

应用理论

石墨提纯对隐晶质石墨/炭黑/羧基丁腈橡胶 复合材料性能的影响

童曦¹, 万达淳², 高佳华¹, 伍江涛^{1*}

[1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 中创国宏(北京)设计咨询有限公司, 北京 100143]

摘要:采用酸处理法提纯隐晶质石墨(CG)可将其固定碳质量分数提高到0.94,但仍残留少量难以除去的石英。采用乳液共混法制备CG/炭黑/羧基丁腈橡胶复合材料,研究CG提纯对复合材料性能的影响。结果表明:未提纯CG和提纯CG在橡胶基体中分散都较为均匀,但提纯CG具有更高的补强效率和更为优异的润滑性;添加提纯CG的复合材料摩擦因数和比磨损率均小于添加未提纯CG的复合材料,这可能是由于提纯CG中硬质杂质(如晶质石英)含量降低,在摩擦过程中更容易形成连续润滑膜和转移膜的缘故。

关键词:隐晶质石墨;提纯;羧基丁腈橡胶;炭黑;复合材料;分散性;摩擦磨损性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)09-0650-09

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.09.0650



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

作为多组分和多结构的复合高分子材料,胶料的性能受到多种因素共同影响。其中,填料的组成、形貌、用量都极大程度地影响胶料的结构和性能^[1-7]。隐晶质石墨(CG)是天然石墨中的一种,其原矿的固定碳质量分数可达0.60~0.85,杂质组分主要为硅酸盐和碳酸盐类矿物,如绿泥石、伊利石和方解石,此外还含有质量分数为0.01~0.02的晶质石英(主要成分二氧化硅)^[8-9]。CG在我国资源丰富,分布广泛,但高附加值功能化利用技术落后。研究^[10-14]发现,石墨的应用特性,如一定的补强性、良好的润滑性和化学稳定性,非常适合在橡胶密封制品中应用。

橡胶密封制品的使用工况不同,对性能的要求也不同,应当根据其性能要求选择适宜的材料,以此达到产品性能与价格的最佳匹配。未提纯CG如果可以应用于一些性能要求相对宽松的橡胶密封制品中,则其成本优势凸显,且其经过超细粉碎

后即可应用,低碳环保,节能减排,非常适宜于工业化推广应用;在高性能橡胶密封制品中应用时,则需进一步考虑杂质对胶料性能的影响,以及由此产生的对产品安全性和使用寿命的影响。以添加5份固定碳质量分数为0.82的CG为例,其杂质在胶料中的质量分数仅为0.0005~0.0010,如此少量的杂质会对胶料的摩擦性能产生怎样的影响并且又将如何影响摩擦过程,这是本工作的研究重点。

本工作采用酸处理法提纯CG,探讨CG提纯对CG/炭黑/羧基丁腈橡胶(XNBR)复合材料物理性能和摩擦磨损性能的影响,以期对CG的工程化应用提供帮助和指导。

1 实验

1.1 原材料

羧基丁腈胶乳,牌号6300,丙烯腈质量分数为

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0310905)

作者简介:童曦(1990—),女,浙江杭州人,北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师,博士,主要从事橡胶用功能矿物材料的研究工作。

*通信联系人(1435058009@qq.com)

引用本文:童曦,万达淳,高佳华,等.石墨提纯对隐晶质石墨/炭黑/羧基丁腈橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,2021,68(9):650-658.

Citation: TONG Xi, WAN Dachun, GAO Jiahua, et al. Effect of graphite purification on properties of cryptocrystalline graphite/carbon black/XNBR composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(9): 650-658.

0.282, 固形物质量分数为0.435, 镇江南帝化工有限公司产品; CG, 固定碳质量分数为0.82, 平均粒径为2.9 μm , 南方石墨有限公司产品; 炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品; 过氧化二异丙苯(硫化剂DCP), 法国Arkema公司产品; 盐酸、氢氟酸、十二烷基硫酸钠和氯化钙, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

XNBR 100, 炭黑N550 25, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 硫黄 0.3, 硫化剂DCP 2, 促进剂CBS 0.75, 促进剂MDTS 0.25, CG 变量。

1.3 主要设备和仪器

JM-2型搅拌机, 长沙天创粉末技术有限公司产品; SK-160B型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; XLB-D型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; ICAP RQ型电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-OES)仪, 美国Thermo Fisher Scientific公司产品; D-MAX-2600X型X射线衍射(XRD)仪, 日本Rigaku公司产品; JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM), 日本JEOL公司产品; MRH-1A型环块摩擦磨损试验机, 济南益华摩擦学技术测试有限公司产品; LX-A型邵尔硬度计, 上海六菱仪器厂产品; T2000E型电子拉力机, 北京友深电子仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 提纯CG的制备

采用氢氟酸-盐酸处理法提纯CG。将CG、盐酸、氢氟酸、去离子水按照1 g/1 mL/2 mL/2 mL的比例混合, 混合物用JM-2型搅拌机以200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌, 室温下反应1 h, 反应物用水洗涤、过滤, 直至洗液接近中性, 产物于105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干(24 h), 研磨后待用。

1.4.2 CG/炭黑/XNBR复合材料的制备

未提纯CG或提纯CG分散在蒸馏水中, 将十二烷基硫酸钠、CG、蒸馏水按照0.3/1/100的质量比混合, 混合物用JM-2型搅拌机以800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速搅拌1 h后, 在600 W功率下超声2 h, 在超声空化作用下CG颗粒发生进一步破碎和剥离, 最终制备得到分散均匀的CG悬浮液。

将羧基丁腈胶乳加入CG悬浮液中搅拌15 min, 用质量分数为0.01的氯化钙水溶液絮凝, 将得到的絮凝胶剪成小块, 反复洗涤, 于50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干。

将烘干的絮凝胶在SK-160B型两辊开炼机上塑炼并加入炭黑和其他配合剂, 混炼均匀后打三角包薄通10次, 以2 mm辊距下片。添加未提纯CG的复合材料记为CG-x-u/炭黑/XNBR复合材料, 添加提纯CG的复合材料记为CG-x-p/炭黑/XNBR复合材料, x表示每100份XNBR对应的CG用量, 数值为0, 5, 8, 10。

胶料在XLB-D型平板硫化机上硫化, 硫化条件为160 $^{\circ}\text{C} \times t_{90}$, 硫化胶停放24 h后进行性能测试。

1.5 测试分析

(1) 采用ICAP RQ型ICP-OES仪测定提纯前后CG的化学成分, 采用溶液进样法, 在氩气氛中测试。

(2) 采用D-MAX-2600X型XRD仪测试提纯前后CG的XRD谱。

(3) 利用JSM-6700F型SEM自带的能谱(EDS)功能测试提纯前后CG的EDS图像。

(4) 采用JSM-6700F型SEM观察CG在橡胶基体中的分散情况, 用液氮脆冷法制样, 观察断面喷金处理, 工作电压为10 kV。

(5) 采用MRH-1A型环块摩擦磨损试验机(见图1)测试试样的摩擦磨损性能, 其采用摩擦因数和比磨损率(W_s)进行表征。摩擦因数通过扭矩传感器测量法向载荷和摩擦力分量计算得到; W_s 为材料在单位载荷和单位摩擦距离内的磨损体积, 计算公式见式(1)

$$W_s = (M_1 - M_2) / \rho v t F_N \quad (1)$$

式中: M_1 和 M_2 分别为试样磨损前和磨损后的质量, g; ρ 为试样密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$; v 为滑动速度, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; t 为测试时间, s; F_N 为法向载荷, N。

采用JSM-6700F型SEM观察试样磨损表面(喷金处理)。

(6) 其余性能均按照相应的国家标准进行测试。

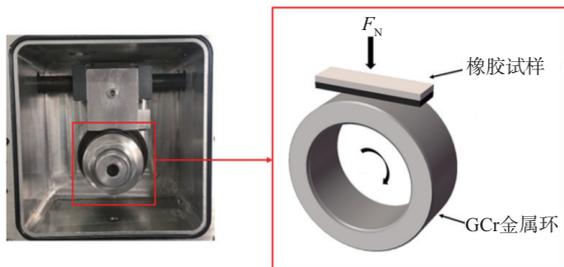


图1 环块摩擦磨损试验机示意
Fig.1 Ring block friction and wear tester

2 结果与讨论

2.1 提纯前后CG的化学成分

CG提纯采用氢氟酸和盐酸溶解硅酸盐和石英,生成可溶于水的化合物和挥发物,再用水洗法洗除可溶于水的化合物。提纯前后CG的化学成分如表1所示。

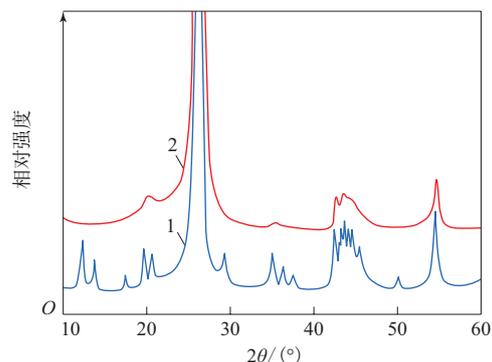
表1 提纯前后CG的化学成分质量分数
Tab.1 Chemical composition mass fractions of CG

项 目	before and after purification	
	未提纯CG	提纯CG
固定碳	82.2	94.26
二氧化硅	6.95	1.37
三氧化二铝	4.36	0.24
氧化钾	0.44	0.07
氧化钙	0.60	0.13
氧化钠	0.24	0.05
氧化镁	0.20	0.02
三氧化二铁	1.71	0.27
氧化铜	0.004	—
氧化锰	0.02	—
合计	96.72	96.41

从表1可以看到,提纯CG的二氧化硅和三氧化二铝总质量分数从未提纯CG的0.113 1降至0.016 1。其他杂质包括氧化钾、氧化钙、氧化钠、氧化镁和三氧化二铁质量分数均显著下降,氧化铜和氧化锰含量低于检测下限。化学成分分析表明,提纯明显降低了CG的硅酸盐类粘土矿物和含硅氧化物等含量。

提纯前后CG的XRD谱如图2所示。

从图2可以看出,未提纯CG和提纯CG均在 26° 附近显示出一强(002)衍射峰,但未提纯CG杂质峰较多,提纯CG杂质峰基本消失,表明杂质中的绿泥石、伊利石、方解石等基本除尽,但仍残留少量晶质石英,这是由于晶质石英硬度较大,残留在石



1—未提纯CG;2—提纯CG。

图2 提纯前后CG的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of CG before and after purification

墨微晶片层间难以去除。结果表明,提纯有效提高了CG的纯度,该结果与化学成分分析结果相符。

提纯前后CG的EDS图像如图3所示。

从图3可以看出,在未提纯CG中,铝和硅含量较高,表明硅酸盐杂质较多,与化学成分分析结果一致,而提纯CG中铝和硅含量明显减小且分布均匀,表明提纯有效去除了大部分硅酸盐类粘土矿物和含硅氧化物。在CG提纯过程中也可以观察到,粘土矿物(如绿泥石、伊利石等)易发生泥化而被去除,但仍有少量残留,这是由于部分细小的粘土矿物颗粒在成矿过程中易以夹杂在CG颗粒内部的形态赋存。CG原矿中石英常以脉状、团块状或透镜状赋存,经超细加工粉碎后CG的粒径显著减小,通过提纯CG的二氧化硅含量降低,但提纯CG仍残留少量难以去除的石英。

2.2 CG在橡胶基体中的分散性

采用SEM观察提纯前后CG在橡胶基体中的分散情况。CG/炭黑/XNBR复合材料的脆冷断面SEM照片如图4所示。

观察CG/炭黑/XNBR复合材料的断面[图4(b)一(e)]可以发现,未提纯CG和提纯CG在橡胶基体中均呈薄片状分散,片径为 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$,厚度在100 nm以下。从整体来看,未提纯CG和提纯CG在橡胶基体中均具有较好的分散性,无明显团聚现象。

2.3 CG/炭黑/XNBR复合材料的力学性能

CG/炭黑/XNBR复合材料的应力-应变曲线如图5所示,物理性能如表2所示。

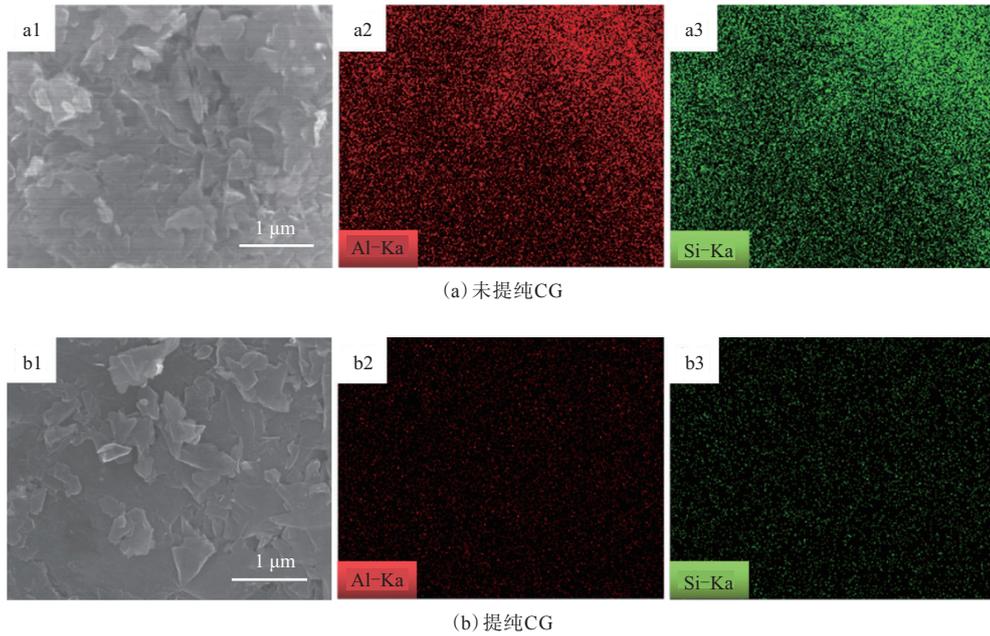


图3 提纯前后CG的EDS图像
Fig. 3 EDS images of CG before and after purification

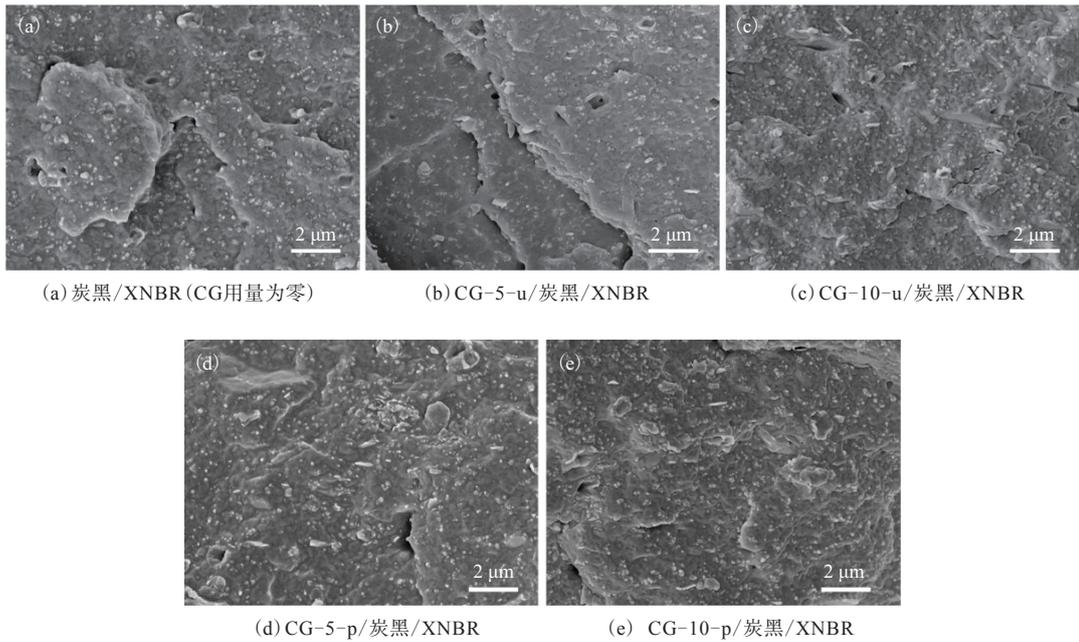
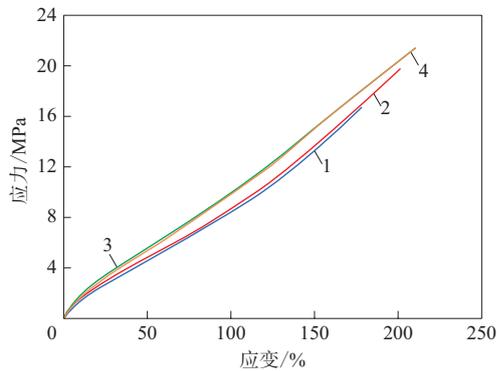


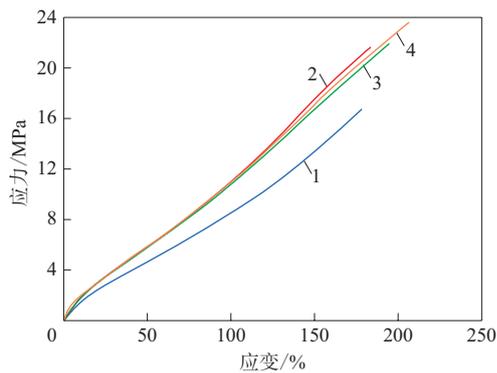
图4 CG/炭黑/XNBR复合材料断面的SEM照片
Fig. 4 SEM photos of fracture surfaces of CG/carbon black/XNBR composites

从图5和表2可以看出,未提纯CG和提纯CG的加入均提高了复合材料的力学性能。在相同CG用量下,添加提纯CG的CG-p/炭黑/XNBR复合材料比添加未提纯CG的CG-u/炭黑/XNBR复合材料展现出更优异的力学性能。以添加5份CG为例,CG-5-p/炭黑/XNBR复合材料的拉伸强度和撕裂

强度比CG-5-u/炭黑/XNBR复合材料分别提高了9.1%和11.4%。无论是提纯CG还是未提纯CG均具有一定的补强性能,主要是由于CG/炭黑杂化填料可以改善填料分散程度。添加提纯CG后复合材料的力学性能进一步提高可能是由于酸处理法提纯去除了大部分硅酸盐等矿物杂质,进而提高



(a) CG-u/炭黑/XNBR复合材料



(b) CG-p/炭黑/XNBR复合材料

CG用量/份:1—0;2—5;3—8;4—10。

图5 CG/炭黑/XNBR复合材料的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of CG/carbon black/XNBR composites

表2 CG/炭黑/XNBR复合材料的物理性能

Tab. 2 Physical properties of CG/carbon black/XNBR composites

项 目	炭黑/XNBR	CG-5-u/炭黑/XNBR	CG-5-p/炭黑/XNBR	CG-8-u/炭黑/XNBR	CG-8-p/炭黑/XNBR	CG-10-u/炭黑/XNBR	CG-10-p/炭黑/XNBR
邵尔A型硬度/度	78	78	80	79	80	80	80
拉伸强度/MPa	16.7	19.8	21.6	21.4	22.0	21.4	23.7
拉断伸长率/%	178	202	184	211	195	211	207
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	35	39	38	40	38	40

CG/炭黑/XNBR复合材料的稳态摩擦因数如图7所示。

从图7可以看出,对比添加未提纯CG的CG-u/炭黑/XNBR复合材料与添加提纯CG的CG-p/炭黑/XNBR复合材料,发现两者呈现出不同的变化趋势。随着未提纯CG用量的增大,复合材料的稳态摩擦因数逐渐增大;而随着提纯CG用量的增大,复合材料的稳态摩擦因数逐渐减小,展现出良好的减摩效果,并且摩擦因数波动幅度减小,表明稳定性提高。以添加10份CG为例,CG-10/炭黑/

了CG粉体表面活性导致的。未提纯CG的这些矿物杂质通常以团块或嵌布等方式赋存,由于缺乏活性起到屏蔽作用。提纯CG暴露出更多的活性点位,这些活性点位可能是石墨微晶边缘结构缺陷引发的,这些缺陷态结构的产生影响了大 π 键的完整性,并且对缺陷周围局域态造成一定影响,最终提高了反应活性。例如空位缺陷会导致悬挂键产生,继而出现的孤对电子会改变缺陷附近的局部电荷状态^[15]。

2.4 CG/炭黑/XNBR复合材料的摩擦磨损性能

2.4.1 摩擦因数时变性分析

CG/炭黑/XNBR复合材料在法向载荷为10 N、转速为160 r·min⁻¹的干摩擦条件下典型摩擦因数时变曲线如图6所示。

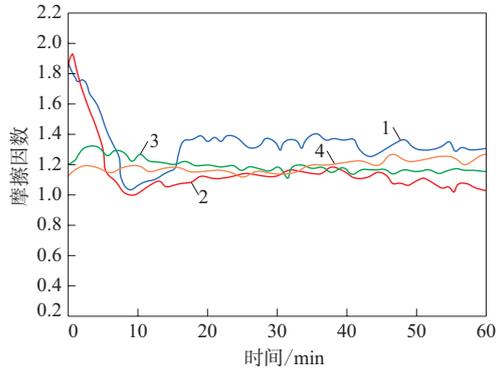
从图6可以看出,添加未提纯CG和提纯CG都可以降低CG/炭黑/XNBR复合材料的摩擦因数,并且摩擦因数更迅速地进入稳定阶段。炭黑/XNBR复合材料的摩擦因数时变曲线显示摩擦因数先急剧减小,后逐渐增大直至稳定,而添加CG后,CG/炭黑/XNBR复合材料的摩擦因数变化幅度减小,可以更迅速稳定,表明CG/炭黑/XNBR复合材料的摩擦界面状态更稳定。

XNBR复合材料的稳态摩擦因数从添加未提纯CG的1.23降至添加提纯CG的0.86,提纯CG的减摩效果显著。

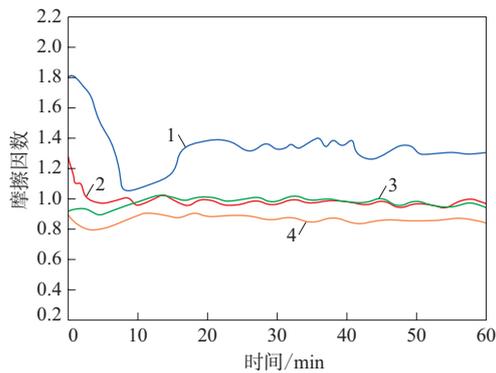
2.4.2 W_s

CG/炭黑/XNBR复合材料的 W_s 如图8所示。

从图8可以看出,无论是添加未提纯CG还是添加提纯CG均减小了CG/炭黑/XNBR复合材料的 W_s ,对耐磨性能提高具有积极作用。CG-u/炭黑/XNBR复合材料的 W_s 随着未提纯CG用量的增大而略有增大,但仍小于炭黑/XNBR复合材料,



(a) CG-u/炭黑/XNBR



(b) CG-p/炭黑/XNBR

注同图5。

图6 CG/炭黑/XNBR复合材料的典型摩擦因数时变曲线

Fig. 6 Typical friction coefficient time varying curves of CG/carbon black/XNBR composites

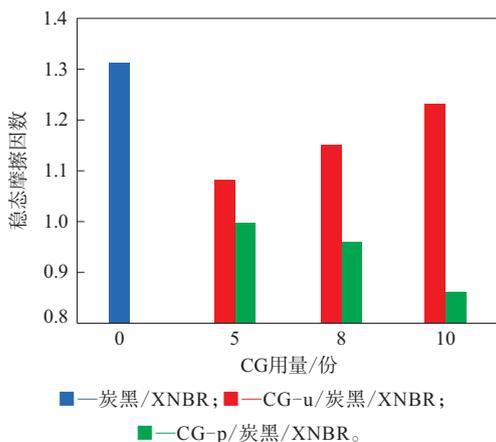
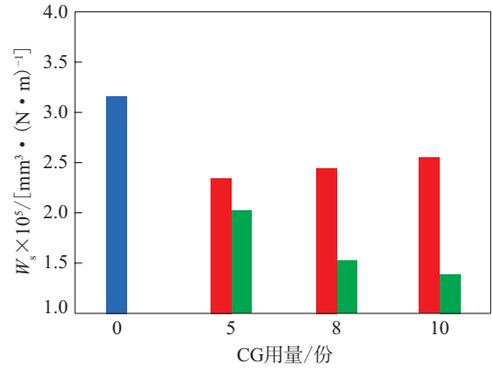


图7 CG/炭黑/XNBR复合材料的稳态摩擦因数

Fig. 7 Steady state friction coefficients of CG/carbon black/XNBR composites

而CG-p/炭黑/XNBR复合材料则展示出相反的变化趋势,随着提纯CG用量的增大,复合材料的 W_s



注同图7。

图8 CG/炭黑/XNBR复合材料的 W_s

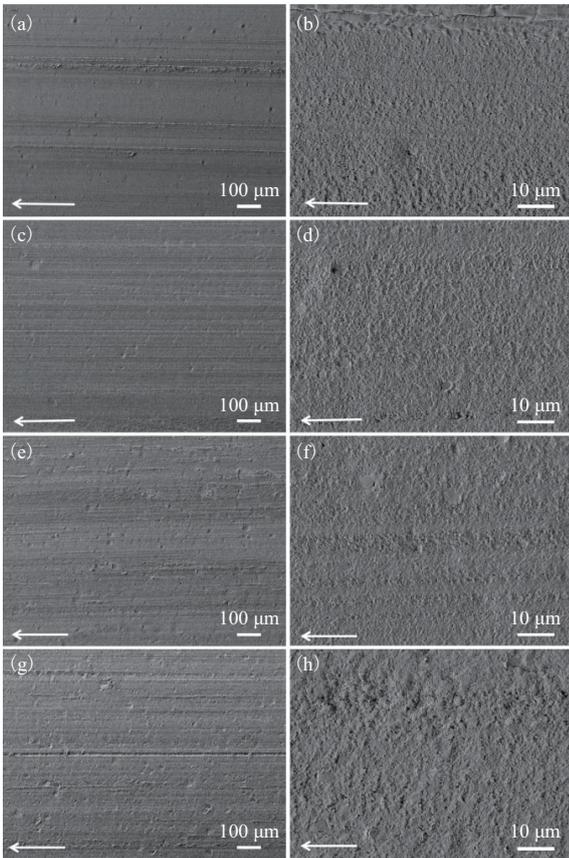
Fig. 8 W_s of CG/carbon black/XNBR composites

持续减小。当提纯CG用量从5份增大到10份时,CG-p/炭黑/XNBR复合材料的 W_s 从 $2.08 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 减至 $1.48 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$,与炭黑/XNBR复合材料相比分别减小了34.8%和53.6%。在相同CG用量下,添加提纯CG的复合材料的 W_s 均小于添加未提纯CG的复合材料。以添加10份CG为例,CG-10-u/炭黑/XNBR复合材料的 W_s 为 $2.59 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$,而CG-10-p/炭黑/XNBR复合材料的 W_s 为 $1.48 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$,表明CG提纯有效地提高了其润滑性,从而提高了复合材料的耐磨性能。

2.4.3 磨损形貌和机理分析

CG-u/炭黑/XNBR复合材料的磨损表面SEM照片如图9所示,试样滑动方向如箭头所示,图9左侧为低倍率下试样的磨损表面照片,右侧则为同一试样的高倍率照片。

观察图9的低倍率图像可以看到复合材料的磨损表面有一系列平行于滑动方向的磨痕。炭黑的加入提高了复合材料的硬度、拉伸强度和撕裂强度等物理性能,有助于提高复合材料的耐磨性能。随着未提纯CG用量的增大,复合材料的磨损表面的凹坑、划痕数量增多,划痕深度和不平整度也增大。在较高放大倍率下,可见磨损表面出现了与滑动方向垂直的Schallmach条纹,这是由于在单向周期性应力作用下复合材料表面发生疲劳磨损产生的。可以看到,炭黑/XNBR复合材料磨损表面的Schallmach图纹间距窄且连续度高,因



(a) 和 (b) 为炭黑/XNBR复合材料; (c) 和 (d) 为CG-5-u/炭黑/XNBR复合材料; (e) 和 (f) 为CG-8-u/炭黑/XNBR复合材料; (g) 和 (h) 为CG-10-u/炭黑/XNBR复合材料。

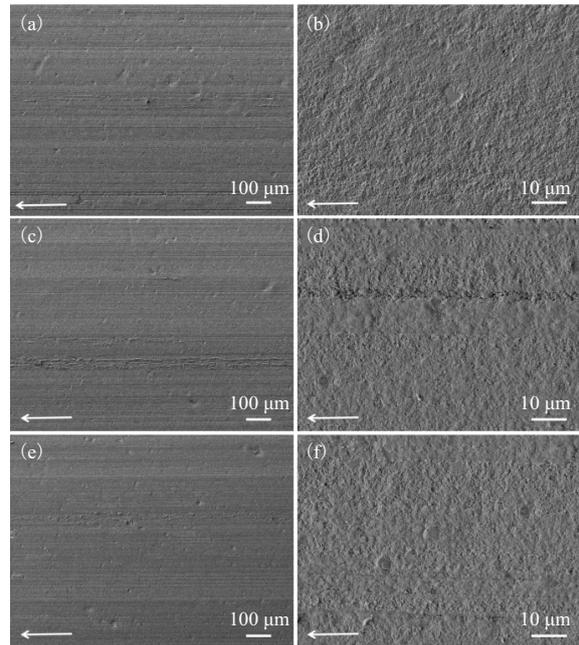
图9 CG-u/炭黑/XNBR复合材料的磨损表面

Fig.9 Worn surfaces of CG-u/carbon black/XNBR composites 此在低倍率下观察磨损表面较光滑。添加未提纯CG后样品磨损表面的Schallamach条纹间距变宽,连续性下降。

CG-p/炭黑/XNBR复合材料的磨损表面SEM照片如图10所示,试样滑动方向如箭头所示。

观察图10低倍率图像可以发现,磨损表面有较浅的平行于滑动方向的划痕和凹坑。随着提纯CG用量的增大,划痕和凹坑数量无明显增多,划痕深度变浅,整体来看试样表面具有较好的平整度和光洁度。在较高放大倍率下,磨损表面同样观察到与滑动方向垂直的Schallamach条纹,并且随着提纯CG的用量增大条纹间距变宽。

橡胶作为一种非线性粘弹高分子材料,其磨损是一个复杂的物理化学过程。CG的加入改变了复合材料的磨损表面形貌和磨损机理。随着摩擦



(a) 和 (b) 为CG-5-p/炭黑/XNBR复合材料; (c) 和 (d) 为CG-8-p/炭黑/XNBR复合材料; (e) 和 (f) 为CG-10-p/炭黑/XNBR复合材料。

图10 CG-p/炭黑/XNBR复合材料的磨损表面

Fig.10 Worn surfaces of CG-p/carbon black/XNBR composites

进行,在循环应力的挤压和剪切作用下,CG从橡胶基体中释放到摩擦界面处,从而影响摩擦行为。当未提纯CG参与摩擦磨损行为时,CG在摩擦界面上反复受到碾压和剪切,片层状CG颗粒由于层状结构和弱剪切力会发生润滑,而附着或嵌布在CG颗粒表面及内部的杂质粒子此时起到负面作用,尤其是硬质石英扮演第三体磨粒的角色,较大的硬质杂质粒子还会在摩擦界面上发生滚动,导致较深的划痕,破坏润滑膜和转移膜的连续性,进而增大 W_s 。这一点也可以从复合材料的磨损表面的划痕数量和深度随着未提纯CG用量的增大而增大,但添加提纯CG后划痕数量无明显增大并且深度变小以及 W_s 呈现出减小的趋势得到验证。需要说明的是,CG中的杂质石英是晶质石英而不是非晶质石英,晶质石英的硬度高,因此会影响复合材料的耐磨性能,而橡胶工业中目前除炭黑外应用广泛的填料白炭黑属于非晶质石英(二氧化硅),其反而有助于耐磨性能的提高,所以晶质与非晶质石英性质是不一样的。当未提纯CG用量较小时,杂质含量较小,此时对摩

擦因数和 W_s 影响较小。随着CG用量进一步增大,杂质对摩擦磨损行为的负面影响增强,此时磨损机理主要为磨粒磨损(包括第三体磨粒磨损)和疲劳磨损。添加提纯CG的复合材料的磨损表面粗糙度明显低于添加未提纯CG的复合材料,推测这是由于提纯降低了硬质杂质的磨粒磨损造成的。并且随着提纯CG用量增大,复合材料的磨损表面

划痕变浅,归因于石墨的有效润滑。在试样与对偶钢环表面对磨过程中保护橡胶表面免受持续的材料移除,并保证润滑膜的高度连续性和完整性,此时磨损机理主要为轻微的磨粒磨损和疲劳磨损。

CG/炭黑/NBR复合材料的摩擦过程如图11所示。

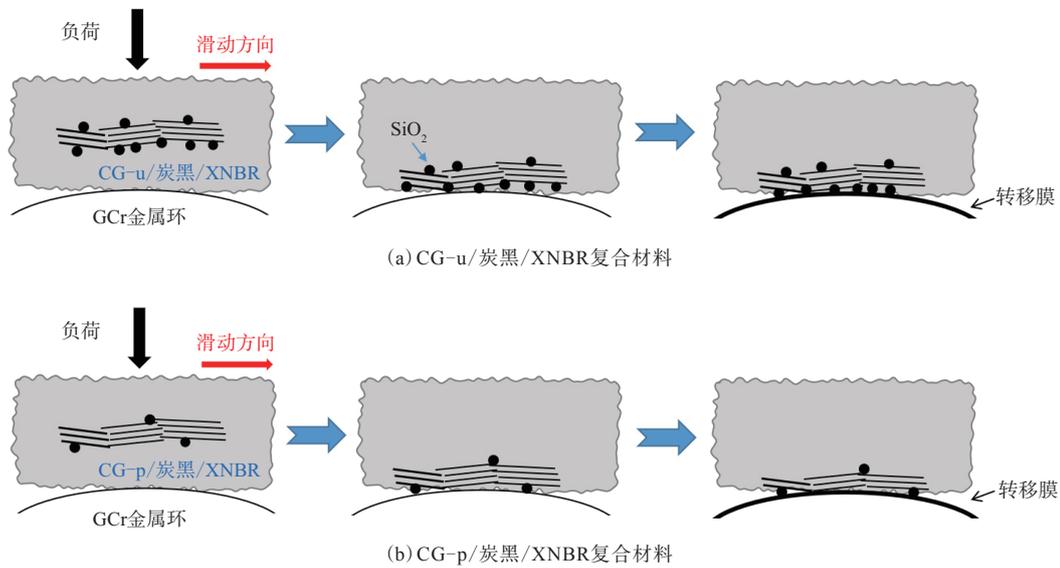


图11 CG/炭黑/XNBR复合材料的摩擦过程示意

Fig. 11 Friction processes of CG/carbon black/XNBR composites

3 结论

(1) 采用酸处理法提纯CG,可将CG的固定碳质量分数从0.82提高到0.94,提纯可以有效去除硅酸盐类粘土矿物和含硅氧化物等杂质,但仍有部分石英残留。

(2) 添加8份提纯CG制备的CG/炭黑/XNBR复合材料的拉伸强度和撕裂强度比添加未提纯CG的复合材料分别提高5.6%和5.3%。表明提纯CG具有更高的补强效率,主要归因于提纯提高了CG活性并改善了填料与橡胶分子间的界面作用。

(3) 添加未提纯和提纯CG均改善了CG/炭黑/XNBR复合材料的耐磨性能,但添加提纯CG的复合材料摩擦因数和 W_s 更小,摩擦稳定性更好,推测是由于提纯CG中硬质杂质(如晶质石英)含量降低,减轻了磨粒磨损,更容易形成润滑膜和转移

膜。因此可以在一些应用要求较低的橡胶密封制品中使用未提纯CG,而在高性能橡胶密封制品中使用提纯CG。

参考文献:

- [1] MIN H C, JU J, KIM S J, et al. Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb_2S_3 , MoS_2) for automotive brake friction materials[J]. *Wear*, 2006, 260 (7-8): 855-860.
- [2] QU L L, HUANG G S, ZHANG P, et al. Synergistic reinforcement of nanoclay and carbon black in natural rubber[J]. *Polymer International*, 2010, 59 (10): 1397-1402.
- [3] MOKHTARI M, SCHIPPER D J, TOLPEKINA T V. On the friction of carbon black- and silica-reinforced BR and S-SBR elastomers[J]. *Tribology Letters*, 2014, 54 (3): 297-308.
- [4] KHAN M S, LEHMANN D, HEINRICH G, et al. Structure-property effects on mechanical, friction and wear properties of electron modified PTFE filled EPDM composite[J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3 (1): 39-48.

- [5] DONG C L, YUAN C Q, WANG L, et al. Tribological properties of water-lubricated rubber materials after modification by MoS₂ nanoparticles[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 35023.
- [6] 康新尉, 陈乐, 陈凤, 等. SiO₂/硅橡胶复合体系填料网络的形成与结构表征[J]. 西南科技大学学报, 2020, 35(2): 55-62.
KANG X W, CHEN L, CHEN F, et al. Formation and structural characterization of filler network in SiO₂/silicone rubber composites system[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2020, 35(2): 55-62.
- [7] 朱时祥, 徐新建, 李明, 等. 木质素/无机填料复合补强橡胶的研究进展[J]. 生物加工过程, 2020, 18(5): 612-618.
ZHU S X, XU X J, LI M, et al. Advance in reinforcing rubber with lignin/inorganic fillers[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2020, 18(5): 612-618.
- [8] TONG X, BAI Z M, WU J T. Mechanical and tribological performance of acrylonitrile-butadiene rubber/carbon black/cryptocrystalline graphite composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(9): 49936.
- [9] 童曦, 白志民, 伍江涛. 天然隐晶质石墨的微观结构及形貌特征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2019(4): 10-12, 37.
TONG X, BAI Z M, WU J T. Study of the microstructure and morphology features of cryptocrystalline graphite[J]. China Non-metallic Mining Industry, 2019(4): 10-12, 37.
- [10] 伍江涛, 高佳华, 陈惠, 等. 不同矿区天然隐晶质石墨及其对天然橡胶性能影响研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(7): 519-522.
WU J T, GAO J H, CHEN H, et al. Effect of natural asaphanitic draphite from different mining areas on properties of NR[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(7): 519-522.
- [11] 刘国英. 隐晶质石墨提纯新技术及发展前景[J]. 化工管理, 2021(11): 81-82.
LIU G Y. New purification technology and development prospect of aphanitic graphite[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(11): 81-82.
- [12] 张琳, 方建军, 赵敏捷, 等. 隐晶质石墨提纯研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 261-267.
ZHANG L, FANG J J, ZHAO M J, et al. Development of aphanitic graphite purification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(1): 261-267.
- [13] 徐博会, 丁述理, 侯丹丹. 隐晶质石墨提纯技术研究现状与展望[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2017, 34(2): 86-90.
XU B H, DING S L, HOU D D. The status of the purification technology of crystalline graphite its prospect[J]. Journal of Hebei University of Engineering (Natural Science Edition), 2017, 34(2): 86-90.
- [14] 高山, 甄捷, 王萍, 等. 高性能柔性石墨复合增强密封材料的配方设计[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2005, 10(3): 63-64.
GAO S, ZHEN J, WANG P, et al. The prescription design of high-standard non-rigid graphite composite enhancing sealing material[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2005, 10(3): 63-64.
- [15] CHEN Z Q, WU H B, GUO W, et al. Defect enhanced CoP/reduced graphene oxide electrocatalytic hydrogen production with Pt-like activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 265: 118576.

收稿日期: 2021-05-12

Effect of Graphite Purification on Properties of Cryptocrystalline Graphite/Carbon Black/XNBR Composites

TONG Xi¹, WAN Dachun², GAO Jiahua¹, WU Jiangtao¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. New Image Strategy & Consulting Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The fixed carbon mass fraction of cryptocrystalline graphite (CG) could be increased to 0.94 by purification with acid treatment, but a small amount of quartz also remained. The effect of CG purification on the properties of CG/carbon black/carboxylated nitrile rubber (XNBR) composites which were prepared by using the emulsion blending method was studied. The results showed that the dispersions of unpurified CG and purified CG in the rubber matrix were relatively uniform, but the purified CG had higher reinforcement efficiency and better lubricity. The friction coefficient and specific wear rate of the composites with purified CG were lower than those of the composites with unpurified CG, which might be due to the reduced content of hard large particle impurities (such as crystalline quartz) in the purified CG, which made it easier to form a continuous lubrication film and a transfer film in the friction process.

Key words: cryptocrystalline graphite; purification; XNBR; carbon black; composite; dispersion; friction and wear properties