

胶乳的性质 及其应用研究

吴 显 著



四川大学出版社

胶乳的性质 及其应用研究

吴 显 著



四川大学出版社

责任编辑:胡晓燕
责任校对:蒋 玟
封面设计:墨创文化
责任印制:王 炜

图书在版编目(CIP)数据

胶乳的性质及其应用研究 / 吴显著. —成都: 四川大学出版社, 2018. 8

ISBN 978-7-5690-2280-3

I. ①胶… II. ①吴… III. ①胶乳—研究
IV. ①TQ331

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 194670 号

书名 胶乳的性质及其应用研究

著 者	吴 显
出 版	四川大学出版社
地 址	成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发 行	四川大学出版社
书 号	ISBN 978-7-5690-2280-3
印 刷	成都金龙印务有限责任公司
成品尺寸	146 mm×208 mm
印 张	4.125
字 数	110 千字
版 次	2018 年 8 月第 1 版
印 次	2018 年 8 月第 1 次印刷
定 价	25.00 元



版权所有◆侵权必究

◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。

电话:(028)85408408/(028)85401670/
(028)85408023 邮政编码:610065

◆本社图书如有印装质量问题,请
寄回出版社调换。

◆网址:<http://www.scupress.net>

目 录

1 胶乳的种类及其性能	(001)
1.1 概述	(001)
1.2 天然胶乳	(002)
1.3 合成胶乳	(012)
2 胶乳用配合剂	(030)
2.1 分散剂	(031)
2.2 乳化剂	(031)
2.3 湿润剂	(032)
2.4 稳定剂	(033)
2.5 凝固剂	(034)
2.6 起泡剂、稳泡剂、发泡剂	(035)
2.7 消泡剂、抗泡剂、抗蹼剂	(036)
2.8 增稠剂和膏化剂	(037)
2.9 防腐剂 and 保存剂	(038)
2.10 其他配合剂	(040)
3 浸渍制品	(045)
3.1 浸渍工艺	(046)
3.2 避孕套	(054)
3.3 手套	(059)

3.4	气球	(067)
3.5	其他浸渍制品	(071)
4	海绵制品	(072)
4.1	概述	(072)
4.2	主要海绵制品的生产工艺	(076)
4.3	海绵生产中出现的问题及原因	(078)
5	压出制品	(080)
5.1	胶乳胶丝	(080)
5.2	医用胶管	(084)
5.3	生产中出现的一些问题	(087)
6	铸模制品	(090)
6.1	多孔模型法制品	(091)
6.2	热敏化法制品	(093)
7	胶乳胶粘剂	(095)
7.1	概述	(095)
7.2	主要成分	(097)
7.3	天然胶乳胶粘剂	(101)
7.4	氯丁胶乳胶粘剂	(102)
7.5	丁腈胶乳胶粘剂	(103)
7.6	丁苯胶乳胶粘剂	(104)
7.7	丁吡胶乳胶粘剂	(104)
8	胶乳涂料	(106)
8.1	概述	(106)
8.2	原材料	(107)
8.3	各种胶乳涂料用乳液	(108)

9 胶乳的其他应用	(111)
9.1 地毯背衬	(111)
9.2 胶乳纸张	(112)
9.3 无纺布	(114)
9.4 人造革	(117)
9.5 胶乳水泥	(119)
9.6 胶乳沥青	(121)
参考文献	(123)

1 胶乳的种类及其性能

1.1 概述

胶乳工业是橡胶工业的一个组成部分。由于胶乳制品具有高弹性和高强度，已成为现代化学工业中最重要的材料之一。它被广泛应用于工业、农业、医疗卫生、交通运输和现代国防中，对提高人民物质生活水平起着不可或缺的作用。

用胶乳生产的耐酸、耐碱、耐油、耐高压电、防辐射的手套，不但质地柔软、经久耐用，而且具有特殊的化学性能和物理机械性能，被广泛用于化学、电力、石油等工业部门。用胶乳浸渍帘线生产轮胎，不但可提高轮胎的耐疲劳性能，而且延长了轮胎的使用寿命，且相应减少了帘布的层数。用胶乳生产的多孔海绵制品，如缓冲器、垫片、汽车座垫等，具有优异的缓冲防震性能和耐压缩疲劳性能，同时具有较好的保温、吸音、耐热、体轻（相对密度可达到 0.07）等优点，被广泛应用于工业、交通运输业。用胶乳生产的医疗卫生制品，如医用手套、输血管、导液管、避孕工具等，具有其他材料无法取代的独特优异性能，用胶乳生产的测风、探空气球具有均质、耐寒、耐老化、升空高等特

点,在气象、军事部门被广泛使用。此外,用胶乳生产的胶布、鞋类、球类、儿童玩具、游泳帽、面具等,不仅轻巧美观,而且舒适耐用。随着国民经济的高速度发展,对具有特殊性能的胶乳制品的需求量越来越大,更新型的胶乳制品将会不断涌现。

“胶乳”指聚合物颗粒分散在水介质中所形成的具有一定稳定性的胶体分散体系。根据未配料前原料胶乳所制得的薄膜力学性能,胶乳可分为两大类,即橡胶胶乳和树脂乳液。前者在干燥未硫化的状态下具有较大的伸长率(1000%或更高),并在除去外力后能迅速恢复原状,即我们所说的橡胶胶乳;后者的聚合物只有较小或中等程度的伸长率(200%),在外力除去后收缩缓慢,不能复原,这种胶乳即为树脂胶乳。

目前,我们通常所能获得的胶乳包括天然橡胶胶乳,合成橡胶胶乳,合成树脂乳液和高聚物通过再分散所得的再分散乳液、胶乳。通过掺混、共混还可以得到一些各有特性的橡胶—树脂胶乳、橡胶—橡胶胶乳和树脂—橡胶乳液、树脂—树脂乳液。

1.2 天然胶乳

1.2.1 天然胶乳的来源

天然胶乳是由橡胶植物中以刈割或浸出等方法获得的。橡胶植物种类很多,乔木、灌木、藤本和草本植物都有。主要有下列几类:大戟科、桑科、夹竹桃科、萝藦科、荨麻科、菊科和杜仲科等。尽管含有橡胶的还有杜仲、银色橡胶菊、橡胶草等很多植

物，但工业用的天然胶乳主要来自巴西橡胶树（*Hevea brasiliensis*）。

巴西橡胶树属于大戟科，原以野生状态生长在南美的亚马逊河流域。它是一种高大的乔木，高可达 20~130 m，树干直径最大可达 40 cm。树枝较细，树叶密呈椭圆形，且三片叶连在一起，所以又称三叶橡胶树。这种树开的花较小，颜色淡绿，一年可开 2~3 次，花谢后就结果，果实成熟时裂开，种子就散布出来。巴西橡胶树需要生长在高温、高湿、静风地带，位于海拔 500 m 以下，年平均气温在 25℃ 左右，年降雨量在 2000 mm 以上的地带较好。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。目前，世界上工业用的天然胶乳和橡胶主要来自巴西橡胶树。我国早在 1904 年就开始引种天然橡胶树于云南省。20 世纪 20 年代，爱国华侨又把橡胶树引种到海南岛和雷州半岛。中华人民共和国成立初期，我国橡胶树种植面积约 30 km²，有橡胶树 100 余万株，其中开割树为 84 万余株，年产干胶约 200 吨。近年来，经过广大科研人员和植胶工人的努力，打破国外近百年来所谓北纬 15° 以北是植胶“禁区”的结论，成功地在北纬 18° 至北纬 24° 的广大地区种植天然橡胶树。主要产地集中在我国广东、云南、福建、广西、台湾、海南等省。我国目前已拥有丰富的天然胶乳和橡胶资源，成为世界上主要产胶国之一。

巴西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，果实内壁非常坚硬。胶乳存在于橡胶树树枝、树干的内皮中，树叶和树根中的含量较低。割开橡胶树的外皮而透入其内皮时，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。当树龄超过 5~10 年即可开割。每天清晨太阳尚未出来之前，在树干上离地面 2~5 尺（1 尺 $\approx$ 0.333 m）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 $1/4 \sim 1/2$ 。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，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很薄的形成层，以免损害橡胶树。

割胶的方式很多，常用的为单斜线割胶。割胶制度有连续割胶制、间日或三日割胶制之分。每次割去约 1 mm 的树皮，当割面的底部已接近地面时，在树干的另一部分开始一新的割面。

橡胶树树皮、叶片、花瓣、种子里的乳管中含有胶乳，但以树干树皮中的乳管最多，也最容易采割。因此，在树干上割胶可取得有经济价值的胶乳。胶乳的组分及产量，随橡胶树品种、树龄、季节、割胶制度、土壤及胶园管理的不同而有差异。一般来说，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败坏，通常要加入保护剂氨，并予以很好保护——早期保护。

1.2.2 天然胶乳的组成

天然胶乳是一种乳白色的液体，外观很像牛奶。由于它是生物合成产物，因此是一种十分复杂的多组分胶体分散体系，除主要的橡胶烃外，还含有数十种其他非橡胶物质。这些物质对胶乳的性能和质量有一定的影响。胶乳的组分及含量，随树龄、季节、割胶制度、生长条件及气候等不同而有差异。

从橡胶树采集而没加任何物质的胶乳称为新鲜胶乳。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，一部分溶解于乳清中或形成非橡胶粒子。新鲜胶乳用 20000 r/min 离心分离后可分离出四个部分：白色部分为橡胶粒子，橙黄色的一层粘性体或称 FW 粒子（Frey-Wyssling particle），透明的浆液层，底部的黄灰色明胶状物质叫黄色体。

新鲜胶乳的主要成分及含量见表 1-1。

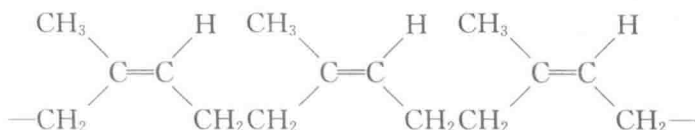
表 1-1 新鲜胶乳的主要成分及含量

成分	含量 (%)	成分	含量 (%)
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	水分	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。

1.2.2.1 橡胶烃

橡胶烃在胶乳的总固体物中占 80% 以上，绝大部分为顺式 1, 4-聚异戊二烯，平均分子量约为 3×10^5 ，平均聚合度约为 5000。根据 X 射线光谱分析，橡胶分子为线型链式碳氢化合物，其结构为：



这种规整的结构决定了其具有强度高、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 $3\text{ }\mu\text{m}$ ，最小者约为 $0.015\text{ }\mu\text{m}$ ，平均粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右。大约 40% 的粒径在 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上，大部分粒径小于 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ，分布在 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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。通常认为橡胶粒子的结构由三个部分组成：内层是一团粘稠的溶胶体；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。橡胶粒子在胶乳中做无规则的布朗运动，新鲜胶乳的胶粒运动速度最快。当加入碱类或金属盐类后，会大大降低胶粒的运动速度，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结于这一原因。

1.2.2.2 蛋白质

蛋白质是胶乳中一种主要的非橡胶成分，在胶乳的化学与工艺上都有很重要的意义，对胶乳和干胶的性能有很大的影响。蛋白质在新鲜胶乳中的含量为 1.5%~2.8%，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粘性体结合在一起。

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。有人从胶粒电泳行为认为，胶乳胶粒吸附层薄膜主要由蛋白质 A 组成。电泳研究表明，此种蛋白质与 α -谷蛋白组分相近。 α -谷蛋白是胶粒表面吸附层中的蛋白质之一，并且在很大程度上决定胶体稳定性。加氨能增加 α -谷蛋白的活动性，当 α -谷蛋白处于最小溶解度时胶乳凝固最快。有人做实验证明，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机械性能如定伸强度、发热量、电性能等都有影响。定伸应力与胶乳总固形物中的氮含量成正比，而且氮含量高发热量也高。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。

1.2.2.3 类脂化合物

天然胶乳中除了蛋白质外，还含有大约 1% 的磷脂和少量脂肪、蜡类、固醇类等类酯物质。这些物质大部分集中在橡胶粒子的内层或表层，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。胶乳中的甾醇酯或磷脂等在氨保存时，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%，植物甾醇 8.3%，甾醇酯 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，而低级脂肪酸则会降低胶乳的稳定性。因此，测定挥发脂肪酸值（VFA 值），可作为评价胶乳稳定性的一种方法。

1.2.2.4 水溶物

胶乳中的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，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（这在新鲜胶乳中是不存在的）。胶乳中挥发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原因之一。

1.2.2.5 无机盐类

胶乳中的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。

胶乳中无机盐的主要组分见表 1-2。

表 1-2 胶乳中无机盐的主要组分

组分	质量百分数	组分	质量百分数
K	0.12~0.15	Fe	0.01~0.012
Na	0.001~0.10	Cu	0.001~0.03
Ca	0.0002~0.0005	P	0.25
Mg	0.01~0.12		

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、镁含量比也称磷镁比 ($\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ 的比值)，该比值过高时，胶乳的

稳定性就低。而胶乳中铜、锰、铁含量过高会加速橡胶的老化。

1.2.2.6 粘性体

巴西橡胶树的新鲜胶乳中还含有一小部分呈黄色而有光泽的，大于橡胶粒子的球形粒子（FW 粒子）。这些粒子常呈聚集状态，其相对密度比橡胶粒子略大，呈类胡萝卜色泽。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，粘度高，故称“粘性体”。

研究表明，粘性体较易凝固，是蛋白质和类脂化合物的复合体。胶乳加氨后，粘性体分解，大大改变了胶乳的结构，能影响胶乳的粘度和胶体性能。例如，除去粘性体的胶乳相较没除去粘性体的胶乳不易自然凝固。粘性体的存在也可使橡胶粒子获得较好的胶体稳定性。完整的粘性体极易渗透，加水稀释时就会发生膨胀和破裂。因此，制备干胶前稀释新鲜胶乳时粘性体就会破裂，由于这些破裂的粘性体残留在凝块中，从而可能影响橡胶的性能。破裂的粘性体含有多酚氧化酶，能使凝块的色泽在与空气或氧气接触时变暗。因此可知，粘性体对橡胶的加工有重要意义。

1.2.2.7 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的。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，从而使胶乳的机械稳定性降低。

1.2.3 天然胶乳的物理性能

1.2.3.1 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的所有固体物质的含量，都用百分率表示。总固体含量与干胶含量一般都有一个差值，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提高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%~35% 的总固体含量；浓缩胶乳的浓度一般超过 60%。

1.2.3.2 相对密度

胶乳是一个复杂的多相体系，它的相对密度随各组成物质含量的不同而有差异。橡胶的相对密度约为 0.914，乳清的相对密度约为 1.02，新鲜胶乳的相对密度为 0.96~0.98。由于橡胶的相对密度小于乳清的相对密度，所以橡胶含量越高，胶乳的相对密度越小。

1.2.3.3 粘度

总固体含量在 35% 左右的新鲜胶乳其粘度为 12~15 mPa·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粘度高，但是同一总固体含量的胶乳，由于保存方法、

贮存时间、粒子大小等不同，粘度会有差异。

胶乳的粘度随浓度的增加而明显增加，当胶乳的总固体含量超过 50% 时，粘度急剧上升；总固体含量达 60% 时，胶乳呈奶油状；总固体含量达 70%~75% 时，胶乳则呈浆糊状。对于同一浓度的胶乳，幼龄树胶乳粘度较高，新鲜胶乳加氨后，粘度显著降低，尤其浓缩胶乳表现得更显著。此外，温度升高也会降低胶乳粘度，尤其是浓度高的胶乳，浓度越高受温度的影响就越大。当温度达 30℃~70℃ 时，粘度下降非常明显。

天然胶乳为非牛顿液体，具有结构粘度，在高浓度下常具有触变性。天然胶乳具有结构粘度的原因：一是胶乳粒子相互聚结生成一定的结构；二是胶乳中橡胶粒子周围的蛋白质吸附了一定的水分子，它们在橡胶粒子的周围定向，形成一定结构的水合层。新鲜胶乳中，由于粘性体的存在，胶乳的粘度较大，而加氨后粘性体溶解，胶乳的粘度降低。

1.2.3.4 表面张力

表面张力的大小表明胶乳均匀分布于固体表面的性能，即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。如总固体含量为 38%~40% 的胶乳，其表面张力为 38~40 mN/m，远比水 (72 mN/m) 低，因而对亲水表面如布类、皮革等的湿润性较水大一些。加入氨和肥皂都能降低胶乳的表面张力。胶乳的浸润和浸透能力通常都随其表面张力的降低而增加，生产上当胶乳仍不能满足工艺要求时，需再加入一些表面活性剂，以进一步改善表面性能，增加湿润性。