

乳液压力附聚法制备炭黑/NR 胶料的研究

吴明生, 张 磊

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用乳液压力附聚法制备炭黑/NR 胶料, 并对其微观结构、热稳定性能、硫化特性和物理性能进行研究。结果表明: 高压均质机处理后的炭黑分散体分散性好, 沉降量小, 贮存稳定; 压力附聚处理后炭黑/NR 混合乳液具有稳定分散性; 与纯 NR 和压力附聚前炭黑/NR 母胶相比, 压力附聚后炭黑/NR 胶料门尼粘度较大、炭黑分散性较好、热稳定性提高; 与传统机械混炼法制备的炭黑/NR 硫化胶相比, 压力附聚后炭黑/NR 硫化胶定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大。

关键词:天然胶乳; 炭黑; 分散性; 压力附聚

中图分类号: TQ332.1⁺2; TQ333.3; TQ330.38⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2011)01-0016-05

填料性质对填充聚合物体系的加工性能和成品性能具有决定性的影响。炭黑作为橡胶工业中最重要的补强材料, 其意义和作用是不言而喻的^[1]。但炭黑粒子粒径小, 比表面积大, 易团聚, 在橡胶基体中分散性较差, 而胶料中炭黑的分散性好坏直接影响硫化胶和橡胶制品的性能。实际生产中通常采用延长混炼时间或增强剪切作用如减小辊距、增大转速和转速比等, 或采用分段混炼、低温混炼或在胶料配方中添加分散剂以改善炭黑与橡胶之间的界面能, 提高其分散效果。另外, 对炭黑进行表面接枝^[2-3]、活化改性、造粒等也可提高炭黑的分散效果。如果采用传统机械混炼方法制备胶料, 则存在提高炭黑分散性但加剧橡胶分子链断裂之间的矛盾。

本工作采用高压均质机乳化法制备具有高分散性的炭黑分散体, 将其与天然胶乳混合, 利用压力附聚法制备炭黑/NR 母胶, 并与传统机械混炼法制备的混炼胶性能进行对比, 探索一种制备具有优异性能的炭黑/橡胶复合材料的方法。

1 实验

1.1 主要原材料

离心浓缩天然胶乳(干胶质量分数为63%),

作者简介: 吴明生(1970—), 男, 安徽潜山县人, 青岛科技大学副教授, 硕士, 主要从事橡胶配方设计、改性与复合、成型加工理论研究工作。

马来西亚产品; 扩散剂 NF、酪素和硼砂, 青岛双蝶乳胶制品有限公司提供; 炭黑 N330, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 氢氧化钾和甲酸, 分析纯, 莱阳市双双化工有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 酪素溶液

酪素 10, 硼砂 1.5, 氨水(质量分数为28%) 3.2, 软水 85.3。

1.2.2 炭黑分散体

炭黑 N330 20, 酪素溶液 20, 氢氧化钾溶液(质量分数为10%) 1, 扩散剂 NF 溶液(质量分数为10%) 20, 软水 39。

1.2.3 炭黑/NR 胶料

NR 100(以干胶计), 炭黑 N330 20, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 4020 2, 硫黄 2.5, 促进剂 DM 1。

1.3 主要设备和仪器

HS100T-RTMO-906 型全自动平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; RC90/40 Haake 转矩流变仪, 中石化上海石油化工研究院产品; CYB 型高压均质机, 上海东华高压均质机厂产品; GT-M2000-A 型无转子硫化仪和 GT-AI-7000M 型电子拉力机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2000EX 型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社产品; BX-51 型冷热

台相差显微镜,日本奥林巴斯公司产品;EKT-2000M 门尼粘度仪,中国台湾晔中科技有限公司产品;TG209 型热重分析(TG)仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 炭黑/NR 混合乳液

根据炭黑分散体配方,将水、酪素、氢氧化钾、扩散剂 NF 溶液加入锥形瓶中,在搅拌下缓慢加入炭黑至完全浸润,将炭黑混合溶液倒入高压均质机处理 1 次,得炭黑分散体。

将天然胶乳、炭黑分散体和软水按比例混合,用搅拌机搅拌 10 min,将 2/3 的混合乳液倒入高压均质机,在 50 MPa 压力下处理 1 次,得高压处理后炭黑/NR 混合乳液,剩余混合乳液留作备用。

1.4.2 炭黑/NR 胶料

炭黑/NR 母胶:分别将高压处理前后的混合乳液与天然胶乳混合,添加适量甲酸将其凝固,将凝固物放入清水中浸泡 24 h 后取出,放入 40 °C 的鼓风干燥箱中干燥 24 h,得炭黑/NR 母胶。

压力附聚法:采用转矩流变仪混炼,混炼条件为初始温度 46 °C,转子转速 60 r·min⁻¹,时间 12 min。加料顺序及具体混炼时间为:炭黑/NR 母胶 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 配合剂(氧化锌、硬脂酸、促进剂和防老剂) $\xrightarrow{7\text{ min}}$ 排胶加硫黄、促进剂 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 混匀下片。

传统机械共混法:NR $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 配合剂(氧化锌、硬脂酸、促进剂和防老剂) $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{4\text{ min}}$ 排胶加硫黄、促进剂 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 混匀下片。

硫化胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 143 °C/20 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

1.5.1 微观结构

炭黑分散体的分散状态采用相差显微镜进行观察并拍照,采用软水稀释;炭黑表面形态采用 SEM 进行观察并拍照;高压处理前后混合乳液中的粒子形态采用 SEM 和 TEM 分别进行观察并拍照。

1.5.2 门尼粘度

炭黑/NR 母胶的门尼粘度在 150 °C 下进行

测定,预热 3 min,转子转动 4 min。

1.5.3 TG 分析

炭黑/NR 母胶的热分解温度采用热重分析仪进行测定。试验条件:氮气气氛,温度范围 常温~500 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹。

1.5.4 硫化特性

炭黑/NR 混炼胶的硫化特性采用无转子硫化仪按 GB/T 9869—1997 进行测试,试验温度为 143 °C。

1.5.5 物理性能

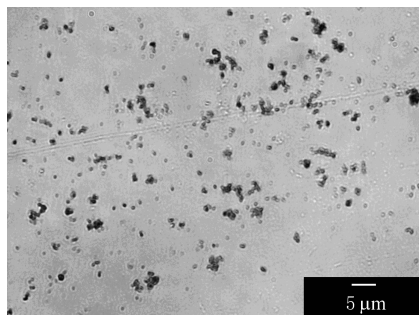
炭黑/NR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸性能和撕裂性能分别按 GB/T 531—1999, GB/T 528—2009 和 GB/T 529—2008 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

2.1.1 炭黑分散体

高压均质机处理后的炭黑分散体相差显微镜照片如图 1 所示。



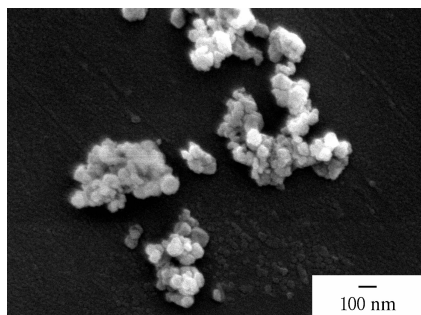
放大 200 倍。

图 1 炭黑分散体的相差显微镜照片

从图 1 可以看出,分散体中的炭黑粒子大小比较均匀,颗粒尺寸为 1 μm 左右,大块聚集现象很少,说明高压均质机乳化法制备炭黑分散体能够实现炭黑粒子的良好分散。炭黑分散体静置 1 d 后,没有出现分层现象,沉淀量很小,表明该法制备的炭黑分散体具有良好的稳定性。

炭黑分散体的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出,分散体中炭黑粒子是由多个聚集体附聚在一起的,炭黑原生粒子呈球形,多个原生粒子如“葡萄串”一样聚集在一起。分散体中炭黑粒子的尺寸大约为 1 μm。



放大 5 万倍。

图 2 炭黑分散体的 SEM 照片

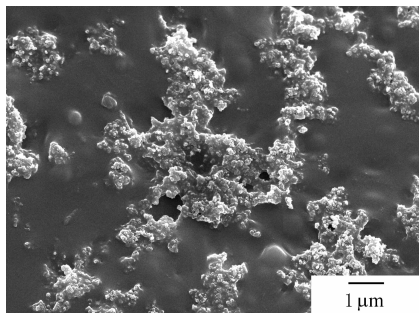
由此可见,采用高压均质机乳化法制备的炭黑分散体具有良好的分散效果,分散体粒子粒径小、分散均匀且稳定。分析认为,高压均质机在处理分散体时,高压下卸压,分散体从小孔中喷出时产生强烈的空穴效应^[4],产生大量气泡,且物料膨胀,气泡破裂时产生的能量及强烈的剪切作用使团聚的炭黑粒子分散开,这些分散开的炭黑粒子很快被分散剂和稳定剂包围,从而处于稳定的分散状态。

2.1.2 处理前后的炭黑/NR 混合乳液

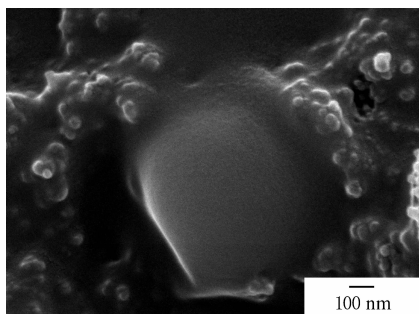
图 3 所示为高压喷射处理前后炭黑/NR 混合乳液的 SEM 照片。图 4 所示为高压喷射处理后炭黑/NR 混合乳液的 TEM 照片。

从图 3(a)可以看出,高压喷射处理前炭黑/NR 混合乳液中炭黑粒子有团聚倾向,混合乳液中的粒子尺寸大于炭黑分散体中的炭黑粒子,且炭黑粒子与胶乳粒子相互分离。分析认为,炭黑分散体的粒子尺寸大于天然胶乳粒子,胶乳粒子具有更高的表面能,当炭黑分散体与天然胶乳混合时,天然胶乳粒子对炭黑聚集体表面的稳定剂和扩散剂分子具有吸附作用,使炭黑分散体稳定性下降,产生团聚倾向。

从图 3(b)和 4 可以看出,高压喷射处理后胶乳粒子表面结合有炭黑聚集体颗粒,胶乳粒子和炭黑分散体粒子发生附聚。这说明采用高压均质机高压喷射处理混合乳液可以实现天然胶乳粒子与炭黑聚集体的附聚,与压力附聚法增大合成胶乳粒径^[5]及其他同质粒子尺寸^[6-7]的原理相似,不同之处在于天然胶乳粒子和炭黑粒子不同质。因此也可将高压均质机高压喷射处理天然胶乳与炭



(a) 高压喷射处理前(放大 1 万倍)



(b) 高压喷射处理后(放大 7 万倍)

图 3 炭黑/NR 混合乳液的 SEM 照片



放大 2.5 万倍。

图 4 高压喷射处理后炭黑/NR 混合乳液的 TEM 照片
黑分散体混合乳液的过程称为压力附聚。其附聚原理应与压力附聚相似,即利用高压下卸压产生“空穴效应”所形成的剪切力以及粒子之间的高速撞击作用,使天然胶乳粒子与炭黑分散体粒子表面的稳定保护层短暂破坏,这两种具有良好亲和性的 NR 和炭黑粒子因碰撞而附聚在一起,从而形成多相颗粒后被稳定剂包围,形成稳定的分散体系。

2.2 门尼粘度

纯 NR、压力附聚前和压力附聚后的炭黑/

NR 母胶门尼粘度[ML(3+4)150℃]分别为 66.7,103.8 和 107.6。可以看出,压力附聚后炭黑/NR 母胶的门尼粘度明显高于压力附聚前炭黑/NR 母胶。分析认为,在压力附聚过程中,天然胶乳粒子内的橡胶分子链没有被破坏,橡胶相对分子质量没有发生变化,压力附聚前后炭黑/NR 母胶门尼粘度的变化是母胶中炭黑分散性不同引起的。混炼胶门尼粘度的大小取决于胶料中橡胶相对分子质量大小及其分布以及填料的分散性,相对分子质量及其分布均相同时,填料分散性越好,母胶门尼粘度越高^[8]。由此说明混合乳液经压力附聚后再凝固,母胶中炭黑分散性变好。

2.3 TG 分析

纯 NR 和压力附聚前后炭黑/NR 母胶的 TG 参数如表 1 所示。

表 1 纯 NR、压力附聚前和压力附聚后炭黑/NR 母胶的 TG 参数

项 目	纯 NR	炭黑/NR 母胶	
		压力附聚前	压力附聚后
起始降解温度/℃	280	280	280
最大降解速率温度/℃	377	381	387
质量保持率/%	0	17.7	17.5

从表 1 可以看出,压力附聚前后的炭黑/NR 母胶起始降解温度与纯 NR 相同,质量保持率增大,但压力附聚前的炭黑/NR 母胶最大降解速率温度较纯 NR 升高了 4℃,而压力附聚后的炭黑/NR 母胶又进一步升高了 6℃,表明加入炭黑可以提高 NR 的耐热性能。压力附聚后炭黑/NR 母胶最大降解速率温度高于附聚前炭黑/NR 母胶的原因可能是附聚后母胶中炭黑分散性变好。橡胶中加入炭黑后,胶料导热系数增大,表明炭黑的传热速率大于橡胶^[9]。NR 中加入炭黑后其耐热性能提高可能是由于炭黑吸热快导致橡胶相温度下降所致。

2.4 硫化特性

不同制备方法的炭黑/NR 混炼胶的硫化特性如表 2 所示。

从表 2 可以看出,采用压力附聚法制备的炭黑/NR 胶料的硫化速率与传统机械混炼法制备的胶料相差不大;与传统机械混炼法制备的炭黑/NR 胶料相比,压力附聚后的炭黑/NR 胶料交联

表 2 制备方法对炭黑/NR 胶料硫化特性的影响

项 目	制备方法		
	A	B	C
t_{10}/min	3.22	3.28	3.45
t_{90}/min	18.45	16.97	18.25
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.24	0.38	0.11
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	9.62	7.57	7.66

注:A—压力附聚后;B—压力附聚前;C—传统机械混炼。

密度增大。

2.5 物理性能

不同制备方法的炭黑/NR 硫化胶的物理性能如表 3 所示。

表 3 制备方法对炭黑/NR 硫化胶物理性能的影响

项 目	制备方法		
	A	B	C
邵尔 A 型硬度/度	54	52	48
100%定伸应力/MPa	1.4	0.9	0.9
300%定伸应力/MPa	6.9	3.6	3.1
拉伸强度/MPa	26.1	23.3	20.4
拉断伸长率/%	626	705	702
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	39	29	28

注:同表 2。

从表 3 可以看出,与传统机械混炼法制备的炭黑/NR 硫化胶相比,采用压力附聚法制备的炭黑/NR 硫化胶邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均较大,其中附聚后的炭黑/NR 硫化胶拉伸强度提高了 29.4%,300%定伸应力提高了约 200%。分析认为,压力附聚法制备的炭黑/NR 胶料炭黑分散效果好,橡胶与炭黑的界面积大,产生的结合橡胶质量分数大,补强效果更明显。

3 结论

(1)高压均质机处理后的炭黑分散体分散效果好,分散体颗粒粒径小、分布窄、沉降量小且贮存稳定。

(2)高压均质机处理后可实现天然胶乳粒子和炭黑分散体粒子间的附聚,附聚效果好,压力附聚处理后炭黑/NR 混合乳液具有稳定分散性。压力附聚后炭黑/NR 母胶门尼粘度较大、炭黑分散性较好、热稳定性提高。

(3)与传统机械混炼法制备的炭黑/NR 硫化胶相比,压力附聚法制备的炭黑/NR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较大。

参考文献:

- [1] 肖建斌. 炭黑补强 NR 硫化胶疲劳破坏特性的研究[J]. 橡胶工业, 2006, 53(1): 16-19.
- [2] 张喜亮, 涂善东, 贾德民. 甲基丙烯酸固态原位接枝改性炭黑对天然橡胶和顺丁橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(4): 293-295.
- [3] 陈敏, 廖隆理, 李志强. 炭黑表面接枝改性研究进展[J]. 皮革科学与工程, 2001, 11(3): 23-31.
- [4] 化学工业部人事教育司. 胶乳制品制造工艺方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 7-8.
- [5] 周建. ABS 生产中几种附聚方法的比较[J]. 炼油与化工, 2006, 17(2): 31-32.
- [6] 张留成. 胶乳附聚工艺的进展[J]. 弹性体, 1992, 2(2): 48-51.
- [7] 林润雄, 宁利红, 段良福, 等. 胶乳附聚法合成大粒径丁苯胶乳[J]. 胶体与聚合物, 2005, 23(4): 10-11.
- [8] 张安强, 林雅铃, 王炼石. 炭黑填充型粉末天然橡胶的密炼机塑炼特性研究[J]. 弹性体, 2008, 18(1): 48-53.
- [9] 崔琪, 张方良, 何燕, 等. 炭黑用量及硫化对橡胶导热系数数的影响[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(2): 17-19.

收稿日期: 2010-07-01

Study on Carbon Black/NR Compound Prepared by Latex Agglomeration under Pressure

WU Ming-sheng, ZHANG Lei

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The carbon black/NR compound was prepared by latex agglomeration under pressure, and the microstructure, thermal stability, curing characteristics and physical properties of the compound were investigated. The results showed that, the dispersion of the carbon black with high pressure homogenizer was better, the settling amount was small, and storage stability was good; the carbon black was dispersed stably in NR latex. Compared with that of pure NR and carbon black/NR without agglomeration process, the Mooney viscosity of agglomeration modified carbon black/NR compound was higher, the dispersion was better, and thermal stability was improved. Compared with those of carbon black/NR vulcanizate prepared by traditional mechanical blending method, the modulus, tensile strength and tear strength of agglomeration modified carbon black/NR vulcanizate were increased.

Key words: natural rubber latex; carbon black; dispersion; agglomeration under pressure

软控股份计量理化检测中心通过 国家认可委实验室现场评审

中图分类号: F27 文献标志码: D

2010 年 11 月 26—28 日, 中国合格评定国家认可委(以下简称 CNAS)现场评审专家组一行来到软控股份有限公司, 对公司计量理化检测中心的实验室认可申请进行现场评审, 并一致同意向 CNAS 推荐认可。

专家组通过现场观察、现场试验、抽样检测、查阅相关文件、座谈、抽查仪器设备档案等形式, 对组织机构、质量体系、标准方法、仪器设备、样品管理、人员操作等方面逐项进行检查考核, 以验证检测中心的检测/校准能力是否满足

认可准则要求, 并对 3 名授权签字人员进行考核评定。现场试验包括检测、校准两大类共 37 个分项目, 检测中心 10 人参加了 29 项现场试验, 所进行的现场试验项目全部合格, 其余项目以查阅记录、现场提问方式进行, 试验覆盖申请认可的全部项目。

检测中心主任杭柏林表示, 上述项目通过 CNAS 的认可, 意味着检测中心的检测/校准能力已达到较高的水平; 今后, 检测中心将在各项工作中严格遵循 CNAS 的要求, 不断满足用户需求, 努力建成行业一流、国内先进、国际认可的实验室。

(软控股份有限公司 李令新)