

氧化石墨烯在工程橡胶履带花纹侧胶中的应用

于宗南

(天津万达轮胎集团有限公司, 天津 300402)

摘要:探讨氧化石墨烯在工程橡胶履带花纹侧胶中的应用。结果表明,在工程橡胶履带花纹侧胶中添加适量(0.05份)氧化石墨烯,胶料的拉断伸长率和撕裂强度增大,阿克隆磨耗量减小,耐热老化性能改善,成品工程橡胶履带的使用寿命明显延长。

关键词:氧化石墨烯;工程橡胶履带;花纹侧胶

中图分类号:TQ336.1⁺9 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)0?-?-0?

氧化石墨烯是石墨烯的一种衍生物,作为新型碳材料,氧化石墨烯具有超薄片层结构和大比表面积,表面含有大量羧基、羟基和环氧基等含氧官能团,其物化性能优异,纳米尺寸效应、分散性和吸附性良好。作为特种填料,氧化石墨烯可以提高橡胶材料的强度性能、气体阻隔性能、耐磨性能和导电性能等^[1]。

氧化石墨烯以粉体制剂和水分散体形态使用,近年来在橡胶、塑料、纤维等复合材料领域广泛应用,在高性能轮胎中的应用更受到关注^[2]。工程橡胶履带行驶面直接接触地面,在工程机械设备中起到承受载荷、减缓冲击、传递驱动力和制动力、提供转向操纵性的作用,其功能与轮胎相似,要求强度性能、耐磨性能、抗切割性能、制动性能和散热性能好,滚动阻力低。

借鉴氧化石墨烯在轮胎工业中的应用成果,本课题探讨了氧化石墨烯在工程橡胶履带花纹侧胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCRWF,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石化齐鲁石化分公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000LD,中国石化茂名石化分公司产

品;炭黑N220、炭黑N330和沉淀法白炭黑,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;氧化锌,安徽省含山县锦华氧化锌厂产品;增粘树脂RT-45F,江苏铭德高分子材料有限公司产品;芳烃油,道达尔石油(上海)有限公司产品;热稳定剂YG-638,台州市黄岩东海化工有限公司产品;微晶蜡,百瑞美特殊化学品(苏州)有限公司产品;防老剂6PPD和TMO,中国石化南京化学工业有限公司产品;促进剂TBBS,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;氧化石墨烯水性浆料(质量分数为0.003),牌号OBO-GO-W2,山东欧铂新材料有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR/SBR/BR 100,炭黑N220/N330/沉淀法白炭黑 63.6,氧化锌 5,硬脂酸 2,增粘树脂RT-45F 2,芳烃油 9,热稳定剂YG-638 2,微晶蜡 1.5,防老剂6PPD/TMO/BLE-W 5,硫黄 1.4,促进剂TBBS 1.5,其他 3.627,合计 196.627。

试验配方A:除添加净含0.05份氧化石墨烯的水性浆料外,其余组分和用量与生产配方相同。

试验配方B:除添加净含0.1份氧化石墨烯的水性浆料外,其余组分和用量与生产配方相同。

1.3 主要设备和仪器

LN-1L型实验室密炼机,广东利拿实业有限公司产品; $\phi 150\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 开炼机和BL-6170-D型平板硫化机,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品;GK90E型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;M2000E型门尼粘度仪和C2000E型无

作者简介:于宗南(1981—),男,山东即墨人,天津万达轮胎集团有限公司工程师,主要从事轮胎和橡胶履带的研发。

转子橡胶硫化仪,北京友深电子仪器有限公司产品;MZ-5001D1型电子拉力机、MZ-4003型橡胶疲劳龟裂试验机、MZ-4061型阿克隆磨耗试验机和401A型热老化试验箱,江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料在LN-1L型实验室密炼机中混炼,在 $\Phi 150\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机上下片,混炼工艺为:NR,SBR和BR→小料、炭黑、氧化石墨烯水性浆料和芳烃油→促进剂和硫黄→开炼机,下片。

大配合试验胶料混炼分两段混炼,均在GK90E型密炼机中进行。一段混炼的转子转速为 $40\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为室温,混炼工艺为:塑炼NR、SBR、BR和小料(40 s)→炭黑(50 s)→氧化石墨烯水性浆料和芳烃油(10 s)→压压砣→排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼的转子转速为 $20\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为室温,混炼工艺为:一段混炼胶(缓慢加入)→促进剂和硫黄(10 s)→压压砣→提压砣(60 s)→压压砣→排胶($110\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

为保证操作环境、设备和工艺条件相同,试验配方胶料与生产配方胶料混炼和成品制备在相同设备上先后衔接进行。

1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 理化测试

氧化石墨烯的理化性能测试结果如表1所示。从表1可以看出,氧化石墨烯的理化性能达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验胶料的物理性能如表2所示。从表

表1 氧化石墨烯的理化性能

项 目	测试值	指标 ¹⁾
外观	黑色水分散液	黑色水分散液
粒径/ μm	10	≤ 10
pH值	5	3~5
固体质量分数	0.3	0.1~3
氧质量分数	32	≤ 35
碳/氧物质的量比	2	≥ 2

注:1)山东欧铂新材料有限公司企业标准。

表2 小配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方A	试验配方B	生产配方
硫化仪数据($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)			
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.410	0.380	0.490
$F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.175	1.210	1.445
t_{10}/min	3.53	3.13	4.50
t_{90}/min	7.63	7.23	8.61
硫化胶性能($150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 25\text{ min}$)			
邵尔A型硬度/度	63	63	65
300%定伸应力/MPa	8.06	8.84	10.21
拉伸强度/MPa	20.25	19.26	19.44
拉断伸长率/%	552	490	511
拉断永久变形/%	20.8	21.3	20.2
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	102	98	81
3级龟裂屈挠次数 $\times 10^{-4}$	9	9	9
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.26	0.34	0.33
$70\text{ }^{\circ}\text{C} \times 96\text{ h}$ 老化后			
邵尔A型硬度/度	70	69	71
拉伸强度变化率/%	+13.9	+3.3	-3.7
拉断伸长率变化率/%	+3.1	-9.2	-17.0

2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方A胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 减小, t_{10} 和 t_{90} 缩短,邵尔A型硬度和300%定伸应力降低,拉伸强度、拉断永久变形和耐屈挠性能相当,拉断伸长率和撕裂强度增大,阿克隆磨耗量减小,耐热老化性能改善;试验配方B胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 减小, t_{10} 和 t_{90} 缩短,邵尔A型硬度和300%定伸应力降低,拉伸强度、耐屈挠性能和阿克隆磨耗量相当,拉断伸长率降低,拉断永久变形增大,耐热老化性能改善。

总体而言,与生产配方胶料相比,试验配方A胶料的性能显著改善,试验配方B胶料的性能优势不明显。

2.3 大配合试验

2.3.1 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表3所示。从表3可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方A胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 减小, t_{10} 和 t_{90} 缩短,邵尔A型硬度降低,300%定伸应力、拉伸强度和耐屈挠性能相当,拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度增大,阿克隆磨耗量减小,耐热老化性能改善;试验配方B胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 减小, t_{10} 和 t_{90} 缩短,邵尔A型硬度和300%定伸应力降低,拉伸强度、撕裂强度和耐屈挠性能、阿克隆磨耗量和耐热老化性能相当,拉断伸长率和拉断永久变形增大。

表3 大配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方A	试验配方B	生产配方
硫化仪数据(150℃)			
$F_L/(N \cdot m)$	0.405	0.365	0.435
$F_{max}/(N \cdot m)$	1.345	1.250	1.400
t_{10}/min	3.45	3.50	4.37
t_{90}/min	7.53	7.52	8.55
硫化胶性能(150℃×25 min)			
邵尔A型硬度/度	64	64	66
300%定伸应力/MPa	8.33	7.41	8.83
拉伸强度/MPa	19.96	20.22	19.69
拉断伸长率/%	555	597	494
拉断永久变形/%	21.6	21.5	20.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	104	102	102
3级龟裂屈挠次数×10 ⁻⁴	10	10	10
阿克隆磨耗量/cm ³	0.22	0.30	0.29
70℃×96 h老化后			
邵尔A型硬度/度	70	71	72
拉伸强度变化率/%	-3.01	-4.64	-5.43
拉断伸长率变化率/%	-13.15	-15.49	-15.15

总体而言,与生产配方胶料相比,试验配方A胶料的性能较好,试验配方B胶料则相当。

2.3.2 工艺性能

大配合试验混炼胶的快速检验结果如表4所示(混炼胶在40℃室温下停放24 h后测试)。从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度降低,门尼焦烧时间缩短(应注意操作的安全性),邵尔A型硬度降低。

2.4 成品试验

采用试验配方A胶料和生产配方胶料各制备4条230×48×70规格工程橡胶履带进行装机试验,结果如表5所示。从表5可以看出,采用试验配方A

表4 大配合试验混炼胶的快检结果

项 目	试验配方A	试验配方B	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	75	75	79
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	20.6	20.8	24.5
邵尔A型硬度/度	69	69	71

表5 成品工程橡胶履带装机试验结果

项 目	试验配方	生产配方
规定三包行驶时间/h	800 ¹⁾	800 ¹⁾
平均累计行驶时间/h	1 500 ²⁾	1 300 ²⁾

注:1)试验结束时工程橡胶履带磨损正常,未损坏;2)试验结束时工程橡胶履带损坏、失效。

胶料制备的成品工程橡胶履带平均累计行驶时间比采用生产配方胶料制备的成品工程橡胶履带延长200 h。

3 结论

在工程橡胶履带花纹侧胶中添加净含0.05份氧化石墨烯的水性浆料,胶料的拉断伸长率和撕裂强度增大,阿克隆磨耗量减小,耐热老化性能改善,成品工程橡胶履带的使用寿命明显延长。

参考文献:

- [1] 许宗超,温世鹏,彭同恺,等.氧化石墨烯/氯丁橡胶复合材料的制备与性能研究[J].橡胶工业,2017,64(4):202-206.
- [2] 陆铭,王婷,王永伟,等.石墨烯复合材料轮胎应用技术研究进展[A].第13届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集[C],常州:中国化工学会橡胶专业委员会和全国橡胶工业信息中心,2017:49-54.

收稿日期:2018-02-07

Application of Graphene Oxide in Outer Rubber of Engineering Rubber Track

YU Zongnan

(Tianjin Wanda Type Group CO.,Ltd, Tianjin 300402, China)

Abstract: In this study, the application of the graphene oxide in outer rubber of engineering rubber track was investigated. The result showed that, adding appropriate amount of the graphene oxide (0.05 phr) to outer rubber of engineering rubber track, the elongation at break and tear strength of the compound were increased, Akron abrasion loss was reduced, the heat aging resistance was improved, and the service life of the finished engineering rubber track was enlonged.

Key Words: graphene oxide; engineering rubber track; outer rubber