

工艺·设备

一段混炼时间对石墨烯/天然橡胶/溶聚丁苯橡胶 复合材料性能的影响

林广义^{1,2}, 王宏^{1,2}, 王佳^{1,2}, 王洪浩^{1,2}, 井源^{1,2}, 胡亚菲^{1,2*}

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 山东省高分子材料先进制造重点实验室, 山东 青岛 266061)

摘要: 采用一段密炼和二段开炼的两段混炼工艺制备氧化石墨烯(GO)/天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)和还原氧化石墨烯(rGO)/NR/SSBR复合材料, 研究一段混炼时间对GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料性能的影响。结果表明: 随着一段混炼时间的延长, GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的 $F_{\max}$ 和 F_L 增大, t_{90} 缩短; 邵尔A型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈先增大后减小的趋势, 导电性能和导热性能呈先提高后降低的趋势, 气密性能呈先提高后平稳再降低的趋势。

关键词: 混炼工艺; 混炼时间; 石墨烯; 天然橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 复合材料; 导电性能; 导热性能; 气密性能

中图分类号: TQ330.6⁺3; TQ332.6; TQ333.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)01-0054-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.01.0054



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

混炼是橡胶制品生产的主要工序之一, 不同混炼工艺制备的橡胶制品质量不同^[1-3]。混炼时间、混炼温度以及填料种类等对橡胶复合材料的性能, 如流变性能、力学性能、导电性能、导热性能和气密性能等影响很大^[4-6]。

石墨烯作为新型纳米材料具有多功能性的特点, 当石墨烯在橡胶复合材料中分散良好时, 其与橡胶的界面相互作用较强^[7-8], 能够赋予橡胶复合材料良好的物理性能。但是, 石墨烯在轮胎中的应用面临诸多难点, 主要原因是石墨烯密度小、比表面积大、易团聚, 在橡胶中极难分散, 无法达到理想的补强效果^[9]。

通过将2种或2种以上的橡胶并用可以得到某些特殊功能的复合材料^[10]。天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)并用可取长补短, 制备的复合材料兼具两者的优良性能, 达到理想的并用效果: 复合材料具有单一的玻璃化温度(T_g), SSBR中含

具有特征链化学结构的乙烯基与NR组成相容体系^[11-13]; NR可以改善SSBR的加工性能, 提高混炼效果, 使复合材料具有高耐磨性能、抗氧化性能、抗湿滑性能以及低滚动阻力等特点^[14-17]。

本工作采用两段混炼工艺制备氧化石墨烯(GO)/NR/SSBR和还原氧化石墨烯(rGO)/NR/SSBR复合材料, 研究一段混炼时间对复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

NR, SCR10, 青岛华夏橡胶有限公司产品; SSBR, 牌号T2000, 中国石化上海高桥化工有限公司产品; 炭黑N330, 上海卡博特化工有限公司产品; GO和rGO, 山东欧铂新材料有限公司产品; 氧化锌, 宣城昌瑞新材料有限公司产品; 硬脂酸, 衡水宇祥橡胶化工有限公司产品; 微晶蜡, 深圳市南

基金项目: 青岛市科技发展计划项目(17-6-3-16-gx)

作者简介: 林广义(1975—), 男, 山东青岛人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事高分子材料成型技术研究工作。

***通信联系人** (59401939@qq.com)

引用本文: 林广义, 王宏, 王佳, 等. 一段混炼时间对石墨烯/天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(1): 54-58.

Citation: LIN Guangyi, WANG Hong, WANG Jia, et al. Effect of First-stage Mixing Time on Properties of Graphene/NR/SSBR Composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1): 54-58.

方巴斯夫进出口有限公司提供;防老剂4020,上海森迪化工有限公司产品;橡胶油,苏州禾森特种油有限公司产品;硫黄,鹤壁宝山常青能源有限公司产品;促进剂TBBS,烟台恒鑫化工科技有限公司产品。

1.2 配方

NR 50,SSBR 50,炭黑N330 50,GO或rGO 1.5,氧化锌 4,硬脂酸 2,微晶蜡 1,防老剂4020 2.5,橡胶油 5,硫黄 2,促进剂TBBS 1.3。

1.3 主要设备和仪器

BL-6157型双辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XSM-500型橡塑试验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;QLB-400×400×2平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪和TS 2005b型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;LX-A型邵尔硬度计,上海六菱仪器厂产品;E4991B型阻抗分析仪,德国Novocontrol公司产品;DTC-300型导热仪,美国TA公司产品;VAC-V2型压差法气体渗透仪,济南蓝光机电科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为90℃,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:将NR和SSBR剪成细条状投入密炼机中进行共混,然后加入小料,混炼均匀后加入GO或rGO,混炼均匀后加入炭黑,混炼均匀后加入橡胶油,继续混炼至设定混炼时间时排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:加入一段混炼胶、硫黄和促进剂,薄通8—10次,混炼均匀后下片,冷却待用。

1.4.2 硫化工艺

将混炼胶置于平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/10 MPa×1.3 t_{90} 。硫化胶停放12 h后进行裁样及性能测试。

1.5 性能测试

(1)硫化特性。硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

(2)物理性能。邵尔A型硬度按照GB/T 2411—2008《塑料和硬橡胶 使用硬度计测定压痕硬度(邵氏硬度)》进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试(哑铃形试样),撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试(直角形试样),拉伸速率均为500 mm·min⁻¹。

(3)导电性能。体积电阻率按照GB/T 2439—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 导电性能和耗散性能电阻率的测定》进行测定。

(4)导热性能。根据ASTM E 1530—2006《用保护的热流计技术评定材料耐传热性能的标准试验方法》取1片硫化胶片(112 mm×83 mm×2 mm),在硫化胶片的5个位置分别裁取5个试样,试样表面用酒精擦拭后均匀喷涂1层石墨,洗耳球吹干石墨层,将试样放入导热仪中测试热导率。

(5)气密性能。透气系数按照GB/T 7755.1—2019《硫化橡胶或热塑性橡胶 透气性的测定 第1部分:压差法》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 一段混炼时间对复合材料硫化特性的影响

一段混炼时间对GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料硫化特性的影响见表1。

表1 一段混炼时间对复合材料硫化特性的影响(150℃)

Tab.1 Influence of first stage mixing time on vulcanization characteristics of composites(150℃)

项 目	一段混炼时间/min			
	4.5	5.0	5.5	6.0
F_L /(dN·m)				
GO/NR/SSBR	1.82	2.28	5.52	6.87
rGO/NR/SSBR	1.92	2.42	4.12	5.65
F_{max} /(dN·m)				
GO/NR/SSBR	15.29	18.01	22.04	24.01
rGO/NR/SSBR	14.24	17.39	19.45	20.55
t_{10} /min				
GO/NR/SSBR	4.18	4.60	4.63	4.32
rGO/NR/SSBR	4.58	3.91	3.83	3.70
t_{90} /min				
GO/NR/SSBR	13.16	13.00	12.38	12.15
rGO/NR/SSBR	12.40	11.98	11.00	10.90

由表1可以看出:随着一段混炼时间的延长,GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的 F_L 和 F_{max} 增大,原因是混炼时间越长,橡胶分子被切割的次数越多,GO和rGO越容易分散在橡胶分子间,与橡胶分子形成的结合点越多,形成的网络结构越密; t_{90} 呈缩短趋势,这是由于混炼时间长,使GO和rGO形成了更均匀的导热通路,热传导速度快,从而缩短了硫化时间。总之,混炼时间越长,越有利于GO和rGO在复合材料中分散。

2.2 一段混炼时间对复合材料物理性能的影响

一段混炼时间对GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料物理性能的影响见表2。

表2 一段混炼时间对复合材料物理性能的影响
Tab. 2 Influence of first stage mixing time on physical properties of composites

项 目	一段混炼时间/min			
	4.5	5.0	5.5	6.0
邵尔A型硬度/度				
GO/NR/SSBR	68	69	72	70
rGO/NR/SSBR	72	74	75	73
300%定伸应力/MPa				
GO/NR/SSBR	9.14	9.87	11.57	10.01
rGO/NR/SSBR	9.24	11.04	11.95	10.96
拉伸强度/MPa				
GO/NR/SSBR	23.07	23.11	23.33	21.31
rGO/NR/SSBR	23.12	23.43	23.59	22.58
拉断伸长率/%				
GO/NR/SSBR	505	494	490	501
rGO/NR/SSBR	506	516	518	520
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)				
GO/NR/SSBR	47	49	51	48
rGO/NR/SSBR	48	54	55	51

由表2可以看出,随着一段混炼时间的延长,GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的邵尔A型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均呈现先增大后减小的趋势。分析认为,一段混炼时间延长,GO和rGO在复合材料中分散更均匀,但是一段混炼时间过长,会导致橡胶分子链断裂,即其相对分子质量降低,严重影响复合材料的物理性能^[18-20]。一段混炼时间为5.5 min时,GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的综合物理性能较佳。

图1示出了混炼过程中橡胶分子链断裂模型,过炼会导致橡胶分子链断裂,直接影响复合材料

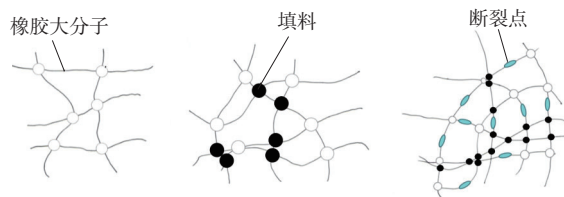


图1 混炼过程中橡胶分子链断裂模型
Fig. 1 Rubber molecular chain fracture model in mixing process

的物理性能。

2.3 一段混炼时间对复合材料导电性能的影响

一段混炼时间对GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料体积电阻率的影响见表3。

表3 一段混炼时间对复合材料体积电阻率的影响
Tab. 3 Influence of first stage mixing time on volume resistivity of composites $\Omega \cdot \text{cm}$

一段混炼时间/min	GO/NR/SSBR	rGO/NR/SSBR
4.5	8.926×10^{11}	4.352×10^8
5.0	5.478×10^9	7.156×10^6
5.5	7.132×10^7	6.537×10^6
6.0	5.521×10^8	4.583×10^7

由表3可以看出,随着一段混炼时间的延长,GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的体积电阻率均呈先减小后增大的趋势。分析认为:一段混炼时间延长,GO和rGO在复合材料中分散更均匀,形成了较为均匀的导电通路,复合材料的导电性能提升;一段混炼时间超过5.5 min时,混炼时间过长,导致橡胶分子链断裂,附着在分子链上的石墨烯结合点移开,导电通路出现滑移,造成复合材料的导电性能降低。

2.4 一段混炼时间对复合材料导热性能的影响

一段混炼时间对GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料热导率的影响见表4。

由表4可以看出,随着一段混炼时间的延长,GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的热导率呈先增大后大幅减小的趋势。分析认为:随着

表4 一段混炼时间对复合材料热导率的影响
Tab. 4 Influence of first stage mixing time on thermal conductivity of composites $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$

一段混炼时间/min	rGO/NR/SSBR	GO/NR/SSBR
4.5	0.186	0.183
5.0	0.197	0.191
5.5	0.198	0.195
6.0	0.165	0.164

一段混炼时间的延长,GO和rGO在橡胶与炭黑之间均匀分散,导热网络更加均匀,复合材料的导热性能提升;但一段混炼时间超过5.5 min,发生过炼现象,橡胶分子链发生断裂,导热网络随之被破坏,复合材料的导热性能急剧降低。

2.5 一段混炼时间对复合材料气密性能的影响

一段混炼时间对GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料透气系数的影响分别见图2和3。

从图2和3可以看出:随着一段混炼时间的延长,GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的透气系数均呈先减小后平稳再增大的趋势,这是由于混炼时间不同导致GO和rGO在橡胶中分散情况不同造成的,GO和rGO在橡胶中分散越均匀,形成的“曲折通路”(如图4所示)越均匀,气密性能越好;当一段混炼时间超过5.5 min,混炼时间过

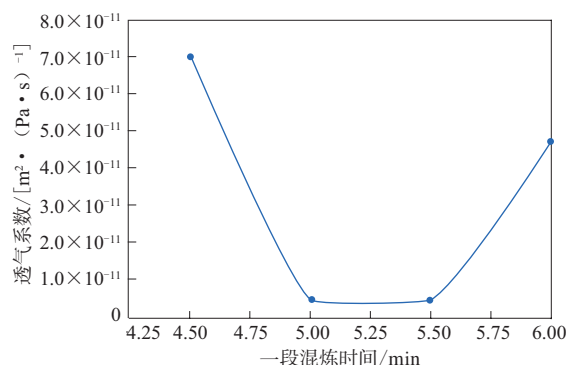


图2 一段混炼时间对GO/NR/SSBR复合材料

气密性能的影响

Fig. 2 Influence of first stage mixing time on air tightness performance of GO/NR/SSBR composites

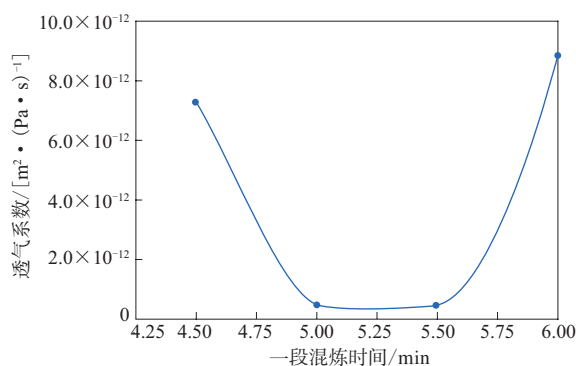


图3 一段混炼时间对rGO/NR/SSBR复合材料

气密性能的影响

Fig. 3 Influence of first stage mixing time on air tightness performance of rGO/NR/SSBR composites

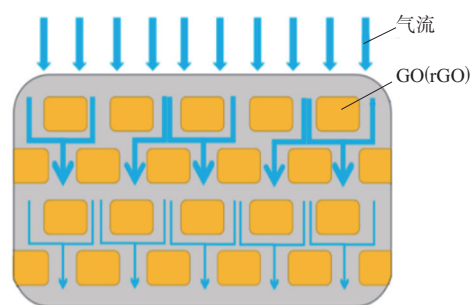


图4 GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料

透气模型示意

Fig. 4 Permeability model of GO/NR/SSBR and rGO/NR/SSBR composites

长,“曲折通路”被破坏,复合材料的透气系数变大,气密性能变差。

3 结论

(1) 一段混炼时间直接影响GO和rGO在复合材料中的分散效果,随着一段混炼时间的延长,GO和rGO在复合材料中分散更加均匀,GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的 F_L 和 F_{max} 增大, t_{90} 缩短。

(2) 随着一段混炼时间的延长,GO/NR/SSBR和rGO/NR/SSBR复合材料的邵尔A型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈现先增大后减小的趋势;导电性能和导热性能呈先提高后降低的趋势;气密性能呈先提高后平稳再降低的趋势。

参考文献:

- [1] 李代强.混炼工艺对含白炭黑胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2020,40(11):684-687.
- [2] 林广义,王佳,吕宁宁,等.混炼外场条件对溶聚丁苯橡胶/天然橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(3):217-220.
- [3] 马建华,张法忠,伍社毛,等.混炼工艺对白炭黑填充橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2013,60(10):598-603.
- [4] Kabir Rishi, Vishak Narayanan, Gregory Beaucage, et al. A Thermal Model to Describe Kinetic Dispersion in Rubber Nanocomposites: The Effect of Mixing Time on Dispersion[J]. Polymer, 2019, 175 (26): 272-282.
- [5] 林广义,井源,李天涯,等.不同牌号炭黑及混炼工艺对氯丁橡胶性能的影响[J]. 弹性体,2018,28(6):48-53.
- [6] 谭宇,王三孟,黄光,等.混炼工艺对混炼胶性能稳定性的影响[J]. 特种橡胶制品,2019,40(2):48-52.
- [7] Zhang L Q, Jia D M. The Nano-reinforcing Technique and Science

- of Rubber[C]. Proceedings of the Symposium of International Rubber Conference. Beijing, China: The Chemical Industry and Engineering Society of China, 2004:46.
- [8] Kishor Kumar Sadasivuni, Deepalekshmi Ponnammam, Sabu Thomas, et al. Evolution from Graphite to Graphene Elastomer Composites[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(4):749-780.
- [9] 杨化喜, 张继阳, 李红霞, 等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料的国内外现状与研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2018, 39(6):54-63.
- [10] 吴其晔, 张萍, 杨文君, 等. 高分子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [11] Huang J C. Analysis of the Thermodynamic Compatibility of Poly (Vinyl Chloride) and Nitrile Rubbers from Inverse Gas Chromatography[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 89(5):1242-1249.
- [12] Michael Tambasco, Lipson J E G, Higgins J S. Blend Miscibility and the Flory-Huggins Interaction Parameter: A Critical Examination[J]. Macromolecules, 2006, 39(14):4860-4868.
- [13] Rocha T, Rosca C, Ziegler J, et al. Influence of Polymer Polarity on Phase Morphology of NR Blends[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2005, 58(1-2):22-29.
- [14] 王丽丽, 卢咏来, 解希铭. 不同结构溶聚丁苯橡胶的加工性能考察[J]. 橡胶工业, 2017, 64(9):550-555.
- [15] 林广义, 王佳, 吕宁宁, 等. 混炼外场条件对溶聚丁苯橡胶/天然橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(3):217-220.
- [16] 徐文总, 郝文涛, 马德柱, 等. 丁苯橡胶/天然橡胶复合体系动态力学性能[J]. 应用化学, 2001(1):44-47.
- [17] 徐文总, 梁俐, 马德柱. NR/SBR并用胶的研究[J]. 轮胎工业, 2001, 21(2):91-94.
- [18] 潘良, 孙晓君, 施云波, 等. 多壁碳纳米管/氧化石墨烯/硅橡胶复合薄膜湿敏性能研究[J]. 功能材料, 2014(19):84-88.
- [19] 汤银银, 王娜, 杨凤, 等. 机械共混法制备改性氧化石墨烯/天然橡胶复合材料及性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(9):167-172.
- [20] 崔隽雷, 刘力, 毛迎燕, 等. 氧化石墨烯/炭黑/乳聚丁苯橡胶纳米复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(8):453-456.

收稿日期: 2020-11-29

Effect of First-stage Mixing Time on Properties of Graphene/NR/SSBR Composites

LIN Guangyi^{1,2}, WANG Hong^{1,2}, WANG Jia^{1,2}, WANG Honghao^{1,2}, JING Yuan^{1,2}, HU Yafei^{1,2}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Shandong Key Laboratory of Advanced Polymer Materials Manufacturing, Qingdao 266061, China)

Abstract: The graphene oxide (GO)/natural rubber (NR)/solution polymerized styrene butadiene (SSBR) and reduced graphene oxide (rGO)/NR/SSBR composites were prepared by two stage mixing process with inner mixing at the first stage and open-mill mixing at the second stage, and the effect of the first stage mixing time on the properties of the composites was studied. The results showed that, with extension of the first stage mixing time, the F_L and F_{max} of GO/NR/SSBR and rGO/NR/SSBR composites increased, t_{90} was shortened, shore A hardness, tensile stress at 300% elongation, tensile strength and tear strength increased first and then decreased, the electrical conductivity and thermal conductivity also increased first and then decreased, and the air tightness was improved first, then stabilized and then reduced.

Key words: mixing process; mixing time; graphene; NR; SSBR; composite; electrical conductivity; thermal conductivity; air tightness

一种耐油耐高温丙烯酸酯橡胶/聚丙烯热塑性硫化胶及其制备方法 由道恩高材(北京)科技有限公司和山东道恩高分子材料股份有限公司申请的专利(公布号 CN 111574797A, 公布日期 2020-08-25)“一种耐油耐高温丙烯酸酯橡胶/聚丙烯热塑性硫化胶及其制备方法”, 涉及的热塑性硫化胶配方为: 丙烯酸酯橡胶 30~100, 聚丙烯 5~40, 相容剂(马来酸酐共聚物)

0~20, 二正丁基二硫代氨基甲酸锌 0~10, 氧化锌 0~10, 硬脂酸 0~10, 增塑剂 0~60, 抗氧剂 0~5, 硫化剂 0~10。通过与聚丙烯共用, 改善了丙烯酸酯橡胶的加工性能和力学性能, 通过添加马来酸酐共聚物, 使丙烯酸酯橡胶与聚丙烯相容性良好。该热塑性硫化胶综合了丙烯酸酯橡胶和聚丙烯的优点。

(本刊编辑部 赵 敏)