

关于橡胶分散体的薄膜形成問題*

胡 又 敏

高聚物分散体目前在工业上已经愈来愈广泛的被应用着。它們中間相当大的一部分都具有一个共同的特点,那就是能够生成性能良好的薄膜。如众所周知,能够生成薄膜的物质基本上可以分为 3 类^[1]: (1) 低分子薄膜形成物,如松香脂等, (2) 低分子缩合物,如某些分子量不高的树脂等, (3) 高聚物,如橡胶胶乳、聚氯乙烯和各种分散体等。

关于高聚物分散体薄膜形成的历程目前研究不多,这方面的研究工作仅仅开始。因之,进行有关这方面的研究有着重要的理论与实际意义。高聚物分散体种类甚多,我們认为选择橡胶胶乳来进行研究是最典型的。因为,一方面胶乳是典型的胶体分散体系,而橡胶又是典型的高聚物。另一方面橡胶胶乳有着极广泛的工业用途,由于它能生成性能优良的胶膜,它正被大量地用于制备多种薄膜制品、探空气球、表面涂料等。因之本文中只涉及橡胶胶乳薄膜形成問題。

N. C. H. Humphreys 与 W. C. Wake^[2] 曾經用导电度法研究过这一問題。他們发现,胶乳在干燥到一定程度时它的导电度急剧下降。因之这两位作者认为在形成胶膜时胶乳体系中发生了相的轉化。橡胶粒子由分散相轉化为連續相,而水則反之。由此他們提出,相的轉化是胶膜形成的基本条件。W. A. Henson 与 D. A. Taber^[3] 等在研究胶乳涂料时指出,胶乳薄膜的形成可分为二个阶段,在第一阶段中,由于水的蒸发,橡胶粒子开始整齐排列与接触。在第二阶段中粒子相互結合而产生胶膜。E. B. Bradford^[4] 使用电子显微鏡研究了胶膜的结构,他証实了橡胶粒子在薄膜中的紧密排列。С. С. Воюцкий 与 Б. В. Штарх^[5] 对这一問題作了非常系統而又全面的研究。他們提出了胶膜形成的分子扩散历程。他們认为胶膜形成分三个阶段。在第一阶段中,由于水分不断的蒸发,橡胶粒子开始接近与整齐排列。在第二阶段中粒子发生直接接触,粒子表面开始变形,在第三阶段中橡胶粒子表面上的保护物质与乳化剂部分溶解于橡胶中,部分从粒子表面上消失而聚結在一起。因此橡胶分子开始相互扩散与渗透而粘在一起,这样才产生胶膜。这两位作者认为,随着乳化剂与橡胶粒子表面物质的不同种类与数量以及高聚物分子鏈的柔性程度及扩散能力的不同能产生不同结构的薄膜。Д. М. Сандомирский 与 К. Гагина^[6] 发现从橡胶溶液与橡胶胶乳中制得的薄膜性能不相同。后者机械物理性能較好。作者們认为在由胶乳制得的薄膜中存在非橡胶物的网状结构,而后者具有一定的补强作用。此外,О. Bächle^[7] 用溶胀法 W. W. Bowler^[8] 用蒸气渗透法分別对胶膜进行过研究。但是在胶膜形成历程上均未得出肯定結論。

为了进一步了解胶乳薄膜形成的历程,我們使用了四种研究方法: (1) 导电度測定法, (2) 快速膨潤法, (3) 薄膜机械物理試驗法与 (4) 快速显微照相。在工作中选择了五种具有代表性的天然与合成胶乳。它們的基本性能列表如下:

本文收到日期: 1959 年 10 月 19 日。

* 本文实验部分系在 Сандомирский 副教授指导下进行的。其中一部分已在 “Каучук и резина” 6, 1959. 发表。

胶 乳 种 类	总固体物, %	聚合物含量, %	pH	表面张力, 达因/厘米
离心法天然浓缩胶乳	61.2	60	10.42	46.8
蒸发法天然浓缩胶乳	72.4	68.4	10.51	37.2
半硫化蒸发法胶乳	61	58	10.25	46
氯丁胶乳 JL-4	51	48.2	10.12	38.6
丁苯胶乳 CKC-30	43.1	40	11.05	37

导电度的测定是在特制的附有电极的容器中进行
的。我們测定了一定的胶乳在干燥过程中电阻的变
化。所得的结果见图 1。

如图所示,当胶乳含水量在5%时电阻开始剧烈变
化。我們认为这是薄膜开始形成的緣故。由于胶乳属
于离子型的弱导电物质,它的导电性能是由胶乳中各
种非橡胶成分的离子活动性决定的。当水相逐步消失
时,离子活动性与数量减小,因之导电度也减小。当含
水量降至5%时,由于薄膜开始形成,离子失去活动性,
因之电阻开始急剧上升。这样,电阻曲线上的轉折点
乃是薄膜开始形成点。它不一定是由于相轉化的緣
故。为了証实这一論点,我們测定了胶乳在胶凝后干
燥时电阻的变化。实验結果表明,在含水量不大时也
发现同样的电阻变化,可是,我們清楚知道,在凝胶中
决不可能再有相轉化的情况出現。

我們研究了各种不同因素(如浓度、胶乳种类、乳化剂种类、渗析处理、配合剂的加入等)对
电阻变化的影响。結果証明,这些因素均不影响薄膜形成点的位置。換句話說,它們对薄膜形
成开始阶段影响不大。

为了进一步研究薄膜的結構,我們將刚生成的薄膜用蒸餾水潤湿后再测定薄膜的电阻。
实验結果繪示于图 2 中。如图所示,薄膜潤湿后电阻下降激烈,这說明在刚形成的薄膜中还存

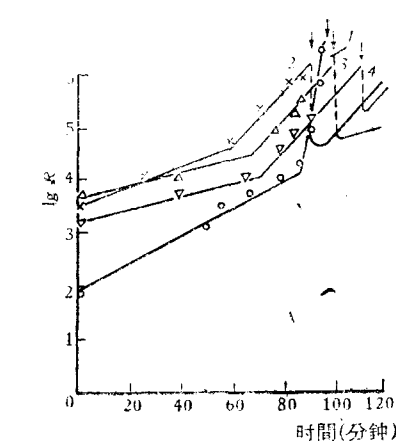


图 2 湿润对刚形成的薄膜电阻的影响
(箭头示湿润点)

1—CKC-30; 2—离心胶乳;
3—半硫化胶乳; 4—JL-4.

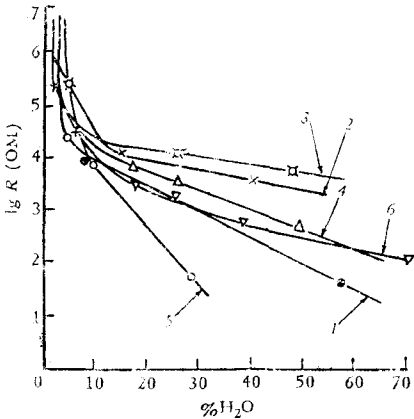


图 1 胶乳电阻与其含水量的关系

1—CKC-30; 2—离心胶乳;
3—半硫化胶乳; 4—JL-4;
5—73%蒸发胶乳; 6—31%蒸发胶乳。

在亲水的胶乳保护物质的网状結構。由此可知,在薄
膜形成时实际上不存在相的轉化。可是,如果让薄膜
在形成后停放一段时间再进行潤湿与测定电阻时,我
們发现情况与前大不相同。从图 3 我們看到,放置一
段时间后薄膜在潤湿时电阻减少甚小,只是在含有乳
化剂的胶乳薄膜中下降較大。在实验中我們发现,当
薄膜形成后它的含水量改变甚慢甚小,因之它不应影
响电阻的变化。因之,可以設想,上述現象的原因在
于,薄膜形成后胶乳保护物体的网状結構逐渐被破坏,
而且乳化剂的加入将使这一过程減緩。

为了証实上述的論点我們进行了不同停放时间薄
膜的溶胀实验。膨潤是采用 Bächle 的快速法,即薄膜
在水中溶胀的时间均为 2 分钟。图 4 中的曲线表明,
随着薄膜停放时间的增长它的膨脹度减小。实验結果
完全与上一实验相符合。当薄膜中存在亲水物质的网

状结构时,薄膜容易吸水,因之膨胀度较大. 当这个网状结构由于橡胶分子的不断的相互扩散与橡胶連續相逐步形成而逐渐消失时,膨胀度也随着下降. 同时,我们还测定了不同停放时间的薄膜在水中的抽出物量. 这一实验结果与溶胀结果也完全一致.

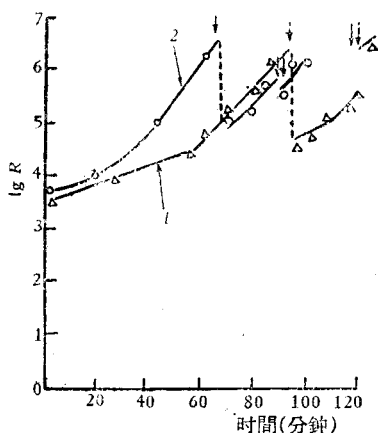


图 3 湿润对停放后薄膜电阻的影响

(↓表薄膜刚形成时的湿润; ↓↓表停放后薄膜的湿润)

1——离心胶乳; 2——含有2%油酸鈉的离心胶乳.

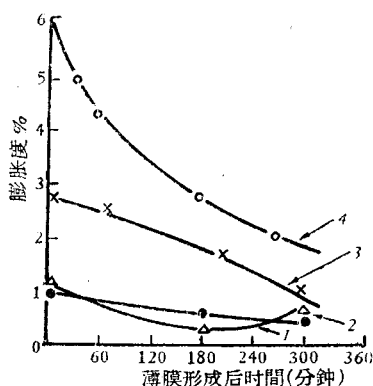


图 4 薄膜的存放对它在水中膨胀度的影响

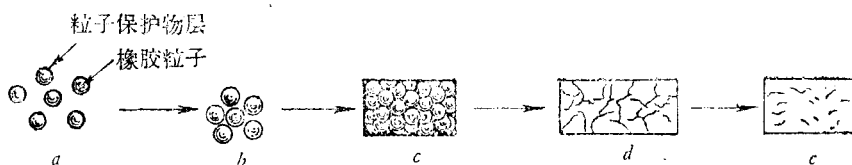
1——CKC-30; 2——JL-4;
3——半硫化胶乳; 4——离心胶乳.

应该注意到合成胶乳薄膜(丁苯胶乳 CKC-30 与氯丁胶乳 JL-4 的薄膜)在停放过程中变化不大(见图 4), 这是因为合成胶乳中橡胶粒子没有完全被乳化剂所遮盖, 而且这些聚合物分子链的柔性程度较小的缘故.

除开导电与溶胀等实验外我们还测定了不同停放时间的胶乳薄膜的机械物理性能. 测定结果表明, 薄膜在形成后一星期中它的强度逐渐提高. 一星期后仅仅是由于氧化缘故强度才开始下降. 这样, 我们看到, 薄膜的强度不仅与它的配方及结构有关, 而且与它的放置时间有关. 在薄膜形成后它的结构仍然不断地在改变. 在进行物理机械性能检验时, 这一重要因素往往是被忽略了.

显微镜观察与快速照相也是与上述实验结果一致的. 在显微镜中我们看到, 当胶乳由于干燥而浓度逐渐增大时橡胶粒子的布朗运动减弱, 并且逐渐开始接触. 当薄膜刚生成时橡胶粒子在薄膜中仍保持它原有单个的状态. 只是当薄膜停放数天后单个粒子在薄膜中的界面才逐渐开始消失.

综合以上的实验结果, 我们可以设想以下的橡胶胶乳薄膜形成历程:



当胶乳因干燥而浓度增大时橡胶粒子密度增大(见图 a, b), 然后逐渐开始接触并紧密排列形成薄膜. 粒子在薄膜刚形成时基本上保持原有形状. 粒子外面的表面保护物层形成一种网状结构. 由于橡胶分子的热运动与相互扩散以及保护物质逐步的溶解与从表面上的离走, 这一网状结构逐渐被破坏, 最后终于形成具有橡胶連續相的薄膜. 这样, 我们看到, 胶乳薄膜形成过程是很长而且很缓慢的. 薄膜在形成后还经历着巨大的结构变化. 只是到最后阶段才

发生真正的相转化。一般的乳化剂与保护物质，只要它们的含量不很大时，对薄膜形成的开始阶段影响不大。它们主要的影响在于减缓薄膜形成后结构变化的速度。

对于合成胶乳来说，上述历程基本上也是适用的。只是由于它的粒子表面没有饱和的保护物(乳化剂)层。因之它的结构变化可能小一些。不同胶乳薄膜结构与其变化速度主要取决于聚合物的性质、高分子链的柔软度、分子运动状况与扩散能力以及保护物质的种类及含量。这样，一切能增加聚合物分子活动性的因素，如提高温度、加入增塑剂等，均能加速薄膜形成过程与改善薄膜的性能。

参 考 文 献

- [1] А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ Госхимиздат 1955 年.
- [2] N. C. H. Humphreys, W. C. Wake, IRI Trans, 25, 334 (1950).
- [3] W. A. Henson, D. A. Taber, E. B. Bradford, Ind. Eng. Chem., 45, 735 (1953).
- [4] E. B. Bradford, Journ. of Applied Physics, 23, 609 (1952).
- [5] С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий Высокополимеров гизлегпром 1954.
- [6] Д. М. Сандомирский, К. Гагина, Колл. Ж. 15, 448 (1953).
- [7] O. Bächle, Proceedings of the Second Rubber Technology Conference 331, 1948.
- [8] W. W. Bowler, Ind. Eng. Chem., 44, 787 (1952).