

促进剂 ZDiBC 对天然胶乳胶膜物理性能的影响

李加广¹, 谭海生^{1*}, 何映平¹, 廖小雪¹, 刘亚娟¹, 马继明²

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 温州珠联实业有限公司, 浙江 温州 325000)

摘要: 研究促进剂 ZDiBC 对天然胶乳胶膜物理性能的影响, 并与促进剂 ZDC 进行对比。结果表明: 随着促进剂用量的增大, 采用促进剂 ZDiBC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小, 而采用促进剂 ZDC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐增大; 随着胶乳硫化温度的升高或硫化胶乳贮存时间的延长, 采用促进剂 ZDiBC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小, 而采用促进剂 ZDC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度则呈先增大后减小趋势。

关键词: 天然胶乳; 胶膜; 促进剂; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ331.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)03-0171-04

胶乳制品, 如海绵床垫、海绵沙发、家用胶乳手套、避孕套、玩具气球等在人们的生活中应用非常广泛。然而, 包括胶乳制品在内的各种橡胶制品在生产过程中均可产生致癌性的 N-亚硝基胺^[1]。使用或接触这些制品时, 这些致癌物便有可能通过各种途径进入人体, 威胁人们的身体健康, 特别是那些人体经常或长期直接接触的胶乳制品, 它们对健康的影响已引起人们的关注^[2-5]。

橡胶制品中的 N-亚硝基胺主要由其中添加的某些促进剂在硫化过程中产生^[1], 为适应安全环保的要求, 减少 N-亚硝基胺的产生, 人们一直在积极寻找 N-亚硝基胺产生量低或不产生 N-亚硝基胺的促进剂^[6-7]。ZDiBC 是一种新型促进剂, 可以减少 N-亚硝基胺的产生^[6], 但是有关它对天然胶乳胶膜物理性能的影响还未见报道。本工作将促进剂 ZDiBC 用于天然胶乳的硫黄硫化体系, 研究其对天然胶乳胶膜物理性能的影响, 并与常用促进剂 ZDC 进行对比。

1 实验

1.1 原材料

浓缩天然胶乳(高氨胶乳), 泰华树胶(大众)

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51163006)

作者简介: 李加广(1987—), 男, 江苏连云港人, 硕士, 现就职于山东星宇手套有限公司, 从事胶乳应用研究工作。

* 通信联系人

有限公司产品; 氢氧化钾, 分析纯, 西陇化工股份有限公司产品; 平平加“O”, 广州医药试剂厂产品; 氨水, 分析纯, 温州市黎明化工厂产品; 酪素, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司产品; 扩散剂 NF, 市售品; 硫黄, 贵阳恒欣硫黄厂产品; 氧化锌, 瑞安市雪峰氧化锌厂产品; 促进剂 ZDC, 高邑县日新助剂有限公司产品; 促进剂 ZDiBC, 鹤壁联昊化工有限公司产品; 甲苯, 分析纯, 苏州市华丽达精细化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

TD-6000B 型多功能拉力试验机、TD-6003 型冲片机和 TD-6032 型测厚仪, 江都市腾达试验仪器厂产品; JB300-D 型强力电动搅拌器, 上海标本模型厂产品; FA2004 型电子天平, 上海浦春计量仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 胶乳配方

胶乳配方(干基配比): 浓缩胶乳 100, 氧化锌 1, 氢氧化钾 0.2, 平平加“O” 0.2, 硫黄 1, 促进剂(变品种) 变量。

1.3.2 配合剂的制备

质量分数为 0.2 的氢氧化钾溶液: 称取 20 份氢氧化钾, 溶于 80 份水中; 质量分数为 0.2 的平平加“O”溶液: 称取 20 份平平加“O”, 溶于 80 份水中; 质量分数为 0.5 的硫黄、促进剂和氧化锌分散体按参考文献[8]制备。

1.3.3 硫化胶乳及其胶膜的制备

(1)硫化胶乳:在慢速搅拌下,按配方依次将质量分数为 0.2 的氢氧化钾溶液,质量分数为 0.2 的平平加“O”溶液,质量分数为 0.5 的硫黄分散体、促进剂分散体和氧化锌分散体及软水加入胶乳中,水浴加热升温至所需硫化温度(升温时间控制在 50 min 左右)后保温,达到所需硫化程度后迅速冷却,过滤、除泡,备用。

(2)硫化胶膜:用涂膜法制备硫化胶乳胶膜,在室温下干燥至全部透明后置于干燥器内干燥 24 h,备用。

1.4 性能测试

1.4.1 交联密度

以甲苯为溶剂,用平衡溶胀法测出硫化胶膜

的最大溶胀度,再根据 Flory-Rehner 公式计算交联密度。

1.4.2 物理性能

拉伸性能按 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》进行测试;撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用无割口直角形试样。

2 结果与讨论

2.1 促进剂用量

按配方往胶乳中加入不同用量的促进剂,在 60 ℃下硫化 2 h 制得胶膜,测试胶膜的交联密度和物理性能,结果如表 1 所示。

表 1 促进剂用量对天然胶乳胶膜交联密度和物理性能的影响

项 目	促进剂 ZDiBC 用量/份					促进剂 ZDC 用量/份				
	0.5	1	1.5	2	2.5	0.5	1	1.5	2	2.5
交联密度 $\times 10^5/(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	2.57	3.20	3.27	3.38	3.48	2.46	2.49	2.66	2.83	2.92
100%定伸应力/MPa	0.62	0.67	0.68	0.69	0.75	0.59	0.60	0.62	0.65	0.66
300%定伸应力/MPa	1.04	1.17	1.21	1.24	1.32	1.01	1.03	1.05	1.08	1.12
拉伸强度/MPa	21.04	20.60	20.25	19.85	19.65	20.87	21.20	21.45	22.10	23.28
拉断伸长率/%	915	870	865	845	810	865	870	875	895	920
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	54	50	49	42	39	42	43	44	46	54

从表 1 可以看出,在两种硫化体系下,胶膜的交联密度和定伸应力均随促进剂用量的增大而增大。这是由于随着促进剂 ZDiBC 和 ZDC 用量的增大,它们的促进硫化效果都增大,因而胶膜的交联密度增大。采用促进剂 ZDiBC 的胶膜交联密度比采用促进剂 ZDC 的胶膜大,这是因为促进剂 ZDiBC 的活性比促进剂 ZDC 高。

从表 1 还可以看出:随着促进剂用量的增大,采用促进剂 ZDiBC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小;而采用促进剂 ZDC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐增大。分析认为,胶乳在硫化时,交联反应只在胶粒表面进行,产生的交联结构通过热运动逐步扩散转移至胶粒内部,胶乳成膜后交联结构还可转移分布到胶粒之间,加强胶粒之间的结合;同时,交联结构又会限制橡胶分子的运动,交联密度越大,对分子运动的限制越大,交联结构通过运动分布到胶粒之间越困难,胶粒之间的结合就越弱^[9-11]。因此,在促进剂 ZDiBC 硫化体系下,由于 ZDiBC 的

活性高,硫化速度快,胶粒表面很快发生交联,而硫化时间又短,从而导致胶粒内部交联结构分布不均匀;同时随着交联密度的增大,胶粒之间的结合减弱,也就造成胶膜的物理性能下降。

2.2 硫化温度

当促进剂用量为 1.5 份时,分别在不同温度下将胶乳硫化 2 h 制得胶膜,测试胶膜的交联密度和物理性能,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出:随着硫化温度的升高,采用促进剂 ZDiBC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小;而采用促进剂 ZDC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度则先增大后减小。分析认为,温度升高,硫化速度加快,胶粒表面很快发生交联,导致胶粒内部交联结构分布不均匀,同时胶粒表面过高的交联度又会限制胶粒之间的结合,使胶膜的物理性能随之下降^[12-13]。由于促进剂 ZDiBC 的活性高,在 60 ℃下硫化时,胶膜的物理性能就已下降,而促进剂 ZDC 的活性比促进剂 ZDiBC 弱,在 70 ℃下硫化时,胶膜的物

表 2 硫化温度对天然胶乳胶膜交联密度和物理性能的影响

项 目	ZDiBC 体系硫化温度/℃			ZDC 体系硫化温度/℃		
	50	60	70	50	60	70
交联密度 $\times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	2.89	3.27	3.43	2.42	2.66	2.91
100%定伸应力/MPa	0.66	0.68	0.71	0.60	0.62	0.64
300%定伸应力/MPa	1.16	1.21	1.23	1.04	1.05	1.08
拉伸强度/MPa	21.23	20.25	19.17	20.34	21.45	20.62
拉断伸长率/%	895	865	845	865	875	857
撕裂强度 $/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	51	49	47	41	44	42

理性能才下降。

硫化 2 h,制得硫化胶乳,贮存不同时间后制备胶膜,测试胶膜的交联密度和物理性能,结果如表 3 所示。

2.3 贮存时间

当促进剂用量为 1.5 份时,在 60 ℃下将胶乳

表 3 贮存时间对天然胶乳胶膜交联密度和物理性能的影响

项 目	ZDiBC 体系贮存时间/d					ZDC 体系贮存时间/d				
	0	3	7	15	30	0	3	7	15	30
交联密度 $\times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	3.27	4.72	4.78	4.80	4.82	2.66	3.00	3.10	3.15	3.19
100%定伸应力/MPa	0.68	0.75	0.77	0.80	0.85	0.62	0.67	0.68	0.71	0.73
300%定伸应力/MPa	1.21	1.38	1.45	1.53	1.65	1.05	1.13	1.14	1.17	1.21
拉伸强度/MPa	20.25	13.10	12.92	12.66	12.52	21.45	22.72	20.05	17.56	16.03
拉断伸长率/%	865	730	690	670	630	875	905	880	885	873
撕裂强度 $/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	49	32	26	26	24	44	46	44	39	36

从表 3 可以看出:随着硫化胶乳贮存时间的延长,采用促进剂 ZDiBC 的胶乳硫化程度不断提高,胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小,特别是贮存 3 d 后,硫化程度显著提高,胶膜的物理性能明显下降;而采用促进剂 ZDC 的胶乳硫化程度也不断提高,但胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度则呈先增大后减小趋势。分析认为,由于促进剂 ZDiBC 的活性很强,因此在短时间内胶乳的硫化程度迅速提高,胶膜的物理性能快速下降,而促进剂 ZDC 的活性比促进剂 ZDiBC 弱,硫化程度提高较慢,同时在贮存过程中,胶粒内的交联结构逐渐分布均匀,因此胶膜的物理性能先提高后呈下降趋势。

3 结论

(1)随着促进剂用量的增大,采用促进剂 ZDiBC 的天然胶乳胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小;而采用促进剂 ZDC 的天然胶乳胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐增大。采用促进剂 ZDiBC 的胶膜交联密度比采用促进剂 ZDC 的胶膜大。

(2)随着胶乳硫化温度的升高,采用促进剂

ZDiBC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小;而采用促进剂 ZDC 的胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度则先增大后减小。

(3)随着硫化胶乳贮存时间的延长,采用促进剂 ZDiBC 的胶乳硫化程度不断提高,胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐减小;而采用促进剂 ZDC 的胶乳硫化程度也不断提高,但胶膜的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度则呈先增大后减小趋势。

参考文献:

[1] 李淑娟,范山鹰. 橡胶制品中 N-亚硝酸研究综述[J]. 橡胶科技市场,2007,5(15):6-9.

[2] 鲜启明,黄沛力. 乳胶制品中 N-亚硝酸析出物的 GC-MS/SIM 检测[J]. 分析测试学报,2008,27(4):445-447.

[3] 幸苑娜,王欣,陈泽勇,等. 气相色谱-正化学源质谱法测定家用橡胶手套中 7 种 N-亚硝酸及其前体物的迁移量[J]. 分析测试学报,2011,30(5):503-508.

[4] 封棣,程雪莲,张冬俐,等. 中国市售天然乳胶避孕套中亚硝酸迁移量的检测分析[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(3):483-484.

[5] 梁轩,王晖,鲜启明,等. 奶嘴中 N-亚硝酸析出物的含量测定与暴露研究[J]. 中国全科医学,2010,13(10):1070-1072.

[6] Ferradino A,Zukowski R. 低亚硝酸的经济型超促进剂[J].

李花婷,摘译. 橡胶工业,1998,45(3):153-157.

- [7] 顾铭权. 现代硫黄硫化剂技术前沿——高分散、热稳定、不喷硫、不产生亚硝胺的硫化剂[J]. 橡胶工业,2004,51(4):222-223.
- [8] 李志君. 天然橡胶的分析与试验[M]. 北京:中国农业大学出版社,2007:239-240.
- [9] 胡又牧,周尧芳,陈文聪. 橡胶胶乳的硫化过程[J]. 科学通报,1966,17(12):544-547.
- [10] 胡又牧,周尧芳,陈文聪. 硫化胶乳胶膜的性质[J]. 科学通

报,1966,17(11):515-519.

- [11] 谭海生. 硫化 NR 胶乳胶膜的结构与性能研究[J]. 橡胶工业,1999,46(1):8-11.
- [12] 李增贵,周尧芳. 硫化胶乳的研究——硫化天然胶乳的凝胶及胶膜的物理性能[J]. 高分子通讯,1963,5(3):101-109.
- [13] 胡又牧,周尧芳,于松林. 橡胶胶乳的硫化. I. 胶乳硫化基本规律的初步探讨[J]. 高分子通讯,1966,8(1):10-20.

收稿日期:2013-09-26

Effect of Accelerator ZDiBC on Physical Properties of NR Latex Film

LI Jia-guang¹, TAN Hai-sheng¹, HE Ying-ping¹, LIAO Xiao-xue¹, LIU Ya-juan¹, MA Ji-ming²

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Wenzhou Zhulian Industrial Co., Ltd, Wenzhou 325000, China)

Abstract: The effect of accelerator ZDiBC on the physical properties of NR latex film was investigated and compared with accelerator ZDC. The results showed that, as the addition level of accelerators increased, the tensile strength, elongation at break and tear strength of the film added accelerator ZDiBC decreased gradually, the corresponding properties of the film with accelerator ZDiBC decreased gradually, while those properties of the film with accelerator ZDC increased gradually. As the curing temperature of the latex increased or the storage time of the vulcanized latex extended, the tensile strength, elongation at break and tear strength of the film with accelerator ZDiBC decreased gradually, while those properties of the film with accelerator ZDC increased at first and then decreased.

Key words: NR latex; film; accelerator; physical property

甲基单苯基乙烯基高温热硫化 硅橡胶合成方法

中图分类号: TQ333.93 文献标志码: D

由中国工程物理研究院化工材料研究所申请的专利(公开号 CN 102850551A, 公开日期 2013-01-02)“甲基单苯基乙烯基高温热硫化硅橡胶合成方法”, 提供了一种甲基单苯基乙烯基高温热硫化硅橡胶合成方法, 包括: ①原料脱水。将甲基环硅氧烷单体、甲基乙烯基环硅氧烷单体和甲基苯基环硅氧烷单体加入聚合反应釜中, 在 45~85℃下抽真空, 真空度为 -0.1~-0.098 MPa, 边抽真空边鼓入氮气或边搅拌, 以提高脱水速率, 脱水时间为 1~4 h。②加入助剂。封端剂六甲基二硅氧烷或四甲基二乙烯基二硅氧烷或 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷, 催化剂四甲基氢氧化铵(碱胶)或四丁基氢氧化磷或氢氧化钾或氢氧化铯等, 催化剂的加入量是甲基环硅氧烷单体总质量的 0.001%~0.3%; 封端剂加入量为

催化剂加入量的 2.5 倍。③聚合反应。将上述混合物进行充分搅拌, 混合均匀后, 升温至 85~165℃, 在常压条件下进行聚合反应; 为防止反应物料和空气接触, 可用惰性气体如氮气保护; 反应时间为 2~10 h。④除催化剂。将聚合后的产物升温至 145~175℃, 常压下破除催化剂, 时间约 1~2 h。⑤闪蒸脱挥发分。将破除催化剂后的物料通过管道输入闪蒸釜, 经过釜内上部花板, 在 -0.1~-0.098 MPa 的压力条件下, 闪蒸脱去低分子挥发分, 闪蒸釜内温度为 145~185℃; 挥发分经过冷凝回收可作为原料进行脱水, 实现循环再利用。⑥冷却出料。闪蒸脱挥发分的产品冷却到室温后, 出料到料桶内, 得到最终产品。与甲基苯基乙烯基硅橡胶相比, 该甲基单苯基乙烯基高温热硫化硅橡胶具有更好的分子链柔顺性和蠕变性能以及良好的流变加工性能, 可有效拓展材料的阻尼温域。

(本刊编辑部 赵敏)