

硫化条件对丁腈手套应用性能的影响

沈广彬, 贾琪, 于超, 李宝康

(江苏斯尔邦石化有限公司, 江苏 连云港 222000)

摘要: 采用了单一变量原则研究了羧基丁腈胶乳硫磺硫化体系对丁腈手套应用性能的影响, 同时试验研究了硫化温度和硫化时间对丁腈手套应用性能的影响。试验结果表明: 随着硫磺用量的增大, 丁腈手套拉伸强度先增大后减小; 丁腈手套拉伸强度最高的硫化体系配比为 S : ZnO : EZ=1 : 0.8 : 0.8; 在相同的硫化工艺下, 丁腈手套的应用性能随着硫化温度的升高, 呈现先上升后下降趋势。相同的硫化温度下, 随着硫化时间的延长, 性能下降。

关键词: 羧基丁腈胶乳; 拉伸强度; 硫化条件

中图分类号: TQ330.493

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)01-0034-03

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.01.007

近年来, 随着全球对公共健康意识的提高及卫生安全问题的重视, 大大推动了丁腈手套的发展。与天然乳胶手套相比, 丁腈手套具有良好的耐溶剂性、拉伸强度、穿戴舒适、不易致敏性^[1]、耐静电性的特点, 越来越受到市场的欢迎, 广泛应用于医疗、化工、电气等领域^[2-3]。但目前市场上丁腈手套产品表现不一, 质量较差的丁腈手套存在应用性能差、针孔率高等问题, 因此对丁腈手套生产条件提出更高要求。

丁腈手套生产的主要原材料是羧基丁腈胶乳, 其由丁二烯、丙烯腈、丙烯酸或甲基丙烯酸单体乳液共聚而成^[4], 随着羧基引入优化了胶乳成膜性, 经硫磺硫化后具有更好的应用性能。橡胶材料的物理性质和化学性质对温度的影响较敏感^[5]。本文主要研究不同硫化条件对丁腈手套应用性能的影响变化规律, 优化硫化条件, 更好解决丁腈手套应用性能拉伸强度不足、伸长率不足等问题。

1 实验部分

1.1 主要原材料

羧基丁腈胶乳(XNBRL), 研发实验室合成, 固含量45%; 硫磺、氧化锌、促进剂二乙基二硫代氨基甲酸锌(EZ)、钛白粉均为工业级; 硝酸钙(凝固剂)溶液, 质量分数为20%。

1.2 主要设备和仪器

聚合釜(50 L), 威海朝阳化工机械有限公司; 旋

转蒸发仪(R-1050EX), 郑州长城科工贸有限公司; 行星球磨机(XQM-8), 南北仪器有限公司; 顶置式电动搅拌器(GBD-40),

上海雷磁仪器有限公司; 干燥培养两用箱(GP-125T), 天津泰斯特仪器有限公司; 恒温水浴锅(HWCL-3S), 郑州长城科工贸有限公司; 万能拉力试验机(ZQ990-LB), 东莞市智取精密仪器有限公司; 分析天平(FAC61001C、FAC6103C), 上海天美天平仪器有限公司; PH计, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 陶瓷手膜; 电动切片机。

1.3 实验配方

本实验配方见表1。

表1 实验硫化体系配方
(表中XNBRL和各助剂均为干物质进行计量)

编号	XNBRL	硫磺	氧化锌	促进剂EZ	钛白粉
1	100	0.5	0.8	0.8	1.0
2	100	1.0	0.8	0.8	1.0
3	100	2.0	0.8	0.8	1.0

1.4 胶乳制备

在50 L聚合釜内进行羧基丁腈胶乳合成, 首先对聚合釜抽真空进入负压状态, 负压将打底水、乳化剂、丙烯腈、甲基丙烯酸、分子量调节剂吸入聚合釜, 进行充分置换后抽真空, 加入丁二烯, 进行搅拌乳化, 并升温至引发温度, 加入引发剂, 开始乳液聚合反应,

作者简介: 沈广彬(1994-), 男, 工程师, 硕士, 主要从事配方方面研究工作。

严格控制反应温度，取样计算单体转化率，达到要求后加入终止剂停止反应，放出物料转移至旋转蒸发器中，脱除残余单体，取样检测胶乳固含量 45% 左右停止，调整 PH 至 8.0~8.5 备用。

1.5 试样制备

(1) 分散体的制备 根据表 1 硫化体系配方，通过行星磨机研磨硫化助剂，研磨速度 200 r/min，研磨 12 h，制备混合分散体，研磨完成后放置备用。

(2) 预硫化胶乳的制备：将混合分散体加入胶乳中，调整胶乳 PH 值和固含量，使用顶置式搅拌器在 150 r/min 下充分搅拌，使胶乳与分散体混合，同时脱出胶乳内部气泡，搅拌结束后静置 24 h 后，用 200 目滤网过滤备用。

(3) 试样的制备 将混合的预硫化胶乳进行制样，采用凝固浸渍法制备羧基丁腈胶乳手套。陶瓷手膜洗净在 60 °C 的烘箱中烘干，烘干后浸渍凝固剂溶液，然后再放入烘箱中烘干，至手膜表面形成凝固剂结晶，将手膜浸入配合好的胶乳中，浸渍 15 s，浸渍结束后放入烘箱中烘干定型，随后放入 45 °C 温水中进行沥滤，再进行高温硫化制样。硫化阶段：①对不不同配比的硫化体系对丁腈手套力学性能的影响；②固定硫化时间 20 min，研究 110 °C、120 °C、130 °C 不同硫化温度对丁腈手套应用性能的影响；③固定硫化温度 120 °C，研究不同硫化时间 20 min、30 min、40 min 对丁腈手套应用性能的影响。

1.6 应用性能测试

拉伸性能、拉断伸长率测试。丁腈手套定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率按照 GB/T 528—2009 进行测试。切片采用哑铃试样，拉伸速度为 500 mm/min，每个样品平行测试两次，取平均值。

2 结果与分析

实验测试结果如表 2 所示。

表 2 实验测试结果

序号	1	2	3
硫化用量 / 份	0.5	1.0	2.0
ZNO 用量 / 份	0.8	0.8	0.8
EZ 用量 / 份	0.8	0.8	0.8
钛白粉用量 / 份	1.0	1.0	1.0
拉伸强度 /MPa	38.65	44.2	40.15
断裂伸长率 /%	704	680	655

2.1 硫化体系配比对丁腈胶乳应用性能的影响

从表 2 中可以看出，硫磺硫化体系中，拉伸强度

的主要影响因素是硫磺的用量。对于市场上的丁腈手套，目前逐渐推出低固含量、低克重的手套，降低生产成本。因此既要低克重又要高拉伸强度，同时断裂伸长率不能太低，这样才能满足实际的需要。即使是同一批次胶乳，也会存在不同的橡胶分子结合结构，因此其拉伸强度主要受分子间作用力、硫化反应交联情况的影响，但也并不是硫磺用量越大越好，拉伸强度有一个最佳值，实验证明随着硫磺用量增加，拉伸强度先增大后下降，硫磺用量应合适即可。

2.2 不同硫化温度下的应用性能影响

硫化时间 20 min 情况下，不同温度下丁腈手套的应用性能见表 2。由表 3、图 1 可知，在相同硫化时间条件下，随着硫化温度的提高，丁腈手套的拉伸强度先略有提高后下降，断裂伸长率逐渐下降。这说明提高温度有利于硫化交联反应的发生，生成更多交联键，但随着温度的升高，交联网络因温度影响破坏，性能逐渐下降。120 °C 时硫化拉伸强度最高，因此在工业化生产中，要充分结合考虑拉伸强度和断裂伸长率的性能要求，在满足品质的前提下，控制生产中的成本消耗。

表 3 不同硫化温度下丁腈手套的应用性能

项目	丁腈手套		
	110 °C	120 °C	130 °C
拉伸强度 /MPa	29.49	31.24	29.51
定 300% 强度 /MPa	6.27	7.6	7.05
定 500% 强度 /MPa	11.8	13.38	14.22
断裂伸长率 /%	721.7	694.7	621.7

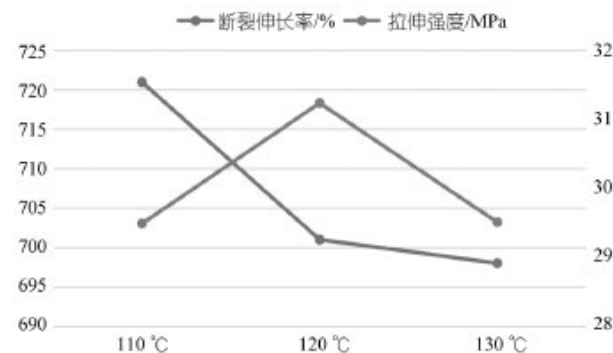


图 1 硫化 20 min 不同硫化温度对拉伸强度 / 断裂伸长率的影响

2.3 不同硫化时间下的应用性能影响

硫化温度 120 °C 情况下，不同硫化时间下丁腈手套的应用性能见表 4。

由表 4、图 2 可知，随着硫化时间的延长，丁腈手套在硫化 20 min 时的拉伸强度最高，拉伸强度和断

裂伸长率呈现下降趋势，定伸强度变化不大。硫化温度在 120 °C，控制硫化温度 20 min，能够更好提高交联程度。随着时间的延长，形成的硫化交联键断裂重组，应用性能下降。

表 4 不同硫化时间下丁腈胶乳的应用性能

项目	丁腈手套		
	20 min	30 min	40 min
拉伸强度 /MPa	31.24	29.2	28.7
定 300% 强度 /MPa	7.6	7.45	7.42
定 500% 强度 /MPa	13.38	14.49	14.5
断裂伸长率 /%	694.7	635.1	621

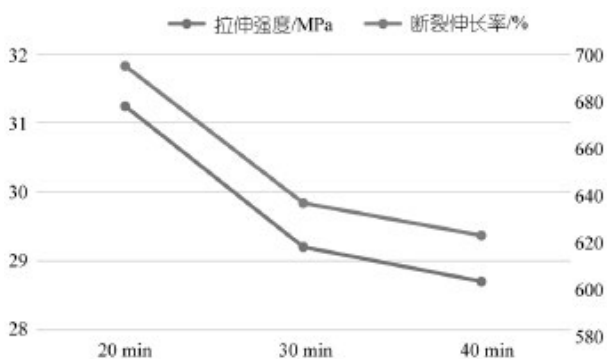


图 2 硫化温度 120 °C 不同硫化时间对拉伸强度 / 断裂伸长率的影响

3 结论

(1) 在硫磺硫化体系中，对丁腈胶乳拉伸强度影响最大的是硫磺的用量，提高胶乳应用性能合适的硫化体系配比是 S:ZnO:EZ=1:0.8:0.8。

(2) 硫化配方相同时，硫化温度和硫化时间对丁

腈手套的应用性能都有一定的影响。随着硫化温度的升高，手套的拉伸强度呈现先上升后下降，断裂伸长率逐渐下降。硫化时间 20 min 以上时，拉伸强度和断裂伸长率随着硫化时间的延长呈现下降趋势。该配方硫化条件下，硫化温度 120 °C、硫化时间 20 min 时，拉伸强度、断裂伸长率整体表现较好。

(3) 硫化温度和时间直接影响胶乳力学性能的主要因素。温度是丁腈胶乳进行硫化反应的基本条件，足够的硫化温度才能保证硫化反应的进行，同时定伸更强，当然不同的硫化配比也影响硫化条件的情况，硫磺、氧化锌都对丁腈胶乳有提高交联的作用，促进剂有优化硫化时间的作用。

(4) 根据下游产品的需要，可以通过调整不同硫化体系配比、硫化温度和时间，满足产品的指标要求，更优化调整控制能耗，提高丁腈手套的防护性能。

参考文献：

- [1] 张冰冰. 蛋白质含量对天然胶乳性能的影响 [D]. 海口: 海南大学, 2019.
- [2] 李志锋, 吕明哲, 李永振, 等. 天然胶乳手套与合成胶乳手套的发展 [J]. 橡胶工业, 2021,68(2):146-153.
- [3] 高建文, 高雪婷, 侯家瑞, 等. 硫化体系和硫化工艺对羧基丁腈胶乳胶膜性能的影响 [J]. 橡胶工业, 2022,67(1):57-60.
- [4] 迟婷婷, 吴明生. 硫磺硫化体系对比对羧基丁腈胶乳胶膜力学性能的影响 [J]. 特种橡胶制品, 2022.
- [5] 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(2):4.

Influence of vulcanization conditions on the application performance of nitrile gloves

Shen Guangbin, Jia Qi, Yu Chao, Li Baokang

(Jiangsu Sierbang Petrochemical Co. LTD., Lianyungang 222000, Jiangsu, China)

Abstract: This article adopts the single variable principle to study the effect of carboxyl nitrile latex sulfur vulcanization system on the application performance of nitrile gloves. At the same time, the effects of vulcanization temperature and time on the application performance of nitrile gloves were experimentally studied. The experimental results show that with the increase of sulfur dosage, the tensile strength of nitrile gloves first increases and then decreases; The ratio of the highest tensile strength vulcanization system for nitrile gloves is S:ZnO:EZ=1:0.8:0.8; Under the same vulcanization process, the application performance of nitrile gloves shows a trend of first increasing and then decreasing with the increase of vulcanization temperature. At the same vulcanization temperature, the performance decreases with the extension of vulcanization time.

Key words: carboxynitrile latex; tensile strength; sulfurization conditions

(R-03)