

天然胶乳离子沉积过程中若干因素的研究*

胡又牧 黃永炎

(化学工业部橡胶工业研究设计院)

利用凝固剂使橡胶从胶乳中沉积出来的方法目前已极为广泛应用于胶乳工业。自从本世纪三十年代以来在世界各国出现了许多有关的专利与不同操作方法，其基本之点均是将覆盖有凝固剂的模型在胶乳中浸渍通过胶凝阶段制得胶乳制品，此类方法被称为“离子沉积”法。适应于此类方法的凝固剂主要是二价金属盐类如氯化钙、硝酸钙、氯化钡等。其中氯化钙及氯化钡在我国使用最多。

虽然离子沉积法已有数十年历史，但是对这一过程的研究却是不系统不全面的，仅Moriss^[1]，Сандомирский^[2-7]及Medalia^[8]等作过部分报导。关于这些工作的成果我们曾作过简要的介绍^[9]。在这些报导中对不同沉积方法及不同凝固剂种类与浓度的影响、对离子沉积过程中凝胶性能变化的规律以及凝固剂对胶膜老化性能的影响等重要课题均涉及甚少，因此我们针对这些问题有重点地研究了天然胶乳的离子沉积过程。

实 验 部 分

本实验使用的胶乳系国产天然离心浓缩胶乳，其浓度配成50%。凝固剂采用二价金属盐类的陶土水凝固剂，陶土含量固定为25%，金属盐类均系用化学纯试剂。

在实验中分别测定了橡胶沉积动力学曲线、凝胶浓度、凝胶物理性能及硫化胶膜的机械及老化性能。

沉积动力学曲线系使用已知面积的试管状玻璃模型先浸水凝固剂，然后在胶乳中浸渍不同时间分别称重，按凝胶的浓度换算成干橡胶沉积动力学曲线。凝胶浓度的测定系将沉积得的凝胶称重然后在烘箱中干燥至恒重，凝胶干湿重之比即为凝胶浓度。

凝胶物理性能的测定系将沉积得的凝胶脱模后置入清水中室温脱水16小时，脱水后凝胶切成宽1.5厘米的环状试片在低负荷拉力机上测定其物理机械性能。硫化胶膜性能的测定系将胶乳按一定配方(胶乳100，硫磺1，促进剂PX1，防老剂D1，氧化锌0.5)配合好，然后用模型浸渍，沉积所得凝胶在清水中漂洗干净，室温下干燥，然后在110°C烘箱中硫化后切成宽5毫米的环状试片测定其物理性能。

胶膜老化试验鉴于Thorsrud^[10]的工作没有进行定量试验，因之我们在实验中采取了较直接而且严格定量的方法，即将所研究的二价盐配成稀的水溶液定量加入配合胶乳中(配方同上但不加防老剂D)，在玻璃试片板上成膜，然后硫化后置入热老化箱中，于100°C下进行老化试验。

考虑到温度对沉积过程的重要影响，本报告中各项实验均在胶乳温度恒定为30°C下

* 1964年3月5日收到。

進行。

各種凝固劑進行沉澱對比實驗時，其濃度均配成與 10% 氯化鈣等當量的濃度。

我們在實驗中着重研究了凝固劑的不同種類、不同濃度與不同沉澱方法對離子沉澱過程的影響，以及膠乳濕凝膠及膠膜在沉澱過程中其性能的变化規律。並且在這基礎上對離子沉澱的機理進行了初步的探討。

圖 1 表示不同凝固劑種類對膠乳沉澱動力學的影響。由圖可知，所有五種二價鹽類的沉澱基本規律均相同。就沉澱能力而言，它們的排列順序是：氯化鈣 > 硝酸鈣 > 醋酸鈣 > 氯化鋇 > 醋酸鋇。沉澱速度在沉澱起始階段變化甚大，當沉澱時間超過 5 分鐘後其變化急劇減緩，動力學曲線上出現明顯的轉折，各種凝固劑的沉澱速度差別均不大。

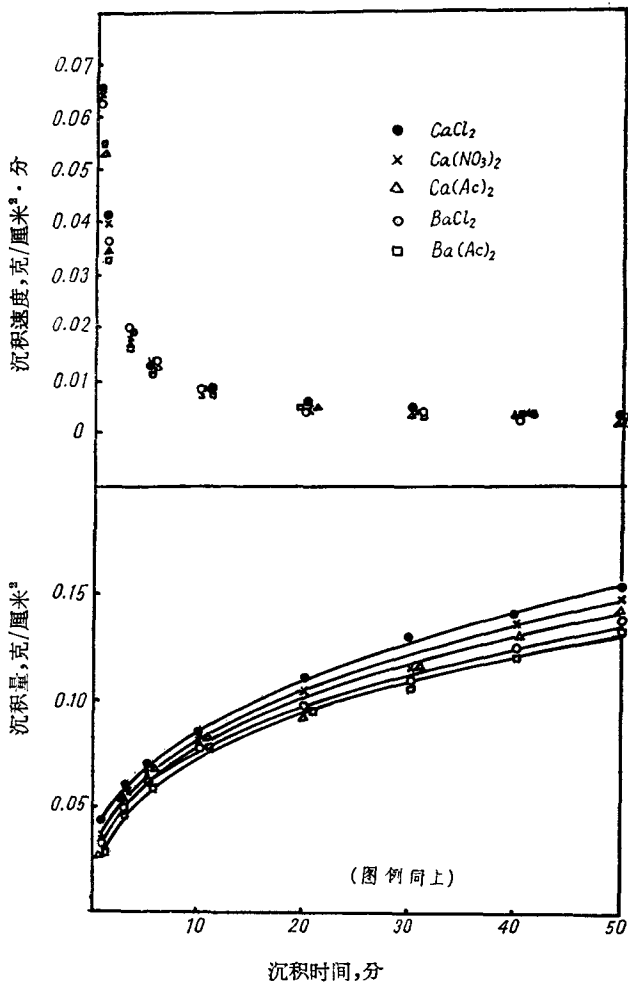


圖 1 凝固劑種類對沉澱動力學曲線及其沉澱速度的影響

凝固劑濃度的影響見圖 2。如圖所示，氯化鈣及氯化鋇的濃度愈高其沉澱速度亦愈大。

凝固劑種類及濃度對沉澱過程中凝膠濃度的影響見表 1。由表可見，沉澱凝膠的濃度

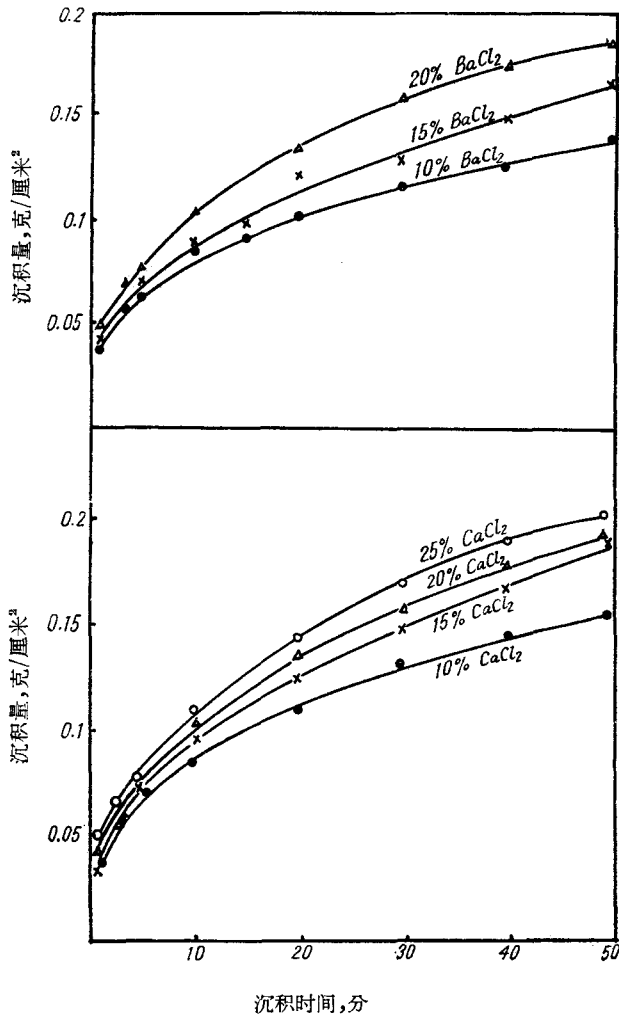


图 2 凝固剂浓度对胶乳沉积动力学曲线的影响

表 1 凝固剂种类与浓度对凝胶浓度的影响

凝固剂种类	凝固剂浓度	凝 胶 浓 度 %							
		沉 积 时 间							
		30''	1'	3'	5'	10'	20'	30'	40'
氯化钡	10%	54.9	54.8	55.8	52.4	52.6	51.5	52.0	—
”	15%	55.2	53.5	51	53.1	—	55	53.5	53.8
”	20%	57.5	53.4	—	50.8	53.3	53.5	52.9	53.8
氯化钙	10%	55.2	56	50.5	53.5	—	50.8	52.5	—
”	15%	57.2	57.3	55.8	50.6	50.6	52.7	51.8	52.0
”	20%	—	56.5	54.8	52	52.5	53.0	52.5	53
”	25%	57.5	56.8	—	51	51.8	50.0	52.5	52.5
硝酸钙	等当量	54	54.5	53.5	54	55	—	51.2	52.5
醋酸钙	”	53.7	51.4	50.0	53.1	54	51.3	51.2	52.5
醋酸钡	”	53.8	51.5	51	51.7	51.8	—	50.5	52.5

均高于胶乳浓度，在沉积起始阶段凝胶浓度均稍高。凝固剂浓度愈高或者沉积能力愈强，其凝胶浓度一般亦稍高。在沉积的后期凝胶浓度也稍有升高，估计这是由于凝胶在模型上开始小量脱水收缩的缘故。

图 3 为胶乳在离子沉积过程中其湿凝胶性能的变化，不同种类的凝固剂其凝胶性能之间差异不大，唯氯化钡的性能稍低。在沉积过程中凝胶性能的变化，总的说来在起始阶段较高，在沉积时间为 3—5 分钟时一般有一弱的极小值，在这以后凝胶性能变化较平坦。凝胶伸长率亦有类似的变化。凝固剂不同浓度对凝胶性能变化的基本规律无重要影响。对于氯化钡而言，随着其浓度的增加，沉积所得凝胶的性能亦提高。氯化钙的规律性稍差，看来以 15% 为佳，浓度再高时凝胶性能下降。

为了进一步研究凝胶的结构及性能，我们还测定了它的应力-应变曲线。图 4 表示氯化钙凝固剂沉积制得凝胶的应力-应变曲线。由图可知天然胶乳凝胶的应力-应变曲线系 S 形，这与文献报导^[8]相符合。不同沉积时间的凝胶曲线走形没有十分明显的区别，但是随着沉积时间的延长，应力-应变曲线的 S 形走形表现比

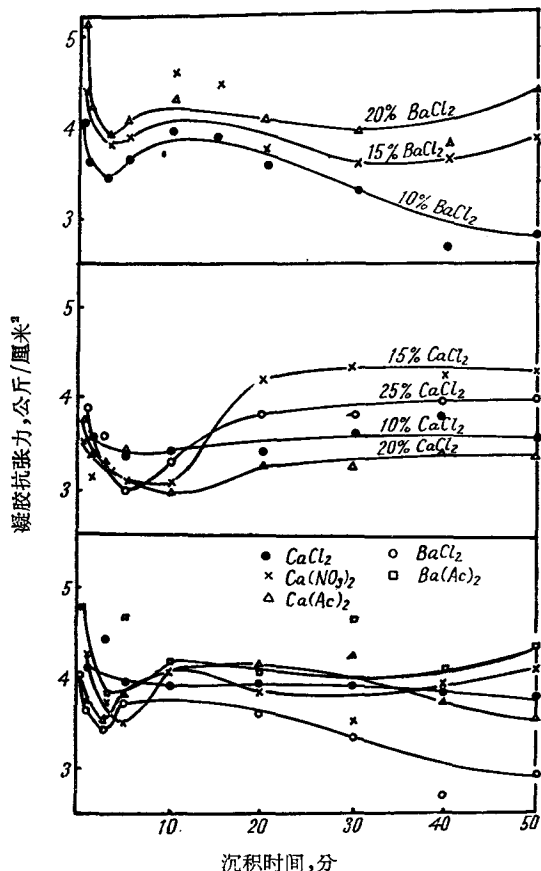


图 3 凝固剂的种类及浓度对凝胶性能的影响

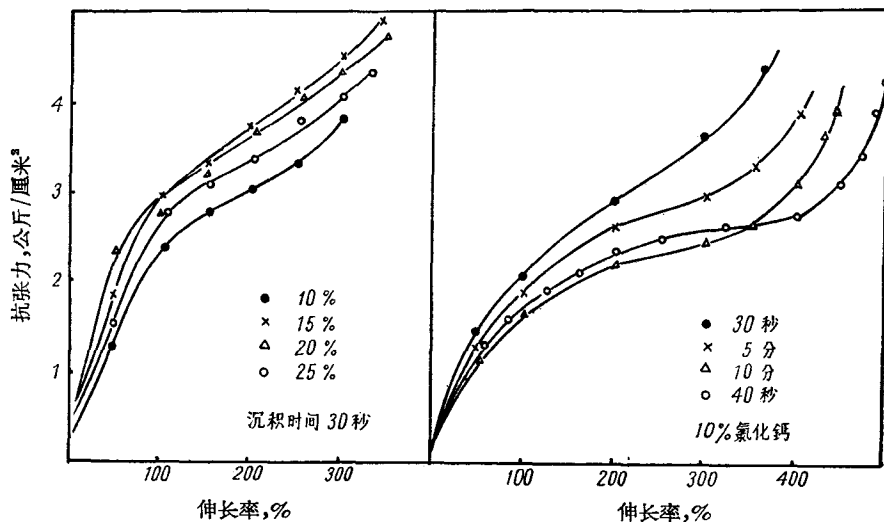


图 4 氯化钙浓度及沉积时间对凝胶应力-应变曲线的影响

較明显,凝固剂浓度的不同对曲线走形亦无重要影响。

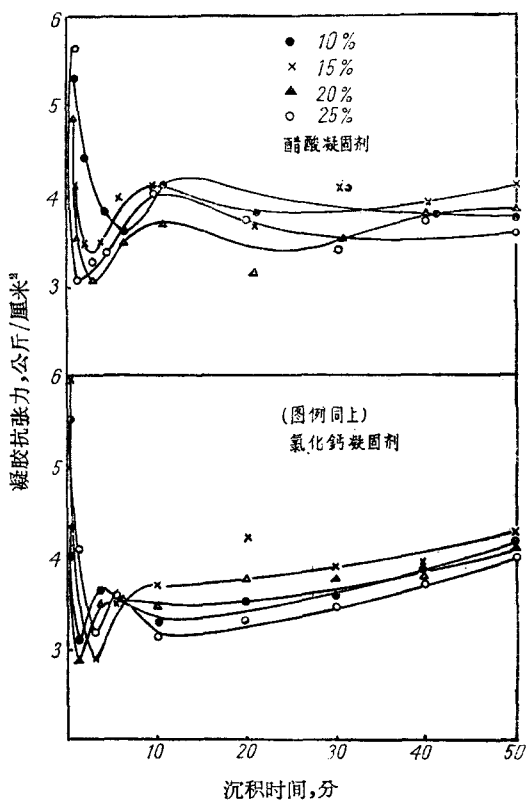


图5 氯化钙及醋酸浓度(滤纸法)对凝胶性能的影响

在上述实验中均用陶土水凝固剂,即利用医用陶土作为凝固剂的载体及附型剂。为了弄清载体的影响,我们进一步进行了滤纸沉积试验。这种方法的实质是将滤纸在二价盐类的纯水溶液中浸渍使其饱和吸液,然后置入胶乳中进行沉积试验。这样可以避免在凝固剂中加入载体,以便了解载体在凝固剂中的影响。此外为了探讨二价金属盐类的作用原理,我们在实验中还使用了乙酸进行对比实验。图5表示用滤纸沉积法测得的凝胶性能,由图可知滤纸沉积过程中凝胶性能变化的基本规律与陶土凝固剂完全相同,唯一重要的区别在于滤纸沉积的起始阶段凝胶性能甚高。凝固剂浓度的影响与前述的实验结果亦完全相似。对于氯化钙及乙酸而言均以15%浓度最佳。

图6表示滤纸沉积法制得凝胶的应力-应变曲线。从图中可以明显地看到:当沉积时间极短时所得的凝胶,其定伸

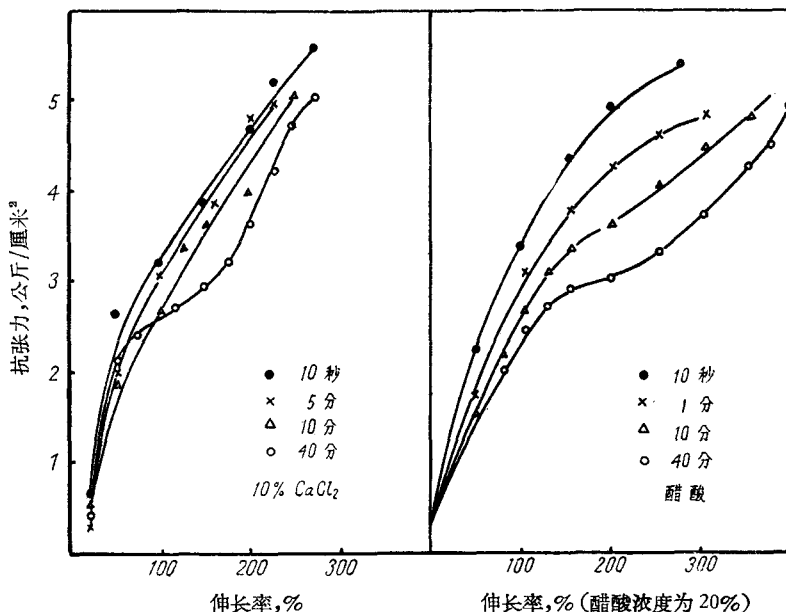


图6 氯化钙及醋酸(滤纸法)的不同沉积时间对凝胶应力-应变曲线的影响

強度均較高，而且其曲綫走形不呈 S 形，只是當沉澱時間逐漸增加後，曲綫走形始愈來愈明顯地呈 S 形。這說明沉澱時間對凝膠結構是有影響的，這一規律較陶土凝固劑明顯。

為了進一步研究凝固劑的種類與濃度對沉澱凝膠乾燥硫化後膠膜性能的影響，我們測定了硫化膠膜的性能，其結果見表 2, 3。

表 2 凝固劑種類對膠膜性能的影響*

凝固劑種類	膠膜抗張力, 公斤/厘米 ²	膠膜伸長率, %
氯化鈣	150.3	440
硝酸鈣	158	415
醋酸鈣	145	388
氯化鎂	162	422
醋酸鎂	198	449

* 凝固劑為陶土凝固劑，沉澱時間均為 10 分鐘。

表 3 凝固劑濃度對膠膜性能的影響

凝固劑種類	凝固劑濃度	膠膜抗張力, 公斤/厘米 ²	膠膜伸長率, %
氯化鈣	10%	163	480
”	15%	158.1	547
”	20%	162.7	554
”	25%	160	561

從表 2, 3 中可以看到：除醋酸鎂性能稍高外，其他凝固劑的不同種類與濃度對硫化膠膜的物理性能影響均不大。

文獻報導^[10]及工藝實踐均肯定各種凝固劑對膠膜老化性能有嚴重影響。在本工作中我們針對凝固劑對膠膜老化的影響作了系統對比試驗，其結果見表 4。

從表 4 可清楚地看到：所有膠膜的老化性能均差，老化 100°C × 72 小時後幾乎均失去強度。各種鹽類對膠膜老化影響表現不一。一般看來，鈣鹽大於鎂鹽，硝酸鹽對老化起始階段影響較大，但是對後一階段的影響較其他鹽類為小。醋酸鹽則反之，而氯化物則對老化前後階段均有較大影響。鹽類在膠膜中含量對老化起始階段的影響較大。上述結果與 Thorsrud^[10]的工作基本一致。

除開上述的各種影響因素外，膠乳的濃度、溫度、粘度等因素對離子沉澱過程均有重要的影響，這些因素在文獻中均已有詳細報導與研究，在本工作中沒有專門進行這方面的有關試驗。

討 論

凝固劑的種類與濃度對膠乳離子沉澱過程具有重要的影響。就沉澱能力而言，鈣鹽大於鎂鹽，這符合膠體化學中的 Hofmeister 感膠離子序。就陰離子影響而言，其排列順序是 $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ ，這一順序與陰離子感膠離子序相吻合。由此可知，膠乳離子沉澱過程與其他膠體體系的凝結過程一樣均服從共同的規律。

除醋酸鎂外，其他四種常用的凝固劑沉澱制得的凝膠及膠膜性能差別均不大（圖 3，

表 4 凝固剂对胶膜老化性能的影响

胶膜中凝固剂 种类及含量	老 化 系 数			
	100°C×24 小时	100°C×48 小时	100°C×72 小时	100°C×120 小时
空 白	0.66	0.162	0.0515	0.018
氯化钡 0.05%	0.49	0.28	0.0204	0.00405
氯化钡 0.1%	0.34	0.19	0.065	0.013
” 0.2%	0.52	0.214	0.0644	0.01
” 0.3%	0.25	0.14	0.0775	0.003
氯化钙 0.05%	0.518	0.188	0.0418	0.006
” 0.1%	0.50	0.32	0.0367	0.005
” 0.2%	0.52	0.194	0.0382	0.007
” 0.3%	0.468	—	0.0187	0.003
醋酸钡 0.05%	0.77	0.23	0.0226	0.006
” 0.1%	0.75	0.145	0.067	0.009
” 0.2%	0.513	0.314	0.134	0.013
” 0.3%	0.86	0.194	0.143	0.0068
醋酸钙 0.05%	0.72	0.0785	0.036	0.003
” 0.1%	0.70	0.156	0.0262	0.002
” 0.2%	0.585	0.121	—	0.011
” 0.3%	0.61	0.111	0.077	0.010
硝酸钙 0.05%	0.66	0.20	0.0554	0.063
” 0.1%	0.448	0.124	0.0984	0.009
” 0.2%	0.58	0.154	0.069	0.01
” 0.3%	0.45	0.0944	0.059	0.0094

注：老化系数系老化前后抗张积之比。

表 2)。从上述的实验结果可以清楚看到，每一种凝固剂均各有其优缺点，例如国内最常用的氯化钙，其沉积能力强，湿凝胶及干胶膜的性能亦不错，但是对老化性能却影响较大。因之在实践中选择凝固剂种类时必须对各种影响因素予以综合考虑。

凝固剂浓度对离子沉积过程有着重要的影响，随着浓度的增加，沉积速度与沉积起始阶段的凝胶浓度均相应增加（图 2，表 1）。氯化钡凝固剂浓度增高时，其凝胶性能亦随之改善，就氯化钙而言，浓度超过 15% 后凝胶性能开始降低（图 3）。滤纸沉积的实验数据也重现了这一影响规律（图 5）。浓度的影响可以这样解释：即当浓度增高时凝固剂的沉积能力提高，沉积速度增快，凝胶中胶乳粒子的稳定程度大，其结构比较紧密，因而其物理性能亦相应提高。当浓度超过一定范围时，凝胶速度过快，凝胶结构反而不均匀，因而其性能下降。氯化钡的沉积能力较低，当其浓度达到 20% 时，还不致对凝胶性能产生不良影响。而氯化钙沉积能力高，当其浓度超过 15% 后，胶乳沉积速度过快，对凝胶性能开始产生不利影响。

凝固剂的配制方法，及其中的附型剂种类，对离子沉积过程亦有重要的影响。从陶土凝固剂及滤纸沉积的对比试验中可以清楚看到：滤纸沉积法制得的凝胶性能较高（图 3，5），沉积效力亦较高。这表明附型剂对凝胶性能具有重要的影响，它们在凝固剂中不仅起着增稠及附型作用，而且是作为电解质离子的载体。载体的性质、用量、粒度及分布对于凝胶结构具有肯定的影响。由于陶土的粒度与结构均较滤纸为粗，因之其沉积凝胶的性

能理應稍差。

Сандомирский^[7] 曾對膠乳離子沉澱過程的機理作過推論，他認為離子沉澱過程是凝結與膠凝二種過程的結合。在我們的實驗中也的確發現膠乳沉澱動力學存在二個明顯的階段（圖 1），但是我們認為在沉澱時間 5 分鐘以前速度急劇變化的階段並非經典理論中的凝結過程。按照 Smoluchowski^[11] 的經典理論，膠體凝結過程要符合下列條件：（1）凝結時間符合公式 $t = \frac{3\eta}{4kT\gamma_0}$ （ η ——介質粘度， γ_0 ——粒子數， T ——溫度， k ——常數）。根據計算在我們實驗的膠乳體系中 $t \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ 秒。（2）在凝結階段沉澱速度與電解質濃度無關，從表 5 中可以看到這一條件亦未遵守。（3）凝結按照雙分子反應進行，從沉澱動力學來看很明顯不是雙分子反應特徵。根據以上分析我們認為離子沉澱的起始階段並非完全的凝結過程。

表 5 膠乳沉澱速度與凝固劑濃度的關係

凝固劑濃度	沉澱速度（克/厘米 ³ ·分鐘）			
	沉 積 時 間			
	30''	1'	3'	5'
10% 氯化鈣	0.0624	0.0415	0.0196	0.0120
15% 氯化鈣	0.0682	0.0444	0.0198	0.0137
20% 氯化鈣	0.0706	0.0474	0.0212	0.0147
25% 氯化鈣	0.0712	0.0498	0.0221	0.0151

根據我們的理解，離子沉澱過程的實際情況很可能是這樣：當凝固劑剛開始與膠乳接觸時，由於電解質濃度大大地超過臨界凝結濃度，因之肯定會產生膠乳的凝結，但是這一階段歷時極為短暫無法實際測試。在濾紙沉澱時，由於濾紙所吸附的電解質溶液量遠較陶土凝固劑附模量為大，因之它的凝結過程歷時較長，這一點從圖 6 中可能得到証實。當沉澱時間很短時其凝膠應力-應變曲線不呈 S 形，而且定伸強度甚高，這表明凝膠結構十分緊密，很明顯這種情況實質上是凝結過程的特徵。眾所周知酸類與膠乳開始接觸時，一般都產生凝結而不是膠凝。從圖 5, 6 中我們看到，乙酸與氯化鈣的沉澱規律完全相同。通過乙酸的沉澱行為進一步証實了二價金屬鹽類在沉澱剛開始時亦能引起膠乳的凝結。由於凝固層的形，電解質擴散受到阻礙，其沉澱能力減弱，沉澱過程很快由凝結轉化為凝結向膠凝過渡的階段，亦即在實驗中實際測試到的在沉澱時間為 5 分鐘以前所產生的過程（圖 1, 2）。在這一過程中沉澱速度變化十分急劇，由於這一階段膠凝程度較高，因之其凝膠濃度與性能均較高（表 1, 圖 3, 5）。這一階段對全部離子沉澱過程有決定性影響。當沉澱時間超過 5 分鐘後由於電解質離子的電荷作用大大削弱，它的作用只能使小量的膠乳粒子膠凝，這就進入離子沉澱的第三階段即緩慢膠凝階段（圖 1）。Сандомирский^[7] 認為這一階段的產生主要是由於二價鹽類的陽離子與膠乳中的非橡膠成分產生化學作用的緣故。從我們實驗過的五種二價金屬鹽類及乙酸的沉澱規律來看，這一推論未能得到充分証實，因為乙酸的 H⁺ 離子不可能與膠乳產生明顯的化學反應，但是在沉澱時同樣能產生緩慢膠凝過程。在我們另一工作中^[12]亦証實了二價鹽類如氯化鈣與膠乳基本上不產生顯著的化學反應。由此可知，離子沉澱過程主要還是由於二價金屬鹽類與膠乳粒子間產

生电荷作用的结果。

Самдомирский^[6] 根据扩散原理推导了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。我们根据本报告的数据对此作了验证,发现该式在通常使用的沉积时间内与实验数据基本上相吻合(见图 7)。根据计算, k 值均在 0.00956—0.01200 之间,沉积速度愈大 k 值亦愈大,表 6 列出计算得的 k 及 r 值。

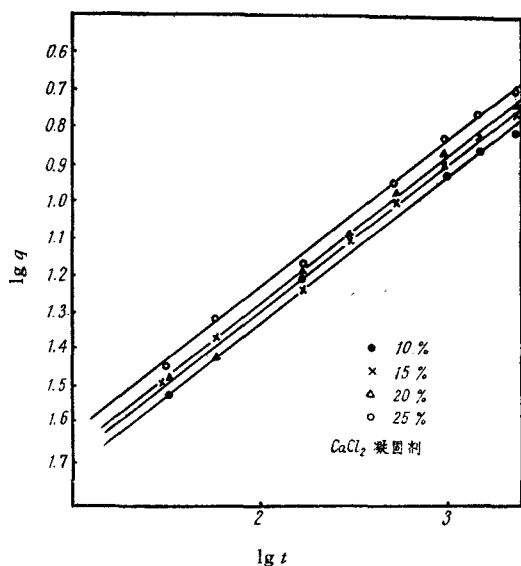


图 7 沉积时间与沉积量的对数关系

表 6 不同凝固剂的 k 及 r 值

凝固剂浓度与种类	k	r
10% 氯化钙	0.01070	0.33
15% 氯化钙	0.01096	0.34
20% 氯化钙	0.01122	0.34
25% 氯化钙	0.01175	0.33
硝酸钙	0.01047	0.34
醋酸钙	0.0097	0.33
10% 氯化钡	0.00956	0.34
15% 氯化钡	0.01070	0.35
20% 氯化钡	0.01202	0.35
醋酸钡	0.00913	0.33

由表 6 可见, r 值基本上系一常数,其值约为 1/3。因之对于 50% 天然胶乳而言 Самдомирский 式可写成:

$$q = kt^{1/3}$$

如果仔细研究一下图 7,即可看出:沉积的起始与最终阶段并不完全符合指数曲线的走形。因此我们试用下列经验公式来描绘沉积过程:

$$q = q_0 \frac{kt}{1 + kt}$$

式中: q ——橡胶沉积量(克/厘米²); q_0 ——橡胶最大沉积量, t ——沉积时间(分钟); k ——常数。结果发现实验数据与上式大体上吻合。得到 k 值约为 0.1, q_0 值均在 0.15—0.20 之间。此式的适用性,尚待进一步的探讨。

离子沉积法制得的干胶膜性能与凝胶性能基本上是相对应的,没有特异之处(表 2, 3)。凝固剂的剩余含量对胶膜老化性能具有十分严重的影响。不同凝固剂的影响也不相同,关于这一点目前还没有可能给予满意的解释,这些都有待进一步的研究。

摘 要

本文研究了凝固剂的种类和浓度等因素对天然胶乳离子沉积过程的影响。就沉积能

力而言氯化钙 > 硝酸钙 > 醋酸钙 > 氯化钡 > 醋酸钡。其中以醋酸钡的凝胶及胶膜性能较好,其他几种凝固剂之间差异不大。钙盐对胶膜老化的影响大于钡盐,其中尤以氯化物为甚。

随着凝固剂浓度的增加橡胶沉积量、凝胶起始浓度及凝胶物理性能均增加。但当使用氯化钙时,在 15% 左右凝胶抗张力达到最大。

在沉积过程中凝胶浓度起始稍高,随后逐渐下降至一定程度后又缓慢上升,凝胶性能也有类似的变化。

沉积方法与凝固剂的附型剂对沉积过程有明显影响。

由以上结果:我们认为天然胶乳的离子沉积过程可以分成三个阶段:(a)凝結、(b)过渡、(c)胶凝。由以上试验数据证明了 Сандомирский 所提出的离子沉积动力方程式基本上是正确的。但整个离子沉积过程用 $q = q_0 \frac{k_t}{1 + k_t}$ 来表示,可能要更好一些。

参 考 文 献

- [1] H. Moriss, R. Hinderer, Rubber Age 63, 745 (1948).
- [2] Д. М. Сандомирский, В. В. Черная, Труды НИИРП. а Вып. 1, 20, 1954.
- [3] Д. М. Сандомирский, "Производство и применение синтетических латексов" 1953, стр. 19.
- [4] Д. М. Сандомирский, М. К. Вдовченко, Колл. ж. 20, 80, 1958.
- [5] Д. М. Сандомирский, М. К. Вдовченко, Колл. ж. 20, 214 (1958).
- [6] Д. М. Сандомирский, Б. Корсунский, Каучук и резина № 5, 15, (1961).
- [7] Д. М. Сандомирский, Колл. ж. 24, 320 (1962).
- [8] A. I. Medalia, Anal. Chem. 26, 697 (1954).
- [9] 胡又牧, 化学通报 No. 11, 20 (1963).
- [10] A. Thorsrud, Rev. gén. caoutchouc 31, 977 (1954).
- [11] M. V. Smoluchowski, Z. physik. Chem. 92, 129 (1918).
- [12] 胡又牧, 天然胶乳的电解质稳定性 (未发表) (1963).

A STUDY OF THE EFFECT OF SOME FACTORS ON THE IONIC DEPOSITION OF NATURAL RUBBER LATEX

HU YOU-MO AND HUANG YONG-YAN

(Research and Designing Institute of Rubber Industry, Peking)

ABSTRACT

A study has been made of the influences of some factors (types and concentration of coagulants, etc.) upon the ionic deposition of natural rubber latex with coagulants.

It was found that the rate of deposition varied with the types of coagulants, in the order of calcium chloride > calcium nitrate > calcium acetate > barium chloride > barium acetate.

The mechanical properties of wet-gel and dry-film with barium acetate were quite good. The ageing characteristics of dry-film deposited with calcium salts were poorer than that with barium salts, especially for the chlorides.

The amount of ionic deposition, the initial concentration of wet-gel, and the mechanical properties of wet-gel increased with the concentration of coagulant. But when calcium chloride was used, the mechanical properties of wet-gel attained a maximum at a concentration of 15%.

During the ionic deposition, the concentration of wet-gel was found to decrease at first and then a slight increase after the minimum value was reached. The properties of wet-gel underwent similar changes.

Both the deposition method and the carrier of coagulant had pronounced effects upon ionic deposition.

According to the above results, the ionic deposition of natural rubber latex can be considered to be proceeding in three stages: (a) coagulation; (b) the transition stage; (c) gelation.

From the experimental data, we are able to prove that the Sandomirskii's kinetic equation of ionic deposition is a reasonable one; but it is probably better to express the whole course of ionic deposition by an empirical equation of the type:

$$q = q_0 \frac{k_t}{1 + k_t}$$