

石墨在橡胶材料中的应用研究状况

童曦¹, 伍江涛¹, 范德波²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 成都盛帮密封件股份有限公司, 四川 成都 610200)

摘要:介绍石墨作为功能性填料在橡胶材料中的应用研究状况。石墨具有独特的层状结构, 用于天然橡胶、丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶和三元乙丙橡胶等中可赋予胶料优良的耐磨性能、导电性能、气体阻隔性能和强度性能。采用钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂改性石墨, 可以改善石墨与橡胶的相容性, 提高橡胶材料的综合性能。

关键词:石墨; 橡胶; 改性; 耐磨性能; 导电性能; 气体阻隔性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ332/3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2016)03-09-04

我国的石墨资源非常丰富, 储量、产量和出口量均位居世界前列。合理利用石墨资源, 加大其在橡胶材料中的应用研究, 对于实现绿色橡胶工业具有重要意义。

石墨是极耐高温的功能性填料, 其结构为典型的层状结构(碳原子呈六方网层结构)。石墨具有较小的热膨胀率, 良好的自润滑性能、导热性能(超过钢、铁、铅等金属材料)、导电性能(电导率比一般非金属矿物材料大100倍)、耐高低温性能、抗热震性能(温度骤变时体积变化率小, 不易产生裂纹)^[1]、耐辐射性能, 稳定的化学性质(除氧化剂外, 不受任何酸、碱及有机溶剂的侵蚀), 无毒。石墨主要根据结晶程度分类, 分为晶质石墨(鳞片)和隐晶质石墨(土状)两类^[2]。晶质石墨结晶程度高, 鳞片较大, 为异轴结晶的六方晶系。隐晶质石墨(也称为土状石墨或无定形石墨)是煤的一种深变质产物^[3], 结晶程度低于晶质鳞片石墨。隐晶质石墨的特点是表面呈土状, 实际上是隐晶、微晶、细晶和鳞片晶的混合物, 其晶体具有球状超分子特点, 晶体直径一般小于1 μm, 是微晶石墨的集合体。

作为性能优异的非金属填料, 石墨在橡胶材料中发挥着独特的作用。目前对于石墨改进橡胶材料耐磨性能、导热性能和气体阻隔性能等的研究较为深入, 石墨改性也是石墨应用研究的重点课题之一。

作者简介: 童曦(1990—), 女, 浙江杭州人, 北京橡胶工业研究设计院在读研究生, 主要从事非金属矿物材料在橡胶中的应用研究工作。

1 改进橡胶材料的性能

1.1 耐磨性能

在动态工况下表面和内部摩擦会导致橡胶材料生热和磨损, 直至失效。石墨作为润滑剂, 可减小橡胶材料的摩擦因数, 提高橡胶材料的耐磨性能, 有效延长橡胶制品的使用寿命。这是因为与碳纤维和聚四氟乙烯(PTFE)等润滑材料相比, 石墨的层状结构使其层内碳原子的结合力比层间碳原子结合力大100多倍, 层间极易滑动, 产生低摩擦滑移。二硫化钼虽然也是性能优异的片层结构无机润滑和减摩材料, 且化学性质稳定, 但是不适用于高温条件, 使用温度不宜超过400℃; 同时二硫化钼中的硫元素会对环境造成污染, 不符合绿色工业化方向。石墨是环境友好矿物材料, 是非常理想的高温润滑剂, 在复杂环境下也可以表现出优良的润滑性能。

石墨用量对橡胶材料耐磨性能影响很大。为减小二硫化钼用量, 方晓波等^[4]研究了石墨和二硫化钼并用对氟橡胶(FKM)摩擦性能的影响。结果表明: 随着石墨和二硫化钼用量增大, FKM的热稳定性提高, 摩擦因数和磨耗量先增大后减小; 当石墨质量分数为0.03和二硫化钼质量分数为0.05时, FKM摩擦因数和磨耗量最小, 耐磨性能最好。

杨建^[5]采用乳液共混的方法制备了晶质石墨/丁腈橡胶(NBR)纳米复合材料, 考察了晶质石墨粒径对复合材料摩擦性能的影响。结果表明, 采用粒径较小的晶质石墨作填料, 可以在保持复合材料物理性能的同时, 减小复合材料的摩擦因数,

同时提升复合材料的气体阻隔性能、导电性能和导热性能等。

史俊红等^[6]对超细石墨/氢化丁腈橡胶(HNBR)复合材料的耐磨性能和物理性能进行了研究。结果表明:随着超细石墨用量增大,复合材料的邵尔A型硬度变化不大,100%定伸应力增大,磨耗量先增大后减小;当石墨用量达到40份时,复合材料的摩擦因数最小。

秦红玲等^[7]在NBR中加入超高相对分子质量聚乙烯和石墨,制得低摩擦、低噪声舰船尾管水润滑轴承材料。该材料的摩擦性能和物理性能达到我国GB/T 769—2008《船用整体式橡胶轴承》和美国MIL-DTL-17901C(SH)要求,在低转速下摩擦因数更小,同时该材料的减振降噪性能良好。该材料是一种综合性能优异的水润滑轴承材料。

石墨与二硫化钼作为橡胶填料具有协同作用。杨汉祥等^[8]采用机械共混法制备了品质石墨/二硫化钼/NBR复合材料,考察了品质石墨和二硫化钼用量对复合材料物理性能和摩擦性能的影响,并用扫描电子显微镜观察了品质石墨和二硫化钼在橡胶基体中的分散状况。结果表明:品质石墨/二硫化钼/NBR复合材料的邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度均高于品质石墨/NBR复合材料和二硫化钼/NBR复合材料;当品质石墨用量为10份和二硫化钼用量为7份时,复合材料的物理性能最佳,且品质石墨和二硫化钼在橡胶基体中的分散性最好,复合材料的摩擦因数为最小值0.7。

石墨的摩擦机理也是目前的研究热点。较为主流的“吸着说”认为,石墨表面之所以能形成良好的润滑膜以及石墨转移至高分子材料表面形成润滑膜,是由于石墨基体吸附了各种气体分子和其他杂原子,缓解了石墨晶格缺陷所引起的力场不平衡,降低了石墨的表面能。姜国栋^[9]对二硫化钼/石墨/PTFE复合材料进行了摩擦性能研究。分析得出,石墨和二硫化钼减磨的主要机理是二者转移至复合材料表面上形成了润滑膜以及其自润滑特性,使得复合材料的摩擦因数减小,耐磨性能提高。方晓波等^[4]认为,石墨和二硫化钼转移至FKM表面形成的润滑膜可以减少FKM与摩擦面的直接接触,使摩擦发生在FKM与润滑膜和摩擦面

与润滑膜之间,从而大大减小FKM的摩擦因数。另外还发现,未填充石墨的FKM材料的磨损主要是磨粒磨损,填充石墨的FKM材料的磨损除磨粒磨损外,还有粘着磨损。胡亚非等^[10]认为,决定石墨/高分子复合材料摩擦性能的主要因素是润滑膜成膜条件和润滑膜重构速度与解附速度。

1.2 导热性能

作为功能性导热填料,石墨可提高橡胶材料的导热性能。S. A. Mansour等^[11]研究了石墨对NBR/聚氯乙烯(PVC)(共混比为30/70)共混物导热性能的影响。结果表明:加入石墨,可提高NBR/PVC共混物的导热性能;当石墨用量为70份时,共混物的导热性能最好。

闫海泉等^[12]研究了改性石墨对天然橡胶(NR)导热性能和物理性能的影响。结果表明,添加改性石墨后,NR的导热性能和物理性能提高,石墨与丙烯酸酯类改性剂用量比分别为5/1与10/1的NR综合性能差别不大。

谢炜等^[13]以隐晶质石墨为导热填料,聚乙烯醇(PVA)为粘合剂,研究了隐晶质石墨用量和粒径对复合材料导热性能的影响。结果表明,复合材料的导热性能随着石墨用量增大而提高,随着石墨粒径减小而降低。唐伟等^[14]对聚丁烯(PB)/石墨导热复合材料进行了研究。结果表明,随着石墨用量增大,复合材料的导热率增大。

1.3 气体阻隔性能

膨胀石墨是天然石墨通过插层、水洗、干燥、高温膨化后得到的一种疏松多孔的蠕虫状物质,微孔结构赋予其优异的气体阻隔性能和阻燃性能,在密封、阻燃、耐腐蚀橡胶材料中得到广泛应用。孙凤勤等^[15]研究了膨胀石墨对硅橡胶(α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷)阻燃性能、导热性能和物理性能的影响。结果表明,膨胀石墨是硅橡胶良好的阻燃剂,膨胀石墨在胶料中的质量分数为0.1时,硅橡胶的氧指数为45,拉伸强度为0.91 MPa,拉伸伸长率为137.8%。

黄琨等^[16]用熔融插层复合法制备了密封用膨胀石墨/三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料,研究了复合材料的气体阻隔性能。结果表明,膨胀石墨以纳米尺寸分散在复合材料中,长径比大,沿材料表面取向的片层形成了致密的小分子阻

隔层,延长了气体等小分子的有效扩散路径,阻碍了气体扩散,从而大大提升了复合材料的气体阻隔性能。

1.4 强度性能

方庆红等^[17]采用不同粒径(30~150 nm)的石墨制备了纳米石墨/NR复合材料,研究了石墨粒径对复合材料强度性能的影响。结果表明,粒径较大的石墨对复合材料的补强作用较明显。

张志毅等^[18]制备了石墨/聚氨酯弹性体(PU)复合材料,并对复合材料的性能进行了研究。结果表明:石墨与PU的相容性和在PU中的分散性较好;当石墨质量分数小于0.15时,随着石墨质量分数增大,复合材料的300%定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度提高;石墨在复合材料中的质量分数达到0.3时,复合材料的硬度最大,强度性能下降。

2 改性石墨的应用研究

石墨具有极强的疏水性,易团聚,通过改性可以改善其与橡胶基体之间的界面相容性,从而提升橡胶材料的综合性能。目前常用的品质石墨改性剂是钛酸酯偶联剂和硅烷偶联剂。李明琴等^[19]采用硅烷偶联剂对石墨改性,研究了改性石墨/NR复合材料的制备及性能。结果表明:偶联剂Si69对石墨的改性效果较好;偶联剂Si69改性石墨/NR复合材料的导热性能和物理性能提高;随着偶联剂Si69改性石墨用量增大,复合材料的导热性能提高,物理性能先提高后下降;当改性石墨用量为30份时,复合材料的综合性能较好。

李冬冬等^[20]用钛酸酯偶联剂对石墨进行改性,研究改性石墨与炭黑并用对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)导热性能和物理性能的影响。结果表明:改性石墨在MVQ中分散性较好,提高了MVQ的导热性能和物理性能;石墨用量增大,形成的导热网链增多,MVQ的热导率增大;当石墨/炭黑质量比为25/5时,MVQ的热导率较大,综合性能较好。

何燕等^[21]用聚丙烯酸酯改性石墨,研究了改性石墨/NR复合材料的制备和性能。结果表明:改性石墨聚集作用降低,表面粗糙度提高及有机基团增多,石墨与橡胶之间的结合作用增强,复

合材料的导热网链和“桥接”导热通道增多,导热性能和物理性能提高;聚丙烯酸酯软硬段单体配比影响改性效果,当石墨与改性单体质量比为10/1、软硬段单体的质量比接近1/1时,复合材料综合性能较好。

周文雅^[22]采用湿法改性隐晶质石墨,研究了隐晶质石墨/NR复合材料的性能。结果表明:隐晶质石墨经搅拌磨超细粉碎后用钛酸酯偶联剂TC-200s作改性剂,改性的最佳工艺条件为温度 25℃,时间 15 min,矿浆质量分数 0.1,改性剂/隐晶质石墨质量比 1/100;改性隐晶质石墨与NR相容性好,在NR中分散均匀;隐晶质石墨/NR复合材料的性能与炭黑/NR复合材料相当,改性隐晶质石墨可替代炭黑作补强剂。

3 结语

随着科学技术日新月异的发展,对橡胶材料的耐高温性能、耐磨性能、气体阻隔性能和强度性能等提出了更高的要求。石墨以其独特的理化性质,作为橡胶功能填料,在橡胶工业中起着重要的作用。

参考文献:

- [1] 瞿翌,胡冠昱,瞿国瑞.盐浴炉石墨组合电极的研制[J].工具技术,2003,37(9):23-25.
- [2] 李小波,涂文懋,胡鸿雁.隐晶质石墨提纯试验方法[J].炭素技术,2013,32(5):19-22.
- [3] 蒋宏意.湖南省类石墨矿床成因类型及其地质特征[J].非金属矿,1994,17(6):12-15.
- [4] 方晓波,黄承亚,朱立新.石墨和二硫化钼填充氟橡胶的摩擦磨损特性研究[J].润滑与密封,2008,33(3):72-74.
- [5] 杨建.石墨填充橡胶材料的性能研究及纳米复合材料的制备[D].北京:北京化工大学,2008.
- [6] 史俊红,杨建.超细石墨/HNBR复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2008,55(3):146-148.
- [7] 秦红玲,周新聪,闫志敏,等.一种低噪声的舰船尾轴承材料及其性能研究[A].第11届全国摩擦学大会.兰州:2013.
- [8] 杨汉祥,梁玉蓉.石墨/二硫化钼/丁腈橡胶复合材料的性能[J].合成橡胶工业,2013,36(3):212-215.
- [9] 姜国栋.用二硫化钼石墨填充聚四氟乙烯摩擦学特性的研究[J].佳木斯大学学报,1999,17(4):342-344.
- [10] 胡亚非,王启立,隋敏.碳素石墨磨损性能与润滑成膜特性研究[J].中国矿业大学学报,2008,37(2):216-218.

- [11] Mansour S A, Al-Ghouri M E. Thermal Properties of Graphite-loaded Nitrile Rubber/Poly(vinyl chloride) Blends. *Polymer Science*, 2010, 116(6): 3171-3177.
- [12] 闫海泉, 何燕, 马连湘. 改性石墨对天然橡胶导热性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2012, 59(11): 669-672.
- [13] 谢伟, 彭顺文. 隐晶质石墨含量与粒径对复合材料导热性能的影响[J]. *功能材料*, 2014, 19(45): 19040-19044.
- [14] 唐伟, 王旭. 聚丁烯(PB)/石墨导热复合材料的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2007.
- [15] 孙凤勤, 洪玲. 可膨胀石墨对室温硫化硅橡胶性能的影响[J]. *化学通报*, 2011, 74(4): 376-378.
- [16] 黄琨, 黄渝鸿, 郭静, 等. 三元乙丙橡胶/石墨功能复合材料的制备与性能分析[J]. *绝缘材料*, 2008, 41(2): 53-55.
- [17] 方庆红, 宋博. 纳米石墨/天然橡胶复合材料的应力软化与动态性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(6): 1446-1448.
- [18] 张志毅, 薛艺. 石墨/聚氨酯弹性体复合材料的制备及性能研究[J]. *聚氨酯工业*, 2013, 28(3): 14-16.
- [19] 李明琴, 张佳佳, 牛慧军. 改性石墨对天然橡胶复合材料导热性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2012, 59(4): 208-210.
- [20] 李冬冬, 韩雄伟, 申屠宝卿. 石墨及其表面改性对硅橡胶导热性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2010, 33(1): 49-52.
- [21] 何燕, 闫海泉, 张江辉. 聚丙烯酸酯改性石墨及其对天然橡胶导热性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2012, 35(4): 291-294.
- [22] 周文雅. 天然超细石墨粉的制备及其复合材料的力学性能研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2005.

收稿日期: 2015-12-02

Application of Graphite in Rubber Materials

TONG Xi¹, WU Jiangtao¹, FAN Debo²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Chengdu Shengbang Seals Co., Ltd, Chengdu 610200, China)

Abstract: In this paper, the application of graphite as functional filler in rubber material is investigated. Graphite has a unique layered structure and offers good wear resistance, electrical conductivity, gas barrier property and strength for rubber materials such as NR, NBR, HNBR, MVQ, FKM and EPDM. When graphite is modified by titanate coupling agents or silane coupling agents, the compatibility between graphite and rubber materials and the overall properties of the rubber compound are improved.

Key words: graphite; rubber; modification; wear resistance; electrical conductivity; gas barrier property

美国终止对我国工程机械轮胎“双反”调查

中图分类号: TQ336.1; F742 文献标志码: D

2016年1月8日, 美国蒂坦轮胎公司(Titan Tire Corporation)和美国钢铁工人联合会(USW)联合向美国商务部和美国国际贸易委员会(ITC)提交起诉书, 要求对来自中国、印度和斯里兰卡的工程机械轮胎(OTR轮胎)进行反倾销和反补贴的“双反”调查。

2016年2月19日, ITC的投票结果决定结束其对来自中国进口的工程机械轮胎反倾销和反补贴调查。不过, ITC表示, 将继续对印度和斯里兰卡进口的工程机械轮胎进行“双反”调查。

在2月19日的初步听证会上, ITC认定有合理

的迹象表明, 美国的轮胎产业受到来自印度和斯里兰卡进口工程机械轮胎实质性的伤害, 也就是说被调查的轮胎在美国以低于公平价值销售, 违反了公平的原则。

ITC全部6名委员投票一致认为, 与从印度和斯里兰卡进口的工程机械轮胎损害比较, 从中国进口的工程机械轮胎的影响是微不足道的。

美国商务部将继续调查从印度和斯里兰卡进口的工程机械轮胎产品, 对其初步的反补贴税决定将于2016年4月4日, 或与其初步的反倾销税决定一起于2016年6月16日确认。

(本刊编辑部)

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织