

原材料·配方

超声波湿法混炼炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究

宫亭亭, 吴明生

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:利用超声波的乳化均质作用, 将经水湿润的炭黑与稀释的天然胶乳混合均匀, 然后采用蒸发成膜法和胶凝成膜法制备胶膜(炭黑/天然橡胶复合材料), 探究制膜方法及超声波处理时间和功率对胶膜性能的影响。结果表明: 蒸发成膜法成膜时间过长, 打开的炭黑二次结构重新团聚, 胶膜中炭黑分散性差, 胶膜的拉伸强度较小, 而胶凝成膜法稳定性更高, 胶膜中炭黑分散性好; 超声波处理时间为90 s、功率为840~960 W时, 超声波的乳化均质效果最好, 炭黑二次结构打开程度更高, 此时采用胶凝成膜法制备胶膜, 成膜速度快, 炭黑来不及团聚, 胶膜中炭黑分散性较好和结合橡胶较多, 胶膜的拉伸强度较大。

关键词: 超声波; 炭黑; 天然胶乳; 天然橡胶; 湿法混炼; 蒸发成膜; 胶凝成膜; 分散性

中图分类号: TQ330.38⁺1; TQ331.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)01-0044-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.01.0044



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

传统的混炼是利用开炼机或密炼机的剪切作用使橡胶分子链断裂并使橡胶与各种配合剂进行混合, 提高分散性的同时降低橡胶大分子的相对分子质量, 改善胶料的加工性能。但是在橡胶相对分子质量改变的情况下对炭黑的补强性能进行研究, 存在较大的误差。

湿法混炼概念由美国卡博特公司于2001年提出, 是一种将胶乳状态的橡胶(天然胶乳或合成胶乳)与预先分散好的补强填料液体分散体系混合, 使补强填料粒子分散于胶乳体系中, 形成均匀的液态体系后经絮凝共沉形成橡胶/填料复合材料的工艺过程^[1]。湿法混炼的整个过程都在液态条件下进行, 且混炼过程中橡胶相对分子质量不会发生改变, 这是目前国内外的研究热点。湿法混炼对于节能降耗、改善环境和提高混炼胶质量均具有重要意义^[2]。刘大晨等^[3]对白炭黑/天然橡胶

(NR)湿法混炼共沉胶进行了性能研究, 发现湿法混炼制得的胶料物理性能和动态性能均较好, 且白炭黑在橡胶基体中分散性也较好。对于炭黑湿法混炼的研究, 主要集中在如何避免炭黑沉降的问题上。为此, 国内外做了大量研究, 包括对炭黑预分散体加酸、加分散剂等^[1]。

天然胶乳由顺式-1,4-聚异戊二烯、水、少量蛋白质和磷脂组成, 具有良好的成膜性, 凝固后的生胶具有良好的物理性能, 如高弹性、高拉伸强度等, 因此被广泛应用于片剂包衣、透皮剂等医药领域^[4-6]。天然胶乳的凝固工艺有天然凝固、乙酸凝固、生物凝固和无机盐凝固等^[7]。

本工作从湿法混炼不改变橡胶相对分子质量的角度出发, 采用不影响炭黑结构及其与NR结合的物理方法——超声波法来制备混合乳液, 然后选择天然凝固(蒸发成膜)和无机盐凝固(胶凝成

基金项目: 江西黑猫炭黑股份有限公司合作项目(20183702020226)

作者简介: 宫亭亭(1990—), 女, 满族, 辽宁营口人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事高分子材料的合成、结构与性能研究。

E-mail: ttgong1990@163.com

引用本文: 宫亭亭, 吴明生. 超声波湿法混炼炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(1): 44-49.

Citation: GONG Tingting, WU Mingsheng. Properties of Carbon Black/NR Composites by Ultrasonic Wet Mixing[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1): 44-49.

膜)两种凝固方法进行胶膜制备,以保证复合材料性能的改变是由炭黑性质不同引起,更准确地研究炭黑对NR的补强作用,以期为炭黑/NR复合材料湿法混炼研究开拓新方法。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,固形物质量分数为0.625,泰国进口产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;乙醇,分析纯,烟台远东精细化工有限公司产品。

1.2 配方

天然胶乳(以干胶计) 100,炭黑N234 20。

1.3 主要设备和仪器

超声细胞破碎仪,宁波新芝生物科技股份有限公司产品;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产品;GT-XB32CM型电子天平、AI-3000型电子拉力机和RPA-8000型橡胶加工分析仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;HS100T-RTMO-906型全自动平板硫化机,深圳佳鑫电子科技有限公司产品;TG 209 F3 Tarsus型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品;JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混合乳液的制备

将炭黑置于烧杯中,加水湿润;将天然胶乳加入另一烧杯中,加蒸馏水稀释至总固形物质量分数为0.3。将炭黑浆料在搅拌情况下缓慢加入天然胶乳中并继续搅拌1 min,用超声细胞破碎仪在固定功率(600 W)下分别处理混合乳液30,60,90和120 s,或分别在360,480,600,720,840,960,1 080和1 200 W的功率下处理混合乳液30 s,处理后的混合乳液停放待用。

1.4.2 胶膜的制备

(1)蒸发成膜。将超声波处理的混合乳液倒入平底玻璃器皿中,置于干燥箱中在100 ℃下干燥至恒质量,制得胶膜。

(2)胶凝成膜。用凝固剂浸渍法制备胶膜,凝固剂采用氯化钙乙醇溶液。将干净的玻璃模型浸入凝固剂溶液后提出,待模型乙醇挥发干净后再浸入天然胶乳或混合胶乳中停放5 min,提出模型

并用滤纸吸取模型底端乳液,将模型放入干燥箱中在70 ℃下干燥30 min后放入清水中浸泡24 h再在100 ℃下干燥至恒质量,然后取下胶膜,待用。

1.5 性能测试

(1)胶膜的拉伸性能采用电子拉力机按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

(2)胶膜中炭黑质量分数采用TG分析仪进行测试,测试条件:氮气气氛,升温速率 10 ℃·min⁻¹,温度范围 室温~700 ℃。

(3)炭黑分散性采用RPA-8000型橡胶加工分析仪进行测试,将胶膜折叠成尺寸为25 mm×25 mm、质量为5 g左右的试样,使用全自动平板硫化机进行排气,排气温度为80 ℃,时间为5 min,之后进行Payne效应测定,测定温度为60 ℃,频率为1 Hz,应变扫描范围为0.28%~200%。

(4)胶膜的表面形貌采用SEM进行观察,放大倍数为3万,加速电压为3 kV。

2 结果与讨论

2.1 超声波处理时间的影响

超声波处理30,60,90和120 s的混合乳液的状态如图1所示。

从图1可以看出,超声波处理120 s后混合乳液仍保持稳定状态,没有出现破乳现象。

混合乳液通过蒸发成膜制得的胶膜如图2所示,超声波处理时间对蒸发成膜胶膜拉伸性能的影响如表1所示。

从表1可以看出,随着超声波处理时间的延长,胶膜的定伸应力呈现增大趋势,拉伸强度增大,拉断伸长率先增大后减小。这可能是由于超声波产生的空穴效应使团聚的炭黑颗粒打开,改善了炭黑在胶乳中的分散性,胶膜中的缺陷点减少,因此前期胶膜的拉伸强度和拉断伸长率均增大。进一步分析炭黑的一次结构非常牢固,可以抵抗机械破坏;而二次结构强度较低,在加工过程中容易遭到机械破坏,胶膜的拉伸强度和拉断伸长率增大可能是由于炭黑的二次结构打开引起的。后又由于胶膜中炭黑与橡胶烃接触面积增大,结合橡胶含量增大,拉断伸长率减小。综合比

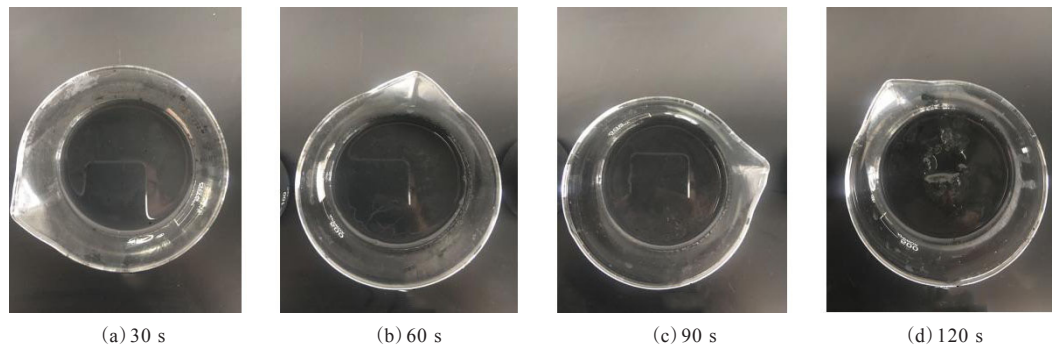


图1 超声波处理30,60,90和120 s的混合乳液的状态
Fig. 1 State of mixed emulsion with ultrasonic treated 30, 60, 90 and 120 s

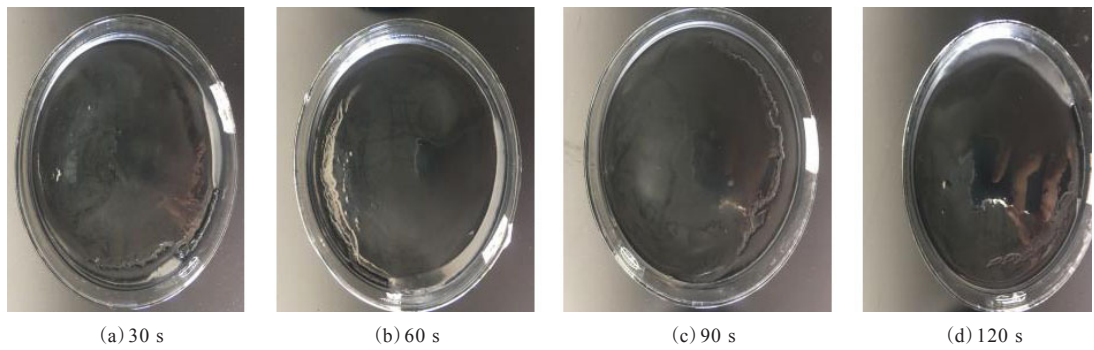


图2 超声波处理混合乳液30,60,90和120 s的蒸发成膜胶膜状态
Fig. 2 State of evaporation film prepared by mixed emulsion with ultrasonic treatment 30, 60, 90 and 120 s

表1 超声波处理时间对蒸发成膜胶膜拉伸性能的影响
Tab. 1 Influence of ultrasonic treatment time on tensile properties of evaporation film

项 目	处理时间/s				
	0	30	60	90	120
100%定伸应力/MPa	0.20	0.30	0.30	0.30	0.35
300%定伸应力/MPa	0.40	0.55	0.45	0.50	0.65
拉伸强度/MPa	3.7	4.2	5.0	5.4	5.4
拉断伸长率/%	598	614	681	687	616

较,超声波处理90 s的混合乳液中炭黑分散达到较好的状态,胶膜的性能较好。

2.2 超声波处理功率的影响

固定超声波处理时间为30 s,超声波处理功率

对蒸发成膜和胶凝成膜胶膜拉伸性能的影响分别如表2和3所示。

从表2和3可以看出:随着超声波处理功率的增大,胶膜的定伸应力和拉伸强度呈现先增大后减小的趋势;拉断伸长率先呈现震荡减小的趋势,然后增大。在超声波处理功率为840~960 W时,胶膜的定伸应力和拉伸强度均较大,这可能是在此功率范围内超声波处理混合乳液,有利于炭黑的分散。

从表2和3还可以看出,超声波处理混合乳液后,胶膜的拉伸强度较纯胶乳膜明显增大,表明炭黑在胶乳中达到良好分散后对胶乳膜有较强的补

表2 超声波处理功率对蒸发成膜胶膜拉伸性能的影响
Tab. 2 Influence of ultrasonic treatment power on tensile properties of evaporation film

项 目	纯胶	功率/W					
		480	600	720	840	1 080	1 200
100%定伸应力/MPa	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3	0.2
300%定伸应力/MPa	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4
500%定伸应力/MPa	0.9	1.1	0.9	1.2	1.2	1.0	1.1
拉伸强度/MPa	2.7	3.6	2.6	3.0	3.6	3.1	3.0
拉断伸长率/%	660	706	671	651	710	643	663

表3 超声波处理功率对胶凝成膜胶膜拉伸性能的影响
Tab.3 Influence of ultrasonic treatment power on tensile properties of gelation film

项 目	纯胶	功率/W							
		360	480	600	720	840	960	1 080	1 200
100%定伸应力/MPa	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3
300%定伸应力/MPa	0.2	0.2	0.5	0.4	0.3	0.5	0.5	0.7	0.5
500%定伸应力/MPa	0.9	1.0	2.8	2.1	2.2	3.2	3.7	2.1	1.6
拉伸强度/MPa	2.2	2.8	3.9	3.7	3.9	4.5	5.9	3.0	3.0
拉断伸长率/%	660	657	540	579	557	578	559	533	609

强效果。

对比表2和3可以看出,胶凝成膜胶膜的拉伸强度整体上明显大于蒸发成膜胶膜。这是由于离子沉积胶凝成膜胶乳失稳速度快,炭黑团聚现象减轻,胶膜中炭黑分散性好。

由胶膜的TG数据可知,两种方法制得的胶膜的炭黑质量分数均在0.048~0.052之间,而实际在胶乳中添加的炭黑质量占干混合物质量的16.7%,这表明有约2/3的炭黑发生了沉降,并没有进入胶乳中。表明超声波法处理天然胶乳-炭黑混合乳液还不能达到理想的效果,这可能与处理时间过短有关。

Payne效应是指填充橡胶的动态力学性能对小应变的非线性响应^[8]。在炭黑用量不大的情况下,小应变与大应变下的弹性模量的差值可以表征炭黑的分散性。

橡胶加工分析仪是一种新型动态力学流变仪,可对原材料、塑炼胶、各阶段混炼胶和硫化成品的性能进行检测^[9]。蒸发成膜和胶凝成膜胶膜的剪切储能模量(G')随应变(ε)的变化曲线如图3和4所示(超声波处理时间为30 s)。

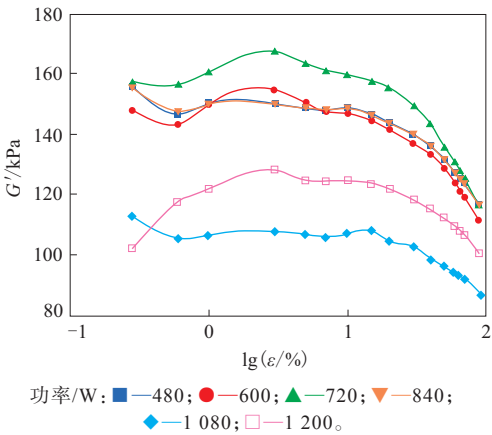


图3 蒸发成膜胶膜的 G' - $\lg \varepsilon$ 曲线
Fig.3 G' - ε curve of evaporation film

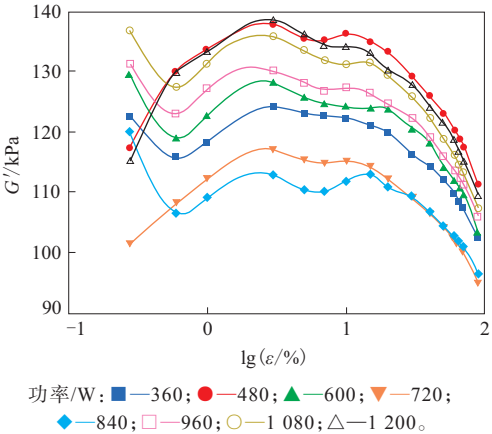


图4 胶凝成膜胶膜的 G' - $\lg \varepsilon$ 曲线
Fig.4 G' - ε curve of gelation film

从图3可以看出,蒸发成膜胶膜中炭黑分散性随着超声波处理功率的增大呈现无规变化,这与蒸发成膜时间长、炭黑聚集时间充裕而导致炭黑分散性差有关。

从图4可以看出,胶凝成膜胶膜中炭黑分散性随着超声波处理功率的增大呈现出先变好后变差的趋势,这与胶膜拉伸强度的变化规律一致。对比图3和4可以看出,蒸发成膜胶膜中炭黑分散性较胶凝成膜胶膜差,这也与胶膜拉伸性能变化趋势一致。

蒸发成膜和胶凝成膜胶膜的SEM照片(超声波处理时间为30 s)分别如图5和6所示。

对比图5和6可以看出:蒸发成膜胶膜中炭黑分散均匀性整体上较胶凝成膜胶膜差,且聚集体尺寸较大,炭黑的分散性与超声波功率之间无相关性;胶凝成膜胶膜中炭黑的分散均匀性随着超声波功率的增大而变好,炭黑聚集体尺寸也逐渐变小,这与拉伸性能和橡胶加工分析仪测试结果一致。

总体而言,超声波处理混合乳液的效果优于

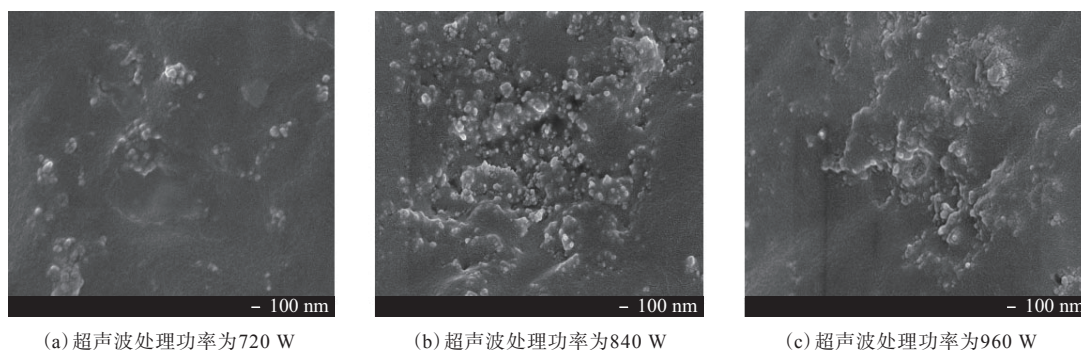


图5 蒸发成膜胶膜的SEM照片
Fig. 5 SEM photos of evaporation film

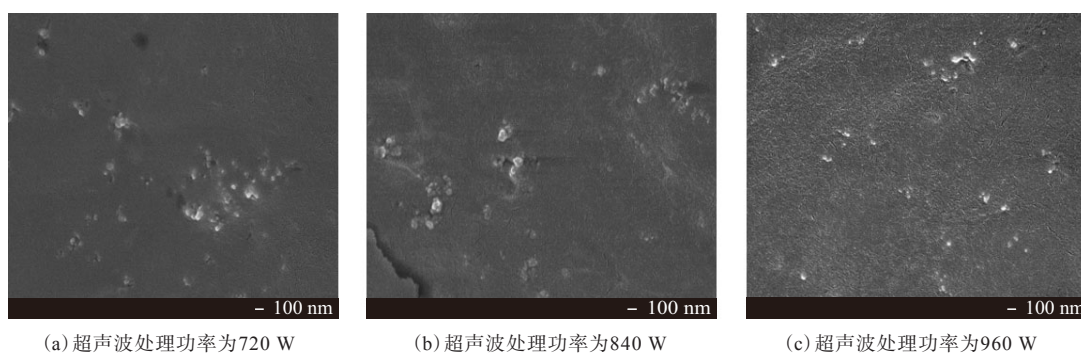


图6 胶凝成膜胶膜的SEM照片
Fig. 6 SEM photos of gelation film

机械搅拌法,超声波处理混合乳液的适宜条件为功率 840~960 W,处理时间 90 s。

3 结论

(1)随着超声波处理时间的延长,炭黑的二次结构在超声波产生空穴效应的作用下打开,胶膜中炭黑分散性变好和结合橡胶增多,胶膜的拉伸率减小。

(2)胶凝成膜法稳定性更好,胶膜中炭黑分散性更好,胶膜的拉伸强度更大;蒸发成膜法稳定性较差,且由于成膜时间过长,炭黑在乳液体系中重新团聚在一起,因此胶膜中炭黑分散性差,胶膜的拉伸强度小。

(3)超声波处理时间为90 s、超声波处理功率为840~960 W时,胶膜中炭黑分散性较好和结合橡胶较多,胶膜的拉伸强度较大。

参考文献:

[1] 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.

[2] 杨青,麦千里.白炭黑/NR湿法混炼胶制备工艺及其性能初探[J]. 中国橡胶,2014,30(23):36-42.

[3] 刘大晨,汤琦,刘策,等.白炭黑/天然橡胶湿法混炼共沉胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(4):379-384.

[4] Panrat K, Boonme P, Taweepreda W, et al. Formulations of Natural Rubber Latex as Film Former for Pharmaceutical Coating[J]. Procedia Chemistry, 2012(4):322-327.

[5] Simchareon W, Amnuakitt T, Boonme P, et al. Characterization of Natural Rubber Latex Film Containing Various Enhancers[J]. Procedia Chemistry, 2012(4):308-312.

[6] Sirinapa Santipanusopon, Sa-Ad Riyajan. Effect of Field Natural Rubber Latex with Different Ammonia Contents and Storage Period on Physical Properties of Latex Concentrate, Stability of Skim Latex and Dipped Film[J]. Physics Procedia, 2009(2):127-134.

[7] 丁丽,陈美,刘培铭,等.天然胶凝固工艺的研究进展[J]. 热带农业科学,2007(2):67-71.

[8] 刘涛,陈亚薇,刘东,等.填充橡胶的Payne效应[J]. 特种橡胶制品, 2015,36(6):76-81.

[9] 苏忠铁,刘淑梅,汪慧玲,等.RPA2000橡胶加工分析仪的检测功能[J]. 橡胶工业,2002,49(4):235-237.

收稿日期:2020-08-25

Properties of Carbon Black/NR Composites by Ultrasonic Wet Mixing

GONG Tingting, WU Mingsheng

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

Abstract: Using the emulsification and homogenization effect of ultrasonic, the carbon black moistened with water and diluted natural rubber latex were mixed uniformly, and then the film [carbon black/natural rubber (NR) composite] was prepared by the evaporation film forming method and gelation film forming method, and the effect of the film forming method and the ultrasonic treatment time and power on the properties of the film was explored. The results showed that the film forming time of the evaporation film forming method was too long, the opened carbon black secondary structure re-aggregated, the carbon black in the film was poorly dispersed, and the tensile strength of the film was low. In comparison, the gelation forming film method had higher stability, and the carbon black in the film had good dispersion. When the ultrasonic treatment time was 90 s and the power was 840~960 W, the ultrasonic emulsification and homogenization effect was the best, and the secondary structure of carbon black had a higher degree of opening. Under this condition, the film forming speed by the gelation film forming method was fast, the aggregation of carbon black in the film proceeded only to a small extent, the dispersion of carbon black was good, there was more bounded rubber in the film, and the tensile strength of the film was higher.

Key words: ultrasonic; carbon black; natural rubber latex; NR; wet mixing; evaporation film forming; gelation film forming; dispersibility

一种高性能导电橡胶材料及其制备方法 由杭州睿琦化工科技有限公司申请的专利(公布号 CN 111484658A, 公布日期 2020-08-04)“一种高性能导电橡胶材料及其制备方法”, 涉及的橡胶材料配方为: 氢化丁腈橡胶 50~70, 氟硅橡胶 20~30, 三元乙丙橡胶 20~30, 导电填料 30~40, 补强剂 40~50, 氧化锌 2~4, 硬脂酸 2~4, 防老剂 1~2, 硫化剂 3~5, 促进剂 2~3。该橡胶材料结合了氢化丁腈橡胶、氟硅橡胶和三元乙丙橡胶的优点, 综合性能和导电性能良好。

(本刊编辑部 赵 敏)

用于冷缩电缆附件的硅橡胶应力控制材料及其制备方法 由山东耐高电力器材有限公司申请的专利(公布号 CN 111592762A, 公布日期 2020-08-28)“用于冷缩电缆附件的硅橡胶应力控制材料及其制备方法”, 涉及的材料配方为: 乙烯基硅橡胶 100, 炭黑 5~30, 气相法白炭黑

5~10, 结构化控制剂 3~10, 钛酸锶钡 5~30, 防老剂 0.1~3, 交联剂 0.1~2。该材料具有较大的介电常数和体积电阻、优异的应力控制性能, 用其制备的阻容式应力管的场强均匀分布, 不会发生击穿和发热现象。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种用于弹性节点的橡胶胶料及其制备方法 由中车青岛四方车辆研究所有限公司和青岛思锐科技有限公司申请的专利(公布号 CN 111548539A, 公布日期 2020-08-18)“一种用于弹性节点的橡胶胶料及其制备方法”, 涉及的胶料配方为: 天然橡胶 60~75, 溶聚丁苯橡胶 25~40, 补强剂 50~60, 改性剂 2~3.5, 活性剂 5~10, 防老剂 4~8, 阻燃剂 3~8, 增塑剂 5~12, 硫化剂 1.5~3, 促进剂 1.5~3。本专利解决了现有用于弹性节点的胶料未能达到燃烧性能标准要求的技术问题。

(本刊编辑部 赵 敏)