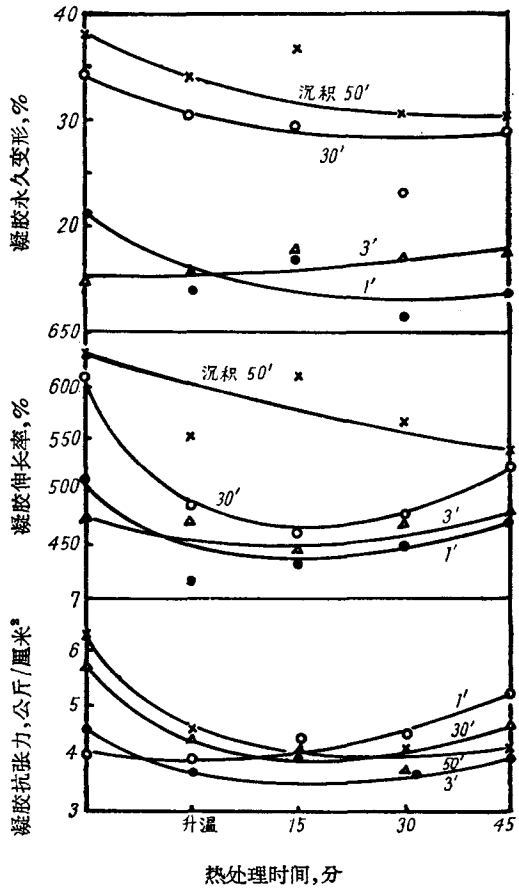


图3 胶乳热处理对凝胶性能的影响

以观察浓度可能产生的影响。试验结果与上述的规律完全相同,不另列举。此外,为了避免硫化助剂的熟成对硫化胶乳可能产生的影响,并且进一步肯定硫化对凝胶性能的影响,我们还专门研究了 γ 射线辐射硫化胶乳(不加任何助剂)的离子沉积凝胶性能^[6],所得的结果与图2完全相同。由此可以完全肯定我们在本实验中所获得规律的可靠性。

除凝胶性能外我们还初步测定了离子沉积得到的干硫化胶膜的物理性能。实验结果见图5,图中的曲线走形与图2完全相同,在硫化时间为30分钟时抗张力及伸长率均出现极大值。在离子沉积情况下硫化对胶乳凝胶及胶膜性能产生了完全相同的影响,这一规

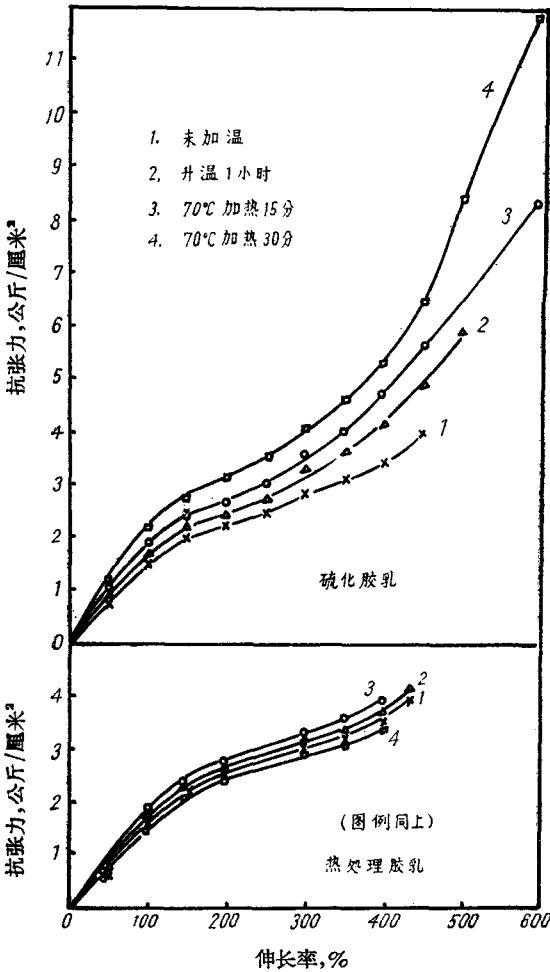


图4 硫化胶乳及热处理胶乳的凝胶应力-应变曲线

律与前一报告^[1]有明显的区别。

讨 论

硫化胶乳的离子沉积过程与普通非硫化胶乳有不少相似之处，它的沉积动力学与普通胶乳完全相同。由图1可知，硫化程度对胶乳沉积速度影响很小，不同硫化程度的胶乳，其沉积动力学曲线与沉积速度的绝对值均几乎没有差别，这说明沉积速度只取决于胶乳的胶体性质而不取决于胶乳粒子内部聚合物的结构状况。我们曾经指出^[7]：在离子沉积过程中胶乳的胶凝主要是由于二价金属盐类的离子与胶乳粒子表面保护物质产生电荷作用的结果，看来胶乳的硫化对这一作用影响不大，硫化效应只是在凝胶及干胶膜性能上才明显地反映出来。

Сандомирский^[5] 曾提出下列的胶乳沉积动力学公式：

$$q = kt^r$$

式中： q ——橡胶沉积量(克/厘米²)； t ——沉积时间(秒)； k 及 r 为常数。我们利用实验

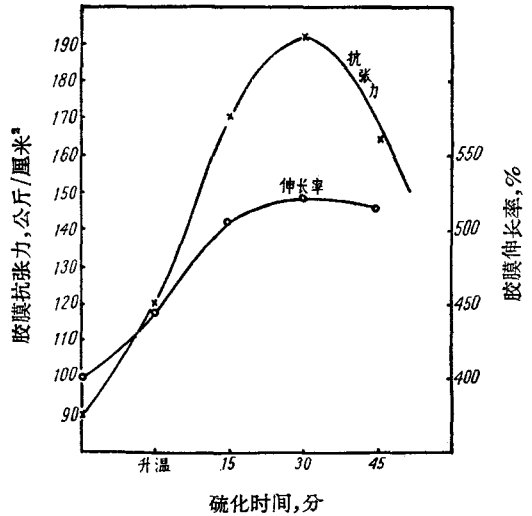


图5 硫化条件对胶膜性能的影响

所得的数据对这一公式进行了验证,图 6 表示橡胶沉积量及沉积时间之间的对数关系图。所得到的线性关系说明这一公式对于硫化天然胶乳基本上也适用。从图 6 得到的 k 及 r 值如下表:

胶乳硫化条件	k	r
配合胶乳	0.01070	0.328
升温 1 小时	0.01070	0.330
硫化 15 分钟	0.01070	0.330
硫化 30 分钟	0.01070	0.333
硫化 45 分钟	0.01070	0.335

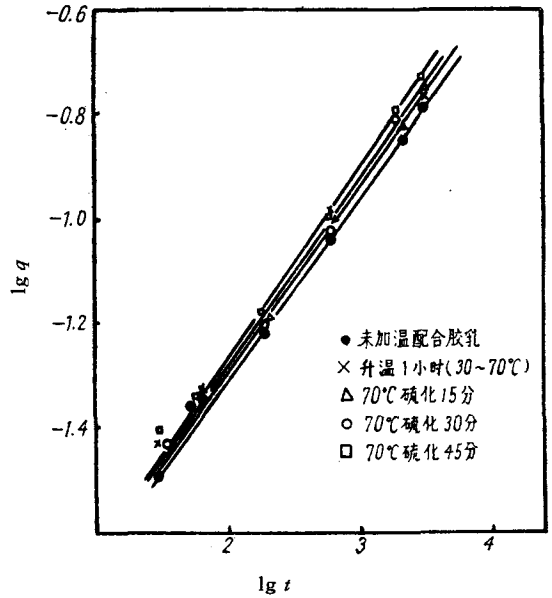


图 6 沉积时间与沉积量的对数关系

随着硫化时间的延长, r 值稍增, 而 k 值均不改变。作为初步近似, 上式可改写成:

$$q = 0.01070 t^{1/3}$$

在研究硫化胶乳离子沉积的凝胶性能时观察到一个特异而又十分重要的规律, 即随着硫化时间的增加胶乳凝胶性能亦相应地提高 (图 2)。这是文献中从未报导过的规律。在前一报告^[1]中也未观察到类似的情况。我们从进一步的热处理胶乳及辐射硫化胶乳凝胶性能实验 (图 3), 均可以肯定导致这一现象的主要因素是胶乳粒子内部橡胶的硫化效应, 从应力-应变曲线 (图 4) 可以十分明显地看到: 热处理胶乳的走形完全是未交联高聚物的走形, 热处理时间对曲线走形几无影响, 而硫化胶乳的应力-应变曲线则呈现了交联聚合物的特征。通常认为胶乳凝胶断裂发生于粒子之间^[4,8]。硫化胶乳凝胶性能的改善及应力-应变曲线上交联聚合物特征的出现, 说明在凝胶中胶乳粒子之间亦存在一定程度的交联键。其他作者在研究硫化胶乳凝胶时大多采用锌铵盐法^[4,8], Сандомирский^[9]曾经指出: 锌铵盐凝胶程度较离子沉积法低, 而且硫化后胶乳表面保护物质与锌铵离子产生化学反应的产物, 存留于胶乳粒子表面上, 可能在胶凝时产生隔离效应 (关于这一推论从锌铵盐凝胶在拉伸时产生严重的细微裂纹亦可得到证实), 因之得到了硫化对凝胶性能有不良影响的结论。可是在离子沉积过程中由于凝胶程度较高, 氯化钙与胶乳粒子表面物质又基本上不产生化学反应^[7], 因之, 当胶乳硫化程度不高时相邻的胶乳粒子在凝胶时直接接触时, 它们中的部分交联度不高的分子链节及末端可能相互扩散, 这样, 在胶乳粒子之间产生了一定的交联, 粒子内部的交联结构可能部分重分布于粒子之间, 因而凝胶性能增高, 应力-应变曲线上亦相应地出现了交联高聚物的特征。当胶乳硫化程度过高

时分子間为数甚多的交联键将阻碍粒子間橡胶分子鏈节的相互扩散, 因之凝胶性能将随之降低。这就是在我們实验中当硫化时间超过 30 分钟后凝胶性能降低的原因(图 2)。考虑到胶乳工艺中离子沉积法应用最广, 而硫化胶乳用量极大的事实, 而且凝胶又是制备胶乳制品的必经阶段, 因之胶乳一定程度的硫化对其凝胶性能的改善有利的结论, 肯定具有重要的实际意义。当然, 除开硫化效应外, 其他因素如温度、熟成、脱水收缩等也可能对硫化胶乳的胶凝产生一定的影响, 但不是主要的。

用离子沉积法制得的硫化胶乳干胶膜性能变化的规律与凝胶相同, 这是可以理解的。我們曾經指出^[10], 胶乳的成膜主要是由于胶乳粒子間橡胶分子鏈节相互扩散的结果。离子沉积的凝胶与胶膜性能变化规律相同的事实, 进一步证实了上述的有关凝胶中橡胶分子鏈节在一定程度上相互扩散结论的正确性。

摘 要

本文研究了硫化胶乳离子沉积过程, 着重探讨了硫化胶乳离子沉积凝胶及胶膜的性能。

胶乳硫化程度的不同, 对其沉积速度影响不大, 后者主要取决于胶乳的胶体性质, 而与胶乳粒子内部橡胶的结构状况关系不大。硫化天然胶乳的沉积动力学与非硫化胶乳相似, 可用 $q = 0.01070 t^{1/3}$ 式近似地表达(式中 q 为橡胶沉积量, t 为沉积时间)。

随着硫化程度的增加, 离子沉积凝胶性能亦随之增高, 只是当硫化达到相当程度时凝胶性能始下降。这一特异规律可以用凝胶中粒子間交联分子鏈节及末端的相互扩散及交联结构的部分重分布来解释。

离子沉积法制得的硫化胶乳胶膜性能的变化规律与凝胶相同。

参 考 文 献

- [1] 周尧芳等, 高分子通讯 5, 101 (1963).
- [2] 胡又牧, 化学通报 No. 11, 20 (1963).
- [3] A. I. Medalia, H. V. Townsend, H. N. Grover, Rubber Chem. Tech. 27, 1026 (1954).
- [4] H. Moriss, R. Hinderer, Rubber Age 63, 745 (1948).
- [5] Д. М. Сандомирский, Б. Корсунский, Каучук и резина № 5, 15, (1961).
- [6] 胡又牧等, 原子能 No. 7, 618 (1964).
- [7] 胡又牧, 天然胶乳的电解质稳定性(未发表), 1963.
- [8] E. G. Cockbain, "The Applied Science of Rubber", (W. J. S. Naunton, Ed.) Arnold, London, 1961, Chapter 1.
- [9] Д. М. Сандомирский, Колл. ж. 24, 320 (1962).
- [10] 胡又牧, 高分子通讯 6, 388 (1959).

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

HU You-Mo

(Research and Designing Institute of Rubber Industry, Peking)

ABSTRACT

The effects of the degree of vulcanization on the ionic deposition rate and the physico-mechanical properties of wet-gel and dry-film from vulcanized natural rubber latex were studied.

Experimental results indicate that different degrees of vulcanization gave no significant changes in the ionic deposition rate. This is due to the fact that the ionic deposition rate depends upon the colloidal properties only and is not affected by the intraglobule structure. The kinetics of ionic deposition from vulcanized natural rubber latex is similar to that from the unvulcanized latex. It can be expressed by the following equation:

$$q = 0.01070t^{\frac{1}{3}}$$

where q is the amount of deposit, t is the deposition time.

The physico-mechanical properties of wet-gel improved at first, and declined again with further vulcanization. This phenomenon is explained by the diffusion of the chain segments and the redistribution of cross-links of the cross-linked molecules between rubber particles.

The properties of dry-film are similar to those of wet-gel.