

硫化 NR 胶乳胶膜的结构与性能研究

谭海生

(华南热带农业大学工学院, 儋州 571737)

摘要 对不同硫化体系和硫化方式硫化的 NR 胶乳胶膜的结构与性能进行研究。结果表明: 采用不同硫化体系的硫化胶乳所形成的硫交联键主要为多硫键。硫化胶乳胶膜的结构对性能的影响因硫化方式不同而有差异, 胶乳的硫化速度、交联效率、交联密度随着胶乳纯度的提高而降低, 且硫化胶乳胶膜的拉伸强度随之增大, 但耐老化性能随之降低。

关键词 硫化 NR 胶乳, 硫化体系, 结构, 薄膜

硫化胶的性能取决于结构。对用硫磺等硫化体系硫化橡胶的结构与性能研究结果, 在有关的教科书和专著中已有总结^[1,2]。其中对干胶硫化胶的结构与性能研究较多, 而胶乳的硫化与干胶的硫化有很大的不同, 胶乳制品加工有其独特的加工方法^[3]。本试验采用硫磺硫化研究硫化方式、硫化体系对硫化 NR 胶乳胶膜的结构与性能影响。

1 实验

1.1 主要原材料

一次离心、三次离心的高氨浓缩 NR 胶乳, 南亚热带作物研究所生产; 硫磺、氧化锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌(促进剂 ZDC)、扩散剂 NF 为橡胶工业常用品; 甲苯、丙硫醇、乙硫醇、吡啶、正庚烷、硝酸、盐酸、碘、碘化钾为市售化学试剂。

1.2 胶乳配方及试样制备

胶乳的干基配方如表 1 所示。

胶乳硫化胶膜的制备: 按配方制成配合胶乳, 采用涂膜法制备胶膜, 待胶膜在室温下干燥透明后, 置于电热烘箱内硫化。

硫化胶乳胶膜的制备: 按配方和硫化条件要求制备硫化胶乳, 然后采用涂膜法制备硫化胶乳胶膜。

1.3 试验方法

(1) 结合硫的质量分数测定。测定方法参见《橡胶工业手册》。

表 1 试验配方 份

组 分	普通硫化体系	半有效硫化体系	有效硫化体系
NR	100	100	100
硫磺	2.0	1.0	0.4
促进剂 ZDC	1.0	2.0	2.0
氧化锌	0.2	0.2	0.2

(2) 交联密度测定。用溶胀法求出硫化胶最大溶胀指数, 再根据 Flory-Rehner 公式计算交联密度, 用 $(2Mc)^{-1}$ (Mc 为硫化胶中硫桥间分子链段的相对分子质量) 作为网络密度的量度, 表示每克硫化胶中的化学交联键的物质的量。

(3) 单硫、双硫和多硫交联键密度测定。按文献[1]的方法进行。

(4) 交联效率测定。通过测定结合硫的物质的量和交联密度, 用 Moore-Trego 有效参数 (E) 来表示交联效率, E 越大, 交联效率越低。

$$E = \frac{\text{每克硫化胶中结合硫的物质的量}}{\text{每克硫化胶中化学交联键的物质的量}}$$

(5) 其它试验按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 硫化方式对胶膜性能影响

考察用普通硫化体系将胶乳硫化后制成胶膜和胶乳制成胶膜后再硫化 2 种硫化方式对 NR 胶乳硫化胶性能的影响, 结果见表 2。

由表 2 可以看出:

(1) 随着硫化时间延长, 硫化胶乳胶膜及胶乳硫化胶膜的交联密度、双硫键密度、多硫键密度、300% 定伸应力和交联效率均增大, 而扯断伸长率降低。

表 2 硫化方式对胶乳硫化胶膜性能影响

项 目	硫化胶乳胶膜					胶乳硫化胶膜				
	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
硫化时间(60 °C)/min	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
结合硫的质量分数×10 ³	9.0	9.7	9.9	9.9	10.0	10.1	11.3	11.7	12.5	13.2
<i>E</i>	15.6	13.4	11.0	9.7	9.0	14.2	11.9	11.3	11.5	11.2
交联密度[(2 <i>M_c</i>) ⁻¹]×10 ⁵	1.81	2.27	2.81	3.18	3.47	2.23	2.98	3.24	3.39	3.68
多硫键密度[(2 <i>M_c</i>) ⁻¹]×10 ⁵	1.70	2.11	2.53	2.83	3.05	1.83	2.35	2.49	2.58	2.65
双硫键密度[(2 <i>M_c</i>) ⁻¹]×10 ⁵	0.11	0.16	0.28	0.35	0.42	0.40	0.63	0.75	0.81	1.03
多硫键的质量分数	0.94	0.93	0.90	0.89	0.88	0.82	0.79	0.77	0.76	0.72
双硫键的质量分数	0.06	0.07	0.10	0.11	0.12	0.18	0.21	0.23	0.24	0.28
拉伸强度/MPa	27.30	28.41	27.10	26.13	22.63	22.03	25.98	29.49	29.66	31.31
300%定伸应力/MPa	0.98	1.03	1.06	1.12	1.33	0.90	0.99	1.04	1.05	1.10
扯断伸长率/%	1 120	1 112	1 054	1 002	942	1 200	1 170	1 165	1 138	1 120

(2) 硫化胶乳胶膜的交联密度稍低于胶乳硫化胶膜,但其拉伸强度随着交联密度增大而表现为先增大后减小的趋势;而胶乳硫化胶膜的拉伸强度是随着交联密度增大而增大。对于硫化胶乳胶膜,由于胶乳硫化后,胶粒内部产生交联结构,在硫化胶乳成膜过程中,一方面此交联结构可通过分子运动与相互扩散而部分地转移到粒子之间,加强胶粒的粘性,提高胶膜的拉伸强度;另一方面,交联结构的形成又限制了橡胶分子的运动,尤其是交联密度较大时,这种限制更为明显,削弱了粒子间的结合,使硫化胶网络中交联键分布不均匀,从而导致拉伸强度下降。

为了进一步证实这一观点,将交联密度较高的硫化胶乳胶膜{交联密度[(2*M_c*)⁻¹]为 5.24×10^{-5} }在烘箱中进行热老化(100 °C×24 h)试验,测得结果:胶膜的拉伸强度由热老化前的 15.32 MPa 增大到 22.63 MPa,扯断伸长率由 702% 增大到 850%,表明胶膜的热老化有助于交联结构由粒子内部部分重新分布于粒子之间。对于胶乳硫化胶膜,由于胶乳成膜后再硫化,硫化胶网络中交联键分布较均匀。

(3) 硫化胶乳胶膜的交联密度略小于胶乳硫化胶膜,但其 300%定伸应力却大于胶乳硫化胶膜,扯断伸长率小于胶乳硫化胶膜。其原因可能是 NR 分子所含羧基官能团是一种环六内酯, NR 分子通过非肽基作用的内酯连到非胶组分蛋白质分子上,蛋白质具有补强填充剂的作用,硫化胶中的蛋白质具有附加交联剂的作用,因硫化方式的不同,作用效果不同。胶乳中形成蛋白质补强结构对性能的影响,仍需进一步研究。

2.2 硫化体系对硫化胶乳胶膜结构与性能的影响

用三次离心的胶乳进行试验,研究硫化体系对硫化胶乳胶膜的结构与性能影响。试验结果见表 3。

表 3 硫化体系对硫化胶乳胶膜结构与性能的影响

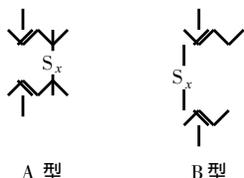
项 目	普通硫	半有效硫	有效硫
	化体系	化体系	化体系
结合硫的质量分数×10 ³	11.5	6.1	2.5
<i>E</i>	8.2	5.9	3.3
交联密度[(2 <i>M_c</i>) ⁻¹]×10 ⁵	4.38	3.24	2.35
多硫键的质量分数	0.80	0.86	0.86
双硫键的质量分数	0.20	0.14	0.14
拉伸强度/MPa	28.39	26.36	28.32
300%定伸应力/MPa	1.51	1.32	1.05
扯断伸长率/%	862	878	1 004
100 °C×24 h 老化后			
交联密度[(2 <i>M_c</i>) ⁻¹]×10 ⁵	2.64	2.98	2.21
多硫键的质量分数	0.64	0.11	0.11
双硫键的质量分数	0.36	0.89	0.89
拉伸强度保持率/%	49	71	74
扯断伸长率保持率/%	94	97	100

注:硫化条件为 70 °C×3 h。

由表 3 可以看出:

(1) 不同硫化体系的胶乳硫化时,所形成的硫交联键主要为多硫键。这主要由于硫黄硫化开始形成的交联键为多硫交联键,胶乳硫化温度较低,多硫键热裂解成单硫和双硫交联键的过程较慢。硫化胶乳胶膜经热老化后,普通硫化体系的交联密度、多硫键质量分数有较大幅度降低,但仍形成以多硫键为主的网络。有效和半有效硫化体系的交联密度略有降低,并形成以双硫键为主的网络。其原因为硫黄硫化

NR时,最初形成的多硫交联键主要为如下所示的A型和B型:



B型多硫交联键短化成多硫键或双硫键过程较快,只有少量的B型交联键热裂解导致交联键断裂。A型多硫交联键短化成多硫键或双硫键过程较慢,因而热裂解使较多的交联键断裂,导致交联密度降低。普通硫化体系由于硫磺与促进剂的比例较高,交联键端的链型以A型多硫交联键占优势^[1]。于是热老化时有较多的多硫交联键要受破坏,只有少量的多硫交联键裂解成双硫交联键。而有效和半有效体系由于A型多硫交联键占优势,因此多硫交联键迅速消失,短化成双硫键。因此交联结构中双硫键密度增大占据大多数。

(2)不同硫化体系硫化胶乳的交联效率大小顺序为:普通硫化体系<半有效硫化体系<有效硫化体系。

(3)不同硫化体系硫化胶乳胶膜的耐热老化性的顺序为:普通硫化体系<半有效硫化体系<有效硫化体系。这主要是由于不同硫化体系硫化胶膜受热形成的交联键的结构不同所致。而促进剂ZDC具有防老化作用,其用量不同也会影响耐老化性能。

2.3 非胶组分质量分数对硫化胶乳胶膜性能的影响

三次离心胶乳的蛋白质、丙酮溶物、高级脂肪酸、磷脂质量分数均比一次离心胶乳有显著降低^[4]。以一次离心和三次离心胶乳采用普通硫化体系进行试验,考察非胶组分质量分数对硫化胶乳胶膜结构与性能的影响,结果见表4。由表4可以看出:①三次离心胶乳的交联密度、硫化速度(在同一硫化条件下,交联密度高表明其硫化速度快)、交联效率均低于一次离心胶乳。这是由于三次离心的蛋白质、卵磷脂等非胶组分的质量分数低,胶乳硫化受热时促进非胶物质分解产生的氨基酸、胆碱、胆胺、高级脂肪酸较少。而这些物质则能促进氧化锌和促

进剂ZDC在橡胶中的溶解,从而促进橡胶的硫化。②胶乳纯度提高,其硫化胶膜的拉伸强度增大,原因可能是非胶物质减少,胶粒间彼此的粘合强度增大。③胶乳纯度提高,其硫化胶的耐热老化性能降低。这是胶乳中天然防老剂减少的结果。

表4 不同纯度硫化胶乳胶膜的结构与性能

项 目	一次离心胶乳	三次离心胶乳
结合硫的质量分数 $\times 10^2$	1.00	1.18
E	9.0	13.2
交联密度 $[(2Mc)^{-1}] \times 10^5$	3.47	2.80
多硫键的质量分数	0.88	0.82
双硫键的质量分数	0.12	0.18
拉伸强度/MPa	22.63	31.13
300%定伸应力/MPa	1.33	1.20
扯断伸长率/%	942	954
100℃ \times 24h老化后		
拉伸强度保持率/%	85	15
扯断伸长率保持率/%	104	78

注:硫化条件为60℃ \times 5h。

3 结论

(1)随着硫化时间延长,硫化胶乳胶膜及胶乳硫化胶膜的交联密度、双硫键密度、多硫键密度、300%定伸应力和交联效率均增大,而扯断伸长率降低。随着交联密度的增大,硫化胶乳胶膜的拉伸强度先增大后减小,而胶乳硫化胶膜的拉伸强度随着交联密度的增大而增大。

(2)用不同硫化体系硫化胶乳所形成的硫交联键主要为多硫键,其交联效率、耐热老化性能的顺序为:普通硫化体系<半有效硫化体系<有效硫化体系。

(3)胶乳纯度提高,则其硫化速度、交联效率、交联密度降低。其硫化胶膜的拉伸强度提高,但耐热老化性能变差。

参考文献

- 1 朱敏庄. 橡胶化学与物理. 北京: 化学工业出版社, 1984. 204~285
- 2 Brydson J A. Rubber Chemistry. London: Appl. Sci. Publ. Ltd., 1978. 183~276
- 3 袁子成. 胶乳制品工艺学. 北京: 农业出版社, 1993. 50~69, 83~85

收稿日期 1998-07-20

Study on Structure and Property of Vulcanized Latex Film

Tan Haisheng

(South China University of Tropical Agriculture, Danzhou 571737)

Abstract The structure and property of the NR latex film vulcanized with different curing systems and curing methods were investigated. The results showed that the most sulfur crosslinks in NR latex films vulcanized with different curing systems were polysulfide crosslinks; the influence of the structure of vulcanized NR latex film on its property depended on the curing method; and the curing rate, crosslinking efficiency, crosslinking density and aging resistance of NR latex film decreased, but its tensile strength increased as the purity of latex increased.

Keywords NR latex, curing system, structure, film

翻转式密炼机转子密封结构的改进

目前橡胶、塑料制品生产企业中普遍采用翻转式密炼机生产,其转子密封又多采用铸造尼龙环为动摩擦环、青铜环为静摩擦环的密封结构。摩擦环间无润滑剂。转子支承采用滚动轴承结构。这可以保证转子有较小的径向跳动和轴向位移量,相对可保证转子的运转平稳性。但这较小的跳动或移动却对摩擦副产生不良影响,致使密封环处于磨损不稳定状态,磨损不均,再加物料的作用,更导致了密封进一步失效,泄漏加重。在实际工业生产中,该类设备均存在不同程度的泄漏,给产品质量的稳定和提高带来了严重的不良影响。因此,通过观察和总结,我们着手对 XFM-80 翻转式密炼机的转子密封结构进行了改进。

在静环(青铜质)紧临密炼室端增加一密封槽,加装一个 O 形密封圈(规格为 $\Phi_1165 \times 3.2$,耐油,安装静环及 O 形圈时要在密封槽内涂上油脂以使 O 形圈粘附在静环上,将二者同时均衡地推装到转子上,以防止 O 形圈出槽)。O 形圈随转子转动,转子轴径为 $\Phi 165_{-0.05}^0$ 。在静环上加工一油路,目的是在转子与静环之间形成一半封闭油膜阻力区。调整转子轴径与静环内径间隙为 0.30 ~ 0.35 mm,采用连续供油方式,油脂为普通钙基润滑脂,油泵为 C 型真空吸压式干油泵,油泵安装于齿轮速比油箱上,由后转子给干油泵传递动能。如果采用定期间隔供油方式,即注 $0.2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右油脂,效果稍差些。采用连续供油方式时,给油量只需很小 ($0.3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$),即可实现接近无泄漏目标。

通过这种强制供油方式,不仅达到了良好的预期效果,而且对原结构性能、强度等影响极小。到目前为止,已连续使用了近 2 000 h,效果良好如初,几乎无物料泄漏,排出的仅是带极少量物料的油脂。

[3519 工厂(郑州) 程明中供稿]

银川橡胶厂全钢载重子午线轮胎 技改项目获国务院批准

1998 年 10 月 22 日,国家经贸委发出通知(国经贸投资[1998] 667 号文),通知银川橡胶厂全钢载重子午线轮胎技术改造项目可行性研究报告已获国务院批准。

银川橡胶厂是我国轮胎行业的重点企业之一,是西北地区最大的轮胎生产厂,现有轮胎年生产能力 208 万套,可生产“长城”牌系列汽车和航空轮胎。目前,银川橡胶厂斜交轮胎生产部分的资产已作价同外商合营,即成立由外商控股的中外合资银川中策(长城)橡胶有限公司。银川橡胶厂现有自行开发建设的年产 50 万套轻载及轿车半钢子午线轮胎生产线,待此技改项目建成后将再形成年产 30 万套全钢载重子午线轮胎的生产线。这一新项目将由银川橡胶厂承建。

该技改项目总投资为 6.04 亿元,其中企业自有资金和自筹资金占 41%,项目建设期为 2 ~ 3 年,建成后,将新增产值 5 亿多元。经财务评价,该项目税后投资内部收益率将为 15.6%。

(银川橡胶厂 许美成供稿)