文章编号:2095-0411(2018)01-0050-05

胶乳混合法制备炭黑/天然橡胶胶乳纳米复合材料

李 悦[1],刘锦旗[2],刘 明[1]

(1.中国石油抚顺石化公司研究院,辽宁 抚顺 113006; 2.东北炼化吉林设计院,吉林 吉林 132002)

摘要:针对橡胶加工过程中炭黑分散的难题,就乳胶法制备炭黑/天然橡胶复合材料进行研究。在对炭黑进行的表面处理的基础上,采用溶液混合的方法,制备了炭黑/天然橡胶胶乳复合材料,并对其性能进行了表征,对影响其力学性能的主要因素进行了分析。研究结果表明,采用胶乳法制备炭黑/天然橡胶复合材料,可以保证炭黑在橡胶中得到了良好的分散,与干法相比,胶乳法所得到的复合材料的性能有了较大的提高。

关键词:纳米复合材料;天然橡胶胶乳;混合

中图分类号:O 621.3 **文献标志码**:A **doi**:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.01.008

Preparation of Nanocomposite Materials of Carbon Black /Natural Rubber Latex by Latex Mixing Method

LI Yue[1], LIU Jinqi[2], LIU Ming[1]

(1. Fushun Petrochemical Company Research Institute, Fushui 113006, China; 2.Northeast Refining & Chemical Engineering Co. Ltd., Jilin Design Institute, Jilin 132002, China)

Abstract: In order to solve the problem of dispersion of carbon black in rubber processing, the carbon black / natural rubber composites prepared by latex method were studied in this paper. On the basis of the surface treatment of carbon black, the carbon black / natural rubber latex composites were prepared by solution mixing method, and their properties were characterized, and the main factors affecting the mechanical properties were analyzed. The results show that the preparation of carbon black / natural rubber composite material by latex method can ensure that carbon black is well dispersed in composites. Compared with dry method, the performance of composite material obtained by latex method has been greatly improved.

Key words: nanocomposite material; natural rubber; latex mixing

炭黑作为一种高效的填充增强材料,在橡胶加工中得到了广泛的应用[1]。采用老工艺制备炭黑填充橡胶复合材料,存在污染严重、能耗高以及生产过程中会产生粉层危害从业人员的身体健康等问题。应用胶乳混合法[2-11]新工艺,即用搅拌共混装置,将天然橡胶胶乳与亲水性炭黑悬浮液进行分散混合。

收稿日期:2017-03-09。

作者简介:李悦(1983—),男,吉林四平人,工程师。E-mail: liyuexh@petrochina.com.cn

其分散混合好、效率高、过程环保，并且工序不复杂，操作更简便。这一新工艺已经成为相关领域研究的重点和热点[12-13]。开展胶乳混合法制备炭黑/天然橡胶纳米复合材料的研究，对于开发新型高性能橡胶复合材料，具有较为重要的意义。

1　实验部分

1.1　实验原料

天然橡胶(SCR10)，海南橡胶；天然橡胶胶乳(Natural Rubber Latex)：总固含量 61%，pH 约为 10.0，泰国 Tech Bee Hang 公司；工业级硫磺，盐城化工科技有限公司；工业级氧化锌，上海优锦化工有限公司；促进剂 NOBS(N-(氧化二亚乙基)-2-苯并噻唑次磺酰胺)，工业级，江阴海达橡塑制品有限公司。

1.2　实验仪器

高速搅拌分散机 SDF04，江阴精细化工机械有限公司；电热恒温干燥箱 DGG-9000，上海东麓仪器设备有限公司；开炼机 SK-160，东莞市九通机械有限公司；电热平板硫化机，型号 BL-6170-A，东莞市宝轮精密仪器有限公司；橡胶硫化仪，型号 CRS-VTM200，苏州亚诺天下仪器有限公司；材料万能试验机，型号 MX-1T，苏州牧象检测设备有限公司；电子扫描显微镜，型号 JSM 6360，日本 JEOL。

1.3　样品制备

硫化胶的制备配方见表 1。

1.3.1　传统的干法混炼胶制备

在双辊开炼机上将一定量的天然橡胶塑炼包辊后，添加炭黑，同时加入硫和所需助剂，进行均匀混炼，并薄通数次，然后出片。前后辊转速比设定为 1.3∶1，混炼温度设定在 55～75℃。

表 1　硫化胶样品配方

品名	质量分数
NR or NRL	100
CB or MCB	Variable
ZnO	4
NOBS[1)]	1.4
Casein	0.3
S	1.2

1) N-(Oxidiethylene)-2-benzothiazolyl sulfenamide。

1.3.2　胶乳混合湿法生胶制备

1)在烧杯中放入称取好的助剂，放进适量的研磨珠，再加入 50～60mL 水，放入高速搅拌机，以 1 100 r/min左右的速度搅拌 8h。然后用筛网尺寸 0.425mm、孔径 0.48mm 的标准筛过滤，放置待用。

2)取适量的采用过硫酸铵改性的炭黑放入烧杯中，加入 180mL 的水，用高速搅拌机以 800r/min 的速度搅拌 1h，形成改性的炭黑悬浮液。

3)在烧杯中加入天然橡胶胶乳，再放入研磨分散后的助剂，在室温下用高速搅拌机以 500r/min 的速度搅拌，同时逐滴加入已混好的炭黑悬浮液，直至达到所需要的炭黑含量。

4)取平底搪瓷盘，将混合完成的悬浮液体倒入其中，液体的深度应不超过 2mm。将搪瓷盘放入烘箱中，温度设为 85℃以下，烘烤 5h 左右，最终制成含有炭黑和助剂的天然橡胶生胶片。

5)将已制备好的含有炭黑和助剂的天然橡胶生胶片，在双辊开炼机上进行塑炼，并加入 1.5g 硫黄，混炼均匀并薄通数次后，出片。

1.4 测试与表征

1.4.1 硫化胶的力学性能测试

采用橡胶硫化仪对混炼胶的硫化特性进行测定,得到其硫化时间 8min。采用电热平板硫化机在 110℃下硫化压片。制成标准试样。

按 GB/T 528—1998,采用万能材料试验机,对试样的拉伸强度、300%定伸应力、断裂伸长率和撕裂性能进行测试。测试试样厚度为 2mm,拉伸试样宽度为 6mm,拉伸速度定为 600mm/min。

1.4.2 断面形貌扫描测试

将硫化胶样品通过低温介质,进行冷却脆断。脆断后对断面形貌进行观测。观测在电子扫描电镜下进行。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺对复合材料力学性能的比较

3 种不同方法制备的硫化胶样品的力学性能见表 2。样品 1 为干法制得的炭黑补强硫化胶,样品 2 为湿法制备的未改性炭黑填充橡胶胶乳的硫化胶,样品 3 为湿法用硫酸铵改性后的炭黑填充橡胶胶乳的硫化胶。以上所用的炭黑份数均为 10 份。

表 2 不同工艺制备的硫化胶的力学性能(炭黑量 10 份)

特性	样品 1	样品 2	样品 3
抗拉强度/MPa	12.21	13.2	14.5
断裂伸长率/%	851.26	832.55	798.63
300%定伸应力/MPa	0.96	1.25	1.58
500%定伸应力/MPa	2.65	3.43	4.63
撕裂强度/(N·mm^{-1})	10.35	15.39	23.81

比较表 2 中的数据可以看出,与干法工艺制备的样品相比,采用湿法工艺制备的样品的力学性能有明显提升,而采用改性炭黑填充天然橡胶胶乳的硫化胶样品的力学性能提升更明显。与样品 1 相比,其拉伸强度增大了 18.76%,断裂伸长率降到 798.63%,300%定伸应力增大了 64.6%,500%的定伸应力增大了 74.7%,撕裂强度从 10.35N/mm 增加到 23.81N/mm,增大了 130%。

图 1 是炭黑填充硫化橡胶的应力-应变曲线图。曲线 A 和曲线 B 分别代表干法工艺制备的炭黑填充橡胶复合材料样品的应力-应变曲线和湿法工艺制备的亲水性炭黑补强硫化橡胶复合材料样品的应力-应变曲线。炭黑份数均为 20 份。

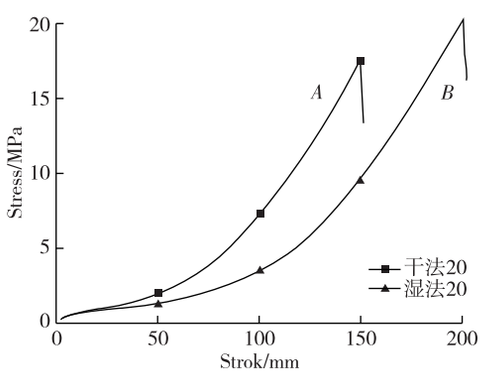


图 1 干法和湿法工艺制备的橡胶复合材料应力-应变曲线(CB20 份)

从图 1 可以看出,炭黑份数均为 20 份时,A 曲线代表的干法工艺制备的炭黑填充硫化天然橡胶样品拉伸强度为 18.1MPa,B 曲线代表的湿法制备的亲水性炭黑补强硫化橡胶样品拉伸强度为 20.3MPa。湿法工艺制备样品的拉伸强度比干法工艺制备样品的拉伸强度要大 12.15%。

以上结果表明,湿法工艺制备的硫化胶比干法工艺制备的硫化胶力学性能更好。采用新工艺制备的硫化胶,较传统工艺而言,样品在力学性能上有较大提升。主要原因在于,其一是湿法新工艺强化了炭黑颗粒与天然橡胶基体之间的物理吸附和化学结合作用。而吸附通常是可逆的过程,如有外力的作用可能被分散,经过处理也会重新吸附。化学结合是

指炭黑粒子与天然橡胶胶乳，通过硫化剂的作用结合成为由化学键构成的稳定的网络结构。这种结构通常不易被破坏。这种物理吸附和化学结合的相互作用，建立了紧密联系，形成了胶乳-炭黑间的连接网络，从而达到了对天然橡胶基体的补强效果。其二湿法新工艺强化了炭黑颗粒在胶体中的均匀分散效果，增加了炭黑对胶体的补强作用。采用湿法新工艺，将制好的炭黑悬浮液放入天然胶乳进行混合，提高了炭黑颗粒对天然橡胶基体的浸润性，有利于炭黑颗粒在胶体中的分散，加上高速搅拌，使得炭黑颗粒在基体中分散更均匀。其三通过过硫酸铵溶液对炭黑的氧化改性，使得炭黑颗粒的粒径变得更小，比表面积变得更大。这样一定程度增加了炭黑颗粒和橡胶基体的有效接触面积，提升了炭黑颗粒和橡胶基体之间的界面结合力，使硫化胶的力学性能得到显著提高，炭黑对基体的补强作用得到体现。另外，由于炭黑颗粒粒径变得足够小，小于橡胶交联点间链段长度，使得硫化胶分子链包裹在炭黑颗粒表面，从而可以充分吸附，相互间紧密结合。参照分子链滑动理论，和炭黑颗粒结合在一起的橡胶分子链具有一定的滑动能力，如有外力作用，炭黑颗粒表面上吸附的分子链可能产生滑移。这样的分子链滑移，必然会带来应力的重新分布，使可能出现的应力集中现象得到充分缓解，从而硫化胶分子链断裂的可能性也就大为降低。这就使得炭黑补强效果得以充分体现，硫化胶的拉伸强度和断裂强度明显提高。

2.2　炭黑含量对天然补强效果的影响

炭黑含量对橡胶拉伸强度的影响如图 2 所示。

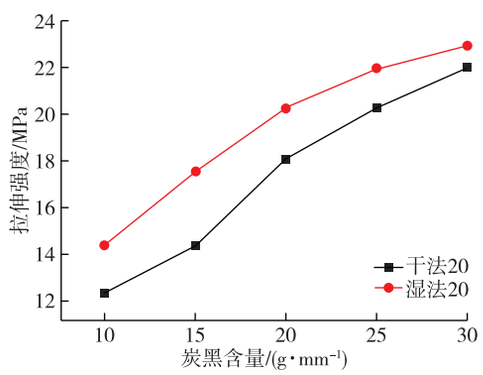


图 2　不同炭黑含量对天然橡胶的拉伸强度

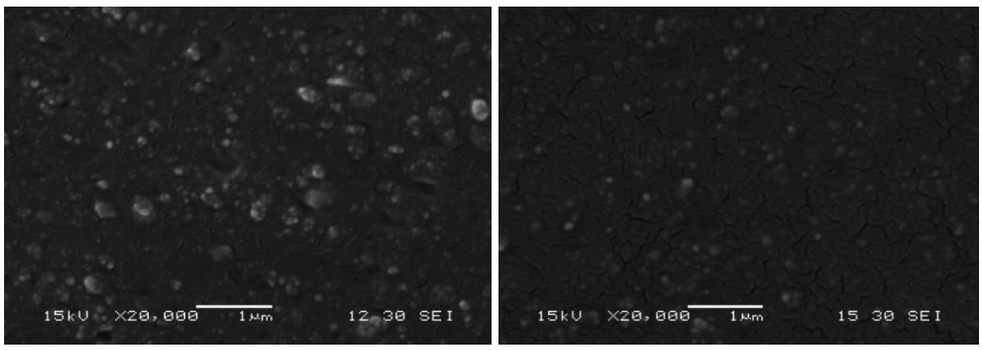
从图 2 可以看出，无论是采用哪种工艺制备的硫化胶，炭黑含量越高，其拉伸强度就越大。这一现象说明，对橡胶胶体的补强效果是跟炭黑的填充量成正比的，填充量越多，补强效果越佳。还可以看出，当炭黑含量增加到 20g 以后，采用湿法工艺的拉伸强度曲线斜率变小，说明采用湿法工艺制备的炭黑补强硫化胶样品，在炭黑含量达到一定值后其拉伸强度的增幅有所减弱。湿法工艺制备样品的拉伸强度由 14.2MPa 提升到了 22.9MPa，提升幅度为 61.27%。而采用干法工艺制备炭黑补强硫化胶样品的拉伸强度由 12.2MPa 提升到了 21.9MPa，提升幅度达 79.51%。主要原因在于，湿法工艺得到的改性炭黑颗粒的粒径更小，比表面积更大，表面能也高。当炭黑含量增加到 20g 以上时，炭黑颗粒与颗粒之间的距离变小，相互接触的几率增加，因此易于产生团聚。炭黑自身的团聚，会明显削弱其与橡胶基体的结合力。因此，在混合分散搅拌速度不变的情况下，随着炭黑填充量的不断增加，炭黑的分散效果必然会变差，使得炭黑粒子在天然胶乳中分散均匀度降低。这些因素都影响了炭黑粒子在橡胶基体中的补强效果。

2.3　天然橡胶胶乳复合材料的微观形貌特征

图 3 为炭黑补强硫化胶样品的扫描电镜图，填充炭黑量为 20 份。图 3(a)为采用干法工艺制备的炭黑补强天然橡胶样品的微观形貌，图 3(b)是湿法工艺亲水性炭黑补强天然胶乳样品的微观形貌。由图中可以看出，常规工艺制备的橡胶复合材料中，炭黑粒径较大，局部有明显团聚的现象，并且分布极不均匀。而采用胶乳法制备的橡胶复合材料中，在炭黑含量不太高时，炭黑颗粒在硫化胶基体中分布比较均匀，炭黑粒子不会有明显团聚，炭黑颗粒粒径很小。这也表明，炭黑颗粒经过硫酸铵氧化改性后，粒径变小，从而可以在硫化胶基体中均匀分布。电镜图片也验证了炭黑颗粒通过改性后，粒径明显减小。

炭黑颗粒粒径越小，对基体的补强效果就越好，是因为和基体交联点链段长度相比，炭黑粒径越小，

越有利于橡胶分子充分吸附在炭黑粒子表面,形成凝胶对基体补强的效果也就越好。同时,较小的粒径将提高炭黑粒子在硫化胶基体中的分散度,使得补强效果增加。



(a) 干法 (b) 湿法

图 3 干法和湿法制备的硫化胶扫描电镜图

3 结 论

1)采用适当的氧化剂对炭黑粒子表面进行氧化改性,将使炭黑粒子表面亲水性含氧官能团增加,有效地抑制亲水性炭黑颗粒间的团聚,减小炭黑粒子粒径,得到能够在水中分散均匀并且具有较好的稳定性的亲水性炭黑。

2)采用湿法工艺制备天然橡胶/炭黑纳米复合材料,可以解决传统干法工艺中能耗高、污染重等问题。

3)应用胶乳混合法,可以制备出力学性能优异的硫化胶样品。

参考文献:

[1]李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 1-5.

[2]PENG Z, FENG C, LUO Y, et al. Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques[J]. Carbon, 2010, 48(15):4497-4503.

[3]WANG Y, ZHANG H, WU Y, et al. Structure and properties of strain-induced crystallization rubber-clay nanocomposites by cocoagulating the rubber latex and clay aqueous suspension[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96:318-323.

[4]TANGBORIBOONRAT P C. Rakdee, preparation of carbon black/natural rubber latex masterbatch in bead form[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(2):489-498.

[5]VARGHESE S, KARGER-KOCSIS J. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates[J]. Polymer, 2003, 44(17):4921-4927.

[6]OBERDISSE J. Structure and rheological properties of latex-silica nanocomposite films: stress-strain isotherms[J]. Macromolecules, 2002, 35:9441-9450.

[7]MARTINEZ C J, LEWIS J A. Shape evolution and stress development during latex-silica film formation[J]. Langmuir, 2002, 18:4689-4698.

[8]ZHAN Y H, LIU G Q, XIA H S, et al. Natural rubber/carbon black/carbon nanotubes composites prepared through ultrasonic assisted latex mixing process[J]. Plastics Rubber and Composites, 2011, 40(1):32-39.

【下转第 69 页】

[4]汪新中. 平面关节型装配机器人拧螺钉手爪的研究[J]. 机电工程，2008，25(6)：18-20.

[5]吴雪晖，袁建军，张伟军. 汽车钣金零部件下料机械手爪设计[J]. 机电一体化，2016(1)：47-50.

[6]CHEN F，CARBONARI L，CANALI C，et al. Design of a novel dexterous robotic gripper for in-hand twisting and positioning within assembly automation[J]. Assembly Automation，2015，35(3)：37-45.

[7]OZAWA R，HASHIRII K，YOSHIMURA Y，et al. Design and control of a three-fingered tendon-driven robotic hand with active and passive tendons[J]. Autonomous Robots，2014，36(1)：67-78.

[8]RAMAIAH P S，RAO M V，SATYANARAYANA G V. A microcontroller based four fingered robotic hand[J]. International Journal of Artificial Intelligence & Applications，2011，2(2)：13-29.

[9]周希章，周全.常用电动机的选择和应用[M].北京：机械工业出版社，2007：105-130.

[10]郑文玮，吴克坚.机械原理[M].北京：高等教育出版社，1996：153-158.

[11]杨义，李志远，马庆丰. 基于动态特性的车架再设计[J]. 机械设计与制造，2010(7)：24-26.

[12]周云郊. 基于刚度与模态分析的客车结构轻量化研究[J]. 机械设计与制造，2010(7)：117-119.

（责任编辑：李艳）

【上接第 54 页】

[9]类延达，邹全亮，郭宝春，等. 胶乳-悬浮液共沉法制备天然橡胶/埃洛石纳米管复合材料的结构与性能[J]. 广东橡胶，2010(1)：1-7.

[10]邱权芳，彭政，罗勇悦，等. “胶乳共混法”制备天然橡胶/二氧化硅纳米复合材料及其性能[J]. 广东化工，2009，36(4)：7-9.

[11]WANG M J，WOLFF S，DONNET J B. Filler-elastomer interactions part i：silica surface energies and interaction with ModelCompounds[J]. Rubber Chem Technology，1991，64 (5)：559-576.

[12]WANG M J，WOLFF S，DONNET J B. Filler-elastomer interactions part III：carbon black surface energies and interaction with elastomer analogs[J]. Rubber Chem Technology，1991，64 (5)：714-736.

[13]许海燕，吴驰飞.天然橡胶原位接枝炭黑的分散性研究[J]. 高分子学报，2009(9)：886-890.

（责任编辑：李艳）