



硫化体系对天然胶乳制品质量的影响

唐翠芳

(天津三九乳胶有限公司 天津 300141)

对胶乳进行硫化通常是以水分散体或水溶液形式把硫化剂加入到胶乳中,目的是使胶乳粒子内部橡胶相的交联,但并不破坏胶乳体系的稳定性。胶乳硫化所形成的交联结构中含有比干胶硫化物更多的硫键,而且多硫键中硫原子数较高。硫化促进剂是指能使橡胶分子之间产生交联、形成三维网状结构并能改善橡胶使用性能的物质。有机硫化促进剂按其硫化氢反应时间所呈现的酸碱性又分为酸性促进剂、碱性促进剂和中性促进剂。属于酸性促进剂的有噻唑类、秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐类;属于碱性促进剂的有胍类、脒类;属于中性促进剂的有次磺酰胺类和硫脲类。

目前为提高产品质量,确保产品的性能,国内外生产厂家都十分注重化工辅助料的选择,特别是硫化剂、防老剂、促进剂的选择,因为相对数量的促进剂不仅会对工艺产生影响,同时对胶乳制品的物理性能、化学性能及使用性能都会产生影响。通过研究发现,两种促进剂共同使用可以使产品性能得到更好的改进。硫化体系并用的优点是可以改善制品的硫化程度,在提高制品的拉伸强度、定伸应力、硬度、弹性的同时,还能提高胶料的硫化速度。以下讨论一些硫化体系对天然胶乳胶膜性能的影响。

1 实验

1.1 原材料及制备

在试验中使用的是二硫代碳酸脂类促进剂及噻唑类促进剂。噻唑类促进剂由于硫化特性比较好,因此应用比较广泛。与二硫代氨基甲酸盐类和秋兰姆类促进剂相比,噻唑类促进剂的活性低一些,硫化速度也比较慢。单独使用噻唑类促进剂时,制品的硫化程度比较低。除特殊情况外,噻

唑类促进剂一般都是与碱性促进剂二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆促进剂并用。为了进一步对硫化剂所产生的影响进行研究,在试验过程中使用了不同浓度及不同配比的材料。

试验使用的是高氨离心天然胶乳。除胶乳外,试验还使用了酪素;油酸钾;氨水;钠-正-丁基-二硫代碳酸脂,商品名 TP (NTP),由日本 Ouchi Shinko 化学公司提供;活性二硫代碳酸脂,商品名 Set-sit-5 (S-5),由美国 Vanderbilt 公司提供;2,2-甲基-4-乙基-6-叔丁基苯酚,商品名 No-crac (NS-5),由日本 Ouchi Shinko 化学公司提供;聚黄酸纳,商品名 Darvan 1 和 2 (D-1, D-2),由美国 Vanderbilt 公司提供;2-硫醇基苯并噻唑锌盐 (ZMBT);氧化锌及硫黄都是商品级。

像硫黄、氧化锌这类固体配合剂在使用前均被研磨了 72h,被制备成一种 50% 配合分散体。另外还准备了一份 35% 的 ZMBT 分散体。氨的用量是 25%、油酸甲的用量是 20%、酪素的用量是 10%。Set-sit-5 及 NTP 作为水溶促进剂使用,直接加入胶乳中并被彻底搅拌。加料的顺序是 60% 的离心胶乳、NaOH 0.28 份、K-oleate 0.02 份、酪素 0.02 份、NTP 0.2 份、S-5 0.5 份、NS-5 0.5 份、D-1 0.045 份、D-2 0.045 份、ZnO 0.9 份、S 1.5 份。以上化工物料是按干比重量(每 100 份)计算。

1.2 主要仪器和测试

在试验进行之前,这些被浸出的试片在试验室内停放 24h。根据美国标准 ASTM 412 (1980 版),使用“Instro”牌拉力机对胶膜的拉伸强度、500% 的定伸应力及扯断伸长进行了测试。根据 ISO 4074/6-1984 对爆破体积及爆破压力进行了测试。老化试验是在一台烘箱内进行的,老化条

件是 70℃,老化时间是 168h。耐老化的判定是在老化试验之后按照不同性能的百分比保持率情况判断。

2 结果与讨论

2.1 硫黄用量的影响

表 1 S-5 与 NTP 促进剂并用

配方	1	2	3	4
硫黄/重量份	0.5	1.0	1.5	2.0
性能				
500%定伸应力/MPa	7.0	7.5	8.0	8.5
拉伸强度/MPa	18.7	19.6	20.9	21.9
扯断伸长率/%	764	778	791	798
爆破体积/L	27.8	29.5	31.8	34.5
爆破压力/kPa	0.9	1.1	1.4	1.6

表 2 S-5 与 ZMBT 促进剂并用

配方	1	2	3	4
硫黄/重量份	0.5	1.0	1.5	2.0
性能				
500%定伸应力/MPa	8.0	9.0	9.9	8.5
拉伸强度/MPa	20.2	21.3	21.4	22.4
扯断伸长率/%	791	793	789	804
爆破体积/L	30.0	31.5	29.8	30.6
爆破压力/kPa	1.0	1.1	1.4	1.3

通过表 1、2 所列内容可以发现,随着硫黄用量的增加,定伸应力及拉伸强度增加,伸长率同样也增加。另外随着硫黄用量的增加,也观察到爆破体积及爆破压力也有一种合理的增加。爆破体积的增加并不是因为硫黄用量比较高造成的。不过耐老化性能(爆破体积及爆破压力)却随着硫黄用量的增加而下降。

在天然橡胶的硫黄硫化过程中,在聚合物链之间形成了单及聚硫化物交联。随着硫黄用量的增加,影响定伸应力值的交联密度也增加了。众所周知,在天然橡胶内有一种硫黄用量很高的硫化体系,这个体系将会使那些起主导作用的聚硫化物形成交联。正是由于这些聚合物所产生的柔软性,才使胶乳制品能够具有比较大的伸长率及比较好的抗张强度。不过这些聚硫化物交联是不太耐热的,而且硫黄用量比较高时,硫化物的耐老化性能是比较差的。通过表 1、2 还可以了解到,当 S-5 与 ZMBT 促进剂并用时,硫黄用量还是有区别的。另外还可以观察到,随着硫黄用量的增

加,定伸应力及拉伸强度也增加了。避孕套的爆破压力也会受硫黄用量的影响,但受影响的程度不会太大。不过值得引起注意的是,当 S-5 与 ZMBT 促进剂并用时,大剂量的使用硫黄不会对老化性能产生不利的影响。

2.2 S-5 与 ZMBT 并用

在被研究的配方中,S-5 与 NTP 的用量分别是 0.5 份和 0.2 份。从试验结果上看,当 S-5 被单独使用时,和 S-5 与 ZMBT 并用的差异很大。当配方中 S-5 的用量仍为 0.5 份,把 ZMBT 的用量稍微增加一些的时候,发现定伸应力的增加还是比较稳定的,这也是交联程度增加的一种表现。与此同时,抗张强度也有所增加,尽管它不像定伸应力那样变化那么大。不过拉伸性能方面也有一定程度的下降。所有这些变化都表明,与参考配方相比较,当 S-5 与 ZMBT 促进剂并用时,为橡胶提供了充分的硫化条件,而且这些特点在所试样品的爆破压力值上也得到了充分的体现。但当 S-5 与 ZMBT 并用时,爆破体积却是比较低的,同时研究人员还注意到,当 S-5 被单独使用时,爆破体积还是显示出一个比较高的值。试样经过老化以后发现,像模数、拉伸强度、爆破压力及爆破体积这些性能的保持率要比对比配方高很多。因此可以推断这种促进剂并用的方法,不仅加速了硫化,同时也引发了占主导作用的较短硫黄交联的形成。另外从中也可以了解到,在天然橡胶硫化胶内,ZMBT 还是能够起到一些防老剂的作用。

表 3 ZMBT 与 S-5 并用

配方	1	2	3	4	5	6
S-5/重量份	Nil	0.1	0.2	0.3	0.2	Nil
ZMBT/重量份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	1.0
性能						
500%定伸应力/MPa	9.0	8.9	8.8	8.7	9.3	9.5
拉伸强度/MPa	20.1	21.4	22.3	22.5	23.4	21.9
扯断伸长率/%	802	786	783	795	778	789
爆破体积/L	32.0	30.2	27.6	26.3	26.9	30.8
爆破压力/kPa	1.0	1.0	1.3	1.3	1.2	1.1
定伸应力的保持率/%	74.1	76.9	77.4	79.0	77.1	77.0
拉伸强度的保持率/%	85.6	84.6	82.1	81.1	76.9	77.6
扯断伸长的保持率/%	94.2	98.0	97.8	98.7	99.0	98.5
爆破体积的保持率/%	61.7	70.8	81.9	85.4	73.3	69.1
爆破压力的保持率/%	68.7	69.7	72.4	79.1	67.8	68.7

在表 3 内可以看到,这两种促进剂的使用比

例被倒了过来,ZMBT 的用量要高一些。观察到的结果是,这些并用的模数及拉伸强度总体上比以上 S-5 与 ZMBT 并用的效果要好,不过爆破体积及爆破压力值不是太好,但无论如何两种促进剂并用的耐老化情况或多或少还是可以比较的。

2.3 NTP 与 ZMBT 并用

只使用 NTP 促进剂时,定伸应力相对低些,而且爆破压力也是如此。不过拉伸强度、伸长率及爆破体积在某种程度上要高于参考配方。研究结果发现,NTP 与 ZMBT 并用会出现较高的定伸应力及拉伸强度,但爆破体积及爆破压力比较低。在耐老化性能方面,这种促进剂并用的效果要比参考配方稍微好些,但不如 S-5 与 ZMBT 并用的效果好。总的来说 NTP 与 ZMBT 并用的效果在某些方面要比 S-5 与 ZMBT 并用的效果好,但有的人却持相反的观点。

2.4 ZMBT 与 NTP 并用

ZMBT 与 NTP 并用的目的是要探索把噻唑类促进剂作为一个主要促进剂使用时,在产品整体性能方面会出现变化。通过表 4 可以发现,ZMBT 与 NTP 并用效果在很多方面要好于所使用的参考配方。定伸应力、拉伸强度及爆破体积都要明显的好于参考配方,尽管爆破压力稍微差一些,但仍在标准的允许范围之内。在研究中也曾单独使用过 ZMBT 促进剂,但性能却与参考配方有很大的差异。研究结果发现,0.5 份的 ZMBT 与 0.3 份的 NTP 并用最佳。另外正如对不同性能百分比保持率所做的估计,当这些促进剂被并用时,耐老化性能同样也得到了改进。在研究中还发现 ZMBT 与 NTP 用量分别是 0.5 份及 0.3 份时是最理想的。

不同类型的二硫代氨基甲酸盐类促进剂的促进作用是有相当大的区别,这也许就是为什么同等数量的促进剂效果却不同的原因。尽管噻唑类促进剂不能很好的作用于胶乳,但作为辅助促进剂,与二硫代氨基甲酸盐类促进剂一起使用时,它还是能够提供定伸应力比较高的硫化物。对胶乳制品来说,最适用的噻唑类促进剂是 ZMBT。通过上面试验可以对 ZMBT 的具体作用有一个了解。另外还有报告说,适当的使用 MBT 硫化物所提供的硫化曲线比使用其它类型的促进剂要好的多,因为即便是在过硫的情况下,它们也能保持

强度性能。

当二硫代氨基甲酸盐类促进剂被单独使用时,这种避孕套的低机械强度可能是由于它们自身显示出来的峰值硫化造成的。这种现象会造成硫化胶硫化返原,即便是在稍微过硫条件下也会如此。当用噻唑类促进剂部分代替二硫代氨基甲酸盐类促进剂时,这种现象就会减少,因为 ZMBT 同样具有耐硫化返原的作用。

表 4 ZMBT 与 NTP 并用

配方	1	2	3	4	5	6
NTP/重量份	Nil	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3
ZMBT/重量份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7
性能						
500%定伸应力/MPa	9.0	8.8	8.7	8.7	9.7	9.5
拉伸强度/MPa	20.1	21.8	22.5	22.0	23.1	23.0
扯断伸长率/%	790	789	788	793	785	788
爆破体积/L	31.0	29.9	32.1	34.8	35.9	36.1
爆破压力/kPa	1.0	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3
定伸应力的保持率/%	74.1	75.6	75.9	76.8	76.8	76.7
拉伸强度的保持率/%	85.6	79.8	81.8	82.7	77.5	77.0
扯断伸长的保持率/%	97.4	96.0	97.6	97.7	93.8	94.2
爆破体积的保持率/%	61.7	63.4	64.8	68.1	60.4	61.8
爆破压力的保持率/%	68.7	66.8	70.1	71.4	65.3	66.1

3 结论

- 1. 研究结果发现,硫黄的数量及促进剂的种类对避孕套产品的性能、爆破体积及爆破压力有一定的影响。
- 2. 通过对不同促进剂并用进行研究发现,S-5 与 ZMBT 及 NTP 与 ZMBT 并用可以对避孕套产品产生良好的结果。
- 3. 与其它促进剂并用的情况相比发现,S-5 与 ZMBT 体系可以为避孕套产品提供最佳的耐老化性能。
- 4. 避孕套产品的机械强度随着硫黄浓度的增加而增加,但是耐老化性能将会下降。

▲日前,在由《人民日报》社市场信息中心主办、60 多家权威行业协会协办、各大媒体参与的“首届中国市场产品质量用户满意度调查”大型公益活动中,山东玲珑橡胶有限公司生产的“玲珑”牌轮胎被用户推选为“中国市场产品质量用户满意首选品牌”。

刘纯宝