

隐晶质石墨与炭黑并用对乙烯丙烯酸酯橡胶性能的影响

童 曦¹, 伍江涛^{1*}, 范德波²

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

摘要: 研究隐晶质石墨/炭黑并用对乙烯丙烯酸酯胶料性能的影响。结果表明: 随着隐晶质石墨和炭黑N550用量的增大, 胶料的Payne效应增强, 弹性模量增大, 硬度、100%定伸应力和撕裂强度增大, 拉伸伸长率减小; 胶料的拉伸强度随着隐晶质石墨用量的增大而减小, 随炭黑N550用量的增大而增大; 压缩永久变形随隐晶质石墨用量的增大而增大, 随炭黑N550用量的增大先减小后增大。当隐晶质石墨用量为5~10份、炭黑N550用量为40~50份时, 胶料的邵尔A型硬度大于70度, 拉伸强度大于16 MPa, 拉伸伸长率大于250%, 撕裂强度大于27 kN·m⁻¹, 压缩永久变形小于20%。

关键词: 隐晶质石墨; 炭黑; 乙烯丙烯酸酯橡胶; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺1; TQ333.97 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-07

乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)具有优异的耐高低温、耐油、耐热空气老化性能, 被称为“高性能汽车橡胶”。随着涡轮增压汽车的普及, 对橡胶制品的性能提出了更高的要求, 使得AEM的需求量逐年增长。AEM主要应用于发动机涡轮增压管、发动机空气冷却管、传动油冷却管等胶管以及油封、O形圈等动力系统密封件^[1]。

隐晶质石墨是天然石墨家族中的一员, 也被称为土状石墨、微晶石墨。天然石墨根据结晶程度不同可分为晶质石墨和隐晶质石墨。晶质石墨结晶程度高, 晶体结构较完整, 但固定碳质量分数低, 通常在0.1以下, 必须经过提纯方可应用。隐晶质石墨结晶程度低, 组分复杂, 结构缺陷较多, 但固定碳质量分数可达0.8, 且微粒具有球状超分子的特点, 近各向同性^[2-4]。目前对石墨研究有一定的热度, 主要集中在晶质石墨上。近几年, 出现一些利用隐晶质石墨的晶体结构特点制备石墨负极材料以及石墨烯的研究^[4-6], 但隐晶质石墨在橡胶材料中的应用研究鲜有报道。隐晶质石墨具有与晶质石墨类似的特殊性能, 如润滑性、耐磨、导

电、导热、耐高温和化学性质稳定等, 同时颗粒形态为球形, 较多的结构缺陷提供了与橡胶大分子之间的物理化学作用点, 且其资源易获取, 价格低廉, 仅为晶质石墨的1/3~1/2, 适用于制备橡胶填料。

本工作研究隐晶质石墨与炭黑并用对AEM胶料性能的影响, 为开发新型绿色功能填料以及制备高性能油封提供一定参考。

1 实验

1.1 主要原材料

AEM, 牌号GLS, 美国杜邦公司产品; 隐晶质石墨, 实验室自制; 炭黑N550和N774, 美国卡博特公司产品。

1.2 基本配方

AEM 100, 炭黑N774 20, 硬脂酸 1.5, 防老剂445 2, 硫化剂HMDC-70 2, 促进剂DOTG-75 5.33, 内脱模剂TMV 1, 内脱模剂18D 0.3, 炭黑N550 变量, 隐晶质石墨 变量。

1.3 主要设备和仪器

MZ-3010型两辊开炼机, 江苏明珠试验机械有限公司产品; GT-7014-A型平板硫化机, MD-3000-AS型无转子硫化仪和TCS-2000型电子拉力试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; HF-5型烘箱, 吴江华飞电热设备有限公司

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助理工程师, 在读博士研究生, 主要从事非金属材料在橡胶中的应用研究。

*通信联系人(wujiangtao@sciences.chemchina.com)

产品;压变工装,常州毅立方圆科技有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Quanta-600型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 隐晶质石墨

采用北京航空航天大学粉体技术研究开发实验室生产的JFC-5型气流粉碎机粉碎石墨样品,制备得到的样品固定碳质量分数为0.79,平均粒径为5.5 μm。

1.4.2 胶料

在开炼机上进行混炼,待AEM包辊后加入混合均匀的硬脂酸、内脱模剂TMV、内脱模剂18D和防老剂445,将隐晶质石墨与炭黑均匀混合后分两次加入,最后加入硫化剂HMDC-70和促进剂DOTG-75,混炼均匀后,打三角包薄通8~10次下片。混炼胶停放16 h后进行返炼,打三角包薄通6~8次,调节辊距为2 mm下片。

混炼胶在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为170 °C × t₉₀;二段硫化在烘箱中进行,硫化条件为175 °C × 4 h,至少停放16 h后,进行性能测试。

1.5 测试分析

(1) SEM分析。通过切片机垂直于硫化胶试样表面裁切得到新鲜的试样断口,观察断口形貌。测试电压为25 kV,试样表面喷金处理。

(2) 硫化特性。测试温度为170 °C。

(3) 拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为500 mm · min⁻¹,采用I型裁刀。

(4) 撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角型和新月形试样)》进行测试,拉伸速率为500 mm · min⁻¹,采用直角形试样。

(5) 加工性能分析。对混炼胶进行应变扫描,测试条件为:温度 100 °C,频率 1 Hz,应变 0.7%~200%。

(6) 压缩永久变形按照GB/T 7759—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》进行测试,采用B型试样,测试条件为:150 °C × 70 h,压缩率为25%。

1.6 正交试验方案

采用二变量三水平配方回归分析设计法设计试验方案,考察隐晶质石墨与炭黑并用对胶料性能的影响。选择炭黑N550和隐晶质石墨的用量作为2个配方因子,考察其与胶料各项性能之间的关系。正交试验方案设计见表1。

表1 正交试验方案设计

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
炭黑N550									
水平	-1	-1	-1	0	0	0	+1	+1	+1
用量/份	0	0	0	25	25	25	50	50	50
隐晶质石墨									
水平	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
用量/份	0	30	60	0	30	60	0	30	60

1.7 回归方程模型

采用多项式回归模型建立胶料性能与配方因子之间的联系,关系式如下:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j$$

式中, Y 表示胶料的性能, X 表示配方因子, b 表示回归模型的因数, i 和 j 表示配方因子数。

通过建立回归方程模型,可以确定配方因子与胶料性能之间是否存在相关性,若存在相关性,可用数学公式进行表征,并且可以根据配方因子的变量值预测某一性能,还可根据制品性能的要求范围反推得到适宜的配方因子值,根据已知的胶料性能进行工艺参数优化,同时获得等高线图,对胶料性能进行预测^[7-8]。

2 结果与讨论

2.1 隐晶质石墨的物化性质与微观结构

2.1.1 理化性质

隐晶质石墨呈铅灰色土状,pH值为8.2,密度为2.36 Mg · m⁻³。

隐晶质石墨的矿物组分较复杂,以石墨为主,非石墨组分主要为硅酸盐和碳酸盐,如高岭石、云母、石英、方解石和白云石,同时含有少量菱铁矿、赤铁矿等含铁矿物。在橡胶填料中,硅酸盐和碳酸盐应用非常广泛,隐晶质石墨相当于一种天然复配材料,可实现全组分应用。

由隐晶质石墨样品化学成分分析可知,其灼烧减量为84.42%,二氧化硅、三氧化二铝、氧化铁、

氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠和三氧化硫的质量分数分别为0.064 1, 0.033 3, 0.015 8, 0.018 2, 0.005 0, 0.003 0, 0.001 2和0.004 4。由以上数据可知, 样品中除碳外, 二氧化硅和三氧化二铝质量分数较大, 表明非石墨组分中硅酸盐含量较高, 与矿物组分分析结果一致。从应用上分析, 二氧化硅、三氧化二铝、氧化钙和氧化镁可以不被提纯去除; 而氧化铁质量分数较大时会影响橡胶的性能。

2.1.2 微观形貌和结构

隐晶质石墨的微观形貌见图1。由图1可以看出, 隐晶质石墨呈颗粒状, 颗粒表面及周围附有大量类似于絮状物的形状不规则的细小颗粒, 可能是打碎的细小石墨颗粒或是非石墨组分与石墨互相浸染的组分, 导致隐晶质石墨表面粗糙度增大, 有利于增大化学反应接触面并提高反应活性。

隐晶质石墨是煤的一种变质产物, 其颗粒是由许多石墨微晶聚集而成, 具有多晶结构, 微晶之间杂乱排列而使颗粒表现出各向同性。晶界是指结构相同而取向不同晶粒之间的界面, 结构缺陷容易在晶界处产生。隐晶质石墨的各向同性有利于在橡胶基体中分散, 且可以减弱定向程度, 而且

结构缺陷增加了活性点位, 使隐晶质石墨易与橡胶分子之间发生物理化学作用。

2.2 胶料性能

2.2.1 硫化特性

炭黑N550/隐晶质石墨用量比对胶料硫化特性的影响见表2。

由表2可以看出: 随着炭黑N550和隐晶质石墨用量的增大, 胶料的 t_{10} 略有缩短, t_{90} 延长, F_L , F_{max} 和 $F_{max} - F_L$ 逐渐增大。这是因为隐晶质石墨和炭黑共同搭建起填料网络, 增强了填料与橡胶基体之间的作用力, 使胶料的交联程度增大。

2.2.2 物理性能

炭黑N550和隐晶质石墨用量对胶料物理性能影响的正交试验结果见表3, 通过试验数据建立各性能的回归方程见表4, 各性能的等高线见图2。表4中各性能的回归方程显著性水平平均小于0.05, 表明因子与性能之间相关性显著。

由表3和图2可以看出: 随着炭黑N550和隐晶质石墨用量的增大, 硫化胶的硬度增大, 炭黑N550对硫化胶硬度的贡献大于隐晶质石墨; 胶料的100%定伸应力随炭黑N550和隐晶质石墨用量的增大而增大, 两者的贡献基本相同; 随着隐晶质石墨用量的增大, 胶料的拉伸强度减小, 每增加10份

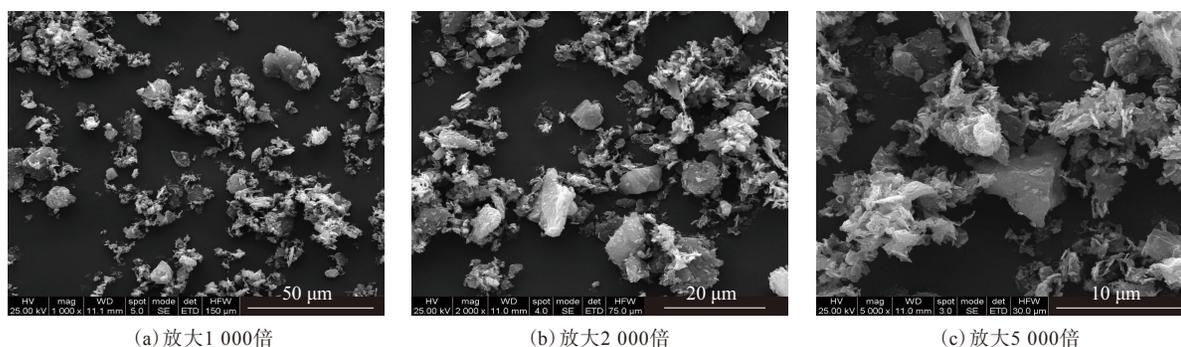


图1 隐晶质石墨的微观形貌

表2 炭黑N550/隐晶质石墨用量比对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t_{10}/min	1.47	1.40	1.35	1.40	1.28	1.20	1.35	1.23	1.13
t_{90}/min	16.08	17.25	25.05	17.17	18.67	18.70	14.93	15.28	18.07
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.40	1.95	2.60	2.10	2.85	3.20	4.20	4.55	6.70
$F_{max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.55	15.05	21.80	16.75	19.60	21.00	22.40	23.50	28.00
$F_{max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.15	13.10	19.20	14.65	16.75	17.80	18.20	18.95	21.30

表3 胶料物理性能正交试验结果

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
邵尔A型硬度/度	45	63	76	64	76	86	77	89	92
100%定伸应力/MPa	1.1	4.1	7.6	3.4	7.4	11.4	6.5	11.8	14.8
拉伸强度/MPa	13.2	13.6	11.5	16.9	15.1	13.2	16.8	14.9	15.2
拉断伸长率/%	407	425	284	365	305	177	257	185	123
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	14	19	24	25	28	28	28	29	29
压缩永久变形/%	14	24	27	14	23	27	16	18	34

表4 胶料物理性能回归方程

项 目	回归方程
邵尔A型硬度/度	$Y=73.44+12.67X_1+11.33X_2-3X_1X_2-2.67X_1^2-1.67X_2^2$
100%定伸应力/MPa	$Y=7.04+3.7X_1+3.23X_2+0.58X_1X_2+0.23X_1^2-0.07X_2^2$
拉伸强度/MPa	$Y=15.11+1.43X_1-1.17X_2+0.03X_1X_2-0.87X_1^2-0.07X_2^2$
拉断伸长率/%	$Y=306.44-91.83X_1-74.17X_2-2.75X_1X_2-2.17X_1^2-36.17X_2^2$
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	$Y=27.34+4.75X_1+2.43X_2-2.38X_1X_2-3.12X_1^2-0.67X_2^2$
压缩永久变形/%	$Y=21.11+0.5X_1+7.33X_2+1.25X_1X_2+0.83X_1^2+0.33X_2^2$

石墨,拉伸强度减小0.5 MPa左右,拉伸强度随炭黑N550用量的增大而增大,但当炭黑N550用量大于45份后,对拉伸强度的影响不大,当炭黑N550/隐晶质石墨用量比为50/10时,拉伸强度可达16.5 MPa;胶料拉断伸长率随隐晶质石墨和炭黑N550用量的增大而减小,当隐晶质石墨用量小于10份时,拉断伸长率基本保持不变,随隐晶质石墨用量的增大,拉断伸长率减小的趋势增大,随炭黑N550用量的增大,拉断伸长率减小较明显;胶料撕裂强度随隐晶质石墨和炭黑N550用量的增大而增大,炭黑N550对撕裂强度的贡献大于隐晶质石墨;胶料压缩永久变形随着隐晶质石墨用量的增大而增大,当隐晶质石墨用量小于10份时,压缩永久变形小于20%,随着炭黑N550用量的增大,压缩永久变形先减小,当炭黑N550用量为20份左右时达到最小值,此后随炭黑N550用量的增大而增大,因此在炭黑/隐晶质石墨并用体系中,可添加20份左右炭黑,保持胶料较小的压缩永久变形^[9]。

综上,在炭黑N550/隐晶质石墨并用体系中,增大隐晶质石墨和炭黑N550用量,可以使胶料的硬度、100%定伸应力和撕裂强度增大,拉断伸长率减小。隐晶质石墨在拉断伸长率上具有优势,但对硬度、拉伸强度和撕裂强度的贡献不及炭黑N550。对于制备油封的胶料,希望压缩永久变形越小越好,当隐晶质石墨用量为5~10份、炭黑N550用量为40~50份时,胶料的邵尔A型硬度大

于70度,拉伸强度大于16 MPa,拉断伸长率大于250%,撕裂强度大于27 kN·m⁻¹,压缩永久变形小于20%。

隐晶质石墨具有一定补强性能的原因可能是其颗粒较小,易于橡胶分子链的插入,表面粗糙度大,增强了填料与橡胶大分子之间的界面作用,且可以限制橡胶大分子链的滑移,有效抑制裂纹生长,使胶料的拉断伸长率较高。从隐晶质石墨的微观角度分析,晶界面积(晶粒与晶粒之间的接触面)越大,晶界越曲折,在受到外力的情况下,可以将形变分散到更多的晶粒中,减小应力集中,晶界对错位滑移起阻滞作用,可以更好地控制裂纹扩展,进而达到补强的目的。

2.2.3 Payne效应

Payne效应是填充橡胶的动态模量随应变增大而急剧下降的现象,可用于表征填料网络结构在动态应变下的变化^[10]。

不同炭黑N550/隐晶质石墨用量比的混炼胶弹性模量(G')-应变(ϵ)扫描曲线如图3所示。

由图3可以看出:当炭黑N550和隐晶质石墨用量较小时, G' 较小,Payne效应不明显;随着炭黑N550和隐晶质石墨用量的增大, G' 和 $\Delta G'$ 均明显增大,Payne效应显著。这是因为高填料用量下相邻颗粒之间的距离减小,相互作用增大,因此填料的网络化程度较发达。石墨和炭黑均可以促进填料网络的形成,使填料网络化聚集程度增加。

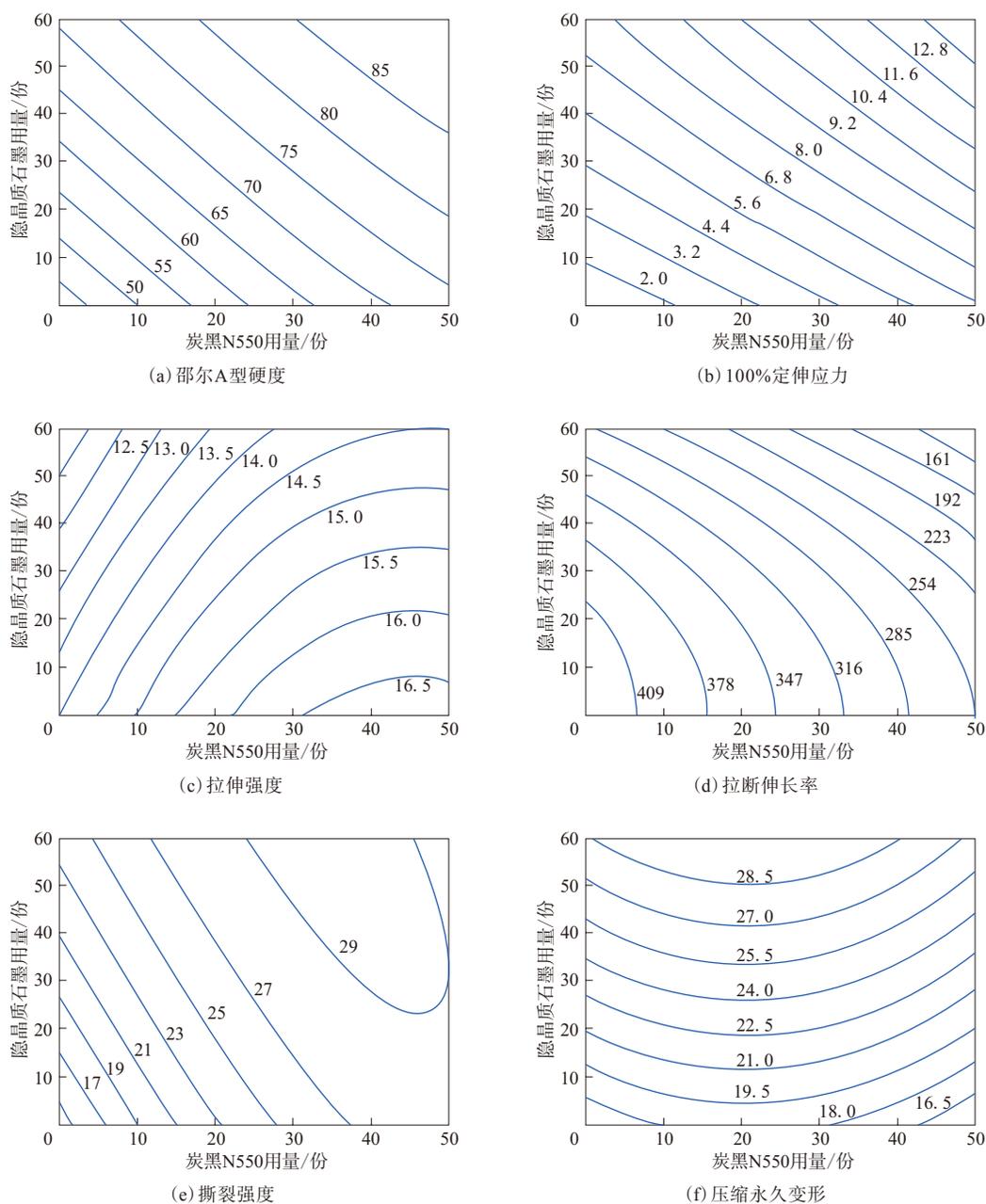


图2 炭黑N550/隐晶质石墨用量比对胶料物理性能的影响

对比配方3和7可知,添加50份炭黑N550混炼胶的 $\Delta G'$ 大于添加60份隐晶质石墨的混炼胶。由此可知,隐晶质石墨和炭黑N550均具有一定的构建网络结构的能力,但隐晶质石墨对填料网络的贡献程度不及炭黑N550。

2.2.4 分散情况

不同炭黑N550/隐晶质石墨用量比胶料的断面形貌见图4。

由图4可以看出,当胶料中仅添加炭黑N550

时,横截面光滑平整,随着隐晶质石墨加入,横截面粗糙度明显增大,但未出现团聚现象和明显定向,隐晶质石墨在橡胶基体中的分散程度总体较好。这是因为隐晶质石墨微晶具有各向同性,当其填充到橡胶中时,定向程度不高,与晶质石墨相比,其择优取向大大弱化,故不易发生因切割橡胶大分子而影响性能的情况。隐晶质石墨表面的疏水性使其与橡胶分子链之间的界面相容性较好。但由于隐晶质石墨的粒径明显大于炭黑,与橡胶

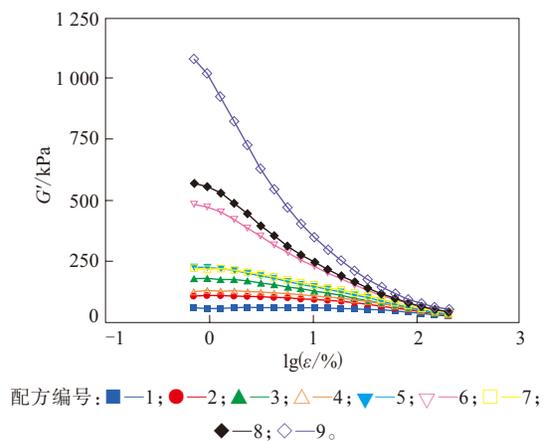


图3 不同炭黑N550/石墨用量比的混炼胶 G' - $\lg \varepsilon$ 曲线

基体之间的界面结合程度不及炭黑,因此仅添加炭黑的胶料分散程度明显优于添加隐晶质石墨和炭黑的胶料,横截面也更为光滑平整,因此物理性能较好。

3 结论

(1) 隐晶质石墨具有一定的补强能力。随着隐晶质石墨和炭黑N550用量的增大,胶料的邵尔A型硬度、100%定伸应力和撕裂强度增大;拉伸强度随着隐晶质石墨的用量增大而减小,随炭黑N550用量的增大而增大;拉断伸长率随隐晶质石墨和炭黑N550用量的增大而减小;压缩永久变形

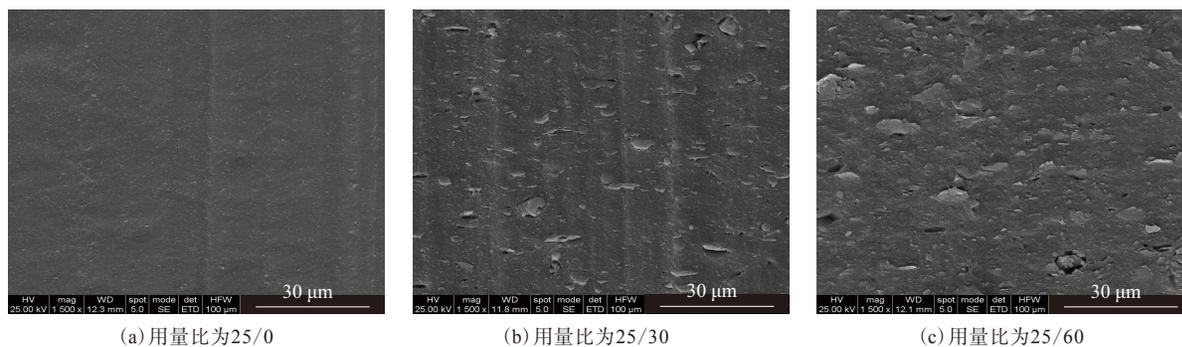


图4 不同炭黑N550/隐晶质石墨用量比胶料的断面形貌

随隐晶质石墨用量的增大而增大,随炭黑N550用量的增大先减小后增大。当隐晶质石墨用量为5~10份、炭黑N550用量为40~50份时,胶料的邵尔A型硬度大于70度,拉伸强度大于16 MPa,拉断伸长率大于250%,撕裂强度大于 $27 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$,压缩永久变形小于20%。

(2) 与炭黑N550并用时,隐晶质石墨在橡胶基体中分散程度较好,无明显团聚和定向。随隐晶质石墨和炭黑N550用量的增大,胶料的弹性模量增大,Payne效应明显,隐晶质石墨和炭黑N550均具有一定的构建网络结构的能力,但隐晶质石墨对填料网络结构的贡献程度不及炭黑N550。

参考文献:

[1] 郑爱隔,刘洁,史新妍. 4种丙烯酸酯橡胶结构和性能的对比如[J]. 橡胶工业,2016,63(3):160-164.
[2] 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.

[3] 沈万慈,康飞宇,黄正宏,等. 石墨产业的现状与发展[J]. 中国非金属矿工业导刊,2013(2):1-3.
[4] 王宁,申克,郑永平,等. 微晶石墨制备各向同性石墨的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2011(2):11-13.
[5] 洪泉. 天然微晶石墨用作锂离子电池负极材料的研究[D]. 长沙:湖南大学,2010.
[6] 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.
[7] 曾凡伟,肖建斌,孙军平,等. 回归分析法研究补强剂对丁腈橡胶/氯化聚乙烯橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2012,59(6):348-351.
[8] 王彬,马建华,吴友平. 多元线性回归法在预测溶聚丁苯橡胶基复合材料耐磨性能方面的应用[J]. 合成橡胶工业,2013,36(2):123-126.
[9] 赵术英,王化景,刘怀现,等. 炭黑对乙烯丙烯酸酯橡胶硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2014,61(9):546-549.
[10] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44(2):440-478.

收稿日期:2017-05-31

Effect of Cryptocrystalline Graphite/Carbon Black on Properties of Ethylene Acrylate Rubber

TONG Xi¹, WU Jiangtao¹, FAN Debo²

(1.Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2.China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3.Chengdu Shengbang Seals Co., Ltd, Chengdu 610200, China)

Abstract: The effect of cryptocrystalline graphite/carbon black on the properties of ethylene acrylate rubber compounds were studied. The results showed that as the addition level of cryptocrystalline graphite and carbon black N550 increased, the Payne effect of the compound was enhanced, the elastic modulus was increased, the hardness, modulus at 100% elongation and tear strength of the compound increased, and the elongation at break decreased. The tensile strength of the compound decreased with increasing of the addition level of cryptocrystalline graphite, and increased with increasing of the addition level of carbon black N550. The compression set of the compound increased with increasing of the addition level of cryptocrystalline graphite, and decreased at first and then increased with increasing of the addition level of carbon black N550. As the addition level of cryptocrystalline graphite and carbon black N550 was 5~10 phr and 40~50 phr respectively, the Shore A hardness of the compound was greater than 70 degree, the tensile strength was greater than 16 MPa, the elongation at break was greater than 250%, the tear strength was greater than 27 kN · m⁻¹, and the compression set was less than 20%.

Key words: cryptocrystalline graphite; carbon black; ethylene acrylate rubber; physical property