

白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/ 白炭黑胶料性能的影响

李 利, 肖培光*, 吴 浩, 汪传生, 刘潇冬, 边慧光

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:在液相状态下, 利用球磨机对白炭黑进行研磨, 制备白炭黑水分散体, 研究分散体中白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/白炭黑胶料性能的影响。结果表明, 不同白炭黑粒径胶料的性能差异较大, 当白炭黑粒径为 $9.4\ \mu\text{m}$ 时, 胶料的综合性能最佳。

关键词:天然胶乳; 白炭黑; 粒径; 湿法混炼; 硫化特性; 物理性能

中图分类号:TQ331.2; TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

“中国制造2025”提出全面推行绿色制造, 加快制造业绿色改造升级^[1]。这对橡胶工业提出了全新挑战, 混炼创新改造、节能混炼材料和工艺开发成为行业发展的重点^[2-4]。湿法混炼工艺以降低混炼能耗和成本、改善补强填料分散性和减少粉尘污染等优点越来越受到行业追捧。

采用湿法混炼工艺制备高性能天然胶乳/白炭黑胶料的关键技术在于白炭黑水分散体的制备和天然胶乳的预处理。

本工作利用球磨机对白炭黑进行液相研磨, 制备白炭黑水分散体, 研究分散体中白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/白炭黑胶料性能的影响。

1 实验

1.1 研磨机理

白炭黑是一种不依赖石油资源的优良橡胶补强剂, 是制造绿色轮胎必不可少的补强填料, 其粒径大小在补强因素中占主导作用。白炭黑颗粒溶于水后会发生聚集, 产生团聚体, 粒径增大, 需要对其进行研磨处理, 以得到不同白炭黑粒径的白炭黑水分散体。

球磨机研磨过程^[5]如图1所示。球磨机在液相状态下对白炭黑进行研磨, 打散白炭黑聚集体, 其



图1 研磨机研磨过程示意

主要机理是研磨球利用自身重力和球体之间的碰撞作用使白炭黑聚集体破碎, 进而使白炭黑颗粒更匀细, 研磨后的浆料更均匀、稳定。

1.2 主要原材料

天然胶乳, 固形物质量分数为0.6, 泰国产品; 乙酸, 分析纯, 山东莱阳双双化工有限公司产品; 白炭黑, 青岛罗地亚有限公司产品。

1.3 试验配方

天然胶乳 100, 白炭黑 60, 氧化锌 2, 硬脂酸 2, 偶联剂Si69 10, 防老剂4020 2, 硫黄 1, 促进剂D 1.3, 促进剂CZ 1.2。

1.4 主要设备和仪器

QM-QX4型全方位行星式球磨机, 南京南大仪器厂产品; 0.3 L密炼机, 青岛科技大学产品; SK-168型开炼机, 上海双翼橡胶机械厂产品; QLB-400X400X2型平板硫化机, 青岛亚东橡胶机械厂产品; RPA2000橡胶动态加工分析仪(RPA)和DisperGRADER型炭黑分散仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; MM4130C型无转子硫化仪, 高铁科技股份有限公司产品; TS2005b型拉力试验机和UM-2050型门尼粘度仪, 优肯科技股份有限公司

作者简介:李利(1972—), 女, 安徽寿县人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事高分子材料加工机械的研究和理论教学工作。

*通信联系人

产品;LS-POP(6)型激光粒度仪,珠海欧美克仪器有限公司产品。

1.5 试样制备

(1)白炭黑混合液。将水和白炭黑按一定比例混合并搅拌,使白炭黑完全润湿,形成混合液。

(2)白炭黑水分散体。将白炭黑混合液倒入球磨罐中,分别研磨不同时间制得不同白炭黑粒径的白炭黑水分散体。

(3)天然胶乳/白炭黑混合液^[6-7]。称取一定量天然胶乳加到白炭黑水分散体中,搅拌,制得天然胶乳/白炭黑混合液。

(4)天然胶乳/白炭黑母胶。向天然胶乳/白炭黑混合液中加入酸,絮凝,得到凝固体,将凝固体进行干燥,制得天然胶乳/白炭黑母胶。

(5)天然胶乳/白炭黑混炼胶。将天然胶乳/白炭黑母胶在开炼机上薄通塑炼;然后在密炼机中进行密炼,依次加入氧化锌、硬脂酸、偶联剂和防老剂,混炼均匀;最后在开炼机上加入硫黄和促进剂,下片,制得天然胶乳/白炭黑混炼胶。

(6)天然胶乳/白炭黑硫化胶。将天然胶乳/白炭黑混炼胶停放8 h,放入平板硫化机上进行硫化,制得天然胶乳/白炭黑硫化胶。

1.6 性能测试

各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑水分散体表征

通过球磨机对白炭黑混合液进行研磨,并从中部取样,进行粒径表征,得到不同研磨时间白炭黑水分散体的粒径分布,如图2所示, r 为粒径,(a)~(d)的研磨时间依次延长。

用累积50%粒径(D50)表示白炭黑水分散体中白炭黑的粒径。由图2可知:随着研磨时间延长,白炭黑被研磨得更细,所得4种白炭黑粒径分别为12.9、9.4、8.9和8.8 μm ;初始研磨时,白炭黑粒径下降较明显,随着研磨时间延长,下降趋势缓慢并逐渐趋于稳定。

由此可知,球磨机研磨可以有效地打破白炭黑在水中的团聚体,使白炭黑水分散体中白炭黑粒径更精细,且研磨时间越长,白炭黑粒径越小。

2.2 天然胶乳/白炭黑母胶的RPA分析

为避免机械力作用破坏母胶的内部结构,开炼机前后滚筒转速比设置为1:1,将母胶压成薄片,放入RPA2000橡胶加工分析仪中进行应变扫描,结果如图3所示,试验条件为:温度 60 $^{\circ}\text{C}$,应变 0.28%~70%。

由图3可知:随着白炭黑粒径减小,母胶的剪切模量整体呈减小趋势,Payne效应减弱;白炭黑粒径为9.4 μm 时,母胶的剪切模量最小,Payne效应最小,白炭黑的分散性最好,说明白炭黑粒径存在一个最佳值(9.4 μm)使其分散效果最好,当粒径小于或大于该值时分散效果减弱。

2.3 天然胶乳/白炭黑混炼胶

2.3.1 门尼粘度

采用门尼粘度计对不同白炭黑粒径混炼胶进行测试,结果如下:白炭黑粒径为12.9、9.4、8.9和8.8 μm 的混炼胶门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]分别为60、58、59和58。

由此可知:随着白炭黑粒径减小,混炼胶的门尼粘度整体呈减小趋势,但相差不大,这主要是由于白炭黑粒径越小,其深入橡胶分子链空隙中的能力越强,在胶料中的分散性越好;当白炭黑粒径小于9.4 μm 时,混炼胶的门尼粘度基本稳定。

2.3.2 硫化特性

不同白炭黑粒径混炼胶的硫化特性见表1。

由表1可知:随着白炭黑粒径减小,混炼胶的 t_{90} 先缩短后延长,即硫化速率先增大后减小; $F_{\text{max}}-F_L$ 值整体呈增大趋势,说明混炼胶的交联密度呈增大趋势;当白炭黑粒径为9.4 μm 时,混炼胶的硫化速度最快,交联密度最大。分析认为,白炭黑对胶料硫化促进剂有一定吸附作用,当白炭黑分散性较差时,其对硫化促进剂的吸附作用增强,减缓胶料硫化。

2.4 天然胶乳/白炭黑硫化胶

2.4.1 物理性能

不同白炭黑粒径硫化胶的物理性能见表2。

由表2可知:4种炭黑粒径硫化胶的邵尔A型硬度基本一致;随着炭黑粒径减小,硫化胶的M300%/M100%值、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度先增大后减小,磨损率先减小后增大;当白

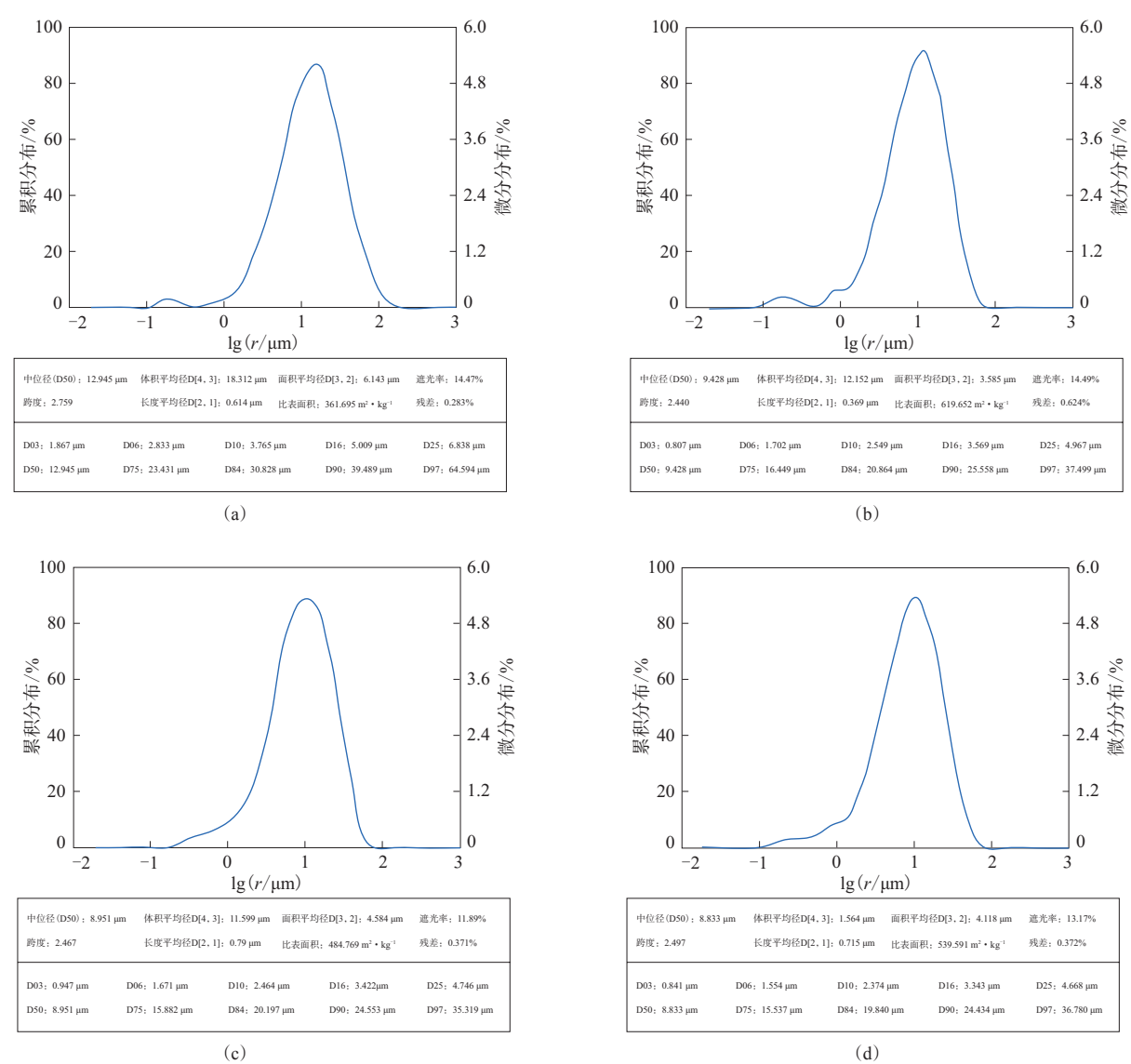


图2 不同研磨时间白炭黑水分散体的粒径分布

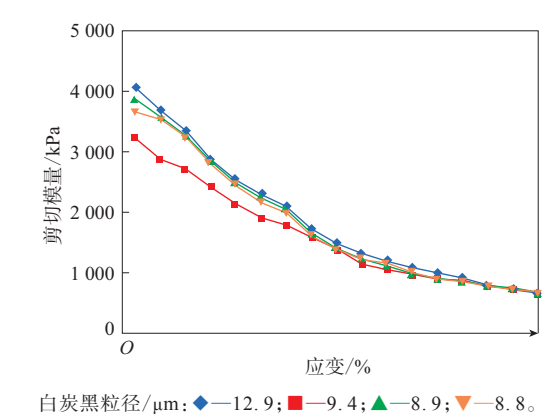


图3 不同白炭黑粒径母胶的剪切模量-应变曲线

项 目	白炭黑粒径/ μm			
	12.9	9.4	8.9	8.8
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.6	2.2	2.3	2.2
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	29.1	29.8	29.2	29.4
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	26.5	27.6	26.9	27.2
t_{10}/min	0.6	1.3	1.1	0.8
t_{90}/min	10.1	6.6	8.8	9.4

炭黑粒径为9.4 μm 时,硫化胶的物理性能最佳。

2.4.2 分散度

采用炭黑分散度仪观察硫化胶中白炭黑的分散情况,结果如图4所示。

图4中黑色区域为橡胶基体,白色颗粒状为白

表2 不同白炭黑粒径硫化胶的物理性能

项 目	白炭黑粒径/ μm			
	12.9	9.4	8.9	8.8
邵尔A型硬度/度	72	73	73	73
100%定伸应力/MPa	3.0	2.9	2.9	2.9
300%定伸应力/MPa	14.0	15.0	14.0	13.8
M300%/M100%	4.67	5.17	4.83	4.76
拉伸强度/MPa	29.0	30.1	29.9	29.4
拉断伸长率/%	542	590	545	556
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	113	125	123	121
磨损率/%	8.19	7.71	7.89	7.97

注:M300%/M100%表示300%定伸应力与100%定伸应力之比。

炭黑聚集体。白色颗粒粒径或白色区域越大,表明白炭黑的分散性越差。

不同白炭黑粒径硫化胶中白炭黑的分散度如表3所示。

结合图4和表3可知:随着白炭黑粒径减小,硫化胶中白炭黑的分散度先增大后减小;当白炭黑粒径为9.4 μm 时,分散度达8.0,未分散面积占比仅为2.5%,说明粒径为9.4 μm 的白炭黑具有优异的分散性能。

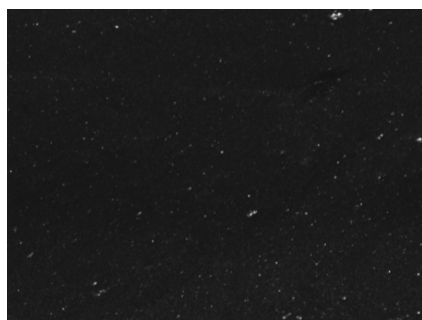
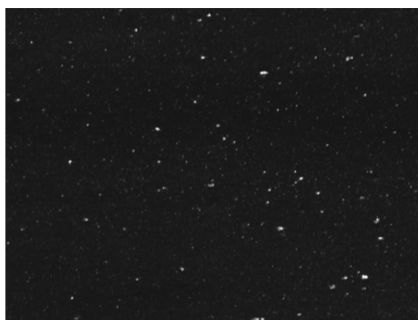
(a) 白炭黑粒径为12.9 μm (b) 白炭黑粒径为9.4 μm (c) 白炭黑粒径为8.9 μm (d) 白炭黑粒径为8.8 μm

图4 不同白炭黑粒径硫化胶中白炭黑的分散性照片

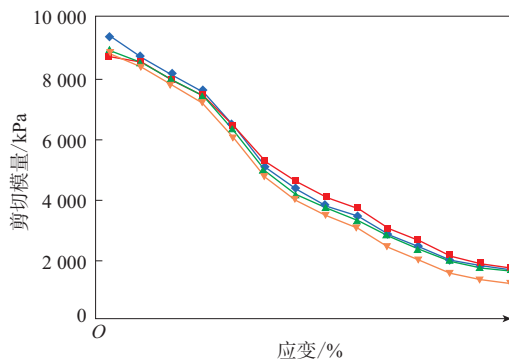
表3 不同白炭黑粒径硫化胶中白炭黑的分散度

项 目	白炭黑粒径/ μm			
	12.9	9.4	8.9	8.8
分散度	7.7	8.0	7.8	7.6
未分散面积占比/%	3.4	2.5	3.0	4.3

2.4.3 RPA分析

不同白炭黑粒径硫化胶的剪切模量-应变曲线如图5所示,应变范围为:0.28%~50%。

由图5可知,随着白炭黑粒径减小,硫化胶的Payne效应先减弱后增强,当白炭黑粒径为9.4 μm 时,Payne效应最弱。分析认为,研磨时间较短时,白炭黑水分散体中大部分白炭黑聚集体被破坏,



注同图3。

图5 不同白炭黑粒径硫化胶的剪切模量-应变曲线

但仍有少部分剩余,使得白炭黑粒径相对较大;研磨时间较长时,白炭黑粒径进一步减小,但其比表面积增大,吸附作用增强,与天然胶乳混合过程中又形成新的聚集体。

3 结论

不同白炭黑粒径天然胶乳/白炭黑胶料的性能差异较大,当白炭黑粒径为 $9.4\text{ }\mu\text{m}$ 时,白炭黑的分散效果较好,胶料的综合性能最佳。

参考文献:

[1] 国务院. 中国制造2025[M]. 北京:人民出版社,2015.

- [2] 陈毅敏. 国内天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术发展的现状[J]. 橡塑技术与装备,2016,42(21):26-30.
- [3] 许春华. 中国橡胶工业原材料和工艺技术的绿色化进展[J]. 橡塑技术与装备,2013,39(1):10-20.
- [4] 王洪振,沈梅,王胜强,等. 天然橡胶湿法混炼的研究进展[J]. 橡胶工业,2016,63(12):759-763.
- [5] 颜景平,易红,史金飞. 行星式球磨机研制及其节能机理[J]. 东南大学学报,2008,38(1):27-31.
- [6] 罗英武,戴绍明. 胶乳共混法制备聚合物/MMT纳米复合膜及其性能[J]. 化工学报,2005,56(7):1355-1359.
- [7] Yang J, Tian M, Jia Q X, et al. Preparation of MoS_2 /NBR Composites with Fine Dispersion by co-Coagulation Technique[J]. Synthetic rubber industry, 2005, 28(1):66.

收稿日期:2017-08-16

Effect of Silica Particle Size on Properties of Wet Mixing Natural Latex/ Silica Compounds

LI Li, XIAO Peiguang, WU Hao, WANG Chansheng, LIU Xiaodong, BIAN Huiguang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: In the liquid phase, the silica was ground by a ball mill to prepare silica aqueous dispersion, and the effect of silica particle size in dispersion on the properties of wet mixing natural latex/silica compounds was investigated. The results showed that, the properties of compounds with different silica particle size had a great difference, when the silica particle size was $9.4\text{ }\mu\text{m}$, the combination property of compound was the best.

Key words: natural latex; silica; particle size; wet mixing; curing characteristics; physical property