

## 不同稳定剂对天然胶乳胶膜物理机械性能的影响

赵立广<sup>1,2,3</sup>, 李建伟<sup>1,3</sup>, 宋亚忠<sup>1,2</sup>, 丁丽<sup>1,3</sup>, 戴拓<sup>1,3</sup>, 黄红海<sup>1,3</sup>, 王岳坤<sup>1,2</sup>,  
赵涛<sup>1,4</sup>, 桂红星<sup>1,2\*</sup>

1. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南海口 571101; 2. 海南省天然橡胶栽培与加工工程研究中心, 海南海口 571101; 3. 海南省高性能天然橡胶材料工程重点实验室, 海南海口 571101; 4. 青岛科技大学, 山东青岛 266061

**摘要:**天然胶乳稳定剂不仅会影响胶乳的胶体稳定性, 对胶膜性能也具有显著影响。本研究选用氢氧化钾 (KOH)、氨、十二烷基硫酸钠 (SDS) 和月桂酸钾 4 种稳定剂添加到浓缩胶乳中, 并制备预硫化配合胶乳, 研究 4 种稳定剂对浓缩胶乳成膜性能、胶膜硫化特性及物理机械性能的影响。结果表明: 4 种稳定剂中对浓缩胶乳胶膜性能影响最大的是 KOH, KOH 会提高干胶膜的门尼粘度; 降低干胶膜收缩率、拉伸强度、定伸应力、断裂伸长率、撕裂强度和硬度等力学性能; 同时缩短硫化胶膜的  $t_{10}$ 、 $t_{50}$  和  $t_{90}$  时间, 转矩差值先升后降, 定伸应力有所提升, 但拉伸强度、断裂伸长率和硬度均会降低, 而撕裂强度呈先升后降的趋势。随着氨用量的提高, 干胶膜收缩率、拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均呈先升后降的趋势; 硫化胶膜  $t_{90}$  和胶膜收缩率有所升高; 拉伸强度、定伸应力同样存在先升后降的趋势。随着 SDS 用量的提高, 浓缩胶乳干胶膜拉伸强度存在先降后升的趋势; 硫化胶膜的转矩差值有一定程度的升高;  $t_{50}$  和  $t_{90}$  比较稳定, 并在 SDS 用量超过 0.3% 后明显上升, 即硫化速度降低; 硫化胶膜收缩率快速下降, 下降幅度较大。随着月桂酸钾用量的提高, 干胶膜门尼粘度和收缩率下降幅度很大; 断裂伸长率和撕裂强度有一定提升。硫化胶膜的转矩差值升高幅度最大; 胶膜收缩率明显降低, 撕裂强度呈先升后降的趋势, 其他指标稳定, 变化幅度较小。

**关键词:**天然胶乳; 稳定剂; 物理机械性能; 硫化特性; 收缩率

中图分类号: TQ331.02 文献标识码: A

## Effects of Different Stabilizers on the Properties of Natural Rubber Latex Films

ZHAO Liguang<sup>1,2,3</sup>, LI Jianwei<sup>1,3</sup>, SONG Yazhong<sup>1,2</sup>, DING Li<sup>1,3</sup>, DAI Tuo<sup>1,3</sup>, HUANG Honghai<sup>1,3</sup>,  
WANG Yuekun<sup>1,2</sup>, ZHAO Tao<sup>1,4</sup>, GUI Hongxing<sup>1,2\*</sup>

1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China; 2. Hainan Provincial Natural Rubber Cultivation and Processing Engineering Research Center, Haikou, Hainan 571101, China; 3. Hainan Provincial Key Laboratory of High-Performance Natural Rubber Materials Engineering, Haikou, Hainan 571101, China; 4. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266061, China

**Abstract:** In this study, four stabilizers including potassium hydroxide (KOH), ammonia, sodium dodecyl sulfate (SDS) and potassium laurate were added to concentrated natural rubber latex (CNRL). The performance of the CNRL film was most affected by the amount of KOH. With the increase of KOH content, the Mooney viscosity of the film increased and the shrinkage rate decreased. The tensile strength, tensile stress, elongation at break, tear strength and hardness all decreased rapidly. With the increase dosage of potassium laurate, the Mooney viscosity and the shrinkage rate of the raw rubber film decreased to a certain extent. The tensile strength had a tendency to increase first and then decrease. With the increase of ammonia consumption, there was also a trend of first rising and then falling. More dosage of sodium dodecyl sulfate (SDS) would lead to lower tear strength of the raw rubber film. The performance of the vulcanizate film

收稿日期 2022-07-01; 修回日期 2022-10-17

基金项目 海南省重大科技计划项目 (No. ZDKJ2021004); 现代农业产业技术体系建设专项 (No. CARS-33-GJ1)。

作者简介 赵立广 (1990—), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 天然橡胶加工技术。\*通信作者 (Corresponding author): 桂红星 (GUI Hongxing), E-mail: guihongxing@263.net。

was also most affected by the amount of KOH. With the increase of KOH dosage, the  $M_L$  and  $M_H$  of the vulcanizate film would increase. The  $t_{10}$ ,  $t_{50}$  and  $t_{90}$  would be shortened, and the film shrinkage was reduced. In addition, the tensile strength and elongation at break of the rubber film decreased. The tensile stress and tear strength had a trend of increasing first and then decreasing. As the amount of ammonia increased, the  $t_{90}$  of the vulcanizate film would increase. The shrinkage rate of the film increased, and the tensile stress first increased and then decreased. With the increase of the amount of SDS, the  $t_{90}$  of the vulcanizate film would be prolonged and the film shrinkage was reduced. With the increase of potassium laurate dosage, the  $M_L$  and  $M_H$  of the vulcanizate film would increase, the film shrinkage was reduced, and the tear strength showed a trend of increasing first and then decreasing. It could be seen from the hardness change that the film would become soft after adding KOH and the hardness would be greatly reduced. The Mooney viscosity of the film was greatly improved. After the addition of potassium laurate, the Mooney viscosity of the film decreased significantly, but the hardness of the film did not change much. From the perspective of vulcanization, after adding KOH, the vulcanization degree of the rubber film increased, and the vulcanization time decreased. KOH had a certain promotion and promotion effect on the vulcanization degree of the film. However, combined with the mechanical properties of the vulcanized film. The tensile stress of the film increased after adding KOH, but the tensile strength, tear strength and elongation were significantly reduced. However, the film strength changed little when the other three stabilizers were added.

**Keywords:** natural rubber latex; stabilizer; vulcanization characteristics; film properties; mechanical properties

**DOI:** 10.3969/j.issn.1000-2561.2023.06.017

天然胶乳稳定性高,流动性好,成品强度高,变形小,具有优异的综合性能和易加工性,广泛应用于浸渍制品、压出制品、海绵制品等领域<sup>[1]</sup>。如对湿凝胶强度要求较高的探空气球、发泡制品等尤其适宜采用天然胶乳制备<sup>[2]</sup>。不同种类的制品对性能要求存在一定差异,而性能取决于胶膜结构变化,胶膜结构主要与胶乳的成膜性能有关<sup>[3]</sup>。在胶乳制品生产中,胶乳成膜性是胶乳的重要工艺性能,直接影响制品的质量<sup>[4]</sup>。

胶乳的成膜实质是胶粒的融合,即橡胶粒子依靠自粘性由分散的不连续相变成连续的胶膜的过程,是胶乳加工工艺过程的基础<sup>[1]</sup>。天然胶乳的成膜过程包括胶乳脱水收缩、粒子间直接黏着形成空间网状结构的湿凝胶,并进一步脱水干燥成膜和水分逐渐蒸发,胶乳中橡胶粒子接触、收缩、融合,逐渐生成连续的胶膜 2 种成膜形式。在成膜的最后阶段,聚合物发生穿过粒子间边界的分子扩散,由于分子链间的缠结而赋予薄膜强度。成膜以后胶膜仍然在不断变化与运动,不同胶乳薄膜结构及其变化速度主要取决于高聚物的性质、高分子链的柔性、分子运动状况与扩散能力,以及保护层物质的种类与含量<sup>[5]</sup>。一切利于高聚物分子活动的因素,如提高温度、加入增塑剂等,均能加速胶乳薄膜形成。因此,胶乳的成膜过程受配方助剂、生产工艺等因素影响较大。

科研人员对天然胶乳硫化工艺和成膜特性进行了大量的研究,首先是天然橡胶中自身所具有

的非胶组分的影响。天然橡胶中含有大量的非胶组分,研究表明天然橡胶中的蛋白质、类脂物、丙酮溶物均能影响天然橡胶的物理力学性能<sup>[6-10]</sup>。胶膜强度的提升主要依靠硫化作用<sup>[11]</sup>,通过对硫化配方中硫磺、促进剂、氧化锌等助剂的作用,研究表明,硫磺和促进剂对硫化程度的提升作用是有限的,硫磺结合量的极限约为 1.8%,用量过高反而会使性能下降;促进剂也有最适用量,用量过高对硫化速度不再有提升作用<sup>[12]</sup>。而氧化锌用量过高时反而会导致胶膜拉伸强度和定伸应力下降<sup>[13]</sup>。

稳定剂不仅影响胶乳的胶体稳定性,而且对胶膜结构和性能也有很大影响<sup>[14]</sup>。如氢氧化钾(KOH)会降低胶膜的交联密度和拉伸性能<sup>[13]</sup>。橡胶粒子表面的保护层在成膜初期比较完整,会大大降低助剂的扩散速度<sup>[15]</sup>,并在成膜后期减缓胶膜结构的变化速度。随着胶乳中多种皂类表面活性剂用量的提高,硫化胶膜收缩率先升高后降低,物理力学性能也存在一个先升高后降低的趋势,并在用量约 0.5 份时取得极大值<sup>[16-17]</sup>。此外,浓缩胶乳干胶膜与湿凝胶强度存在一定的相关性,通过对浓缩胶乳干胶膜与硫化胶膜的对比,可研究助剂对胶膜硫化特性的影响。本研究采用浓缩胶乳干胶膜和硫化胶膜对比,研究 KOH、氨、十二烷基硫酸钠(SDS)和月桂酸钾对天然胶乳胶膜门尼黏度、硫化特性、收缩率及物理力学性能的影响,以此分析其对胶乳成膜特性和物理机械性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

浓缩天然胶乳，中国热带农业科学院试验场制胶厂；KOH、氨水、SDS、氯化铵、硫酸铵，均为分析纯，广东西陇化工股份有限公司；油酸钾、月桂酸钾、氧化锌，均为分析纯，广东光华科技股份有限公司。

### 1.2 方法

1.2.1 天然胶乳样品的制备 取一定量的鲜胶乳采用保存剂 HY 无氨保存，并采用连续离心机离心制备浓缩胶乳样品，取一定量离心浓缩胶乳，测定浓度为 62.5%，分别加入 KOH、氨、SDS 和月桂酸钾 4 种稳定剂（稳定剂浓度均为 10%），设置稳定剂添加量梯度均为 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4%，并设置空白样品对照，稳定剂用量按胶乳湿重质量计。将 17 份胶乳样品浓度均调节至 60%，搅拌均匀后静置储存备用。

1.2.2 天然胶乳干胶膜和硫化胶膜的制备 取适量上述浓缩胶乳生胶乳样品参照 GB/T 18011—2008 制备天然胶乳干胶膜。分别取适量浓缩胶乳生胶乳于干净的烧杯中，将胶乳浓度稀释至 50%；边搅拌边加入硫化配合剂分散体，缓慢搅拌 1 h 后，过滤制备预硫化配合胶乳，并在室温下停放 48 h，取适量预硫化配合胶乳倾倒入洁净的玻璃板中流平。在室温下干燥至透明，取下胶膜于去离子水中浸泡 24 h，取出后常温干燥至半透明。硫化配合剂的配方（干基，质量份）为：浓缩胶乳 100，硫磺 1，KOH 0.1，平平加“O” 0.1，ZDC 0.5，ZnO 0.4。

1.2.3 天然胶乳干胶膜和硫化胶膜性能的测定 天然胶乳干胶膜和硫化胶膜拉伸强度、定伸应力、断裂伸长率和撕裂强度的测定参照 GB/T 528—2009 和 GB/T 529—2009，天然胶乳干胶膜门尼黏度的测定参照 GB/T 1232.1—2016，天然胶乳干胶膜和硫化胶膜硬度的测定参照 GB/T 23651—2009。

1.2.4 预硫化配合胶乳胶膜硫化速度的测定 采用高铁 MD-3000A 无转子硫变仪测定配合胶乳胶膜的硫化速度，测定温度为 120 °C，测定时间为 30 min。

1.2.5 天然胶乳干胶膜和硫化胶膜收缩率的测定 采用带框玻璃板制备浓缩胶乳干胶膜和配合胶乳胶膜，在玻璃板底部和侧框面涂上石蜡，分别将生胶乳和配合胶乳倾倒入玻璃板上完全干燥，分

别根据玻璃板内框和胶膜的长度和宽度计算出玻璃板面积  $S_{\text{板}}$  和胶膜干燥后面积  $S_{\text{胶}}$ ，根据公式：胶膜收缩率  $= (1 - S_{\text{胶}}/S_{\text{板}}) \times 100\%$ ，计算干胶膜和配合胶乳胶膜收缩率。

### 1.3 数据分析

采用 Excel 2010 软件进行数据整理、统计和分析，采用 Origin 9.0 软件制图。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同稳定剂对浓缩胶乳干胶膜门尼黏度的影响

门尼黏度可反映橡胶加工性能的好坏，主要受分子量高低及分布范围宽窄影响。分子间内摩擦增大或者交联密度提高均会导致橡胶的门尼黏度变大。添加不同稳定剂后浓缩胶乳干胶膜门尼黏度的变化情况见图 1。由图 1 可知，SDS 对干胶膜门尼黏度影响很小；随着氨用量的提升，干胶膜门尼黏度有略微下降的趋势；而月桂酸钾会使干胶膜门尼黏度大大降低；与之相反的是 KOH 会使干胶膜的门尼黏度大大升高，并在 0.3% 用量时达到峰值。碱是醛基与羟基、甲基及醛基自身缩合反应的催化剂，还能促进蛋白质分解，产生更多与醛基反应的氨基酸。胶乳凝固 pH 高，则橡胶的门尼黏度也较高<sup>[5]</sup>。而氨是弱碱，并在成膜过程中完全挥发，对醛基反应基本没有促进作用。月桂酸钾是当前提升浓缩胶乳机械稳定性效果最好的稳定剂，对橡胶粒子具有良好的包覆作用，抑制了橡胶粒子间分子的物理交联，以及醛基的缩合反应，降低了分子间内摩擦，因此门尼黏度有所降低。

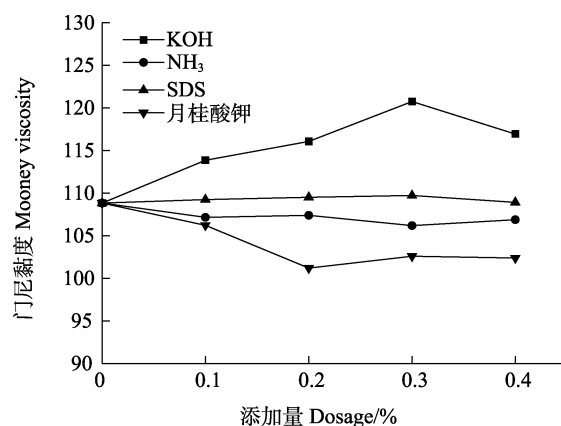


图 1 添加不同稳定剂干胶膜门尼黏度的变化  
Fig. 1 Variation of Mooney viscosity of raw rubber film with different stabilizers

### 2.2 不同稳定剂对配合胶乳胶膜硫化特性的影响

添加不同稳定剂硫化胶膜最小转矩 ( $M_L$ )、最大转矩 ( $M_H$ ) 和转矩差 ( $M_H-M_L$ ) 的变化情况见图 2。由图 2 可知, 4 种稳定剂对硫化胶膜的  $M_L$  和  $M_H$  影响差异很大。其中, KOH 能显著提升硫化胶膜的  $M_L$  和  $M_H$  值, 并随着用量的提升而增大; 氨对硫化胶膜的  $M_L$  和  $M_H$  值影响较小; SDS 对硫化胶膜的  $M_L$  和  $M_H$  值影响波动较

大; 月桂酸钾对硫化胶膜的  $M_L$  和  $M_H$  值的影响存在一个缓慢升高的趋势。转矩差 ( $M_H-M_L$ ) 能够反映交联密度的大小和硫化程度的变化。4 种稳定剂对硫化胶膜的转矩差均存在先升后降的趋势, 其中, KOH 下降幅度最大, 用量超过 0.3% 后迅速降低; 氨含量对转矩差影响较小; SDS 和月桂酸钾对转矩差的提升幅度都比较大, 并在 0.2% 的用量时取得峰值, 其中, 月桂酸钾提升幅度最大。

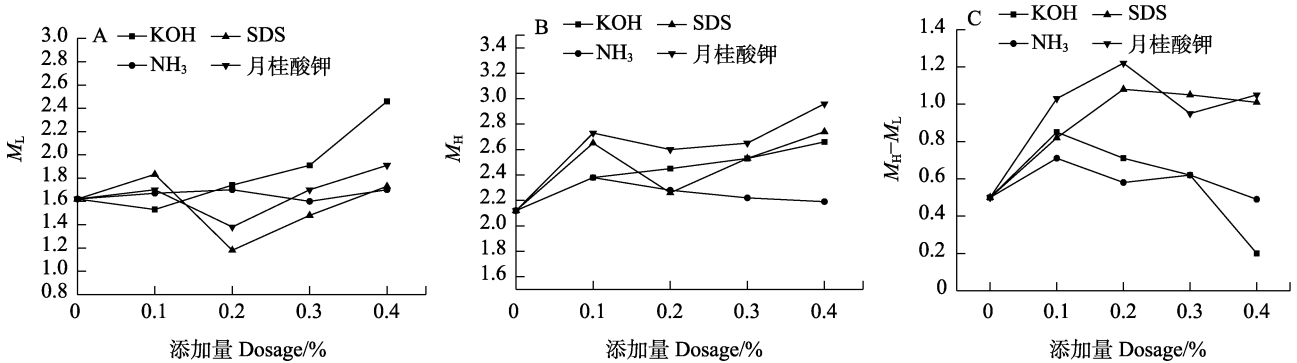


图 2 添加不同稳定剂硫化胶膜  $M_L$  (A)、 $M_H$  (B) 和  $M_H-M_L$  (C) 的变化  
Fig. 2 Changes of  $M_L$  (A),  $M_H$  (B) and  $M_H-M_L$  (C) of vulcanized film with different stabilizers

添加不同稳定剂对硫化胶膜硫化时间的影响见图 3。由图 3 可知, 4 种稳定剂中, KOH 能显著缩短胶膜的硫化时间, 尤其是用量超过 0.2% 后, 硫化胶膜的  $t_{10}$ 、 $t_{50}$  和  $t_{90}$  均明显低于另外 3 种稳定剂; 氨对硫化胶膜的  $t_{10}$  时间影响最小, 而  $t_{50}$  和  $t_{90}$  均比另外 3 种稳定剂时间延长; SDS 和月桂酸钾对硫化胶膜的  $t_{10}$ 、 $t_{50}$  和  $t_{90}$  的影响具有一

定的相似性, 随着 SDS 和月桂酸钾用量的提高,  $t_{10}$ 、 $t_{50}$  和  $t_{90}$  均有一个先降低后升高的趋势, 并在 0.2% 用量时取得极小值, 之后有略微的升高。胶乳中的天然促进剂大多是碱性物质, 凝固 pH 高, 受到的破坏也较少, 所得橡胶的硫化速度也较快, 因此 KOH 能明显缩短橡胶硫化时间<sup>[5]</sup>。月桂酸为硫化活性剂, 也具有提高硫化速率的趋势。

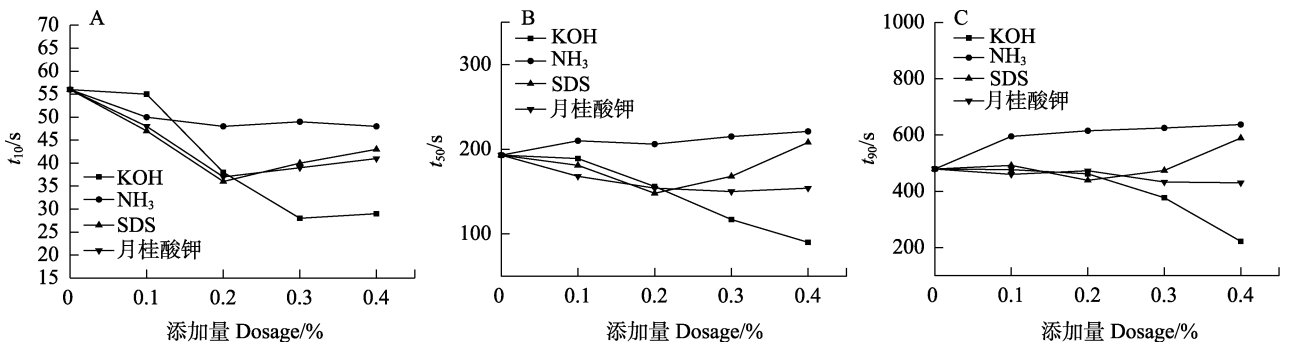


图 3 添加不同稳定剂硫化胶膜  $t_{10}$  (A)、 $t_{50}$  (B)、 $t_{90}$  (C) 的变化  
Fig. 3 Changes of vulcanized film  $t_{10}$  (A),  $t_{50}$  (B) and  $t_{90}$  (C) with different stabilizers

### 2.3 不同稳定剂对干胶膜和硫化胶膜收缩率的影响

添加不同稳定剂后干胶膜和硫化胶膜收缩率的变化情况见图 4。由图 4 可知, 4 种稳定剂对浓

缩胶乳干胶膜的收缩率影响规律不同, 但用量较高时均会大大降低干胶膜的收缩率。其中, 添加 KOH 的浓缩胶乳干胶膜收缩率下降最快, 当 KOH 用量超过 0.2% 后胶膜不再收缩; 其次是月桂酸

钾，下降速度略低于 KOH；而氨和 SDS 具有相似规律，均存在一个先升后降的过程。4 种稳定剂对硫化胶膜的收缩率与干胶膜差别较大，其中，随着 KOH、SDS 和月桂酸钾用量的升高硫化胶膜收缩率呈不断下降的趋势，而与之相反的是硫化胶膜收缩率随氨用量的提高而升高。

浓缩胶乳的收缩率与胶膜的交联密度具有高度相关性，通常浓缩胶乳干胶膜结构中橡胶分子多为物理交联，而硫化胶膜以化学交联为主。月桂酸为 C<sub>12</sub> 的饱和脂肪酸，天然胶乳中加入 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 的饱和脂肪酸能降低橡胶的收缩率<sup>[5]</sup>。KOH 能显著降低胶膜的收缩率，说明胶膜的交

联密度较低。KOH 能促进醛基反应，提高门尼粘度，但反应需要一定温度<sup>[18]</sup>。胶乳中加入 KOH 后会大大提高胶乳 pH，提高橡胶粒子间斥力，抑制橡胶粒子间融合<sup>[1]</sup>。因此，补加 KOH 的胶膜常温下比较绵软，收缩率很低，但在 100 °C 下测试的门尼粘度又比较高。补加氨的干胶膜用量较低时变化很小，但用量较高时收缩率快速下降，即 pH 较高时抑制了橡胶粒子间融合，收缩率降低。至于硫化胶膜随着氨用量的提升收缩率不断升高，可能与胶膜自身的交联密度较高有关，即氨促进交联占主导作用，而抑制橡胶粒子融合的影响较小。

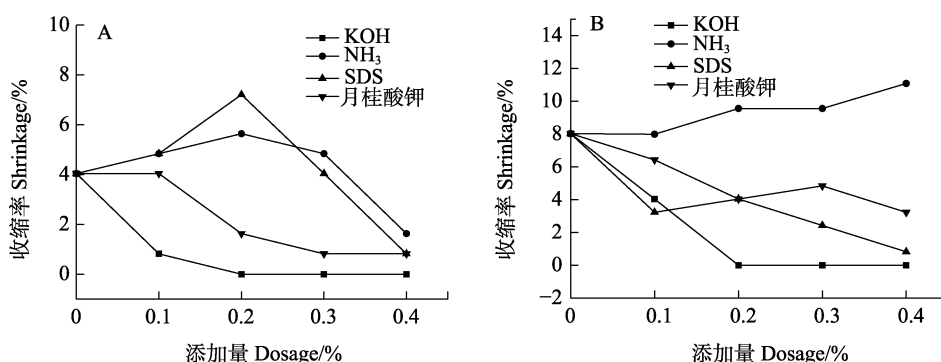


图 4 添加不同稳定剂干胶膜 (A) 和硫化胶膜 (B) 的收缩率变化

Fig. 4 Shrinkage of raw rubber film (A) and vulcanized rubber film (B) with different stabilizers

### 2.4 不同稳定剂对干胶膜和硫化胶膜拉伸强度的影响

添加不同稳定剂浓缩胶乳干胶膜和硫化胶膜拉伸强度的变化情况见图 5。由图 5 可知，4 种稳定剂对干胶膜强度的影响差别很大，其中，随着 KOH 用量的提高，干胶膜的拉伸强度呈快速下降接近于 0 的趋势；随着氨和月桂酸钾用量的提高，干胶膜强度呈先升后降的趋势；只有添加 SDS 时

出现先降后升的趋势，并在用量较高时保有较高的拉伸强度。4 种稳定剂对硫化胶膜拉伸强度的影响规律比较明显，随着 KOH 用量的提高，硫化胶膜拉伸强度呈快速下降的趋势，与干胶膜的变化规律高度相似；而氨、SDS 和月桂酸钾对硫化胶膜的拉伸强度影响规律比较相似，均存在一个先升后降的趋势，影响较小。

浓缩胶乳干胶膜的拉伸强度与收缩率、转矩

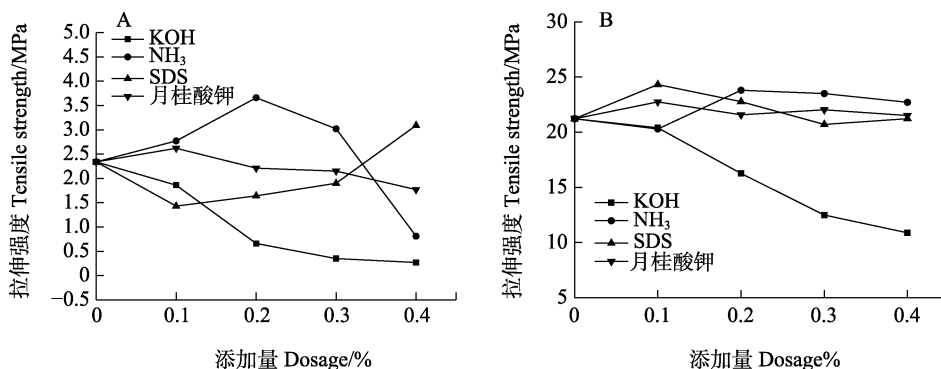


图 5 添加不同稳定剂干胶膜 (A) 和硫化胶膜 (B) 拉伸强度的变化

Fig. 5 Changes of tensile strength of raw rubber film (A) and vulcanized rubber film (B) with different stabilizers

差及交联密度具有高度相关性,因此补加 KOH 和月桂酸的胶膜强度明显降低,补氨胶膜在用量超过 0.3% 也出现快速降低。浓缩胶乳硫化胶膜强度除受胶乳硫化程度影响外,受橡胶粒子之间交联结构的影响也很大,补加氨、SDS 和月桂酸钾的硫化胶膜强度差别较小,而补加 KOH 胶乳 pH 值较高,大大抑制了橡胶粒子之间的交联成膜进程,导致胶膜强度降低。

## 2.5 不同稳定剂对干胶膜和硫化胶膜定伸应力的影响

为添加不同稳定剂浓缩胶乳干胶膜和硫化胶膜 100%、300% 和 500% 定伸应力的变化情况见图 6。由图 6 可知,4 种稳定剂对浓缩胶乳干胶膜的 100% 和 300% 定伸应力影响规律比较明显,其中,随着 KOH 用量的提高,在用量超过 0.1% 后,干胶膜的 100% 和 300% 定伸应力呈快速下降的趋势,而氨、SDS 和月桂酸钾对干胶膜的 100% 和 300% 定伸应力影响较小。4 种稳定剂对干胶膜的

500% 定伸应力影响规律存在一定差别,其中,随着 KOH 用量的提高,在用量超过 0.2% 后干胶膜的 500% 定伸应力呈快速下降的趋势,氨对干胶膜的 500% 定伸应力影响较小,随着 SDS 和月桂酸钾用量的提高,硫化胶膜的 500% 定伸应力呈先升后降的趋势,其中添加 SDS 后升高幅度更大。

4 种稳定剂对硫化胶膜的 100% 和 300% 定伸应力影响规律具有高度相似性,均存在一个先升高后降低的趋势。其中,KOH 对硫化胶膜 300% 定伸应力的提升幅度明显高于另外 3 种稳定剂;而氨、SDS 和月桂酸钾对硫化胶膜的 300% 定伸应力的影响差别很小。4 种稳定剂对硫化胶膜的 500% 定伸应力影响规律具有明显差别,其中,KOH 对硫化胶膜 500% 定伸应力存在先升后降的趋势,升高幅度显著高于另外 3 种稳定剂;氨和月桂酸钾对硫化胶膜的 500% 定伸应力也存在先升后降的趋势,但升高幅度很小;随着 SDS 用量的提高,硫化胶膜 500% 定伸应力呈不断下降的趋势。

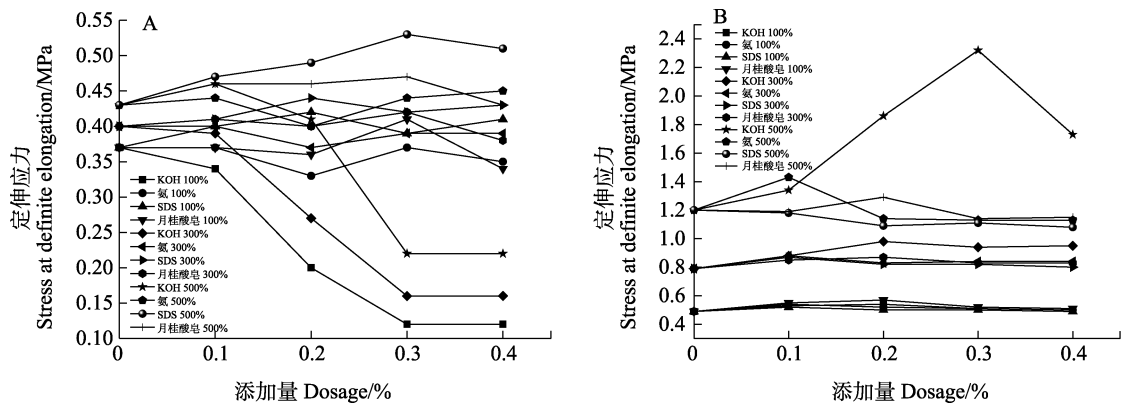


图 6 添加不同稳定剂干胶膜 (A) 和硫化胶膜 (B) 定伸应力变化

Fig. 6 Changes in fixed extension stress of raw rubber film (A) and vulcanized rubber film (B) with different stabilizers

## 2.6 不同稳定剂对干胶膜和硫化胶膜断裂伸长率的影响

添加不同稳定剂对浓缩胶乳干胶膜和硫化胶膜断裂伸长率的变化情况见图 7。由图 7 可知,4 种稳定剂对浓缩胶乳干胶膜断裂伸长率的影响差别较大,其中,随着 KOH 用量的提高,干胶膜的断裂伸长率呈先升后降的趋势,并且下降幅度很大;氨和月桂酸钾也呈先升后降的趋势,变化幅度很小;而干胶膜的断裂伸长率会随着 SDS 用量的提高呈降低趋势。4 种稳定剂对硫化胶膜的断裂伸长率影响差别明显,其中,随着 KOH 用量的提高呈下降趋势,下降幅度比较大;而氨、SDS 和月桂酸钾均呈先升后降的趋势,除月桂酸

钾外变化幅度很小。

## 2.7 不同稳定剂对干胶膜和硫化胶膜撕裂强度的影响

添加不同稳定剂浓缩胶乳干胶膜和硫化胶膜撕裂强度的变化情况见图 8。由图 8 可知,4 种稳定剂对浓缩胶乳干胶膜撕裂强度的影响差别较大。随着 KOH 和 SDS 用量的提高,干胶膜的撕裂强度呈不断下降的趋势,并且添加 KOH 样品下降幅度更大;而添加氨和月桂酸钾干胶膜也呈先升后降的趋势。4 种稳定剂对硫化胶膜的断裂伸长率影响差别也很明显。随着 KOH 和月桂酸钾用量的提高呈下降趋势,其中,添加 KOH 的硫化胶膜样品变化幅度更大;补加氨的硫化胶

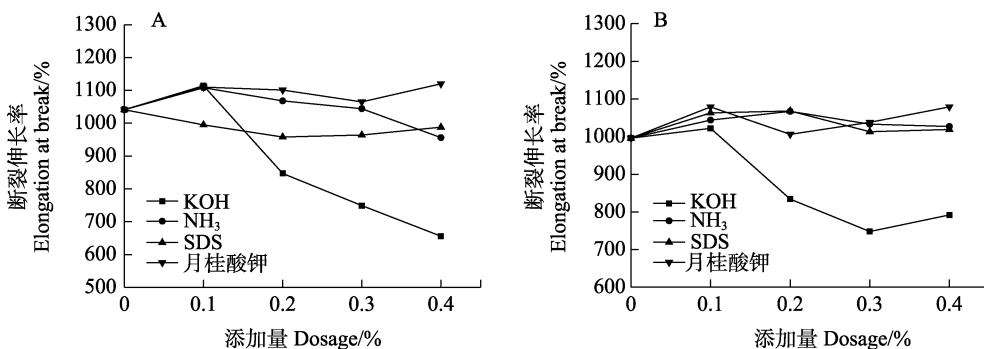


图 7 添加不同稳定剂干胶膜 (A) 和硫化胶膜 (B) 断裂伸长率变化

Fig. 7 Changes in elongation at break of raw rubber film (A) and vulcanized rubber film (B) with different stabilizers

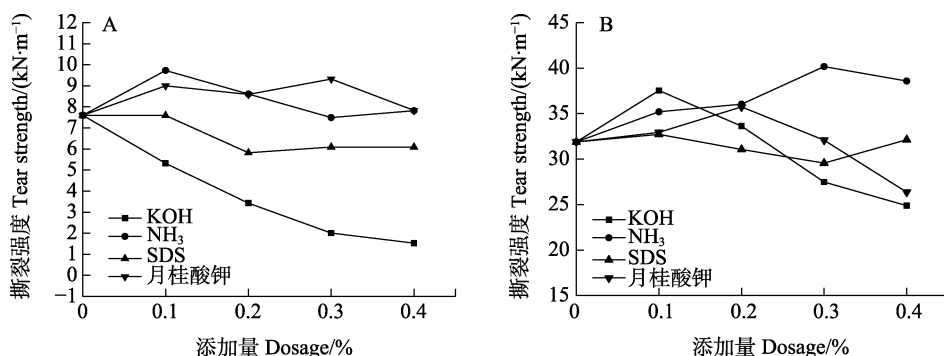


图 8 添加不同稳定剂干胶膜 (A) 和硫化胶膜 (B) 撕裂强度变化

Fig. 8 Changes in tear strength of raw rubber film (A) and vulcanized rubber film (B) with different stabilizers

膜撕裂强度升高幅度较大；而补加 SDS 的硫化胶膜撕裂强度变化很小。

撕裂强度与拉伸强度具有一定的关联性，因此，补加 KOH 的胶乳干胶膜和硫化胶膜撕裂强度均有所降低。补加 KOH 的配合胶乳胶膜在 100 °C 时测定的门尼粘度和 120 °C 时测定的 M<sub>L</sub> 和 M<sub>H</sub> 值都比较高，是由于醛基反应和硫化反应均需要一定的温度。而实验中采用的浓缩胶乳干胶膜和配合胶乳硫化胶膜均为常温成膜，未进行加热处理，因此测试结果存在一定矛盾。同时，实验过程中，补加 KOH 的胶膜常温时较软，加热检测处理后硬度有所增加也佐证了此判断。

## 2.8 不同稳定剂对干胶膜和硫化胶膜硬度的影响

添加不同稳定剂浓缩胶乳干胶膜和硫化胶膜硬度的变化情况见图 9。由图 9 可知，4 种稳定剂对浓缩胶乳干胶膜硬度的影响规律比较明显。其中，随着 KOH 用量的提高，干胶膜的硬度呈快速下降的趋势，而氨、SDS 和月桂酸钾对干胶膜的硬度影响很小。4 种稳定剂对硫化胶膜的硬度影响无明显规律。其中，随着 KOH 用量的提高，硫化胶膜硬度快速下降；随着氨用量的提升，硫化胶膜硬度先下降后升高；而随着 SDS 和月桂酸钾用量的提高硬度呈复杂下降的趋势。

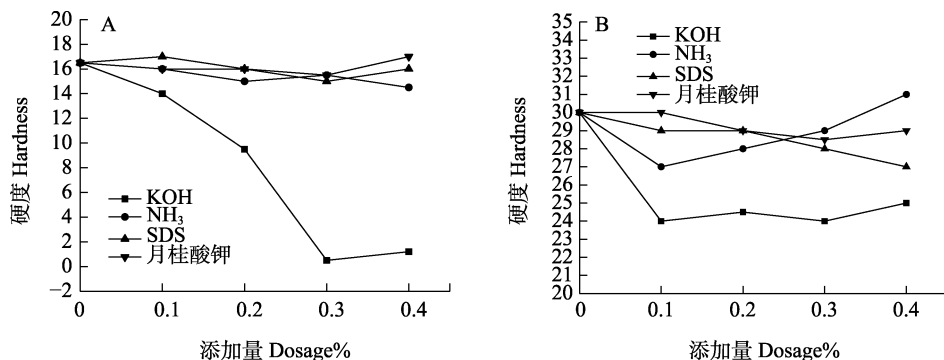


图 9 添加不同稳定剂干胶膜 (A) 和硫化胶膜 (B) 硬度变化

Fig. 9 Hardness changes of raw rubber film (A) and vulcanized rubber film (B) with different stabilizers

### 3 讨论

天然胶乳的成膜是一个复杂的过程,是通过水分蒸发依靠自粘性物理固化成型的过程<sup>[1]</sup>。在 4 种稳定剂对浓缩胶乳胶膜性能的研究中,浓缩胶乳干胶膜的性能受 KOH 影响较大,随着 KOH 用量的提高,浓缩胶乳干胶膜门尼黏度升高;收缩率降低;拉伸强度、定伸应力、断裂伸长率、撕裂强度和硬度均会快速下降。随着氨用量的提高,干胶膜门尼黏度有略微下降;干胶膜收缩率和拉伸强度均呈先升后降的趋势;定伸应力变化很小;断裂伸长率和撕裂强度存在先升后降的趋势;硬度基本不变。随着 SDS 用量的提高,浓缩胶乳干胶膜门尼黏度基本不变;而拉伸强度存在先降后升的趋势;定伸应力缓慢升高;撕裂强度和硬度有略微下降。随着月桂酸钾用量的提高,浓缩胶乳干胶膜门尼黏度下降幅度最大;胶膜收缩率下降幅度也较大;拉伸强度有略微降低;定伸应力变化很小;断裂伸长率和撕裂强度有一定提升;硬度变化很小。硫化胶膜的性能同样是受 KOH 影响最大,随着 KOH 用量的提高,硫化胶膜的  $M_L$  和  $M_H$  会有所升高,但转矩差快速降低; $t_{10}$ 、 $t_{50}$  和  $t_{90}$  时间缩短;胶膜收缩率降低。此外,胶膜的拉伸强度、断裂伸长率下降,而定伸应力和撕裂强度存在先升后降的趋势。随着氨用量的提高,硫化胶膜的  $M_L$  和  $M_H$  比较稳定, $t_{50}$  和  $t_{90}$  时间延长;收缩率不断升高;拉伸强度、定伸应力和硬度存在先升后降的趋势;撕裂强度不断升高。随着 SDS 用量的提高,硫化胶膜的  $M_L$  和  $M_H$  升高,转矩差先升后降; $t_{50}$  和  $t_{90}$  比较稳定,并在 SDS 用量超过 0.3% 后明显上升,即硫化时间延长;硫化胶膜收缩率快速下降,下降幅度较大;拉伸强度和断裂伸长率有略微升高;胶膜硬度不断降低。随着月桂酸钾用量的提高,硫化胶膜的  $M_H$  升高幅度最大,转矩差先升后降; $t_{50}$  和  $t_{90}$  比较稳定;胶膜收缩率明显降低;拉伸强度、断裂伸长率和硬度比较稳定;定伸应力有略微升高;撕裂强度出现先升后降的趋势。

门尼黏度能反应橡胶平均分子量及可塑性<sup>[5]</sup>,结合硬度变化可知加 KOH 后胶膜会变软,硬度大大降低,而干胶膜的门尼黏度却得到大幅度提高。加月桂酸钾后,干胶膜门尼黏度大幅度下降,而硬度却无太大变化。结合硫化特性分析,当浓缩胶乳中 KOH 质量分数超过 0.2% 后胶膜转矩差降低,硫化时间缩短,硫化程度降低,胶膜强度

也大幅度下降,说明 KOH 对胶乳成膜性能具有明显的抑制作用,而另外 3 种稳定剂对成膜性能的抑制作用较小。添加 SDS 和月桂酸钾 2 种表面活性剂的胶膜转矩差升高,硫化程度有所提高,硫化时间缩短,这表明 SDS 和月桂酸钾对胶膜硫化有一定的促进作用。在胶乳状态下,表面活性剂吸附在橡胶粒子表层会延缓硫化助剂向橡胶粒子内部的扩散进程,因此通常认为表面活性剂会降低胶乳的预硫化速度。本研究中,在固化后的胶膜中表面活性剂反而会促进硫化进程,与实验预期相悖,这是由于胶膜的硫化机理与生胶混炼过程比较类似,通过助剂在固态橡胶中的运动来完成橡胶粒子间的硫化反应,而表面活性剂加快了助剂的扩散速度。同时,月桂酸等低级饱和脂肪酸也具有促进硫化的作用。

胶膜的收缩率能在一定程度上表征胶膜的紧密度<sup>[17]</sup>,通常胶膜收缩率越高,胶膜的硬度和强度也越高。结合胶膜收缩率和胶膜强度可以发现,除补加 SDS 的胶膜外其他胶膜的伸缩率与胶膜的拉伸强度几乎呈完全的正相关性,即胶膜收缩率越低,胶膜的拉伸强度也越低。而补加 SDS 的胶膜未呈现这种规律尚未找到具体原因。胶膜的收缩对乳胶制品尤其是大型、厚壁浸渍制品成型影响很大,胶膜收缩率过低会导致制品变形、滑脱模具等问题<sup>[19]</sup>,而胶膜收缩率过高对产品尺寸影响很大,如注模制品中的乳胶枕头、床垫等,收缩率过高,会导致尺寸降低而不合格,生产中多采用油酸钾、蓖麻油酸钾和 SDS 等降低收缩率生产乳胶海绵制品。

本研究中 4 种稳定剂为低氨、无氨浓缩胶乳生产中常用稳定剂,结果表明,氨对胶膜性能影响很小;KOH 对胶乳成膜和硫化抑制作用最大,用量不宜超过浓缩胶乳质量分数的 0.2%;SDS 和月桂酸钾对胶膜物理机械性能影响较小,其中,SDS 用量不宜超过 0.3%,月桂酸钾用量不宜超过 0.2%。

### 参考文献

- [1] 谭海生. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 11-12.  
TAN H S. Latex products technology[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2006: 11-12. (in Chinese)
- [2] 杨磊, 陈静, 钟杰平, 欧春艳, 钟海涛. 配合胶乳和硫化胶乳胶膜干燥历程及交联密度比较研究[J]. 广东化工,

- 2009, 36(10): 2-4.
- YANG L, CHEN J, ZHONG J P, OU C Y, ZHONG H T. The comparison study of drying kinetics and cross-linking density of formulated and prevulcanized natural latex films during drying[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(10): 2-4. (in Chinese)
- [3] 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.
- TAN H S. Study on structure and property of vulcanized latex film[J]. China Rubber Industry, 1999, 46(1): 8-11. (in Chinese)
- [4] SAKDAPIPANICH J. Current study on structural characterization and unique film formation of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex[J]. Advanced Materials Research, 2014, 844: 498-501.
- [5] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007: 146-148.
- HE Y P. Natural rubber processing science[M]. Haikou: Hainan Publishing House, 2007: 146-148. (in Chinese)
- [6] 杨姣, 高天明, 桂红星, 郭建峰, 黄茂芳. 乳清蛋白对天然橡胶性能的影响[J]. 热带作物学报, 2016, 37(3): 597-601.
- YANG J, GAO T M, GUI H X, GUO J F, HUANG M F. Effects on properties of lactalbumin in natural rubber[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2016, 37(3): 597-601. (in Chinese)
- [7] 李婧. 磷脂对浓缩天然胶乳机械稳定性影响的研究[D]. 太原: 中北大学, 2015.
- LI J. Effect of phospholipid on mechanical stability of concentrated natural latex[D]. Taiyuan: North University of China, 2015. (in Chinese)
- [8] 马立胜. 天然橡胶中丙酮溶物的提取, 分离及其对橡胶性能的影响研究[D]. 海口: 海南大学, 2011.
- MA L S. Study on extraction, separation and effect of acetone solution from natural rubber[D]. Haikou: Hainan University, 2011. (in Chinese)
- [9] 赵立广, 丁丽, 李建伟, 李艺璇, 黄红海, 桂红星. 天然橡胶中非胶组分的作用[J]. 弹性体, 2017, 27(6): 74-79.
- ZHAO L G, DING L, LI J W, LI Y X, HUANG H H, GUI H X. Effect of non-rubber components in natural rubber[J]. China Elastomerics, 2017, 27(6): 74-79. (in Chinese)
- [10] WEI Y C, XIA J H, ZHANG L. Influence of non-rubber components on film formation behavior of natural rubber latex[J]. Colloid and Polymer Science, 2020, 298(9): 1263-1271.
- [11] LIMA D R, DA ROCHA E B D, DE SOUSA A M F. Effect of vulcanization systems on the properties of natural rubber latex films[J]. Polymer Bulletin, 2021, 78(7): 3943-3957.
- [12] 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.
- HU Y M, ZHOU Y F, YU S L. Vulcanization of rubber latex -- I. preliminary study on the basic rules of vulcanization of rubber latex[J]. Polymer Communications, 1966, 8(1): 10-20. (in Chinese)
- [13] 廖小雪, 吴翠, 张新财. 氧化锌对硫化天然胶乳性能的影响[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(3): 19-22.
- LIAO X X, WU C, ZHANG X C. Effect of zinc oxide on property of vulcanized natural latex[J]. Rubber Technology Market, 2011, 9(3): 19-22. (in Chinese)
- [14] GRITSKOVA I A, KRASHENINNIKOVA I G, KHODZHAEVA I D. Modification of natural latex by polymer suspensions stabilised with different surfactants[J]. International Polymer Science and Technology, 2008, 35(3): 33-35.
- [15] 胡又牧, 周尧芳, 陈文聪. 橡胶胶乳的硫化过程[J]. 科学通报, 1966, 11(12): 544-547.
- HU Y M, ZHOU Y F, CHEN W C. Curing process of rubber latex[J]. Chinese Science Bulletin, 1966, 11(12): 544-547. (in Chinese)
- [16] 刘晓光. 氢氧化钾浸泡对天然胶乳胶膜硫化、拉伸性能、可提取蛋白浓度的影响[J]. 世界热带农业信息, 2009(1): 25.
- LIU X G. Effect of potassium hydroxide soaking on vulcanization, tensile properties and extractable protein concentration of natural latex film[J]. World Tropical Agriculture Information, 2009(1): 25. (in Chinese)
- [17] 李增贵, 周尧芳. 天然胶乳的胶膜结构及其性能的研究——I. 稳定剂对胶膜结构及其性能的影响[J]. 高分子通讯, 1964(2): 24-32.
- LI Z G, ZHOU Y F. Study on structure and properties of natural latex film -- I. effect of stabilizer on structure and properties of natural latex film[J]. Acta Polymerica Sinica, 1964(2): 24-32. (in Chinese)
- [18] 胡宏纹. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 315-382.
- HU H W. Organic chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009: 315-382. (in Chinese)
- [19] 郭平, 严定新, 李静, 邹斌. 凝固剂和稳定剂对无氨天然胶乳成型胶膜下滑的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(10): 763-768.
- GUO P, YAN D X, LI J, ZOU B. Effect of coagulant and stabilizer on sliding of ammonia free natural rubber latex film during molding[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(10): 763-768. (in Chinese)