

不同矿区天然隐晶质石墨对天然橡胶性能的影响

伍江涛¹, 高佳华¹, 陈惠², 刘玉飞³, 刘洪涛⁴, 童曦¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 湖南大学, 湖南长沙 410082; 3. 南方石墨有限公司, 湖南郴州 423000; 4. 湖南润众新材料科技有限公司, 湖南娄底 417503)

摘要: 研究不同矿区天然隐晶质石墨对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明: 隐晶质石墨对NR胶料的物理性能均有一定程度的改善, 但因矿区、成矿环境、组成等不同, 不同隐晶质石墨对NR胶料物理性能的影响表现出较大的差异; 与未添加隐晶质石墨的NR胶料相比, 添加隐晶质石墨的NR胶料物理性能总体提高; 当粒径大于5 μm时, 隐晶质石墨在NR胶料中的用量存在临界值, 其与NR之间作用较小, 对NR胶料物理性能的改善有限, 且存在析出现象; 隐晶质石墨粒径为2 μm时, 添加较少的隐晶质石墨, 可明显提高NR胶料的物理性能。

关键词: 隐晶质石墨; 天然橡胶; 矿区; 物理性能; 粒径

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)07-0519-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.07.0519



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然隐晶质石墨是我国储量较大的非金属矿物材料, 因提纯加工等成本较高, 在工业领域的广泛高值化应用一直在不断探索中^[1-2]。

湖南省位于东部环太平洋构造带带上, 是隐晶质石墨矿的富集区。湖南鲁塘矿区和湖南天龙山矿区地理位置比较接近, 两个矿区的成因与矿床特点相近, 都属于热接触型煤系变质石墨矿, 但因矿床构造、基岩组成、赋存状态等不同, 两个矿区的隐晶质石墨性能存在一定差异^[3-7]。天龙山矿区的隐晶质石墨组分相对复杂, 而鲁塘矿矿区的隐晶质石墨组分相对简单, 是典型的隐晶质石墨矿。

本工作从交叉学科角度研究两个矿区天然隐晶质石墨对天然橡胶(NR)性能的影响, 为隐晶质石墨在橡胶工业中的广泛高值化应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然隐晶质石墨, 源自湖南鲁塘矿区(1[#]石墨), 南方石墨有限公司试制产品; 源自湖南天龙

山矿区(2[#]石墨), 湖南润众科技有限公司试制产品。NR, SCR WF, 海南天然橡胶产业股份有限公司试制产品。

1.2 配方

NR 100, 隐晶质石墨 变量, 氧化锌 6, 硬脂酸 0.5, 硫黄 3.5, 促进剂M 0.5。

1.3 主要设备与仪器

JM-2L小型立式搅拌磨, 长沙天创粉末技术有限公司产品; 152.4 mm(6英寸)实验型开炼机、RC2000E型无转子硫化仪和实验型平板硫化仪, 青岛北方磐石油压机械有限公司产品; 邵尔A型橡胶硬度计, 上海六菱仪器厂产品; T2000E型拉力机, 北京友深电子仪器有限公司产品; Quanta-600型扫描电子显微镜(SEM), 美国FEI公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 隐晶质石墨超细粉体

用小型粉碎机将隐晶质石墨(块状)初步破碎成粒径为74 μm(200目)左右的细粉, 然后将其配置成一定浓度的矿浆, 再将矿浆在小型立式搅拌磨中研磨。研磨后的矿浆经筛分、烘干、打散, 制得隐晶质石墨超细粉体。

1.4.2 胶料混炼

根据NY/T 1403—2007《天然橡胶评价方法》进行胶料混炼。调整开炼机辊距至0.2 mm, 在不包辊的情况下将NR薄通两次; 调整开炼机辊距

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0310905)

作者简介: 伍江涛(1967—), 女, 湖南新化人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司教授级高级工程师, 学士, 主要从事矿物材料在橡胶中应用及交通用橡胶材料的研究工作。

E-mail: 1435058009@qq.com

至1.4 mm,包辊压炼至表面光滑;调整辊距至1.8 mm,加入氧化锌、硬脂酸、硫黄、促进剂M和隐晶质石墨,混炼均匀,停放。

1.5 性能测试

胶料物理性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 隐晶质石墨的化学组成和矿物组成

两种隐晶质石墨的化学组成见表1。

表1 两种隐晶质石墨化学组分的质量分数

组 分	1 [#] 石墨	2 [#] 石墨
固定碳	0.786 3	0.758 0
二氧化硅	0.107 1	0.128 0
氧化铝	0.049 6	0.051 2
氧化铁	0.017 7	0.008 9
氧化钙	0.008 2	0.002 1
氧化镁	0.002 9	0.001 2
氧化钠	0.001 6	0.001 0
氧化钾	0.008 2	0.006 2
硫黄	0.000 5	0.007 7

从表1可以看出:经过浮选或简单提纯后,1[#]和2[#]石墨固定碳的质量分数接近,均小于0.8;1[#]石墨固定碳的质量分数略高于2[#]石墨,其他大部分组分质量分数基本相当。

化学组分并不足以表征天然矿物材料的性能,还需分析矿物组成。两种隐晶质石墨的矿物组成见表2。

表2 天然隐晶质石墨的矿物组成

矿 物	1 [#] 石墨	2 [#] 石墨
石墨	I	I
石英	II	II
云母	III	III
高岭石	V	IV
方解石	V	V
白云石	V	V
菱铁矿	V	V
赤铁矿	V	V
绿泥石	V	0
石膏	V	0
蒙脱石	IV	0
斜长石	0	V

注:0表示不含;I—V表示含有,且含量从高到低。

从表2可以看出,两种隐晶质石墨的主要矿物组分为石墨,非石墨组分包括石英、云母和高岭石等硅酸盐、方解石和白云石等碳酸盐,以及一定

量的菱铁矿和赤铁矿等。非石墨组分的差异对隐晶质石墨的性能有一定的影响。

2.2 隐晶质石墨种类对NR胶料性能的影响

2.2.1 物理性能

以 D_{97} (累计粒径分布达97%时对应的粒径)为5 μm 的隐晶质石墨粉体,考察两种隐晶质石墨对NR胶料物理性能的影响,结果见表3。

表3 两种隐晶质石墨对NR胶料物理性能的影响

项 目	空白	1 [#] 石墨	2 [#] 石墨
石墨用量/份	0	25	25
硫化胶性能(143 $^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ min}$)			
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.983	1.083	1.370
邵尔A型硬度/度	31	43	79
100%定伸应力/MPa	0.56	1.15	9.39
300%定伸应力/MPa	1.20	4.48	—
拉伸强度/MPa	17.35	27.88	16.20
拉断伸长率/%	792	684	234
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	19	38	35

从表3可以看出:与未添加隐晶质石墨的胶料相比,添加1[#]石墨的胶料硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高;添加2[#]石墨胶料的硬度、100%定伸应力和撕裂强度大幅提高,但拉伸强度略有降低,拉断伸长率明显降低。总的来看,1[#]和2[#]石墨对NR胶料的物理性能均有一定程度的改善,但因矿区、成矿环境、组成等不同,1[#]和2[#]石墨对NR胶料物理性能的影响表现出较大的差异。

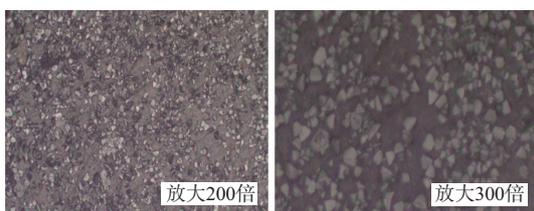
2.2.2 微观形貌

隐晶质石墨在加工过程中表现出良好的加工性能以及与橡胶的相容性。采用高倍显微镜观察 D_{97} 为5 μm 的隐晶质石墨粉体在NR胶料中的分散状态,如图1所示。

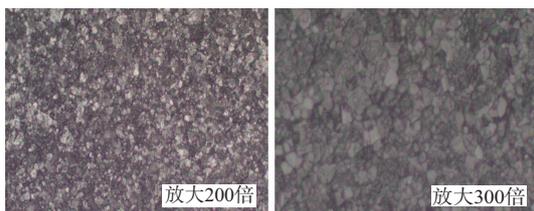
从图1可以看出,1[#]石墨在NR中分散均匀,NR与石墨形成的“海-岛”结构比较明显,石墨粒径基本均匀,接近类球状,在NR中的分散角度随机,没有明显取向性。

2[#]石墨在NR中呈漂浮态和层状分布,没有形成“海-岛”结构。2[#]石墨呈现相对明显的取向,片层排列呈平整面,与模具平面方向一致。因此,推测NR胶料硬度主要受石墨片层结构的影响,NR胶料的硬度测试示意图2。

2[#]石墨对橡胶硬度的提升明显,表现出良好的



(a) 1#石墨



(b) 2#石墨

图1 隐晶质石墨在NR胶料中的分散状态

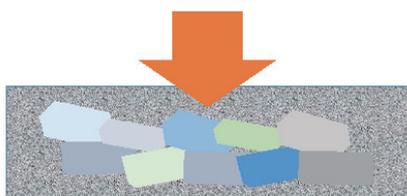


图2 NR胶料的硬度测试示意

刚性,但其片层与橡胶分子之间没有明显的化学作用和物理缠绕,而是自由、均匀地分散在橡胶分子间隙中。因此,橡胶分子自身的伸展性和弹性受2#石墨的干扰,在受力状态下2#石墨的片层结构切割了橡胶分子,使NR胶料的拉伸强度和拉伸率降低。

添加2#石墨(D_{97} 为 $5\ \mu\text{m}$)的NR胶料表面的SEM照片如图3所示。

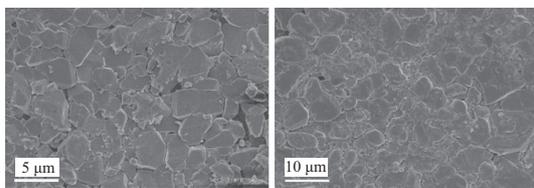


图3 添加2#石墨的NR胶料表面的SEM照片

从图3可以看出:2#石墨在NR中的溶解度较差,呈现析出现象;2#石墨的片状结构十分明显,呈现出细鳞片特征;析出的石墨颗粒排列有序,均匀分布在橡胶表面。这也佐证了2#与1#石墨晶体结构和组成的不同,当粒径在某临界尺寸以上,细鳞片石墨在胶料中的溶解度受到影响,并表现为切割橡胶分子,约束橡胶分子自由伸展,降低了胶料

的弹性,胶料呈现出明显的刚性。推测当粒径大于 $5\ \mu\text{m}$ 时,细鳞片石墨与橡胶的相容性很差,会析出胶料表面,这种隐晶质石墨用作橡胶填料具有一定的局限性。

1#石墨的SEM照片见图4。

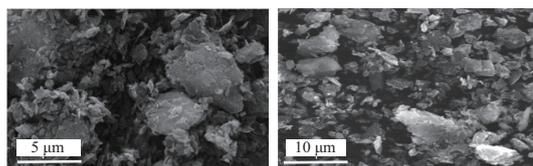


图4 1#石墨的SEM照片

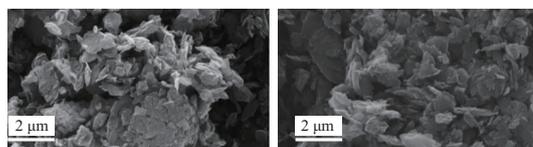
从图4可以明显看出,1#石墨的表面存在大量微粒,其成团的微粒由无数更小的微粒堆砌而成,表现出明显的微晶与隐晶形态,1#石墨与橡胶具有良好的相容性和物理缠绕性,没有析出现象。

综合表明,1#石墨的片层结构不如2#石墨完整和整齐,呈现出典型的细小片状堆砌,每个微粒都附着更小的微粒,1#石墨呈现出粗糙的外表面,比表面积较大。分析认为,1#石墨的微晶和细晶组分更多,呈现隐晶质的典型特征。

微观结构表明,隐晶质石墨对橡胶的性能影响与矿区有关,即与隐晶质石墨的微晶、细晶、隐晶、细鳞片数量有关。当细鳞片较多及粒径大于 $5\ \mu\text{m}$ 时,隐晶质石墨在胶料中的用量会有临界值,且其可能析出胶料表面。

2.3 隐晶质石墨粒径对NR胶料性能的影响

对隐晶质石墨进一步处理以减小粒径。粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 的隐晶质石墨的SEM照片如图5所示。



(a) 1#石墨

(b) 2#石墨

图5 粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 的隐晶质石墨的SEM照片

从图5可以看出,减小粒径后,1#和2#石墨表现状态基本接近,但2#石墨没有1#石墨明显的堆砌现象。粒径是影响隐晶质石墨性能的主要因素,隐晶质石墨粒径对NR胶料性能的影响见表4。

从表4可以看出:与未添加隐晶质石墨的胶料相比,添加隐晶质石墨的胶料硬度、定伸应力、拉

表4 隐晶质石墨粒径对NR胶料性能的影响

项 目	空白	1 [#] 石墨	2 [#] 石墨	1 [#] 石墨	2 [#] 石墨
石墨用量/份	0	20	20	5	5
石墨粒径/ μm		5	5	2	2
硫化胶性能(143℃×15 min)					
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.983	1.083	1.370	1.002	0.956
邵尔A型硬度/度	31	43	79	38	36
100%定伸应力/MPa	0.56	1.15	9.39	0.85	0.71
300%定伸应力/MPa	1.20	4.48	—	2.13	1.68
拉伸强度/MPa	17.35	27.88	16.20	18.20	22.04
拉伸伸长率/%	792	684	234	690	740
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	19	38	36	31	28

伸强度和撕裂强度有不同程度的提高;对于2[#]石墨胶料,与粒径为5 μm 的隐晶质石墨相比,即使粒径为2 μm 的隐晶质石墨用量更小,胶料的拉伸强度也更高。粒径为5 μm 的2[#]石墨主要是细鳞片状,胶料的硬度较大,拉伸强度较低;粒径为2 μm 的2[#]石墨鳞片被磨碎,因此胶料性能变化较大。

3 结论

(1) 隐晶质石墨对NR胶料的物理性能均有一定程度的改善,但因矿区、成矿环境、组成等不同,1[#]和2[#]石墨对NR胶料物理性能的影响表现出较大的差异。

(2) 当细鳞片较多及粒径大于5 μm 时,隐晶质

石墨在NR胶料中的用量会有临界值,且其可能析出胶料表面。

(3) 与未添加隐晶质石墨的NR胶料相比,添加隐晶质石墨的NR胶料硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均有不同程度的提高。

(4) 隐晶质石墨粒径是影响NR胶料物理性能的主要因素。当粒径大于5 μm 时,隐晶质石墨与NR之间作用较小,对NR胶料物理性能改善有限,且存在析出现象;粒径为2 μm 的隐晶质石墨用量较小时就能明显提高NR胶料的物理性能。

参考文献:

- [1] 许红亮,刘钦甫,张锐,等.煤系高岭土表面改性及在橡胶中的应用[J].中国非金属矿工业导刊,2002(5):18-20.
- [2] 陈林东.高岭土在橡胶中的应用性能研究[J].橡胶科技,2019,17(5):287-291.
- [3] 方纪,管俊芳,叶瀚,等.改性高岭土/顺丁橡胶复合材料制备工艺研究[J].橡胶工业,2018,65(6):659-664.
- [4] 杨云翠,兰勇晋,亢小丽,等.煤系高岭土表面改性及在分子材料中的应用[J].山西化工,2012,32(6):29-33.
- [5] 管俊芳,李学伟,胡雪峰,等.高岭土/丁苯橡胶复合材料的界面特征研究[J].非金属矿,2014,37(3):8-11.
- [6] 赵鸣,李书同,何素芹,等.改性煤系高岭土矿粉填充橡胶的结构与性能[J].矿物学报,2006(1):113-117.
- [7] 程宏飞.高岭石插层、剥片及其在橡胶复合材料中应用研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2011.

收稿日期:2020-02-17

Effect of Natural Aphanitic Graphite from Different Mining Areas on Properties of NR

WU Jiangtao¹, GAO Jiahua¹, CHEN Hui², LIU Yufei³, LIU Hongtao⁴, TONG Xi¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Hunan University, Changsha 410082, China; 3. South Graphite Co., Ltd, Chenzhou 423000, China; 4. Hunan Runzhong New Material Technology Co., Ltd, Loudi 417503, China)

Abstract: The effect of natural aphanitic graphite from different mining areas on the properties of natural rubber (NR) was studied. The results showed that the physical properties of NR compound were improved to some extent by addition of aphanitic graphite, but the influence of different aphanitic graphite on the physical properties of NR compound was quite different due to different mining area, ore-forming environment and composition. When the particle size of aphanitic graphite was larger than 5 μm , the amount of aphanitic graphite in NR compound had a critical value, the interaction between aphanitic graphite and NR was weak, the improvement of physical properties of NR compound was limited, and there was precipitation of graphite. When the particle size of aphanitic graphite was 2 μm , the physical properties of NR compound could be improved obviously with only small amount of graphite.

Key words: aphanitic graphite; NR; mining area; physical property; particle size