

类石墨烯材料在 V 带压缩胶中的应用研究

黄鑫¹, 谢家振², 邓涛*

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042

2. 南方石墨研究院(湖南)有限公司, 湖南 长沙 410000)

摘要: 课题研究了新型类石墨烯材料 G66 在普通 V 带压缩胶中的应用, 通过对压缩胶中 N660 炭黑的替换, 考察胶料的加工性能、物理机械性能、动态生热性能、导热性能。结果表明: G66 从 0 份替换增加到 36 份, 混炼胶的 t_{10} 缩短, M_L 和门尼黏度上升, 硫化胶硬度、拉伸强度和定伸应力随着用量的增加提升明显, 高温下的压缩永久变形下降, 同时共混胶的导热系数呈线性增大, 制品的硫化时间缩短明显。

关键词: 天然橡胶; 氯丁橡胶; 类石墨烯; V 带压缩胶; 导热性能

中图分类号: TQ330.381

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)05-0036-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.05.009

氯丁橡胶(CR)和天然橡胶(NR)是橡胶工业应用十分广泛的胶种, 使用量巨大。氯丁橡胶作为极性橡胶其氯原子分布在双键碳上形成乙烯基氯的结构, 这种结构的氯不易被取代, 反应活性低, 因此氯丁橡胶有着良好的耐老化性能, 同时侧基的氯原子给氯丁橡胶提供了优异的阻燃性能, 这两点的结合使氯丁橡胶给高温动态制品(如传动带)提供了良好的使用性及安全性。天然橡胶有着具有弹性大、定伸应力大、电绝缘性优良、耐磨性好、良好的自黏性和互黏性以及优良的综合加工性能等特点^[1-3]。同时作为自补强性橡胶, 受到拉伸时大分子链沿应力方向发生取向, 从而形成结晶, 使其在不填充或低填充量时也有着良好的拉伸强度。天然橡胶的并入能够显著改善氯丁橡胶黏辊、硬化等工艺问题, 并且极大地降低成本。

对于 V 带压缩胶, 在使用过程中要承受带轮旋转所带来的交变应力, 因此要求压缩胶有良好的动力学性能, 同时 V 带与带轮之间的摩擦和旋转时所产生的屈挠都会产生巨大的热量, 为此降低压缩胶的动态生热或者加快热量的散发对 V 带的老化至关重要。橡胶的动态性能及热量的生成与传递受填料的影响很大, 在保证压缩胶强度与挺性的前提下, 使用大比表面积、低结构度的补强填料以降低生热很有必要。

本文通过试验将新型类石墨烯材料 G66 以不同的比例替换炭黑 N660, 作为填充补强材料应用于 CR/

NR 共混胶中, 使其均匀分散同时考察其硫化特性, 力学性能, 动态生热性能, 导热性能以及永久变形, 探究 G66 在 V 带压缩胶中替代 N660 的可行性。

1 实验部分

1.1 原材料

NR 3# 烟片胶, 海南农垦; CR2322, 重庆长寿化工有限公司; G66, 中国建材-南方石墨研究院; N220、N330, 卡博特公司; ZnO; SA 等其他原材料均为市售。

1.2 主要仪器与设备

开放式炼胶机, X(S)K-160, 上海双翼橡塑机械有限公司; 橡塑试验密炼机, XSM-500, 上海科创橡塑机械设备有限公司; 无转子硫化仪, GT-M2000-A, 台湾高铁有限公司; 平板硫化机, HS 1007-RTMO, 深圳佳鑫电子设备科技有限公司; 电子拉力机, I-7000S, 台湾高铁有限公司; 气动冲片机, CP-25B, 扬州市天发试验机械有限公司。

1.3 实验配方

CR/NR 共混胶中, 并用比例为 55/45, N660 和

作者简介: 黄鑫(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性及热塑性弹性体的制备与性能研究。

* 通讯作者

收稿日期: 2022-08-22

G66为变量,具体用量如表1所示。

表1 N660和G66用量变化实验配方

试样编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
N660	36	27	18	9	0
G66	0	9	18	27	36

其余配合剂如下(单位:份):N330 24, CaCO₃ 37, 固体古马龙 6, 防老剂 4010NA 1.5, 防老剂 RD 1, HSt 2.5, ZnO 5, MgO 4, DM 1.3, S 2.1, 合计 220.4。

1.4 试样制备

在密炼机内按配方比例分别制备含有N660和G66的母胶,具体操作如下:将NR和CR生胶用开炼机薄通塑炼后剪成小块后加入转子转速为25 r·min⁻¹的密炼机中,待转矩稳定后加入古马隆、防老剂等小料,转矩稳定后加入填料,密炼时间达到10 min后将转子转速调至10 r·min⁻¹,排胶。再按表1中的比例取两种母胶进行共混,在开炼机上包辊加入氧化锌、氧化镁、硫黄和促进剂,左右各割三刀,辊距调至最小薄通6次,最后将辊距调至2 mm下片,制成质量相同的5个试样。

胶片停放16 h后,通过无转子硫化仪在155 °C测定试样的硫化曲线。

在平板硫化机上155 °C × t₉₀硫化试样。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性:按GB/T 16584—1996标准测试,用硫化仪进行测试。测试温度为硫化温度,转动角度均为±1°。

(2) 拉伸性能测试:按GB/T 528—2008标准测试,用电子实验机进行测试,速度为500 mm/min,测试温度为室温。

(3) 邵尔A硬度测试:按GB/T 531.1—2008标准测试,用硬度计进行测试,测试温度为室温。

(4) 门尼黏度测试:按GB/T 1233—92标准测试, M_{L(1+4)}^{100 °C}。

(5) 压缩永久变形:按GB/T 7759.1—2015标准测试。

(6) 硫化胶表面电阻:按GB/T 40719—2021测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性及门尼黏度

对CR/NR共混胶在155 °C下进行硫化特性的测试,并探究不同G66/N660共混比对硫化胶硫化特性的影响,测试结果数据如表1所示。

表2 不同G66/N660并用比对CR/NR硫化特性的影响

试样编号	M _H /(dN·m)	M _L /(dN·m)	M _H -M _L /(dN·m)	T ₁₀ /min:s	T ₉₀ /min:s
1#	15.65	1.70	13.95	1:14	10:03
2#	14.74	1.76	12.98	1:16	9:25
3#	17.20	1.80	15.40	1:08	9:36
4#	16.84	2.11	14.73	1:07	10:01
5#	17.38	2.41	14.97	1:05	10:09

随着G66填充量的增加,焦烧时间t₁₀略有缩短,这可能归因于G66更好的导热性能,后续的导热系数的测定也证明了这一点;而工艺正硫化时间t₉₀在少量替换时明显缩短,随着替换量的增大反而出现增加的现象。由表显示,硫化曲线的最低扭矩随G66的替换量增大是上升的,图1为不同G66/N660并用比下CR/NR共混胶的门尼黏度,门尼黏度是呈现了上升的趋势,不填充G66和全替换下的门尼黏度从48提升到了60,可见G66的填充会使得混炼胶的黏度明显增加,流动性下降。

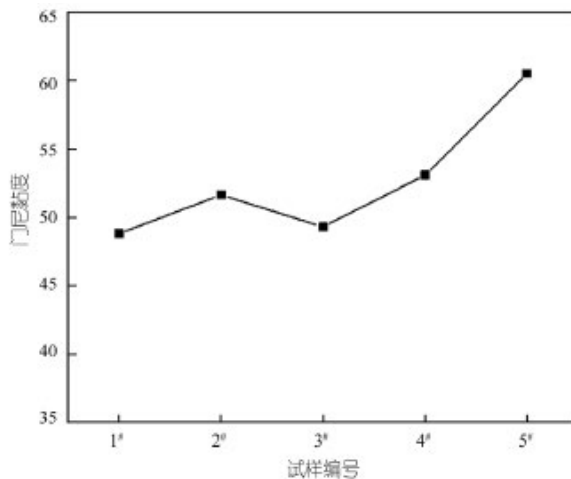


图1 不同G66/N660并用比下CR/NR共混胶的门尼黏度

2.2 力学性能

表3为不同G66/N660替换量下CR/NR共混胶的力学性能,G66替代后,共混胶的硬度增大,拉伸强度随填充量的增大逐渐提升,全替换后上升1 MPa左右,同时扯断伸长率也略有提高,小变形下的定伸应力提升明显。可见虽然类石墨烯的粒径大,但表面粗糙度大,比表面积大,与橡胶大分子依然能形成良好的物理结合,这种物理结合使得G66在补强性能与N660相当或优于N660。

2.3 动态力学性能

V带在使用过程受到的交变力的作用,即应力呈周期性变化,因此有必要研究硫化胶的动态力学性能。

表 3 不同 G66/N660 替换量下 CR/NR 共混胶的力学性能

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
硬度 / 邵 A	70	73	74	74	73
拉断强度 /MPa	13.6	13.7	13.8	14.4	14.5
扯断伸长率 /%	434	417	460	442	476
50% 定伸应力 /MPa	1.7	1.7	1.6	1.8	1.9
100% 定伸应力 /MPa	2.9	3.0	2.8	3.1	3.2
200% 定伸应力 /MPa	6.1	6.3	5.8	6.4	6.2
300% 定伸应力 /MPa	9.7	10.0	9.3	9.9	9.6

在 60 °C 下测试了 CR/NR 共混胶的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 并计算了损耗因子 ($\tan\delta$)，考察在不同 G66/N660 替换量下共混胶的动态力学性能。

图 2、图 3 分别为 G66/N660 替换量对 CR/NR 共混胶储能模量、损耗模量以及损耗因子的影响，随着 G66 的引入，共混胶的 G' 和 G'' 都随之下降，替换量达到 18 份时最低，当 G66 替换量继续增加，共混胶的模量上升； $\tan\delta$ 在基本保持不变，只有在替换量 18 份时产生了小程度的波动，说明 G66 填充与 N660 填充的共混胶在使用时的动态生热相当。

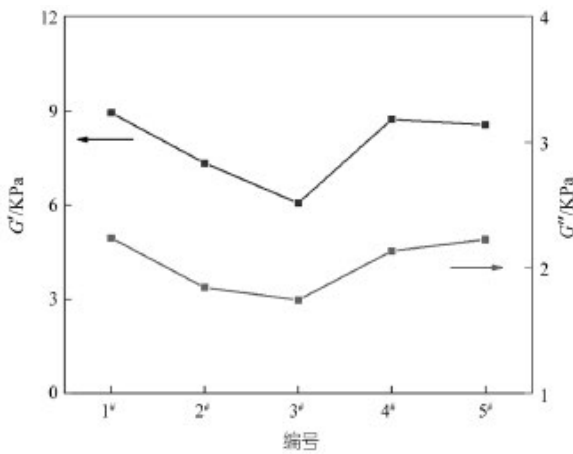


图 2 G66/N660 替换量对 CR/NR 共混胶储能模量、损耗模量的影响 (kPa)

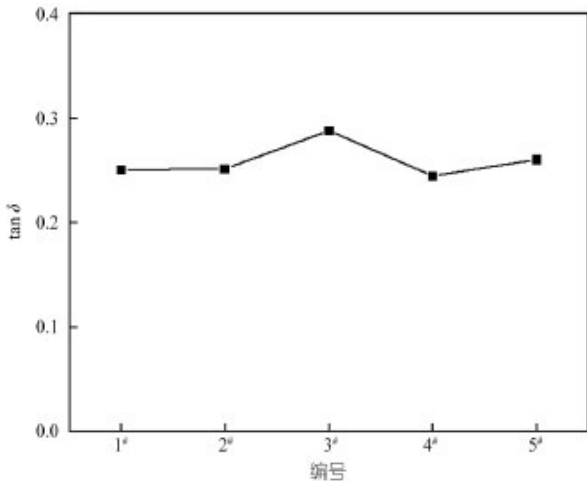


图 3 G66/N660 替换量 CR/NR 共混胶损耗因子的影响

2.4 导热性能

测定了不同 G66/N660 替换量下 CR/NR 共混胶的导热系数，随着 G66 替换量的增加，共混胶的导热系数呈线性增加，说明 G66 的添加能够增加共混胶的导热性能，一方面在产品生产，尤其是较大规格 V 带生产时带体传热较快并尽快受热均匀，提高产品硫化速度和均匀性，缩短硫化时间，提高生产效率；另一方面，较好的导热性能能够使 V 带在使用过程中产生的热量尽快散出，减少老化，延长其使用寿命。

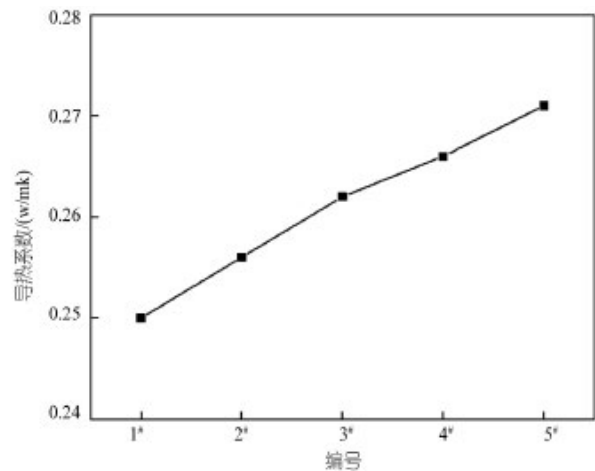


图 4 G66/N660 替换量 CR/NR 共混胶导热系数的影响

利用传热有限元结合等效硫化计算，得到不同 G66/N660 替换量对 V 带压缩胶实际生产时硫化时间的影响，计算时采用的 C 型 V 带规格，节宽 19 mm，顶宽 22 mm，高度 14 mm，计算结果如下表所示。当产品的厚度增大，导热系数变化对硫化时间所带来的影响明显增大，当硫化试样仅为 2~3 mm 时，填料替换的影响在 30 s 左右，当硫化试样厚度增加到 14 mm，填料对硫化时间的影响已经接近 2 min；随着 G66 替换量的增大，胶料的导热系数增大，胶料传热速度加快，硫化时间逐渐缩短，在实际的生产中能够大大地提高生产效率。

2.5 压缩永久变形性能

V 带压缩胶需要考察其压缩永久变形性能，研究

表4 G66/N660 替换量对C型V带压缩胶实际硫化时间的影响

试样编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
实际硫化时间/min	13.65	12.84	12.26	11.94	11.83

不同G66/N660并用比下的共混胶在100℃×72h的压缩永久变形性能,结果如图5所示。当G66填充量超过18份后,CR/NR共混胶的压缩永久变形更小,说明此时G66的片层结构和橡胶分子链产生了较好的物理结合,这种物理结合不像化学交联在高温下会产生交联键的重排,而是在高温下有一定的稳定性,使其在高温下依然能够保持原有的分子链结构,降低了其在使用过程中受到应力后产生的不可逆形变。

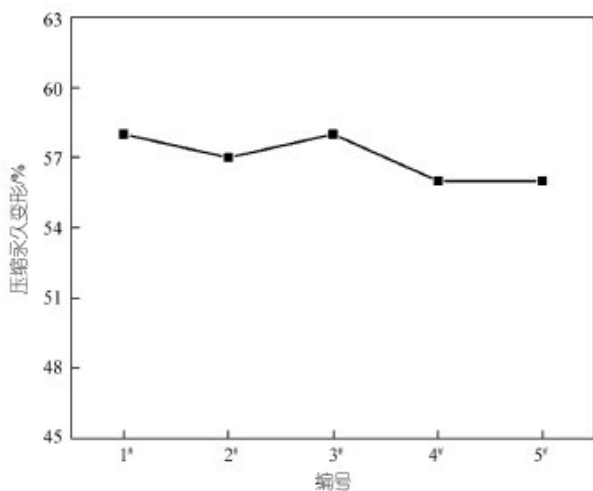


图5 G66/N660 替换量 CR/NR 共混胶压缩永久变形的影响

3 结论

在CR/NR共混胶中填充G66新型类石墨烯材料,随着G66对N660替换量的增大,

(1) 共混胶的焦烧时间略有缩短, M_L 升高,门尼黏度升高。

(2) 共混胶的硬度、拉断强度、扯断伸长率、定伸应力有所提升,扯断永久变形略有升高,G66片层结构与橡胶分子链的物理结合使其有着比N660更优异的补强性能。

(3) 共混胶在60℃下的动态剪切损耗模量 G'' 、储能模量 G' 在填充18份时最低,损耗因子 $\tan\delta$ 在18份时最高,替代时应避开该替代量。

(4) 共混胶的导热系数增大,V带的硫化时间缩短明显。

(5) 压缩永久变形呈下降趋势,在填充超过18份后最低。

参考文献:

- [1] 程帅帅. 高性能石墨烯天然橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 中北大学.
- [2] Noguchi F, Zhou Y, Kosugi K, et al. Effect of strain-induced crystallization on the tear strength of natural rubber/styrene butadiene rubber blend[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(6):1 850-1 858.
- [3] Chen L, Guo X, Luo Y, et al. Effect of novel supported vulcanizing agent on the interfacial interaction and strain-induced crystallization properties of natural rubber nanocomposites[J]. *Polymer*, 2018, 148:390-399.

Research on the application of graphene like materials in V-belt compression rubber

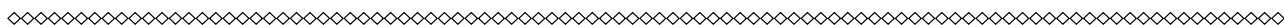
Huang Xin¹, Xie Jiazhen², Deng Tao^{1*}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China;
2. Southern Graphite Research Institute (Hunan) Co. LTD., Changsha 410000, Hunan, China)

Abstract: The study investigated the application of a novel graphene like material G66 in ordinary V-belt compression rubber. By replacing N660 carbon black in compressed rubber, the processing performance, physical and mechanical properties, dynamic heat generation performance, and thermal conductivity of the rubber material were investigated. The results showed that the replacement of G66 increased from 0 parts to 36 parts, and the t_{10} of the mixed rubber was shortened; M_L and Mooney viscosity increase; The hardness, tensile strength, and tensile stress of vulcanized rubber increase significantly with the increase of dosage. Reduced compression permanent deformation at high temperatures; At the same time, the thermal conductivity of the blended rubber increases linearly, and the vulcanization time of the product is significantly shortened.

Key words: natural rubber; neoprene rubber; graphene like materials; V-belt compression rubber; thermal conductivity

(R-03)



轮胎产业园设立，5万 t OTR 项目拟入驻！

The tire industry park has been established, and a 50000 ton OTR project is planned to settle in!

近日，山东省荣成市政府作出批复，同意设立绿色轮胎智能制造产业园，近期拟引入浦林成山（山东）轮胎有限公司 5 万 t 非公路轮胎项目。

据了解，园区规划面积约 156 亩（10.4045 公顷），园区聚焦轮胎产业的高端化、智能化、绿色化、集群化发展，重点接纳绿色、低碳、环保、智能的高端轮胎制造项目。

从园区拟引进项目看，园区占地范围内仅为浦林成山（山东）轮胎有限公司一家企业，园区规划近期为该公司 5 万 t 非公路轮胎项目，远期为该公司绿色智能轮胎的研发更新及产业化项目。

园区规划发展目标是：到 2030 年，全面完成基础设施、设备引进安装生产及配套设施建设，实现大型和巨型工程轮胎的开发，农业子午线轮胎、静音轮胎的开发，并实现关键技术的量产落地。园区工业总产值，2030 年达到 15 亿元，2035 年达到 20 亿元，从而将园区打造为行业领先的全钢巨胎领军园区。

编自“中国轮胎商务网”

SABIC 推出全新车用树脂

SABIC launches a new automotive resin

2024 年 4 月 15 日，SABIC 宣布推出耐候型 LNP SLX 共聚物组合的最新产品——LNP ELCRES SLX1271SR 树脂，为汽车行业提供一种全新的外饰零部件彩色模制解决方案。采用这种新型的解决方案，客户可以获得免漆的环境优势和潜在系统成本优势，同时长期保持外饰零部件的美观。

此外，研究表明，一般车辆的生命周期内，绝大多数挥发性有机化合物是在喷漆过程中排放的。尽管汽车行业开始采用对环境影响比较低的解决方案，但其中许多产品仍会排放一些挥发性有机化合物。因此，很多制造商依靠彩色模制热塑性塑料来避免挥发性有机化合物的排放和昂贵的二次操作，这是 SABIC 最新产品的潜在市场。

SABIC 特材部亚太区研发和应用总监王勤表示：“最新 LNP 共聚物技术解决了传统材料的缺点，如耐刮性问题，提升了免漆热塑性塑料的吸引力。SABIC 的固有紫外线吸收层等创新有助于这种新型树脂在车辆使用寿命内，保持其光泽和机械性能。”

编自“中国化工报”

(R-03)

