

石墨烯/丁苯橡胶复合材料性能研究

陆 铭¹, 孟 英², 王永伟¹, 吴洪鹏², 李岩磊¹, 张新军¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 唐山建华实业有限公司, 河北 唐山 063000)

摘要:以湿法制备的石墨烯/丁苯橡胶(SBR)母粒作为添加助剂,研究不同用量石墨烯/SBR母粒对SBR性能的影响。结果表明:添加少量湿法石墨烯/SBR母粒可以改善SBR胶料的加工性能;石墨烯的用量和分散性对胶料性能有明显影响,当石墨烯用量较小(0.125份)时,石墨烯在胶料中的分散性较好,胶料的耐磨性能好,生热和滚动阻力低;石墨烯用量越大,胶料的抗切割性能越好。

关键词:石墨烯;丁苯橡胶;复合材料;耐磨性能;生热;滚动阻力;抗切割性能

中图分类号:TQ127.1;TQ333.1

文章编号:2095-5448(2019)04-0234-03

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.04.0234

在众多无机填料中,石墨烯因其优异的物理性能、导热性能和导电性能^[1],成为目前性能最好、研究最热的二维碳纳米材料。石墨烯化学稳定性好,与其他介质的相互作用较弱^[2]。石墨烯的单层结构使其具有超高的比表面积,从而极易发生卷曲和团聚^[3](一片中的原子相互作用发生卷曲,片与片之间相互作用产生团聚),导致石墨烯在其他材料中填充时很难均匀分散,限制了石墨烯的进一步应用。因此,需要将石墨烯与其他材料制备成复合材料,以提高石墨烯分散性,改善复合材料性能^[4]。

石墨烯(或氧化石墨烯)/橡胶复合材料是一种新型环保复合材料^[5]。借助石墨烯超高的物理性能、导热性能和导电性能等,石墨烯/橡胶复合材料的综合性能如导电性能、导热性能、物理性能和气密性能等得到加强,石墨烯/橡胶复合材料受到了各行各业的青睐,广泛应用于航空航天、电子电气、汽车和绿色能源行业^[6-7],在轮胎工业可用于制造低生热轮胎和抗静电轮胎等。

本工作以湿法石墨烯/丁苯橡胶(SBR)母粒作为添加助剂,探讨不同用量石墨烯/SBR母粒对SBR性能的影响。

作者简介:陆铭(1975—),女,黑龙江佳木斯人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,博士,主要从事橡胶复合材料和橡胶助剂的开发及新产品推广等工作。

E-mail:lumingr@126.com

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号1500,中国石化齐鲁石化公司产品;石墨烯,唐山建华实业有限公司产品;炭黑N375,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;湿法石墨烯/SBR母粒(丁苯胶乳与石墨烯浆料混合共沉制备,石墨烯质量分数分别为0.1718,0.1276,0.1263),实验室自制。

1.2 主要设备和仪器

BB2型密炼机,日本神户制钢公司产品;XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;Y-25型压缩疲劳试验机,上海非金属试验机厂产品;R100S型硫化仪、MV2000型门尼粘度计和T10型拉力试验机,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.3 试验配方

基本配方:SBR1500 100,炭黑N375 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂TBBS 1.4,石墨烯/SBR母粒 变量。

JS-1配方添加3份石墨烯质量分数为0.1718的石墨烯/SBR母粒,JS-2配方添加2份石墨烯质量分数为0.1276的石墨烯/SBR母粒,JS-3配方添加1份石墨烯质量分数为0.1263的石墨烯/SBR母粒。JS-1,2,3配方中的石墨烯实际用量分别为0.5,0.25,0.125份。

1.4 混炼工艺

胶料混炼采用两段混炼工艺。一段混炼在密

炼机中进行,密炼机初始温度为80 ℃,转子转速为80 r · min⁻¹,加料顺序为:SBR (0.5 min) → 氧化锌、硬脂酸、石墨烯/SBR母粒(2.5 min) → 炭黑(3 min) → 清扫,排胶(温度150~170 ℃)。二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶在开炼机上终炼,冷却,加入硫黄和促进剂,薄通6次,下片。

1.5 性能测试

胶料性能按国家标准及相关标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

混炼胶的门尼粘度和硫化特性如表1所示。

表1 混炼胶的门尼粘度和硫化特性			
项 目	配方编号		
	JS-1	JS-2	JS-3
门尼粘度			
[ML(1+4) 100 ℃]	87	87	83
硫化仪数据(150 ℃)			
$M_L/(dN \cdot m)$	9.34	9.42	9.06
$M_H/(dN \cdot m)$	23.17	25.37	27.55
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	13.83	15.95	18.49
t_{10}/min	10.40	10.82	11.18
t_{90}/min	33.38	31.18	27.28

门尼粘度反映了橡胶加工性能、相对分子质量及其分布。从表1可以看出:JS-3配方胶料的门尼粘度最低,加工性能最好;JS-1和JS-2配方胶料的门尼粘度相当且略高,加工性能稍差。可知添加石墨烯可以改善胶料加工性能,当石墨烯用量较大时,石墨烯的分散性下降,胶料门尼粘度较大,对胶料的加工性能略有影响。

t_{10} 与胶料的硫化诱导期有关,反映了胶料的加工安全性。硫化诱导期短,胶料的加工安全性差;诱导期太长,生产效率降低。从表1可以看出:JS-3配方胶料的 t_{10} 最长,加工安全性最好;随着石墨烯用量增大,胶料的 t_{90} 延长。

$M_H - M_L$ 反映胶料的交联程度。石墨烯具有较大的比表面积,加入石墨烯可以增加物理交联点和缠结点,从而提高胶料的交联密度。交联密度与石墨烯的分散性有关。从表1可以看出,JS-3配方胶料的交联程度最高,低石墨烯用量的JS-3配方胶料中石墨烯的分散性优于高石墨烯用量的JS-1和JS-2配方胶料。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 硫化胶的物理性能			
项 目	配方编号		
	JS-1	JS-2	JS-3
密度/(Mg · m ⁻³)	1.13	1.13	1.13
邵尔A型硬度/度	70	71	70
100%定伸应力/MPa	2.71	2.77	3.25
300%定伸应力/MPa	11.80	13.20	15.70
拉伸强度/MPa	21.70	21.90	23.80
拉断伸长率/%	468	422	401
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	54	57	53

注:硫化条件为150℃×40 min。

从表2可以看出:添加石墨烯对胶料的硬度无明显影响;添加0.125份石墨烯的JS-3胶料定伸应力和拉伸强度明显高于添加0.5和0.25份石墨烯的JS-1和JS-2配方胶料,JS-1与JS-2配方胶料的拉伸强度相当,JS-1配方胶料的定伸应力较低,表明添加石墨烯对胶料的定伸应力和拉伸强度有明显影响;在SBR母胶中添加小于0.5份的石墨烯,对胶料撕裂强度无明显影响。

2.3 动态性能

硫化胶的动态性能如表3所示。

表3 硫化胶的动态性能			
项 目	配方编号		
	JS-1	JS-2	JS-3
阿克隆磨耗量/cm ³	0.147	0.103	0.111
压缩疲劳性能 ¹⁾			
终动压缩率/%	10.6	8.6	7.7
温升/℃	47.0	44.0	38.3
永久变形/%	4.8	3.8	2.5
切割质量损失率 ²⁾ /%	1.60	1.71	2.00
滚动阻力试验 ³⁾			
变形/mm	1.68	1.70	1.83
功率损耗值/(J · r ⁻¹)	1.48	1.42	1.40
温升/℃	11.9	11.1	12.2

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55 ℃;2)轮速 725 r · min⁻¹,打击速度 120次 · min⁻¹,时间 10 min;3)试验转速 400 r · min⁻¹,负荷 15 kg,时间 30 min。

从表3磨耗试验结果可以看出:JS-2和JS-3配方胶料的耐磨性能相当;添加0.5份石墨烯的JS-1配方胶料的耐磨性能大幅降低。

从压缩疲劳试验结果可以看出:与添加0.5份石墨烯的JS-1配方胶料相比,添加0.25份石墨烯的JS-2配方胶料的压缩疲劳温升降低3 ℃,添加

0.125份石墨烯的JS-3配方胶料的压缩疲劳温降低8.7℃,生热最低。这表明添加石墨烯对SBR胶料的生热有明显影响,随着石墨烯用量增大,石墨烯分散性变差,出现局部团聚,导致胶料压缩疲劳温升高,因此,JS-1配方胶料的生热最高。

抗切割试验结果表明,添加0.5份石墨烯的JS-1配方胶料的抗切割性能优于石墨烯添加量相对较低的JS-2和JS-3配方胶料,表明石墨烯添加量越大,胶料的抗切割性能越好。

胶料的滚动阻力主要是由材料的滞后损失所产生的变形引起的。功率损耗值越低,胶料的滚动阻力越低。从表3可以看出,JS-3配方胶料的功率损耗值最小,说明其滚动阻力最低。

2.4 石墨烯分散性

JS-1~3配方胶料中石墨烯的分散等级分别为5,5,7,即JS-3配方胶料中石墨烯的分散性最好。这表明添加少量石墨烯时石墨烯在胶料中容易分散,随着石墨烯用量增大,石墨烯在胶料中的分散性显著下降。

3 结论

(1)添加少量湿法石墨烯/SBR母粒可以改善SBR胶料的加工性能。随着石墨烯用量增大,胶料的硫化时间延长。

(2)石墨烯分散性对SBR胶料的耐磨性能、耐

疲劳性能和滚动阻力有一定影响。当胶料中石墨烯用量较小(0.125份)时,石墨烯在胶料中的分散性较好,胶料耐磨性能好,生热和滚动阻力低。

(3)石墨烯用量越大,胶料的抗切割性能越好。

(4)采用添加湿法石墨烯/SBR母粒的方法,可以提高SBR胶料的耐磨性能、抗切割性能、导热性能,并降低滚动阻力,其效果与石墨烯的用量和分散性有关。此方法为石墨烯在橡胶领域中的应用提供了新途径。

参考文献:

- [1] 戚梦雨,李树慧,杜育芝,等. 石墨烯基纳米复合材料的研究进展[J]. 功能材料,2017,48(3):3042-3049.
- [2] 王敏. 二氧化钛-石墨烯复合载体的构筑及其电催化性能的研究[D]. 徐州:江苏师范大学,2017.
- [3] 张宁霜. 石墨烯基纳米材料的制备及其超电容性能研究[D]. 长沙:湖南大学,2017.
- [4] 董婉玉,李刘阳,李文革. 石墨烯/二硫化钼纳米复合材料的研究进展及应用[J]. 当代化工,2018(11):2384-2387.
- [5] 陈碧燕. 石墨烯/丁腈橡胶(三元乙丙橡胶)复合材料的结构与性能研究[D]. 上海:上海交通大学,2013.
- [6] Moussa H, Girot E, Mozet K, et al. ZnO Rods/Reduced Graphene Oxide Composites Prepared via a Solvothermal Reaction for Efficient Sunlight-Driven Photocatalysis[J]. Applied Catalysis B Environmental,2016,185(4):11-21.
- [7] 燕鹏华,李波,梁滔,等. 橡胶/石墨烯复合材料的研究进展[J]. 橡胶科技,2018,16(4):5-8.

收稿日期:2018-12-16

Study on Properties of Graphene/Styrene Butadiene Rubber Composites

LU Ming¹, MENG Ying², WANG Yongwei¹, WU Hongpeng², LI Yanlei¹, ZHANG Xinjun¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Tangshan Jianhua Industrial Co., Ltd, Tangshan 063000, China)

Abstract: The effect of different dosages of graphene/styrene butadiene rubber (SBR) masterbatch prepared by wet method on the properties of SBR compound was studied. The results showed that, adding a small amount of wet graphene/SBR masterbatch could improve the processability of SBR compound. The amount and dispersion of graphene had significant impact on the properties of SBR compound. When the graphene amount was small (0.125 phr), the dispersion of graphene in the compound was better, and the compound possessed good wear resistance, low heat build-up and rolling resistance. When the graphene content increased, the cutting resistance of the compound was improved.

Key words: graphene; styrene butadiene rubber; composites; wear resistance; heat build-up; rolling resistance; cutting resistance