

天然胶乳最佳成膜工艺条件的研究

王丽丽,吴明生

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:采用直浸法制备天然胶乳薄膜,研究胶乳浸渍时间、胶乳固形物质量分数和温度以及玻璃模型温度对胶膜厚度的影响。结果表明:随着胶乳浸渍时间的延长,胶膜厚度增大迅速然后趋缓,最佳胶乳浸渍时间为30 s;胶膜厚度与胶乳固形物质量分数成正比,但在实际生产中胶乳固形物质量分数以0.5左右为宜;胶膜厚度随着胶乳温度和玻璃模型温度升高呈先增大后减小的趋势,成膜的最佳胶乳温度为25℃,最佳玻璃模型温度为45~50℃。

关键词:天然胶乳;胶膜;成膜工艺条件;浸渍时间;温度;固形物质量分数;厚度

中图分类号:TQ331.2;TQ337⁺.1

文章编号:1000-890X(2019)10-0767-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.10.0767

乳胶制品的加工就是液体胶乳通过胶凝制成固体产品。胶乳的胶凝是胶乳从流动状态转化为凝固状态的过程,也是胶乳粒子从自由流动状态转化为网状结构聚集体的过程^[1]。胶乳的胶凝性能是胶乳加工过程中的重要工艺性能,它直接影响乳胶制品的质量。在乳胶制品工业中,由于产品要求不同,胶乳胶凝方法也各不相同。常用的胶凝方法有直浸法、离子沉积法、热敏化法、硅氟化钠法、电沉积法和多孔模型法^[2]。直浸法是将模型直接浸入到配合胶乳或预硫化胶乳中,然后慢慢提起,在模型表面形成薄薄的一层胶膜。根据胶膜的厚度要求,此操作可重复进行。胶乳在模型上的附着性及厚度与胶乳浸渍时间、胶乳温度和浓度、模型温度等有关^[3]。

本工作主要研究天然胶乳直浸法的胶凝成膜最佳工艺条件,对薄膜制品的生产和研究具有一定的指导意义。

1 实验

1.1 主要原材料

酪素、硼砂、亚甲基二萘磺酸钠(扩散剂NF)、硫黄、氧化锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌(促进剂BZ)、4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺(防老剂

445),工业级,市售品;氨水(质量分数为0.28),分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂产品;氢氧化钾,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

JJ-1型数显电动搅拌器,江苏大地自动化仪器厂产品;HH-4型数显恒温水浴锅,常州丹瑞实验仪器设备有限公司产品;DM-2L型变频行星式球磨机,南京大冉科技有限公司产品;电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司产品;塑料薄膜台式测厚仪,江都市明珠试验机械厂产品;DV-C型数显旋转粘度计,美国Brookfield公司产品;JC2000D2型接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司产品。

1.3 试样制备

(1)酪素溶液(质量分数为0.1)的配制。配方:酪素 10,硼砂 1.5,氨水 3.2,软水 85.3。按配比依次将软水、硼砂、酪素、氨水加入250 mL烧杯中,用数显电动搅拌器进行搅拌,直至酪素全部溶解,室温冷却备用。

(2)扩散剂NF溶液(质量分数为0.1)的配制。配方:扩散剂NF 10,软水 90。将扩散剂NF和软水加入250 mL烧杯中,用数显电动搅拌器进行搅拌,直至扩散剂NF全部溶解,室温冷却备用。

(3)稳定剂氢氧化钾溶液(质量分数为0.1)的配制。配方:氢氧化钾 10,软水 90。按配

作者简介:王丽丽(1993—),女,山东菏泽人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料性能的研究。

E-mail:17853246062@163.com

比将氢氧化钾和软水加入烧杯中,用数显电动搅拌机进行搅拌,直至氢氧化钾全部溶解,室温冷却备用。

(4) 硫黄分散体的制备。配方:硫黄 35,酪素溶液(质量分数为0.1) 25,氢氧化钾溶液(质量分数为0.1) 2,扩散剂NF溶液(质量分数为0.1) 12,软水 26。按配比依次将软水、氢氧化钾溶液、扩散剂NF溶液、酪素溶液、硫黄加入球磨罐中,用变频行星式球磨机进行研磨,球磨机转速为 $230\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,直径15,10,1 mm的钢球用量比为4:2:1,球磨时间为70 min。

(5) 氧化锌分散体的制备。配方:氧化锌 35,酪素溶液(质量分数为0.1) 25,氢氧化钾溶液(质量分数为0.1) 2,扩散剂NF溶液(质量分数为0.1) 12,软水 26。制备方法和工艺条件与硫黄分散体相同。

(6) 促进剂BZ分散体的制备。配方:促进剂BZ 35,酪素溶液(质量分数为0.1) 25,扩散剂NF溶液(质量分数为0.1) 17,软水 23。制备方法和工艺条件与硫黄分散体相同。

(7) 防老剂445分散体的制备。配方:防老剂445 35,酪素溶液(质量分数为0.1) 25,氢氧化钾溶液(质量分数为0.1) 2,扩散剂NF溶液(质量分数为0.1) 12,软水 26。制备方法和工艺条件与硫黄分散体的制备相同。

(8) 预硫化胶乳的制备。配合胶乳基本配方(干质量比):干胶 100,硫黄 1,促进剂BZ 1,氧化锌 0.5,防老剂445 0.8,酪素 0.1,氢氧化钾 0.15。先将天然胶乳用少量去离子水稀释并加热,使胶乳温度升到 $30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$,在搅拌下加入稳定剂氢氧化钾溶液和酪素溶液,继续升温并不断搅拌,依次加入硫黄分散体、促进剂BZ分散体、防老剂445分散体和氧化锌分散体,待配合胶乳的温度升到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时保温1.5 h,采用氯仿试验法检验胶乳的硫化程度,浸渍薄膜的硫化程度为三末至四初。胶乳达到所需的硫化程度后,冷却至室温,停放24 h,用3层 $180\text{ }\mu\text{m}$ 滤网过滤,备用。

1.4 测试与分析

(1) 胶膜厚度用塑料薄膜台式测厚仪测定。测得的厚度为玻璃模型盖玻片厚度+浸渍薄膜厚度,其中盖玻片的厚度为0.2 mm。

(2) 胶乳(预硫化,以下同)的硫化程度采用氯仿试验法进行测试。在胶乳中加入氯仿[胶乳与氯仿的体积比为1:(1~2)],用玻璃棒搅拌至凝固,静置45 s,观察凝固物的形态,用手拉、揉捏方式判定配合胶乳的硫化程度。

(3) 胶乳的粘度按照GB/T 14797.2—2008《浓缩天然胶乳 硫化胶乳 粘度的测定》用数显旋转粘度计测定,采用S61转子,转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,20~30 s平衡后读取仪器显示值。

(4) 用接触角测量仪测量液体(水)在固体表面的接触角。用微量进样器($50\text{ }\mu\text{L}$)将软水在距固体表面约3 mm处垂直地滴加在固体表面,形成座滴,液滴体积为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{L}$,直径为 $1\sim 2\text{ mm}$,测量时间不超过1 min。为了确保接触角测试结果的重现性,选择3块固体表面进行接触角的测定,由于固体表面的测量面积有限,每块固体表面只能测量5个座滴,取15个座滴接触角的平均值。测试均在室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行。

2 结果与讨论

2.1 胶乳浸渍时间与胶膜厚度的关系

胶乳浸渍时间与胶膜厚度的关系见图1(胶乳固形物质量分数为0.5,胶乳温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,玻璃模型温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

从图1可以看出,胶乳沉积速度在浸渍初期(30 s以内)最快,其后相对减慢。分析原因,保持胶乳的浓度一定,即浸渍玻璃模型周围胶乳粒子数量一定,采用直浸法得到的胶膜厚度由玻璃模型吸附力(表面能)决定,当胶乳与玻璃模型刚接触时,沉积速度较快;随着浸渍时间的延长,沉积

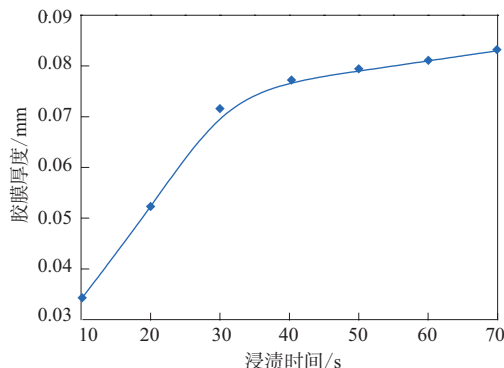


图1 胶乳浸渍时间与胶膜厚度的关系

量逐渐达到饱和状态,沉积速度趋于零,成膜厚度不再发生变化。

2.2 胶乳固形物质量分数与胶膜厚度的关系

胶乳固形物质量分数与胶膜厚度的关系如图2所示,胶乳固形物质量分数对胶乳粘度的影响如表1所示(胶乳浸渍时间为30 s,胶乳温度为25 ℃,玻璃模型温度为50 ℃)。

从图2可以看出,胶膜厚度与胶乳固形物含量成正比。胶乳固形物含量越高,单位面积的胶乳粒子越多,在相同浸渍时间内,胶乳浓度越高,在

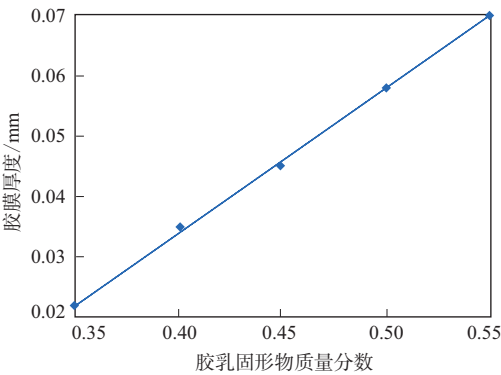


图2 胶乳固形物质量分数与胶膜厚度的关系

表1 胶乳固形物质量分数对胶乳粘度的影响

固形物质量分数	粘度/(mPa·s)	固形物质量分数	粘度/(mPa·s)
0.35	5.9	0.50	29.2
0.40	7.6	0.55	47.4
0.45	14.2		

模型表面的吸附量越大,成膜厚度越大^[4-5]。

从表1可以看出,随着胶乳固形物含量的增大,胶乳粘度逐渐增大。在实际生产中,为保证一定的胶膜厚度,一般选取固形物质量分数为0.5左右的胶乳。

2.3 胶乳温度与胶膜厚度的关系

胶乳温度对胶膜厚度的影响如表2所示,胶乳温度对胶乳粘度的影响如表3所示,水与玻璃模型和胶膜表面的接触角和表面能对比如表4所示,接触角见图3(胶乳浸渍时间为30 s,固形物质量分数为0.5,玻璃模型温度为50 ℃)。

当保持玻璃模型温度不变时,即保持了玻璃模型的吸附力一致,玻璃模型对吸附量的影响一致。从表2可以看出,当胶乳温度为25 ℃时,浸渍胶膜厚度达到最大值,即预硫化胶乳的最佳成膜

表2 胶乳温度对胶膜厚度的影响

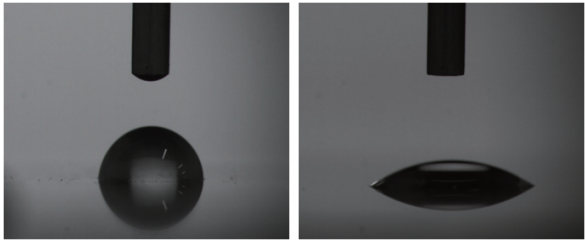
项 目	温度/℃					
	15	20	25	30	35	40
第1次浸渍胶膜厚度/mm	0.241	0.258	0.266	0.257	0.240	
第2次浸渍胶膜厚度/mm	0.264	0.276	0.290	0.279	0.267	
第2次浸渍胶膜厚度与第1次浸渍胶膜厚度差/mm	0.023	0.018	0.024	0.022	0.027	
成膜情况	表面平整,胶凝完全	表面平整,胶凝完全	表面平整,胶凝松软	出现微量凝胶	凝胶数量逐渐增多	出现大量凝胶,不易形成厚度均匀的薄膜

表3 胶乳温度对胶乳粘度的影响

温度/℃	粘度/(mPa·s)	温度/℃	粘度/(mPa·s)
15	34.6	30	27.9
20	32.4	35	25.3
25	30.0	40	23.5

表4 水与胶膜和玻璃表面的接触角及表面能对比

表面	接触角/(°)		表面能/(mJ·m ⁻²)
	实测值	平均值	
胶膜	75, 71, 61.5, 72.5, 70.5, 63, 62.5, 61.5, 64, 67, 74, 67, 65, 62.5, 69	67.1±5.6	41.006
玻璃	18, 18.5, 18, 21.5, 20.5, 22, 19.5, 19, 22, 17.5, 23, 23.5, 22.5, 20, 21	20.4±2.9	52.666



(a) 胶膜 (b) 玻璃

图3 表面接触角示意

温度为25 ℃。由于氧化锌受温度影响较大,随着温度的升高,氧化锌稳定性下降,氧化锌与胶乳中的氨反应形成二价锌氨络离子,压迫双电层,使Φ电位下降;锌氨络离子与胶乳中的低级脂肪酸反

应生成可溶性锌盐,加热分解释放出锌离子,锌离子再与胶乳粒子表面的高级脂肪酸反应形成不溶性锌皂,破坏胶乳粒子保护层;不溶性锌皂会导致胶乳粒子运动阻力增大,减弱胶乳粒子的布朗运动,因此温度过高时胶膜厚度较小。从表2还可以看出:当胶乳温度为35℃时,由于胶乳表面易形成结皮,不利于形成均匀光滑的薄膜;当胶乳温度为40℃时,因胶乳表面结皮严重且内部胶乳粒子极易聚集,不易形成均匀光滑的胶膜。

由表3可知,胶乳粘度随着胶乳温度的升高而逐渐降低。当胶乳温度低于室温时,胶乳粒子运动能力不强,粘度对成膜厚度的影响占主要因素,即随着胶乳温度的降低,胶乳粒子自由运动的体积变小,胶乳粒子的布朗运动受阻,胶乳粒子之间会逐渐聚集,网络连接程度逐渐增大,表现为胶乳的粘度逐渐增大,流动性较差,胶乳粒子向玻璃模型运动的阻力较大,导致吸附量减小,即胶膜厚度减小;当胶乳温度高于室温时,胶乳粒子的运动能力对成膜厚度的影响占主要因素,即随着胶乳温度的升高,圆形胶乳粒子间的空隙较大、较多,有利于胶乳粒子的穿插移动,表现为胶乳的粘度降低,加剧了胶乳粒子无规则的布朗运动,当玻璃模型表面能一致时,模型对胶乳粒子的吸附力较弱,吸附量较小,胶膜较薄,即胶膜厚度随着胶乳温度的升高而减小。因此,胶膜厚度随着胶乳温度的变化有一个最佳温度区间。

从表2还可以看出,第2次浸渍的胶膜厚度小于第1次浸渍的胶膜厚度。由于第1次浸渍时胶乳直接接触的表面是盖玻片的玻璃表面,第2次直接接触的表面是胶膜表面,由表4可知,水与胶膜表面的接触角大于水与玻璃表面的接触角,玻璃表面能高于胶膜表面能。进一步分析,吸附量由分子之间的作用力决定,胶乳第1次浸渍主要利用玻璃表面吸附能,具体而言玻璃表面的原子或者分子的排列处于开放状态,其表面的静电力是不平衡的(原因在于在玻璃生产过程中碱性氧化物容易挥发, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 等阳离子会析出到表面),从而使玻璃表面的电荷不平衡,在吸附胶乳时玻璃表面的诱导力和色散力同时存在,范德华力较大,吸附量较大。与第1次浸渍相比,第2次浸渍利用的是胶膜与胶乳粒子之间的范德华力,而天然

胶乳大分子中的原子之间是通过共价键方式连接的,形成了天然胶乳非极性聚集体,分子间的范德华力只有非极性分子之间的色散力,故玻璃表面的吸附力较弱。因此,第1次浸渍胶膜厚度大于第2次浸渍胶膜厚度。

2.4 玻璃模型温度与胶膜厚度的关系

研究最佳玻璃模型温度时,保持胶乳温度和浓度不变,保证了胶乳粒子运动能力和玻璃模型周围的胶乳粒子数量一致。

玻璃的主要成分是二氧化硅,水滴在玻璃表面上的静态接触角都小于90°,表明玻璃表面是亲水性的,这是由于玻璃表面的二氧化硅析出的氧原子或羟基可以与水分子中的氢原子形成氢键,所以玻璃表面亲水。

液体在固体表面的湿润程度可用接触角表示,液体与固体表面之间的粘附力根据九普列方程计算。

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1)$$

式中, W_{SL} 为固体与液体之间的粘附力, γ_S 为气体介质中固体表面张力, γ_L 为固体介质中液体表面张力, γ_{SL} 为固体与液体相接处的表面张力。

当3个张力达到平衡时,液体与固体表面的接触角与各表面张力之间的关系符合杨氏方程:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

代入九普列方程得:

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

式中, θ 为液体与固体表面接触角。

马俊^[6]对温度场作用下玻璃表面润湿性能进行了研究,得出拟合函数:

$$B = -0.1186T + 48.146 \quad (4)$$

式中, B 为表面张力, T 为温度。

玻璃模型温度对胶膜厚度的影响如图4所示(胶乳浸渍时间为30 s,固形物质量分数为0.5,胶乳温度为25℃)。

由图4可知,当玻璃模型温度为45~50℃时,第1次浸渍胶膜厚度达到最大值。马俊^[6]研究发现:当玻璃模型温度为10~40℃时,随着玻璃模型温度的降低,胶乳与玻璃模型之间的表面张力增大,湿润角变大,即玻璃模型的湿润性较差,同时与玻璃模型表面接触的胶乳温度也会降低,导致胶乳的流动性变差,胶乳粒子向玻璃模型运动

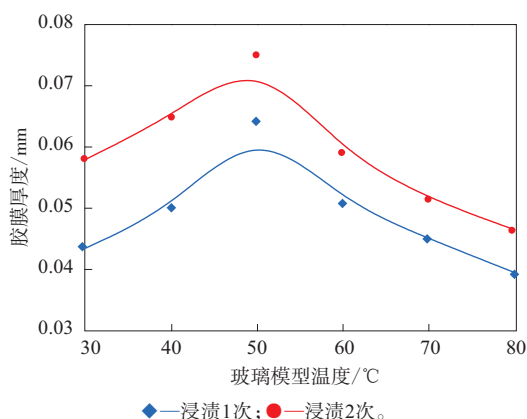


图4 玻璃模型温度对胶膜厚度的影响

的阻力较大,吸附量减小,胶膜厚度减小;玻璃模型和胶乳温度升高,玻璃模型表面会更加亲水,即胶乳与玻璃模型接触角随着温度的升高而减小,胶膜厚度增大^[6];当玻璃模型温度过高时,玻璃模型温度对液体表面张力影响较大。言经柳^[7]用分子动力理论研究液体表面张力的成因,结果发现在固体介质上液体的表面张力随其温度升高而减小,由公式(3)可知,表面张力的降低导致固体与液体之间的粘附力降低。因此,随着玻璃模型温度的升高,其表面与胶乳分子之间的作用力降低,吸附力减弱,导致胶膜厚度减小^[8]。

3 结论

(1) 胶膜厚度随着胶乳浸渍时间的延长呈现

逐渐增大的趋势,胶乳浸渍时间超过30 s后胶膜厚度上升趋势减缓,最佳胶乳浸渍时间为30 s。

(2) 胶膜厚度与胶乳固形物质量分数成正比,但在实际生产中选取固形物质量分数为0.5左右的胶乳为宜。

(3) 胶膜厚度随着胶乳温度升高呈先增大后减小的趋势,当胶乳温度为25 °C左右时,胶膜厚度达到最佳值。

(4) 胶膜厚度随着玻璃模型温度升高呈先增大后减小的趋势,当模型温度在45~50 °C时,胶膜厚度达到最大值。

参考文献:

- [1] 胡一麟,张国强. 胶乳制品加工基础[M]. 北京:化学工业出版社, 1986.
- [2] 丁丽,陈美,刘培铭,等. 天然胶乳凝固工艺的研究进展[J]. 热带农业科学, 2007, 27(2): 67-71.
- [3] 邓春梅,陈美,曾宗强,等. 改性纳米碳酸钙对天然胶乳胶膜性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(4): 229-231.
- [4] 魏邦柱. 胶乳·乳液应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [5] 涂学忠. 天然胶乳的合成改性[J]. 橡胶工业, 2001, 48(4): 38.
- [6] 马俊. 温度场作用下固体表面润湿性能研究[D]. 镇江:江苏大学, 2017.
- [7] 言经柳. 液体表面张力的成因及其随温度的变化[J]. 广西民族师范学院学报, 2003, 20(4): 73-75.
- [8] 韦伟梅,谭海生,刘磊,等. 促进剂ZDTP及其与促进剂ZMBT并用对天然胶乳性能的影响[J]. 橡胶工业, 2017, 64(11): 665-669.

收稿日期:2019-05-08

Study on Optimum Film Forming Conditions of Natural Latex

WANG Lili, WU Mingsheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The natural latex film was prepared by direct immersion method. The effect of the immersion time, the solid mass fraction and temperature of the latex and the temperature of the glass mold surface on the thickness of latex film was investigated. The results showed that, with the increase of the latex immersion time, the film thickness initially increased rapidly and then slowed down. It was found that the optimum latex immersion time was 30 s. The film thickness was proportional to the solid mass fraction of the latex, but the latex with the solid mass fraction of about 0.5 was generally preferred in the actual production. Film thickness increased first and then decreased with the increase of the latex temperature and glass mold temperature. The optimum latex temperature for film formation was about 25 °C, and the optimum glass mold temperature was 45~50 °C.

Key words: natural latex; latex film; film forming condition; immersion time; temperature; solid mass fraction; thickness