

原材料·配方

# 改性隐晶质石墨/炭黑/丁腈橡胶复合材料的制备与性能

童曦,伍江涛,高佳华

(北京橡胶工业研究设计院有限公司,北京 100143)

**摘要:**采用液体丁腈橡胶(LNBR)改性隐晶质石墨(CG),研究改性CG/炭黑/丁腈橡胶(NBR)复合材料的硫化特性、物理性能、动态力学性能和填料分散性。结果表明:CG颗粒的尺寸小、断面丰富、表面粗糙和较多结构缺陷增强了其反应活性;CG和改性CG均可以提高硫化胶的拉伸性能和撕裂强度,并且随着其用量增大,硫化胶的物理性能进一步提高;与CG相比,改性CG具有更好的补强效果,这是由于LNBR包覆改性使其表面呈疏水性,有助于填料-橡胶的界面作用增强以及填料在橡胶基体中的分散性和浸润性提高。

**关键词:**隐晶质石墨;改性;液体丁腈橡胶;丁腈橡胶;炭黑;复合材料;包覆改性;分散程度

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>3;TQ333.7

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2021)11-0832-06

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2021.11.0832



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

填料的分散程度和界面作用对橡胶复合材料的性能具有重大影响<sup>[1-4]</sup>。由于无机粉体与有机高分子材料之间存在表面能差异,粉体在高粘度橡胶基体中难以实现均匀分散,因此通常采用粉体改性的方式增强填料-橡胶的界面作用<sup>[5-6]</sup>并提高填料的分散程度。隐晶质石墨(CG)是煤系石墨的一种,具有固定碳含量高、粒径小、结晶程度低和结构缺陷多等特点<sup>[7]</sup>。我国的CG资源主要集中在湖南、内蒙古、吉林、福建、山东等省或自治区,由于开发程度较低,认识不够深入,其主要以低附加值的初加工产品使用,在一些地区甚至被当作煤直接燃烧,造成了极大的资源浪费。目前CG在橡胶工业中的应用研究较少。

液体丁腈橡胶(LNBR)作为一种低相对分子质量增塑剂,具有与丁腈橡胶(NBR)相似的结构,还可与NBR发生共交联,有助于填料浸润和分散,不易抽出和迁移<sup>[8-9]</sup>。P. SREENIVASAN等<sup>[10]</sup>采用

密炼工艺制备了LNBR改性粘土,大幅提高了粘土在NBR基体中的分散程度。杨建<sup>[11]</sup>将LNBR加入到石墨纳米片的丙酮溶液中,经过沉淀、析出和烘干制得改性石墨,但结果表明通过该方法制备的改性石墨并未改善NBR复合材料的性能,分析原因可能是残留的丙酮影响复合材料的性能或石墨的分散程度改善有限。此外,这种制备方法的另一个缺点是涉及溶剂后续处理问题。

为了寻找一种适用于CG的绿色、简便和有效的改性方法并进一步增强填料-橡胶的界面作用和提高填料的分散程度,本工作以LNBR为改性剂,通过加热搅拌的方法制备改性CG,研究改性CG/炭黑/NBR复合材料的结构和性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NBR, 牌号2707, 中国石油兰州石化公司产

**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。

**E-mail:**330972596@qq.com

**引用本文:**童曦,伍江涛,高佳华. 改性隐晶质石墨/炭黑/丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J]. 橡胶工业, 2021, 68(11): 832-837.

**Citation:** TONG Xi, WU Jiangtao, GAO Jiahua. Preparation and properties of modified CG/carbon black/NBR composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(11): 832-837.

品;LNBR,浅黄色粘稠液体,牌号TXN18,中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司产品;炭黑N550,上海卡博特化工有限公司产品;CG,固定碳质量分数为0.82,平均粒径为2.9  $\mu\text{m}$ ,南方石墨有限公司产品。

### 1.2 试验配方

NBR 100,炭黑N550 40,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂CBS 1.5,促进剂MDTS 1.5,CG或改性CG 变量,LNBR 变量。

### 1.3 主要设备和仪器

JM-2型可加热搅拌机,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;JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品;Talos F200C型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司产品;InVia型显微共焦激光拉曼光谱仪,英国Renishaw公司产品;LSA60型接触角测量仪,德国劳达科学公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;RC2000E型无转子硫化仪和T2000E型电子拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;LX-A型邵尔硬度计,上海六菱仪器厂产品。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 LNBR改性CG的制备

将125 g LNBR置于可加热搅拌机的搅拌罐中,在转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下分5次加入CG,每次加50 g,共计加入250 g,经充分搅拌后制得LNBR改性CG预混物,其中CG/LNBR用量比为2/1。将预混物在开炼机上过辊,压延后得到混合均匀的片状预混物,将其剪成颗粒状待用。图1为片状及颗粒状LNBR改性CG预混物的照片。

#### 1.4.2 CG/炭黑/NBR复合材料的制备

NBR在开炼机上塑炼后,依次加入硫黄、硬脂酸、氧化锌、CG或改性CG、炭黑N550、促进剂CBS和促进剂MDTS。复合材料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160 \text{ }^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

### 1.5 测试分析

(1)CG的微观形貌分析:采用SEM观察样品的微观形貌,工作电压为10 kV;采用TEM观察样品的微观结构,工作电压为120 kV。

(2)CG的拉曼光谱测试:采用拉曼光谱仪测



(a) 片状预混物



(b) 颗粒状预混物

图1 片状及颗粒状LNBR改性CG预混物

Fig.1 Sheet and granular premixes of modified CG with LNBR 试样品的结构缺陷,激光波长为532 nm,拉曼位移扫描范围为 $100 \sim 3\,500 \text{ cm}^{-1}$ 。

(3)CG的接触角测试:采用接触角测量仪测量样品的接触角,采用座滴法,将蒸馏水滴于压实样品表面,通过显微镜和相机获取数字图像,进行数字图像处理得到接触角。

(4)混炼胶的Payne效应分析:采用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,频率为1 Hz,应变为0.7%~400%。

(5)混炼胶的硫化特性测试:采用无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性,温度为 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(6)硫化胶的微观结构分析:采用SEM分析CG在橡胶基体中的分散情况,用液氮脆断试样(硫化胶),试样断面喷金处理后观察其形貌,工作电压为10 kV。

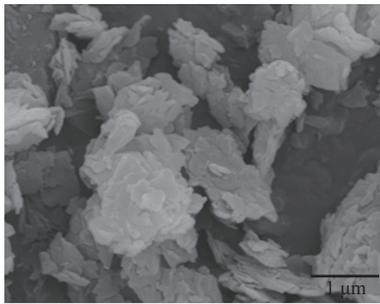
(7)其他性能测试:按相应国家标准进行。

## 2 结果与讨论

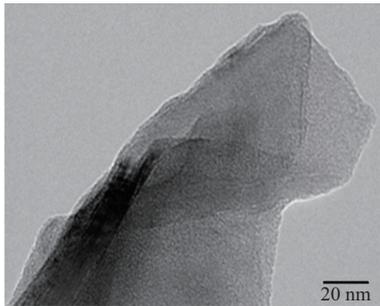
### 2.1 CG的微观形貌

CG的SEM和TEM照片如图2所示。

从图2(a)可以看出:CG颗粒的形状不规则,粒径为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ,长径比为 $5 \sim 10$ ,断面丰富,由横



(a) SEM照片



(b) TEM照片

图2 CG的微观形貌

Fig. 2 Microstructures of CG

向尺寸为50~500 nm的片状微小石墨晶体乱序堆叠而成;微小石墨片暴露出更多的微晶边缘和结构缺陷。从图2(b)可以看出,CG颗粒边缘处可见类石墨烯薄层结构,并且存在大量褶皱和折叠,从而增大了其比表面积和表面粗糙度。

## 2.2 CG的结构缺陷

石墨材料的结构缺陷常用拉曼光谱表征,CG的拉曼光谱如图3所示。

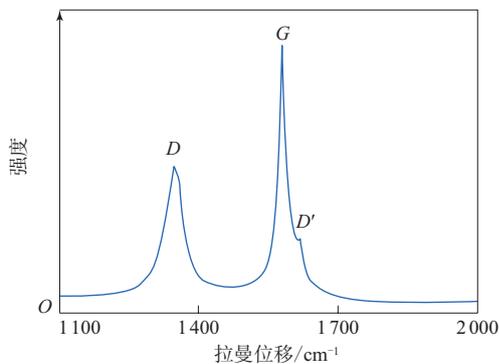


图3 CG的拉曼光谱

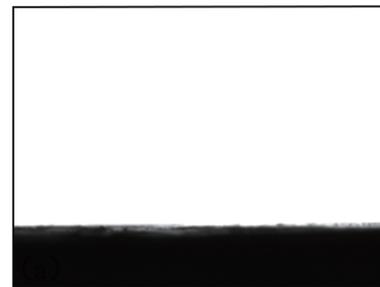
Fig. 3 Raman spectrum of CG

从图3可以看到,CG具有明显的D峰和G峰,其中1354 cm<sup>-1</sup>处的D峰与结构缺陷有关,1579 cm<sup>-1</sup>处的G峰与sp<sup>2</sup>碳原子的E<sub>2g</sub>声子模式有关。石墨的

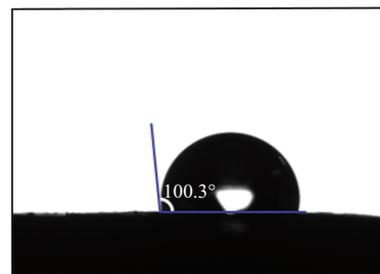
结构缺陷程度可用D峰与G峰的峰强比( $I_D/I_G$ )表征。经测算,CG的 $I_D/I_G$ 为0.878,表明结构缺陷较多。同时,在1610 cm<sup>-1</sup>处观察到D峰中存在一肩峰D',该峰同样与结构缺陷有关,表示CG的结构紊乱和缺损。CG的结构缺陷包括零维空位和间隙原子、一维位错、二维层错和晶界、三维嵌入和孔洞<sup>[12]</sup>。通常认为缺陷破坏了CG晶体的完美结构,但CG的这些结构缺陷在橡胶中具有特殊作用。根据分子轨道分析和密度泛函理论<sup>[13]</sup>,石墨的结构缺陷可以降低其活化势垒,提高反应活性。CG的活性点位改善了其与橡胶的吸附性,有助于增强填料-橡胶的界面作用。

## 2.3 CG和改性CG的接触角

CG和改性CG的接触角如图4所示。



(a) CG



(b) 改性CG

图4 CG和改性CG的接触角

Fig. 4 Contact angles of CG and modified CG

从图4(a)可以看到,水滴在CG表面消失,表明CG具有超亲水性,该结果与鲜海洋<sup>[14]</sup>的研究结果一致。分析认为,CG的超亲水性主要与以下三方面因素有关:(1)杂质组分中存在一定量的微细粒粘土矿物,这些硅酸盐类粘土矿物呈亲水性,一定程度上改变了CG的表面特性;(2)缺陷态结构影响表面特性,CG微晶边缘存在大量结构缺陷,缺陷产生断键或悬挂键,继而产生未配对电子,改

变了原本的电子云结构,增大了表面活性及对水的吸附性;(3)CG颗粒较小且微晶间无序堆叠,更容易发生浸润。CG粒径( $R_a$ )可根据拉曼光谱计算,该计算公式由Tuinstra-Koenig方程推出:

$$R_a = (2.4 \times 10^{-10}) \times \lambda^4 \times (I_D/I_G)^{-1}$$

式中, $\lambda$ 为激光波长,取532 nm。

经测算,CG的 $R_a$ 为21.90 nm,颗粒较小。CG中亲水粘土矿物、缺陷态结构以及细小晶粒共同作用使其表面呈现超亲水性,由此可见矿物的组成、结构和形貌将对CG的表面特性产生重要影响。从图4(b)可知,改性CG接触角为 $100.3^\circ$ ,呈疏水性,表明LNBR在CG表面实现了成功包覆和改性。CG经过改性后表面从亲水性转变为疏水性,有利于增强填料-橡胶的界面相容性,提高填料在橡胶基体中的分散程度,即填料在分散过程中更容易与橡胶发生浸润和粘附。

### 2.4 混炼胶的Payne效应

混炼胶的储能模量( $G'$ )-应变曲线见图5。

通常用低应变( $\leq 0.7\%$ )下 $G'$ ( $G_0$ )和高应变( $\geq 400\%$ )下 $G'$ 之差( $\Delta G$ )表示填料网络结构的强弱。从图5可以看出,随着应变增大,混炼胶的 $G'$ 迅速减小,表现出明显的Payne效应,这主要是由

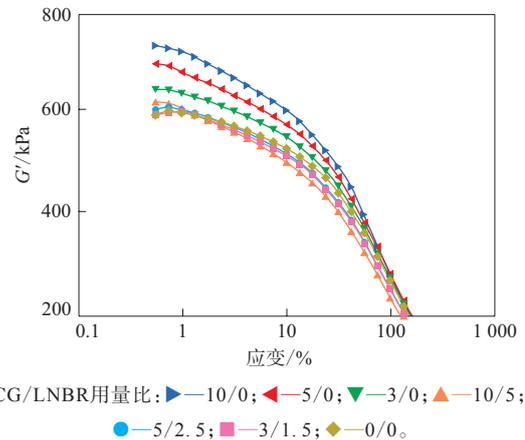


图5 混炼胶的 $G'$ -应变曲线  
Fig. 5  $G'$ -strain curves of compounds

于应变增大导致填料网络结构破坏。随着CG用量增大, $G_0$ 和 $\Delta G$ 均增大,表明Payne效应增强,填料分散程度下降。而改性CG的加入对 $G_0$ 和 $\Delta G$ 影响不大,这是由于填料对模量的贡献与LNBR的增塑作用相互抵消,LNBR减弱了橡胶分子间的相互作用,同时改性CG与橡胶具有较好的界面相容性,有助于提高填料的分散程度,减弱Payne效应。

### 2.5 混炼胶的硫化特性

混炼胶的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出,随着CG用量增大,混炼胶的

表1 混炼胶的硫化特性  
Tab. 1 Vulcanization characteristics of compounds

项 目	CG/LNBR用量比						
	0/0	3/0	5/0	10/0	3/1.5	5/2.5	10/5
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	7.00	7.05	7.10	7.45	7.25	7.10	7.05
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	29.85	30.00	30.55	32.80	32.15	30.80	30.04
$t_{10} / \text{min}$	2.08	2.07	2.07	2.10	1.90	1.92	2.00
$t_{90} / \text{min}$	10.08	9.77	11.42	12.37	13.03	11.93	11.12

$F_L$ 和 $F_{\max}$ 逐渐增大,表明胶料的流动性变差并且交联密度增大, $t_{10}$ 基本保持不变,可保证焦烧安全性, $t_{90}$ 先缩短后延长,这是因为CG有助于降低反应活化能。当CG用量较小时,活化能降低起主导作用,混炼胶的硫化速率加快,硫化时间缩短;随着CG用量增大,CG吸附和限制硫化剂扩散逐渐占据主导地位,导致硫化胶的硫化时间延长。随着改性CG用量增大,硫化胶的 $F_L$ 和 $F_{\max}$ 逐渐减小,这是由于LNBR起增塑作用,减弱了橡胶分子间的相互作用,胶料的流动性提高; $t_{10}$ 基本保持不变, $t_{90}$ 缩短,这是由于改性CG表面包覆的LNBR减少了硫化剂的吸附,因此硫化速率加快。

### 2.6 硫化胶的物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,随着CG用量增大,硫化胶的硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均增大,这可归因于CG颗粒的尺寸小、断面丰富、表面粗糙和较多结构缺陷增大了其反应活性,同时颗粒边缘的褶皱和折叠使其可以通过机械锁定的方式锚定更多的橡胶大分子<sup>[15]</sup>。随着改性CG用量增大,硫化胶的100%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大,改性CG的分散程度和界面作用对硫化胶物理性能的改善程度大于LNBR的增塑作用;而硬度和300%定伸

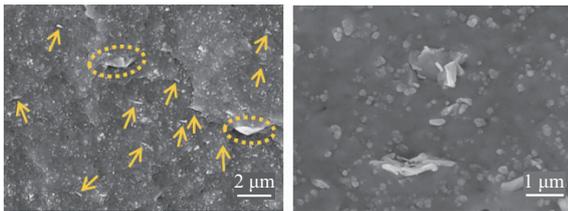
表2 硫化胶的物理性能  
Tab. 2 Physical properties of vulcanizates

项 目	CG/LNBR用量比						
	0/0	3/0	5/0	10/0	3/1.5	5/2.5	10/5
邵尔A型硬度/度	65	66	67	69	67	66	66
100%定伸应力/MPa	3.0	3.1	3.5	3.8	3.8	3.9	4.2
300%定伸应力/MPa	13.6	14.0	14.7	15.1	15.6	15.3	15.2
拉伸强度/MPa	15.4	16.6	16.8	18.2	17.6	17.8	18.5
拉断伸长率/%	344	360	358	369	351	365	372
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	42	42	44	46	42	43	44

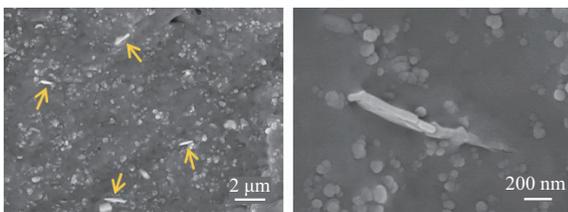
应力减小,主要由于LNBR的增塑作用降低了橡胶分子间的作用力,导致硫化胶抵抗外力的能力下降。在CG用量相同(有效石墨用量相同)的情况下,添加改性CG的硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度大于添加CG的硫化胶,尤其低用量改性CG对硫化胶的拉伸性能提高较为明显,表明CG经过改性后其在橡胶基体中的分散程度、浸润性和粘附性得到提高,进一步增强了填料-橡胶的界面作用。

## 2.7 填料的分散性

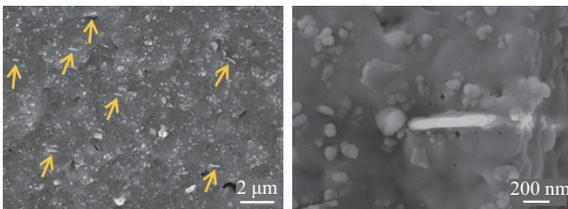
硫化胶脆冷断面的SEM照片如图6所示。



(a) CG/LNBR用量比为10/0



(b) CG/LNBR用量比为5/2.5



(c) CG/LNBR用量比为10/5

图6 硫化胶脆冷断面的SEM照片

Fig. 6 SEM photos of brittle cold sections of vulcanizates

从图6可以看出,橡胶基体中分布着球形炭黑粒子和片状CG(黄色箭头指示),两者形成杂化填料而互相促进了分散,填料分散较为均匀,添加CG的硫化胶断面[见图6(a)]上可见剥离程度较低的CG聚集体(黄色圆圈所示)的片层厚度小于100 nm,这些聚集体在应力状态下易成为界面薄弱点,引发裂纹扩展和空洞。而改性CG完全嵌入橡胶基体中,显示出与橡胶基体较强的界面作用[见图6(b)和(c)],并且改性CG用量较大时,其未出现明显的团聚。仔细观察图6(c)可发现,CG表面附着有薄层羽翼状物质,可能是CG颗粒边缘的薄层石墨,该结构有助于增大填料-橡胶的界面作用面积,继而增强界面作用。这是因为LNBR的包覆改性实现了CG颗粒之间的预隔离,有利于CG颗粒减小,降低了颗粒聚集的可能性。SEM结果表明,加入改性CG可有效增强填料-橡胶的界面作用并提高填料的分散程度。

## 3 结论

(1) CG的缺陷态结构提高了其表面活性。低相对分子质量LNBR改性CG具有强疏水性,通过改性实现CG的预包覆和预分散,有助于提高填料的分散性和浸润性以及增强填料-橡胶的界面作用。

(2) 随着CG和改性CG用量增大,硫化胶的拉伸性能提高和撕裂强度增大,主要归因于填料的分散程度提高;在CG用量相同(有效石墨用量相同)的情况下,改性CG具有更强的补强作用,低用量改性CG对硫化胶的拉伸性能提高显著。

## 参考文献:

- [1] SADASIVUNI K K, PONNAMMA D, THOMAS S, et al. Evolution from graphite to graphene elastomer composites[J]. Progress in

- Polymer Science, 2014, 39 (4) : 749–780.
- [2] 董慧民, 牟维琦, 史海燕, 等. 石墨烯填充丁腈橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2018, 38 (5) : 36–46.
- DONG H M, MU W Q, SHI H Y, et al. Research progress of acrylonitrile-butadiene rubber nanocomposites filled with graphene[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38 (5) : 36–46.
- [3] TAN J L, CHENG H Z, WEI L B, et al. Using low-rank coal slime as an eco-friendly replacement for carbon black filler in styrene butadiene rubber[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 234 : 949–960.
- [4] 李鹏举, 吴晓辉, 卢咏来, 等. 界面偶联剂KH550在氧化石墨烯/白炭黑纳米杂化填料中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (8) : 587–591.
- LI P J, WU X H, LU Y L, et al. Application of interface coupling agent KH550 in graphene oxide/silica nano-hybrid fillers[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (8) : 587–591.
- [5] CHEN Y Z, LIN Y, LUO Y, et al. Morphology and performance of styrene butadiene rubber filled with modified graphite nanoplatelet and carbon black[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27 (6) : 830–840.
- [6] MALAS A, PAL P, DAS C K. Effect of expanded graphite and modified graphite flakes on the physical and thermo-mechanical properties of styrene butadiene rubber/polybutadiene rubber (SBR/BR) blends[J]. Materials and Design, 2014, 55 : 664–673.
- [7] 谢炜, 彭顺文, 匡加才, 等. 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) : 19040–19044.
- XIE W, PENG S W, KUANG J C, et al. The influence of the aphanitic graphite's content and diameter on the thermal conductivity of composites[J]. Journal of Functional Materials, 2014 (19) : 19040–19044.
- [8] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 173–176.
- [9] 岳冬梅, 沈曾民, 徐瑞清, 等. 液体丁腈橡胶的化学改性及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (3) : 187–189, 193.
- YUE D M, SHEN Z M, XU R Q, et al. The chemical modified liquid nitrile rubber and its applications[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2004, 20 (3) : 187–189, 193.
- [10] SREENIVASAN P, RATNA D, ALBERT P, et al. A new liquid rubber—Assisted dispersion of organoclay in carbon black filled carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber matrix[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128 (4) : 2414–2423.
- [11] 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.
- [12] BANHART F, KOTAKOSKI J, KRASHENINNIKOV A V. Structural defects in graphene[J]. ACS Nano, 2011, 5 (1) : 26–41.
- [13] JIA Y, ZHANG L Z, DUE A J, et al. Defect graphene as a trifunctional catalyst for electrochemical reactions[J]. Advanced Materials, 2016, 28 (43) : 9532–9538.
- [14] 鲜海洋. 不同成因石墨的晶体化学特征及对石墨烯的影响[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2012.
- [15] DAS A, KASALI WAL G R, JURK R, et al. Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: A comparative study[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72 (16) : 1961–1967.

收稿日期: 2021-05-12

## Preparation and Properties of Modified CG/Carbon Black/NBR Composites

TONG Xi, WU Jiangtao, GAO Jiahua

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

**Abstract:** Cryptocrystalline graphite (CG) was modified by liquid nitrile butadiene rubber (LNBR), and the vulcanization characteristics, physical properties, dynamic mechanical properties and filler dispersion of modified CG/carbon black/nitrile rubber (NBR) composites were studied. The results showed that the reactivity of CG was high due to its small particle size, rich sections, large amount of rough surfaces and many structural defects. The tensile property and tear strength of the vulcanizates were improved by CG and modified CG, and the physical properties of the vulcanizates were further improved with the increase of the addition level of CG and modified CG. Compared with CG, modified CG had a better reinforcement effect. This was because the LNBR coating modification made its surface hydrophobic, which enhanced the interfacial interaction of the filler-rubber and improved the dispersion and wettability of the filler in the rubber matrix.

**Key words:** CG; modification; LNBR; NBR; carbon black; composite; coating modification; dispersion degree