

橡胶胶乳的硫化

I. 胶乳硫化基本规律的初步探讨*

胡又牧 周尧芳 于松林

(化学工业部橡胶工业研究设计院)

自从 Schidrowitz^[1] 发现橡胶胶乳硫化方法以来,硫化胶乳的生产与应用获得了极大的发展,但是对胶乳硫化基本规律的系统研究进行得不多。大多数的工作多系从选择配方及工艺出发,目的限于寻求适宜的硫化体系与硫化条件。对于胶乳硫化规律的探讨只有 Davey^[2], Hauser^[3], van Dalfsen^[4], Sutton^[5], Humphreys^[6], Геллер^[7], Устинова^[8] 等进行过部分工作,在国内吴万全^[9] 等曾对胶乳硫化条件进行过试验,但这些工作都不够系统与全面,而且相互矛盾之点甚多。

鉴于硫化胶乳在胶乳制品工业中的重要性以及橡胶在胶乳状态下硫化的特殊性,我们对天然胶乳的硫化基本规律进行了比较系统的研究,重点探讨了各种因素对胶乳硫化的影响,测定了胶乳硫化动力学,阐明在硫化过程中结合硫、交联度及胶膜性能的变化规律与相互关系,以便进一步指导硫化胶乳的生产工艺,并为开展胶乳硫化的理论研究打下基础。

实验方法

实验用天然胶乳系国产幼树三次离心纯化胶乳,其成分如下:总固体物量 59.26%,干胶含量 58.22%,蛋白质 0.82%,丙酮抽出物 1.02%,灰分 0.07%,氮含量 0.46%。

胶乳硫化的基本配方(按干胶重量份数):橡胶 100;硫磺 1;促进剂 S. D. C. (二乙基二硫代氨基甲酸钠) 1;氧化锌 0.5。硫磺与氧化锌均以 50% 水分散体形式加入。促进剂 S. D. C. 先配成 10% 的水溶液,用移液管加入。胶乳配合后的浓度为 50%。硫化在水浴中进行,硫化温度除个别注明外均为 70°C。为了避免胶乳在升温过程中的复杂影响,在硫化时先将胶乳预热至硫化温度,然后加入硫化助剂,硫化时间从助剂加入后开始计算。

胶乳硫化完毕后立刻用冰液冷却,并用离心机将胶乳中残余的助剂除去,硫化胶乳经过滤后在玻璃试片模型中室温下成膜。胶膜干燥后立即进行性能测定,物理机械性能的测定按标准检验方法进行。游离硫的测定采用一般的亚硫酸钠法,为了提高测试的准确度,在计算游离硫及结合硫量时减去了硫化锌等副产物的影响,后者用平行试验加以测定。橡胶交联度的测定系将胶膜恒重后置于苯中溶胀 48 小时(25°C),然后用称重法计算其平衡溶胀比,再按 Flory 公式换算成交联密度(每毫升橡胶中的交联数)。红外光谱图用 UR-10 型光谱仪记录,试样厚度约 10 微米。

* 1964 年 12 月 20 日收到。

实验结果

在工作中我们着重研究了胶乳种类、胶乳浓度、硫化温度、硫磺用量以及促进剂用量等五个主要因素对胶乳硫化过程的影响。实验结果分述如下。

胶乳纯化程度的影响

为了研究胶乳中非橡胶成分含量对硫化的影响，我们选用了幼树一次离心胶乳及三次离心纯化胶乳进行比较。根据分析结果，一次离心胶乳中非橡胶成分的含量约为纯化胶乳的三倍。图 1 表示硫化胶乳的胶膜性能。可见一次离心胶乳的胶膜抗张力明显地低于三次离心纯化胶乳的胶膜，而且前者达到正硫化所需的时间也比后者缩短了很多。胶乳在硫化过程中其结合硫及交联度的变化示于图 2。一次离心胶乳在硫化初期其结合硫量与交联度均较低，但硫化开始一段时间后，它的结合硫量与交联度逐渐超过纯化胶乳。

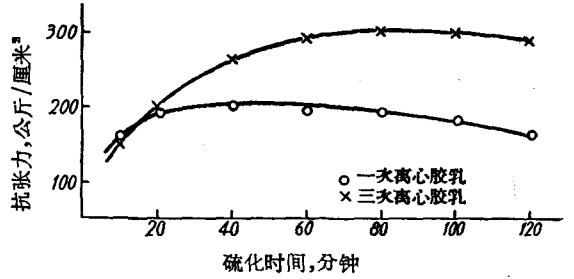


图 1 胶乳纯化程度对胶膜性能的影响

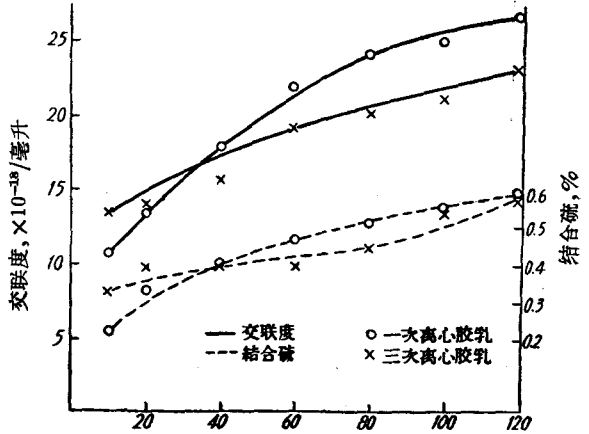


图 2 胶乳纯化程度对橡胶交联度及结合硫量的影响

胶乳浓度的影响

浓度分别为 30%、40% 及 50% 的胶乳的硫化实验结果见图 3、4。随着浓度的增加，硫化胶乳的胶膜性能以及结合硫与交联度均稍有下降的趋势。这表明浓度对硫化是有一定影响的，且硫化胶乳胶膜性能的变化与结合硫量及交联度的变化，具有良好的相关性。

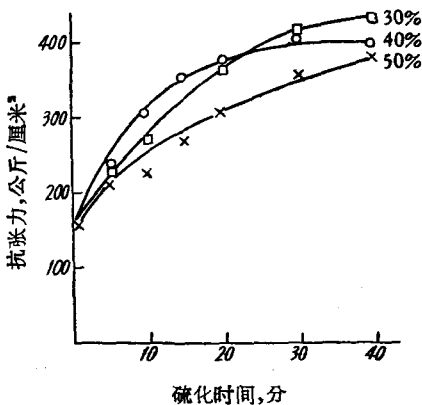


图 3 胶乳浓度对胶膜性能的影响

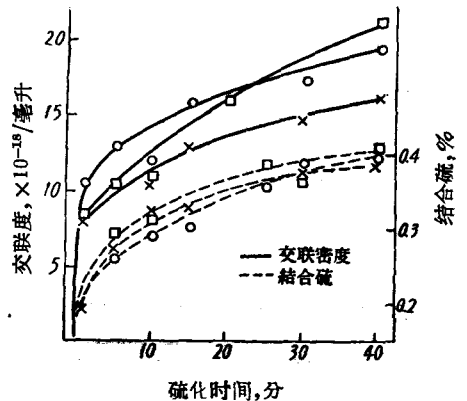


图 4 胶乳浓度对橡胶交联度及结合硫的影响

硫化温度的影响

温度对硫化过程具有十分重要的影响,在 50、60、70、80、90℃ 下胶乳硫化实验的结果见图 5—7。

从图 5 可知,随着硫化温度的增加胶乳达到正硫化所需的时间急剧缩短,当温度超过 70℃ 后胶膜性能开始略有降低。由图 6、7 可以看出,温度升高结合硫及交联速度均相应增加,在 60—80℃ 范围内温度对胶乳硫化速度的影响最大。

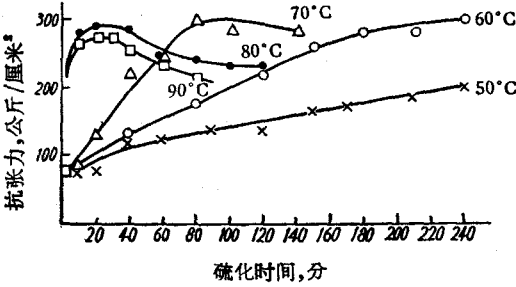


图 5 胶乳硫化温度对胶膜性能的影响

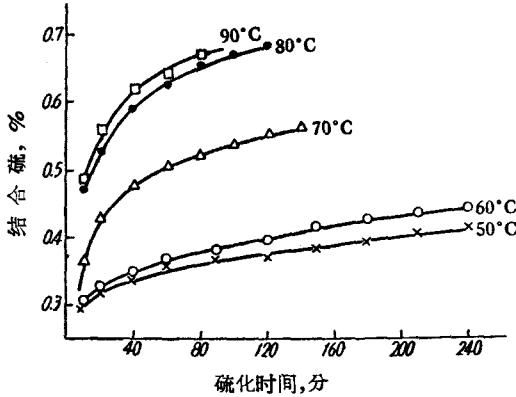


图 6 胶乳硫化温度对结合硫量的影响

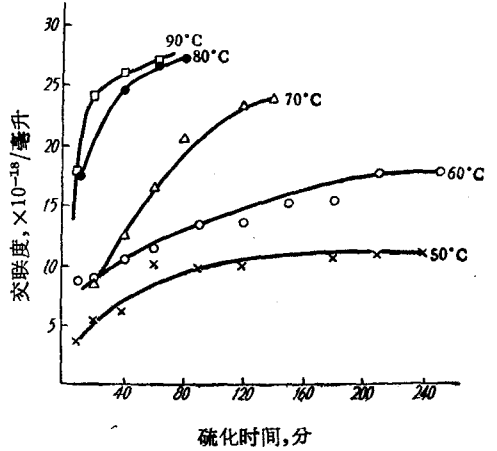


图 7 胶乳硫化温度对橡胶交联度的影响

硫磺用量的影响

硫磺用量选用 1、3、5、7、10 份时胶乳硫化的结果示于图 8—10。由图 8 可知,随着硫磺用量的增加,胶膜性能起初也相应增加,但当用量超过 5 份后其性能开始下降。结合硫及交联度亦均有类似的变化。从图 9 中看到:结合硫量并不随硫磺用量增加而不断增加,当其

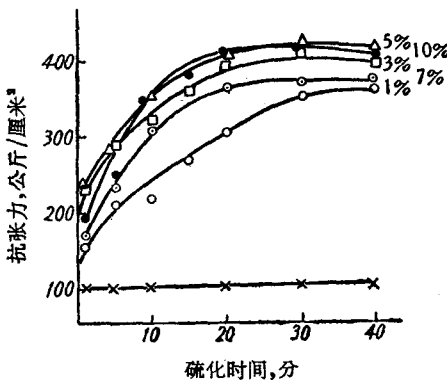


图 8 硫磺用量对胶膜性能的影响

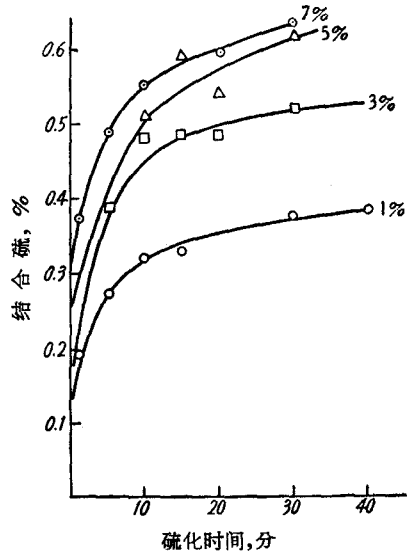


图 9 硫磺用量对结合硫量的影响

用量超过 5 份后，结合硫量在硫化过程中即基本上不再增加。在硫化开始阶段结合硫量增长甚快，超过 10 分钟后即逐渐趋于平缓。硫化后所得到的结合硫量远远低于所加入的硫磺量。图 10 中交联度的变化规律与图 9 相似。

促进剂 S. D. C. 用量的影响

促进剂 S. D. C. 是一种常用的水溶性超促进剂，我们选用它的目的在于简化硫化体系。促进剂对胶乳的硫化有着极为重要的影响，胶乳硫化配方选择的关键问题就是促进剂的选择。在本工作中在很大的变量范围内研究了促进剂用量对胶乳硫化的影响，所得结果见图 11—13。随着 S. D. C. 用量的增加胶膜物理性能以及结合硫与交联度均相应增加。当 S. D. C. 用量低于 0.125% 时它的促进硫化效果极小，当用量达到 0.25% 时它的促进效果明显地显示出来，由图看到在用量为 0.125—0.25% 之间 S. D. C. 的促进效果有一个突变的转折。

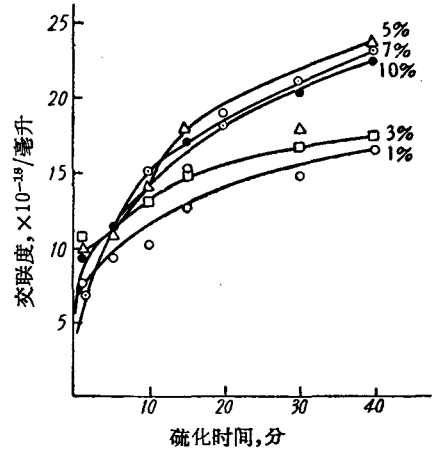


图 10 硫磺用量对橡胶交联度的影响

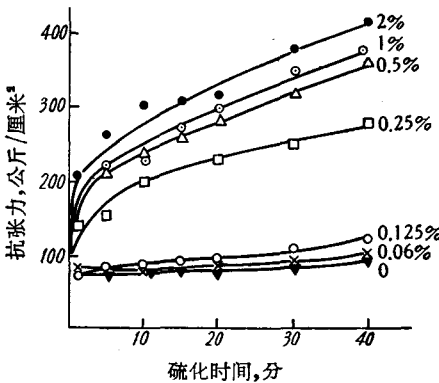


图 11 S. D. C. 用量对胶膜性能的影响

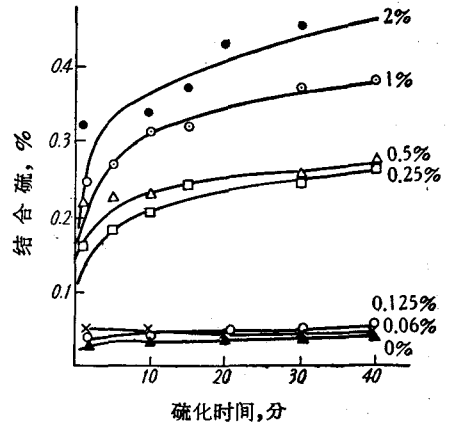


图 12 S. D. C. 用量对结合硫量的影响

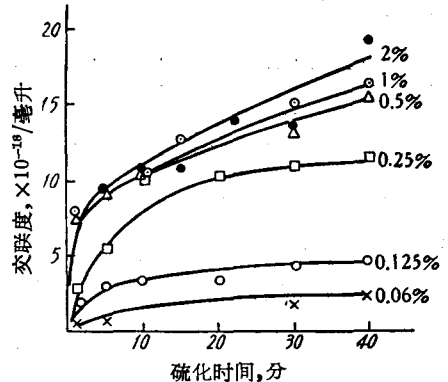


图 13 S. D. C. 用量对橡胶交联度的影响

从以上的实验结果，可知硫化过程中胶膜物理性能、结合硫量以及交联度的变化规律完全相似，显然三者之间存在着密切的相关性，研究硫化规律的重要任务之一就在于阐明它们之间的关系。为此我们进一步探讨了胶膜物理性能、结合硫量及交联度在胶乳硫化过程中的相互关系。鉴于这方面数据很多，每一个影响因素均有一套数据，而且它们之间的规律性极为近似，因之在本报告中仅引用一套硫化温度不同的数据作为代表，加以必要的说明。

硫化胶乳胶膜物理性能与交联度之间的关系如图 14。当交联度增加时胶膜强度也

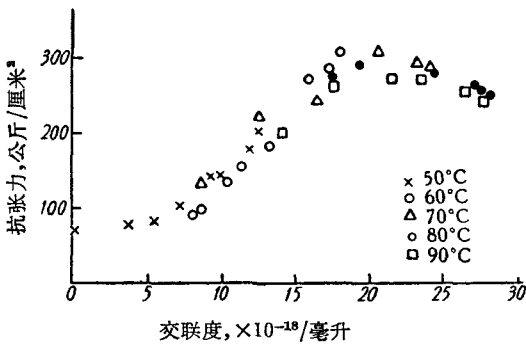


图 14 硫化胶乳胶膜性能与橡胶交联度的关系

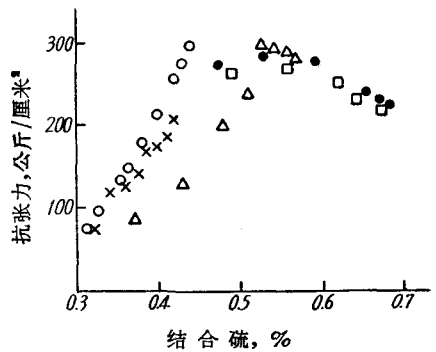


图 15 硫化胶乳胶膜性能与结合硫量的关系

相应增加,在一定交联度范围内胶膜性能达到极大值,然后又逐渐降低。结合硫量与胶膜物理性能之间的关系也完全类似(图 15),所不同之处在于随着硫化温度的升高达到胶膜最佳物理性能的结合硫量也稍有增加。而硫化温度对胶膜物理性能与交联度之间的关系没有明显影响。图 16 表示结合硫量与橡胶交联度的关系,图中结合硫量及交联度均换算成每克橡胶中的克原子及克分子数。当硫化程度很低时(即结合硫量小于 10×10^{-5} 克原子/克橡胶),橡胶交联程度很低,无法准确测试。当硫化到一定程度后结合硫量与交联度之间大体上呈线性关系。硫磺硫化时在橡胶分子间可能产生单硫或多硫键合,如果是单硫键,那么一克原子结合硫应该产生一克分子交联键。图 16 的结果可以说明在胶乳硫化时形成的是多硫键,估计其每一硫键中所含硫原子平均数约为 8。

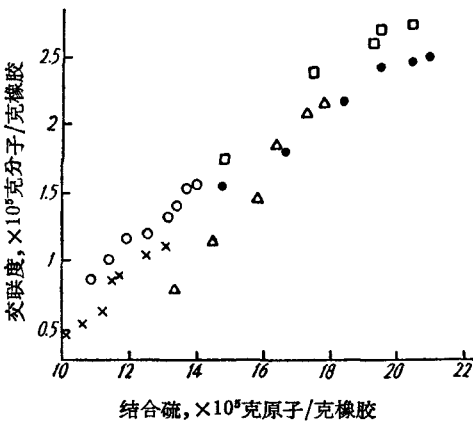


图 16 结合硫量与橡胶交联度的关系

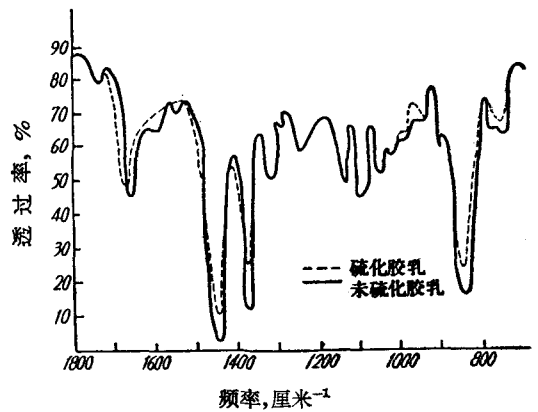


图 17 空白及硫化胶乳的红外吸收谱图

胶乳在硫化过程中橡胶红外光谱的变化不大,如图 17。主要的变化是双键 (840 厘米^{-1})、 $-\text{CH}_2-$ 、 CH_3- 基团 (1450 厘米^{-1} 、 1380 厘米^{-1})、蛋白质物质 (1535 厘米^{-1}) 的谱带强度减弱,这结果与生胶硫化是一致的。胶乳硫化后没有明显的新吸收谱带出现。

讨 论

根据以上的实验数据,首先讨论一下不同因素对胶乳硫化过程的影响问题。van Dalfsen^[4]曾详细研究了胶乳种类对硫化的影响,他指出:胶乳中非橡胶成份含量愈大其结

合硫量亦愈大,硫化速度也愈快,胶乳中非橡胶成份含量愈高其硫化胶膜性能愈低。Геллер^[7] 在他的工作中却得到相反的规律,他指出胶乳经渗析纯化处理后其硫化速度有所提高。我们的实验数据(图 1、2)表明:一次离心胶乳的胶膜性能低于纯化胶乳,这表明非橡胶成份对胶膜性能具有不良影响,这一规律是完全可以理解的,因为胶乳中的非橡胶成份将阻碍橡胶分子在成膜时的相互扩散。关于非橡胶成份对硫化速度的影响,本工作所得数据说明,在硫化初期一次离心胶乳的硫化速度低于纯化胶乳,也就是说胶乳中非橡胶成份在硫化初期不仅没有促进硫化效果,而且相对而言还有一些迟延效果,它的促进效果在硫化中期与后期才明显地显示出来。根据天然橡胶硫化的研究,蛋白质类非橡胶成份对硫化的促进效果主要是由于这类物质在硫化受热后其分解产物的作用。在胶乳硫化时,由于硫化温度较低,非橡胶成份的分解速度很慢,对硫化还不产生明显的促进效果,而且由于他们吸附于胶乳粒子表面,阻碍了硫化助剂与橡胶分子的直接接触,因之一次离心胶乳的硫化速度反而低于三次离心纯化胶乳。当硫化进行到一定程度后由于非橡胶成份分解程度的不断增加,它的硫化促进效果开始明显地显示出来,因之一次离心胶乳的硫化速度逐渐大于纯化胶乳。从图 1, 2 综合来看,非橡胶成份含量大的胶乳,总的说来,其硫化速度较快。当然,三次离心及一次离心胶乳的差别不仅表现在非橡胶成份上,而且也表现在粒子大小及其分布上,后者对硫化也有一定的影响。

关于胶乳浓度对硫化的影响问题文献中报道不多。吴万全等^[9]曾经指出,浓度对胶乳硫化的影响不大,但是从他们的数据可以看出:浓度降低时硫化胶膜性能稍有增加。我们的实验结果(图 3、4)表明,随着胶乳浓度的降低,其胶膜性能与硫化速度均相应增加,这与吴万全的数据是一致的。我们估计浓度的影响很可能在于胶乳中非橡胶成份吸附状况的变化,但是从图 3、4 中我们看到,浓度的变化与硫化速度之间并不完全是单调关系。这表明浓度的影响并非是单纯由于非橡胶成份吸附所致。其他可能的影响因素尚待进一步探明。当然,硫化程度及胶膜性能随胶乳稀释度的增加而有所提高的规律当胶乳浓度很小时将不适用,本工作所用的最低浓度是 30%,低于 30% 的浓度由于缺乏工业应用价值没有进行研究。

关于硫化温度的影响问题有不少文献报道,周尧芳^[10]、吴万全^[9]等均指出:硫化温度稍低时胶膜性能较好。Устинова^[8]指出:对于不同的硫化体系均存在一个最适宜的硫化温度,这一温度通常为 70—80°C, Геллер^[7] 则进一步研究了硫化温度对硫磺结合动力学的影响。从图 5 可以看到,在我们所使用的硫化体系条件下,最适宜的硫化温度为 60—70°C。我们估计在温度低于 60°C 以下时我们所用硫化体系的活性太低,当温度超过 80°C,由于胶乳硫化速度甚快,胶乳粒子表面层很快就达到了较高的硫化程度,由于胶乳中硫化反应主要是在粒子表面层中进行,因之当表面层达到较高硫化程度后温度的影响将逐步减小,这可能就是当温度超过 80°C 后温度对硫化速度的影响减弱的主要原因。

硫磺用量的影响问题 Davey^[2]、Humphreys^[6] 以及 Геллер^[7] 等均曾作过一些工作,但都不系统、不全面。本工作实验结果表明:当硫磺用量增加时其胶膜性能起初相应增加,但当用量超过 5 份后胶膜性能开始下降(图 8)。结合硫量与交联度的变化也相似。我们认为硫磺用量对硫化的影响与温度可能有相似之处,当它的用量增加时,胶乳的硫化速度与硫化程度均有所提高,当硫磺用量过高后粒子表面层很快就达到了较高的硫化程度,

它将妨碍硫磺与橡胶之间产生进一步反应,而且由于硫磺用量高时粒子表面的硫化程度甚高,而这对胶乳成膜是不利的,使胶膜性能下降。从图 8、10 的数据我们还看到,当硫磺用量超过 5% 后,对硫化的影响缺乏相关的规律性,其原因尚不清楚。从图 9 中还可以看到,硫磺用量增加到一定程度后结合硫量即不再增加,而且在硫化过程中结合硫量远远低于硫磺的加入量,也远远低于 70°C 时硫磺在橡胶中的溶解度,这表明所加入的硫磺大部分均游离于水相中而没有进入橡胶粒子内部,由此可见硫磺在硫化过程中向橡胶粒子内部扩散与溶解的程度是有限的。我们的结果与 Humphreys^[6] 的工作是一致的。后者曾经指出:即使在胶乳中加入 50 份硫磺进行硫化,得到的最大结合硫量也只能达 1.8%。此外我们还曾进行过一套低硫磺用量(0—1 份)的试验,结果发现极微量的硫磺均能引起硫化效应。

关于促进剂用量的影响有不少文献报道,这些工作大都是着眼于配方选择,所有作者都指出促进剂有一最适宜的用量,这一用量通常为 1—2 份。但是促进剂对胶乳硫化过程的影响的系统研究却进行很少。Геллер^[7] 指出促进剂 S. D. C. 的变量对硫磺结合的动力学没有影响。对于这一结论我们是很怀疑的,为此我们也进行了 S. D. C. 的变量试验,从图 11—13 中可以看到,在 S. D. C. 用量为 0.125—0.25% 之间它的硫化促进效果出现一个明显的转折。用量低于 0.125% 时 S. D. C. 的促进硫化效果甚微,当其用量超过 0.25% 后,其促进效果开始明显地显示出来。从图看到:即使 S. D. C. 用量超过 0.25% 后,随着 S. D. C. 用量的增加硫化速度仍然不断在增加,这与 Геллер 的数据是不一致的。我们认为在通常用量下促进剂对硫化速度肯定是有作用的,否则就不是促进剂了。Геллер 在实验中, S. D. C. 选用 0.5—1.5%, 这正是促进剂通常的用量范围,因之他们得到的关于 S. D. C. 变量对硫化速度没有影响的结论是不妥当的。当然,当 S. D. C. 用量增大到一定程度后,它对硫化速度的影响将不再显示出来,根据我们的数据来看,这一用量将大于 2 份。至于 S. D. C. 用量在 0.125—0.25% 之间其促进效果有一明显的转折问题,我们估计与 S. D. C. 活性有关,很可能它的用量须要达到一定时其活性始显示出来。这表明在硫化体系中硫磺与 S. D. C. 的作用是不同的。

研究胶乳硫化规律的任务不仅在于肯定与解释各种因素对硫化过程的影响,而且更重要的还要阐明在硫化过程中聚合物与结合硫量及交联度间的相互关系。我们在工作中首次较系统地探讨了这一问题。从图 14 可以看到,胶膜性能与交联度之间存在着严格的相关性,这一规律性与生胶硫化完全相同。而且不同配方、不同硫化温度、不同浓度以及其他不同因素对这一规律均没有影响,这说明硫化胶乳胶膜性能与其粒子内部的交联程度存在密切的关系。从图 15 中我们看到结合硫量与胶膜性能间也存在类似的关系。Humphreys^[6] 认为结合硫与胶膜性能无关,因之他得出胶膜性能与胶乳粒子内部交联程度无关的结论。他的结果与本工作显然是矛盾的。为了证实其结论, Humphreys 采用了不同硫磺用量进行实验,因之他的数据是不同硫化过程的组合,而不是同一硫化过程的规律。很显然, Humphreys 忽略了一个很重要的因素,即硫磺用量不同时其在胶乳硫化时的交联效率亦不同。从图 18 可以看到,硫磺用量愈高其交联效率愈低。因之完全有可能在结合硫不同时橡胶的交联度相似,亦即胶膜性能相似的情况,这可能就是 Humphreys 所获得的数据。此外,由于硫磺用量不同胶乳硫化速度以及粒子内部交联键的分布亦不同。

正是因为上述原因,我们认为 Humphreys 的数据及其结论均欠妥。为了慎重起见我们还研究了不同硫磺用量时对胶膜性能与结合硫量依赖关系的影响,所得结果见图 19,由图可见:当结合硫量不大时不同硫磺用量的硫化胶乳胶膜性质明显地不同,只有当结合硫量达到相当程度时,其胶膜性能才趋于接近,这可能是由于硫化程度高时聚合物交联度之间的差异缩小的缘故。

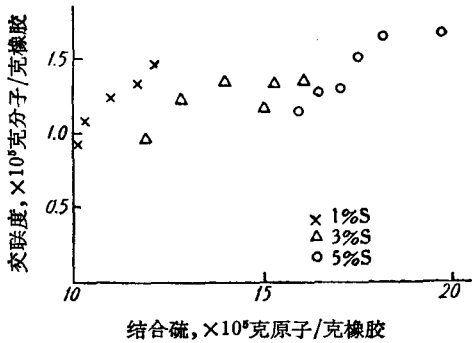


图 18 硫磺用量对结合硫量与交联度相互关系的影响

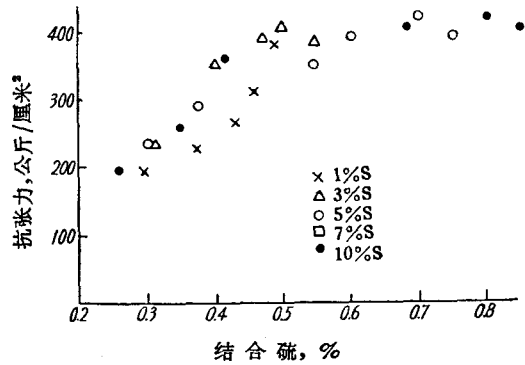


图 19 硫磺用量对胶膜性能与结合硫量相互关系的影响

从图 16 的有关交联度与结合硫的关系中我们发现一个很重要的事实,即在胶乳硫化过程中,硫磺的交联效率并不是恒定的。胶乳硫化时形成的是多硫键,平均由 8 个硫原子组成,但是这样大的多硫键与硫化胶乳胶膜性能很高的事实是有矛盾的。我们估计胶乳硫化时形成多硫键是肯定的,但硫原子数不一定如此大,很可能有相当数量的结合硫并不对形成交联键作出贡献。如图所示,在硫化初期这一情况尤为突出。这样估计是有事实根据的,在实验中我们发现,当硫化助剂一加入胶乳后(在硫化温度下)结合硫量就能达到相当数量,虽然这时硫化过程几乎尚未开始。有一部分的硫磺消耗于硫化锌等副产物的生成,在我们的实验中,用对比试验将这部分硫磺从结合硫量中除去。Moore^[11,12] 曾经指出,在天然生胶中硫磺能形成各种环状化合物,或者硫原子联接于橡胶分子链的末端而不对交联作贡献,这一情况估计在胶乳中也完全有可能。此外还不能排斥硫磺与胶乳中及粒子表面上的非橡胶成分产生一定反应的可能性。正是由于上述原因,致使硫磺在胶乳硫化时的交联效率较低。还必须指出,在生胶硫化时硫磺通过混炼而均匀分散于橡胶中,而胶乳硫化时硫磺是以分散体形式加入其水相中,胶乳硫化的特点对硫磺交联效率不能不产生影响。当然,关于硫化胶乳的硫键性质以及硫磺交联效率问题是一个极为复杂的问题,本文所作的讨论只是初步的看法,可能很不成熟,它有待进一步深入探讨。还必须指出,正是因为硫磺在胶乳硫化过程中其交联效率不是恒定的,因之只用硫磺结合状况来衡量硫化速度是不妥的,必须将结合硫量的测定与交联度测定结合起来,并且阐明聚合物性能、结合硫量与橡胶交联度间的关系才能正确了解与掌握胶乳硫化的基本规律。

根据本工作的数据我们还进一步计算了硫磺在硫化过程中的动力学。我们发现这一动力学基本上可以用下式加以表述:

$$S_f = -K \lg t + A$$

式中 S_f 为游离硫磺, t 为硫化时间, K 、 A 为常数。亦即硫磺的结合量与硫化时间的对数

值呈线性关系,如图 20。不仅不同温度的数据、其他如不同硫磺、不同促进剂用量以及不

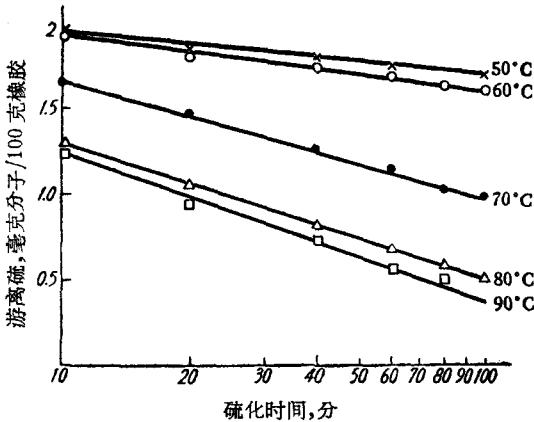


图 20 游离硫与硫化时间的对数关系

同浓度等的胶乳硫化进程基本上亦均符合上述关系式,不另——列举。这一关系式既不同于生胶硫化的动力学^[3],也不同于助剂在橡胶中扩散的规律^[4],这表明胶乳的硫化具有很多特异之处,关于这一问题在以后的报告中我们还将详细讨论。

关于胶乳在硫化过程中其聚合物的结构变化规律的工作,文献中缺乏报道。从红外光谱(图 17)中没有观察到橡胶分子在硫化过程中的异构化过程,而这一过程在生胶硫化时是出

现的,这是胶乳与生胶在硫化时结构变化的不同之处。此外也没有发现含氧基团的形成。这表明橡胶在胶乳状态下硫化时其氧化裂解过程很微弱。这些因素都可能是硫化胶乳胶膜性能较好的重要原因。

本工作使用的是 S.D.C. 硫化体系,其硫化基本规律对其他体系也是适用的。但是其他的硫化体系肯定也有其自己的特点。关于这一点,我们正用探讨中。

摘 要

本文系统地研究了胶乳种类、胶乳浓度、硫化温度、硫磺用量以及促进剂用量等五个主要因素对天然胶乳硫化过程的影响,并且阐明了在硫化过程中胶乳胶膜物理性能、结合硫量以及橡胶交联度之间的相互关系。

实验结果说明,胶乳中非橡胶成分在硫化初期不仅不促进硫化而且还阻碍硫化进程,在硫化的中期与后期它的促进效果才明显地显示出来。非橡胶成分含量愈高其硫化胶乳胶膜物理性能愈低。在一定范围内随着胶乳浓度的降低硫化速度稍有增加。随着硫化温度的升高胶乳硫化速度将相应加速,但在我们使用的硫化体系条件下温度过低与过高时其对硫化速度的影响减弱,最适宜的硫化温度是 60—70°C。硫磺用量增加到一定程度后它对胶乳硫化速度即不再产生影响,在胶乳硫化过程中所能达到的结合硫量远远低于硫磺在橡胶中的溶解度。在通常用量下促进剂 S. D. C. 用量愈大其硫化促进效果亦愈大,在用量为 0.125—0.25% 之间其促进效果有一明显的转折。

硫化胶乳胶膜性能与橡胶交联度及结合硫量之间有一定的依赖关系。各种不同的影响胶乳硫化的因素都不改变这一依赖关系。在胶乳硫化过程中硫磺的交联效率是不恒定的,胶乳在硫化时主要是形成多硫键。在胶乳硫化时结合硫磺中的相当一部分并不对交联键的形成作出贡献。

胶乳硫化动力学基本上可以用下式表述:

$$S_f = -K \lg t + A$$

式中 S_f 为游离硫, t 为硫化时间, K 、 A 为常数。这一关系式既不同于生胶硫化的动力学,

又不同于助剂扩散的规律, 这表明胶乳的硫化过程具有很多特异之处。

胶乳在硫化过程中其不饱和度、 CH_2 、 CH_3 基团及蛋白质等均降低。橡胶在胶乳状态下硫化时其氧化裂解程度甚微。

志謝 本工作中红外光谱图系由北京化工研究院张石玉等同志协助完成, 特此致謝。

参 考 文 献

- [1] P. Schidrowitz, B. P. 1111 (1914); B. P. 193451 (1921); B. P. 208235 (1922).
- [2] W. C. Davey, J. Soc. Chem. Ind. **42**, 473 (1923); India Rubber World **69**, 306 (1924).
- [3] E. A. Hauser, D. S. Le Beau, J. Y. L. Kao, J. Phys. Chem. **46**, 1099 (1942); E. A. Hauser "Latex" (1930).
- [4] J. W. van Dalfsen, Rubber Chem. Tech. **16**, 318 (1943).
- [5] S. D. Sutton, Trans. Inst. Rubber Ind. **27**, 193 (1951).
- [6] N. C. H. Humphreys, W. C. Wake, Trans. Inst. Rubber Ind. **25**, 334 (1950).
- [7] Т. И. Геллер, Д. М. Сандомирский, Э. М. Устинова, Н. М. Фодиман, Б. А. Догадкин, Колл. ж., **25**, 291 (1963).
- [8] Э. М. Устинова, Н. М. Фодиман, Р. М. Панич, С. С. Воюцкий, Каучук и резина, № 2, 4 (1963).
- [9] 吳万全、周尧芳, 橡胶应用研究 No. 3, 125 (1960).
- [10] 李增贵、周尧芳, 高分子通讯 **5**, 101 (1963).
- [11] C. G. Moore, L. Mullins, P. McL. Swift, J. Appl. Polymer Sci. **5**, 293 (1961).
- [12] C. G. Moore, B. R. Trego, J. Appl. Polymer Sci. **5**, 299 (1961).
- [13] W. Scheele, Rubber Chem. Tech. **34**, 1306 (1961).
- [14] I. Auerbach, S. D. Gehman, Rubber Chem. Tech. **27**, 773 (1954).

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВОГО ЛАТЕКСА

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ ЛАТЕКСА

ХУ Ю-Му, ЧЖУ Яйнь-Фань и ЮЙ Сунь-Линь

(Исследовательско-проектный институт резиновой промышленности)

Резюме

Изучено влияние различных факторов на процесс вулканизации натурального латекса. Было показано, что в начальный период присутствие некаучуковых веществ в латексе затрудняет вулканизацию. Ускоряющий эффект некаучуковых веществ проявляется только при последующем этапе вулканизации. С увеличением содержания некаучуковых веществ физические свойства пленок вулканизированного латекса ухудшаются. Уменьшение концентрации латекса в определенном интервале приводит к ускорению вулканизации. С повышением температуры процесс вулканизации резко ускоряется, при данной вулканизирующей системе наибольшее влияние температуры на вулканизацию проявляется в интервале 60—80°C. Дозировка серы оказывает влияние на скорость вулканизации только до определенного предела. Количество связанной серы, образованной в процессе вулканизации, намного меньше растворимости серы в натуральном каучуке. Ускоряющий эффект ускорителя S.D.C. проявляется при его содержании в рецепте свыше 0.25%.

Было установлено, что между физическими свойствами пленок вулканизированного латекса, количеством связанной серы и степенью сшивания каучука существует строго определенная связь, наличие которой не зависит от различных факторов влияния. В процессе вулканизации эффективность сшивания серы не постоянна, часть связанной серы не расходуется на образование сульфидных связей. При вулканизации каучука в виде латекса образуются главным образом полисульфидные связи.

Кинетика вулканизации латекса в основном может быть выражена следующим уравнением:

$$S_f = -K \lg t + A$$

Где S_f —количество свободной серы; t —время вулканизации; K и A —константы.

С увеличением степени вулканизации ненасыщенность, количества CH_2 и CH_3 групп и белковых веществ в каучуке уменьшаются, а при этом окислительная деструкция каучука и образование новых структур почти не наблюдаются.