

不同喷雾干燥法对粉末橡胶结构和性能的影响

张志辉^{1,2}, 吴晓辉^{1,2}, 沈家锋^{1,2}, 王益庆^{1,2*}, 张立群^{1,2}

(1. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用热空气喷雾干燥法和过热蒸汽喷雾干燥法制备粉末橡胶, 并对其结构和性能进行研究。结果表明: 与热空气喷雾干燥法制得的粉末橡胶相比, 过热蒸汽喷雾干燥法制得的粉末橡胶表面存在些许分布均匀的微孔, 相对分子质量保持较好, 硫化胶的物理性能相当, 气密性较好。

关键词: 粉末橡胶; 过热蒸汽; 热空气; 喷雾干燥; 结构; 相对分子质量; 气密性

中图分类号: TQ331.4⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

按照BS 2955—1933定义, 粒径尺寸小于1 mm的橡胶为粉末橡胶^[1]。粉末橡胶的制备方法较多, 以固体胶为原料的粉末橡胶主要采用粉碎法制得; 以胶乳为原料的粉末橡胶制备方法主要包括物理法(喷雾干燥法等)和化学法(凝聚法等); 以悬浮液为原料的粉末橡胶制备方法主要包括喷雾干燥法和隔离脱水干燥法。与传统块状橡胶相比, 粉末橡胶在加工及应用方面具有很多优势。近年来, 粉末橡胶在国内外发展迅速, 成为橡胶领域研究热点^[2-5]。

喷雾干燥是将液体物料干燥分散成雾滴, 并采用热空气(或其他气体)与雾滴接触干燥, 从而获得粉状物料的一种干燥方法^[6]。热空气喷雾干燥是最常用的干燥方式, 已广泛应用于食品加工、化工、医药、环保等领域^[7-11], 而今正逐渐应用于橡胶领域^[12-13]。采用喷雾干燥法可以使橡胶与填料结合更加紧密, 从而制得性能优异的复合材料^[14-15]。

过热蒸汽喷雾干燥是一种新型的喷雾干燥方式, 干燥介质为过热蒸汽。与热空气相比, 过热蒸汽具有以下优势^[16-19]: (1) 能耗低, 可节省95%能耗; (2) 导热系数高, 为热风式搅拌干燥机的10倍; (3) 环境污染小, 不存在爆炸风险; (4) 产品热氧化少, 不影响橡胶性能。

本工作采用热空气喷雾干燥法和过热蒸汽喷

雾干燥法制备粉末橡胶, 并对其结构和性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯胶乳, 牌号1502, 固体质量分数为0.2, 中国石油吉林石化公司产品; 纳米层状物, 自制。

1.2 试验配方

粉末橡胶(喷雾干燥法制得) 180 g, 氧化锌 5 g, 硬脂酸 2 g, 防老剂4010NA 1 g, 硫黄 2 g, 促进剂CZ 1.2 g。

1.3 主要设备和仪器

两辊开炼机, 广东湛江橡塑机械制造有限公司; 平板硫化机, 上海橡胶机械制造有限公司; 红外光谱分析仪(FT-IR), 德国Bruker公司产品; 热失重分析仪(TGA), 瑞士梅特勒-托利多公司产品; 电子拉力试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; S4800型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品; 喷雾干燥塔, 常州市先导干燥设备有限公司与北京化工大学联合研发。

1.4 试样制备

(1) 粉末橡胶的制备。将称量好的钠基膨润土与一定量的水混合均匀, 配成固体质量分数约为0.2的粘土浆液。然后将粘土浆液与一定量的丁苯胶乳混合(丁苯橡胶: 钠基膨润土=100:80), 搅拌均匀。之后将搅拌均匀的混合液通过输送管道送至喷雾干燥塔进行喷雾干燥(干燥介质为热空气或

作者简介: 张志辉(1989—), 山东昌乐人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事新型纳米材料制备工艺的研究。

*通信联系人

过热蒸汽),最后收集样品进行测试和表征。

(2) 硫化胶的制备。取粉末橡胶置于两辊开炼机上进行混炼,依次加入氧化锌、硬脂酸、促进剂和防老剂,打三角包5次,之后加入硫黄,打三角包3次,下片。硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 FT-IR分析

将试样放入甲苯溶液中溶胀24 h,离心取上层清液,滴膜,然后采用FT-IR分析样品中基团结构。

1.5.2 SEM分析

将粉末橡胶均匀铺在导电橡胶上,喷金后采用SEM观察试样表面形态结构。

1.5.3 凝胶渗透色谱(GPC)分析

将试样放入甲苯溶液中溶胀24 h,离心取上层清液,然后采用凝胶渗透色谱仪测试样品的相对分子质量。

1.5.4 物理性能

按照相应国家标准进行测试。

1.5.5 气密性分析

气体阻隔性能采用自动化气密性测试仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

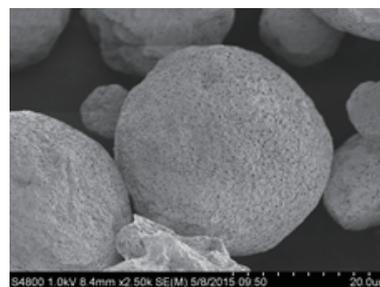
不同喷雾干燥法制得的粉末橡胶SEM照片如图1所示。

从图1可以看出:过热蒸汽喷雾干燥法制得的粉末橡胶表面有些许分布均匀的微孔;热空气喷雾干燥法制得的粉末橡胶表面有褶皱起伏,且较粗糙、无微孔。分析认为,物料在过热蒸汽干燥过程中会内外形成蒸汽通道,表面持续湿润,有利于内部水分排出,因此干燥后表面会留下微孔;在热空气干燥过程中,物料表面水分迅速蒸干,形成干燥的硬壳,阻碍内部水分蒸发。

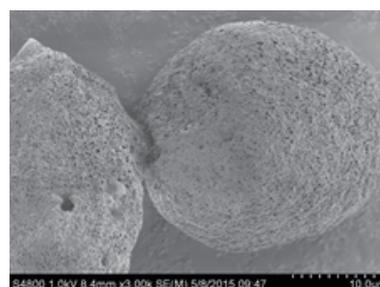
2.2 FT-IR分析

不同喷雾干燥法制得的粉末橡胶红外光谱如图2所示。

从图2可以看出:波数在 $750\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$ 内,热空气喷雾干燥法制得的粉末橡胶红外光谱曲线存在较大指纹区,这可能是因为在有氧热空气干燥



放大2 500倍

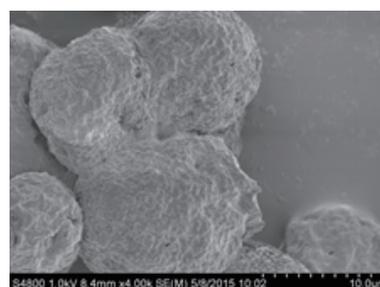


放大3 000倍

(a) 过热蒸汽喷雾干燥法



放大3 000倍

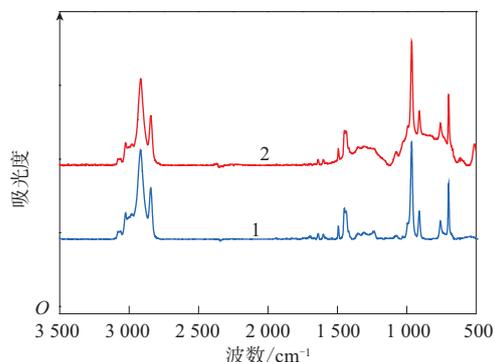


放大4 000倍

(b) 热空气喷雾干燥法

图1 不同喷雾干燥法制得的粉末橡胶SEM照片

时,胶料表面发生氧化,引入部分含氧基团,导致橡胶分子链部分氧化,而多个含氧基团在同一个区域重叠,容易形成较大指纹区;过热蒸汽喷雾干燥法制得的粉末橡胶红外光谱曲线在此波数范围内无



1—过热蒸汽喷雾干燥法;2—热空气喷雾干燥法。

图2 不同喷雾干燥法制得的粉末橡胶红外光谱

明显指纹区,只出现几种官能团特征峰,说明过热蒸汽下,橡胶分子链中未引入其他含氧基团。

2.3 GPC分析

不同喷雾干燥法制得的粉末橡胶相对分子质量如表1所示。

表1 不同喷雾干燥法制得的粉末橡胶相对分子质量

项 目	过热蒸汽 喷雾干燥法	热空气 喷雾干燥法
数均相对分子质量 (M_n) $\times 10^{-4}$	18.2	12.2
重均相对分子质量 (M_w) $\times 10^{-4}$	42.8	40.9
多分散系数	2.35	3.35

从表1可以看出,热空气喷雾干燥法制得的粉末橡胶相对分子质量小于过热蒸汽喷雾干燥法制得的粉末橡胶,而多分散系数则相反,这说明热空气喷雾干燥过程中,橡胶分子链破坏更严重,小分子链较多。分析认为,热空气喷雾干燥法的介质为热空气,高温破坏了橡胶分子链,造成分子链氧化分解;过热蒸汽喷雾干燥法的介质为过热蒸汽,不含氧气,短暂高温对橡胶分子链的破坏影响不大。

2.4 物理性能

不同喷雾干燥法制得的硫化胶物理性能如表2所示。

从表2可以看出,过热蒸汽喷雾干燥法和热空气喷雾干燥法制得的硫化胶物理性能差别不大。

2.5 气密性分析

过热蒸汽喷雾干燥法和热空气喷雾干燥法制得的硫化胶透气系数分别为 3.00×10^{-17} 和 $3.42 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$ 。由此可知,过热蒸汽喷雾干燥法制得的硫化胶气密性优于热空气喷雾

表2 不同喷雾干燥法制得的硫化胶物理性能

项 目	过热蒸汽 喷雾干燥法	热空气 喷雾干燥法
邵尔A型硬度/度	78	78
100%定伸/MPa	2.8	2.7
300%定伸/MPa	3.6	3.7
拉伸强度/MPa	8.3	8.6
拉断伸长率/%	857	845
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	40	41
压缩永久变形/%	112	100

干燥法制得的硫化胶。分析认为,热空气喷雾干燥破坏了部分橡胶分子链结构,降低了粉末橡胶相对分子质量,减弱了分子链之间相互作用力和分子链与填料之间相互作用力,从而导致硫化胶气密性下降。

3 结论

与热空气喷雾干燥法粉末橡胶相比,过热蒸汽喷雾干燥法粉末橡胶表面存在些许分布均匀的微孔,相对分子质量保持较好,硫化胶的物理性能相当,气密性较好。

参考文献:

- [1] 梁滔,魏绪玲,丛日新,等. 粉末橡胶的开发与研究进展 I. 发展概况和生产技术[J]. 合成橡胶工业,2009,32(5):423-428.
- [2] Zhang A, Wang L, Lin Y, et al. Carbon Black Filled Powdered Natural Rubber: Preparation, Particle Size Distribution, Mechanical Properties, and Structures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3):1763-1774.
- [3] Lin Y, Zhang A, Wang L. Rare Earth Compounds Modified Carbon Black Filled Powdered Natural Rubber: Preparation, Morphology and Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(3):1393-1401.
- [4] Peng J, Xia H, Zhai M, et al. Radiation-Induced Graft Polymerization of Maleic Acid and Maleic Anhydride onto Ultra-Fine Powdered Styrene-Butadiene Rubber (UFSBR) [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(11):1741-1745.
- [5] 庄金雨,安瑛,谭晶,等. 固体粉末在聚合物基体中分散混合的数值模拟研究[J]. 橡胶工业,2015,62(8):464-468.
- [6] 贺娜,于晓晨,于才渊. 喷雾干燥技术的应用[J]. 干燥技术与设备, 2009,7(3):116-119.
- [7] Nakarin J inapong, Manop Suphantharika. Pimon J Am-Nong. Production of Instant Soymilk Powders by Ultra-Filt Ration, Spray Drying and Fluidized Bed Agglomeration[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 84(2):194-205.
- [8] 孙厚良. 喷雾干燥在环保领域中的应用[J]. 林产化工通讯, 2005, 39(6):29-33.
- [9] Gharsallaoui A, Roudaut G, Chambin O, et al. Applications of Spray-

- Drying in Microencapsulation of Food Ingredients: An Overview[J]. Food Research International, 2007, 40 (9) : 1107-1121.
- [10] Shu B, Yu W, Zhao Y, et al. Study on Microencapsulation of Lycopene by Spray-Drying[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 76 (4) : 664-669.
- [11] 刘楠楠. 喷雾干燥法制备芝麻油微胶囊的研究[J]. 食品与机械, 2013 (1) : 219-222.
- [12] 周湘文, 王敬东, 朱跃峰, 等. 添加碳纳米管丁苯粉末橡胶的制备[J]. 炭素技术, 2005, 24 (3) : 4-8.
- [13] 王敬东, 朱跃峰, 周湘文, 等. 喷雾干燥法制备粉末橡胶及其硫化性能研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52 (9) : 535-539
- [14] Zhou X, Zhu Y, Gong Q, et al. Preparation and Properties of the Powder SBR Composites Filled with CNTs by Spray Drying Process[J]. Materials Letters, 2006, 60 (29) : 3769-3775.
- [15] Wang J D, Zhu Y F, Zhou X W, et al. Preparation and Mechanical Properties of Natural Rubber Powder Modified by Carbon Nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100 (6) : 4697-4702.
- [16] Choicharoen K, Devahastin S, Soponronnarit S. Comparative Evaluation of Performance and Energy Consumption of Hot Air and Superheated Steam Impinging Stream Dryers for High-Moisture Particulate Materials[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31 (16) : 3444-3452.
- [17] Potter O E, Keogh A J. Drying High-Moisture Coals before Liquefaction or Gasification[J]. Fuel Processing Technology, 1981, 4 (2-3) : 217-227.
- [18] 王学成, 张绪坤, 马怡光, 等. 过热蒸汽干燥及应用研究进展[J]. 农机化研究, 2014 (9) : 220-225.
- [19] Tahmasebi A, Yu J, Han Y, et al. Study of Chemical Structure Changes of Chinese Lignite upon Drying in Superheated Steam, Microwave, and Hot Air[J]. Energy & Fuels, 2012, 26 (6) : 3651-3660.

收稿日期: 2017-08-16

Effect of Different Spray Drying Methods on Structure and Properties of Powder Rubber

ZHANG Zhihui, WU Xiaohui, SHEN Jiafeng, WANG Yiqing, ZHANG Liqun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The powder rubbers were prepared by hot air spray drying method and superheated steam spray drying method, and its structure and properties were investigated. The results showed that, compared with the powder rubber prepared by hot air spray drying method, the surface of powder rubber prepared by superheated steam spray drying method showed a few uniformly distributed micropores, the molecular weight kept better, the physical property of vulcanizate was quite and air tightness was better.

Key words: powder rubber; superheated steam; hot air; spray drying; structure; molecular weight; air tightness