

# 氧化锌对硫化天然胶乳性能的影响

廖小雪, 吴 翠, 张新财

(海南大学材料与化工学院, 海南海口 570228)

**摘要:**研究氧化锌对硫化天然胶乳胶膜和胶体性能的影响, 考察在短期贮存中胶乳胶体的稳定性。结果表明, 2种新型氧化锌与普通工业氧化锌的硫化胶膜和胶乳胶体性能相差不大, 氧化锌用量在 0.4~0.6 份时胶膜性能最好。

**关键词:**氧化锌; 天然胶乳; 胶膜; 胶乳胶体; 稳定性

硫化胶乳是橡胶分子产生交联的胶乳, 为使硫化天然胶乳满足特定制品的要求, 人们就硫化体系对天然胶乳硫化性能的影响做了大量研究工作。氧化锌是胶乳生产中广泛应用的硫化活性剂, 在硫化过程中与促进剂、硬脂酸、硫黄等反应, 可提高促进剂和硫化剂的活性, 加快胶乳的硫化, 同时还可以改善制品的物理性能和耐老化性能。由于硫化胶乳的交联结构具有运动性, 残余的硫化助剂仍能引发硫化反应, 使硫化胶乳在贮存过程中的硫化程度不断增大, 从而影响硫化胶乳的贮存期。因此, 减少交联结构的运动性并除去残余的硫化助剂, 是防止硫化胶乳硫化程度不断增大的有效措施。

本工作比较 2 种新型活性剂氧化锌和普通氧化锌对硫化天然胶乳性能影响, 考察硫化胶膜的性能和硫化胶乳胶体的性能, 同时测定硫化天然胶乳胶体在短期贮存中机械稳定度(MST)、热稳定度及粘度。

## 1 实验

### 1.1 原材料

离心浓缩胶乳, 中国热带农业科学院试验农场胶厂产品; 氢氧化钾, 广东省番禺力强化工厂产品; 氯化铵, 广东达濠化工厂产品; 三氯甲烷和氨水, 广州化学试剂厂产品; 新型氧化锌 1(比表面积  $5.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和新型氧化锌 2(比表面积  $6.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 广西贵港格雷蒙化工冶炼有限公司产品; 干酪素、硫黄、二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDC)、氧化锌和平平加 O, 市售工业用品。

### 1.2 仪器和设备

LGY-II 型胶乳高速稳定仪, 上海利浦试验仪器厂产品; NDJ-79 型旋转式粘度计, 余姚市银环流量仪表有限公司产品; 501 型超级恒温器, 上海市实验仪器厂产品; DGF30/14-BADC 型电热鼓风干燥箱, 南京实验仪器厂产品; XL-50A 型拉力试验机, 广州试验仪器厂产品; DK-S22 型电热恒温水浴, 上海精宏实验设备有限公司产品。

### 1.3 配方

60%浓缩天然胶乳,100;40%氧化锌,变量;  
50%硫黄,1;20%氢氧化钾,0.1;20%平平加O,  
0.1;50%ZDC,0.5;软水,适量。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 分散体制备

50%硫黄、40%氧化锌、50%ZDC等配合剂分散体及20%氢氧化钾、10%酪素、20%平平加O按《天然橡胶分析与实验》的方法制备。

#### 1.4.2 硫化胶乳制备

制备工艺按《天然橡胶分析与实验》进行,硫化条件为:将胶乳搅拌均匀后置于恒温水浴锅中升温,温度缓慢升至70℃,每隔10min用氯仿胶凝法测定硫化程度,至胶乳硫化至氯仿值二末~三初迅速冷却,备用。

#### 1.4.3 硫化胶膜制备

将硫化胶乳过滤除去气泡,称取一定量的硫化胶乳缓慢浇注在水平放置的带有边框的平坦玻璃板内,在室温下晾干,将晾干后的试样在水浴锅中沥滤1h,自然条件下晾干后在70℃烘箱干燥40min,冷却后置于干燥器内,备用。

### 1.5 性能测试

硫化胶乳机械稳定性的测定根据标准GB 8301进行;硫化胶乳的粘度采用改良式毛细管粘度计测定;硫化胶乳的热稳定性根据《天然橡胶分析与实验》方法进行。其他性能测试均根据相应国家标准进行。

#### 1.6 平衡溶胀值测定

用涂膜法制备硫化胶膜,将胶膜裁成小圆片称质量,置于甲苯中浸泡24h,用滤纸吸干表面的甲苯再次称质量,并按以下公式计算硫化胶膜的溶胀率。

$$\text{溶胀率} = \frac{\text{试样溶胀后质量} - \text{试样溶胀前质量}}{\text{试样溶胀前质量}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锌对硫化胶膜物理性能的影响

一般要求硫化胶乳胶膜具有较好的物理性能。以下分别考察普通氧化锌和2种新型氧化锌对硫化天然胶乳胶膜物理性能的影响。3种胶膜的物理性能对比见图1~5。

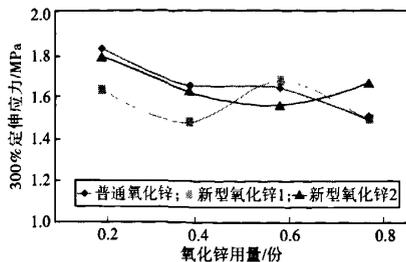


图1 胶膜300%定伸应力

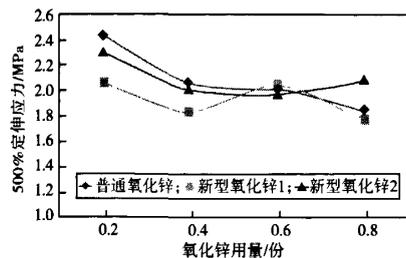


图2 胶膜500%定伸应力

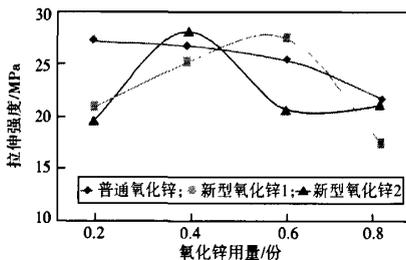


图3 胶膜拉伸强度

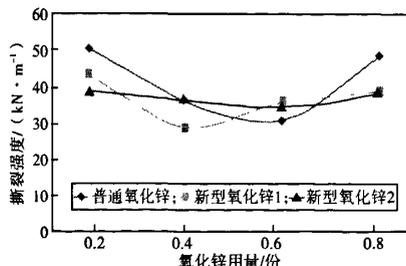


图4 胶膜撕裂强度

从图1~2可以看出,氧化锌用量对胶膜的300%和500%定伸应力影响不大,相同用量下3种氧化锌胶膜的300%和500%定伸应力相差不大。

从图3可知:在氧化锌用量为0.4和0.6份

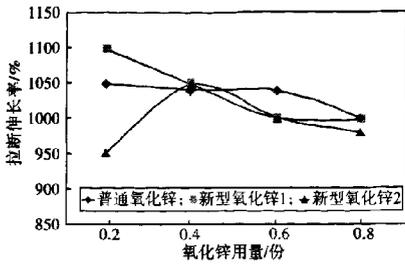


图5 胶膜拉断伸长率

时,胶膜的拉伸强度基本在25 MPa以上;用量0.4份时新型氧化锌2胶膜的拉伸强度优于其他2种;用量0.6份时新型氧化锌1胶膜的拉伸强度明显优于其他2种,新型氧化锌2胶膜的拉伸强度降至约20 MPa。

从图4可知,随氧化锌用量增大,普通氧化锌和新型氧化锌1胶膜的撕裂强度走势呈凹形抛物线,分别在0.6份和0.4份时胶膜撕裂强度出现最低值;新型氧化锌2胶膜的撕裂强度变化不大。总的来说,3种氧化锌胶膜的撕裂强度都较大,基本上都在 $30 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上。

从图5可知,3种氧化锌胶膜的拉断伸长率都较高,大部分情况下都在1000%以上。氧化锌用量较大时,胶膜的拉断伸长率有所下降。

总的来看,从3种氧化锌胶膜的性能来看,新型氧化锌与普通氧化锌的硫化天然胶乳胶膜物理性能基本相同。

## 2.2 氧化锌对硫化胶乳胶体性能的影响

乳胶制品的生产中胶乳必需要经过各种机械搅拌或流经热源等工艺,胶乳要满足生产要求,除外观、气味、总固形物含量、干胶含量和碱度等技术指标需达标外,还要求其具有一定的机械稳定性和热稳定性,一些制品对胶乳粘度也有严格的要求。3种硫化胶乳胶体性能见图6~8。

从图6中可以看出,3种硫化胶乳胶体的粘度都在 $8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 左右,随氧化锌用量增大胶乳胶体粘度呈上升趋势,氧化锌用量达到0.8份时,胶乳胶体粘度有明显的上升。这可能是在较高pH值下,所产生的锌氨络合物会降低胶乳胶体的稳定性,导致胶乳胶体增稠。

图7显示3种硫化胶乳胶体的机械稳定度基本都在600s以上,氧化锌用量对胶乳胶体的机

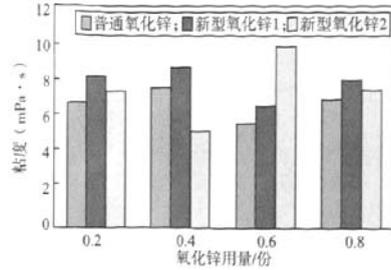


图6 硫化胶乳胶体的粘度

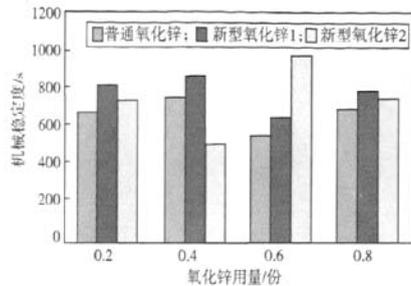


图7 硫化胶乳胶体的机械稳定度

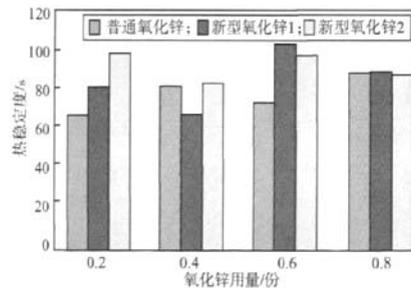


图8 硫化胶乳胶体的热稳定度

械稳定度影响不大。

图8体现出3种硫化胶乳胶体的热稳定度符合一般制品的要求,基本都在70s以上。

总体来看3种硫化胶乳胶体性能相近,这可能是由于3种氧化锌粒径相差不大,用量相同的情况下硫化胶乳胶体的机械稳定性和热稳定度等差异不大。

## 2.3 短期贮存对硫化胶乳胶体性能的影响

硫化胶乳生产不像实验室试验可随制随用,生产中硫化一批胶乳可能会使用好几天。为满足工业生产要求,硫化胶乳需具有一定贮存稳定性,以保证其在使用过程中机械稳定性、热稳定性和

粘度满足基本的工艺要求。以上研究表明,氧化锌用量在 0.4 份和 0.6 份时胶膜物理性能与胶乳胶漆体性能较佳。因此以下只对普通氧化锌(用量 0.4 份)、新型氧化锌 1(用量 0.6 份)和新型氧化锌 2(用量 0.4 份)硫化胶乳胶漆体在短期贮存中的性能进行测试。

从图 9 可以看出,在短期贮存过程中胶乳胶漆体的机械稳定度变化不大;由图 10 可见在短期贮存中胶乳胶漆体的热稳定度变化不大,时间较长时有下降趋势;由图 11 可知,随着贮存时间延长,3 种胶乳胶漆体的粘度基本上均呈现上升趋势。

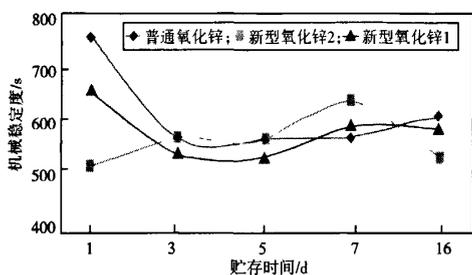


图 9 硫化胶乳胶漆体短期贮存的机械稳定度

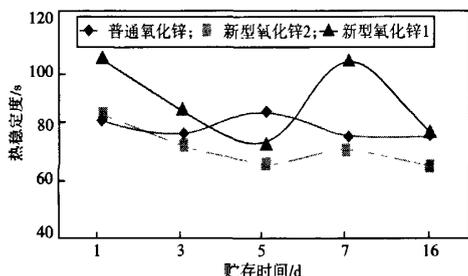


图 10 硫化胶乳胶漆体短期贮存的热稳定度

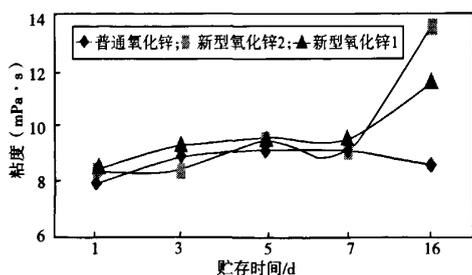


图 11 硫化胶乳胶漆体短期贮存的粘度

### 2.4 硫化胶膜的溶胀性能

3 种氧化锌对胶膜耐溶剂(甲苯)性能的影响见图 12。

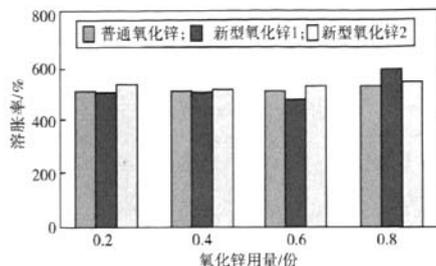


图 12 胶膜耐溶剂性能

由图 12 可见,氧化锌用量对胶膜耐溶剂性能影响不大,且胶膜溶胀率都在 500%左右,表明这 3 种胶膜都有很好的耐溶剂性能。

### 3 结论

(1)2 种新型氧化锌与普通氧化锌的硫化胶乳胶漆膜物理性能相差不大,氧化锌用量在 0.4~0.6 份时胶膜性能最好。

(2)3 种氧化锌在不同用量时硫化胶乳胶漆体性能相差不大,机械稳定度基本都在 600 s 以上,热稳定度在 70 s 以上,粘度在 8 mPa·s 左右。氧化锌用量增大到 0.8 份,胶乳胶漆体粘度呈现明显上升趋势。

(3)硫化胶乳胶漆体在 15 d 短期贮存期内机械稳定度、热稳定度和粘度变化不大。

(4)3 种氧化锌硫化胶乳胶漆膜耐溶剂性能都较好且相差不大,胶膜的交联密度较大。

▲据中国海关统计,2010 年我国炭黑出口总量为 22.49 万 t,进口总量为 8.86 万 t;出口量同比增长 38.92%,进口量同比下降 0.52%。2010 年 12 月进口炭黑 9654 t,同比增长 29.25%;出口炭黑 17101 t,同比下降 13.74%。 郭 谊

▲天津陆港石油橡胶有限公司年产 10 万 t 丁苯橡胶装置顺利生产出首批合格丁苯橡胶产品。这是天津市第 1 套丁苯橡胶生产装置,其原料完全来自天津百万吨乙烯工程。 崔小明