

氧化石墨烯改性天然胶乳的优化试验

何树威¹, 王孟高², 马梦莉¹, 邹训发¹, 刘永刚¹, 何映平^{1*}

(1. 海南大学 材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 临高海富橡胶产业综合发展有限公司, 海南 临高 571831)

摘要:采用氧化石墨烯对天然胶乳进行改性,通过正交试验方法探讨氧化石墨烯用量、硫化体系及硫化工艺参数对改性胶乳硫化胶膜强度性能的影响。结果表明:在试验范围内,以拉伸强度和撕裂强度为考察指标,氧化石墨烯改性天然胶乳的优化方案氧化石墨烯用量为0.125份,硫黄用量为1份,氧化锌用量为0.4份,促进剂PX用量为1份,硫化温度为75℃,硫化时间为1h;优化方案验证试验的硫化胶膜拉伸强度为28.83 MPa,撕裂强度为65 kN·m⁻¹,与未添加氧化石墨烯的空白样相比分别提高了45.83%和51.16%,表明氧化石墨烯对天然橡胶有良好的补强效果。

关键词:氧化石墨烯;天然胶乳;改性;优化试验

中图分类号:TQ331.2;TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)02-0116-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0116

天然胶乳具有优异的综合性能,被广泛地应用于包括浸渍制品、模压制品、海绵制品、模铸制品等的生产,具有不可替代性。与国外天然胶乳制品相比,国内天然胶乳制品仍然存在不小的差距,特别是在超薄超强方面,除技术、设备、管理、品牌等因素外,主要在于主要原材料——天然胶乳品质的差异。对天然胶乳有目的地进行改性,是提升天然胶乳制品品质、开发高端市场的重要途径。氧化石墨烯因表面含有大量的羧基、羟基、环氧化物等官能团,具有许多优异特性,如良好的分散性、亲水性及与一些聚合物的相容性等,可用于天然胶乳改性,以大幅提升其性能^[1]。

Li F等^[2]将氧化石墨烯分散至天然胶乳中,采用原位还原法将氧化石墨烯还原为石墨烯以制得石墨烯/天然橡胶(NR)复合材料,然后测试材料的拉伸强度,并与NR胶料和未经原位还原的氧化石墨烯制得的复合材料进行对比。结果表明,NR胶料的拉伸强度为16.5 MPa,含1份还原后石墨烯的NR复合材料的拉伸强度为25.4 MPa,含1份氧化石墨烯的NR复合材料的拉伸强度为21.2 MPa。

Maria Iliut等^[3]的研究表明,在天然胶乳中添

加质量分数为0.001的氧化石墨烯,可以制成厚度为20 μm、弹性模量增幅达50%的薄膜,该胶乳适用于采用浸渍法生产避孕套等制品。

本工作采用乳液共混法制备氧化石墨烯改性天然胶乳,以期通过配方与工艺的优化实现天然胶乳的高性能高品质化,为超薄超强避孕套的开发提供基础材料。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩天然胶乳,固形物质量分数为0.6,海南临高海富橡胶产业综合发展有限公司提供。氧化石墨烯分散液,质量分数为0.011 5,型号为SE2430S-522,批号为20170123,pH值为2,常州第六元素材料科技股份有限公司产品。氢氧化钾,分析纯,广州化学试剂厂产品。十二烷基硫酸钠(SDS)溶液,质量分数为0.3;硫黄湿料,质量分数为0.6;氧化锌湿料,质量分数为0.6,Tiarco化学有限公司提供。促进剂PX湿料,质量分数为0.5,广州聚拓化工有限公司提供。

1.2 试验配方(干基)

天然胶乳 100,氢氧化钾 0.2,SDS 0.05,氧化石墨烯、硫黄、氧化锌、促进剂PX 变量。

1.3 主要设备和仪器

HH-4型数显恒温水浴锅和JJ-1型增力电动搅

基金项目:海南省2017年大学生创新创业训练计划资助项目(201710589062)

作者简介:何树威(1997—),男,广东兴宁人,海南大学2015级高分子材料与工程专业本科生。

*通信联系人(13687560144@163.com)

拌器,常州国华电器有限公司产品;DHG-9240A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产品;WDW-0.5C型微机控制电子万能试验机,上海华龙测试仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 硫化胶乳制备

在电子天平上称取一定量的天然胶乳,在不断搅拌条件下,先加入氢氧化钾溶液,然后依次加入SDS溶液,硫黄、氧化锌和促进剂PX湿料,最后缓慢加入氧化石墨烯分散液,搅拌均匀后置于恒温水浴锅中,保持匀速搅拌,在一定的硫化温度和硫化时间下硫化,静置备用。

1.4.2 硫化胶膜的制备及后硫化

称取75 g左右的硫化胶乳,均匀倒入具框玻璃板上,借助水平仪保持玻璃板水平以保证制得胶膜厚薄均匀,然后在自然条件下成膜和干燥。待胶膜在室温下干燥至恒质量后,将其剥下,放置24 h左右,然后将其放到电热鼓风干燥箱中在 $80^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 的条件下进行后硫化,所得胶膜室温下停放24 h,备用。

1.5 测试分析

拉伸性能和撕裂强度分别按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试,拉伸速率均为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,其中撕裂强度测试采用直角形试样。

2 结果与讨论

2.1 试验设计

本研究采用正交试验设计,着重考察氧化石墨烯用量(份)、硫黄用量(份)、氧化锌用量(份)、促进剂PX用量(份)、硫化温度($^{\circ}\text{C}$)和硫化时间(h) 6个因子(分别对应因子 A, B, C, D, M, N)对天然胶乳改性的影响。每个考察因子选取多个水平,采用 $L_{18}(6^1\times 3^6)$ 正交表进行试验设计,具体因子水平表见表1,正交试验方案见表2。

2.2 试验结果及优化分析

将试验所得18个试样分别进行物理性能测试,结果如表3所示。

考量乳胶制品(特别是超薄超强避孕套)性

表1 因子水平表

水平	因子					
	A	B	C	D	M	N
1	0.025	0.5	0.4	0.50	65	1.0
2	0.050	1.0	0.6	0.75	70	1.5
3	0.075	1.5	0.8	1.00	75	2.0
4	0.100					
5	0.125					
6	0.150					

表2 $L_{18}(6^1\times 3^6)$ 正交试验方案

试验编号	因子					
	A	B	C	D	M	N
1	0.025	0.5	0.4	0.5	65	1.0
2	0.025	1.0	0.6	0.75	70	1.5
3	0.025	1.5	0.8	1.0	75	2.0
4	0.050	0.5	0.4	0.75	70	2.0
5	0.050	1.0	0.6	1.0	75	1.0
6	0.050	1.5	0.8	0.5	65	1.5
7	0.075	0.5	0.6	0.5	75	1.5
8	0.075	1.0	0.8	0.75	65	2.0
9	0.075	1.5	0.4	1.0	70	1.0
10	0.100	0.5	0.8	1.0	70	1.5
11	0.100	1.0	0.4	0.5	75	2.0
12	0.100	1.5	0.6	0.75	65	1.0
13	0.125	0.5	0.6	1.0	65	2.0
14	0.125	1.0	0.8	0.5	70	1.0
15	0.125	1.5	0.4	0.75	75	1.5
16	0.150	0.5	0.8	0.75	75	1.0
17	0.150	1.0	0.4	1.0	65	1.5
18	0.150	1.5	0.6	0.5	70	2.0

能,为了揭示氧化石墨烯改性天然胶乳对所得硫化胶膜性能的影响以获得优化方案,在此以拉伸强度与撕裂强度为考察指标,并设定两者的权重分别为0.6和0.4,采用指标隶属度综合评分法进行优化分析,数据处理结果如表4所示,具体数据处理过程可参考文献[4]。

在此基础上进行方差分析,结果如表5所示。从表4和5可以得出以下结论。

(1)根据 F 值大小,可以确定各因子的主次顺序为 M, B, N, D, C, A 。

(2)考虑到综合评分越高越好,可直观地根据表4中 $\bar{K}_{gp}$ 值大小,确定因子 A, B, C, D, M, N 的最优水平应该分别取第5,第2,第1,第3,第3,第1水平,即优化组合为 $A_5B_2C_1D_3M_3N_1$,进而可得优化方案为氧化石墨烯 0.125,硫黄 1,氧化锌 0.4,促进剂PX 1,硫化温度 75°C ,硫化时间 1 h。

(3)根据优化方案 $A_5B_2C_1D_3M_3N_1$ 分别对拉伸

表3 氧化石墨烯改性天然胶乳硫化胶膜物理性能

试验号	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	100%定伸应 力/MPa	300%定伸应 力/MPa	500%定伸应 力/MPa	拉断伸长率/ %	拉断永久 变形/%
1	25.61	38.69	0.67	1.10	3.71	712	3.2
2	26.72	45.59	0.71	1.36	7.73	645	4.0
3	24.99	53.05	0.6	1.86	12.04	507	6.0
4	22.07	43.06	0.66	1.25	6.52	663	4.0
5	28.16	56.97	0.77	1.43	8.75	641	6.0
6	24.01	48.02	0.73	1.45	6.69	638	6.0
7	24.77	53.05	0.68	1.22	6.04	640	5.2
8	25.39	63.75	0.76	1.37	9.31	627	8.8
9	26.06	56.13	0.71	1.58	9.72	640	6.0
10	24.15	41.09	0.80	1.18	6.09	680	8.0
11	21.38	53.42	0.79	1.55	8.25	721	4.8
12	27.07	63.06	0.86	1.55	13.76	701	6.0
13	24.99	61.76	0.74	1.26	6.80	639	8.0
14	26.81	69.28	0.77	1.78	6.44	688	3.6
15	23.55	55.84	0.93	1.91	11.21	580	9.2
16	21.71	70.82	0.68	1.34	6.18	673	6.0
17	26.36	69.39	0.76	1.65	10.24	617	8.0
18	23.69	58.35	0.86	1.91	7.87	624	6.0

注:为保证试验精确,撕裂强度和拉断永久变形数值未取整。

表4 以拉伸强度和撕裂强度为考察指标的数据处理

试验号	因子							隶属度		综合评分
	A	B	C	D	M	N	O(空列)	拉伸强度	撕裂强度	
1	1	1	1	1	1	1	1	0.623	0.000	0.374
2	1	2	2	2	2	2	2	0.788	0.215	0.559
3	1	3	3	3	3	3	3	0.532	0.447	0.498
4	2	1	1	2	2	3	3	0.101	0.136	0.115
5	2	2	2	3	3	1	1	1.000	0.569	0.828
6	2	3	3	1	1	2	2	0.387	0.290	0.348
7	3	1	2	1	3	3	2	0.500	0.447	0.479
8	3	2	3	2	1	1	3	0.591	0.780	0.666
9	3	3	1	3	2	2	1	0.690	0.543	0.631
10	4	1	2	3	1	2	3	0.408	0.075	0.275
11	4	2	3	1	2	3	1	0.000	0.458	0.183
12	4	3	1	2	3	1	2	0.840	0.758	0.807
13	5	1	3	2	3	2	1	0.533	0.718	0.607
14	5	2	1	3	1	3	2	0.800	0.952	0.861
15	5	3	2	1	2	1	3	0.320	0.534	0.405
16	6	1	3	3	2	1	2	0.048	1.000	0.429
17	6	2	1	1	3	2	3	0.734	0.956	0.823
18	6	3	2	2	1	3	1	0.341	0.612	0.449
K_{g1}	1.430 1	2.278 3	3.610 4	2.612 4	2.973 4	3.508 9	3.072 0			
K_{g2}	1.290 8	3.919 6	2.994 1	3.203 5	2.321 4	3.242 5	3.482 6			
K_{g3}	1.776 2	3.138 5	2.731 9	3.520 5	4.041 5	2.585 0	2.781 8			
K_{g4}	1.265 2									
K_{g5}	1.873 5									
K_{g6}	1.700 6									
$\bar{K}_{g1}$	0.476 7	0.379 7	0.601 7	0.435 4	0.495 6	0.584 8	0.512 0			
$\bar{K}_{g2}$	0.430 3	0.653 3	0.499 0	0.533 9	0.386 9	0.540 4	0.580 4			
$\bar{K}_{g3}$	0.592 1	0.523 1	0.455 3	0.586 8	0.673 6	0.430 8	0.463 6			

续表4

试验号	因子							隶属度		综合评分
	A	B	C	D	M	N	O(空列)	拉伸强度	撕裂强度	
$\bar{K}_{g^4}$	0.421 7									
$\bar{K}_{g^5}$	0.624 5									
$\bar{K}_{g^6}$	0.566 9									
$K_{g^1}^2$	2.045 3	5.190 4	13.034 9	6.824 6	8.841 4	12.312 5	9.437 0			
$K_{g^2}^2$	1.666 1	15.363 3	8.964 6	10.262 5	5.389 1	10.513 8	12.128 7			
$K_{g^3}^2$	3.154 8	9.850 5	7.463 4	12.394 0	16.333 9	6.682 2	7.738 5			
$K_{g^4}^2$	1.600 8									
$K_{g^5}^2$	3.510 0									
$K_{g^6}^2$	2.892 0									
SS_g	0.113 6	0.224 7	0.067 8	0.070 8	0.251 4	0.075 4	0.041 3			

注: K_{gp} 为试验中每一列(g)同一水平(p)综合评分之和; $\bar{K}_{gp}$ 为综合评分的平均值; SS_g 为各列的偏差平方和。

表5 方差分析表

变异来源	平方和	自由度	均方	F	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
A	0.113 6	5	0.022 7	1.099 8	19.296	99.299
B	0.224 7	2	0.112 3	5.436 0		
C	0.067 8	2	0.033 9	1.640 2		
D	0.070 8	2	0.035 4	1.713 2		
M	0.251 4	2	0.125 7	6.081 6		
N	0.075 4	2	0.037 7	1.823 9		
O(空列)	0.041 3	2	0.020 7			
误差	0.041 3	2	0.020 7			
总变异	0.845 0	17				

强度和撕裂强度进行预测,相关数据处理可参考文献[4]。

①拉伸强度预测值计算如下。

$$\bar{y}=24.861$$

$$a_5=k_{A5}-\bar{y}=25.118-24.861=0.257$$

$$b_2=k_{B2}-\bar{y}=25.804\ 1-24.861=0.943$$

$$c_1=k_{C1}-\bar{y}=25.662\ 3-24.861=0.801$$

$$d_3=k_{D2}-\bar{y}=25.312\ 0-24.861=0.451$$

$$m_3=k_{M3}-\bar{y}=26.059\ 9-24.861=1.199$$

$$n_1=k_{N1}-\bar{y}=25.248-24.861=0.387$$

$$\begin{aligned}\hat{y} &= \bar{y} + a_5 + b_2 + c_1 + d_3 + m_3 + n_1 \\ &= 24.861 + 0.257 + 0.943 + 0.801 + \\ &\quad 0.451 + 1.199 + 0.387 \\ &= 28.898\end{aligned}$$

式中, $\bar{y}$ 代表y的平均值; $\hat{y}$ 代表y的预测值; a_5 代表A因子在第5水平下的贡献值, b_2 代表B因子在第2水平下的贡献值,以此类推; k_{A5} 代表A因子在第5水平下的试验结果平均值, k_{B2} 代表B因子在第2水平下的试验结果平均值,以此类推。

即在优化方案下,采用氧化石墨烯改性天然

胶乳硫化胶膜拉伸强度预测值为28.898 MPa。

②撕裂强度预测值计算如下。

$$\bar{y}=55.631$$

$$a_5=k_{A5}-\bar{y}=62.398-55.631=6.667$$

$$b_2=k_{B2}-\bar{y}=59.736-55.631=4.105$$

$$c_1=k_{C1}-\bar{y}=56.605-55.631=0.974$$

$$d_3=k_{D2}-\bar{y}=57.893-55.631=2.262$$

$$m_3=k_{M3}-\bar{y}=59.549-55.631=3.918$$

$$n_1=k_{N1}-\bar{y}=58.191-55.631=2.560$$

$$\begin{aligned}\hat{y} &= \bar{y} + a_5 + b_2 + c_1 + d_3 + m_3 + n_1 \\ &= 55.631 + 6.667 + 4.105 + 0.974 + \\ &\quad 2.262 + 3.918 + 2.560 \\ &= 76.116\end{aligned}$$

即优化方案下,采用氧化石墨烯改性天然胶乳所得硫化胶膜撕裂强度预测值为76.116 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2.3 试验验证

本试验范围内,各因子对综合评分的影响虽区分了主次顺序,但却均未达到显著。出现这种结果可能的原因:一是因本试验过程中操作误差较大而误差自由度又小,或水平幅度选择不合适,使得检验的灵敏度降低;二是所考察的各个因子或许存在交互作用。

对优化方案进行试验验证,同时做了一组未添加氧化石墨烯的空白对照试验,结果如表6所示。

从表6可以看出:与空白样相比,优化方案的氧化石墨烯改性天然胶乳硫化胶膜拉伸强度为28.83 MPa,提高了45.83%;撕裂强度为65 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$,提高了51.16%。分析原因可能是氧化

表6 试验验证结果

项 目	优化样	空白样(对照)
拉伸强度/MPa	28.83	19.77
拉断永久变形/%	6	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	65	43

石墨烯本身是一种高强柔软材料,表面富含极性基团,与NR有强烈的相互作用;氧化石墨烯分散液与天然胶乳有一定的相容性,氧化石墨烯在天然胶乳中分散良好,从而实现了优异的补强效果。

此外,优化方案氧化石墨烯改性天然胶乳硫化胶膜的拉伸强度预测值为28.898 MPa,撕裂强度预测值为76.116 kN·m⁻¹,与验证试验所得的拉伸强度为28.83 MPa,撕裂强度为65 kN·m⁻¹均比较相符。

3 结论

(1)在试验范围内,以拉伸强度与撕裂强度为考察指标,采用指标隶属度综合评分法,所得优化方案为氧化石墨烯用量为0.125份,硫黄用量为1份,氧化锌用量为0.4份,促进剂PX用量为1份,硫化温度为75℃,硫化时间为1h。

(2)优化方案验证试验硫化胶膜的拉伸强度为28.83 MPa,撕裂强度为65 kN·m⁻¹,与未添加氧化石墨烯的空白样相比,分别提高了45.83%和51.16%,表明氧化石墨烯对NR有良好的补强效果。

致谢:感谢临高海富橡胶产业综合发展有限公司提供原料天然胶乳,Tiarco化学有限公司和广州聚拓化工有限公司提供硫化助剂;感谢海南大学2018届高分子材料与工程专业毕业生林珊、陈阳、汪文睿、曲栗民等参与相关试验工作。

参考文献:

- [1] 杨春影,吴明生.湿法混炼氧化石墨烯/天然橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2018,65(5):485-489.
- [2] Li F, Yan N, Zhan Y H, et al. Probing the Reinforcing Mechanism of Graphene and Grapheme Oxide in Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2342-2351.
- [3] Maria Iliut, Claudio Silva, Scott Herrick, et al. Graphene and Water-based Elastomers Thin-film Composites by Dipmoulding[J]. Carbon, 2016(106): 228-232.
- [4] 何映平. 试验设计与分析[M]. 北京:化学工业出版社,2013.

收稿日期:2018-09-03

Optimization of Natural Latex Modified by Graphene Oxide

HE Shuwei¹, WANG Menggao², MA Mengli¹, ZOU Xunfa¹, LIU Yonggang¹, HE Yingping¹

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Haifu Rubber Ltd, Lingao 571831, China)

Abstract: Natural latex was modified by graphene oxide, and the influence of graphene oxide dosage, vulcanization system and vulcanization process parameter on the strength properties of the vulcanized rubber film was studied using orthogonal experimental design. The results showed that, in the scope of the experiment, using tensile strength and tear strength as the optimization targets, the optimal solution of graphene oxide modified natural latex was 0.125 phr of graphene oxide, 1 phr of sulfur, 0.4 phr of zinc oxide, 1 phr of accelerator PX, 75℃ curing temperature, and 1 h curing time. The tensile strength of the vulcanized film of the optimized latex was 28.83 MPa and the tear strength was 65 kN·m⁻¹. Compared with the blank sample without graphene oxide, the tensile strength of the vulcanized film of the optimized latex increased by 45.83%, and the tear strength increased by 51.16%, indicating that graphene oxide had good reinforcing effect on natural rubber.

Key words: graphene oxide; natural latex; modify; optimization experimentation

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上投稿