



新编

胶乳工艺

肖迪娥 编著



化学工业出版社

新编

胶乳工艺

肖迪娥 编著

常州大学图书馆
藏书章



化学工业出版社

· 北京 ·

本书先简单介绍了胶乳工业发展概况,然后详细介绍了胶乳助剂、胶乳配合及工艺方法,结合一些生产实例分析了胶乳制品成型的生产工艺特点,对制品经常出现的缺陷提出了一些解决方法,是一本实用性很强的胶乳生产管理和工艺技术读物。

本书列举了大量实例,对胶乳制品工艺、影响制品的质量及其影响因素作了分析,对胶乳应用机理做了一些简单探讨,对产品标准等也做了详细说明。

本书很多内容是各胶乳制品工厂生产技术的经验总结,可作为从事胶乳制品管理人员的参考用书,也可供工厂工人提高技能的自学或培训使用。

图书在版编目(CIP)数据

新编胶乳工艺/肖迪娥编著. —北京:化学工业出版社, 2012. 11
ISBN 978-7-122-15411-8

I. ①新… II. ①肖… III. ①胶乳-生产工艺
IV. ①TQ330.55

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 231606 号

责任编辑:宋林青
责任校对:宋玮

文字编辑:向东
装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张11 $\frac{3}{4}$ 字数286千字 2013年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是依据编者多年的胶乳工业生产实践和工艺理论研究为基础编写的，胶乳工业是橡胶工业的一个重要组成部分，在工农业、交通运输、医疗卫生、科学实验、文化体育、生活用品和装饰品等方面具有广泛用途，其主要产品有避孕套、各种手套、气球、海绵、胶丝、胶乳水泥、胶黏剂、无纺布、地毯背衬等。为了加强从事胶乳行业的人员对胶乳原材料及工艺成型的了解，促进我国胶乳行业的发展，编写了此书。在编写时力求精选内容，理论联系实际，使全书整体框架合理、有序，充分突出实用性和技术性的特点，充分反映最新的胶乳专业技术知识，重在提高胶乳行业广大从业人员分析、解决实际问题的能力。

国内出版的胶乳应用技术方面的著作较少，作者在编写此书时得到了胶乳行业诸多同仁的帮助，在此向各位同仁表示诚挚的感谢！但由于水平和客观条件限制，仍难免有不妥之处，恳请读者批评指正，我们也殷切地期待来自各方的一切有益见解。

编 者
2012 年 7 月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 胶乳工业简史及国内外发展概况	1
1.1.1 胶乳工业简史	1
1.1.2 国内胶乳工业发展概况	2
1.1.3 国外胶乳工业发展概况	2
1.2 天然胶乳	3
1.2.1 天然胶乳的组成	4
1.2.2 天然胶乳的物理性能	6
1.2.3 天然胶乳的化学性能	7
1.2.4 天然胶乳稳定性	8
1.2.5 天然胶乳的差异性	9
1.2.6 天然胶乳的自然凝固	9
1.2.7 天然胶乳的浓缩加工	9
1.2.8 天然胶乳的保存	10
1.3 合成胶乳	10
1.3.1 氯丁胶乳	11
1.3.2 聚氯乙烯胶乳	13
1.3.3 丁基胶乳	14
1.3.4 聚氨酯胶乳	15
1.3.5 聚异戊二烯胶乳	16
1.4 天然胶乳的试验方法	17
1.4.1 天然胶乳的取样方法	17
1.4.2 天然胶乳试验项目的意义及试验方法	17
第 2 章 胶乳配合剂	25
2.1 通用配合剂	25
2.1.1 硫化剂	25
2.1.2 硫化促进剂	26
2.1.3 活性剂	35
2.1.4 防老剂	36
2.1.5 紫外线吸收剂	44
2.1.6 抑燃剂	46

2.1.7 防霉剂	47
2.1.8 着色剂	48
2.1.9 软化剂和耐寒剂	53
2.2 胶乳专用配合剂	55
2.2.1 稳定剂	55
2.2.2 分散剂	59
2.2.3 乳化剂	63
2.2.4 湿润剂	64
2.2.5 凝固剂和热敏剂	67
2.2.6 发泡剂和起泡剂	71
2.2.7 消泡剂和抗蹼剂	72
2.2.8 增稠剂和膏化剂	73
2.2.9 防腐剂 and 保存剂	76
2.2.10 防黏剂和隔离剂	78
2.2.11 填充剂	79
2.2.12 表面处理剂	80
2.2.13 抗静电剂	81

第3章 胶乳制品的配方设计 83

3.1 胶乳品种的选择	83
3.2 配合剂的选择	84
3.3 制订配方的步骤	85
3.4 配方的表示方法与计算	86
3.5 一般性能配方设计原理	87
3.6 胶乳并用配方设计原理	88
3.7 特殊性能配方设计要点	89

第4章 胶乳配合剂的加工方法与设备 92

4.1 加工设备	92
4.2 溶液的制备	96
4.3 配合剂分散体的制备	96
4.3.1 配合剂分散体的浓度	97
4.3.2 配合剂分散体的研磨时间	97
4.3.3 配合剂分散体的研磨方式	97
4.3.4 配合剂分散体的检验方法	98
4.3.5 分散体的保存和使用	98
4.4 乳浊液的制备	98
4.4.1 乳浊液的制备方法	101

4.4.2	乳浊液的检验方法	101
4.4.3	常用乳浊液的配方与制备方法	101
第5章 胶乳配合		103
5.1	配合胶乳的制备与应用	103
5.1.1	胶乳的配合设备	103
5.1.2	胶乳的配合工艺	103
5.1.3	配合胶乳的应用	104
5.2	硫化胶乳的制备与应用	106
5.2.1	胶乳的硫化方法	106
5.2.2	硫化设备	108
5.2.3	硫化工艺	108
5.2.4	胶乳硫化程度的检验方法	109
5.2.5	硫化胶乳的应用	110
第6章 胶乳的胶凝与成膜		112
6.1	胶乳的胶凝	112
6.1.1	胶乳的胶凝方法与影响因素	112
6.1.2	凝胶的脱水收缩	117
6.2	胶乳的成膜	118
6.2.1	胶乳成膜过程的理论分析	118
6.2.2	胶乳成膜过程及特点	118
6.2.3	天然胶乳的硫化过程及其特点	119
第7章 胶乳制品分类		120
7.1	浸渍制品	120
7.1.1	避孕套	125
7.1.2	手套	129
7.1.3	气球	136
7.1.4	其他浸渍制品	141
7.1.5	浸渍制品生产中常见的质量问题及解决措施	141
7.2	海绵制品	143
7.2.1	胶乳海绵的特性	143
7.2.2	胶乳海绵的产品结构	144
7.2.3	邓禄普法	144
7.3	压出制品	156
7.3.1	胶乳胶丝	156
7.3.2	胶乳胶管	159

7.4 注模制品	162
7.4.1 注模制品的工艺方法	162
7.4.2 注模用胶乳的配合	163
7.5 胶乳在其他方面的应用	164
7.5.1 胶黏剂	164
7.5.2 地毯背衬	169
7.5.3 胶乳纸张	171
7.5.4 不织布	172
7.5.5 人造革	174
7.5.6 胶乳水泥	175
7.5.7 胶乳沥青	176
7.5.8 胶乳胶布	176
7.5.9 胶乳涂料	176
7.5.10 毛鬃垫	177
7.6 主要生产厂家	178
参考文献	179

第 1 章 概 述

1.1 胶乳工业简史及国内外发展概况

1.1.1 胶乳工业简史

考古发掘表明,远在 11 世纪,天然橡胶就已被南美洲的印第安人使用在游戏和祭祀活动中。15 世纪末,开始使用胶乳来制造玩具、胶鞋。但当时还不能解决胶乳的自然凝固问题,也未找到适当的保存方法,因此不能长途运输和长时间贮存,更无法用来大量生产制品。到了 20 世纪 20 年代,由于改良了天然胶乳的保存、浓缩和运输方法,胶乳才成为大量直接应用的原料。

胶乳工业发展到目前的水平,经过了漫长的工业革命。直到 1736 年以巴黎科学院的康达明(Charles de Condamine)为首的赤道科学探险队将当地居民使用胶乳制作的鞋和壶介绍到欧洲后,才引起了人们的极大兴趣。1826 年美国入汉考克(Hancock)对橡胶进行了一系列的研究,发明了用机械使胶乳获得塑性的方法,取得了胶乳生产人造革及防雨布的专利。尽管如此,当时只能采用生胶直接制造制品,因此制品存在着很多缺点,例如强力低、不耐热、不耐老化、使用寿命短等,从而限制了胶乳制品的工业化生产。经过长期的实践后,固特异(Charles Goodyear)终于在 1839 年发明了橡胶硫化法,解决了生胶变黏发脆的问题,使生胶具有较高的弹性和韧性,橡胶才真正进入工业使用阶段,这才大大促进了橡胶工业的发展,橡胶硫化的出现,可称为橡胶工业史上一次重大革命。1888 年英国医生邓禄普(Dunlop)发明了充气轮胎,1918 年有机硫化促进剂也被普遍采用,由此开始,人们才对胶乳的直接应用进行了比较广泛的研究。随着胶体化学的发展,胶乳化学才得到很大的进步,因而奠定了胶乳工艺的理论基础。近几十年来,由于各种新型助剂和合成橡胶的迅猛发展,更加提高了胶乳制品的使用性能,大大地丰富和发展了胶乳工业。

胶乳制品具有弹性高、强度大、穿戴性佳、矫形功能好、生物性能良好等特点,在工业、农业、医疗卫生、文化体育、日常生活、国防军工等方面都有着广泛的用途。随着我国经济发展,人民生活水平不断提高,社会文明、医疗条件不断改善,对胶乳制品的品种和质量提出了更高的要求,国际市场对胶乳制品的需求量也不断增长。

1.1.2 国内胶乳工业发展概况

在我国海南、湛江等地区，自1904年由华侨引种橡胶树以来，至今已有100余年的历史。新中国成立前种植面积只有一万多亩。新中国成立后，从1952年开始大面积开发种植，目前胶园遍布祖国南疆。在海南地区、云南西双版纳地区、广西和福建等地都已建立了不同规模的橡胶基地，为我国天然胶乳来源提供了可靠的保证。由于大面积种植了实生树和芽接树，并进行了科学管理，采用了除草剂、激素以及颗粒胶的研究等科学试验，使胶乳产量不断提高。近年来胶乳浓缩加工产量和质量都有大幅度的提高。在此同时，各浓缩加工厂根据胶乳制品工厂的要求研制生产多规格浓缩胶乳，为胶乳工业发展创造了良好的条件。

我国胶乳工业经过50多年的发展，胶乳制品的品种、产量、质量都有了很大提高，其产量在国际市场上居马来西亚、泰国之后，位列世界第三位。主要乳胶制品有避孕套、外科手套、检查手套、家用手套、气球及各种劳动防护手套等。目前国内现有胶乳制品企业约200家。新产品、新工艺相继出现，机械化、联动化程度越来越高，逐步淘汰了过去笨重的手工操作，并实现了浸渍到包装一机化。海绵和胶丝也实现了连续化和自动化流水生产线。输血胶管也已实现机械化生产，从而大大提高了劳动生产率，减轻了劳动强度，保证了产品质量。但目前我国胶乳制品出口以来料加工和贴牌代加工为主，加工费低廉、效益较低，出口产品处于中低端水平，鲜有自主品牌。

2011年，我国的橡胶树种植总面积达105万公顷，天然橡胶产量为70万吨，年均增长6.8%，是世界天然橡胶生产国中发展最快的国家之一。由于我国经济的迅猛发展和世界工业格局的变化，我国天然橡胶消费量也在1992年89万吨的基础上增长了2.5倍，成为世界最大的天然橡胶消费国和进口国。

由于我国丰富石油资源的开发利用，石油化学工业得到迅速发展，合成胶乳工业亦取得可喜成绩，我国先后试制成功了氯丁、丁基、丁苯、丁腈、聚氨酯等各种合成胶乳。用合成胶乳生产的胶乳制品，一方面弥补了天然胶乳的来源不足，另一方面由于所生产的制品具有独特性能，能满足其他工业的特殊需要，受到用户的欢迎。合成胶乳的应用给胶乳工业发展开辟了广阔前景。

1.1.3 国外胶乳工业发展概况

世界橡胶工业历经170余年的发展，如今已成为许多发达国家重要的传统产业，现在全球的年橡胶消耗量达到1700万吨以上，有约10万种各类橡胶制品遍及人类社会的各个领域。橡胶工业在第二产业群中，以弹性体材料工业独树一帜。最近二三十年来，由于受20世纪70年代两次世界石油危机的影响，全球橡胶工业进入了由长期依靠量的扩大作为增加经济效益的主要手段，逐步转换为从提高质量、增加品种和不断降低生产成本为目标的新时期。

天然橡胶生产国联合会（ANRPC）是国际天然橡胶主产国政府间组织，成立于1970年10月，秘书处设立在马来西亚吉隆坡，共有11个成员国。中国于2007年正式加入该会。目前ANRPC组织成员国天然胶乳的产量占到全球总产量的92%。2011年，全世界浓缩天然橡胶生产量已超过1000万吨。主要生产国为马来西亚、泰国、印度尼西亚三国。

在世界市场上，橡胶产品已形成了以轮胎为中心，工业、建筑用品为重点，涉及胶鞋、

胶布等日用制品以及医疗卫生、文化体育等各大类的产品群体。而且品种繁杂,除了消费品、装饰品、日用品外,新型胶乳制品如耐油、耐酸碱、耐溶剂、防毒、防辐射、耐高电压等制品相继出现。胶乳在纺织、造纸、石棉、水泥、沥青及涂料等方面的应用日益广泛。合成胶乳是20世纪50年代发展起来的胶乳商品。其主要应用于胶黏剂、地毯背衬、造纸、不织布、涂料、织物几方面,其消耗量占全部胶乳的85%。近年来合成胶乳被广泛用于非橡胶制品,也大大开拓了胶乳的应用范围。

在21世纪,由于科技发展和橡胶树新用途不断得到扩展,天然橡胶的需求量将不断增加,胶乳中非胶组分的利用、转基因橡胶树和胶木兼优橡胶树的栽培利用将成为新世纪天然橡胶产业的发展方向。

1.2 天然胶乳

19世纪以前,巴西橡胶树还是亚马逊河盆地的一种野生乔木,自1876年以后,英国人将其移植于马来西亚、斯里兰卡及印度等地,进行了有计划的栽培,因而使东南亚渐渐成为世界上天然橡胶的主要产地,其产量占世界总产量的80%以上。大约在20世纪20年代,爱国华侨将巴西橡胶树移种于我国海南岛。新中国成立前虽有种植,但面积小,新中国成立后栽培面积才不断扩大,到目前我国海南、云南、广东、福建、台湾等地区都有丰富的资源,我国已成为世界上主要产胶国之一。

巴西三叶橡胶树高可达30m以上,树干直径最粗的可达40cm。巴西橡胶树要求湿度大,年降雨量在1500mm以上,年平均温度22℃以上,没有强风的影响,栽培橡胶树的土壤要有较低的水位,因为橡胶树根可深入地下3~4.5m,土质要求肥沃。

巴西三叶橡胶树具有三小叶的掌形复叶,着生于细长的叶柄上,花很小,在同一个花序上有雄花和雌花,都是黄色,花冠呈钟状,果实外部被覆着肉质的壳,果的内壁非常坚硬。胶乳存在于橡胶树的枝、干的内皮中,叶和根中的含量较低。割破橡胶树的外皮至其内皮时,则可获得胶乳。

巴西橡胶树长得很快,种植5~6年后就可以收获胶乳。其树龄可达40年之久,在10~20年期间为胶乳盛产期,20年以后为衰老期。一般每亩(1亩=666.7m²)地可栽培20棵,一颗每年可产橡胶30kg左右。当树龄过5~10年时即可开割。每天清晨太阳尚未出来之前,在树干上离地面2~5尺(1尺=0.33m)高处,按一定角度与地面成斜线割一浅沟,割线长度约为树干围的1/4~1/2。在割线下末端装一胶舌和胶杯,让胶乳集中流入胶杯中。割胶时必须小心,一方面需尽可能多地割断一些乳管,但同时又不割穿介于树皮和木质之间的很薄的形成层,以免损伤橡胶树。

割胶的方式很多,常用的为单斜线割胶。割胶制度也有连续割胶制、间日或三日割胶制之分。每次割去约为1mm的树皮,这样树皮逐渐从树上被割去,当割面的底部已接近地面时,在树干的另一部分开始新的割面。

影响产胶量的因素有树龄、土壤、气候、割胶制度等,一般说来幼龄树的产量较低,当施用刺激剂时产量会大大提高。

胶乳自树中流出后,其总固体含量约37%,此胶经采集后为防止自然腐败,通常要加入保护剂氨,予以很好的早期保护。

1.2.1 天然胶乳的组成

天然胶乳是一种乳白色的流动液体，外观像牛奶。天然胶乳是一种生物合成产品，由于树种、地质、气候以及其他相关条件的不同，其成分和胶体结构会出现巨大的差异。没有加任何物质的新鲜胶乳中，橡胶烃只占总量的 20%~40%，其余为少量非橡胶组分和水。在非橡胶组分中有蛋白质、类脂、糖类和无机物组分等，它们一部分与橡胶粒子呈复合结构，另一部分溶解于乳清中或形成非橡胶粒子。新鲜胶乳用 20000r/min 离心后可分离出四个部分：白色部分为橡胶粒子，橙黄色的一层黏性体或称 FW 粒子，透明的为浆液层，底部的黄灰色明胶状物质叫黄色体。

新鲜胶乳的主要成分大致如下（质量分数/%）：

橡胶烃	20~40	水溶物	1~2
蛋白质	1.5~2.8	灰分	<1
类脂化合物	1~2.5	水	55~75

此外，还有少量的核糖核酸和焦磷酸核苷以及硫醇类化合物，它们对胶乳的代谢过程和橡胶的生物合成具有重要意义。整个组分除橡胶烃和水外大约有 10% 的非橡胶组分，这些物质对胶乳工艺有影响。

氨保存胶乳在制备后两个月的成分如下（质量分数/%）：

水分	67.0	白盾树皮醇	1.15
橡胶烃	29.5	甾醇糖苷	0.006
蛋白质	0.9	灰分	0.45
树脂	1		

而橡胶粒子的组分大致如下（质量分数/%）：

橡胶烃	87.5	蛋白质	0.3
水合水	10	脂肪酸	1.0
甾醇及甾醇酶	1.2		

1.2.1.1 橡胶烃

橡胶烃是胶乳粒子的主体成分，其绝大多数是顺式聚异戊二烯，数均分子量约为 3×10^5 。据 X 射线分析，橡胶分子为线型链式碳氢化合物，其规整的结构决定了其强力高、伸长大、弹性好的特性。其性能差异主要来自不同分子量和不同分子交联度所引起的差异。

胶粒绝大部分呈球形，粒径最大者约为 $3\mu\text{m}$ ，最小者约为 $0.015\mu\text{m}$ ，平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 左右。大约 40% 的粒径在 $0.2\mu\text{m}$ 以上，大部分粒径小于 $0.2\mu\text{m}$ ，分布在 $0.1\mu\text{m}$ 附近的最多。粒子的数目： 1g 40% 干胶含量的胶乳中约有 7.4×10^{12} 个粒子。

利用紫外光、显微镜等观察确认，绝大多数胶粒是球形粒子，即使在新鲜状态下，也是由两个或更多个直径小得多的粒子构成的，但这些粒子间没有真正的聚结或合并。橡胶粒子的结构通常认为由三个部分组成：最内的是一团黏稠的溶胶体；中间层是固体的或凝胶体的橡胶层；最外面是一层吸附保护膜，由蛋白质、类脂等构成。根据 X 射线结构图像的分析，中间层和内层均为异戊二烯聚合体。橡胶粒子在胶乳中作无规则的布朗运动，新鲜胶乳的胶粒运动速度最快，当加入碱类或金属盐类后，大大地降低了胶粒的运动速度，加入足够量的

酸几乎可以将运动速度降为零。有人认为这是由于金属离子或其他物质吸附在粒子的表面,使粒子的体积增大所引起的。加入某些植物胶体而引起膏化也可以归于这一原因。

1.2.1.2 蛋白质

新鲜胶乳中的蛋白质含量占胶乳质量的 1%,其中 1/5 吸附在胶粒表面,2/3 溶于乳清中,其余的与胶乳中的黄色体或黏性体结合在一起。

在胶乳中已确定有多种蛋白质,如橡胶蛋白质、 α -球蛋白、纤维状蛋白质等,各种蛋白质作用不一样。有人实验证明有部分蛋白质是化学结合在胶粒的表面。胶粒上的蛋白质可用其他表面活性物质替代。蛋白质对胶乳的稳定性以及胶膜性能有很大影响。蛋白质水解生成的氨基酸是橡胶硫化促进剂,胶乳中不同的氨基含量对胶膜的物理性能如定伸强度、发热量、电性能等都有影响,定伸应力与胶乳总固形物中氮含量成正比,而且氮量高发热量也高。蛋白质在胶凝时残留在橡胶中能促进硫化、延缓老化,但蛋白质易吸水、发霉。

1.2.1.3 类脂化合物

胶乳中含的类脂化合物主要是磷脂和少量脂肪、蜡、固醇和醇脂等。这些物质大部分集中在橡胶粒子的内层和表层,有一小部分分散在胶乳的底层和 FW 粒子内,胶乳经采集后磷脂很快发生酶水解。胶乳中的甾醇脂或磷脂等在氨气氛下保存时,酯分解生成硬脂酸、油酸和其他长链脂肪酸等的混合物,这些脂肪酸类物质可用丙酮抽出,所以也叫丙酮抽出物。其主要成分为:油酸和亚油酸 42%,硬脂酸 5.5%,植物甾酸 8.3%,甾醇酸 2.9%,其他脂肪酸 42%。

水解生成的这些高级脂肪酸可与氨作用生成铵皂,增加胶乳的机械稳定性,而低级脂肪酸则降低胶乳的稳定性,因此测定挥发脂肪酸(VFA 值),可作为评价胶乳稳定性的一种方法。

1.2.1.4 水溶物

胶乳中水溶物主要由白坚木皮醇以及少量的单糖、双糖和其他糖类组成,存在于乳清中,它对胶乳的工艺性能无明显影响。胶乳胶凝时部分残存于粒子间,使制品易吸水。糖类在细菌的作用下会分解成挥发性脂肪酸,主要是醋酸,新鲜胶乳中是不存在的。胶乳中挥发性脂肪酸值主要受细菌分解过程的影响,这也是引起胶乳自然凝固的因素之一。

1.2.1.5 无机盐类

胶乳中无机盐的无机离子总量约 0.5%,其中半数以上是钾离子和磷酸根离子。各种离子的相对含量随胶乳来源、遗传和生态因子的不同而有很大差异。

胶乳中无机盐组分主要如下(质量分数/%):

K	0.12~0.15	P	0.25
Mg	0.01~0.12	Na	0.001~0.10
Ca	0.0002~0.0005	Fe	0.01~0.012
Cu	0.001~0.03		

这些元素大多以磷酸盐或硫酸盐形式存在。这些盐类大部分溶于乳清中,少量吸附在橡胶粒子的表面。在高温灼烧时,这些盐就以灰分形式残留下来。胶乳加氨后,与磷酸盐作用

生成磷酸镁铵 $[\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4]$ 沉淀,可提高胶乳稳定性。磷、镁含量比也称镁磷比(即 $\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ 的比值),该比值过高时,胶乳的稳定性就低。而胶乳中的铜、锰、铁含量过高会促进橡胶的老化。

1.2.1.6 黏性体

新鲜胶乳还含有一种呈黄色而有光泽的、比橡胶粒子大的球形粒子,即 FW(弗林-威斯林)粒子。这些 FW 粒子形成不规则的聚集体,其相对密度比橡胶粒子略大,呈类胡萝卜素色泽,这就是某些胶乳带黄色的主要原因。这种 FW 粒子形成不规则的小物体,黏度高,故称为黏性体。

研究证明,黏性体较易凝固,是蛋白质和类脂物的复合体,胶乳加氨后使黏性体分解。这一黏性体影响胶乳的黏度和胶体性能。由于它易凝固,所以除去黏性体的胶乳比未除去的不易自然凝固。黏性体使橡胶粒子获得胶体稳定性。完整的黏性体极易渗透,加水稀释时,就发生膨胀和破裂。破裂的流出物含有多酚氧化酶,它能使凝胶的色泽在与空气或氧气接触时变暗。

1.2.1.7 酶和细菌

胶乳中含有凝固酶、氧化酶、过氧化酶、蛋白质分解酶等。酶能促进蛋白质分解生成氨基酸,因而使胶乳易于凝固。如自然凝固就是由凝固酶起主要作用。酶在橡胶树中也起着生物合成橡胶的催化剂作用。

胶乳中的细菌与糖类和蛋白质作用,使挥发脂肪酸值增高,从而使胶乳的力学稳定性降低。

1.2.2 天然胶乳的物理性能

1.2.2.1 浓度

胶乳的浓度用总固体含量和干胶含量表示。干胶含量指胶乳中干橡胶的含量,总固体含量则指胶乳中除去水分和挥发性成分后所有固体物质的含量,用百分率表示。总固体含量与干胶含量一般都有一差值,此值叫总干差,用以说明胶乳中不挥发性非橡胶成分的含量。这些指标对于指导生产和产品质量都有重要的意义。

新鲜胶乳的浓度随树龄、季节、割胶制度的不同而有差异,一般只有 20%~40% 的总固体含量。

1.2.2.2 相对密度

新鲜胶乳的相对密度约在 0.96~0.98 之间,它是由乳清的相对密度(1.02)和橡胶烃的相对密度(0.9064)决定的,从相对密度可以近似地衡量胶乳中橡胶烃的含量。橡胶烃的含量愈高,胶乳的相对密度就愈小。

1.2.2.3 黏度

总固体含量在 35% 左右的新鲜胶乳其黏度约为 12~15 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,随采集时期和其他因素而有较大变化。一般总固体含量高者黏度高,但是同一总固体含量的胶乳,由于保存方法、

贮存时间、粒子大小等的不同，黏度会发生差异。

1.2.2.4 表面张力

表面张力的大小表明胶乳均匀分布于固体的表面性能——所谓湿润性能的好坏。橡胶是不溶于水的，但胶乳中含有大量能降低水表面张力的表面活性物质，如蛋白质、脂肪酸等，它们能降低胶乳的表面张力。

1.2.2.5 pH 值

胶乳的 pH 值对它的稳定性有很大影响。新鲜胶乳呈中性，稍有弱碱性倾向，pH 值为 7~7.2。经过数小时到十多个小时，由于胶乳中细菌和酶的影响，pH 值会降低而变为酸性，以致引起凝固。为此，常加入氨或其他碱，使 pH 值提高至 10~10.5，以便能较长时间保存。

1.2.3 天然胶乳的化学性能

1.2.3.1 胶乳粒子的表面化学

天然胶乳是一浓度很高的胶体分散体系，只有当足够量的稳定剂在胶粒表面形成保护层时才能稳定。胶乳中胶粒表面吸附的蛋白质即起这一作用。有人指出，胶粒表面的蛋白质实际是以“蛋白质-磷脂”配合物形式存在。这一配合物中憎水性的磷脂靠近橡胶烃，而亲水性的蛋白质和肥皂则形成外层，薄膜呈双层。当新鲜胶乳达到蛋白质等电点，胶乳就慢慢增稠，几小时后形成均匀的具有架构的凝块。相反，加酸很难使用氨保存的胶乳获得均匀的凝块，因为加酸后立即产生局部凝固，从而阻碍了酸的均匀分布。新鲜胶乳之所以能慢慢凝固成架构的凝块，可能同这一“蛋白质-磷脂”配合物吸附层的定向排列有关。从另一方面说，在氨保存的胶乳中因为有碱性物质存在，可能使“蛋白质-磷脂”分裂，磷脂进入乳清中，保护层就完全由蛋白质组成。所以，也就可以解释为什么新鲜胶乳中橡胶粒子的吸附界面层不易解吸，而氨胶乳中的蛋白质吸附层却很易解吸。

胶乳粒子表面化学的另一方面是金属组分包括钾、钙、镁、铁等，处于溶解状态下的这些金属能够影响胶乳的胶体性质。研究表明，胶乳中吸附作用并不是一个简单现象，它至少包括：①金属阳离子被带负电的橡胶粒子表面吸附；②间接吸附。金属离子以略微溶解的形式结合在有机阴离子上，而有机阴离子本身又被粒子牢牢地吸附着。所以碱金属要比碱土金属吸附弱得多，因为碱金属盐一般比碱土金属的盐更易离解。任何金属可溶性盐加入胶乳时，都可得到类似的结果。

1.2.3.2 胶乳粒子的表面电荷

天然胶乳中橡胶粒子带有电荷，这是由于其周围吸附着电离物，可产生电离的缘故。乳清在碱性状态下往往使橡胶粒子带负电荷，如果在酸性状态下，则使橡胶粒子带正电荷。这就使粒子表面在酸碱场合中可以任意吸附电子，使自身带电荷，这样橡胶粒子由于带有电荷，相互之间进行排斥，因而使粒子之间相互凝集的可能性减小了。胶乳胶体体系的凝固是不可逆的凝固。这是由于中和了胶体粒子电荷的缘故。利用胶乳橡胶粒子带有电荷这一特性，工业上得以生产胶乳制品。例如，橡胶粒子带负电荷时，胶乳在电泳时向阳极方向移

动，而在阴极上沉积所制胶乳制品，这个方法被称为“电沉积法”。橡胶粒子带电荷的数量和性质，完全同其分散媒乳清有关。

胶乳的稳定性与胶粒表面电荷（ ζ 电位）以及分散相与分散介质的溶剂化有关， ζ 电位以及溶剂化程度越高则体系越稳定，显然胶粒电荷越少， ζ 电位降低，双电层变薄，造成胶粒之间有接近的机会。若加入能使胶粒表面脱水的物质（如酒精、氯仿等），降低胶粒表面水合度，也能引起 ζ 电位的降低，使胶乳稳定性下降，甚至凝固。因此胶粒表面电荷及胶粒表面水合度对胶乳稳定性有极其重要的作用。

1.2.4 天然胶乳稳定性

胶乳体系胶粒表面积很大，表面自由能大，在热力学上是不稳定体系，这样，胶粒有自发凝聚成大颗粒的趋势，以减少表面自由能。其稳定性是由于胶粒表面所吸附的界面活性剂的作用。

1.2.4.1 影响胶乳稳定性的因素

(1) 机械力对胶乳稳定性的影响

胶乳在贮存、运输和制品加工中，会不断受到机械力的作用。机械力的作用加速胶粒运动，增加胶粒的平均动能，当动能增加到足以超过胶粒间的静电斥力，有利于胶粒间的碰撞，就使胶乳的稳定性发生变化，甚至失去稳定性。显然要保持胶乳稳定，使工作进行，胶乳必须要有一定程度的抗机械力作用的稳定性，我们称之为机械稳定性。

(2) 配合剂对胶乳稳定性的影响

这里主要讨论氧化锌、电解质对胶乳稳定性的影响。

① 一般认为，氧化锌在加氨胶乳中的去稳作用是由于生成二价的锌氨配离子及生成不溶性锌皂的结果。

② 由于胶乳中胶粒带负电，一般不宜在胶乳中直接加入酸，胶乳本身由于酶和细菌的作用，糖类和蛋白质发酵水解而产生水溶性低级脂肪酸，胶乳中酸值越高，化学稳定性就越低。

③ 碱的加入增加了胶乳 pH 值，使胶乳稳定性提高，但是碱能促使蛋白质缓慢水解。

④ 胶乳粒子带负电荷，盐的加入电离出阳离子能压缩胶粒双电层，使 ζ 电位降低。当降低至布朗运动所具有的能量足以克服 ζ 电位的势能时，胶粒相互碰撞凝结，显然阳离子价越高其胶凝作用越大。

由于制品所需要的凝胶是有空间架构的均匀凝胶，而且还要使其尽可能脱水收缩，所以一价和三价阳离子都满足不了这一要求，这样胶乳制品所用的凝固剂基本都是二价金属盐。

(3) 温度对胶乳稳定性的影响

胶乳在高温下，由于蛋白质或其他因素的影响稳定性降低。为了提高胶乳的热稳定性，可以适当添加一定量的稳定剂如平平加 O、胰加漂（N-甲基油酰氨基乙基磺酸钠）、酪素、四偏磷酸钠、KOH、六偏磷酸钠、辛酸钾等，其中平平加 O 的效果最好，这与提高化学稳定性的效果完全一致。但是，在低氨胶乳中平平加 O 的稳定效果不如高氨胶乳中的效果，在低氨胶乳中，加入 KOH 的效果较好。

胶乳对高温敏感对低温也一样敏感，天然胶乳在 -15°C 可冷冻凝集，胶乳间断的冷冻-

熔融使稳定性不好,为了提高天然胶乳抗冷冻性能,可加入 0.2% 的水杨酸(或钾、铵、三乙醇胺)与月桂酸钠。含有水杨酸钠及表面活性剂的浓缩胶乳,在 -15°C 下贮存 4~10d 或在 -26°C 下贮存 2~6d 后,在室温下熔化,胶乳仍保持流动性。

(4) 溶剂对胶乳稳定性的影响

胶乳能稳定的原因一是胶粒表面的电荷即 ζ 电位,二是胶粒的水合层。所以如果加入某些使胶粒表面脱水的物质(这类物质是溶剂比如酒精、丙酮、氯仿等),尽管它不是电解质,不改变 pH 值,也不中和胶粒表面电荷,但由于它们能使胶粒表面保护层的蛋白质和皂类析出,使得胶粒表面的水合度降低,也会引起 ζ 电位的降低,使胶乳去稳。

1.2.4.2 配料胶乳和硫化胶乳的稳定性

根据制品性能和制造工艺的需要,必须在天然胶乳中配入一定品种和一定量的性能配合剂和工艺配合剂,制成配料胶乳或硫化胶乳,以备进一步加工使用。这些配合剂的加入必然对胶乳的稳定性产生影响。

1.2.5 天然胶乳的差异性

同一品种的天然胶乳,在加工使用时会表现出性质上的差异,也会造成产品性能的变化。据有关资料介绍原料胶乳性质的差异主要因为树的品系、季节、气候、土壤以及施肥、割胶方法、种植密度、增产刺激剂使用情况等不同而造成胶乳的不均一性,加上后续的浓缩加工、贮存保管,以及贮存时间、温度、细菌等的影响也造成胶乳性质上的差异。

1.2.6 天然胶乳的自然凝固

胶乳在诸如机械、化学物质、热等的外来因素下,胶体体系受到破坏而胶凝或凝固。另外胶乳也会发生自然凝固。

1.2.7 天然胶乳的浓缩加工

天然胶乳的浓缩方法有离心法、膏化法、蒸发法和电滲法四种,其中主要是离心法制造浓缩胶乳。据资料介绍,离心浓缩胶乳占全部浓缩胶乳的 90% 以上。

(1) 离心法

使用离心法浓缩天然胶乳所得胶乳的最高浓度可达 67%,大部分非橡胶成分均留在乳清中,比膏化法浓缩胶乳的纯度高。这种胶乳具有胶膜干燥迅速、吸水性低、透明度高等优点,且化学稳定性较高,黏度也比膏化法浓缩胶乳低,加氧化锌制备硫化胶乳时,增稠现象较少,但在离心分离过程中稳定剂留在乳清中,水溶性的氨基酸铵盐较少,故机械稳定性比膏化胶乳低。此外,粒径在 $0.15\mu\text{m}$ 以下的占橡胶质量 10%~15% 的小粒径胶粒均在离心分离过程中残留在乳清中,因此离心法浓缩胶乳必须设法回收乳清中这一部分小颗粒橡胶——乳清橡胶。

(2) 膏化法

膏化法浓缩的原理也是根据胶粒与乳清之间密度的差异产生膏化分层。为了加速膏化分离,在普通胶乳中加入适量的膏化剂,使胶粒因膏化剂的作用削弱布朗运动,并增大粒子的有效容积,因而胶粒逐渐聚集而上浮,乳清则留在下层,除去乳清便得到浓缩的胶乳。