

硫化体系和硫化工艺对羧基丁腈胶乳胶膜性能的影响

高建文, 高雪婷, 侯家瑞, 刘 荟, 孙学红*
(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:以羧基丁腈胶乳(XNBRL)检查手套的实用配方为基础,考察硫化体系和两段硫化工艺对XNBRL胶膜拉伸性能和交联密度的影响。结果表明:在硫磺硫化体系中以促进剂TMTD等量替代促进剂ZDBC和适当增大氧化锌用量,均能增大XNBRL胶膜的交联密度和强度;适当延长110℃下硫化时间,有利于提高XNBRL胶膜的交联密度和强度,XNBRL胶膜合适的硫化工艺条件为110℃×45 min+120℃×30 min。

关键词:羧基丁腈胶乳;硫化体系;硫化工艺;胶膜;拉伸性能;交联密度

中图分类号:TQ331.4⁺3;TQ330.6⁺7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)01-0057-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.01.0057



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丁腈胶乳(NBRL)是丁二烯和丙烯腈的共聚橡胶胶乳,由于丙烯腈的存在,NBRL胶膜具有良好的耐油性能和耐溶剂性能,但NBRL胶膜强度低。一般通过引入羧基、氨基及胺类衍生物对NBRL进行改性以提高其成膜性和制品强度,其中最常用的改性剂是甲基丙烯酸。甲基丙烯酸与丁二烯和丙烯腈共聚制成羧基丁腈胶乳(XNBRL)^[1],羧基的引入增强了XNBRL的极性和稳定性,提高了XNBRL胶膜的硬度和强度^[2],且XNBRL不含蛋白质,不会造成人体过敏,被首选用于制造耐油手套和医用检查手套^[3]。

与天然胶乳胶膜相比,XNBRL胶膜的性能较差^[4]。本研究以检查手套的实用配方为基础,探究硫化体系和硫化工艺对XNBRL胶膜拉伸性能和交联密度的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

XNBRL,牌号2967,总固形物质量分数为0.405;氧化锌分散体、促进剂ZDC分散体、促进剂

ZDBC分散体和促进剂TMTD分散体,总固形物质量分数均为0.5;硫磺分散体,总固形物质量分数为0.6;硬脂酸钙和硝酸钙(凝固剂)溶液,质量分数为0.1,山东星宇手套有限公司提供。丙酮,烟台远东精细化工有限公司产品。

1.2 配方

(1)硫磺硫化体系试验的XNBRL干基配方见表1。

表1 硫磺硫化体系试验的XNBRL干基配方 份

组 分	配方1 ¹⁾	配方2	配方3	配方4
XNBRL	100	100	100	100
氧化锌	3	3	3	5
促进剂ZDBC	1.5	1.5	0.5	1.5
促进剂ZDC	1	1	1	1
促进剂TMTD	0	0	1	0
硫磺	1	1.5	1	1

注:1)对比配方,硫磺用量为1份,属于高促低硫配合。

(2)氧化锌用量试验的XNBRL干基配方:氧化锌用量分别为1,3,5,7和9份,其他组分及其用量同配方1。

1.3 主要设备和仪器

AL104型电子天平,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司产品;DF-101S型恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司产品;GT-7017-

作者简介:高建文(1996—),男,山东德州人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事乳胶制品性能优化研究。

*通信联系人(sunxuehong@qust.edu.cn)

BM1型电热鼓风干燥箱和AL-7000-M型伺服控制拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;IIC MR-CDS 3500型交联密度测试仪,德国Innovative Imaging公司产品。

1.4 胶膜制备

1.4.1 胶乳配合

根据干基配方及各种原材料的浓度计算出实验室配合用湿基配方,在不断搅拌状态下将各种配合剂分散体缓慢加入到盛有XNBRL的500 mL烧杯中,加料顺序依次为促进剂、硫黄、氧化锌,配合完成后将烧杯放置于25 °C的恒温水浴锅中慢速搅拌10 h进行熟成,熟成结束后将胶乳过滤至250 mL的锥形量筒中除泡待用。

1.4.2 浸渍成膜

胶膜采用凝固剂胶凝法浸渍工艺成型:将预先洗净烘干的试管(Φ 为40 mm)放入烘箱中加热至一定温度,取出后先浸凝固剂溶液,干燥,然后放入锥形量筒中进行胶乳浸渍,浸渍快速、均匀。浸渍结束后将试管放入100 °C的烘箱中干燥,胶膜干燥到一定程度后待用。

1.4.3 胶膜硫化

常规硫化工艺:在烘箱中进行两段硫化,先在110 °C硫化30 min,再调温至120 °C硫化30 min,硫化完成冷却后用二氧化硅脱模。

调整硫化工艺:为了考察硫化工艺对胶膜(配方1)物理性能的影响,对两段硫化工艺的时间进行调整。方案1:110 °C下分别硫化15,30和45 min,120 °C下硫化30 min保持不变。方案2:110 °C下硫化30 min保持不变,120 °C下分别硫化15,30和45 min。

1.5 性能测试

(1) 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试。

(2) 溶胀指数(Q)按照HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方法》测试,胶膜在丙酮中浸泡(25 °C×24 h)。

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中, m_1 和 m_2 分别为胶膜在丙酮中浸泡前后的质量。

(3) 交联密度采用交联密度测试仪测定,频率为15 Hz,温度为90 °C。将数层胶膜压成密实的扁平状,剪成约1 cm长的细长条,塞入核磁管中,预热2 min,测试胶膜的弛豫时间(t_{21}),测试曲线采用双指数拟合。

2 结果与讨论

2.1 硫黄硫化体系对XNBRL胶膜拉伸性能的影响

硫黄硫化体系的组分和用量对XNBRL胶膜拉伸性能的影响如表2所示。

表2 硫黄硫化体系对XNBRL胶膜拉伸性能的影响

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4
300%定伸应力/MPa	0.86	0.84	0.87	0.88
拉伸强度/MPa	3.19	3.00	3.91	3.41
拉断伸长率/%	808	950	971	961

从表2可以看出,与配方1胶膜相比,配方2胶膜的300%定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率增大,这是由于配方2的硫黄用量比配方1增大了0.5份、促进剂用量不变,导致交联结构中多硫键增多,多硫键键能较低,使300%定伸应力和拉伸强度降低,拉断伸长率增大,因此只增大硫黄用量不利于提高XNBRL胶膜的强度。

从表2还可以看出,与配方1胶膜相比,配方3和4胶膜的300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均增大。分析认为,配方1只采用了二硫代氨基甲酸酯类促进剂ZDBC和ZDC,配方3采用1份促进剂TMTD等量替代促进剂ZDBC,其他组分不变,促进剂TMTD既可以作为促进剂使用,又可以作为含硫化合物参与交联反应,有利于提高XNBRL胶膜的交联密度,且能够提高交联结构中单硫键的含量^[5]。配方4的氧化锌用量比配方1增大了2份,氧化锌在硫化过程中不仅可以作为硫黄硫化体系的活性剂,促进大分子结构中的双键和硫原子形成交联键,同时还可以作为金属氧化物交联剂,与羧基形成离子交联键实现交联反应^[6-7]。氧化锌用量对XNBRL胶膜的交联密度和强度影响较大,因此进一步考察其用量对XNBRL胶膜性能的影响。

2.2 氧化锌用量对XNBRL胶膜拉伸性能和交联密度的影响

氧化锌用量对XNBRL胶膜拉伸性能和溶胀

指数的影响如图1和2所示。

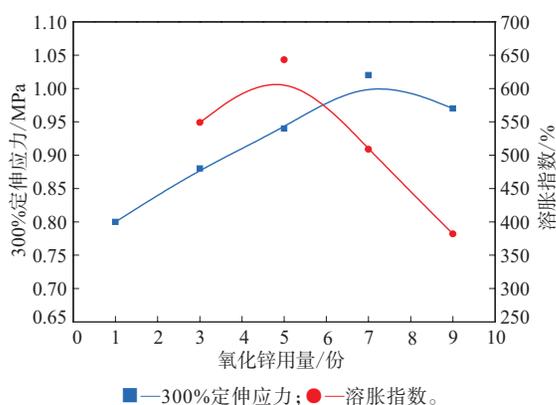


图1 氧化锌用量对XNBRL胶膜300%定伸应力和溶胀指数的影响

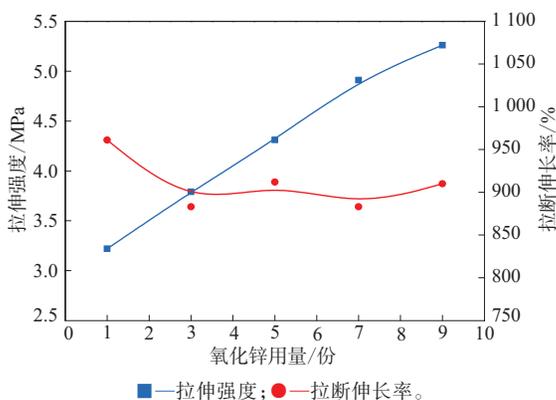


图2 氧化锌用量对XNBRL胶膜拉伸强度和拉断伸长率的影响

从图1和2可以看出,随着氧化锌用量的增大,XNBRL胶膜的300%定伸应力和拉伸强度呈增大趋势,拉断伸长率呈减小趋势,这主要是因为随着氧化锌用量的增大,一方面硫黄硫化体系的硫化效率提高,另一方面氧化锌还可以硫化羧基,因此XNBRL胶膜的交联密度增大。

从图1还可以看出:氧化锌用量为1份的XNBRL胶膜交联网络未形成,胶膜被完全溶解;随着氧化锌用量的增大,XNBRL胶膜的溶胀指数先增大后减小,氧化锌用量为5份时XNBRL胶膜的溶胀指数最大,说明此时XNBRL胶膜内已形成完善的交联网络,再进一步增大氧化锌用量使XNBRL胶膜交联网络密度增大,提高了其抗溶胀性能。

氧化锌用量对XNBRL胶膜交联网络形成的

影响如图3所示。在XNBRL中氧化锌的用量必须达到一定程度,才能够保证XNBRL胶膜形成完善的交联网络。

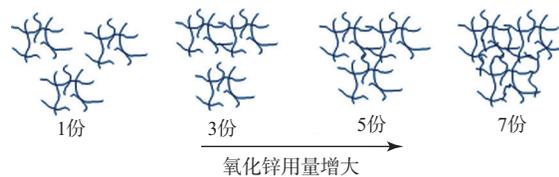


图3 氧化锌用量对XNBRL胶膜交联网络形成的影响

2.3 硫化工艺对XNBRL胶膜拉伸性能的影响

表3示出了硫化工艺对XNBRL胶膜性能的影响。

表3 硫化工艺对XNBRL胶膜性能的影响

项 目	方案1			方案2		
硫化时间/min	15	30	45	15	30	45
300%定伸应力/MPa	0.90	0.92	0.95	0.88	0.92	0.95
拉伸强度/MPa	3.81	4.92	5.48	4.03	4.92	3.06
拉断伸长率/%	938	937	1 016	992	937	921
t_{21} /ms	0.90	0.88	0.89	0.86	0.88	0.94

从表3可以看出:随着110 °C下硫化时间的延长,XNBRL胶膜的300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均增大;随着120 °C下硫化时间的延长,XNBRL胶膜的300%定伸应力增大,拉断伸长率减小,拉伸强度先增大后减小。

XNBRL胶膜性能的变化与交联结构有关, t_{21} 可反映胶膜的交联密度,通常 t_{21} 大则交联密度相对较小。从表3还可以看出:随着110 °C下硫化时间的延长, t_{21} 先减小后变化不大;随着120 °C下硫化时间的延长, t_{21} 呈增大趋势。分析认为,在温度相对较低的110 °C下,交联反应进行缓慢,交联密度随着时间的延长而逐渐增大;在温度相对较高的120 °C下,形成交联结构的同时还会发生化学结构的降解,因此交联密度随着时间延长而逐渐减小。因此,提高XNBRL胶膜的强度应适当延长110 °C下的硫化时间,120 °C下则应选择合适的硫化时间,即XNBRL胶膜合适的硫化工艺条件为:110 °C × 45 min + 120 °C × 30 min。

3 结论

(1)在硫黄硫化体系中以促进剂TMTD等量替代促进剂ZDBC,能够增大XNBRL胶膜的交联密

度和强度,单独增大硫黄用量对XNBRL胶膜的性能产生不利影响。

(2) 增大氧化锌用量,能够增大XNBRL胶膜的交联密度和强度,氧化锌用量为5份的XNBRL胶膜已形成完善的交联网络。

(3) 适当延长110 °C下的硫化时间,有利于增大XNBRL胶膜的交联密度和强度。XNBRL胶膜合适的硫化工艺条件为110 °C × 45 min + 120 °C × 30 min。

参考文献:

[1] 魏邦柱. 胶乳·乳液应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[2] 廖益传,徐对功,张鹏程,等. 羧基丁腈胶乳的合成、配合加工及共混研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(5):182-190.

[3] 肖迪娥,张望. 丁腈胶乳640应用于生产薄型一次性手套[J]. 特种橡胶制品,2009,30(4):43-46.

[4] 谭海生,刘亚娟,刘磊,等. 天然胶乳硫化胶膜N-亚硝胺含量影响因素的研究[J]. 橡胶科技,2017,15(12):16-21.

[5] 王凡,李杰,丁宁,等. 多种促进剂并用硫黄硫化三元乙丙橡胶机理研究[J]. 橡胶工业,2018,65(7):747-751.

[6] 石太平,王坤,吴越. 纳米氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(5):293-295.

[7] Ibarra L, Marcos-Fernández A, Alzorric M. Mechanistic Approach to the Curing of Carboxylated Nitrile Rubber (XNBR) by Zinc Peroxide/Zinc Oxide[J]. Polymer,2002,43(5):1649-1655.

收稿日期:2019-08-10

Effects of Vulcanization System and Curing Process on Properties of XNBRL Film

GAO Jianwen, GAO Xueting, HOU Jiarui, LIU Hui, SUN Xuehong

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

Abstract: The effects of vulcanization system and curing process on the tensile property and crosslinking degree of carboxylated nitrile butadiene rubber latex (XNBRL) film were investigated based on the production formulation of XNBRL inspection gloves. The results showed that, using equal amount of accelerator TMTD to replace accelerator ZDBC in the sulfur vulcanization system and increasing the amount of zinc oxide, the crosslinking density and strength of XNBRL film increased. Properly extending the curing time at 110 °C was beneficial to increasing the crosslink density and strength of XNBRL film, and the suitable curing process condition was 110 °C × 45 min + 120 °C × 30 min.

Key words: carboxylated nitrile butadiene rubber latex; vulcanization system; curing process; rubber film; tensile property; crosslink density

Maxxis推出Razr AT轻型载重轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年11月12日报道如下。

Maxxis国际美国公司在特种设备市场协会(SEMA)展上展示了其新Razr AT豪华全地形轻型载重轮胎(见图1)。

Maxxis官方表示,该旗舰Razr AT全地形轮胎是凭借Maxxis参与越野比赛所获经验而设计的。该轮胎采用了含有先进的化学填料的新越野胶料,以提高其抗撕裂性和延长胎面寿命;再加上引人注目的盔甲胎侧设计,增强了牵引性能和抗穿刺性能。



图1 Razr AT豪华全地形轻型载重轮胎

此外,该轮胎还采用了公司新的双帘线胎体技术,可以显著提高胎体强度,赋予其优异的耐久性和韧性。胎面含有3D花纹块和桥式加固结构,可以降低道路噪声和不规则磨损。

(赵敏摘译 吴秀兰校)