

纳米氧化锌在槟榔纤维素短纤维/天然橡胶复合材料中的应用

赵文福¹, 汪传生², 张 萌², 边慧光^{2*}

(1. 胜利油田长龙橡塑有限责任公司, 山东 东营 257091; 2. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究纳米氧化锌在槟榔纤维素短纤维/天然橡胶(NR)复合材料中的应用。结果表明:与普通氧化锌相比,纳米氧化锌在槟榔纤维素短纤维/NR复合材料中分散更均匀,无明显团聚现象;随着纳米氧化锌用量增大,槟榔纤维素短纤维/NR复合材料的硫化速率和交联密度提高,拉伸性能、撕裂强度和耐溶胀性能先提升后降低;纳米氧化锌用量为4份时,槟榔纤维素短纤维/NR复合材料的拉伸性能、撕裂强度、耐溶胀性能和耐老化性能最好。

关键词: 纳米氧化锌; 槟榔纤维素短纤维; 天然胶乳; 天然橡胶; 复合材料; 拉伸性能; 耐老化性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ331.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)11-0843-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.11.0843



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌作为传统橡胶制品胶料的硫化剂、促进剂和活化剂,在橡胶工业中发挥着不可替代的作用^[1-2]。在硫化过程中,氧化锌的用量和分散程度会影响橡胶制品的性能^[3]。但在橡胶制品使用过程中,锌元素作为一种重金属元素被释放,会对环境造成一定程度的破坏。

为了使氧化锌的使用环保化,利用纳米氧化锌替代普通氧化锌。纳米氧化锌具有纳米级粒径、较大比表面积和高活化性的特性,极易附着在橡胶分子链上,其与橡胶分子达到分子级别的接触,充分提高了硫化时的活化性能,但是高活性使得纳米氧化锌易发生自团聚。本工作研究纳米氧化锌对槟榔纤维素短纤维/天然橡胶(NR)复合材料性能的提升作用,并探究纳米氧化锌在复合材料中的最佳用量。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳(NRL),固形物质量分数为0.6,泰国进口产品;纳米氧化锌水分散液,质量分数为

0.5,阿拉丁试剂(上海)有限公司产品。

1.2 配方

NRL(以干胶计) 100, 槟榔纤维素短纤维 4, 炭黑N330 40, 普通氧化锌水分散液(以净组分计) 5或纳米氧化锌水分散液(以净组分计) 变量(1,2,3,4,5), 硬脂酸 2, 粘合剂RA-65 2.5, 防老剂RD 2, 硫黄 2, 促进剂CBS 2。

1.3 主要设备和仪器

DY-800Y型多功能制样粉碎机,河南新元煤质分析仪器有限公司产品;QM-QX4型球磨机,南京南大仪器有限公司产品;0.3 L型密炼机,青岛科技大学自主研制;SK-168型开炼机,上海双翼橡胶机械有限公司产品;QLB-400X400X2型平板硫化机,青岛亚东橡胶机有限公司产品;MM4130C型无转子硫化仪和GT-7017-NM型热氧老化实验箱,高铁科技股份有限公司产品;TS2005b型拉力试验机,优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 槟榔纤维素短纤维

槟榔去皮和核,放入多功能粉碎机中粉打碎,得到长纤维状纤维。长纤维用去离子水洗涤,放入真空干燥箱中在60℃下真空干燥(绝干)8 h。取50 g干燥后的长纤维放入球磨罐中,倒入质量分数为0.05的氢氧化钠溶液(固液质量比为1:10),球

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2019GGX102018); 青岛科技计划项目(2019KJB007)

作者简介: 赵文福(1968—),男,山东淄博人,胜利油田长龙橡塑有限责任公司工程师,学士,主要从事橡胶制品的研发工作。

*通信联系人(bianhuiguang@163.com)

磨4 h,将浑浊液过筛,得到长度均匀、脱去半纤维素^[4]的短纤维。短纤维进行真空抽滤和洗涤后放入质量分数为0.14的氢氧化钾溶液(固液质量比为1:20)中,并在140℃下蒸煮5 h^[5]。蒸煮后的短纤维用去离子水洗涤、抽滤,然后在80℃下干燥8 h,即得棕榈纤维素短纤维。

1.4.2 棕榈纤维素短纤维/NR复合材料

(1)将纳米氧化锌或普通氧化锌水分散液加入NRL中,混合乳液用超声波震荡,以减少氧化锌粒子之间的团聚,使氧化锌粒子附着在橡胶烃分子链上,从而使氧化锌与橡胶基体充分结合。在混合乳液中加入适量的棕榈纤维素短纤维,低速搅拌2 h,使棕榈纤维素短纤维在混合胶乳中充分浸润。混合乳液搅拌均匀后倒入大托盘中铺平并烘干,制得纳米氧化锌或普通氧化锌活化的棕榈纤维素短纤维/NR母胶。

(2)将棕榈纤维素短纤维/NR母胶加入密炼机中混炼,混炼工艺为:母胶和炭黑(30 s)→小料(2 min)→提压砣,清扫(1 min)→排胶,得到一段混炼胶。

(3)在开炼机上将一段混炼胶与硫黄和促进剂混炼,经薄通、打包后下片,制得终炼胶。

(4)将停放6 h后的终炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为150℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试,拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,溶胀性能按照GB 7763—1987进行测试,耐老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

纳米氧化锌对胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表1所示。

从表1可以看出,相同用量下,相较于普通氧化锌,纳米氧化锌能够使得胶料的 t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 缩短, $F_{\max}-F_L$ 增大,这是因为纳米氧化锌的高活化性,促进了胶料的硫化。随着纳米氧化锌用量的

表1 纳米氧化锌对胶料门尼粘度和硫化特性的影响

项 目	纳米氧化锌用量/份					5份普通氧化锌
	1	2	3	4	5	
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	43	42	43	43	44	43
硫化仪数据 (150℃)						
t_{10}/min	3.33	2.45	2.15	1.66	1.45	2.00
t_{50}/min	4.45	4.23	3.45	3.10	2.95	3.43
t_{90}/min	8.33	7.95	7.26	6.66	5.25	7.63
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.66	1.67	1.65	1.77	2.11	1.95
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.11	15.02	17.40	18.11	18.55	15.47
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.45	13.35	15.75	16.34	16.44	13.52

增大,胶料的门尼粘度变化不大, t_{10} 、 t_{50} 和 t_{90} 缩短, $F_{\max}-F_L$ 逐渐增大。 $F_{\max}-F_L$ 能够反应胶料的交联密度,纳米氧化锌粒子因具有极强的表面能,能够有效地吸附在橡胶分子链上,在硫化时促进交联键的生成,使交联网络生成的密度提高。这说明纳米氧化锌用量加大能够有效地提高胶料的硫化速率和交联密度。

2.2 物理性能

纳米氧化锌对硫化胶物理性能的影响如表2所示。

表2 纳米氧化锌对硫化胶物理性能的影响

项 目	纳米氧化锌用量/份					5份普通氧化锌
	1	2	3	4	5	
邵尔A型硬度/度	52	52	53	53	55	52
100%定伸应力/ MPa	3.12	4.34	4.52	4.67	4.54	3.56
300%定伸应力/ MPa	13.21	14.67	15.23	16.28	16.22	14.21
拉伸强度/MPa	20.12	22.34	23.45	24.66	24.34	22.45
拉伸伸长率/%	415	428	435	443	432	410
撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	62	64	65	67	65	60

从表2可以看出:随着纳米氧化锌的用量的增大,硫化胶的拉伸性能和撕裂强度出现先提高后降低的现象。这是因为适当用量的纳米氧化锌能够较好地起到活化作用,有效地促进硫化反应,形成较多的交联键,使硫化胶的强度性能提升;当纳米氧化锌用量过大时,纳米氧化锌粒子由于极强的表面能出现自吸附,导致团聚,限制其在橡胶基体中分散,从而降低了交联网络的均匀性,而局部过密的交联网络容易在橡胶基体中形成应力集中点,导

致硫化胶的强度性能下降^[6-8]。

2.3 溶胀性能

纳米氧化锌用量对硫化胶溶胀性能的影响见图1(水中浸泡条件为30 ℃×40 min), 纳米氧化锌用量为0份对应普通氧化锌用量为5份。

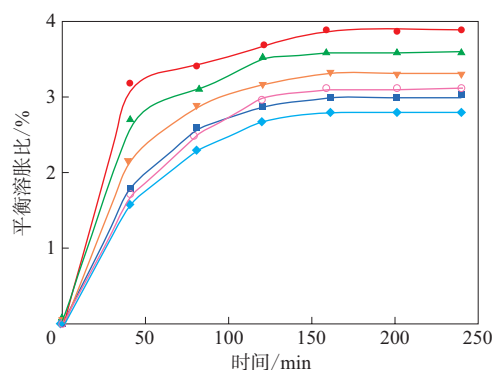


图1 纳米氧化锌用量对硫化胶溶胀性能的影响

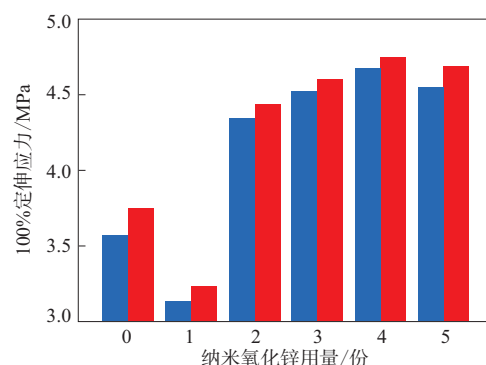
从图1可以看出, 当纳米氧化锌用量为1~4份时, 随着纳米氧化锌用量的增大, 硫化胶的耐溶胀性能提升, 当纳米氧化锌用量为5份时, 硫化胶的耐溶胀性能下降。这是因为当纳米氧化锌在橡胶基体中获得良好的分散时, 纳米氧化锌粒子能够附着于橡胶分子链上, 促进交联键的生成, 提高交联密度。当纳米氧化锌用量过大时, 纳米氧化锌在橡胶基体中的分散受到阻碍, 纳米氧化锌粒子产生团聚, 导致交联网络产生缺陷, 使溶剂更容易进入到橡胶分子链之间, 使橡胶基体膨胀, 硫化胶的耐溶胀性能下降。

2.4 耐老化性能

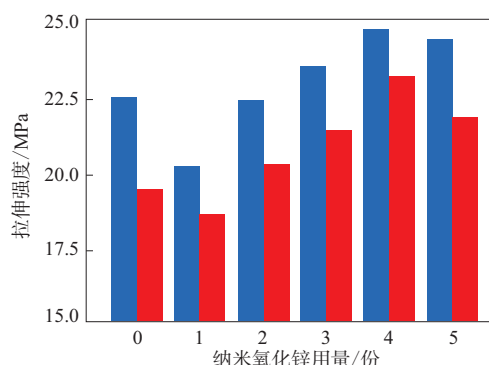
硫化胶的拉伸性能和撕裂性能取决于橡胶基体中的交联网络。在拉伸时, 交联网络的均匀性影响橡胶基体对应力的传递。因此, 交联网络特性直接影响着硫化胶的强度性能。

纳米氧化锌用量对硫化胶耐老化性能的影响如图2所示(老化条件为100 ℃×48 h)。

从图2可以看出, 与添加普通氧化锌的硫化胶相比, 添加纳米氧化锌硫化胶老化后的100%定伸应力提高幅度和拉伸强度下降幅度较小。这是因为在老化过程中, 橡胶继续发生交联, 而添加纳米氧化锌的硫化胶在硫化时橡胶基体中形成的交联网络均匀, 耐老化性能好。



(a) 100%定伸应力



(b) 拉伸强度

■—老化前; ■—老化后。

图2 纳米氧化锌用量对硫化胶耐老化性能的影响

从图2还可以看出, 纳米氧化锌用量为5份的硫化胶的耐老化性下降。这是因为过量的纳米氧化锌易团聚而形成不均匀的交联网络, 使得橡胶基体在应力作用时不能很好地传递应力, 进而引发裂纹, 导致硫化胶过早损伤^[9]。

3 结论

(1) 与普通氧化锌相比, 纳米氧化锌在棕榈纤维素短纤维/NR复合材料中分散较好, 无明显团聚现象。

(2) 随着纳米氧化锌用量增大, 棕榈纤维素短纤维/NR复合材料的硫化速率和交联密度提高, 拉伸性能、撕裂强度和耐溶胀性能先提升后降低。

(3) 纳米氧化锌用量为4份时, 棕榈纤维素短纤维/NR复合材料的拉伸性能、撕裂强度、耐溶胀性能和耐老化性能最好。

参考文献:

[1] Wuister S F, Swart I, Van Driel F, et al. Highly Luminescent Water-

- Soluble CdTe Quantum Dots[J]. Nano Letters, 2003, 3 (4) : 503-507.
- [2] 周丽玲,陈桂兰,傅政,等. 纳米氧化锌在BR胶料中分散性的研究[J]. 橡胶工业,2003,50(2):77-80.
- [3] 张钊,戴陈兵,卢咏来. 负载型纳米氧化锌在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2017,64(4):213-218.
- [4] 王立华,王永利,赵晓胜,等. 秸秆纤维素提取方法比较研究[J]. 中国农学通报,2013,29(20):130-134.
- [5] 周灿灿,陈夫山. 姜纤纤维素的提取及表征[J]. 造纸科学与技术,2016,35(6):23-27.
- [6] 汪传生,刘洁,宋凤鹏,等. 雾化喷射干燥法制备氧化石墨烯-SiO₂/天然橡胶复合材料[J]. 复合材料学报,2018,35(8):2116-2123.
- [7] Zhang Y, Mark J E, Zhu Y W, et al. Mechanical Properties of Polybutadiene Reinforced with Octadecylamine Modified Graphene Oxide[J]. Polymer,2014,55(21):5389-5395.
- [8] Dreyer D R, Todd A D, Bielawski C W. Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide[J]. Chemical Society Reviews,2014,43(15):5288-5301.
- [9] Payne A R. Strainwork Dependence of Filler-loaded Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science,1964,8(6):2661-2686.

收稿日期:2020-05-11

Application of Nanometer Zinc Oxide in Areca Cellulose Short Fiber/NR Composite

ZHAO Wenfu¹, WANG Chuansheng², ZHANG Meng², BIAN Huiguang²

(1. Shengli Oilfield Changlong Rubber & Plastic Co., Ltd, Dongying 257091, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The application of nanometer zinc oxide in areca cellulose short fiber/natural rubber (NR) composites was investigated. The results showed that, compared with common zinc oxide, nanometer zinc oxide was more uniformly dispersed in the areca cellulose short fiber/NR composites without obvious agglomeration. With the increase of the amount of nano zinc oxide, the curing rate and crosslinking density of the areca cellulose short fiber/NR composites increased, while the tensile properties, tear strength and swelling resistance were first increased and then decreased. When the dosage of nanometer zinc oxide was 4 phr, the tensile properties, tear strength, swelling resistance and aging resistance of the areca cellulose short fiber/NR composites were the best.

Key words: nanometer zinc oxide; areca cellulose short fiber; natural latex; NR; composite; tensile property; aging resistance

一种橡胶鞋底热压工艺 由湖州久溢鞋业有限公司申请的专利(公布号 CN 110815789A, 公布日期 2020-02-21)“一种橡胶鞋底热压工艺”, 提供了一种橡胶鞋底热压工艺。该工艺包括以下步骤: (1)放入橡胶鞋底坯; (2)放入橡胶鞋底模具; (3)热压橡胶鞋底模具; (4)取出橡胶鞋底模具; (5)冷却橡胶鞋底。该发明通过设置4个定位柱对模具位置进行限定, 避免模具挤压时发生移动及上下模错位, 提高橡胶鞋底的质量。通过电动机、固定座、旋转杆、滑柱、活动杆、滑槽、限位块、限位杆、传动杆及下压板的配合使用, 能够对模具进行良好挤压, 挤压过程稳定。该工艺简单, 设备设计合理, 可操作性强。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种高断裂伸长率二烯烃橡胶复合物及其制备方法 由中国科学院长春应用化学研究所申请的专利(公布号 CN 111732765A, 公布日期 2020-10-02)“一种高断裂伸长率二烯烃橡胶复合物及其制备方法”, 解决了目前添加补强剂的二烯烃橡胶胶料拉断伸长率降低至100%~550%的技术问题。高拉断伸长率二烯烃橡胶胶料配方为: 二烯烃橡胶 100, 炭黑 10~40, 白炭黑 1~20, 偶联剂 1~8, 氧化锌 3~6, 硬脂酸 1~4, 防老剂 2~8, 硫黄 0.6~2.5, 促进剂 0.6~2。该胶料拉断伸长率超过650%, 邵尔A型硬度大于60度, 且具有优异的耐疲劳性能, 可为高形变橡胶材料制备提供借鉴。

(本刊编辑部 马 晓)