

原材料·配方

白炭黑补强天然胶乳胶膜性能的提升研究

方豪斌¹, 杜杰¹, 郑红兵², 栾波³, 熊子涵¹, 陈文霖¹, 何映平^{1*}

[1. 海南大学材料科学与工程学院, 海南海口 570228; 2. 山东京博中聚新材料有限公司, 山东滨州 256600; 3. 京博(海南)新材料有限公司, 海南洋浦 578101]

摘要: 采用白炭黑对天然胶乳胶膜补强, 并通过正交试验研究硫黄、促进剂PX、碳酸锌、白炭黑用量对硫化胶膜物理性能的影响。结果表明: 以硫化胶膜的拉伸强度为考察指标, 4个因子的影响从大到小依次为促进剂PX、白炭黑、碳酸锌、硫黄, 优化用量为促进剂PX 0.9份、白炭黑1.11份、碳酸锌0.6份、硫黄1份, 相应配方硫化胶膜的拉伸强度可达到31.37 MPa; 以硫化胶膜的撕裂强度为考察指标, 4个因子的影响从大到小依次为白炭黑、促进剂PX、硫黄、碳酸锌, 优化用量为白炭黑1.31份、促进剂PX 0.7份、硫黄1.25份、碳酸锌0.5份, 相应配方硫化胶膜的撕裂强度可达到65 kN·m⁻¹。

关键词: 白炭黑; 天然胶乳; 胶膜; 配方优化

中图分类号: TQ331.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)04-0277-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.04.0277



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然胶乳是一种具有优异综合性能的可再生天然资源, 其制品具有强度和伸长率大、弹性和耐磨性能好等特点, 因此天然胶乳广泛地应用于航天、国防和医疗等领域^[1-3]。为了制备高性能天然胶乳制品, 在胶乳中加入补强填料必不可少。目前炭黑是橡胶行业使用最广泛的补强填料, 其次是白炭黑, 另外还有石墨烯和蒙脱土等。研究补强填料对天然胶乳复合材料性能的影响, 对于扩展天然胶乳的应用领域具有积极的作用^[4-7]。

白炭黑的主要成分为二氧化硅, 其表面含有大量的硅羟基, 因此具有很好的亲水性^[8-10]。白炭黑用作天然胶乳复合材料的补强填料, 能够均匀地分散在胶乳中, 具有非常好的补强效果, 可提高天然胶乳制品的模量、强度、耐磨性能和抗撕裂性能等^[11-14]。

本工作采用白炭黑对天然胶乳胶膜补强, 通过正交试验研究不同配合剂用量对天然胶乳胶膜性能的影响, 并对胶乳配方进行优化, 以制备高性

能天然胶乳制品。

1 实验

1.1 主要原材料

浓缩天然胶乳(质量分数为61.5%)、白炭黑、碳酸锌、促进剂PX, 广州双一乳胶制品有限公司提供; 硫黄, 工业级, 上海朗丽化学有限公司提供; 氢氧化钾, 分析纯, 广州化学试剂厂产品。

1.2 主要仪器

JA5003B型电子精密天平, 上海越平科学仪器制造有限公司产品; CNB-T1L型实验室纳米棒销砂磨机, 东莞康博智能装备有限公司产品; HH-4型数显恒温水浴锅, 常州国华电器有限公司产品; HD2010W型电动搅拌机, 上海司乐仪器有限公司产品; 101-1B-70L型电热鼓风干燥箱, 上海秋佐科学仪器有限公司产品; AI-7000-MU1型伺服控制电脑系统拉力试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

基金项目: 2021年海南省自然科学基金高层次人才支持项目(521RC1037); 海南省研究生创新科研课题(QHYS2022-146)

作者简介: 方豪斌(1998—), 男, 河南洛阳人, 海南大学在读硕士研究生, 主要从事天然橡胶加工、改性及应用研究。

*通信联系人(990344@hainanu.edu.cn)

引用本文: 方豪斌, 杜杰, 郑红兵, 等. 白炭黑补强天然胶乳胶膜性能的提升研究[J]. 橡胶工业, 2024, 71(4): 277-280.

Citation: FANG Haobin, DU Jie, ZHENG Hongbing, et al. Improving properties of natural rubber latex film reinforced with silica[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(4): 277-280.

1.3 试样制备

1.3.1 硫化强化包制备

将除天然胶乳之外的白炭黑、硫黄、促进剂和防老剂等一系列原料进行混合,制得的混合物称为硫化强化包。

通过正交试验法着重考察硫黄、促进剂PX、碳酸锌、白炭黑用量对天然胶乳胶膜性能的影响,其他原料用量不变。采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表进行试验设计^[14],以硫黄用量(份)为因子A,促进剂PX用量(份)为因子B,碳酸锌用量(份)为因子C,白炭黑用量(份)为因子D,每个因子取3个水平。正交试验因子及水平见表1,正交试验方案见表2。

硫化强化包制备过程主要包括3个步骤:(1)配制质量分数为1%的氢氧化钾溶液,在不断搅拌条

件下加入白炭黑,制得膏糊状的白炭黑湿料,之后加入硫黄,得到一定浓度的悬浮液;(2)将白炭黑和硫黄的悬浮液放入卧式砂磨机中进行研磨,研磨时间为2 h,研磨温度控制在30℃以下;(3)将其他原料混合制成悬浮液,加入砂磨机中继续研磨0.5 h,得到分散效果良好的乳白色硫化强化包。

1.3.2 配合胶乳制备

用电子天平称取天然胶乳,在搅拌条件下缓慢加入硫化强化包(SQ1—SQ9),搅拌速度为500 $r \cdot \min^{-1}$,搅拌时间为20 min,最终加入纯水,将配合胶乳质量分数控制在38%左右并装瓶静置、备用。

1.3.3 胶膜制备

称取35.0 g的配合胶乳,将其缓慢倒在水平放置的玻璃模具中,待胶膜在室温下干燥之后,放入电热鼓风干燥箱中进行硫化,硫化条件为80℃×2 h,硫化胶膜在室温下放置24 h。

1.4 性能测试

拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$;撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样,拉伸速率为500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物理性能测试结果

9个方案硫化胶膜的物理性能见表3。

2.2 极差分析

分别以硫化胶膜的拉伸强度和撕裂强度为考察指标,进行极差分析。

表1 正交试验因子及水平
Tab. 1 Orthogonal test factors and levels

水平	因子			
	A	B	C	D
1	1	0.5	0.4	0.91
2	1.25	0.7	0.5	1.11
3	1.5	0.9	0.6	1.31

表2 正交试验方案
Tab. 2 Orthogonal test schemes

试验方案 编号	因子			
	A	B	C	D
SQ1	1	0.5	0.4	0.91
SQ2	1	0.7	0.5	1.11
SQ3	1	0.9	0.6	1.31
SQ4	1.25	0.5	0.5	1.31
SQ5	1.25	0.7	0.6	0.91
SQ6	1.25	0.9	0.4	1.11
SQ7	1.5	0.5	0.6	1.11
SQ8	1.5	0.7	0.4	1.31
SQ9	1.5	0.9	0.5	0.91

表3 硫化胶膜的物理性能测试结果
Tab. 3 Physical properties test results of vulcanized rubber films

试验方案 编号	100%定伸 应力/MPa	300%定伸 应力/MPa	500%定伸 应力/MPa	700%定伸 应力/MPa	拉断伸长 率/%	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)
SQ1	0.25	0.53	0.80	3.25	1 019	20.95	44
SQ2	0.35	0.78	1.25	4.93	997	28.41	52
SQ3	0.40	0.94	1.77	10.01	872	28.81	54
SQ4	0.38	0.94	1.91	10.69	853	22.80	58
SQ5	0.36	0.83	1.35	5.81	926	24.00	52
SQ6	0.32	0.78	1.43	8.05	898	26.62	53
SQ7	0.53	1.30	2.69	12.47	827	24.96	43
SQ8	0.40	0.90	1.48	5.10	949	23.85	60
SQ9	0.37	0.79	1.23	3.22	1 083	25.43	48

2.2.1 拉伸强度极差分析

硫化胶膜的拉伸强度极差分析结果见表4(\bar{K}_i 为各因子第*i*水平的测试性能均值,*R*为极差)。

表4 硫化胶膜的拉伸强度极差分析结果
Tab. 4 Range analysis results of tensile strengths of vulcanized rubber films

试验方案	因子				拉伸强度/MPa
	A	B	C	D	
SQ1	1	0.5	0.4	0.91	20.95
SQ2	1	0.7	0.5	1.11	28.41
SQ3	1	0.9	0.6	1.31	28.81
SQ4	1.25	0.5	0.5	1.31	22.80
SQ5	1.25	0.7	0.6	0.91	24.00
SQ6	1.25	0.9	0.4	1.11	26.62
SQ7	1.5	0.5	0.6	1.11	24.96
SQ8	1.5	0.7	0.4	1.31	23.85
SQ9	1.5	0.9	0.5	0.91	25.43
\bar{K}_1	26.06	22.90	23.81	23.46	
\bar{K}_2	24.47	25.42	25.55	26.66	
\bar{K}_3	24.75	26.95	25.92	25.15	
R	1.59	4.05	2.11	3.20	

由表4可知:4个因子对硫化胶膜的拉伸强度影响从大到小的顺序为B,D,C,A;最佳组合为 $B_3D_2C_3A_1$,相应的优化配方(记为NRL-L)中促进剂PX用量为0.9份、白炭黑用量为1.11份、碳酸锌用量为0.6份、硫黄用量为1份。按照文献[14]进行性能预测,优化配方硫化胶膜的拉伸强度预测值为30.32 MPa。

2.2.2 撕裂强度极差分析

硫化胶膜的撕裂强度极差分析结果见表5。

由表5可知:4个因子对硫化胶膜的撕裂强度

表5 硫化胶膜的撕裂强度极差分析结果
Tab. 5 Range analysis results of tear strengths of vulcanized rubber films

试验编号	因子				撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)
	A	B	C	D	
SQ1	1	0.5	0.4	0.91	44
SQ2	1	0.7	0.5	1.11	52
SQ3	1	0.9	0.6	1.31	54
SQ4	1.25	0.5	0.5	1.31	58
SQ5	1.25	0.7	0.6	0.91	52
SQ6	1.25	0.9	0.4	1.11	53
SQ7	1.5	0.5	0.6	1.11	43
SQ8	1.5	0.7	0.4	1.31	60
SQ9	1.5	0.9	0.5	0.91	48
\bar{K}_1	50.00	48.33	52.33	48.00	
\bar{K}_2	54.33	54.67	52.67	49.33	
\bar{K}_3	50.33	51.67	49.67	57.33	
R	4.33	6.34	3.00	9.33	

影响从大到小的顺序为D,B,A,C;优化组合为 $D_3B_2A_2C_2$,相应的优化配方(记为NRL-S)中白炭黑用量为1.31份,促进剂PX用量为0.7份,硫黄用量为1.25份,碳酸锌用量为0.5份。按照文献[14]进行性能预测,优化配方硫化胶膜的撕裂强度预测值为 $64 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2.3 验证试验

按照优化配方NRL-L和NRL-S分别制备白炭黑补强天然胶乳硫化胶膜,并与不含白炭黑试验配方(NRL-0)进行对比。不同配方硫化胶膜的物理性能见表6。

表6 不同配方硫化胶膜的物理性能
Tab. 6 Physical properties of vulcanized rubber films of different formulas

项 目	NRL-0	NRL-L	NRL-S
100%定伸应力/MPa	0.31	0.35	0.27
300%定伸应力/MPa	0.76	0.82	0.64
500%定伸应力/MPa	1.56	2.54	2.06
700%定伸应力/MPa	8.88	12.69	11.10
拉伸伸长率/%	859	878	865
拉伸强度/MPa	23.23	31.37	27.76
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	42	45	65

由表6可知:NRL-L配方硫化胶膜的拉伸强度接近预测值,比NRL-0配方提升35.04%;NRL-S配方硫化胶膜的撕裂强度超过预测值,比NRL-0配方提升54.76%。这表明白炭黑与硫化体系的有效搭配对天然胶乳胶膜性能有良好的提升效果,而拉伸强度与撕裂强度为考察指标确定的优化配方胶膜性能并不相同,两者没有必然的联系。

3 结论

(1)将拉伸强度作为考察指标,4个因子的影响从大到小依次为促进剂PX、白炭黑、碳酸锌、硫黄,优化用量为:促进剂PX 0.9份,白炭黑 1.11份,碳酸锌 0.6份,硫黄 1份。相应配方硫化胶膜的拉伸强度达到31.37 MPa,比不含白炭黑配方硫化胶膜提升35.04%。

(2)将撕裂强度作为考察指标,4个因子的影响从大到小依次为白炭黑、促进剂PX、硫黄、碳酸锌,优化用量为:白炭黑 1.31份,促进剂PX 0.7份,硫黄 1.25份,碳酸锌 0.5份,该相应配方硫化胶膜的撕裂强度达到 $65 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$,比不含白炭黑配方硫化胶膜提升54.76%。

参考文献:

- [1] 刘锐金,莫业勇,杨琳,等.我国天然橡胶产业战略地位的再认识与发展建议[J].中国热带农业,2022(1):13-18.
LIU R J,MO Y Y,YANG L,et al. Re-recognition and advice on the strategic role of natural rubber industry in China[J]. China Tropical Agriculture,2022(1):13-18.
- [2] 吕明哲,李志锋,潘俊任,等.我国天然胶乳制品行业面临的挑战[J].橡胶工业,2019,66(2):155-159.
LYU M Z,LI Z F,PAN J R,et al. Challenges of China's natural rubber latex products industry[J]. China Rubber Industry,2019,66(2):155-159.
- [3] 王香爱,张洪利,王洋.东南亚天然橡胶胶乳的研究进展[J].中国胶粘剂,2017,26(6):56-60.
WANG X A,ZHANG H L,WANG Y. Research progress of southeast Asia's natural rubber latex[J]. China Adhesives,2017,26(6):56-60.
- [4] 薛丽慧,程原,李普旺,等.纳米材料在胶乳中的应用研究进展[J].山东化工,2018,47(8):81-83,85.
XUE L H,CHENG Y,LI P W,et al. Research progress of the application of nanomaterials in latex[J]. Shandong Chemical Industry,2018,47(8):81-83,85.
- [5] 孟子毅,李静,蒯荣,等.微生物矿化改性蒙脱土补强天然橡胶的效果[J].材料导报,2022,36(S01):566-571.
MENG Z Y,LI J,KUAI R,et al. Effect of microbial mineralization modified montmorillonite on reinforcing natural rubber[J]. Materials Reports,2022,36(S01):566-571.
- [6] 董亚茹,魏少恒,鄒旭东,等.石墨烯改性橡胶复合材料的研究进展[J].应用化工,2022,51(6):1829-1832.
DONG Y R,WEI S H,XI X D,et al. Research progress of graphene modified rubber composites[J]. Applied Chemical Industry,2022,51(6):1829-1832.
- [7] 高瑞丰,杨昕桥,蒋智威,等.偶联剂Si747改性氧化石墨烯/天然橡胶复合材料性能研究[J].特种橡胶制品,2022,43(2):1-7.
GAO R F,YANG X Q,JIANG Z W,et al. Properties of coupling agent Si747 modified graphene oxide/natural rubber composites[J]. Special Purpose Rubber Products,2022,43(2):1-7.
- [8] 周克刚,张晓林,曹江勇,等.改性白炭黑在天然橡胶中的应用研究[J].橡胶科技,2021,19(12):595-598.
ZHOU K G,ZHANG X L,CAO J Y,et al. Study on the application of modified silica in natural rubber[J]. Rubber Science and Technology,2021,19(12):595-598.
- [9] 蔺延喜,韩冬礼,罗建宇,等.湿法混炼用于白炭黑/天然橡胶复合材料的现状[J].云南化工,2020,47(6):6-8.
LIN Y X,HAN D L,LUO J Y,et al. Present situation and existing problems of wet-mixing method applied to silica/NR composite materials[J]. Yunnan Chemical Technology,2020,47(6):6-8.
- [10] 龙金芬,金肖肖,黄桥风,等.白炭黑制备的研究进展[J].化工技术与开发,2021,50(11):35-37.
LONG J F,JIN X X,HUANG Q F,et al. Research progress in preparation of silica[J]. Technology & Development of Chemical Industry,2021,50(11):35-37.
- [11] PANG S, YU Y, ZHANG L Q, et al. Adjusting silica/rubber interfacial interactions and properties via the click reactions between liquid polybutadiene and silane[J]. Composites Science and Technology,2021,213:108903.
- [12] GUNJI N, KOMORI Y, YOSHITAKE H, et al. Double functionalization with mercaptopropyl and vinyl groups of the surface of silica nanoparticles and its application to tire rubber[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2016,511:351-356.
- [13] 谢士诚,王玉超,蔡瑞,等.白炭黑/石墨烯杂化填料对天然橡胶胶料性能的影响[J].橡胶工业,2022,69(8):563-571.
XIE S C,WANG Y C,CAI R,et al. Effect of hybrid filler of silica/graphene on properties of NR compound[J]. China Rubber Industry,2022,69(8):563-571.
- [14] 何映平,试验设计与分析[M].北京:化学工业出版社,2012.
收稿日期:2023-11-29

Improving Properties of Natural Rubber Latex Film Reinforced with Silica

FANG Haobin¹, DU Jie¹, ZHENG Hongbing², LUAN Bo³, XIONG Zihan¹, CHEN Wenlin¹, HE Yingping¹

1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Shandong Chambroad Sinopoly New Material Co., Ltd, Binzhou 256600, China; 3. Chambroad (Hainan) Advanced Material Co., Ltd, Yangpu 578101, China

Abstract: Silica was used to reinforce the natural rubber latex film, and the effects of the dosages of sulfur, accelerator PX, zinc carbonate and silica on physical properties of the vulcanized rubber film were studied by orthogonal test. The results showed that, taking the tensile strength of the vulcanized rubber film as the index, the influences of the four factors in descending order were accelerator PX, silica, zinc carbonate and sulfur. the optimal dosages were 0.9 phr of accelerator PX, 1.11 phr of silica, 0.6 phr of zinc carbonate and 1 phr of sulfur, and the tensile strength of the corresponding formulated vulcanized rubber film reached 31.37 MPa. Taking the tear strength of the vulcanized rubber film as the index, the influences of the four factors in descending order were silica, accelerator PX, sulfur and zinc carbonate, the optimal dosages were 1.31 phr of silica, 0.7 phr of accelerator PX, 1.25 phr of sulfur and 0.5 phr of zinc carbonate, and the tear strength of the corresponding formulated vulcanized rubber film reached 65 kN · m⁻¹.

Key words: silica; natural latex; rubber film; formula optimization