

雾化干燥技术纳米氧化锌/天然橡胶复合材料的制备和性能研究

汪传生¹,朱晓瑶^{1*},张 萌¹,常天浩¹,边慧光¹,苏 鹏²

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 山东枣矿中兴钢构有限公司, 山东 枣庄 277300)

摘要:通过雾化干燥法混炼制备纳米氧化锌(ZnO)/天然橡胶复合材料,并对其性能进行研究,同时与传统湿法混炼和传统干法混炼复合材料进行对比。结果表明:与采用传统湿法混炼和传统干法混炼相比,采用雾化干燥法混炼可使纳米ZnO在橡胶基体中分散较均匀,且无明显团聚,硫化胶的交联网络均匀,交联密度较大,物理性能、耐溶剂性能、耐老化性能和导热性能较好;采用雾化干燥法混炼可以减小胶料的纳米ZnO用量,缩短硫化时间,保证硫化胶的各项性能稳定。

关键词:纳米氧化锌;天然橡胶;雾化干燥法混炼;湿法混炼;干法混炼;分散性

中图分类号:TQ331.2;TQ330.38⁺5

文章编号:1000-890X(2019)07-0512-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0512

氧化锌(ZnO)作为橡胶制品传统的硫化剂、促进剂和活化剂,在橡胶工业中发挥着不可替代的作用^[1]。ZnO能够增大硫黄的结合量并提高硫化效率,ZnO用量和分散程度会影响橡胶制品的物理性能^[2]。尽管ZnO在橡胶硫化体系中发挥着重要作用,但橡胶在使用过程中,锌元素作为一种重金属元素被释放,对环境造成较大破坏。因此,为适应工业环保的大趋势,减少ZnO用量同时保证橡胶制品性能不受影响,出现了纳米ZnO。相比于传统ZnO,纳米ZnO的活性高、比表面积大,能够提高硫化胶的综合性能,但纳米ZnO容易出现团聚现象,通过传统混炼方式无法将其有效地分散于橡胶基体中,导致纳米ZnO与传统ZnO的橡胶制品性能相差不大^[3-4]。纳米ZnO粒子在橡胶基体中的分散性对橡胶制品性能的影响起到至关重要的作用。

本工作通过雾化干燥法混炼制备纳米ZnO/天然橡胶(NR)复合材料,并对其性能进行研究,同时与传统干法混炼和传统湿法混炼复合材料进行对比,探究雾化干燥法混炼的优势,为绿色环保橡胶复合材料的制备提供参考。

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

作者简介:汪传生(1960—),男,安徽安庆人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料加工机械的研究。

*通信联系人(892965988@qq.com)

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,固形物质量分数为0.6,泰国产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石化公司产品;纳米ZnO水分散液,固体质量分数为0.5,阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;乙酸(CH_3COOH),分析纯,山东莱阳双双化工有限公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方:天然胶乳(以干胶计) 50, BR 50, 纳米ZnO水分散液(以固体计) 7, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 微晶蜡 2, 硫黄 2, 促进剂TBBS 1。

2[#]配方:天然胶乳(以干胶计) 100, 纳米ZnO水分散液(以固体计) 7, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 微晶蜡 2, 硫黄 2, 促进剂TBBS 1。

由于NR胶料硫化时间短,因此1[#]配方胶料含50份BR,用来比较胶料的硫化特性;2[#]配方硫化胶用来进行物理性能、溶胀性能、老化性能、导热性能和微观结构的测试分析。

1.3 主要设备和仪器

SK-168型开炼机,上海双翼橡胶机械厂产品;0.3 L密炼机,青岛科技大学产品;QLB-400×400×2型平板硫化机,青岛亚东橡胶机械厂产品;MM4130C型无转子硫化仪,高铁科技股份

有限公司产品;RPA2000橡胶动态加工分析仪,美国阿尔法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;GT-7012-D DIN型磨耗机和GT-7017-M型老化试验箱,高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 母炼胶

(1) 雾化干燥法混炼

将天然胶乳放入烧杯中,加入纳米ZnO水分散液,通过高速搅拌机搅拌2 min,倒入雾化干燥机压力罐中,在一定压力下,通过自制气相雾化喷射装置对天然胶乳/纳米ZnO混合液进行雾化喷射,高温干燥后得到胶膜形式的母炼胶,停放备用。

(2) 传统湿法混炼

将天然胶乳放入烧杯中,加入纳米ZnO水分散液,采用高速搅拌机搅拌2 min,加入少量乙酸,使胶乳混合液部分絮凝,取出絮凝胶块,再次加入乙酸,如此反复直至混合液澄清。将絮凝胶块剪成小块,用去离子水洗涤,除去乙酸。洗涤后的胶块放置托盘并送入烘箱干燥,干燥温度为60℃,干燥时间为8 h。干燥后的胶块经开炼机压成片,停放备用。

(3) 传统干法混炼

将天然胶乳干燥成块,压片后备用。

1.4.2 一段混炼胶

一段混炼在密炼机中进行:(1)雾化干燥法混炼或传统湿法混炼母炼胶和BR(30 s)→小料(2 min)→提压砣、清扫(1 min)→排胶,制得雾化干燥法混炼和传统湿法混炼一段混炼胶;(2)天然胶乳压片胶、纳米ZnO水分散液和BR(30 s)→小料(2 min)→提压砣、清扫(1 min)→排胶,制得传统干法混炼一段混炼胶。

1.4.3 二段混炼胶

在开炼机上加入一段混炼胶、硫黄和促进剂,混炼均匀后薄通、打包、下片,制得二段混炼胶。

1.4.4 硫化胶

将停放6 h后的二段混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/10 MPa×1 h。

1.5 测试分析

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HG/T 3870—2008进行测试;耐磨性能按照GB/T 9867—2008进行测试;老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试;液氮冷却脆断的硫化胶断面经喷金处理后,采用扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同混炼方法胶料的硫化特性如表1所示。

表1 不同混炼方法胶料的硫化特性(140℃)

项 目	雾化干燥法	传统湿法	传统干法
$F_L/(dN \cdot m)$	0.79	0.74	0.70
$F_{max}/(dN \cdot m)$	9.54	8.65	7.34
$F_{max} - F_L/(dN \cdot m)$	8.75	7.91	6.64
t_{10}/min	3.21	6.86	4.40
t_{50}/min	4.74	8.47	5.84
t_{90}/min	7.85	11.95	8.93

从表1可以看出:雾化干燥法混炼胶料的交联密度较大,这是由于雾化干燥法混炼可以有效地使纳米ZnO分散在橡胶基体中,大大减小纳米ZnO粒子之间的团聚效应,同时提高纳米ZnO与橡胶大分子之间的结合,在硫化时起到活化作用;传统湿法混炼胶料的交联密度大于传统干法混炼胶料,这是因为胶乳与纳米ZnO水分散液以液相方式混合,能够提高纳米ZnO在橡胶基体中的分散性;传统湿法混炼在液相混合时不能打破纳米ZnO粒子之间的相互团聚,且在加酸絮凝时,搅拌分散开的ZnO粒子会出现再团聚,絮凝时胶乳会出现不均匀现象,这些原因导致湿法混炼胶料的交联密度小于雾化干燥法胶料;雾化干燥法混炼胶料的焦烧时间和正硫化时间明显缩短,而传统湿法混炼胶料的焦烧时间和正硫化时间较长,这是由于雾化喷射干燥时,纳米ZnO能良好地分散,对橡胶硫化起到较好的促进和活化作用,而在传统湿法混炼过程中需加入乙酸进行絮凝,乙酸会对纳米ZnO产生吸附作用,延缓了胶料的硫化速度。

2.2 物理性能

不同混炼方法硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出:雾化干燥法混炼硫化胶的硬度、100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕

表2 不同混炼方法硫化胶的物理性能

项 目	雾化干燥法	传统湿法	传统干法
邵尔A型硬度/度	57	54	53
100%定伸应力/MPa	1.53	1.42	1.23
300%定伸应力/MPa	9.56	8.36	6.22
300%定伸应力/ 100%定伸应力	6.24	5.88	5.05
拉伸强度/MPa	21.36	19.35	14.67
拉断伸长率/%	496	502	482
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	67	64	60
DIN磨耗量/cm ³	0.17	0.18	0.21
回弹值/%	70.3	71.1	72.5

裂强度较大,拉断伸长率较小。分析认为,在雾化干燥过程中,纳米ZnO在橡胶基体中较好分散,使硫化胶生成更多均匀的交联键,在硫化胶拉伸过程中能够有效地传递与分散应力,使橡胶基体能够承受更多的应力作用;纳米ZnO与胶乳混合液滴在通过喷头喷出时,气相与液相的相互作用使混合液在高温辊筒表面形成冲击爆破,有效打散纳米ZnO的团聚体,且胶乳粒子在爆破过程中,粒子外层的保护层被打破,橡胶大分子与纳米ZnO的接触面积增大,形成有效结合,最终致使硫化胶的交联键紧密且均匀分布在橡胶分子链上^[5-6],从而提高硫化胶的拉伸性能和抗撕裂性能。

传统湿法混炼硫化胶的拉断伸长率大于传统干法混炼硫化胶,这是由于干法混炼时,纳米ZnO分散不均匀,出现大量团聚,导致其在橡胶基体中产生缺陷,在硫化胶拉伸过程中,这些缺陷在应力作用下逐渐发展为裂纹,因此传统干法混炼硫化胶的拉断伸长率较小。相比于传统湿法混炼硫化胶,雾化干燥法混炼硫化胶的拉断伸长率较小,这是因为雾化干燥法混炼硫化胶的交联密度较大,硫化胶中的交联点较多,因此在拉伸过程中可以自由滑移的分子链减少^[7],硫化胶随应力产生形变的能力变弱,胶体依靠形变缓解应力的能力变弱,当拉伸应力超过胶体形变所能承受的范围时,就会发生交联键断裂和分子链断链,在胶体中形成空隙,对胶体产生破坏,从而导致拉断伸长率减小;而交联键增多可以提高胶体承受应力的程度,因此雾化干燥法混炼硫化胶出现拉伸强度大、拉断伸长率小的现象^[8]。

雾化干燥法混炼硫化胶的磨耗量小于传统湿法混炼和传统干法混炼硫化胶,这是因为耐磨性能与胶料的硬度、填料的分散程度、交联密度有

关,其中纳米ZnO在橡胶基体中的分散性具有决定性作用。

2.3 溶胀性能

不同混炼方法硫化胶的溶胀性能如图1所示。

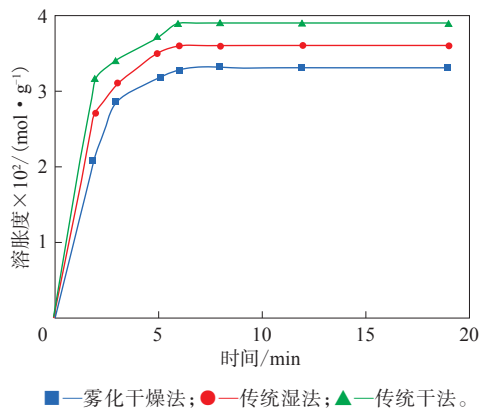


图1 不同混炼方法硫化胶的溶胀性能

从图1可以看出,雾化干燥法混炼硫化胶的溶剂吸收能力较弱,传统干法混炼硫化胶具有较高的溶剂吸收率。分析认为,交联聚合物在溶胀时,存在两种力的竞争:一种是溶剂与分子链之间的作用力,溶剂进入分子链之间,减弱分子间作用力,进而使溶剂不断进入分子链之间,导致聚合物体积增大;另一种是由于交联聚合物膨胀后,溶剂的作用力向三维网络扩展,这时聚合物中的交联键阻碍这种膨胀,使三维网络回缩,膨胀力越大,回缩力越大,当这两种作用力相互平衡、相互抵消后,聚合物达到溶胀平衡,体积不变。纳米ZnO由于表面活性较高,极易发生团聚,因此在采用传统干燥法混炼制备胶料时,由于纳米ZnO大量团聚且分布不均匀,导致硫化胶中产生大量不均匀、不理想的交联网络,在进行溶胀时,大量溶剂进入到分子链中。采用传统湿法混炼制备胶料是NR与纳米ZnO在液相中混合,相比于传统干法,纳米ZnO分散均匀性提高,硫化胶中形成的交联网络相对规整,但由于在絮凝过程中纳米ZnO易产生团聚且絮凝过程不均匀,使纳米ZnO产生部分团聚,在硫化胶交联网络中形成缺陷,导致溶剂化作用较雾化干燥法混炼硫化胶高。由于雾化干燥法混炼在混合液气相化过程中,纳米ZnO能够均匀细致地分散到雾滴中,并且在高温滚筒上迅速干燥,大大减少了纳米ZnO在分散时的团聚与混炼时的再团聚,因此形成的硫化胶交联网络均匀、致密、完整,在进

行溶胀测试时,交联网络对溶剂化作用有较强的阻碍作用。综上所述,雾化干燥法混炼硫化胶的膨胀度最小,耐溶剂性能较好。

2.4 耐老化性能

不同混炼方法硫化胶的耐老化性能如表3所示。

表3 不同混炼方法硫化胶的耐老化性能

项 目	雾化干燥法	传统湿法	传统干法
100%定伸应力变化率/%	+7.8	+6.3	+14.6
拉断伸长率变化率/%	-3.3	-8.2	-17.0
撕裂强度变化率/%	-3.8	-4.0	-10.1

注:老化条件为100℃×48 h。

从表3可以看出,老化后,3种混炼方法硫化胶的100%定伸应力均增大,其中传统干法混炼硫化胶的增幅最大。这是因为在传统干法混炼时纳米ZnO分散不均匀,部分纳米ZnO包覆在胶体之中,未参加硫化反应;老化时,这部分纳米ZnO开始促进老化反应,使胶体中的交联反应迅速发生,大幅增大硫化胶的交联密度,从而导致老化后硫化胶的定伸应力大幅增大。

传统干法混炼硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度在老化后也明显减小,分别减小了17.0%和10.1%,而雾化干燥法混炼和传统湿法混炼硫化胶的拉断伸长率分别减小了3.3%和8.2%,撕裂强度分别减小了3.8%和4.0%。这是因为传统干法混炼时,纳米ZnO不均匀分散,并且由于纳米ZnO有极大的表面积和极高的表面活性,在橡胶基体中产生数量极大的团聚,在老化时继续发生交联,而团聚的纳米ZnO便成为了交联集中点,产生大量不均匀的交联网络,这些交联网络导致橡胶基体中产生大量缺陷,进而导致橡胶基体在应力作用时不能很好地进行应力传递,成为应力集中点,引发裂纹,从而使老化后硫化胶易发生断裂^[9]。相比于雾化干燥法混炼硫化胶,传统湿法混炼硫化胶中存在少量纳米ZnO团聚体,其耐老化性能略差,但优于传统干法硫化胶。雾化干燥法混炼由于其良好地促使纳米ZnO分散,使其发挥较好的促进作用,使得橡胶基体中形成均匀的交联网络,即其硫化胶老化后交联网络的断链重构同样均匀进行,大大减少了老化后橡胶基体中的应力集中点。综上所述,雾化干燥法混炼硫化胶的耐老化性能较好。

2.5 导热性能

不同混炼方法硫化胶的导热性能如表4所示。

表4 不同混炼方法硫化胶的导热率 $W \cdot (m \cdot ^\circ C)^{-1}$

温度/℃	雾化干燥法	传统湿法	传统干法
80	0.313	0.233	0.153
100	0.322	0.237	0.141

从表4可以看出,雾化干燥法混炼硫化胶的导热性能较好,这是因为纳米ZnO作为一种活性填料本身具有提高导热性能的能力,雾化干燥法良好的促分散性使纳米ZnO均匀地分散到橡胶基体中,提高了硫化胶的导热性能。而传统湿法混炼和传统干法混炼的促分散性依次降低,其硫化胶的导热性能也逐渐变差。

2.6 微观结构

传统湿法混炼和雾化干燥法混炼硫化胶的SEM照片如图2所示。

从图2可以看出:传统湿法混炼硫化胶中纳米ZnO分布不均匀,出现部分团聚,且纳米ZnO粒径较大;雾化干燥法混炼硫化胶中纳米ZnO在橡胶基体中分散均匀,未出现明显团聚,且纳米ZnO粒径较小,空白区域明显,说明雾化喷射干燥可以明显提高纳米ZnO在橡胶基体中的分散效果,使其在硫化胶中生成均匀、稳定的交联网络,从而提高硫化胶的综合性能。

3 结论

(1)与采用传统湿法混炼和传统干法混炼相比,采用雾化干燥法混炼的胶料纳米ZnO在橡胶基体中分散较均匀且无明显团聚,硫化胶的交联网络均匀,交联密度较大,物理性能、耐溶剂性能、耐老化性能和导热性能较好。

(2)采用雾化干燥法混炼可以减小胶料的纳米ZnO用量,缩短硫化时间,保证硫化胶的各项性能稳定。

参考文献:

- [1] Sander F W, Ingmar S, Driel F V, et al. Highly Luminescent Water-soluble CdTe Quantum Dots[J]. Nano Letter, 2003, 3 (4): 503.
- [2] 张钊, 戴陈兵, 卢咏来. 植活式纳米氧化锌在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (4): 213-218.
- [3] 范丽, 刘力, 张立群. 纳米氧化锌/SSBR复合材料导热性能的研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56 (4): 204-211.
- [4] Nielsen L E. Thermal Conductivity of Particulate-filled Polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1973, 17 (12): 3819-3820.
- [5] 汪传生, 刘洁, 宋凤鹏, 等. 雾化喷射干燥法制备氧化石墨烯-SiO₂/

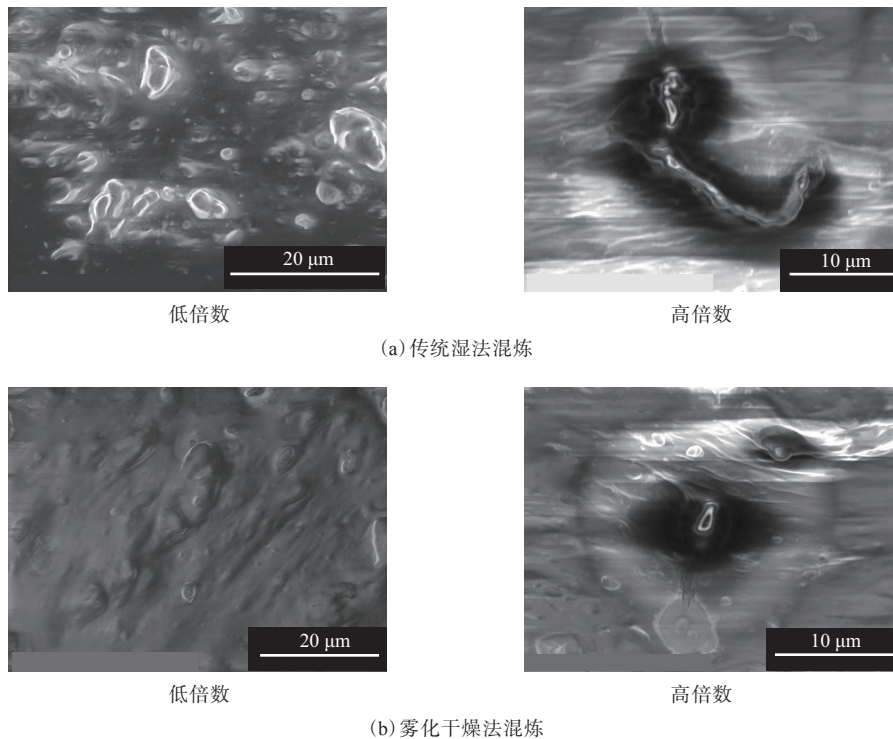


图2 传统湿法混炼和雾化干燥法混炼硫化胶的SEM照片

天然橡胶复合材料[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8): 2116-2123.

- [6] Zhang Y, Mark J E, Zhu Y W, et al. Mechanical Properties of Polybutadiene Reinforced with Octadecyl Lamine Modified Graphene Oxide[J]. Polymer, 2014, 55(21): 5389-5395.

- [7] Dreyer D R, Todd A D, Bielawski C W. Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(15): 5288-

5301.

- [8] 宋新星, 丁兴伟, 孙翀, 等. 白炭黑填充NR拉伸疲劳过程中介观结构及动态粘弹性的演变[J]. 特种橡胶制品, 2016, 37(1): 1-6.

- [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: 2019-03-16

Preparation and Properties of Nano ZnO/NR Composites by Atomization Drying Technology

WANG Chuansheng¹, ZHU Xiaoyao¹, ZHANG Meng¹, CHANG Tianhao¹, BIAN Huiguang¹, SU Peng²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Shandong Zaozhuang Mining Industry Zhongxing Steel Structure Co., Ltd., Zaozhuang 277300, China)

Abstract: The nano zinc oxide (ZnO)/natural rubber (NR) composite was prepared by atomization drying method, and its properties were studied, and compared with the composites prepared by traditional wet mixing method and traditional dry mixing method. The results showed that, compared with the traditional wet method mixing and traditional dry method mixing, the nano ZnO could be dispersed more evenly in the rubber matrix by the atomization drying method mixing, and there was no obvious agglomeration. With atomization drying method, the crosslinking network of the vulcanizate was uniform, the crosslinking density was larger, and the physical properties, solvent resistance, aging resistance and thermal conductivity were better. The atomization drying method mixing could reduce the amount of nano ZnO in the compound, shorten curing time and ensure the performance stability of the vulcanizate.

Key words: nano zinc oxide; NR; atomization drying method mixing; wet method mixing; dry method mixing; dispersion