

测试·分析

# 天然胶乳海绵的耐高温老化性能研究

钟文翰<sup>1</sup>, 章向宇<sup>1</sup>, 徐文<sup>1</sup>, 车希泓<sup>1</sup>, 陈晨<sup>2</sup>

(1. 浙江省轻工业品质量检验研究院, 浙江 杭州 310018; 2. 中国计量大学 质量与安全工程学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要:**将天然胶乳海绵材料在100℃高温下进行加速老化试验,研究其老化行为。结果表明:随着老化时间的延长,天然胶乳海绵的多孔结构被破坏,且破坏程度逐渐提高,前期的老化速率大于后期的老化速率;老化过程中,天然胶乳海绵出现发黄、发黑现象,色值出现明显变化,交联密度随老化时间的延长而增大。

**关键词:**天然胶乳;海绵;高温老化;老化行为;微观形貌;色值;交联密度

**中图分类号:**TQ331.2;TQ337<sup>+</sup>.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2021)11-0854-04

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2021.11.0854



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

随着人们生活水平提高,如今的床垫、枕头、沙发等家居产品除了使用聚氨酯海绵、棕垫等原材料外,也不断采用新型的海绵材料<sup>[1]</sup>。其中乳胶海绵是一种常见的透气材料<sup>[2-3]</sup>。乳胶家居产品是以乳胶海绵为芯材,以针织面料制作外套的床垫、枕头、沙发等产品。乳胶海绵含有大量三维多孔结构,为增加其透气性,材料整个表面分布气孔<sup>[4]</sup>。这种结构特征可确保胶乳海绵的透气性良好,制备的家居产品的舒适性高。胶乳海绵具有透气性和弹性好、防螨、防菌、健康环保等优点,倍受广大消费者青睐,其安全性能也越来越受关注<sup>[5-9]</sup>。

然而乳胶海绵受热、氧、介质、应力等因素的作用易发生老化现象,导致其结构变化和性能退化,甚至丧失使用价值<sup>[10-12]</sup>。其中,热、氧是重要的老化因素<sup>[13-14]</sup>。近年来,我国乳胶家居产品产量逐年增长,但其老化给生产企业、销售企业、消费者等造成了很大困扰。因此对于乳胶海绵老化行为的探究极为紧迫。

本工作将天然胶乳海绵在100℃高温下进行加速老化试验,通过对比分析老化前后海绵的微

观形貌、色值和交联密度变化,对其老化行为进行研究,为制备耐老化的高性能天然胶乳家居产品提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料和仪器

天然胶乳海绵(天然胶乳质量分数为0.8),江苏爱德福乳胶制品有限公司产品;GDJ-100C型高低温恒温恒湿箱(温度为-40~150℃,湿度为20%~98%),无锡苏南试验设备有限公司产品;Color-Eye 7000A型分光光度仪、玻璃干燥器,美国爱色丽公司产品;JEOL JSM-5900LV型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

### 1.2 试样制备

为保证试验的准确性,在同一块天然胶乳海绵上裁剪试样,每个试样尺寸为12.5 cm×2.5 cm×1 cm。将试样放入干燥箱[见图1(a)]中干燥48 h,再放入玻璃干燥器中冷却2 h,然后称取试样的初始质量,再在100℃下老化。为保证试样每个面受热均匀和充分老化,将老化试验试样悬挂于恒温恒湿箱内[如图1(b)所示]。

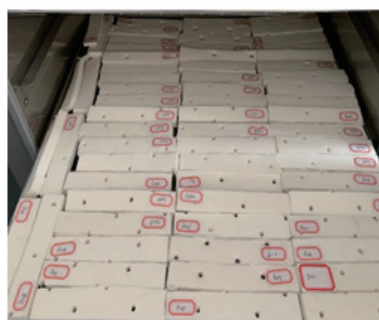
**基金项目:**浙江省市场监督管理局科研计划项目(20190117)

**作者简介:**钟文翰(1982—),女,四川广元人,浙江省轻工业品质量检验研究院高级工程师,硕士,主要从事家居产品质量方面的研究。

**E-mail:**64427096@qq.com

**引用本文:**钟文翰,章向宇,徐文,等.天然胶乳海绵的耐高温老化性能研究[J].橡胶工业,2021,68(11):854-857.

**Citation:** ZHONG Wenhan, ZHANG Xiangyu, XU Wen, et al. Study on high temperature aging resistance of natural rubber latex sponge[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(11): 854-857.



(a) 干燥放置



(b) 老化放置

图1 试样干燥和老化放置方式

Fig. 1 Placement methods of sample drying and aging

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 微观形貌

用SEM观察老化前后试样的微观形貌,试样表面进行离子束溅射镀金,镀层厚度为1~20 nm,加速电压为15 kV。

#### 1.3.2 色值

用反射分光光度计测试试样的色值,白度指数用CIE Granz 82法测定,黄度指数用ASTM E313-73 (D1925) 法测定,并测定黄度指数与白度指数变化。

#### 1.3.3 交联密度

用平衡溶胀法测定试样老化前后的交联密度( $V_e$ )。将试样浸入环己烷中浸泡1周,每隔3 d用新鲜的环己烷替换溶剂。交联密度由Flory-Rehner方程计算,见式(1)。

$V_e = [\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2] / [V_0 (V_r^{1/3} - V_r/2)]$  (1)  
式中: $V_e$ 为交联密度,  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $V_r$ 为试样的橡胶体积分数,根据式(2)计算; $V_0$ 为溶剂的物质的量体积,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\chi$ 为试样与环己烷相互作用参数,取0.35。

$$V_r = (W_d/\rho) / [W_d/\rho + (W_s - W_d)/\rho_s] \quad (2)$$

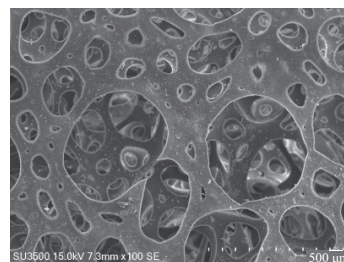
式中: $W_d$ 为膨胀试样干燥后的质量, g;  $W_s$ 为膨胀试样的质量, g;  $\rho$ 和 $\rho_s$ 分别为试样和溶剂的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

## 2 结果与讨论

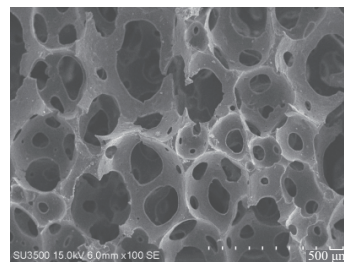
### 2.1 微观形貌

老化前后天然胶乳海绵的SEM照片见图2。

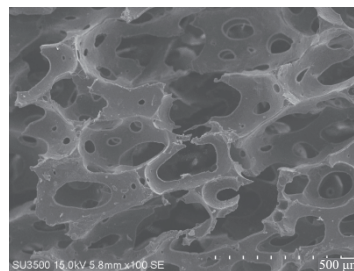
从图2可以看出:老化前的天然胶乳海绵有大量完整的多孔结构,这也是其具有良好透气性和弹性的根本原因;老化24 d时,天然胶乳海绵内部的部分大孔结构开始破坏,出现开裂现象;老化48 d时,孔结构破坏严重,出现大量断裂现象;但老化0~24 d时破坏的孔结构数量大于老化24~48 d时破坏的孔结构数量。由此可以推断,在老化过程中,天然胶乳海绵的前期老化速率大于后期老化速率。



(a) 老化前



(b) 老化24 d(老化中)



(c) 老化48 d(老化后)

图2 老化前后天然胶乳海绵的SEM照片

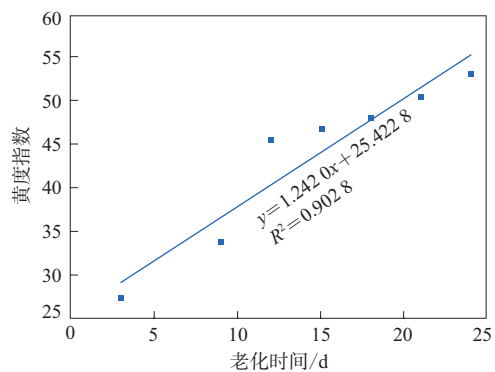
Fig. 2 SEM photos of natural latex sponge before and after aging

## 2.2 色值

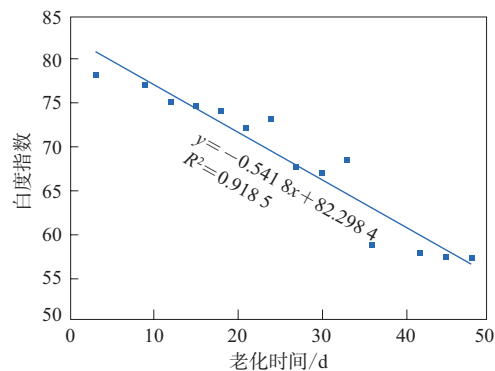
天然胶乳海绵在老化过程中出现颜色变化,由老化前的白色开始发黄再转变为深褐色或黑色。因此可以用黄度指数和白度指数表征天然胶乳海绵的老化程度。天然胶乳海绵的色值随老化时间的变化曲线见图3。

由图3(a)可知,天然胶乳海绵的黄度指数由老化前的27.10增大至老化24 d时的53.03,增幅为95.68%。通过最小二乘法拟合得到黄度指数拟合曲线 $y=1.2420x+25.4228$ ,由黄度指数表征的老化速率为 $1.2420\text{ d}^{-1}$ 。

由图3(b)可知,在老化过程中白度指数由老化前的78.09减小至老化48 d时的56.81,降幅为27.25%。通过最小二乘法拟合得到白度指数拟合曲线 $y=-0.5418x+82.2984$ ,由白度指数表征的老化速率为 $0.5418\text{ d}^{-1}$ 。天然胶乳海绵在热、氧



(a) 黄度指数



(b) 白度指数

图3 天然胶乳海绵的色值随老化时间的变化

Fig. 3 Variation of color values of natural latex sponge with aging time

作用下,会产生只反射黄色和不发射任何光的生色基团,使得材料呈黄色、褐色或黑色。

## 2.3 交联密度

天然胶乳海绵的交联密度与性能有密切关系。随着热氧老化时间的延长,天然胶乳海绵的交联密度增大,其分子链的运动受到限制,产生一定变形所需要的力增大,性能也随之变化。天然胶乳海绵的交联密度变化从某种程度上反映了其老化速率。

天然胶乳海绵的交联密度随老化时间的变化曲线见图4。

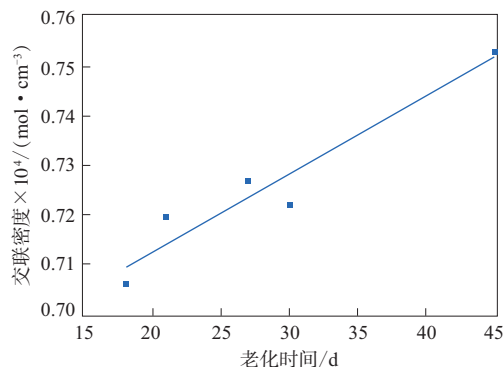


图4 天然胶乳海绵的交联密度随老化时间的变化

Fig. 4 Variation of crosslinking densities of natural latex sponge with aging time

由图4可知,天然胶乳海绵的交联密度随老化时间的延长而增大,由交联密度表征的天然胶乳海绵在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的老化速率为 $1.5477 \times 10^{-7}\text{ d}^{-1}$ 。由于天然胶乳海绵橡胶分子中有大量较低键能的不饱和双键,在热应力作用下易发生断裂、交联、活跃自由基含量增大,导致海绵的交联程度快速提高,交联密度迅速增大。

## 3 结论

(1) 随着老化时间的延长,天然胶乳海绵的多孔结构被破坏,且破坏程度随老化时间的延长而提高,前期的老化速率大于后期的老化速率。

(2) 天然胶乳海绵在老化过程中出现发黄、发黑现象,色值出现明显变化,黄度指数由老化前的27.10增大至老化24 h时的53.03,增幅为95.68%;白度指数由老化前的78.09减小至老化48 h时的56.81,降幅为27.25%。

(3) 天然胶乳海绵的交联密度随老化时间的延长而增大, 由交联密度表征的天然胶乳海绵在 100 ℃ 下的老化速率为  $1.5477 \times 10^{-7} \text{ d}^{-1}$ 。

### 参考文献:

- [1] 刘元俊, 贺传兰, 邓建国, 等. 硬质聚氨酯泡沫塑料室内贮存老化机理研究[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 56-58.  
LIU Y J, HE C L, DENG J G, et al. Aging mechanism of rigid polyurethane foams at indoor storage conditions[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(1): 56-58.
- [2] 赵颖峰, 袁慧雯, 薛涛, 等. 乳胶床垫的耐久性和老化性能研究[J]. 科技创新与应用, 2020(31): 52-53.  
ZHAO Y F, YUAN H W, XUE T, et al. Study on durability and aging performance of latex mattress[J]. Technology Innovation and Application, 2020(31): 52-53.
- [3] 孙建华. 国外乳胶制品的开发与技术进展[J]. 中国橡胶, 2010, 26(9): 16-19.  
SUN J H. Development and technical progress of foreign latex products[J]. China Rubber, 2010, 26(9): 16-19.
- [4] 金冰, 胡小锋, 魏伯荣, 等. 天然橡胶的热氧老化研究[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(2): 41-44.  
JIN B, HU X F, WEI B R, et al. Study on thermal oxidative aging of natural rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2003, 24(2): 41-44.
- [5] 祁栋灵, 王秀全, 张志扬, 等. 世界天然橡胶产业现状及科技对其推动力分析[J]. 热带农业科学, 2013, 33(1): 61-66.  
QI D L, WANG X Q, ZHANG Z Y, et al. Current situation of world natural rubber industry and its driving force by science and technology[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2013, 33(1): 61-66.
- [6] 袁子成. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 农业出版社, 1991: 123-134.
- [7] 初树涛. 一种乳胶床垫[P]. 中国: CN 209950850U, 2020-01-17.
- [8] 魏邦柱. 胶乳·乳液应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 783-822.
- [9] 王博, 张金海, 范松林. 一种乳胶枕头生产工艺[P]. 中国: CN 109734972A, 2019-05-10.
- [10] 刘璇, 杨睿, 杨文, 等. 丁腈橡胶热氧老化过程结构性能关系研究[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(6): 1-3.  
LIU X, YANG R, YANG W, et al. Relationship between structure and property of nitrile rubber during thermo-oxidative aging[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(6): 1-3.
- [11] 丁玲, 李志辉, 杨慧, 等. 天然橡胶的老化机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 76-83.  
DING L, LI Z H, YANG H, et al. Aging mechanism of natural rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(5): 76-83.
- [12] 汪艳萍, 张树勇, 卫忠玲. 硫化天然橡胶动态力学性能研究[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版), 2010, 29(2): 119-124.  
WANG Y P, ZHANG S Y, WEI Z L. Investigation of dynamic mechanical properties for vulcanized natural rubber[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 29(2): 119-124.
- [13] GAC P Y L, ARHANT M, DAVIES P, et al. Fatigue behavior of natural rubber in marine environment: Comparison between air and sea water[J]. Materials and Design, 2015, 65: 462-467.
- [14] 贺经纬, 赵秀英, 郑玮, 等. 二维相关红外光谱法及标准线性固态模型对天然橡胶热氧老化机理的研究[J]. 高分子学报, 2016(2): 234-241.  
HE J W, ZHAO X Y, ZHENG W, et al. Studies on thermo-oxidative aging mechanism of natural rubber by two dimensional correlation infrared spectrum method and the standard linear solid model[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(2): 234-241.

收稿日期: 2021-05-13

## Study on High Temperature Aging Resistance of Natural Rubber Latex Sponge

ZHONG Wenhan<sup>1</sup>, ZHANG Xiangyu<sup>1</sup>, XU Wen<sup>1</sup>, CHE Xihong<sup>1</sup>, CHEN Chen<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Light Industrial Products Inspection and Research Institute, Hangzhou 310018, China; 2. China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The aging behavior of natural rubber latex sponge was studied by accelerated aging test at 100℃. The results showed that with the extension of the aging time, the porous structure of the natural rubber latex sponge was damaged, the damage degree increased gradually, and the aging rate in the early stage was higher than that in the later stage. During the aging process, the natural rubber latex sponge appeared yellow and black, the color value changed obviously, and the crosslinking density increased with the aging time.

**Key words:** natural rubber latex; sponge; high temperature aging; aging behavior; micromorphology; color value; crosslinking density