

石墨烯/橡胶复合材料在输送带胶料中的应用

庄炳建, 高长勇, 张 杰

(浙江双箭橡胶股份有限公司, 浙江 嘉兴 314513)

摘要:研究石墨烯/丁苯橡胶(SBR)复合材料或石墨烯/天然橡胶(NR)复合材料在输送带胶料中的应用。结果表明:添加石墨烯可以显著提高SBR胶料和NR/SBR胶料的300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能;石墨烯/SBR复合母胶或石墨烯/NR复合母胶(石墨烯质量分数为0.1)用量为10~15份时,胶料的加工安全性、物理性能、耐磨性能和耐热老化性能较好;添加少量石墨烯即可提高输送带胶料的抗撕裂性能和耐磨性能,有利于延长输送带的使用寿命。

关键词:石墨烯;复合材料;输送带;丁苯橡胶;天然橡胶;耐磨性能;撕裂强度;使用寿命

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ336.2

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)12-0679-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.12.0679



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶是具有高弹性的高分子材料,橡胶工业的快速发展对橡胶制品提出了更高的要求,特别是在交通运输、航空航天、钢铁、水泥等领域,单一的橡胶材料已不能完全满足苛刻条件的使用要求,橡胶材料必须向着功能化、多元化的方向发展。

纳米填料具有较大的比表面积和填料-聚合物界面作用力,纳米填料/橡胶复合材料具有优异的力学、热学、电学和气/液阻隔性能,采用纳米填料可以显著提高输送带的性能,延长其使用寿命。

作为新型的碳基纳米填料,石墨烯具有极高强度、导电率、热导率和比表面积^[1-3]。石墨烯的理论弹性模量约为1.05 TPa,远高于超耐磨炭黑;石墨烯比表面积较大,可以增加物理交联点和缠结点;与超耐磨炭黑相比,石墨烯具有柔韧性和较薄的厚度,在纳米尺寸上有折皱的拓扑结构^[4-5]。添加石墨烯更有利于诱导结晶,而应变诱导结晶是增强丁苯橡胶(SBR)或天然橡胶(NR)复合材料的关键因素^[6]。

本工作研究石墨烯/橡胶复合材料在输送带胶料中的应用,为开发高性能输送带用胶料提供

借鉴。为避免混炼过程中出现石墨烯分散不均匀的问题,采用石墨烯与橡胶制得的石墨烯/SBR复合母胶或石墨烯/NR复合母胶,使石墨烯在混炼过程中更易分散,混炼均匀性达到最佳。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号1500,中国石油天然气股份有限公司产品;NR,3[#]烟胶片,泰国产品;炭黑N220,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;石墨烯/SBR复合母胶(石墨烯质量分数为0.1)和石墨烯/NR复合母胶(石墨烯质量分数为0.1),成都创威新材料有限公司产品。

1.2 配方

A1—A4配方:SBR 100,炭黑N220 55,纳米氧化锌 5,硬脂酸 1.5,防老剂 5,软化剂 11,促进剂 4.3,石墨烯/SBR复合母胶(变量) 0,5,10,15。

B1—B4配方:NR 60,SBR 40,炭黑N220 50,纳米氧化锌 3,硬脂酸 1.5,防老剂 5,软化剂 8,芳烃油 4,硫黄 2,促进剂 1.3,石墨烯/NR复合母胶(变量) 0,5,10,15。

1.3 主要设备和仪器

3 L加压式密炼机和S(X)R-160A型两辊开炼机,上海轻工机械股份有限公司产品;GT-M-3000A型无转子硫化仪和200 kN电子拉力机,中国

作者简介:庄炳建(1979—),男,浙江嘉兴人,浙江双箭橡胶股份有限公司助理工程师,学士,主要从事橡胶纳米复合材料性能研究工作。

E-mail:985284824@qq.com

台湾高铁股份有限公司产品;XLB型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;邵氏A型橡胶硬度计,上海三菱机械厂产品;旋转辊筒式磨耗试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;402B型热空气老化箱,上海实验仪器厂有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 胶料混炼

将石墨烯/SBR复合母胶或石墨烯/NR复合母胶在开炼机上塑炼,薄通5次后下片(胶片厚度为0.3~0.5 mm)。

一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为50℃,混炼工艺为:生胶和石墨烯/SBR复合母胶或石墨烯/NR复合母胶(90 s)→纳米氧化锌、硬脂酸、防老剂、软化剂等(120 s)→炭黑和油(120 s)→排胶(120℃)。在开炼机上打卷出片,胶片厚度为5 mm,冷却停放4 h。

二段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为50℃,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄和促进剂(90 s)→排胶(95℃)。再在开炼机上混炼,薄通、打三角包5次,胶片厚度为0.3~0.5 mm;调整辊距,控制胶片厚度为5 mm,左右割刀、打卷3次→下片(胶片厚度为2.2~2.3 mm)。在室温下停放24 h后制备硫化试样。

1.4.2 硫化试样

(1) 拉伸性能试样。将胶片裁成长度为20

cm、宽度为15 cm的长条形试样,在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×20/30 min。

(2) 磨耗性能试样。将胶片叠成5层,用旋转冲孔裁刀制成3个圆柱形试样[直径为(16.0±0.2) mm,高度为11.0~11.5 mm],在磨耗模具(单个圆柱孔直径为16.0 mm,高度为10.0 mm)中硫化,硫化条件为150℃×30 min。试样停放16 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

胶料性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯/SBR复合母胶在SBR胶料中的应用

石墨烯/SBR复合母胶对SBR胶料性能的影响见表1。

从表1可以看出,随着石墨烯/SBR复合母胶用量的增大, t_{10} 逐渐延长, t_{90} 逐渐缩短,A4配方胶料加工安全性最好。

从表1还可以看出:随着石墨烯/SBR复合母胶用量的增大,SBR胶料的硬度几乎没有变化,300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能总体提高,A3和A4配方胶料物理性能较好;SBR胶料热老化后的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率略有减小,说明石墨烯对SBR胶料耐热老化性能具有一定改善作用。

表1 石墨烯/SBR复合母胶对SBR胶料性能的影响

项 目	A1配方		A2配方		A3配方		A4配方	
硫化仪数据(150 ℃)								
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.21		0.22		0.24		0.28	
$F_{\text{max}}/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.17		1.19		1.21		1.23	
t_{10}/min	3.28		3.42		3.56		3.63	
t_{90}/min	11.47		11.43		11.40		11.37	
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	20	30	20	30	20	30
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.134		1.131		1.127		1.121	
邵尔A型硬度/度	63	62	62	61	62	61	63	62
300%定伸应力/MPa	5.2	5.0	5.6	5.4	6.0	5.7	6.4	5.9
拉伸强度/MPa	23.5	23.4	24.7	24.5	25.1	24.8	25.2	24.8
撕裂强度(新月形)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	56	55	59	57	60	60	61	60
撕裂强度(裤形)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	29	28	31	30	32	31	32	31
DIN磨耗量/ mm^3	155.2		144.8		132.1		121.1	
125 ℃×168 h热空气老化后								
邵尔A型硬度变化/度	+9	+8	+10	+9	+10	+9	+11	+10
拉伸强度变化率/%	−16.1	−16.3	−15.6	−15.8	−15.3	−15.6	−15.4	−15.7
拉断伸长率变化率/%	−33.2	−32.9	−32.6	−32.4	−32.1	−32.7	−32.2	−31.9

2.2 石墨烯/NR复合母胶在NR/SBR并用胶中的应用

石墨烯/NR复合母胶对NR/SBR并用胶性能的影响见表2。

从表2可以看出,随着石墨烯/NR复合母胶用量的增大,NR/SBR胶料的 t_{10} 逐渐延长, t_{90} 逐渐缩短,B4配方胶料加工安全性最好。

从表2还可以看出,随着石墨烯/NR复合母胶

表2 石墨烯/NR复合母胶对NR/SBR并用胶性能的影响

项 目	B1配方		B2配方		B3配方		B4配方	
硫化仪数据(150 ℃)								
$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	0.30		0.34		0.36		0.38	
$F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.65		1.70		1.73		1.77	
t_{10}/min	4.30		4.38		4.43		4.48	
t_{90}/min	12.38		12.35		12.30		12.25	
硫化时间(150 ℃)/min								
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	20	30	20	30	20	30	20	30
邵尔A型硬度/度	1.153		1.151		1.147		1.142	
300%定伸应力/MPa	61	60	60	59	60	59	61	60
拉伸强度/MPa	6.2	6.0	6.7	6.5	7.2	6.9	7.6	7.4
撕裂强度(新月形)/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	24.6	24.3	24.9	24.7	25.3	25.2	25.4	25.2
撕裂强度(裤形)/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	95	95	104	103	112	111	112	111
DIN磨耗量/ mm^3	31	31	35	33	37	36	37	36
	166.2		153.7		141.1		130.5	
70 ℃×168 h热空气老化后								
邵尔A型硬度变化/度	+8	+7	+7	+6	+7	+6	+6	+5
拉伸强度变化率/%	-13.6	-14.0	-12.9	-13.4	-12.3	-12.7	-11.5	-12.1
拉断伸长率变化率/%	-19.3	-20.9	-19.0	-20.6	-18.8	-20.2	-18.5	-19.8

用量的增大,NR/SBR胶料的硬度变化不大,300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能总体提高,B3和B4配方胶料物理性能较好;胶料热老化后的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率略有减小,说明石墨烯对NR/SBR胶料耐热老化性能有一定改善作用。

3 结论

(1)添加石墨烯可以显著提高SBR胶料和NR/SBR并用胶的300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能。

(2)石墨烯/SBR复合母胶或石墨烯/NR复合母胶用量为10~15份时,胶料的加工安全性、物理性能、耐磨性能和耐热老化性能较好。

(3)添加少量石墨烯即可以提高输送带胶料

的抗撕裂性能和耐磨性能,有利于延长输送带的使用寿命。

参考文献:

[1] 唐征海,郭宝春,张立群,等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料[J]. 高分子学报,2014(7):865-877.
[2] 陈利,庞秀江,赵健,等. 石墨烯对天然橡胶硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(11):1233-1236.
[3] 李亚思,许宗超,温世鹏,等. 氮掺杂石墨烯/白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2019,66(1):13-17.
[4] 补强,何方方,夏和生. 石墨烯/橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 高分子学报,2014(6):715-723.
[5] 李思明,侯朝霞,王少洪,等. 功能化石墨烯的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程,2015,38(5):112-116.
[6] 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:2019-07-03

Application of Graphene/Rubber Composites in Conveyor Belt Compound

ZHUANG Bingjian,GAO Changyong,ZHANG Jie
(Zhejiang Double Arrow Rubber Co.,Ltd.,Jiaxing 314513,China)

Abstract: The application of graphene/styrene-butadiene rubber (SBR) composites and graphene/natural rubber (NR) composites in the conveyor belt compound was studied. The results showed that

graphene could significantly improve the 300% modulus, tensile strength, tear strength and wear resistance of SBR and NR/SBR blends. When the amount of graphene/SBR composite or graphene/NR composite (mass fraction of graphene was 0.1) was 10~15 phr, the processing safety properties, physical properties, wear resistance and heat aging resistance of the rubber compound were better. Small amount of graphene could improve the tear resistance and wear resistance of the conveyor belt, which was beneficial to extending the service life of the conveyor belt.

Key words: graphene; composite; conveyor belt; styrene-butadiene rubber; natural rubber; wear resistance; tear resistance; service life

“矿山特大型自卸车用巨型子午线轮胎 59/80R63生产工艺制造技术” 通过石化联合会科技成果鉴定

2019年11月13日,中国石油化学和工业联合会在北京组织召开了由福建省海安橡胶有限公司和北京橡胶工业研究设计院有限公司联合研制的“矿山特大型自卸车用巨型子午线轮胎59/80R63生产工艺制造技术”科技成果鉴定会。

鉴定委员会由9名专家组成,中国工程院曹湘洪院士为主任,北京化工大学张立群教授为副主任。鉴定委员会听取了完成单位的工作报告、研究报告、查新报告和应用证明等汇报,并听取了用户报告,审查了有关技术资料,观看了生产现场的视频资料,针对项目研发过程中的重点、难点、关键技术和相应措施进行了详细询问。

鉴定委员会根据汇报材料并经质询和评议,最终形成如下鉴定意见。(1)提交的技术资料齐全,数据可信,符合鉴定要求。(2)突破了59/80R63巨型子午线轮胎设计与制造的技术难题,共获得20项专利,其中具有自主知识产权的发明专利两项。主要创新点如下:①研发了全钢巨型工程机械子午线轮胎形变控制设计方法(DCM),可有效模拟和调控巨型子午线轮胎的受力变形与升温,实现了巨型子午线轮胎轮廓、材料性能以及材料分布的合理设计;②针对胎肩厚度高达220 mm的巨型子午线轮胎,自主开发了低生热、抗切割胎面胶,低生热胎面基部胶,胎肩垫胶,胎侧胶,使轮胎既满足重载、低生热的要求,又保证良好的耐磨性能和抗切割性能,延长了轮胎在苛刻使用环境下的使用寿命;③开发了钢丝挤出裁断一体制造工艺、多鼓式成型工艺、机外定型/

径向开模/变温硫化工艺,与设备供应商合作研制了相关专用装备,确保轮胎品质稳定,减少了局部过硫化,提升了轮胎整体性能。(3)59/80R63巨型子午线轮胎已在矿山批量使用,平均行车时间达到6 000 h,与国外同类产品性能相当,使用寿命预测可达到8 000 h以上。该技术和产品填补了国内空白,使我国成为世界上第3个能生产59/80R63巨型子午线轮胎的国家,且明显降低了我国矿山用巨型子午线轮胎的采购成本,增强了自主保障能力,取得了良好的经济效益和社会效益,市场前景广阔。(4)符合环保要求。

鉴定委员会一致认为,该技术和产品总体达到国际先进水平,同意通过鉴定。

2006年福建省海安橡胶有限公司就和北京橡胶工业研究设计院有限公司开始进行院企合作,联合开发高性能巨型工程机械子午线轮胎生产技术。经过双方研发人员的刻苦攻关,多年来取得了多项关键性的技术突破,产品在国内外多家大型矿山使用。目前59/80R63巨型子午线轮胎已累计生产900余条,打破了国外对该产品的垄断,并取得了较好的经济效益和社会效益。

随着世界经济的发展,近年来欧洲以及南美洲、亚洲、非洲等全球新兴市场的工程机械轮胎需求量很大,矿山正在向大型化和无人化方向发展,特大型自卸车用巨型工程机械子午线轮胎的应用前景非常广阔。未来,福建省海安橡胶有限公司和北京橡胶工业研究设计院有限公司将继续努力,持续推动生产工艺和技术提升,逐步实现巨型工程机械子午线轮胎的智能制造,为用户带来高品质、高性能、长寿命的巨型工程机械子午线轮胎产品与服务。

(曾 季)