

# Effect of Pre-vulcanization Temperature on Film Strength of Polyisoprene Latex

Zhaoling Meng Shihao Wang Jinli Huang Hongkai Lin Liuyang He

PUYANG LEXONSS POLYCHEM CO.,LTD., Puyang, Henan, 457000, China

## Abstract

This study employed the equilibrium swelling method to determine the crosslinking density of vulcanized rubber, while evaluating the pre-vulcanization degree of latex, tensile strength of rubber films before and after aging, and tear strength during aging. The research systematically investigated the effects of pre-vulcanization temperature on the pre-vulcanization behavior of polyisoprene latex and the properties of rubber films. Results demonstrated that the optimal film performance was achieved when the vulcanization degree ranged from 110% to 180%, with the highest strength observed before and after aging within this range. At 40°C pre-vulcanization temperature, the optimal crosslinking density and vulcanization degree were reached within 6 hours. For temperatures between 50°C and 60°C, the optimal conditions were achieved within 3 hours. Notably, 70°C pre-vulcanization accelerated the reaction, reaching the over-vulcanization stage within 3 hours. The study also validated the primary experimental phenomena observed during the initial and later stages of rubber thermal aging theory.

## Keywords

Pre-vulcanization temperature; Crosslinking density; Thermal aging

## 预硫化温度对聚异戊二烯胶乳成膜强度的影响

孟兆玲 王世浩 黄金丽 林洪凯 贺留洋

濮阳乐享化科新材料有限公司, 中国·河南 濮阳 457000

## 摘要

本文采用平衡溶胀法测试硫化胶的交联密度, 并测试预硫化胶乳硫化程度、胶膜老化前后抗拉强度、老化前后撕裂强度。本研究旨在系统性地探究预硫化温度对聚异戊二烯胶乳预硫化行为及其胶膜性能的影响。结果显示, 当硫化程度在110%-180%时胶膜性能最佳, 此范围内胶膜老化前后的强度最好; 当预硫化温度40°C时, 达到最佳交联密度和硫化程度的时间为6 h; 当预硫化温度50°C-60°C时, 达到最佳交联密度和硫化程度的时间为3 h; 预硫化温度为70°C时加速预硫化反应, 3 h使达到过硫阶段; 并验证了橡胶热老化理论初期与后期主要的实验现象。

## 关键词

预硫化温度; 交联密度; 热老化

## 1 引言

从日常生活的医用手套<sup>[1]</sup>、避孕套<sup>[2]</sup>到工业领域的气象气球、海绵, 再到高端技术领域的柔性传感器和导管, 由天然胶乳(NR)制成的制品已深入人类生活的方方面面。这些制品之所以能获得如此广泛的应用, 归根结底在于胶乳成膜后所展现出的独一无二的综合性能: 卓越的高弹性、优异的柔韧性、出众的断裂伸长率和良好的机械强度。然而, 以天然胶乳为原料的体系存在其固有的局限性: 蛋白质含量高可能引发人体过敏反应; 成分批次差异性大影响产品质量稳定性; 以及非橡胶组分的存在可能对某些精密化学或生物应用产生不利影响。

为克服天然胶乳的上述缺陷, 合成聚异戊二烯胶乳(IR胶乳)应运而生。IR胶乳通过化学合成模拟了天然橡胶的核心分子结构顺式-1,4聚异戊二烯, 从而在保留其优异力学性能和弹性本质的同时, 实现了成分的高度纯净、批次间的稳定性以及极低的生物致敏性。这使得IR胶乳成为高端医用制品、特别是需直接接触人体体液或组织的高价值医疗器械的理想材料, 代表了胶乳产业向高性能、高可靠性方向升级的重要路径。

无论是天然胶乳还是合成胶乳, 其从液态乳液转变为具有实用价值的固态胶膜制品, 都必须经过一个至关重要的工艺环节-预硫化。预硫化是指在胶乳的液态水相体系中, 通过加热并配合硫化体系(硫磺、促进剂、活化剂等), 使橡胶大分子链在胶乳粒子内部及之间发生化学交联, 初步形成三维网络结构的过程。这一过程直接决定了后续成膜工艺的可行性以及最终产品的核心物理机械性能。一个控制得当

【作者简介】孟兆玲(1995—), 女, 中国陕西榆林人, 硕士, 助理工程师, 从事高分子乳胶制品应用开发研究。

的预硫化过程，能赋予胶膜足够的强度，使其在从模具上剥离、干燥过程中不致变形或破裂；而预硫化的最终程度，则从根本上定义了成品胶膜的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度等关键使用性能。

尽管预硫化工艺至关重要，但在针对聚异戊二烯胶乳的研究与生产实践中，一个核心工艺参数 - 温度的系统性影响机制尚未得到充分阐明。温度是驱动硫化化学反应最关键的动力学因素：温度过低，则交联反应缓慢，生产效率低下且可能导致硫化不足，产品性能劣化；温度过高，则面临胶粒破乳、稳定性下降、交联网络过度生成甚至降解（过硫）的风险，同样损害最终性能。

因此，为填补上述研究空白，并为指导高性能聚异戊二烯胶乳制品的精细化生产提供科学依据，本研究旨在系统性地探究预硫化温度对聚异戊二烯胶乳预硫化行为及其胶膜性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 主要原材料

聚异戊二烯胶乳，濮阳乐享化科新材料有限公司；硫化包，市售产品。

### 2.2 主要仪器和设备

恒温水浴锅，上海予申仪器有限公司；电热鼓风干燥箱，天津市泰斯特仪器有限公司；电子天平，上海英衡电子秤有限公司；测厚仪，德恩斯仪器科技有限公司；电动冲片机，扬州昌哲试验机有限公司；电子万能试验机，宁波伟恒检测仪器有限公司。

### 2.3 试样制备

#### 2.3.1 预硫化胶乳制备

将聚异戊二烯胶乳使用 80 目滤网过滤后进行搅拌，按照干重占比加入 5 份硫化包，加入适量纯水稀释，放置 70℃、60℃、50℃和 40℃恒温水浴锅中 200r/min 进行恒温搅拌完成预硫化，分别在 3h、6h 进行胶膜制作。

#### 2.3.2 聚异戊二烯胶膜制作

复合聚异戊二烯预硫化胶乳→模具清洗、干燥→蘸取凝固剂、干燥→浸胶→定型→滤洗→卷边→固化→脱模。

#### 2.3.3 性能测试

各种测试方法均按照国家标准以及相应的标准进行测试。具体测试标准如下：拉伸测试：GBT/52-92；撕裂测试：GB/529-91；配合胶乳硫化程度测试：GB/T23655-2009；老化测试：GB/T3512-2014。

交联密度：采用平衡溶胀法测硫化胶的交联密度。

平衡溶胀法：从试样中选取厚度为 2 mm，直径约为 25 mm 的薄片，称量质量得  $m_1$ ，然后将试样放在盛有 40 ml 甲苯的广口瓶中，密封好，在 25℃下溶胀 72 h，取出后用滤纸吸去表面的溶剂，立即称量质量为  $m_2$ ，然后在 50℃真空干燥箱中干燥至恒重，称得质量为  $m_3$ 。

可得橡胶相在溶胀硫化胶中的体积分数  $V_r$ ：

$$V_r = \frac{m_3/\rho}{m_3/\rho + (m_2 - m_1)\rho_s} \quad (1)$$

式中， $\rho_s$  甲苯的密度取 0.866 g/ml； $\rho$  为橡胶的密度；根据 Flory-Rehner 公式：

$$V_e = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_s(0.5V_r - V_r^{1/3})} \quad (2)$$

式中， $V_e$  为交联密度； $\chi$  是橡胶与溶剂的相互作用参数，天然胶与甲苯的作用参数为 0.393； $V_s$  甲苯摩尔体积为 106.4 cm<sup>3</sup>/mol。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同预硫化温度对配合胶乳硫化程度的影响

利用甲苯溶胀法测试配合胶乳硫化程度，不同预硫化温度对配合胶乳硫化程度结果如下表 1。

表 1 不同预硫化温度对配合胶乳硫化程度

预硫化时间 /h	预硫化温度 /℃			
	70℃	60℃	50℃	40℃
3h	108%	174%	180%	200%
6h	88%	112%	148%	164%

由表 1 可知，随着预硫化温度的增加，胶乳硫化程度的数值降低，说明预硫化温度越高，胶乳的硫化反应越完全。且在同一温度条件下，随着预硫化时间的增加硫化程度的数值降低；同时发现胶乳在 6h，预硫化温度 40℃时硫化程度与胶乳在 3h 预硫化温度 60℃时相差不大；说明可以通过提高预硫化温度减少预硫化反应时间，但温度的选择不可大于 60℃，会导致胶乳本身稳定性下降，出现胶乳老化过快的的问题。

### 3.2 不同预硫化温度对力学性能的影响

不同预硫化温度对力学性能的影响如图 1、图 2。

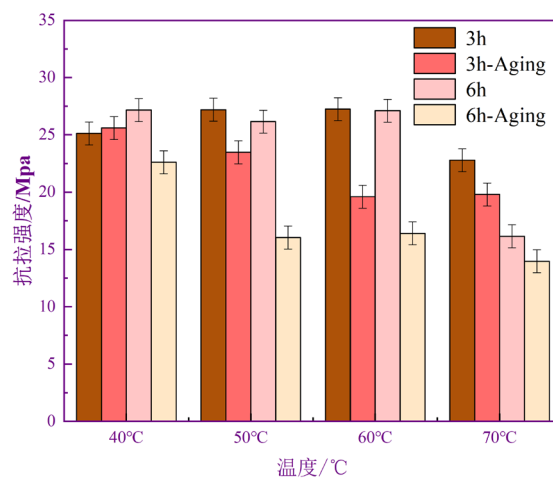


图 1 不同预硫化温度下，老化前后抗拉强度对比

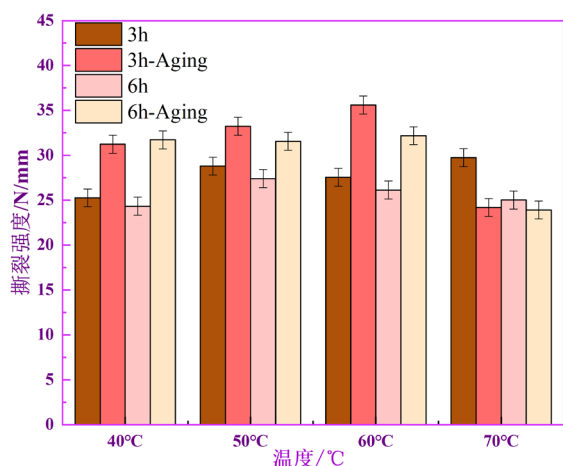


图2 不同预硫化温度下, 老化前后撕裂强度对比

表2 不同预硫化温度下, 老化前后断裂伸长率的对比

断裂伸长率 / %	预硫化时间 / h	预硫化温度 / °C			
		70°C	60°C	50°C	40°C
	3h	837.70	879.03	825.10	824.88
	3h-Aging	795.80	790.88	735.78	784.53
	6h	797.23	849.55	832.03	843.80
	6h-Aging	725.53	788.20	762.10	776.78

表3 不同预硫化温度下, 老化前后定伸500强度的对比

定伸500强度 / Mpa	预硫化时间 / h	预硫化温度 / °C			
		70°C	60°C	50°C	40°C
	3h	2.16	2.02	2.18	2.14
	3h-Aging	2.43	2.19	2.53	2.29
	6h	2.30	2.02	2.15	2.18
	6h-Aging	2.52	2.12	2.23	2.25

聚异戊二烯胶乳的硫化程度与其抗拉强度之间存在着倒U型关系, 即抗拉强度随着硫化程度的数值降低而提高, 达到一个最优值后, 过硫化反而会导致强度下降<sup>[3]</sup>。由图1可知, 在预硫化时间3h时, 随着预硫化温度的提高, 胶膜抗拉强度先升高后降低。由表1可知预硫化时间3h, 预硫化温度40°C时硫化程度为200%, 预硫化反应不足, 导致抗拉强度偏低; 预硫化时间3h, 预硫化温度70°C时硫化程度为108%, 过硫化抗拉强度降低; 分析认为, 硫化程度数值在110%-180%时属于极值范围。在预硫化时间6h, 预硫化温度40°C硫化程度与预硫化时间3h, 预硫化温度60°C硫化程度接近, 抗拉强度也接近; 在预硫化时间6h, 预硫化温度70°C时硫化程度为88%, 其对应抗拉强度只有16.14Mpa; 由此可知过硫反应会对胶膜抗拉强度破坏性极大, 且不可逆。在预硫化时间6h, 预硫化温度70°C时完成浸胶、固化后胶膜出现开裂现象, 见图3。

由图1可知, 胶膜老化后抗拉强度均有不同程度的降低; 随着预硫化温度的增加, 胶膜老化后抗拉强度逐渐降低, 并且发现老化反应弥补了预硫化3h, 预硫化温度40°C预硫化

不足抗拉强度偏低的缺点; 但老化反应会进一步放大, 预硫化3h预硫化温度70°C过硫导致强度偏低的问题。图2显示胶膜老化前后撕裂强度的变化, 预硫化温度60°C, 预硫化3h时撕裂强度最大, 此时交联密度为 $2.238\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^{-4}$ ; 预硫化6h, 预硫化温度40°C时拉伸强度值最大, 此时交联密度为 $2.971\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^{-4}$ , 可知达到最佳撕裂强度的交联密度比拉伸强度达到最佳时的交联密度低, 也证实了预硫化温度较高时, 虽交联密度低, 但撕裂强度比较高<sup>[4]</sup>的观点。



图3 预硫化时间6h, 预硫化温度70°C时完成浸胶、固化后胶膜状态

通过图2、表2和表3发现胶膜老化后, 除去预硫化温度70°C, 其他预硫化温度条件下, 撕裂强度均提高, 并且与之对应的定伸500强度增加, 断裂伸长率降低。通过分析得出结论, 老化条件70°C度, 7d导致撕裂强度增大主要原因是温和而长期的热作用引发了后交联反应导致; 抗拉强度下降是因为老化产生了新的、更短交联键, 虽然增加了总的交联点数量, 但也极大的限制了分子链的移动性和伸展能力; 老化后交联密度提升, 裂纹在扩展时, 需要破坏更多化学键, 即撕裂强度数据上升。

### 3.3 不同预硫化温度对交联密度的影响

不同预硫化温度对交联密度的影响如表4。

表4 不同预硫化温度对应的交联密度

交联密度 / $(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^{-4})$	预硫化时间 / h	预硫化温度 / °C			
		70°C	60°C	50°C	40°C
	3h	2.263	2.238	2.206	2.163
	6h	2.274	2.435	2.512	2.971

由表4可知, 预硫化时间3h, 随着预硫化温度的降低, 交联密度呈降低趋势, 在70°C时达到最高值。在相同的预硫化温度下, 随着预硫化时间的增加, 交联密度均提高。结果显示在预硫化时间6h, 预硫化温度40°C时交联密度值最大, 且对应胶膜抗拉强度最大, 硫化程度也在正常范围内; 预硫化时间为6h时, 预硫化温度为40°C、50°C和60°C时

均硫化完全属于正硫阶段,结果显示交联密度依次降低,原因是此阶段已经形成多硫交联键,而多硫交联键在长时间高温下不稳定,容易发生断裂,引起交联密度依次下降<sup>[5]</sup>。

#### 4 结语

(1) 预硫化胶乳的状态的判断可根据硫化程度的测试进行初步评定,硫化程度数值越低则预示胶乳预硫化完全,即将进入过硫阶段,胶膜强度将降低。

(2) 聚异戊二烯胶乳的硫化程度与其抗拉强度之间存在着倒U型关系,过硫化会导致强度下降;硫化程度的数值与预硫化温度和预硫化时间成反比关系。

(3) 预硫化温度和预硫化时间对交联密度影响极大,预硫化温度为70℃时加速预硫化反应,3 h便达到过硫阶段。分析可知,当预硫化温度40℃时,达到最佳交联密度和硫化程度的时间为6 h;当预硫化温度50℃-60℃时,达到最佳交联密度和硫化程度的时间为3 h。

(4) 橡胶热老化理论的本质是热能引发橡胶分子链发生

交联与断裂的竞争反应,预硫化温度40℃、50℃、60℃时胶膜老化后试验现象,撕裂强度短期上升与抗拉强度下降共存,验证老化初期交联交联反应占主导,且导致胶膜网络脆化的理论阶段;预硫化温度70℃时所制备胶膜老化后出现撕裂强度降低、抗拉强度降低,为老化后期以断链降解为主。

#### 参考文献

- [1] 刘英昌.我国橡胶医用手套和橡胶家用手套生产现状及发展趋势[J].橡胶科技市场,2003,(22):1-2+10.
- [2] Ansell Revolutionizes Global Condom Market with SKYN(R) Premium Polyisoprene Range[J].M2 Presswire,2012,
- [3] 张殿荣,辛振祥.橡胶配方设计[M].北京:化学工业出版社,2001,9:48-49.
- [4] 吴明生,安鲁.硫化温度对NR高温下拉伸/撕裂性能的影响[J].橡塑技术与装备,2014,40(02):57-60.
- [5] 毕薇娜.天然橡胶交联密度和动态性能的研究[D].青岛科技大学,2007.