

类石墨烯对 NR/BR 硫化胶力学性能及动态生热性能影响

黄鑫¹, 谢圣武², 张勇³, 邓涛^{1*}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042 ;

2. 南方石墨研究院(湖南)有限公司, 湖南 长沙 410000 ;

3. 利通液压科技有限公司, 河南 漯河 462000)

摘要: 课题研究了新型类石墨烯材料 SG3-G 在普通输送带覆盖胶中的应用, 通过对 N330 炭黑的替换, 考察胶料的加工性能、物理机械性能、动态生热性能。结果表明: SG3-G 从 0 份替代到 20 份, 混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 延长, 门尼黏度下降明显, 硫化胶硬度、拉伸强度和定伸应力略有下降, 扯断伸长率和扯断永久变形变化不大, 撕裂强度下降明显。同时动态生热有所降低。

关键词: 天然橡胶; 顺丁橡胶; 类石墨烯; 输送带; 动态生热

中图分类号: TQ330.67

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)03-0040-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.03.009

天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR)是橡胶工业应用十分广泛的胶种, 使用量巨大。天然橡胶有着具有弹性大、定伸应力大、电绝缘性优良、耐磨性好、良好的自黏性和互黏性以及优良的综合加工性能等特点^[1-3], 同时作为自补强性橡胶, 受到拉伸时大分子链沿应力方向发生取向, 从而形成结晶, 使其在不填充或低填充量时也有着良好的拉伸强度。顺丁橡胶作为通用橡胶中弹性最好的橡胶, 同时还兼顾着优异的耐寒性能, 生热低, 耐磨、耐老化性能好等特点, 但是加工性能较差。以一种橡胶为主体材料的输送带覆盖胶存在各自不同的问题, 多种橡胶并用不仅能体现各种橡胶的特性^[4], 而且能更好地应对橡胶市场价格波动, 降低生产成本。而两种橡胶的结构较为相似, 天然橡胶的结构单元只比顺丁橡胶结构单元多一个侧甲基, 溶解度参数相近, 使它们在共混加工时极为方便。

补强剂的品种、用量和分散程度对输送带覆盖胶的性能尤其是耐磨性能有很大影响, 覆盖胶常用的补强剂为中超耐磨炭黑(炭黑 N220)、高耐磨炭黑(炭黑 N330)和白炭黑等。这些填料都有着粒径小, 比表面积大, 与橡胶之间有吸附作用、范德华力、氢键、偶合作用等相互作用力, 能与橡胶大分子链形成良好的结合。能够使硫化胶的拉伸强度、模量、耐磨性、

抗撕裂强度、抗溶胀性等性能获得较大提升。但这些炭黑的动态生热大, 使输送带在使用过程中温度高, 老化速度加快, 不利于输送带的使用寿命。

本实验采用的新型类石墨烯材料 SG3-G 是依据化学热力学原理, 在一定温度的水环境下, 利用材料的电效应、缺陷结构、层间范德华力特性解离剥离晶层, 切断材料平面键合力, 并且能够以较低的能耗进行大量制备, 碳排放量仅为炭黑碳排放量的 1/6。现已在实心轮胎、工业输送带、散热膜、吸波屏蔽材料等产业中得到应用。

本文通过试验以不同的比例替代炭黑 N330, 作为填充补强材料应用于 NR/BR 共混胶中, 使其均匀分散同时考察其硫化特性, 力学性能及动态生热性能, 探究 SG3-G 在普通输送带覆盖胶体系中替代 N330 的可行性。

1 实验部分

1.1 原材料

NR 1# 标胶, 海南农垦橡胶公司; BR9000, 齐鲁石油化工公司; SG3-G, 中国建材-南方石墨研究院;

作者简介: 黄鑫(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性及热塑性弹性体的制备与性能研究。

收稿日期: 2023-06-28

N220、N330, 卡博特公司; ZnO; SA 等其他原材料均为市售。

1.2 主要仪器与设备

开放式炼胶机, X(S)K-160, 上海双翼橡塑机械有限公司; 橡塑试验密炼机, XSM-500, 上海科创橡塑机械设备有限公司; 无转子硫化仪, GT-M2000-A, 台湾高铁有限公司; 平板硫化机, HS 1007-RTMO, 深圳佳鑫电子设备科技有限公司; 电子拉力机, I-7000S, 台湾高铁有限公司; 老化试验箱, GT-7017-M, 台湾高铁有限公司。

1.3 实验配方

NR/BR 共混胶中, 并用比例为 50/50, N330 和 SG3-G 为变量, 具体用量如表 1 所示。

表 1 N330 和 SG3-G 用量变化实验配方

试样编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
N330	20	15	10	5	0
SG3-G	0	5	10	15	20

其余配合剂如下(单位:份): N220 30, ZnO 4, SA 2.5, 环保芳烃油 10, 微晶蜡 1, 古马隆 5, 防老剂 RD 2, 促进剂 CZ 1.4, 硫磺 1.8。

1.4 试样制备

在密炼机内按配方比例分别制备含有 N330 和 SG3-G 的母胶, 具体操作如下: 将 NR 和 BR 生胶用密炼机薄通塑炼后剪成小块后加入转子转速为 25 r/min 的密炼机中, 待转矩稳定后加入氧化锌、硬脂酸等小料, 转矩稳定后将油与 2/3 的填料一同加入密炼机, 转矩下降后将剩余的填料加入, 密炼时间达到 10 min 后, 停机, 排胶。再按表 1 中的比例取两种母胶进行共混, 在开炼机上包辊加入硫磺和促进剂, 左右各割三刀, 辊距调至最小薄通 6 次, 最后将辊距调至 2 mm 下片, 制成质量相同的 5 个试样。

胶片停放 16 h 后, 通过无转子硫化仪在 150 °C 测定试样的硫化曲线。

在平板硫化机上 150 °C × T₉₀ 硫化试样。

1.5 性能测试

硫化性能: 按 GB/T 16584—2008 测试。

拉伸性能: 采用电子拉力试验机按照 GB/T 528—2008 进行测试, 拉伸速度为 500 mm/min, 测试温度为室温; 邵尔 A 硬度按照 GB/T 531.1—2008 进行测试。

门尼黏度: 按照 GB/T 1232—2008 进行测试。

动态力学性能: 采用高铁科技公司生产的 RPA 2000 型橡胶加工分析仪, 频率 1.7 Hz, 转动角度 0.5°。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶门尼黏度及硫化特性

图 1 为 SG3-G 与 N330 的并用量对 NR/BR 混炼胶门尼黏度的影响, 可以看出, SG3-G 填充的混炼胶门尼黏度较 N330 填充的混炼胶低, 且 SG3-G 与 N330 并用填充时的门尼黏度低于单独使用时的混炼胶。表 2 为 1[#] 和 5[#] 胶料的硫化特性参数, 可以看出单用 SG3-G 和 N330 时, 胶料的最高转矩和最低转矩有所降低, 最高转矩与最低转矩的差值也相应降低; 同时焦烧时间 T₁₀ 和工艺正硫化时间 T₉₀ 略有延长。

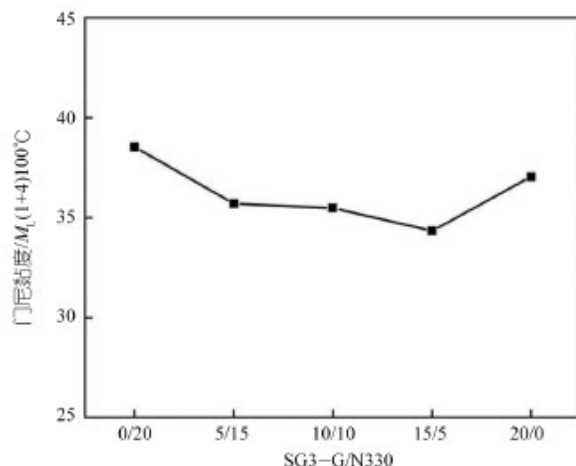


图 1 SG3-G/N330 并用量对混炼胶门尼黏度的影响

表 2 硫化特性参数

试样编号	M _H /(dN·m)	M _L /(dN·m)	M _H -M _L /(dN·m)	T ₁₀ /min	T ₉₀ /min
1 [#]	13.15	1.69	11.46	4.57	9.80
5 [#]	11.33	1.37	9.96	4.95	10.27

2.2 硫化胶力学性能

由表 3 可以看出, 随着 SG3-G 替代量的增加, 硫化胶的硬度逐渐下降, 这主要源自于粒径与比表面积的不同, N330 的粒径在 40 nm 左右, 而 SG3-G 的平均直径为 1.17 μm, 两者之差几乎达到了 30 倍, 较小的比表面积导致结合橡胶数量的减少, 与橡胶大分子的结合能力降低, 小形变下的变形增大, 使得硬度出现下降; 除此以外, 硫化胶的拉断强度和定伸应力也略有下降, 且随着形变量的增加, 定伸应力下降的幅度变大; 而扯断伸长率和扯断永久变形的变化不明显, 可见虽然类石墨烯材料的粒径大, 但表面有一定粗糙度、比表面积, 与橡胶大分子依然能形成良好的结合; 尽管如此, SG3-G 填充硫化胶的撕裂强度还是出现了明显的下降, 下降了 31%, 这就是作为二维结构填料不可避免的问题, SG3-G 的片层结构在混炼胶

加工过程产生取向,使得硫化胶在性能上出现各向异性,导致撕裂强度的下降。

表3 不同SG3-G/N330并用比硫化胶的力学性能

试样编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔 A 硬度 / 度	62	60	59	58	56
拉伸强度 /MPa	19.5	18.7	18.4	18.4	18.3
扯断伸长率 /%	708	720	710	710	710
100% 定伸应力 /MPa	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3
200% 定伸应力 /MPa	2.8	2.7	2.6	2.7	2.5
300% 定伸应力 /MPa	4.9	4.7	4.5	4.5	4.3
扯断永久变形率 /%	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
撕裂强度 /(N·mm ⁻¹)	100.9	91.2	80.5	78.3	69.9

2.3 硫化胶动态生热及导热性能

图2为不同温度下SG3-G并用量对储能模量G'的影响,随SG3-G并用量增加,硫化胶的G'出现下降;相同SG3-G并用量,随着温度的升高,分子间作用力减小,G'均出现下降。图3为不同温度下损耗模量G'',由于SG3-G的补强效果较N330差,故随着SG3-G用量增大,表现出硫化胶G''下降幅度较G'更大的规律。如图4,是5[#]相对于1[#]的动态力学性能的变化,可以看到,在三个温度下,G'的下降程度在15%~20%,而G''的下降程度达到了30%~35%。并且温度越高,填料的变化对硫化胶G'和G''的影响越小。

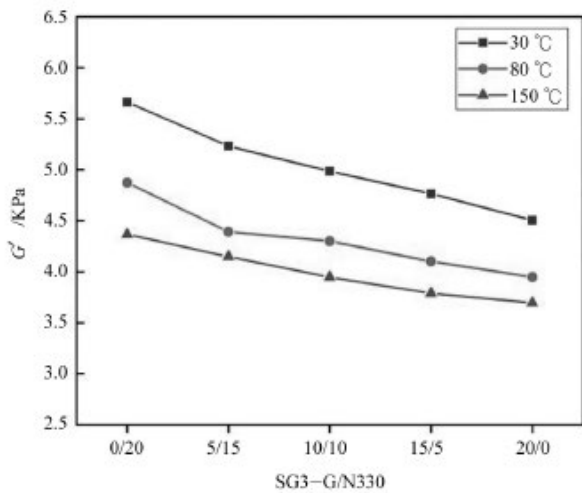


图2 SG3-G/N330并用量对硫化胶G'的影响

损耗因子(tanδ)即黏弹性材料在交变力场作用下应变与应力周期相位差角的正切,也等于该材料的损耗模量与储能模量之比。同时tanδ也是衡量橡胶制品动态生热的重要指标,也是评价动态制品使用效果的重要参数之一^[8]。

因此考察SG3-G并用量对硫化胶tanδ的影响能够有效地反映输送带覆盖胶在输送带使用过程的生热

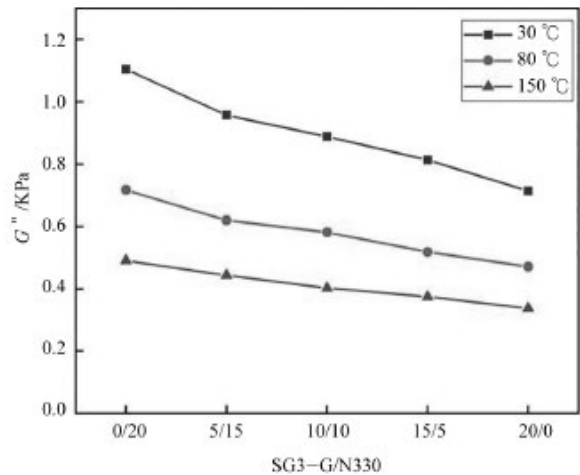


图3 SG3-G/N330并用量对硫化胶G''的影响

情况,进而影响带体的热老化状态。从图4看出,随着SG3-G填充量增大,硫化胶的tanδ下降明显。分析认为,片层微孔结构SG3-G较N330的补强网络结构,与胶料结合效果差,使分子链和交联网络动态剪切时更易滑动位移,损耗模量G''下降较储能模量G'快,故tanδ降低,即tanδ降低,动态生热降低。而该填料对G'和G''的影响程度随温度的变化也基本一致,故tanδ在三个温度下的变化率基本保持不变。

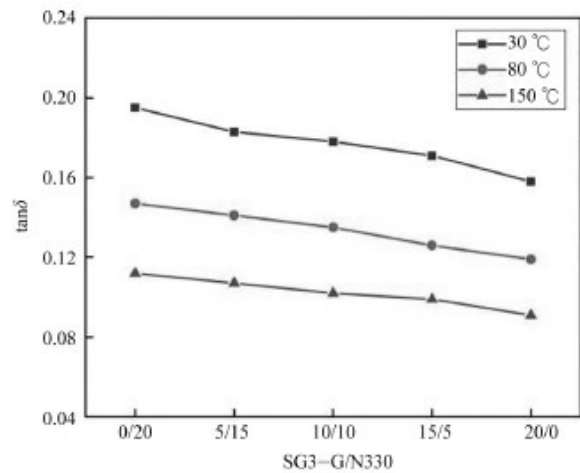


图4 SG3-G/N330并用量对硫化胶tanδ的影响

3 结论

在普通输送带覆盖胶胶料中,随着SG3-G对N330替换量的增大,

(1) 共混胶的硫化时间略有延长,MH降低,门尼黏度降低。

(2) 硫化胶的拉伸强度、定伸应力略有降低,撕裂强度降低明显,扯断伸长率、扯断永久变形变化不大。

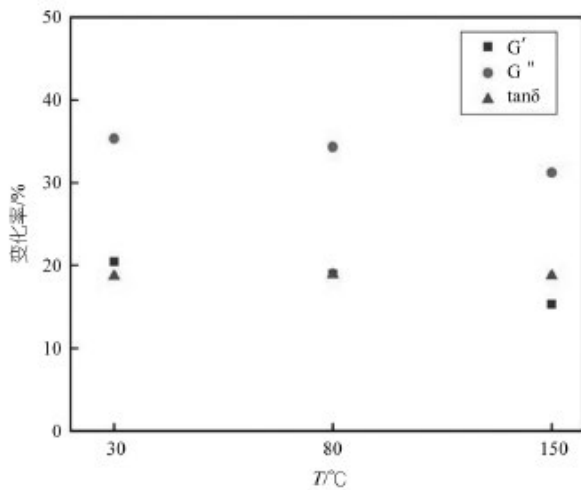


图5 SG3-G/N330 并用量对硫化胶动态性能下降程度随温度的变化

(3) 硫化胶的不同温度下的动态剪切损耗模量 G'' 、储能模量 G' 降低, 并且动态生热降低, 且在高温下, 填料对硫化胶 G' 和 G'' 的影响减小。

参考文献:

- [1] 程帅帅. 高性能石墨烯天然橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 中北大学.
- [2] Noguchi F, Zhou Y, Kosugi K, et al. Effect of strain-induced crystallization on the tear strength of natural rubber/styrene butadiene rubber blend[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(6):1 850–1 858.
- [3] Chen L, Guo X, Luo Y, et al. Effect of novel supported vulcanizing agent on the interfacial interaction and strain-induced crystallization properties of natural rubber nanocomposites[J]. *Polymer*, 2018, 148:390–399
- [4] 赵旭涛, 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 化学工业出版社, 2006.

Influence of graphene like materials on the mechanical properties and dynamic heat generation performance of NR/BR vulcanizates

Huang Xin¹, Xie Shengwu², Zhang Yong³, Deng Tao^{1*}

- (1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China;
2. Southern Graphite Research Institute (Hunan) Co. LTD., Changsha 410000, Hunan, China;
3. Letone Hydraulic Technology Co. LTD., Luohe 462000, Henan, China)

Abstract: The study investigated the application of a novel graphene like material SG3-G in ordinary conveyor belt coverlay. By replacing N330 carbon black, the processing performance, physical and mechanical properties, and dynamic heat generation performance of the adhesive were investigated. The results showed that the substitution of SG3-G from 0 parts to 20 parts prolonged the t_{10} and t_{90} of the mixed rubber; The Mooney viscosity decreased significantly; The hardness, tensile strength, and tensile stress of vulcanized rubber slightly decrease; The change in elongation at break and permanent deformation at break is not significant; The tear strength has significantly decreased, while the dynamic heat generation has also decreased.

Key words: natural rubber; polybutadiene rubber; graphene-like ; conveyor belt; dynamic heat generation

(R-03)

