

利用高压水射流技术制备天然橡胶复合材料*

韩晶杰** 张俊丽 吴驰飞 马玉录 谢林生

(华东理工大学承压系统与安全教育部重点实验室 上海 200237)

摘 要 首先利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,炭黑悬浮液被高速射流卷吸到天然胶乳中,在射流边界,由于二者存在极大的速度差,而形成一个湍流混合层,炭黑在湍流拉伸、剪切作用下微观分散到天然胶乳中. 结果表明,与传统干法工艺相比,射流工艺可以使炭黑更均匀的分散到天然橡胶基体中. Payne 效应结果表明射流工艺减弱了炭黑与炭黑之间的相互作用,增强了炭黑与橡胶之间的相互作用. 同时射流工艺制备的复合材料硫化时间变短,硫化程度增加,硫化胶的撕裂强度提高了 78%,回弹性提高了 20%,DIN 磨耗减小了 33%. 动态力学性能结果表明,射流工艺制备的复合材料在 60℃左右具有更低的损耗因子.

关键词 射流技术,天然胶乳,炭黑,复合材料

在橡胶胶乳中直接混合炭黑浆料制备的炭黑母炼胶具有炭黑分散性好的优点,可节省混炼时间和混炼能耗,从而在生产工艺上具有更加明显的优势;并从根本上解决了橡胶混炼过程中的炭黑粉尘和胶料臭味造成的严重环境污染. 研究人员长期从改善炭黑(CB)与胶乳混合凝固^[1,2]或干燥工艺^[3]的角度来研究如何提高母炼胶的性能,但是因为炭黑表面强烈的疏水性使其在橡胶胶乳中的分散稳定性很差,即使在分散剂存在下,在混合及凝固过程中仍极易沉降,极大地影响了炭黑在橡胶基体中的分散从而降低其性能.

在长期对炭黑固相改性研究^[4-7]的基础上,本课题组报道了^[8,9]在热机械力作用下在简便的非溶液体系中,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橡胶胶乳中. 但由于该工艺复杂,仍难以大规模生产.

高压水射流技术是近年来发展十分迅猛的一门新兴技术,它是利用高压水发生设备产生高压水,将水加压至数个 MPa 到上百个 MPa 以上,再通过喷嘴将压力转变为高度聚集的水射流运动^[10-12]. 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^[13].

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流动,其实际结构和运动机理极其复杂,在流体力学理论分析上,其流动的基本图形是边界层流动. 国际上水射流学术界公认的射流结构图如图 1. 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,其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,该力与速度差成正比关系. 在这些力及射流内部湍流波动的作用下,其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.

作为混合装置,其设计思想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(即主流体)中. 在射流边界,由于射流流体和主流体之间的速度差,而形成了一个混合层,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流体中. 射流流体的方向可以与主流体方向一致(中心射流或同轴射流),也可以与主流体成一定的角度(错流射流)^[14,15]. 错流射流在混合过程中具有流体阻力小、传质系数大、混合速率快、设备简单等特点^[16]. 因此本课题组选择错流射流方式进行炭黑悬浮液与天然胶乳的微观混合,制备天然橡胶

* 2012-09-10 收稿,2012-11-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 50903030,51273065)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:hjj@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12281

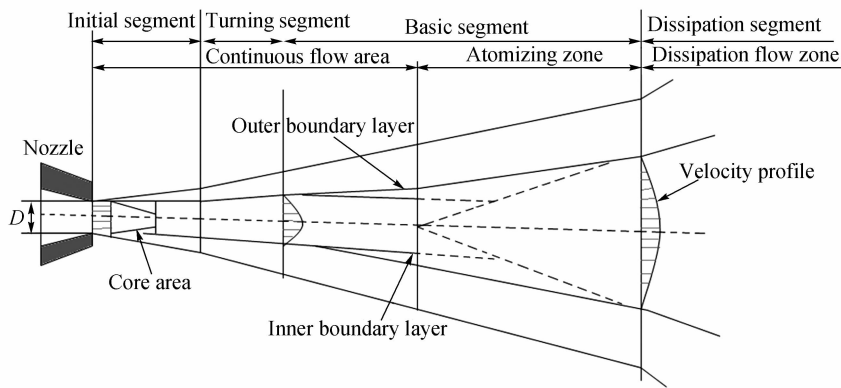


Fig. 1 Structure of jet

复合材料. 首先将炭黑在超声波的作用下分散到水中制得炭黑悬浮液. 超声波具有声空化作用机制. 声空化是指当超声辐照液体介质时, 将在液体中产生一系列的“空化泡”, “空化泡”不断被振荡生成、增大、收缩、崩溃, 当“空化泡”破裂瞬间, 其周围极小空间内将产生 5000 K 以上的高温 and 大约 50 MPa 的高压, 温度变化速率达 109 K/s, 并伴生出强烈冲击波和时速达 400 km 的微射流, 这种极端的高压、高温、高射流使超声具有分散、粉碎、乳化、活化等多重效应. 因此在超声的作用下, 炭黑团聚体被粉碎, 可以增大胶乳粒子与炭黑的接触面积. 然后利用高速射流场中炭黑悬浮液与天然胶乳边界层存在的极大的速度差, 实现炭黑在胶乳中的微观分散. 在高速流场中, 炭黑与胶乳快速混合, 提高了填料粒子在胶乳中的分散性, 得到炭黑分散均匀的母炼胶.

1 实验部分

1.1 原材料

炭黑 (N234) 由上海立事炭黑有限公司提供, 平均原生粒径 30 nm; 天然橡胶胶乳 (NRL, 总固含量 61%, pH 值约为 10.0), 由泰国 Tech Bee Hang 公司提供; 其他助剂均由江西耐普矿机新材料股份有限公司提供.

1.2 复合材料的制备

分别采用两种方法制备混炼胶, 一种是传统干法, 一种是射流胶乳法.

1.2.1 传统干法制备混炼胶

称取 100 g 天然橡胶与炭黑一定量, 在双辊开炼机 (无锡晨光橡塑机械厂, XK-160 型) 上将天然橡胶塑炼包辊后, 加入炭黑、4 g ZnO、2 g 硬脂酸、1.4 g NOBS、2 g 抗氧剂 AO-20 和 1.2 g 硫

磺. 翻炼数次, 混炼均匀, 薄通数次后出片. 前后辊转速比设为 1.2:1, 混炼温度 50 ~ 70 ℃.

1.2.2 射流胶乳混合法制备生胶

(1) 称取助剂 4 g ZnO, 1.4 g NOBS, 0.3 g Casein, 1.2 g 硫磺放进 150 mL 的烧杯中, 加入 50 ~ 60 mL 水, 放入一定量的研磨珠. 在高速搅拌分散机下以 1000 r/min 的速度搅拌 10 h. 将助剂分散液通过标准筛 (孔径 0.48 mm, 网目 40), 过滤掉前面加入的研磨珠, 放置一边以待接下来使用.

(2) 取适量的炭黑放入 600 mL 的烧杯中, 加入 180 mL 的水, 超声分散 1 h, 得到炭黑悬浮液.

(3) 在室温下, 取天然橡胶胶乳 170 g, 与上述悬浮液在射流混合器中进行混合. 采用如图 2 所示的射流混合器制备纳米复合材料. 它由 2 个同心的喷嘴和 1 个吸入室组成. 带压天然胶乳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, 使炭黑很均匀地分散到胶乳中. 然后在 60 ℃ 下的烘箱中烘干 10 h 左右, 最终得到含有助剂的天然橡胶生胶片.

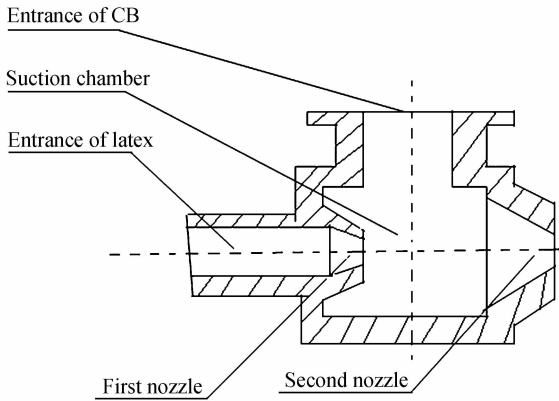


Fig. 2 Structure of jet mixer

(4)在双辊开炼机上将制备的含有助剂的自然橡胶生胶塑炼包辊后,薄通数次后出片。

用 MDR2000 型硫化仪测定两种方法制备的混炼胶的正硫化时间(t_{90}),混炼胶在 50t 电热硫化机上于 140 ℃、压力 100 MPa 下硫化一定时间($t_{90} \times 1.5$),压制成 2 mm 厚的样品。

1.3 测试与表征

1.3.1 复合材料的性能测试

拉伸性能按 GB/T 528-1998 在万能试验机(WSM-20KN 型,长春智能试验机研究所)上进行测试.撕裂性能按 GB/T 529-1999 在万能材料试验机上进行测试.磨耗按照 GB/T 9867-1988 在旋转辊筒式磨耗仪(高铁公司,GT270122D 型)上测定。

动态力学性能用动态力学分析仪(UBM Rheogel E4000, 日本)测定,温度扫描时采用拉伸模式,应变 1%,升温速率 3 K/min. 混炼胶的 Payne 效应在橡胶加工分析仪上(RPA2000, 美国 ALPHA 公司)进行,温度 50 ℃,频率 1.67 Hz。

1.3.2 扫描电镜(SEM)

将硫化胶样品在液氮中脆断后,用扫描电镜(JSM 6360, 日本)对断面进行形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的形态

图 3 是硫化胶的液氮脆断面扫描电镜图. 其中,图 3(a)是由干法工艺炭黑补强天然橡胶的硫化胶,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;图 3(b)是射流湿法工艺炭黑补强天然胶乳的硫化胶,炭黑在橡胶基体中分散均匀,无明显团聚,炭黑粒径小. 可以发现采用高压射流技术制备的炭黑填充天然橡胶,炭黑粒径较小,能够在橡胶基体中均匀分布。

射流工艺在混合的初期,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也较大. 随着混合过程的进行,较大的漩涡在湍流拉伸、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,团聚体进一步变形、分割成更小的微团,直到更小尺度即 Kolmogorov 尺度的微团^[17]. 在此尺度上,微团主要通过漩涡的破碎分割和涡流扩散两种途径变成 Kolmogorov 尺度的微团,如图 4. 通过这两种作用,混合物的不均匀程度降低到漩涡本身的大小. 随着微团尺寸的进一步减小,分散

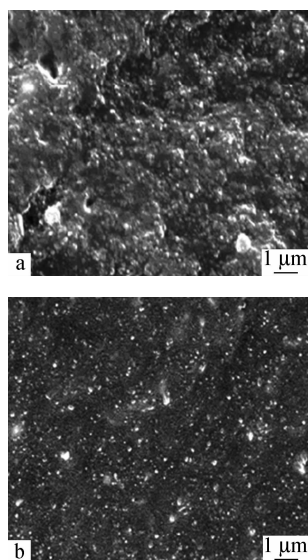


Fig. 3 SEM photos of composites: (a) dry process and (b) jet process

在很短的距离内起作用,结果使混合物达到微观混合。

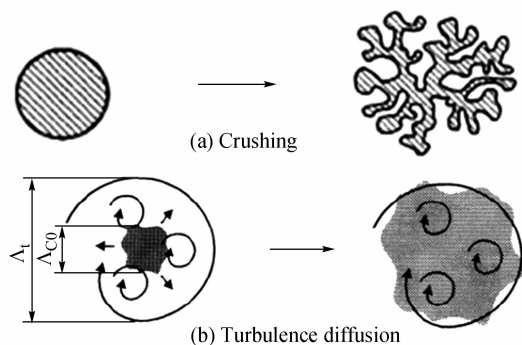


Fig. 4 Schematic diagram of mixing

通过橡胶加工分析仪测试得到硫化胶的弹性模量随形变的变化曲线,其反应了填充胶非线性动态黏弹性的形变依赖性,这就是 Payne 效应. Payne 认为填充橡胶的模量由 4 部分组成:纯橡胶本身的模量,填料流体力学的体积效应,填料和橡胶相互作用产生的影响以及填料粒子间的相互作用. 当胶料承受一定应变时,内在的填料网络结构发生变形,填料网络结构逐渐遭到破坏,导致了模量的下降,最终炭黑网络结构完全被破坏,胶料模量趋于定值,该恒定值用 G_{∞}' 表示,而在极小应变下的模量用 G_0' 表示,二者之差值 $\Delta G'$ ($\Delta G' = G_0' - G_{\infty}'$) 可以用来表示炭黑网络构造的程度,及表示填料-填料相互作用及填料-橡胶基体的相互作用. $\Delta G'$ 越小,表明填料聚集体间的相互作用力越小,网络程度越低,填料在橡胶中的分散越好。

从图 5 中可以看出,射流工艺制备的填充胶的模量之差 $\Delta G'$ 小于干法工艺制备的填充胶,这表明射流工艺可以使炭黑更好的分散到橡胶中,炭黑网络化程度较低.

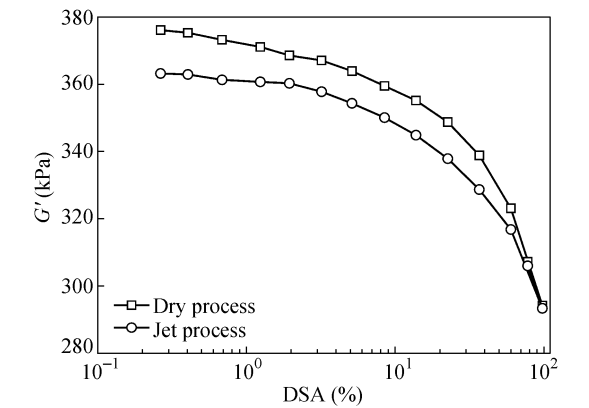


Fig. 5 Dependence of elastic modulus on amplitude in broader amplitude range (from rubber process analyzer, 1.67 Hz, 50 °C, CB 25 phr)

2.2 复合材料的硫化性能和力学性能

表 1 是两种工艺制得的复合材料的硫化性能和机械性能对比. 硫化结果中最小扭矩值 M_L 代表了填料与橡胶之间的相互作用程度,而最大扭矩与最小扭矩之间的差值 $M_H - M_L$ 值的大小与胶料的交联程度有关^[18]. 由表 1 中可以看出,由于射流工艺可以使炭黑在橡胶基体中具有更好的分散,减弱了填料与填料之间的相互作用,而且增强了橡胶-炭黑之间的相互作用. 并且射流工艺中硫磺与促进剂可以更好更均匀地分散在橡胶中,因而使得交联速度和交联程度增加.

Table 1 Mechanical properties of composites			
Properties	Dry process	Jet process	
M_H (N m)	0.793	0.901	
M_L (N m)	0.009	0.019	
ΔM (N m)	0.784	0.882	
t_{10} (min)	5.7	5.9	
t_{90} (min)	16.4	15.7	
Tensile strength (MPa)	28.1	33.4	
Elongation at break (%)	710	877	
Tear strength (kN/m)	54.5	97.1	
Rebound (%)	65	78	

很明显,采用射流工艺制备的复合材料的各项力学性能指标都比干法工艺好,特别是抗撕裂性能及回弹性要高出很多. 一方面是由于射流工艺可以大大改善炭黑在基体中的分散,减少炭黑的团聚,增加炭黑/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. 粒径越小,凝胶生成量越多,补强效果也越大. 另一方面采用射流工艺可以最大程度地保留天然胶乳的分子结构,使分子量的降低减少到最小程度. 由于这两方面的原因,使射流工艺制得的复合材料性能更加突出.

2.3 硫化胶的动态力学性能

图 6 是在 $-80 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,干法和湿法两种工艺制备的硫化胶的损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度的变化曲线. 在低温区,聚合物分子运动能量很低,不足以克服分子链单键内旋转所需克服的位垒. 聚合物体系的自由体积较小,黏度较大,整个分子链和链段运动的松弛时间非常大,在动态实验的频率下,只有小运动单元如键长、键角等产生运动,高分子的链段几乎不运动. 处于低温区的填料对橡胶的能量损耗没有任何影响,所以干法、湿法这两种方法所制备出的硫化胶的损耗因子都较低. 当温度升高到转变区,聚合物的自由体积随着温度的升高而逐渐增加,聚合物体系的黏度逐渐变小,分子运动的能量能够克服单键内旋转所需的位垒,链段运动被解冻,在动态实验过程中,高分子链段开始运动,体系的能量消耗逐渐增大.

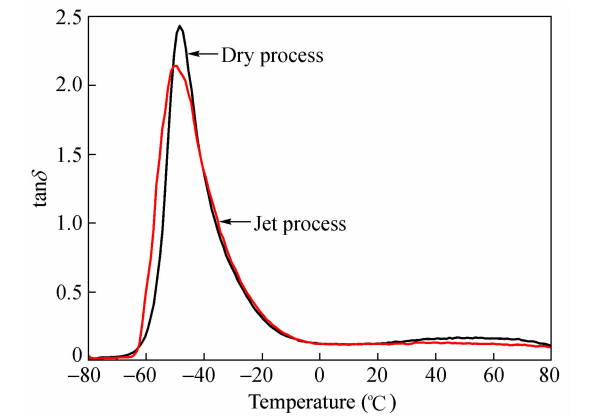


Fig. 6 Temperature dependence of $\tan\delta$ for composites

在 $-35 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,湿法炭黑的损耗因子高于干法炭黑的损耗因子. 这是因为在 $-35 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,随着温度的升高,橡胶自由体积有所增大,在动态过程中聚合物体系的能量损耗主要是高分子链段运动产生的. 由于存在填料-填料之间相互作用,所以在炭黑填充橡胶体系中形成填料网络,在填料网络的形成过程中会吸附包裹一部分橡胶分子,在动态实验过程中,被包裹的橡胶分子会被炭黑填料粒子屏蔽,产生硬粒子填料的作用,同时填料-填料相互间作用越

大,被包裹的橡胶分子就会愈多.干法炭黑的填料网络化程度大于湿法炭黑的,所以干法炭黑填料网络中所包裹的橡胶分子相对较多,也就是说参与链段运动的橡胶分子就会越少,相应的 $\tan\delta$ 就越小.

当温度进入高温区 30 ~ 70 ℃ 时,随着温度的升高,聚合物的自由体积进一步增大,分子运动的热能能克服主链单键内旋转的位垒,体系黏度更加的低,链段运动足以跟的上外力动态应变,所以在动态试验过程中因分子运动而导致的能量损耗很小.在此区域,随着温度的升高,填料网络化在动力学过程中的打破和重建是导致橡胶体系能量消耗的主要原因.

而湿法炭黑填充橡胶体系在高温下具有更低的损耗因子值,主要是由于湿法炭黑具有较低的填料网络化程度即填料-填料之间的相互作用较弱,所以在动态应变下因为网络破坏导致的能量损耗就较小.

所以湿法炭黑补强天然橡胶的制品适合在动态应变过程中使用,湿法炭黑填充胶乳的硫化胶在高温时拥有较低的滚动阻力,可以用于高性能轮胎中.

2.4 耐磨性能

表 2 是填充不同份数炭黑天然橡胶复合材料的磨耗.从表中可以看到,随着炭黑的填充份数的增加,两种工艺制备的复合材料的磨耗都在降低.而在同样的炭黑份数下,射流工艺制备的复合材料的磨耗都低于传统干法工艺.一般认为,填料粒子尺寸是影响磨耗性能的最重要参数之一,填充到橡胶中炭黑的尺寸越小硫化胶通常具有越好的耐磨性能.由于射流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.

Table 2 Abrasion loss of vulcanized NR with different contents of CB

Content of CB (phr)	Abrasion loss (cm ³) (dry process)	Abrasion loss (cm ³) (jet process)
15	3. 438	2. 935
25	2. 481	2. 011
35	1. 872	1. 256
45	1. 421	0. 707

本质上,磨耗是由摩擦引起的一种破坏现象.而橡胶和固体的摩擦由黏附摩擦和滞后摩擦两部分组成.黏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,黏附键被拉伸、破裂、松弛,直到在新的平衡位置重新发生黏附.

按照弹性体摩擦的黏附理论,可以得出黏附摩擦系数为:

$$\mu_a = B\varphi(E/Pr)\tan\delta \tag{1}$$

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.按照有关滞后摩擦的松弛理论,可以得出滞后摩擦系数为:

$$\mu_h = K(P/E)\tan\delta \tag{2}$$

在干磨的实验条件下,橡胶与砂纸之间的摩擦由黏附摩擦和滞后摩擦组成,主要以黏附摩擦为主.而黏附摩擦和滞后摩擦的大小都与损耗因子成正比.从以上的动态力学分析可以看到,在高于室温温度下,射流工艺制备的复合材料的损耗因子比干法工艺低,因此材料与摩擦介质之间的摩擦系数低,从而耐磨性能更好.

在前期研究中发现,橡胶的分子结构对磨耗也有影响,橡胶磨耗随着橡胶分子量的减小而增大^[19].在传统干法工艺中,天然橡胶需经过塑炼、混炼等工艺才能将各种助剂加入,该过程使天然橡胶的分子量大大降低,而射流工艺无需塑炼混炼工艺,因此可以很好地保留天然橡胶的分子结构,从而提高射流工艺复合材料的耐磨性能.

3 结 论

本文采用高压射流技术将炭黑分散到天然胶乳中制备天然橡胶复合材料,由于射流场的湍动作用,炭黑均匀地分散到橡胶基体中,同时还可以保留天然橡胶的分子结构.采用射流工艺制备的复合材料具有更高的力学机械性能及耐磨性能.动态力学分析表明,该工艺制备的天然橡胶复合材料在 60 ℃ 附近具有低的损耗因子.因此用该工艺制备的橡胶复合材料用于轮胎中,可以具有低的滚动阻力.

REFERENCES

1 Wang T, Wang M J. Rubber World, 2003, 3: 33 ~ 38

2 Tsubokawa N, Fujiki K, Sone Y. Polym J, 1998, 20: 213 ~ 216

3 Yan W G, Li S. Tire Industry, 2005, 25 (7) : 409 ~ 411

4 Li Q Y, Yu N, Qiu Z X, Zhou X H, Wu C F. Colloid Surfaces A, 2008, 317: 87 ~ 92

5 Han J J, Shi N, Xie L S, Ma Y L, Wu C F. J J Macromol Sci B, 2010, 49: 429 ~ 439

6 Xu H Y, Li B Y, Wu C F. Polym J, 2006, 38: 807 ~ 813

7 Han J J, Zhang X L, Guo W H, Wu C F. J Appl Polym Sci, 2006, 100: 3707 ~ 3712

8 He XL, Peng Z, Yu N, Han J J, Wu C F. Compos Sci Technol, 2008, 68: 3027 ~ 3032

9 He Xuelian (何雪莲), Han Jingjie (韩晶杰), Xu Haiyan (许海燕), Wu Chifei (吴驰飞). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009 (11) : 1101 ~ 1106

10 Georges A T G, Forney L J, Wang X. Chem Eng Res Des, 2001, 79: 515 ~ 522

11 Wegner B, Huai Y, Sadiki A. Int J Heat Fluid Fl, 2004, 25: 767 ~ 775

12 Jahnke S, Kornev N, Leder A. Chem Eng Technol, 2004, 27: 243 ~ 248

13 Jahnke S, Kornev N, Tkatchenko I. Heat Mass Trans, 2005, 41: 471 ~ 481

14 Mortensen M, Orciuch W, Bouaifi M. Chem Eng Res Des, 2004, 82 (A2) : 357 ~ 363

15 Gordon M, Cater J E, Soria J. Phys Fluids, 2004, 16: 794 ~ 808

16 Barreau H, Karoui A, Lesauze N. Chem Eng J, 2001, 84: 343 ~ 354

17 Baldyga J, Bourne J R. Turbulent Mixing and Chemical Reactions. New York: John Wiley & Sons, 1999. 379 ~ 398

18 Cui Wei (崔巍), Cao Qi (曹齐), Jia Hongbin (贾红兵), Chen Yaohong (陈耀红), Ji Qingmin (吉庆敏), Zhang Shiqi (张士齐). China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业), 2002, 25: 300 ~ 303

19 Han Jingjie (韩晶杰), He Xuelian (何雪莲), Li Qiuying (李秋影), Guo Weihong (郭卫红), Wu Chifei (吴驰飞). Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2009, 25: 70 ~ 72

PREPARATION OF NATURAL RUBBER COMPOSITES BY
HIGH PRESSURE JET TECHNOLOGY

Jing-jie Han, Jun-li Zhang, Chi-fei Wu, Yu-lu Ma, Lin-sheng Xie

(Key Laboratory of Pressure Systems and Safety, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A novel strategy of jet technology is developed to prepare rubber composites filled with carbon black. The carbon black aggregates were first dispersed into water by ultrasonic effect. Then in the high speed jet flow field, the carbon black suspension was dispersed into natural rubber latex. The carbon black particles were dispersed microscopically in the natural rubber latex by the turbulent tensile and shear force. High performance of natural rubber/carbon black composites is gained by latex compounding technique. The results showed that carbon black particles were uniformly dispersed into natural rubber by jet technology. And the interaction between carbon black was weakened, and the carbon-rubber interaction was enhanced. Compared to the properities of composites prepared by dry method, the tear strength and rebound of the composites prepared by jet technology were increased by 78% and 20% , respectively. The DIN abrasion loss of the obtained composites was decreased by 33% . The dynamic mechanical properties showed that the composites prepared by jet technology had lower loss factor at about 60 ℃ .

Keywords Jet technology, Natural rubber latex, Carbon black, Composites