

干冰在氧化石墨烯/白炭黑/天然橡胶复合材料湿法混炼中的应用研究

汪传生, 张鲁琦*, 常天浩, 边慧光, 刘 洁

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:将干冰用于氧化石墨烯(GO)/白炭黑/天然胶乳(NRL)的混合乳液中,利用干冰气化产生的大量气泡破裂而形成的能量对填料聚集体的破碎作用,提高填料在NRL中的分散性,研究干冰用量对GO/白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料性能的影响。结果表明:干冰用量较小时,随着干冰用量的增大,复合材料的Payne效应减弱,交联密度增大,物理性能提高,滚动阻力降低;干冰用量较大时,复合材料的Payne效应增强,交联密度减小,物理性能下降,滚动阻力提高;干冰用量为20份时,复合材料的物理性能最佳。

关键词:湿法混炼;干冰;氧化石墨烯;白炭黑;天然胶乳;天然橡胶;复合材料

中图分类号:TQ330.6⁺3;TQ331.2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)11-0853-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0853



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

干冰是固态的二氧化碳,是二氧化碳先在高压下冷凝成无色液体,再在更高压下迅速凝固而得到的。二氧化碳常态下是一种无色无味的气体,其体积比固体大600~800倍。干冰膨胀法常用于卷烟工业中烟丝的制造,干冰气化是烟丝细胞结构膨胀的根本原因^[1-2]。

氧化石墨烯(GO)具有与石墨烯相近的层状结构,碳原子之间强大的作用力使其成为目前强度极高的材料之一,同时GO表面富含大量官能团,在材料领域越来越得到重视^[3-7]。由于GO的超薄大片层结构,其与白炭黑并用能起到隔离邻近颗粒、避免填料聚集、提高分散性的作用。但GO本身的比表面积非常大,表面自由能很高,容易自聚形成大颗粒,丧失原有超薄片层的特性,采用传统混炼方法不易使其在橡胶基体中均匀分散^[8-9]。

本工作在深入研究湿法混炼技术机理的基础上,改进湿法混炼工艺,利用干冰易升华的特点,将其引入GO/白炭黑/天然胶乳(NRL)的混合乳液中,由于干冰在遇热瞬间体积膨胀及膨胀破裂

产生大量能量,能够使GO和白炭黑的团聚体破碎,增大其与NRL中橡胶烃的接触面积,提高填料在NRL中的分散性^[10-11],探讨干冰膨胀预分散对GO和白炭黑分散性以及干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NRL(总固形物质量分数为0.60),泰国进口产品;白炭黑,索尔维白炭黑(青岛)有限公司产品;GO分散液,青岛华高墨烯股份有限公司产品;偶联剂Si69(液态),浙江龙盛化工有限公司产品;硬脂酸,广州市启林化工有限公司产品;防老剂4010NA,中国石化集团南京化学工业有限公司产品。

1.2 配方

NRL(以干胶计) 100,白炭黑 30,GO分散液(以干组分计) 3,偶联剂Si69 3,氧化锌 2,硬脂酸 2,防老剂4020NA 2,硫黄 1,促进剂D 1.3,促进剂CZ 1.2。

1.3 主要仪器

VCY-1500型超声波分散仪,上海研永超声设

作者简介:汪传生(1960—),男,安徽安庆人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料加工机械教学和研发工作。

*通信联系人(930437349@qq.com)

备有限公司产品;哈普流变仪,哈尔滨理工大学产品;MM4130C型无转子硫化仪和GT-2012型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;UT-2060型万能试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;EPLEXOR-150N动态力学分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

(1)将GO分散液用超声波处理20 min,使GO在水中分散更加均匀;在烧杯中加入一定量的去离子水,用玻璃棒边搅拌边加入白炭黑,使白炭黑完全润湿,配制成质量分数为0.25的白炭黑混合液,然后将其倒入球磨罐中球磨4 h,制得分散均匀的白炭黑浆料;将NRL与GO水分散液和白炭黑浆料混合,用高速搅拌机机械搅拌10 min,转速为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2)将GO/白炭黑/NR混合乳液分别置于4个大烧杯中,将不同质量分数的干冰加入4个大烧杯中,并对烧杯进行缓慢加热,观察烧杯中的反应,待干冰完全汽化后将混合液倒入不同托盘中,向托盘中缓慢加入一定量的甲酸,用玻璃棒不断搅拌,乳液慢慢絮凝得到含大量水分的GO/白炭黑/NR母胶,将其破碎,用去离子水冲洗后放入真空干燥箱中干燥($60^\circ\text{C} \times 20 \text{ h}$)。

(3)干燥后的GO/白炭黑/NR母胶在开炼机上压片,然后与偶联剂Si69、氧化锌、硬脂酸和防老剂在哈普流变仪中混炼均匀,再在开炼机上加入硫磺和促进剂,混炼均匀后下片。胶料停放24 h后采用平板硫化机硫化($150^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times t_{90}$),硫化后停放24 h进行性能测试。

1.5 性能测试

(1)物理性能按相应国家标准测试。

(2)采用RPA2000橡胶加工分析仪对试样进行应变扫描,试验条件为:初始扫描温度 60°C ,频率 0.1 Hz ,应变范围 $0 \sim 40\%$ 。

(3)动态力学性能采用EPLEXOR-150N型DMA仪测试,试验条件为:温度区间 $-65 \sim 65^\circ\text{C}$,升温速率 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率 10 Hz ,最大动态载荷 40 N ,在液氮保护下使用双悬臂试验模式。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

表1示出了干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料硫化特性的影响。

表1 干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料硫化特性(150°C)的影响

项 目	干冰用量/份			
	0	10	20	30
t_{10}/min	4.40	4.31	4.23	4.50
t_{90}/min	14.59	14.46	13.44	15.65
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.96	1.10	1.13	0.89
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.77	11.05	12.66	10.32
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.81	9.95	11.53	9.43

从表1可以看出:添加干冰使GO/白炭黑/NR混合乳液发生了爆破预分散,干冰用量不超过20份时,GO/白炭黑/NR复合材料的 $F_{\max} - F_L$ 增大,即复合材料的交联密度增大,这是因为干冰膨胀预分散可以使GO和白炭黑在橡胶中更好地分散,减弱了填料与填料之间的相互作用,同时增强了填料与橡胶之间的相互作用; t_{10} 和 t_{90} 缩短。当干冰用量增大到30份时,复合材料的 $F_{\max} - F_L$ 减小, t_{10} 和 t_{90} 延长。分析认为:干冰用量较大时,干冰的剧烈爆破作用导致NRL体系破坏,胶乳粒子发生絮凝沉淀,填料与填料之间的团聚作用增强,填料与橡胶之间的作用减弱,导致填料在橡胶中的分散性降低,因此复合材料的交联密度降低;此外,干冰与水反应生成弱酸,有延迟硫化的作用。

2.2 Payne效应

图1示出了干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料

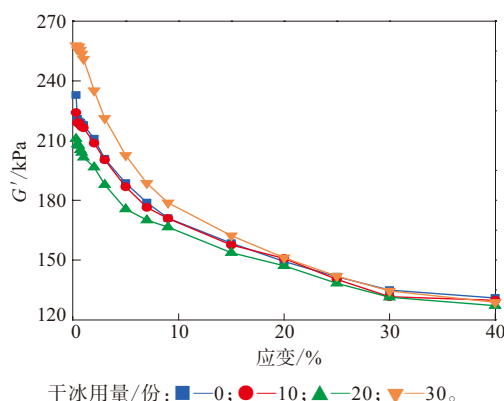


图1 干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料 G' -应变曲线的影响

料(混炼胶)储能模量(G')-应变曲线的影响。

从图1可以看出,添加干冰使GO/白炭黑/NRL混合乳液发生了爆破预分散,当干冰用量很小时,添加与未添加干冰的GO/白炭黑/NR复合材料的 $\Delta G'$ 相差不大,Payne效应基本相同,填料网络结构程度相差不大,即添加少量干冰对GO和白炭黑在胶乳中的分散性影响不大。随着干冰用量的增大,复合材料的 $\Delta G'$ 明显减小,说明干冰气化产生大量气泡,气泡破裂瞬间产生高压及强烈的冲击波,在此作用下,GO的堆叠体及白炭黑的团聚体被破碎,GO和白炭黑与橡胶的接触面积增大,使GO和白炭黑更好地分散在橡胶中,从而使填料在橡胶中的网络结构降低,Payne效应减弱。但当干冰用量进一步增大时,干冰的升华作用更加剧烈,同时产生大量的弱酸,致使NRL内部的电离平衡状态被破坏,橡胶相互积聚絮凝,填料的分散性降低,对橡胶的补强作用减弱,使得复合材料的 $\Delta G'$ 增大,Payne效应增强。

2.3 交联密度

图2示出了干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料(硫化胶)交联密度的影响。从图2可以看出,添加干冰在一定程度上对GO/白炭黑/NR复合材料的交联密度产生影响,当干冰用量为10份时,复合材料的交联密度变化不大,这也说明较小用量的干冰对混合乳液的作用不大。但当干冰用量增大到20份时,复合材料的交联密度增幅较大,这是由于干冰的爆破作用导致填料团聚体破碎,橡胶与填料的接触面积增大,相互作用增强,填料在橡胶中的分散性提高。

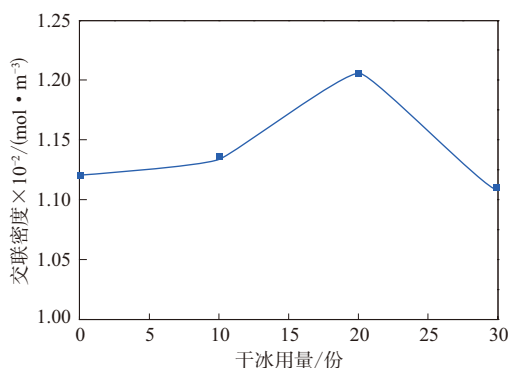


图2 干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料硫化胶交联密度的影响

2.4 物理性能

表2示出了干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料(硫化胶)物理性能的影响。从表2可以看出:干冰用量不超过20份时,随着干冰用量的增大,GO/白炭黑/NR复合材料的物理性能提高;当干冰用量达到30份时,复合材料的物理性能明显降低,即干冰用量为20份时,复合材料的硬度、拉伸强度和撕裂强度最高,耐磨性能最好。

表2 干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料

项 目	物理性能的影响			
	干冰用量/份			
	0	10	20	30
邵尔A型硬度/度	56	56	57	55
100%定伸应力/MPa	1.40	1.47	1.52	1.42
300%定伸应力/MPa	4.60	4.80	5.17	4.50
拉伸强度/MPa	27.46	27.51	28.76	25.21
拉伸伸长率/%	631	634	662	675
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	68	70	78	65
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.215 1	0.213 2	0.206 7	0.221 0

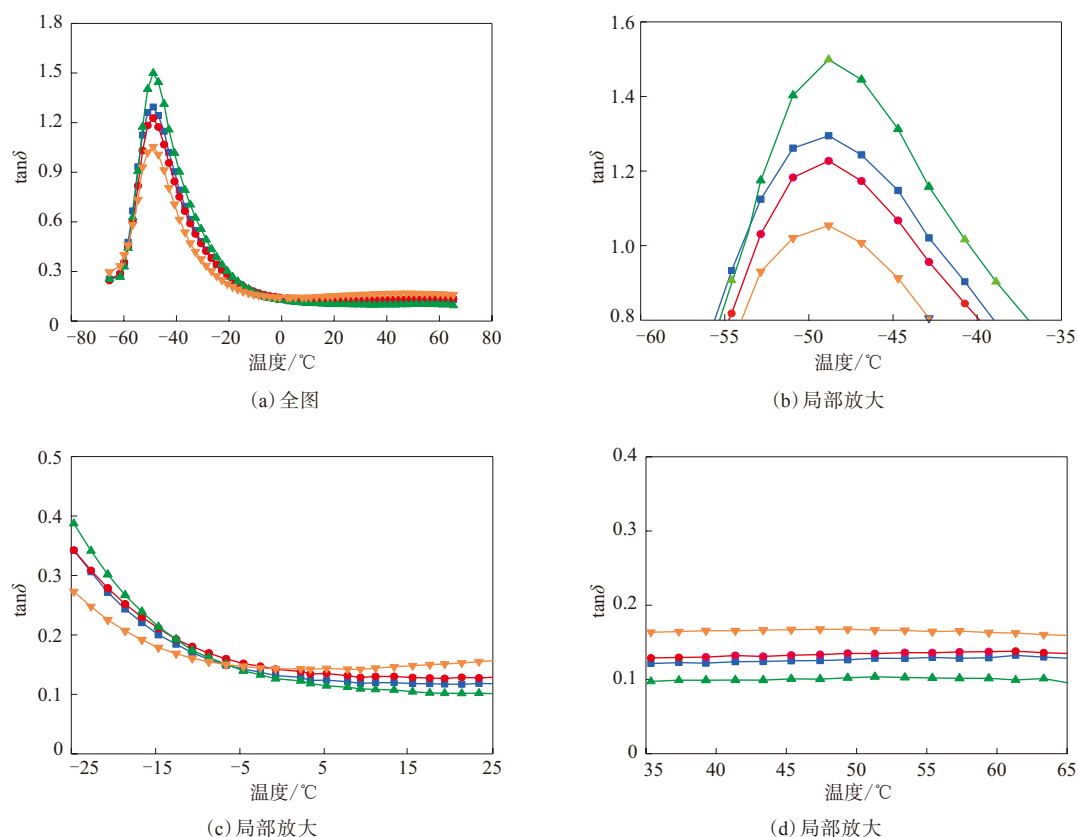
2.5 动态力学性能

图3示出了干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料(硫化胶)损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线的影响。

在玻璃化转变区,复合材料的内耗主要来自于橡胶大分子链之间的内摩擦,较弱的填料网络会使分子间内摩擦较强,内耗增大,导致 $\tan\delta$ 峰较高。由图3(b)可知,当干冰用量为20份时,GO/白炭黑/NR复合材料的 $\tan\delta$ 峰值最大,说明此时橡胶大分子链之间的内摩擦较强,填料网络较弱,GO和白炭黑在橡胶中的分散性最好。随着温度的升高,橡胶分子链活动能力增强,在40~60℃时,填料网络在动态力学过程中的打破和重建是导致橡胶体系能量损耗的主要原因,干冰用量为20份时的爆破作用能有效打散GO和白炭黑团聚体,提高填料在橡胶中的分散度,同时,干冰的爆破作用使填料与橡胶的接触面积增大,界面结合增强,从而限制了橡胶分子链的运动,使填料网络的打破和重建消耗的能量减小,复合材料的 $\tan\delta$ 较小,相应的滚动阻力较低。

3 结论

将干冰用于GO/白炭黑/NRL的混合乳液中,利用干冰气化产生的大量气泡破裂而形成的能量



注同图1。

图3 干冰用量对GO/白炭黑/NR复合材料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

对填料聚集体的破碎作用,提高填料在NR中的分散性,干冰用量对GO/白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料性能影响很大:干冰用量较小时,随着干冰用量的增大,复合材料的Payne效应减弱,交联密度增大,物理性能提高,滚动阻力降低;干冰用量较大时,复合材料的Payne效应增强,交联密度减小,物理性能下降,滚动阻力提高;干冰用量为20份的复合材料物理性能最佳。

参考文献:

- [1] 张正举. 干冰膨胀法对烟丝化学成分影响的研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2011.
- [2] Aument R. Carbon Dioxide Impregnation of Tobacco[P]. USA: USP 3 898 633, 1975-08-20.
- [3] Cao Y W, Lai Z L, Feng J C, et al. Graphene Oxide Sheets Covalently Functionalized with Block Copolymers via Click Chemistry as Reinforcing Fillers[J]. Chemistry of Materials, 2011, 21: 9271-9278.
- [4] Buchsteiner A, Lerf A, Pieper J. Water Dynamics in Graphite Oxid Investigated with Neutron Scattering[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 22328-22338.
- [5] 何树威, 王孟高, 马梦莉, 等. 氧化石墨烯改性天然胶乳的优化试验[J]. 橡胶工业, 2019, 66(2): 116-120.
- [6] 苏甜, 谢丽丽, 郑龙, 等. 十八胺改性氧化石墨烯/乳聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(2): 89-96.
- [7] 张亮, 陆伟强, 魏东亚, 等. 氧化石墨烯在悬置橡胶中的应用性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(10): 1137-1141.
- [8] Lin Y, Chen Y Z, Zhang Y, et al. The Use of Zinc Dimethacrylate Functionalized Draphene as a Reinforcement in Rubber Composites[J]. Polymers Advanced Technologies, 2015, 26: 423-431.
- [9] Dong B, Liu C, Zhang L Q, et al. Preparation, Fracture and Fatigue of Exfoliated Grapheme Oxide/Natural Rubber Composites[J]. RSC Advances, 2015, 5: 17140-17148.
- [10] 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.
- [11] 边慧光, 肖培光, 李利, 等. 喷射压力对天然橡胶/白炭黑湿法混炼胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 326-330.

收稿日期: 2019-06-01

Study on Application of Dry Ice in Wet Mixing of Graphene Oxide/ Silica/NR Composite

WANG Chuansheng, ZHANG Luqi, CHANG Tianhao, BIAN Huiguang, LIU Jie

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

Abstract: The dry ice was applied in the mixed emulsion of graphene oxide (GO) /silica/natural latex (NRL), the fragmentation action of energy generated by the breaking of a large number of bubbles due to dry ice gasification was used to crush the filler aggregate in order to improve the dispersion of fillers in NRL, and the effect of the addition level of dry ice on the properties of GO/silica/natural rubber (NR) composites was studied. The results showed that, when the addition level of dry ice was small, with the increase of the addition level of dry ice, the Payne effect of the composites was weakened, the crosslinking density and the physical properties increased, and the rolling resistance decreased. When the addition level of dry ice was large, the Payne effect was strengthened with the increase of dry ice amount, the crosslinking density and the physical properties decreased, and the rolling resistance increased. It was found that the physical properties of the composites were the best when the addition level of dry ice was 20 phr.

Key words: wet mixing; dry ice; graphene oxide; silica; natural latex; NR; composite

Alliance Agriflex轮胎可以承载常规子午线轮胎186%的负荷 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年8月9日报道如下。

美国Alliance轮胎集团正在努力减小农场各种作业机械的土壤压实度。Alliance Agriflex + 372 VF CFO轮胎(见图1)已扩展应用到谷物车以及V, VI和VII级收割机。当收割时速低于16 km (10英里)时,该轮胎额定负荷为同等规格标准子午线轮胎的186%。



图1 Alliance Agriflex + 372 VF CFO轮胎

取代30.5R32轮胎的新轮胎为VF800/65R32 CFO。当循环作业(如收割庄稼)时,它的额定负荷高达11 961 kg (26 370磅)。

Alliance轮胎美洲公司农业部产品经理James Crouch表示,这种轮胎结构非常坚固,能够满足罕见的周期性田间作业(CFO)要求,可以使轮胎在

负荷大幅增大和减小的情况下使用,如用于联合收割机或运粮车。

Crouch说:“在制造CFO轮胎的胎侧时需要大量技术和工艺技巧,使其具有很高的柔韧性。”在相同的充气压力下,与标准子午线轮胎相比,柔韧的胎侧可以使轮胎负荷增大40%。测评表明,CFO轮胎还可以在此极限荷载基础上再增大33%的载荷。二者综合,CFO轮胎比标准子午线轮胎承载能力增大186%,因此它是一种强力轮胎。

Crouch表示:“这种新轮胎是我们Alliance‘全农场理念’的一个重要组成部分,它可以确保农场各种作业机械都有一个低压解决方案,这样农民就可以提高车辆性能并减小土壤压实度。我们公司‘全农场理念’既包括大的Agriflex + 372 VF800/65R32 CFO轮胎,也包括拖拉机轮胎、空气播种机和喷雾机轮胎,甚至是更小的轮胎,比如在耕作设备和其他工具上使用的轮胎。最后,我们希望能够确保农民在大型作业机械和小型作业机械上均可使用低压技术,因为小型作业机械也能导致大量的土壤压实。选择好轮胎有助于显著提高农场的盈利能力和长期生产力。”

(和燕摘译 吴秀兰校)