

# 射流胶乳混合法天然橡胶复合材料的制备及性能研究

韩晶杰\*, 张俊丽, 马玉录, 谢林生

(华东理工大学, 上海 200237)

**摘要:** 用射流胶乳混合法制备天然橡胶(NR)复合材料, 并对复合材料性能进行研究。先用超声空化作用将炭黑团聚体破碎、切割、分散在水中制得炭黑悬浮液, 然后在高速射流场中将炭黑微观分散到天然胶乳中制成NR复合材料。结果表明: 与传统干法混炼工艺相比, 射流胶乳混合工艺可以使炭黑更均匀地分散到NR基体中; 射流胶乳混合工艺制备的复合材料硫化时间缩短, 硫化程度增大, 撕裂强度提高78%, 回弹值提高20%, DIN磨耗量减小33%。

**关键词:** 射流胶乳混合法; 天然橡胶; 天然胶乳; 炭黑; 复合材料

胶乳与炭黑浆料直接混合制备炭黑母炼胶, 炭黑分散性好, 可缩短胶料混炼时间, 降低混炼能耗, 在生产工艺上具有明显优势, 并从根本上解决了胶料混炼过程中炭黑粉尘飞扬和胶料臭味造成的严重环境污染。但炭黑与胶乳混合凝固<sup>[1-2]</sup>或干燥工艺<sup>[3]</sup>对母炼胶的性能影响很大, 炭黑表面强烈的疏水性使其在胶乳中的分散稳定性很差, 即使在分散剂存在下, 炭黑在混合及凝固过程中仍极易沉降, 极大地影响了其在橡胶基体中的分散从而降低产品性能。

在长期对炭黑固相改性研究<sup>[4-7]</sup>的基础上, 本课题<sup>[8-9]</sup>报道了在热机械力作用下, 用对苯乙烯磺酸钠对炭黑表面进行化学改性, 制备在非水溶液中具有聚集体尺寸分布和良好分散性的亲水性炭黑粒子, 使其均匀地分散于天然胶乳(NRL)中, 但该工艺复杂, 仍难以大规模生产。

高压水射流技术是近年来发展迅猛的一门新兴技术。它是水为介质, 利用高压发生设备产生高压水, 将水加压至几兆帕至上百兆帕以上, 再通过喷嘴将压力转变为高度聚集的水射流运动<sup>[10-12]</sup>。

这种水射流的速度一般都在1倍马赫数以上, 具有巨大的打击能量, 能完成破碎、分散、清洗、切割等各种工艺<sup>[13]</sup>。射流是一种孔口或狭缝出流流动现象, 工程所用水射流绝大多数是湍流, 其实际结构和运动机理极其复杂, 在流体力学理论分析上, 其流动的基本原理是边界层流动。国际水射流学术界公认的射流结构如图1所示。在喷嘴出口处, 射流的速度是均匀的, 而射流一离开喷嘴就卷吸周围的介质, 与周围介质形成的边界层存在着极大的速度差, 由此而产生一个垂直于射流轴心方向的力, 该力大小与速度差成正比。在力及射流内部湍流波动的作用下, 射流与环境介质发生质量与动量交换, 从而实现破碎、分散、混合等作用。

射流混合装置的设计思路是将快速运动的液体流即射流以较高的速度喷射到缓慢流动或静止的液体即主体流体中。在射流边界, 由于射流流体和主体流体之间的速度差, 形成了一个混合层, 该混合层沿着射流流动方向扩展, 通过夹带和混合, 使射流流体不断进入主体流体中。射流流体的方向可以与主体流体方向一致(中心射流或同轴射流), 也可以与主体流体成一定的角度(错流射流)<sup>[14-15]</sup>。错流射流混合具有流体阻力小、传质系数大、混合速率快、设

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50903030)。

\*通讯联系人

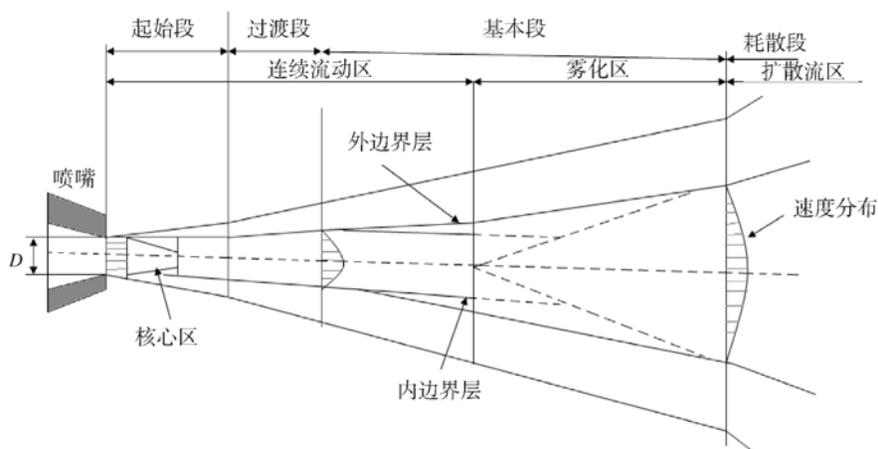


图1 射流结构示意图

备简单等特点<sup>[16]</sup>。

本工作选择错流射流方式进行炭黑悬浮液与NRL的微观混合,制备天然橡胶(NR)复合材料。

## 1 实验

### 1.1 原材料

炭黑N234,平均原生粒径30 nm,上海立事炭黑有限公司提供;NRL,总固含量61%,pH值约为10.0,泰国Tech Bee Hang公司提供;其他材料均由江西耐普矿机新材料股份有限公司提供。

### 1.2 复合材料制备方法

分别采用2种方法制备复合材料,一种是传统干法混炼工艺,一种是射流胶乳混合工艺。

#### 1.2.1 传统干法混炼工艺

在双辊开炼机(XK-160型,无锡晨光橡塑机械厂产品)上将100 g NR塑炼包辊后,加入炭黑、4 g氧化锌、2 g硬脂酸、1.4 g促进剂NOBS、2 g抗氧剂AO-20和1.2 g硫黄。翻炼数次,混炼均匀,薄通数次后出片。前后辊转速比为1.2:1,混炼温度50~70℃。

#### 1.2.2 射流胶乳混合工艺

(1)称取4 g氧化锌、1.4 g促进剂NOBS、0.3 g Casein和1.2 g硫黄放进150 mL烧杯中,加入50~60 mL水,放入一定量的研磨珠,用高速搅拌分散机以1000 r·min<sup>-1</sup>的速度搅拌10 h。将助剂分散液通过标准筛(孔径0.48 mm),过滤,除去研磨珠,助剂混合物放置待用。

(2)将炭黑放入600 mL烧杯中,加入180 mL水,超声分散1 h,得到炭黑悬浮液。

(3)在室温下,取170 g NRL与炭黑悬浮液在射流混合器(如图2所示)中混合,制备纳米复合材料。射流混合器由2个同心的喷嘴和1个吸入室组成。带压NRL经过一级喷嘴进入吸入室,产生强大的吸入效应,炭黑悬浮液由入口进入吸入室,两股流体间巨大的速度差造成剧烈的混合效应,使炭黑均匀地分散到NRL中,然后在60℃烘箱中烘10 h,最终得到含有助剂的NR胶片。

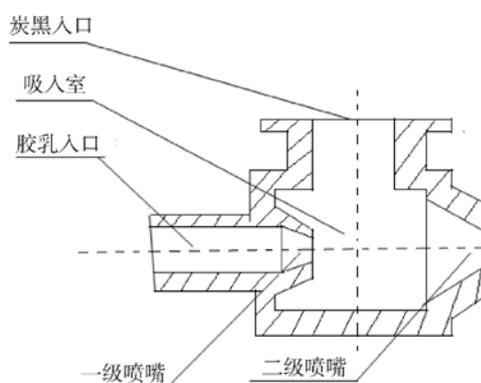


图2 射流混合器结构示意图

(4)在开炼机上将含有助剂的NR胶片塑炼包辊,薄通数次后出片。

用MDR2000型硫化仪测定2种方法制备的混炼胶正硫化时间( $t_{90}$ ),混炼胶在50 t电热硫化机上于140℃和100 MPa下硫化一定时间( $t_{90} \times 1.5$ ),制成2 mm厚的试片。

### 1.3 性能测试

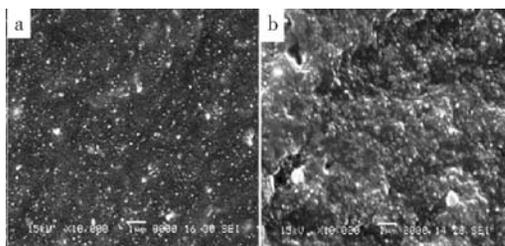
用扫描电镜 (SEM, JSM 6360型, 日本产品) 对液氮脆断复合材料 (硫化胶) 断面形貌进行观察。

复合材料拉伸性能按GB/T 528在万能材料试验机 (WSM-20KN型, 长春智能试验机研究所产品) 上进行测试; 撕裂性能按GB/T 529在万能材料试验机上进行测试; 磨损性能按照GB/T 9867在旋转辊筒式磨损仪 (GT270122D型, 台湾高铁检测仪器有限公司产品) 上进行测试; 动态力学性能在动态力学性能分析仪 (UBM Rheogel E4000型, 日本产品) 上进行测试, 温度扫描时采用拉伸模式, 应变1%, 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的形态

复合材料的液氮脆断面SEM照片如图3所示。图3 (a) 是用射流胶乳混合工艺制得的炭黑补强NRL的硫化胶, 可以看出炭黑在橡胶基体中分散均匀, 无明显团聚, 炭黑粒径小; 图3 (b) 是用传统干法混炼工艺制得的炭黑补强NR的硫化胶, 可以看出炭黑分散不均匀, 局部有明显团聚的现象, 炭黑粒径较大。这表明采用高压射流技术制备炭黑填充NR复合材料, 炭黑粒径较小, 能够在橡胶基体中均匀分布。



(a) 射流胶乳混合工艺 (b) 传统干法混炼工艺

图3 复合材料的液氮脆断面SEM照片

在射流混合工艺初期, 流体内部由于湍流作用存在较大的漩涡, 此时炭黑团聚体的尺寸较大。随着混合的进行, 较大的漩涡在湍流拉伸和剪切作用下, 通过互换位置进行物质传递混合, 能量从大漩涡传递到小漩涡, 同时在剪切力的作用下, 团聚体变形、分割成较小的微团, 直到形成更小尺度即

Kolmogorov尺度的微团 (主要通过漩涡的破碎分割和涡流扩散2种途径达成, 如图4所示)<sup>[17]</sup>。通过这2种作用, 混合物的不均匀程度降低到漩涡本身的大小。随着微团尺寸不断减小, 最终使混合物达到微观混合。

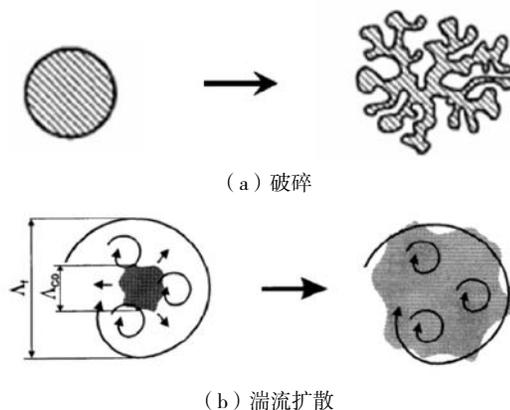


图4 射流胶乳混合原理示意

### 2.2 复合材料的硫化特性和物理性能

用2种工艺制得的复合材料的硫化特性和物理性能对比如表1所示。

表1 复合材料的硫化特性和物理性能

项目	射流胶乳混合工艺	传统干法混炼工艺
硫化仪数据		
$M_L / (\text{N}\cdot\text{m})$	0.019	0.009
$M_H / (\text{N}\cdot\text{m})$	0.901	0.793
$M_H - M_L / (\text{N}\cdot\text{m})$	0.882	0.784
$t_{10} / \text{min}$	5.9	5.7
$t_{90} / \text{min}$	15.7	16.4
硫化胶性能		
拉伸强度/MPa	33.4	28.1
拉断伸长率/%	877	710
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	97	55
回弹值/%	78	65

$M_L$ 代表填料与橡胶之间的相互作用程度,  $M_H - M_L$ 值的大小与胶料的交联程度有关<sup>[18]</sup>。从表1可以看出: 与采用传统干法混炼工艺制备的复合材料相比, 采用射流胶乳混合工艺制备的复合材料交联速度加快、交联程度增大; 采用射流胶乳混合工

艺制备的复合材料物理性能明显改善,特别是抗撕裂性能及弹性大幅提高。分析原因,一方面采用射流工艺可以大大改善炭黑以及硫黄和促进剂在橡胶基体中的分散,减弱填料与填料之间的相互作用,减少炭黑的团聚,增强炭黑-橡胶界面相互作用,同时分散到橡胶中炭黑的粒径更小,炭黑粒子越小,补强效果越好;另一方面采用射流工艺可以最大程度地保留橡胶分子结构,使橡胶相对分子质量的降低减小到最小程度,因此采用射流胶乳混合工艺制得的复合材料的性能更加突出。

### 2.3 复合材料的耐磨性能

填充不同用量炭黑的复合材料磨耗量如表2所示。

表2 填充不同用量炭黑的复合材料磨耗量

炭黑用量/份	DIN磨耗量/cm <sup>3</sup>	
	射流胶乳混合工艺	传统干法混炼工艺
15	2.935	3.438
25	2.011	2.481
35	1.256	1.872
45	0.707	1.421

从表2可以看出:随着炭黑用量增大,2种工艺制备的复合材料磨耗量都减小;在炭黑用量相同的情况下,射流胶乳混合工艺制备的复合材料磨耗量小于传统干法工艺。一般认为,填料粒子尺寸是影响胶料耐磨性能的重要参数之一,炭黑尺寸越小,胶料耐磨性能越好。由于射流胶乳混合工艺可以使炭黑在橡胶中的分散尺寸减小,因此制备的复合材料具有更好的耐磨性能。

从本质上来说,磨耗是由摩擦引起的一种破坏现象。橡胶和固体的摩擦由粘附摩擦和滞后摩擦两部分组成。粘附摩擦是橡胶与硬表面相对滑动时,两表层之间形成局部连续点,在滑动过程中,粘附键被拉伸、破裂、松弛,直到在新的平衡位置重新发生粘附。滞后摩擦是由于压入一微凸体后使橡胶产生滞后损失而产生的。

在干磨的试验条件下,橡胶与砂纸之间的摩擦由粘附摩擦和滞后摩擦组成,主要以粘附摩擦为主。而粘附摩擦和滞后摩擦的摩擦系数均与损耗

因子成正比。从动态力学性能试验可以得出,在60℃左右的温度下,射流胶乳混合工艺制备的复合材料损耗因子比传统干法混炼工艺小,因此复合材料与摩擦介质之间的摩擦系数小,复合材料的耐磨性能更好。

在前期研究中发现,橡胶分子结构对其磨耗量也有影响,橡胶磨耗量随着橡胶相对分子质量的减小而增大<sup>[19]</sup>。传统干法混炼工艺经过塑炼、混炼等步骤制备混炼胶,该过程使NR的相对分子质量大大降低,而射流胶乳混合工艺无需塑炼、混炼步骤,因此可以很好地保留NR的分子结构,从而提高复合材料的耐磨性能。

### 3 结论

(1) 采用高压射流技术将炭黑分散到NR中制备NR复合材料,由于射流场的湍流流动作用,炭黑均匀地分散到橡胶基体中,同时还可以保留NR的分子结构。

(2) 采用射流胶乳混合工艺制备的复合材料具有更高的物理性能及耐磨性能。

### 参考文献:

- [1] Wang T, Wang M J. CEC and Its Application in Off-the-road Tires[J]. Rubber World, 2003, 227 (6): 33-38.
- [2] Tsubokawa N, Fujiki K, Sone Y. Graft Polymerization of Vinyl Monomers Initiated by Peroxyester Groups Introduced onto Carbon Black Surface[J]. Polymer Journal, 1988, 20 (3): 213-220.
- [3] 闫卫国, 李森, 张艳丽, 等. CEC在光面抗切割工程机械轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2005, 25 (7): 409-411.
- [4] Li Q Y, Yu N, Qiu Z X, et al. Preparation of Modified Carbon Black with Nano-scale Size and Enhanced Stability in Organic Solvent by Solid State Method[J]. Colloid Surfaces A, 2008, 317 (3): 87-92.
- [5] Han J J, Shi N, Xie L S, et al. Effect of Filler Networking on Viscoelastic Properties and Reinforcement of Natural Rubber Vulcanizates[J]. Journal of Macromolecular Science (Part B), 2010, 49 (3): 429-439.

- [6] Xu H Y, Li B Y, Wu C F. Polymer Grafting onto Carbon Black by Solid State Method[J]. *Polymer Journal*, 2006, 38 ( 8 ) : 807-813.
- [7] Han J J, Zhang X L, Guo W H, et al. Effect of Modified Carbon Black on the Filler-elastomer Interaction and Dynamic Mechanical Properties of SBR Vulcanizates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100 ( 5 ) : 3707-3712.
- [8] He X L, Peng Z, Yu N, et al. Poly(sodium 4-styrenesulfonate) Modified Carbon Nanoparticles by a Thermo-mechanical Technique and Its Reinforcement in Natural Rubber Latex[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68 ( 14 ) : 3027-3032.
- [9] 何雪莲, 韩晶杰, 许海燕, 等. 对苯乙烯磺酸钠改性炭黑对天然橡胶胶乳力学性能的影响[J]. *高分子学报*, 2009 ( 11 ) : 1101-1106.
- [10] Georges A T G, Forney L J, Wang X. Numerical Study of Multi-jet Mixing[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2001, 79 ( 5 ) : 515-522.
- [11] Wegner B, Huai Y, Sadiki A. Comparative Study of Turbulent Mixing in Jet in Cross-flow Configurations Using LES[J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2004, 25 ( 5 ) : 767-775.
- [12] Jahnke S, Kornev N, Leder A, et al. LES Simulation of Jet Mixing Processes with Heat Transfer in Turbulent Pipe Flow[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2004, 27 ( 3 ) : 243-248.
- [13] Jahnke S, Kornev N, Tkatchenko I, et al. Numerical Study of Influence of Different Parameters on Mixing in a Coaxial Jet Mixer Using LES[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2005, 41 ( 5 ) : 471-481.
- [14] Mortensen M, Orsiuch W, Bouaifi M. Mixing of a Jet in a Pipe[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2004, 82 ( 3 ) : 357-363.
- [15] Gordon M, Cater J E, Soria J. Investigation of the Mean Passive Scalar Field in Zero-net-mass-flux Jets in Cross-flow Using Planar-laser-induced Fluorescence[J]. *Physics of Fluids*, 2004, 16 ( 3 ) : 794-808.
- [16] Barrue H, Karoui A, Lesauze N. Comparison of Aerodynamics and Mixing Mechanisms of Three Mixers: Oxynator™ Gas-gas Mixer, KMA and SMI Static Mixers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 84: 343-354.
- [17] Baldyga J, Bourne J R. *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [18] 崔蔚, 曹奇, 贾红兵, 等. 纳米 $Al_2O_3$ /炭黑并用增强天然橡胶[J]. *合成橡胶工业*, 2002, 25 ( 5 ) : 300-303.
- [19] 韩晶杰, 何雪莲, 李秋影, 等. 天然橡胶分子结构对橡胶干磨与湿磨的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25 ( 2 ) : 70-72.

## Preparation and Properties of NR Composites by Latex Jet Mixing

Han Jingjie, Zhang Junli, Ma Yulu, Xie Linsheng

( East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China )

**Abstract:** In this study, NR composites were prepared by latex jet mixing method and the properties of the composites were investigated. In the preparation process, firstly, the carbon black was dispersed in water by ultrasonic, and then in the field of high speed jet, the pre-dispersed carbon black was mixed with NR latex to give the NR composites. Compared with the conventional blending process, carbon black was dispersed in NR matrix much better by using latex jet mixing process, the curing time of the compound was shortened, the degree of cure

increased, the tear strength of the vulcanizate increased by 78%, the resilience was improved by 20%, and DIN abrasion loss decreased by 33%.

**Keywords:** latex jet mixing; NR; NR latex; carbon black; composite material



## 卡博特2014年第2季度销售额增长

卡博特公司公布了其经营业绩报告。2014年第2季度，公司净销售额为9.40亿美元，同比增长4.3%；净利润为5200万美元，同比下降13.5%；由于需求改善、河北邢台新增产能以及墨西哥炭黑公司股份收购项目，橡胶用炭黑销售量同比增长13%，补强材料的季度息税前利润同比增长24%；高性能材料的季度息税前利润同比增长17%；卡博特公司的投资债务标准

普尔评级仍为BBB+。

原材料采购费用下降和尾气利用投资收益带动了收入增长。净利润减少主要是全球活性炭市场不景气所致，活性炭生产装置技术升级和设备运转率持续低迷导致固定成本和操作费用提高；南美炭黑市场尚未复苏，对公司效益也有一定的影响。

郭隽奎

## 赢创将在巴西建设高分散性白炭黑工厂

由于巴西计划推行提高燃油效率的轮胎标签法规，低滚动阻力轮胎以及相应的高分散性白炭黑市场需求快速增长。为满足南美地区客户的需求，赢创工业集团决定投资5000万欧元，在巴西圣保罗建设一家沉淀法高分散性白炭黑工厂，计划于2016年投产。这种高分散性白炭黑主要用于高品质低滚动阻力轮胎。

近年来，赢创集团一直在世界各地扩大白炭黑生产能力，到2014年底，其白炭黑产能与2010年相比将增长约30%。在美国宾夕法尼亚

州西切斯特新建的年产2万t沉淀法白炭黑工厂将于2014年底投产。这是该集团继在欧洲和亚洲完成扩产之后，在北美和南美进行的产能扩张。

赢创集团除了生产沉淀法白炭黑之外，也生产气相法白炭黑和二氧化硅消光剂，该集团这3类无机硅化物的全球总产能约为55万t。同时，该集团也是世界唯一一家既生产高分散性白炭黑，又生产硅烷偶联剂的企业。

鲁迪