文章编号:1674-2974(2024)12-0203-08 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024302

微晶石墨取代炭黑作为橡胶补强剂应用研究

胡爱平†,黄飞 ,陈小华
(湖南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410082)

摘 要:针对微晶石墨(MG)作为橡胶补强剂分散性差的问题,选用与石墨烯有相近表面张力的25%乙醇溶液作为球磨溶剂,通过球磨法制备出了中位粒径为1.209 μm的MG超细粉,以其部分取代炭黑(CB)作为天然橡胶(NR)补强剂,得到了力学性能更优的NR/CB/MG复合材料.利用场发射扫描电镜(SEM)表征了MG和CB在NR基体中的分散情况,研究了MG粒径和取代量对NR/CB/MG复合材料性能的影响规律.结果表明,适量的MG可促进CB在NR基体中的分散、缩短NR/CB/MG复合材料的正硫化时间;MG的粒径越细,NR/CB/MG复合材料的力学性能越好,与NR/CB复合材料相比,其拉伸强度、撕裂强度、100%定伸应力和300%定伸应力分别提高6.3%、7.5%、8.4%和6.4%,疲劳温升和永久变形率分别降低2.5%和44.7%.

关键词:球磨法;微晶石墨超细粉;天然橡胶;分散性;表面张力
中图分类号:TQ332 **文献标志码**:A

Research on the Application of Microcrystalline Graphite Replacing Carbon Black as a Rubber Reinforcement Agent

HU Aiping†, HUANG Fei, CHEN Xiaohua
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In response to the poor dispersibility of microcrystalline graphite (MG) as a rubber reinforcing agent, this paper selected 25% ethanol solution with similar surface tension to graphene as the ball milling solvent, and prepared MG ultrafine powder with a median particle size of 1.209 μm through ball milling method. By partially replacing carbon black (CB) as a reinforcing agent for natural rubber (NR), NR/CB/MG composites with better mechanical properties were obtained. The dispersion of MG and CB in the NR matrix was characterized using field emission scanning electron microscopy (SEM), and the effects of MG particle size and substitution amount on the properties of NR/CB/MG composites were studied. The results indicate that an appropriate amount of MG can promote the dispersion of CB in the NR matrix and shorten the positive vulcanization time of NR/CB/MG composites; The finer the particle size of MG, the better the mechanical properties of NR/CB/MG composites. Compared with NR/CB composites, its tensile strength, tear strength, 100% elongation stress, and 300% elongation stress are increased by 6.3%, 7.5%, 8.4%, and 6.4%, respectively. The fatigue temperature is risen and the permanent deformation rate is decreased by 2.5% and 44.7%, respectively.

* **收稿日期**:2023-10-10
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51971089), National Natural Science Foundation of China(51971089)
作者简介:胡爱平(1973—),女,湖南宁乡人,湖南大学教授,博士
† 通信联系人,E-mail:hudaaipinghu@126.com

Key words: ball milling method; superfine powder microcrystalline graphite; natural rubber; dispersion; surface tension

橡胶在生产生活中应用广泛,已渗入我们生活的方方面面,例如拖鞋、橡胶手套、汽车轮胎、胶管以及密封件等[1-2],特别是在轮胎方面,橡胶的用量特别大[3-4].未添加任何补强剂的橡胶由于导热性和力学性能差一般不能满足使用的要求[5-6],所以需要添加各种补强剂来提高其力学性能、导热性能和耐摩擦磨损性能.目前使用的补强剂主要是炭黑[7-8],但炭黑是由石油和天然气等化石燃料不完全燃烧或裂解产生,在制备过程中能耗大、污染严重、不环保[9-10].

MG的化学成分与炭黑相似,并具有资源丰富、成本低廉和符合国家"双碳"要求等优势,近年来,人们试图用MG取代炭黑作为橡胶补强剂[11-12].研究表明,由于MG具有良好的导热性[13-14]和润滑性[15-16],在作为填料填充至橡胶材料时,不仅能提高橡胶材料的导热性能,还可以降低内摩擦系数[12].

但是, MG粒径较大,平均粒径为5~10 μm,相比于炭黑(10~500 nm)来说,要大得多.MG直接加到橡胶基体中,补强效果并不理想.粒径过大不仅使MG在橡胶中的分散性和界面相互作用差,而且会因为应力集中从橡胶基体中脱出从而无法起到补强作用.因此,降低MG粒径是提高其橡胶补强性能的方向.吕佳萍等[17]使用粒径约为5 μm和45 μm的MG部分替代炭黑N550研究对乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)的影响,杨建[18]使用粒径约为2 μm和5 μm的MG研究了粒径对丁腈橡胶的影响,结果均表明粒径小的MG对橡胶的补强性能最好.周文雅[19]使用搅拌磨制备得到了中位粒径为3.635 μm的MG超细粉,发现随着MG粒径的减小,NR/MG复合材料的力学性能越好.童曦等[20]使用气流粉碎机制备得到了平均粒径为5.4 μm的MG超细粉,并发现随着MG粒径的减小,乙烯丙烯酸酯橡胶/MG复合材料的力学性能有所提高.但MG超细粉的粒径仍与纳米级的炭黑有着不小的差距,导致其作为橡胶补强剂的补强效果仍不够理想.

本文通过调配合适的球磨溶剂,并优化球磨速度、球磨时间、球料比及浆料浓度,制备得到了中位粒径为1.209 μm的MG超细粉.使用不同粒径的MG超细粉部分取代CB作为天然橡胶补强剂,研究了MG粒径对NR/CB/MG复合材料性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

NR(No1 RSS),南方石墨研究院(湖南)有限公司;炭黑N660,江西黑猫炭黑股份有限公司;MG(D_{50}:1.752 μm),南方石墨研究院(湖南)有限公司.

1.2 主要设备和仪器

密炼机(ZG-14),东莞市正工机电设备科技有限公司;开放式炼胶机(MZ-3010),江苏明珠试验机械有限公司;平板硫化机(XLB-D400×400),湖州东方机械有限公司;无转子橡胶硫化仪(RC2000E),北京友深电子仪器有限公司;激光粒度仪(LT2100),方需科技(上海)有限公司;非金属拉力试验机(T2000E)和压缩生热试验机(Y3000E),北京友深电子仪器有限公司;场发射扫描电镜(JSM-7610FPlus,日本电子).

1.3 微晶石墨的细化

采用行星式球磨机制备石墨超细粉.制备过程如下:在球磨罐中按比例1∶1加入直径分别为2 mm和5 mm的二氧化锆球,配制一定的球料比,加入球磨溶剂,配成一定的浆料浓度,以一定的球磨速度,球磨一定的时间.球磨结束后用筛网将二氧化锆球滤除,分离的微晶石墨放在80 ℃干燥箱中烘干24 h,干燥后使用粉碎机研磨成细粉待用.

使用控制变量法,分别研究球磨溶剂、球料比、浆料浓度、球磨速度和球磨时间对粒径的影响.

1.4 NR/CB/MG复合材料的制备过程

NR/CB/MG复合材料的制备主要包括密炼、开炼、硫化和冲压成片等步骤,详细步骤如下.

1)将100 phr天然橡胶、5 phr氧化锌、3 phr硬脂酸、0.6 phr促DM、x(x=50, 47, 44, 41, 38, 35) phr炭黑N660和y(y=0, 3, 6, 9, 12, 15) phr MG依次加入密炼机中密炼6.5 min,其中炭黑N660和MG分多次加入.密炼之后将样品冷却至室温,得到混炼胶.

2)将混炼胶在双辊轮开炼机中进行多次的挤压薄通操作,在此过程中缓缓加入2.5 phr硫黄,让硫黄

在混炼胶中分布均匀,最后以2 mm辊距下片.

3)混炼胶停放过夜,裁剪一小块置于无转子橡胶硫化仪中,通过硫化仪确定橡胶的硫化时间(T_{90}),将混炼胶置于平板硫化机中按照145 ℃×T_{90}进行硫化.

4)最后,使用冲片机裁剪得到标准形状的样品,待用.

1.5 结构表征与性能测试方法

1.5.1 表面形貌表征

采用场发射扫描电镜(JSM-7610FPlus,日本电子)表征NR/CB/MG复合材料的微观形貌,NR/CB/MG复合材料由于导电性差,所以需要喷金.

1.5.2 粒径表征

采用激光粒度仪(LT2100)表征MG的粒径,测试前超声10 min,避免石墨团聚而导致测试结果不准.

1.5.3 硫化特性测试

采用无转子橡胶硫化仪(RC2000E)测试NR/CB/MG复合材料的硫化特性,硫化温度为145 ℃.

1.5.4 力学性能测试

采用非金属拉力试验机(T2000E)测试NR/CB/MG复合材料的拉伸强度和撕裂强度.拉伸性能是表征橡胶质量和性能的通用指标,根据《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》(GB/T 528—2009)测试.将哑铃型试样在500 mm/min拉伸速率下进行测试直至样品断裂.100%定伸应力为试样工作部分拉伸至伸长率为100%时的拉伸应力,300%定伸应力为试样工作部分拉伸至伸长率为300%时的拉伸应力.撕裂强度是衡量样品抵抗破坏能力的关键指标,根据《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》(GB/T 529—2008)测试.将直角型试样在500 mm/min拉伸速率下进行测试直至样品断裂.

采用压缩生热试验机(Y3000E)测试NR/CB/MG复合材料的疲劳温升和永久变形率,按照现行《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定》(GB/T 1687)测试.

2 结果与讨论

2.1 微晶石墨细化的球磨工艺探索

2.1.1 球磨溶剂对微晶石墨粒径的影响

从热力学角度考虑,固液两相相近的表面能可降低二者之间的混合焓,所以采用石墨表面能相似的球磨溶剂可以提高其剥离效率[21].Teng等[22]和Deng等[23]以石墨为原料,用球磨法制备石墨烯时发现,采用表面能与石墨相近的1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)(40.8 mN·m^{-1})作为球磨溶剂具有较好的剥离效果.基于此,本工作采用不同表面张力的溶剂作为球磨介质,在球磨时间为24 h,球料比为12∶1,浆料浓度为25%,球磨速度为350 r/min的条件下进行球磨,结果如表1所示.从表中可看出NMP作为球磨溶剂时,微晶石墨中位粒径最小.由此说明,NMP与微晶石墨的表面能相近,对微晶石墨的剥离效率高.

表1 采用不同溶剂时微晶石墨的粒径大小

Tab.1 Grain size of microcrystalline graphite with different solvents

溶剂名称	中位粒径D_{50}/μm	表面张力/(mN·m^{-1})
SG6	1.752	—
水	1.395	70.95
乙醇	1.386	22.17
NMP	1.177	40.82

但是NMP存在价格昂贵、环境污染大的缺点,因此寻求一种环境友好、成本低的球磨溶剂对微晶石墨细化产业化具有重要的意义.水和乙醇的表面张力分别为70.95 mN·m^{-1}和22.17 mN·m^{-1},我们采用一定体积比的乙醇和水调配出与微晶石墨表面能接近的乙醇水溶液,并以此为溶剂球磨微晶石墨,研究溶剂的表面张力对球磨后微晶石墨粒径的影响.从图1可知,25%乙醇溶液的表面能为40.69 mN·m^{-1},与石墨烯的表面能(40.80 mN·m^{-1})相近,从图2可知,其对应的微晶石墨中位粒径最小.当溶剂的表面能与微晶石墨表面能相近时,微晶石墨能更好地分散在溶剂中,从而提高球磨效率.所以在本工作中,选择25%的乙醇水溶液作为球磨溶剂.

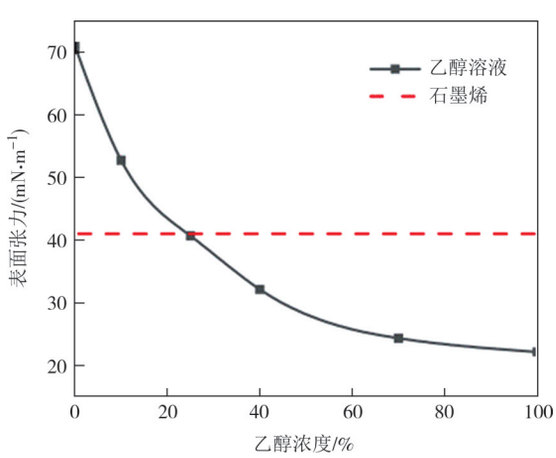


图1 不同浓度乙醇溶液的表面张力

Fig.1 Surface tension of ethanol solutions with different concentrations

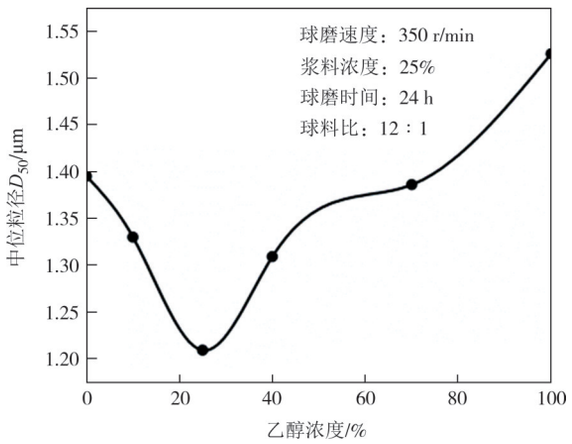


图2 采用不同浓度的乙醇溶液做球磨溶剂时微晶石墨的中位粒径

Fig.2 Median particle size of microcrystalline graphite using different ethanol concentrations

2.1.2 浆料浓度对微晶石墨粒径的影响

行星式球磨制备MG超细粉的过程中，浆料浓度对石墨的粒径有较大影响.如果浆料的浓度太高，一方面使石墨之间的团聚作用增强，另一方面使浆料的黏度加大，减弱球磨介质对石墨的冲击力和剪切力，不利于细化；如果浆料浓度过低，球磨介质与石墨相互碰撞、研磨的概率下降，也不利于细化.分别选用15%、20%、25%、30%和35%五种浆料浓度，球磨时间为24 h，球料比为12∶1，球磨速度为350 r/min，所得样品的中位粒径如图3所示.很明显，随着浆料浓度的增加，微晶石墨的中位粒径先减小后增大，当浆料的浓度为25%时，球磨的效果是最好的，所以在本工作中，选择浆料浓度为25%.

2.1.3 球料比对微晶石墨粒径的影响

为了研究球料比对微晶石墨粒径的影响，分别进行了6∶1、8∶1、10∶1、12∶1和14∶1五种不同球料比的实验，球磨时间为24 h，球墨速度为350 r/min.如图4所示，随着球料比的不断增大，微晶石墨的中位粒径先减小再增大，在球料比为12∶1时微晶石墨的中位粒径最小，此时的球磨效率最好，说明球料比有一个最佳值.球料比越大，球与石墨之间的碰撞次数就会增多，但是当球料比超过最佳值时，球在罐中的运动空间变小，速度变慢导致球磨效率下降.所以在本实验中，选择球料比为12∶1作为接下来的实验条件.

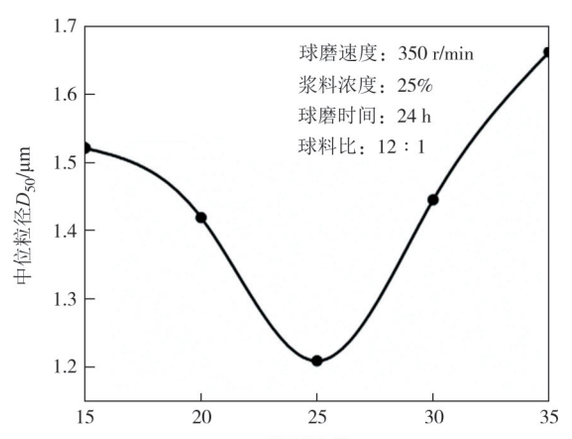


图3 采用不同浆料浓度时MG的中位粒径

Fig.3 Median particle size of MG with different slurry concentrations

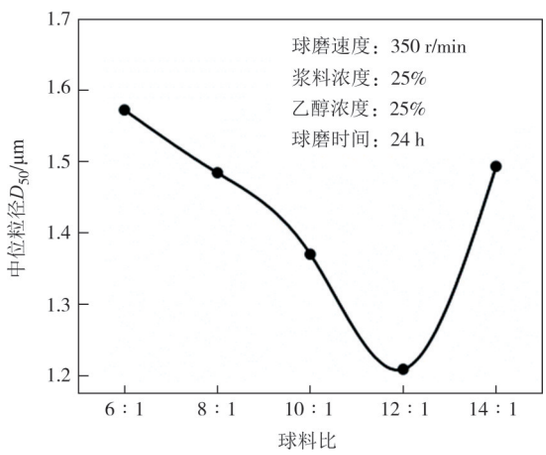


图4 采用不同球料比时微晶石墨的中位粒径

Fig.4 Median particle size of microcrystalline graphite with different spherical material ratios

2.1.4 球磨速度对微晶石墨粒径的影响

为了研究球磨速度对微晶石墨粒径的影响，分别进行了250 r/min、300 r/min、350 r/min、400 r/min、450 r/min和500 r/min六种不同球磨速度的实验，球磨时间为24 h.如图5所示，随着球磨速度的增加，微晶石墨的中位粒径不断减小，这主要是由于随着球磨速度的增加，球与微晶石墨之间的剪切力和冲击作用增加，并且在单位时间内，球与微晶石墨之间碰撞的次数也随之变多.但是球磨速度的增加，也加剧了球与球磨罐之间的磨损，同时增大了电能的消耗，生产成本也随之增多.所以在本实验中，选择350 r/min的球磨速度作为接下来的实验条件.

2.1.5 球磨时间对微晶石墨粒径的影响

球磨时间对微晶石墨中位粒径有较大的影响，如图6所示，随着球磨时间增加，微晶石墨中位粒径不断减小，但超过12 h后，中位粒径随时间的变化不大.其原因是随着石墨粒径的减小，石墨的比表面能

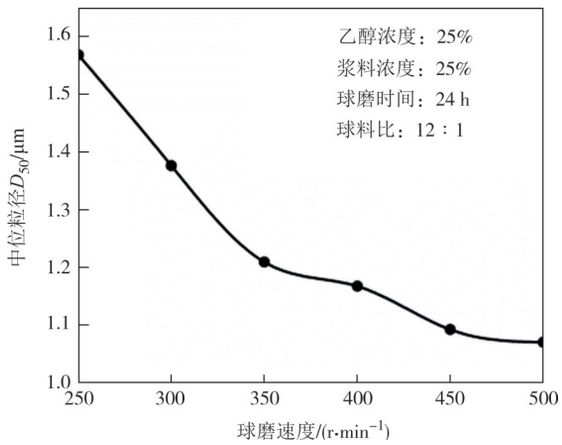


图 5　采用不同球磨速度时微晶石墨的中位粒径

Fig.5　Median particle size of microcrystalline graphite with different ball milling speeds

不断增大,使得粒径进一步减小需要的剪切力增大,石墨的细化变得越来越困难.结合生产成本考虑,球磨时间选用 12 h.

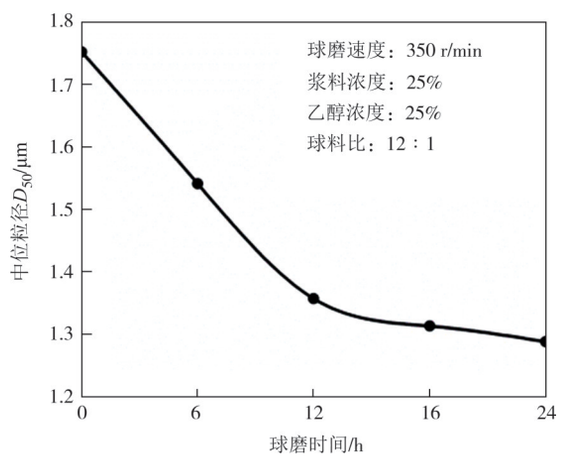


图 6　采用不同球磨时间时微晶石墨的中位粒径

Fig.6　Median particle size of microcrystalline graphite with different ball milling time

2.2　NR/CB/MG 复合材料性能研究

分别对不同粒径的 MG 超细粉和不同取代量的橡胶复合材料进行命名,见表 2 和表 3.

2.2.1　NR/CB/MG 复合材料的微观形貌

NR/CB/MG 复合材料的拉伸断面如图 7 所示.从

表 2　不同粒径微晶石墨的简称

Tab.2　Abbreviations of microcrystalline graphite with different particle sizes

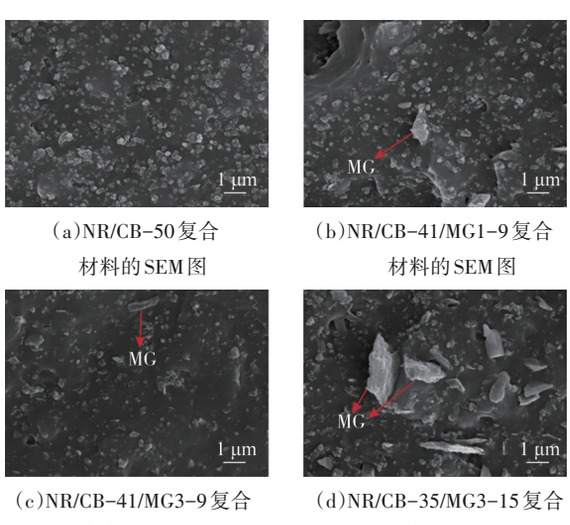
简写	中位粒径 D_{50}/μm
MG1	1.752
MG2	1.395
MG3	1.209

表 3　不同微晶石墨取代量的橡胶复合材料的简称

Tab.3　Abbreviations of rubber composites with different substitution levels of microcrystalline graphite

简写	MG/phr	炭黑 N660/phr
NR/CB-50	0	50
NR/CB-47/MG-3	3	47
NR/CB-44/MG-6	6	44
NR/CB-41/MG-9	9	41
NR/CB-38/MG-12	12	38
NR/CB-35/MG-15	15	35

图 7(a)(c)中可以看到,NR/CB-50 复合材料拉伸断面中 CB 发生了团聚现象,而 NR/CB-41/MG3-9 复合材料拉伸断面中 CB 的分散情况明显得到改善,说明加入 MG 后 CB 的分散性得到改善,其原因是 CB 的量越多,吃料越困难,分散性便越差.由图 7(b)(c)可知,NR/CB-41/MG1-9 复合材料拉伸断面凹凸不平,并且还存在“空洞”;而 NR/CB-41/MG3-9 复合材料拉伸断面较为光滑,且没有较大的“空洞”产生,原因是大粒径的 MG 和 NR 基体之间的相互作用面积小、易发生应力集中,更加容易从 NR 基体中脱出,故橡胶的拉伸断面出现了凹凸不平和“空洞”的现象.图 7(d)表明:由于范德瓦耳斯力和氢键等作用,大分量的 MG 容易在 NR 基体中团聚.综上所述,小粒径的 MG 能避免应力集中的发生,并且可以增大与 NR 基体之间的界面面积;使用 MG 取代 CB 后,CB 的份数变少所以在 NR 基体中的分散性变好;但大量的 MG 会因为相互作用力而团聚,所以小粒径和适量的 MG 能改善 CB 的分散性,并且自身也能较好地分散在 NR 基体中.



(a)NR/CB-50 复合材料的 SEM 图　(b)NR/CB-41/MG1-9 复合材料的 SEM 图

(c)NR/CB-41/MG3-9 复合材料的 SEM 图　(d)NR/CB-35/MG3-15 复合材料的 SEM 图

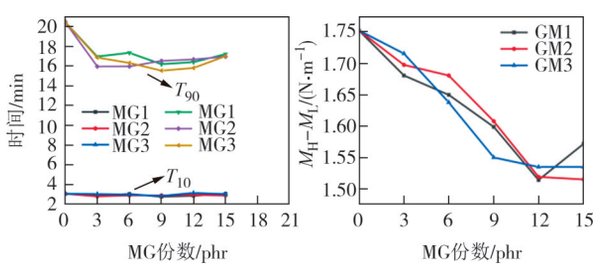
图 7　NR/CB/MG 复合材料的 SEM 图

Fig.7　SEM image of NR/CB/MG composites

2.2.2 NR/CB/MG 复合材料的硫化特性

硫化是指橡胶的线型大分子链通过与硫化剂发生化学反应,由线型结构交联成三维空间网状结构的过程.最小转矩(M_L)、最大转矩(M_H)、焦烧时间(T_{10})和正硫化时间(T_{90})等参数可通过橡胶硫化仪测得的硫化曲线分析得到.添加不同粒径和份数的MG制备得到的NR/CB/MG复合材料的焦烧时间和正硫化时间如图8(a)所示,MG的加入量对T_{10}的影响不大,由此可知,MG的加入对橡胶加工生产的安全性无影响.MG的加入可以缩短硫化时间,提高橡胶的生产效率和降低生产成本.

扭矩差(M_H-M_L)可以反映橡胶的交联网络,橡胶大分子链通过在CB处形成交联点而构成整个橡胶的三维交联网络.从图8(b)可知,随着MG份数增加,NR/CB/MG复合材料的扭矩差不断减小,表明MG构建交联网络的能力不如炭黑N660,其原因是MG的粒径比炭黑N660大,因此MG的比表面积比炭黑N660要小,导致其与NR基体之间的界面相互作用面积小,从而形成的交联点变少.



(a)NR/CB/MG0复合材料的焦烧时间和正硫化时间　(b)NR/CB/MG0复合材料的转矩差

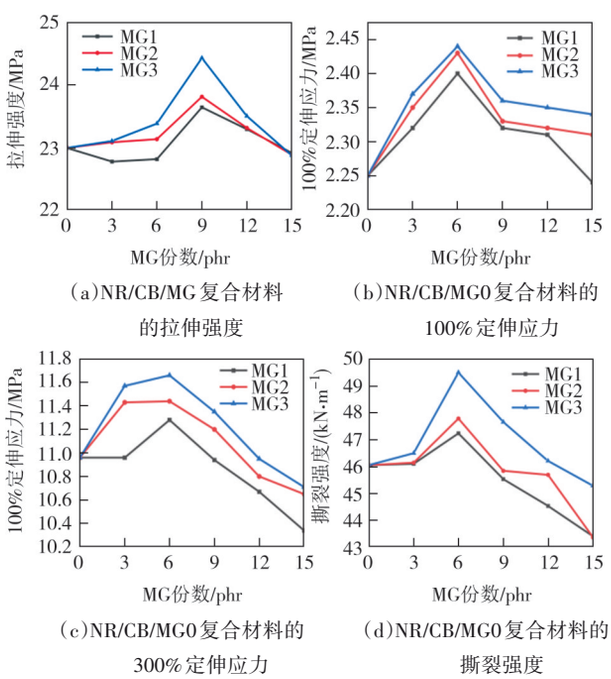
图8 NR/CB/MG复合材料的硫化特性

Fig.8 Vulcanization characteristics of NR/CB/MG composites

2.2.3 NR/CB/MG 复合材料的力学性能

添加不同粒径和份数的MG制备得到的NR/CB/MG复合材料的拉伸性能如图9(a)所示.不同粒径的MG随着其量从0增加到15 phr,NR/CB/MG复合材料的拉伸强度先增加后减小,其取代量为9 phr时拉伸强度达到最大,并且随着MG粒径减小,NR/CB/MG复合材料的拉伸强度不断增大.NR/CB-41/MG1-9、NR/CB-41/MG2-9和NR/CB-41/MG3-9复合材料的拉伸强度分别为23.64 MPa、23.81 MPa和24.43 MPa,与NR/CB-50复合材料相比,拉伸强度分别提高了2.8%、3.6%和6.3%.由此可见,用部分MG取代炭黑,改善了CB在NR基体中的分散性,并提高了其拉伸强度.

由图9(b)(d)可知,对于不同粒径的微晶石墨,在其取代量为6 phr时撕裂强度、100%定伸应力和300%定伸应力达到最大,并且随着微晶石墨粒径减小,撕裂强度、100%定伸应力和300%定伸应力增大.NR/CB-44/MG1-6、NR/CB-44/MG2-6和NR/CB-44/MG3-6复合材料的撕裂强度分别为47.24 kN·m^{-1}、47.79 kN·m^{-1}和49.51 kN·m^{-1},与NR/CB-50复合材料相比,撕裂强度分别提高了2.6%、3.8%和7.5%,100%定伸应力分别提高了6.7%、8.0%和8.4%,300%定伸应力分别提高了2.9%、4.4%和6.4%.



(a)NR/CB/MG复合材料的拉伸强度　(b)NR/CB/MG0复合材料的100%定伸应力

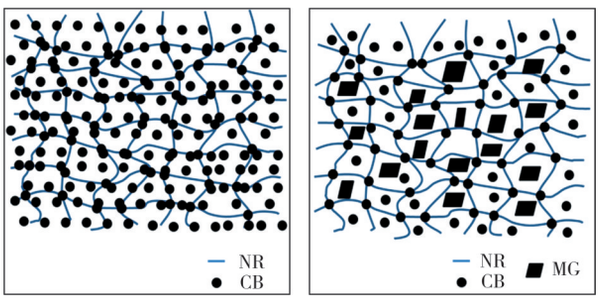
(c)NR/CB/MG0复合材料的300%定伸应力　(d)NR/CB/MG0复合材料的撕裂强度

图9 NR/CB/MG复合材料的力学性能

Fig.9 Mechanical properties of NR/CB/MG composites

如图10所示,橡胶的力学性能与填料在NR基体中的分散性有关.而分散性除了与填料的表面性质有关外,还与填料的量有关,填料越多,吃料就越困难,在橡胶中的分散性便越差.因此添加适量的MG取代CB可以改善CB在NR基体中的分散性,并且MG自身也能很好地分散在NR基体中.另外,橡胶的力学性能还与填料的粒径有关,填料的粒径越小,力学性能越好.这就是添加适量和小粒径的MG可以提高橡胶力学性能的原因.

MG表面较粗糙,其褶皱可以通过机械锁定的方式来锚定更多的天然橡胶分子.另外MG在空气气氛中高能球磨时,表面存在含氧官能团及结构缺陷,可以通过与橡胶形成化学键来增强与橡胶的相互作用,从而提高拉伸强度和撕裂强度.随着MG粒径减



(a)NR/CB复合材料示意图　(b)NR/CB/MG复合材料示意图

图 10　NR/CB和NR/CB/MG复合材料的结构示意图

Fig.10　Structural schematic diagram of NR/CB and NR/CB/MG composites

小,表面含氧官能团和结构缺陷增多,与橡胶的分散相容性及相互作用增强,所以拉伸强度和撕裂强度提高.但是随着MG份量的增加,MG在NR复合材料中的分散性下降,易产生MG团聚体,导致NR复合材料的力学性能下降.

2.2.4　NR/CB/MG 复合材料的动态压缩性能

橡胶在动态压缩时会产生一部分不可逆形变,这一部分不可逆形变会以热量的形式消耗,但是橡胶是热的不良导体,热量在橡胶内部积累,使橡胶内部温度升高,从而导致橡胶的失效.橡胶在卸力后产生的残余变形称为永久变形,反映了橡胶的恢复能力.如图11所示,随着MG份数的增多,NR/CB/MG复合材料的疲劳温升和永久变形率先减小后增大,与NR/CB-50复合材料相比,NR/CB-41/MG3-9复合材料的疲劳温升和永久变形率分别降低了2.5%和44.7%.其原因是MG的存在使得橡胶的交联密度减小,减少了橡胶与填料之间的摩擦,但是随着MG份数的增多,MG在NR基体中团聚现象加剧,摩擦变得更加剧烈.适当的MG份数使得填料有着更好的分散性,这在一定程度上有助于橡胶性能的恢复.

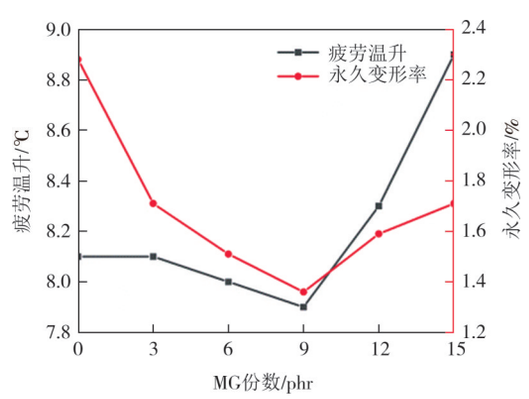


图 11　NR/CB/MG复合材料的动态压缩性能

Fig.11　Dynamic compression properties of NR/CB/MG composites

3　结 论

1)利用水和乙醇调配出了与石墨烯有着相近表面张力的25%的乙醇溶液作为球磨溶剂,并通过行星式球磨机制备出了中位粒径为1.209 μm的MG超细粉.

2)使用MG超细粉部分取代CB作为天然橡胶补强剂,通过扫描电镜发现加入MG后CB的分散性得到改善,其原因是CB的量越多,吃料越困难,分散性便越差.

3)MG的粒径越细,NR/CB/MG复合材料的力学性能越好,与NR/CB-50复合材料相比,NR/CB-41/MG3-9复合材料的拉伸强度提高6.3%,疲劳温升和永久变形率分别降低2.5%和44.7%.

4)NR/CB-44/MG3-6复合材料的撕裂强度、100%定伸应力、300%定伸应力与NR/CB-50复合材料相比,分别提高了7.5%、8.4%和6.4%.

参考文献

[1]　毕茂强,杨忠平,江天炎,等. 雾霾条件下不同配比硅橡胶电晕老化特性[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2022,49(12):167-175.
BI M Q, YANG Z P, JIANG T Y, et al. Corona aging characteristics of silicone rubber with different proportions under haze condition [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2022,49(12):167-175.(in Chinese)

[2]　薛永超,钱振东,夏荣辉. 基于低温性能的橡胶颗粒环氧沥青混合料研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2016,43(9):120-128.
XUE Y C, QIAN Z D, XIA R H. Research on rubber particles epoxy asphalt mixture based on low temperature performance[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2016, 43(9): 120-128.(in Chinese)

[3]　徐文英. 中国轮胎行业现状、发展及面临主要挑战析评[J]. 中国橡胶,2015,31(7):6-10.

[4]　SARKAR P, BHOWMICK A K. Sustainable rubbers and rubber additives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(24): 45701.

[5]　KUMAR V, ALAM M N, MANIKKAVEL A, et al. Silicone rubber composites reinforced by carbon nanofillers and their hybrids for various applications: a review [J]. Polymers, 2021, 13(14): 2322.

[6]　VAYYAPRONTAVIDA KALIYATHAN A, RANE A V, HUSKIC M, et al. The effect of adding carbon black to natural rubber/butadiene rubber blends on curing, morphological, and mechanical characteristics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022,

139(16): 51967.

[7] 陈俊敏, 刘长安, 王国斌.炭黑对橡胶补强机理的研究[J].沈阳化工, 1994, 23(4): 28-31.
CHEN J M, LIU C A, WANG G B. Study on mechanism of reinforcement of carbon black to rubber[J]. Shenyang Chemical, 1994,23(4): 28-31.(in Chinese)

[8] 关兵峰, 魏海捷, 马国富,等. 炭黑填充橡胶补强机理的研究进展[J]. 特种橡胶制品,2010, 31(2): 59-64.
GUAN B F, WEI H J, MA G F, et al. Research progression of rubber filled with carbon black [J]. Special Purpose Rubber Products, 2010, 31(2): 59-64.(in Chinese)

[9] KATO A, IKEDA Y, KOHJIYA S. Reinforcement mechanism of carbon black (CB) in natural rubber vulcanizates: relationship between CB aggregate and network structure and viscoelastic properties[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018, 57(14): 1418-1429.

[10] TONG X, BAI Z M, WU J T. Mechanical and tribological performance of acrylonitrile-butadiene rubber/carbon black/cryptocrystalline graphite composites [J]. Journal of Applied Polymer Science,2021,138(9):49936.

[11] QUAN Y, LIU Q F, ZHANG S L, et al. Comparison of the morphology, chemical composition and microstructure of cryptocrystalline graphite and carbon black[J]. Applied Surface Science,2018,445:335-341.

[12] 童曦,伍江涛,范德波. 隐晶质石墨的性能特点及其应用研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊,2015(5): 1-4.
TONG X, WU J T, FAN D B. Characteristics and application research progress of cryptocrystalline graphite[J]. China Non-Metallic Minerals Industry,2015(5): 1-4.(in Chinese)

[13] 邱海鹏, 郭全贵, 宋永忠, 等. 石墨材料导热性能与微晶参数关系的研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 36-40.
QIU H P, GUO Q G, SONG Y Z, et al. Study of the relationship between thermal conductivity and microcrystalline parameters of bulk graphite[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(1): 36-40.(in Chinese)

[14] 贾昊. 高导热石墨/Al复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院,2022.
JIA H. Preparation and properties of high thermal conductivity graphite/Al composites[D]. Beijing : Beijing General Research Institute of Nonferrous Metals,2022.(in Chinese)

[15] 周强,徐瑞清.石墨材料的润滑性能及其开发应用[J].新型碳材料, 1997(3): 13-18.
ZHOU Q, XU R Q. Lubricating properties of graphite materials and their development and application[J]. New Carbon Materials, 1997 (3): 13-18.(in Chinese)

[16] 谢凤,于佰俭,王应军,等. 微米/纳米石墨在润滑油中的应用现状[J]. 合成润滑材料,2012,39(1):13-15.
XIE F, YU B J, WANG Y J, et al. Current applications of micro/nano graphite in lubes[J]. Synthetic Lubricants, 2012, 39(1): 13-15.(in Chinese)

[17] 吕佳萍, 张腾腾, 杨绪迎. 隐晶质石墨部分替代炭黑N550在乙烯-丙烯酸酯橡胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2017, 15(9): 34-37.
LYU J P, ZHANG T T, YANG X Y. Application of cryptocrystalline graphite in ethylene-acrylate rubber[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15(9): 34-37.(in Chinese)

[18] 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.
YANG J. Research on properties of graphite filled rubber materials and preparation of nanocomposites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.(in Chinese)

[19] 周文雅.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.
ZHOU W Y. Preparation of ultrafine graphite powder and mechanical properties of its composites[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences,2005.(in Chinese)

[20] 童曦, 伍江涛, 范德波.天然隐晶质石墨对AEM性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2017, 38(6): 9-17.
TONG X, WU J T, FAN D B. Effect of natural microcrystalline graphite on properties of AEM[J]. Special Purpose Rubber Products,2017,38(6):9-17.(in Chinese)

[21] HERNANDEZ Y, NICOLOSI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(9): 563-568.

[22] TENG C, XIE D, WANG J F, et al. Ultrahigh conductive graphene paper based on ball-milling exfoliated graphene[J]. Advanced Functional Materials,2017,27(20):1700240.

[23] DENG S, QI X D, ZHU Y L, et al. A facile way to large-scale production of few-layered graphene *via* planetary ball mill[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016,34(10): 1270-1280.