

EPDM 胶料的性能研究^{*}

I. 炭黑补强 EPDM 胶料

卢咏来 张立群 吴友平 冯予星 张秀华 刘力 伍社毛

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 研究了炭黑品种、用量和硅烷偶联剂 Si69 的使用等因素对炭黑补强 EPDM 胶料静态和动态性能的影响,并通过扫描电子显微镜分析了硫化胶的阿克隆磨耗表面,而且使用经改造的固特里奇压缩疲劳试验机测试了胶料内部的动态生热。研究表明:炭黑补强 EPDM 胶料生热较低,耐热老化性能较好,老化后动态性能有明显的改善;使用硅烷偶联剂 Si69 处理的炭黑,可显著降低胶料的动态生热;与 SBR 载重轮胎胎面胶相比,EPDM 胶料具有回弹性好、动态生热较小及老化后性能保持率较高的优点,可用于高温动态下使用的橡胶制品。

关键词 EPDM, 炭黑, 偶联剂 Si69, 表面处理, 动态性能, 静态性能

目前,橡胶制品在高温和动态条件下使用的情况日趋增多,因此所用材料既要有较高的耐热老化性能又要有良好的动态力学性能。

EPDM 具有良好的耐热和耐臭氧性能,普遍应用于汽车耐热橡胶零部件、密封件、防水卷材等在静态下使用的橡胶制品。而目前对 EPDM 胶料的动态性能研究报道较少。从 EPDM 的分子结构分析,它应具有较低的动态生热和优异的动态回弹性,应是制造在高温和动态条件下使用的橡胶制品的理想基质胶。

本工作研究了炭黑品种、用量以及硅烷偶联剂 Si69 的使用对其补强 EPDM 胶料动态和静态性能的影响,旨在得到一些有益的结论。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号为 EPDM606, 日本住友化学工业株式会社产品; SBR, 牌号为 SBR1500, 兰化合成橡胶厂产品; 炭黑, 牌号为 N110, N220, N219, N234, N330, N326 和 N375, 天津海豚炭黑有限公司产品; 硅烷偶联剂 Si69, 哈尔滨化工研究所产品; 其它常用配合剂均为市售。

1.2 基本配方

EPDM 胶料基本配方为: EPDM 140(其

中充油量为 40 份); 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 促进剂 TMTD 2; 促进剂 CZ 2; 促进剂 DTD 2; 防老剂 4010NA 2; 炭黑品种、用量及使用偶联剂处理与否均在变化。偶联剂 Si69 用量为 3 份(以 100 份炭黑为基准,下同)。

SBR 胶料的基本配方为: SBR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 促进剂 CZ 1.5; 硫黄 1.75; 防老剂 4010NA 1; 防老剂 RD 1; 芳烃油 10; 炭黑 N234 40, 50, 60, 80。

1.3 炭黑的表面处理

将偶联剂用甲苯稀释 10 倍, 然后与炭黑一起在高速搅拌机中混合 8 min, 置于空气中停放 24 h 以上以挥发溶剂。

1.4 加工工艺

EPDM 和 SBR 的混炼均在双辊筒开炼机上完成, 混炼温度为 30~50 °C。这两种胶料的硫化温度分别为 160 和 145 °C。

1.5 测试

胶料各项物理性能均按相应的国家标准进行测试。采用 S-250-3 型扫描电子显微镜(SEM)对试样磨耗表面进行观察。

橡胶的动态压缩疲劳性能采用 YS-25 型固特里奇疲劳试验机进行测试, 测试温度为 50 °C, 压缩频率为 30 Hz, 负荷为 825 kPa。

为了测试胶料心部的绝对温度, 自制了一套测温装置。采用这一装置, 可将热电偶准确地送入到试样心部, 并在测试过程中保持位置固定, 其尺寸和送入方式不影响动态测试结果。

^{*}国家“九五”攻关项目。

作者简介 卢咏来, 男, 22 岁。现在北京化工大学攻读硕士学位。

测试原理图见图 1。

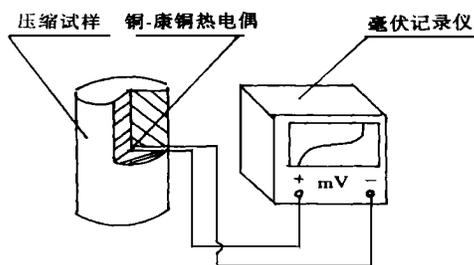


图 1 胶料心部绝对温度测试原理图

2 结果与讨论

2.1 未处理炭黑补强 EPDM 胶料的性能

2.1.1 静态力学性能

炭黑补强 EPDM 胶料的静态力学性能见表 1。

从表 1 可以看出, 在所研究的炭黑用量范围以内, 随着炭黑用量的增大, 炭黑补强 EPDM 胶料的邵尔 A 型硬度、定伸应力、扯断永久变形均增大; 回弹性下降; 拉伸强度、扯断伸长率有一最佳值, 达到此值的炭黑填充量随炭黑品种不同而不同。若炭黑的粒径较小, 达到最佳

表 1 炭黑补强 EPDM 的静态力学性能

填充量/份	t_{90} / min	邵尔 A 型硬 度/度	回弹值/ %	300%定伸应 力/MPa	拉伸强度/ MPa	扯断伸长 率/ %	扯断永久变 形/ %	撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)
炭黑 N110								
40	13	54(62)	45	4.2(8.3)	26.4(23.0)	648(524)	12(12)	35(32)
50	12	58(62)	42	4.6(9.3)	28.9(27.5)	684(536)	20(16)	38(32)
60	10	64	38	6.8(12.8)	25.5(26.2)	644(488)	20(16)	47
80	9	72(76)	31	9.2(18.5)	23.8(24.3)	544(376)	20(16)	49(39)
炭黑 N220								
40	13	50(58)	44	4.8(8.6)	22.8(20.1)	632(480)	12(8)	33(21)
50	14	58(64)	42	6.3(10.3)	25.1(24.4)	640(524)	16(16)	41(36)
60	11	64(70)	37	7.4(13.8)	24.3(25.4)	604(456)	16(16)	43(39)
80	9	72(78)	29	10.9(19.8)	23.5(23.4)	535(364)	16(8)	49(40)
炭黑 N219								
40	11	54(61)	50	4.8(6.9)	23.4(20.8)	624(520)	16(12)	36(32)
50	11	58(64)	46	5.2(7.6)	23.4(24.7)	620(540)	20(12)	40(35)
60	10	62(64)	41	6.4(9.2)	28.8(26.6)	648(516)	20(16)	44(37)
80	9	72(72)	31	9.1(13.3)	27.0(26.1)	584(464)	20(16)	50(42)
炭黑 N234								
40	11	54(60)	49	6.6(8.4)	25.7(23.3)	628(512)	16(12)	40(34)
50	10	59(64)	45	8.1(12.7)	26.5(24.1)	600(436)	16(12)	44(32)
60	10	64(64)	38	10.1(13.7)	27.9(27.0)	576(460)	20(12)	52(37)
80	9	72(76)	31	15.2(18.7)	26.1(25.4)	492(404)	20(12)	55(35)
炭黑 N330								
40	12	52(60)	50	6.0(9.2)	23.1(19.3)	608(472)	16(8)	37(29)
50	12	56(64)	44	6.5(11.3)	23.0(21.5)	694(424)	16(8)	41(39)
60	11	58(68)	41	7.9(15.2)	24.9(21.1)	602(408)	20(8)	50(41)
80	10	66(74)	35	12.3(19.7)	24.2(24.2)	480(352)	16(8)	53(50)
炭黑 N326								
40	12	52(62)	47	4.5(7.4)	16.0(14.0)	572(410)	12(4)	33(36)
50	12	57(66)	46	5.3(9.5)	25.8(19.2)	608(444)	20(8)	36(44)
60	11	58(72)	41	6.1(11.0)	26.6(20.3)	616(440)	20(12)	44(49)
80	10	68(76)	33	9.1(16.1)	24.7(22.6)	564(404)	20(12)	55(57)
炭黑 N375								
40	13	56(64)	51	6.4(8.4)	23.1(19.0)	592(468)	12(8)	41(46)
50	11	60(69)	47	7.4(11.4)	25.4(21.5)	588(436)	20(8)	46(39)
60	12	62(72)	46	8.9(14.0)	24.3(23.0)	556(408)	20(8)	47(47)
80	9	72(78)	37	12.0(19.7)	21.7(22.0)	480(340)	16(8)	49(48)

注: 括号内数据表示 120 °C × 70 h 老化后的性能。

值所需炭黑的用量较小,而且其补强胶料的最佳拉伸强度也最大。

在所研究的 7 种炭黑中,粒径较大的炭黑补强胶料回弹值较大;粒径适中且结构性高的炭黑(如 N234)补强胶料的撕裂强度较大;高结构性炭黑补强胶料的定伸应力较高,而胶料的硬度基本不受所用炭黑品种的影响。

从整体上看,炭黑补强 EPDM 胶料的拉伸强度较高,基本在 20 MPa 以上;但其撕裂强度偏低,最高只有 $55 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。从理论上讲,可产生拉伸结晶的橡胶(如 NR)或具有较强粘弹

滞后性的橡胶(如 IIR)的耐撕裂性好,而从 EPDM 的分子结构上分析,它并不具有以上特性,因此很难达到较高的撕裂强度。

$120 \text{ }^\circ\text{C} \times 70 \text{ h}$ 热空气老化后,炭黑补强 EPDM 胶料的拉伸强度基本未变,定伸应力有较明显的增大,其它静态力学性能保持率均在 80%左右。这说明 EPDM 确是一种耐热老化性优异的橡胶。

2.1.2 动态力学性能

炭黑补强 EPDM 胶料的动态力学性能见表 2。

表 2 炭黑补强 EPDM 的动态力学性能

填充量/份	静压缩率/%	初动压缩率/%	终动压缩率/%	压缩永久变形/%	固特里奇生热/ $^\circ\text{C}$	试样内部温度/ $^\circ\text{C}$	阿克隆磨耗量/ cm^3
炭黑 N110							
40	—	—	—	1.6(1.4)	18(14)	127	0.470(0.290)
50	—	—	—	2.3(1.6)	17(16)	131	0.428(0.283)
60	—	—	—	3.3(1.5)	22(20)	148	0.418(0.232)
80	—	—	—	2.8(1.8)	28(27)	173	0.162(0.184)
炭黑 N220							
40	—	—	—	4.1(1.2)	15(16)	114	0.449(0.300)
50	—	—	—	2.9(1.4)	15(16)	123	0.430(0.275)
60	—	—	—	2.2(1.3)	19(20)	135	0.338(0.259)
80	—	—	—	2.2(1.4)	26(27)	155	0.216(0.204)
炭黑 N219							
40	25.7	13.5	14.0	1.7(1.5)	15(13)	120	0.543(0.258)
50	23.6	11.9	11.3	1.8(1.6)	18(16)	124	0.501(0.313)
60	20.6	10.2	11.3	2.7(2.2)	22(19)	137	0.468(0.281)
80	15.0	7.7	8.9	3.8(2.3)	28(26)	149	0.321(0.213)
炭黑 N234							
40	25.1	13.1	13.4	1.5(1.2)	15(12)	110	0.522(0.283)
50	21.2	9.6	10.1	2.3(1.7)	17(16)	124	0.509(0.226)
60	18.3	8.0	8.7	2.4(1.5)	23(20)	137	0.389(0.261)
80	16.2	5.1	6.1	3.2(1.6)	28(28)	153	0.255(0.190)
炭黑 N330							
40	25.5	12.5	12.8	1.0(1.2)	13(12)	104	0.413(0.264)
50	22.4	10.2	10.8	2.0(1.5)	16(15)	118	0.315(0.302)
60	19.9	8.5	9.0	1.4(1.4)	18(18)	132	0.346(0.243)
80	15.7	5.1	5.8	2.3(1.6)	25(27)	137	0.259(0.225)
炭黑 N326							
40	25.5	13.0	13.3	1.2(1.2)	13(12)	111	0.384(0.279)
50	25.2	12.2	12.7	1.7(1.1)	17(15)	118	0.339(0.241)
60	21.9	10.0	11.0	1.9(1.4)	20(17)	126	0.374(0.230)
80	17.9	6.8	7.8	2.7(1.8)	24(22)	131	0.279(0.218)
炭黑 N375							
40	24.7	12.0	12.3	1.5(0.7)	14(12)	115	0.333(0.242)
50	22.4	9.6	10.1	1.4(1.1)	15(14)	119	0.383(0.258)
60	20.2	8.0	8.5	1.5(1.4)	18(17)	126	0.303(0.276)
80	17.3	5.6	6.3	2.2(1.6)	22(22)	136	0.209(0.189)

注:同表 1。

从表 2 可以看出, 炭黑补强 EPDM 胶料的各项压缩率均随炭黑用量增大而减小, 这主要是由于炭黑填充量增大, 使胶料的模量升高的缘故。初动压缩率和终动压缩率之间相差很小, 这表明在动态压缩条件下, 胶料的内部微观结构发生的不可恢复性破坏很小, 其耐动态压缩疲劳性能较好。

炭黑填充量越大, EPDM 胶料的固特里奇生热或试样心部温度越高。

在所研究的 7 种炭黑中, 炭黑粒径大小对生热有显著的影响, 填充粒径较小的炭黑, 胶料生热较大。而当炭黑粒子粒径相同时, 其结构性的大小对生热的影响并不十分明显。

目前的橡胶动态生热理论认为, 生热的主要来源是填充补强剂, 填充补强剂的聚集体以及聚集体间的物理作用在动态下的破坏与重新恢复和动态应变的施加与撤消之间是一个滞后的过程, 这使得聚集体产生了强烈的相对错位, 摩擦生热。炭黑粒径越小、用量越大, 其在胶料中的分散越差, 二次聚集体增多, 在动态下由炭黑聚集体产生的内摩擦效应越大, 因而生热越大。炭黑的结构性对生热的影响比较复杂, 高结构炭黑在胶料中的聚集体较大, 有使动态生热增大的趋势; 但其与橡胶的结合亦会因其结构性高而有所加强, 会减小炭黑与橡胶在动态下的界面损耗, 从而减小内摩擦效应, 有使动态生热降低的趋势, 综合这两方面的因素, 炭黑结构性对动态生热的影响不明显, 而且对于不同粒度级别的炭黑, 其结构性对生热的影响也不同。

炭黑补强的 EPDM 胶料的耐磨性能并不是非常理想, 在很高的炭黑用量(填充量为 80 份)下才能获得可接受的耐磨性(阿克隆磨耗量小于 0.3 cm^3)。

填充 40 和 80 份炭黑 N110 的 EPDM 胶料的磨耗表面 SEM 照片见图 2。

从图 2(a) 可以看出, 40 份炭黑 N110 补强 EPDM 的磨耗表面呈现“鱼鳞”状, 有许多深度较大的沟纹, 明显表现出胶料受到撕扯的痕迹。从其放大照片上可以看出, 磨耗表面上每一个鳞片又都有更小的凹凸, 是典型的磨损磨耗方式。

从图 2(c) 中可以看出, 80 份炭黑 N110 补

强 EPDM 的磨耗表面也呈现“鱼鳞”状, 但更细腻, 沟很浅, 从其放大照片上看, 磨耗表面也较光滑。这与表 2 的数据很好地统一在一起。

$120^\circ\text{C} \times 70 \text{ h}$ 热空气老化后, EPDM 胶料的动态性能有所改善, 尤其是耐磨性有了明显的改善。从图 2(b) 中也可以看出, 40 份炭黑 N110 补强 EPDM 胶料老化后磨耗表面较老化前更加细腻, 与 80 份炭黑补强胶料老化前的磨耗表面相似。

结合老化后定伸应力有较大的提高来分析, 经过长时间、高温热作用这一老化过程, 炭黑补强 EPDM 的内部结构发生交联密度提高和炭黑凝胶量增多等变化, 而由于 EPDM 的主链为饱和结构, 在老化过程中橡胶大分子主链的结构基本未破坏, 因此使老化后胶料的动态性能有所改善。

2.1.3 与 SBR 胎面胶的性能比较

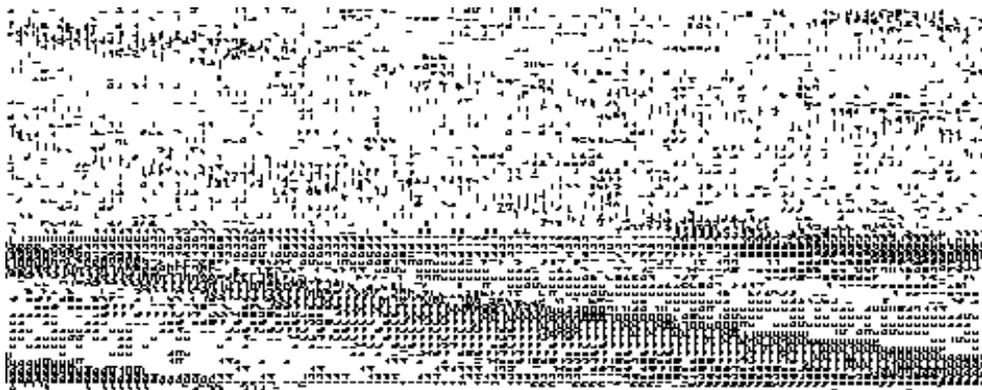
为评价 EPDM 是否适于应用在高温动态的工作环境, 选取了国外大型载重轮胎 SBR 胎面胶以及与该胎面胶硬度相近的 EPDM 胶料, 对比两者的各项性能, 结果见表 3。

从表 3 可以看出, EPDM 胶料与 SBR 胶料相比, 具有回弹性好和动态升热低的优点, 而耐磨性较差。 $120^\circ\text{C} \times 70 \text{ h}$ 热空气老化后, EPDM 胶料的性能保持率远高于 SBR 胶料, 但耐磨性还劣于 SBR 胶料。SBR 胶料老化后的扯断伸长率骤减, 只有 216%, 胶料变硬、发脆, 而 EPDM 胶料可保持较好的弹性。因此, 虽然 EPDM 耐磨性比 SBR 差, 但是其动态生热较小, 且耐热性较好, 故适宜在高温和动态的使用条件下使用。

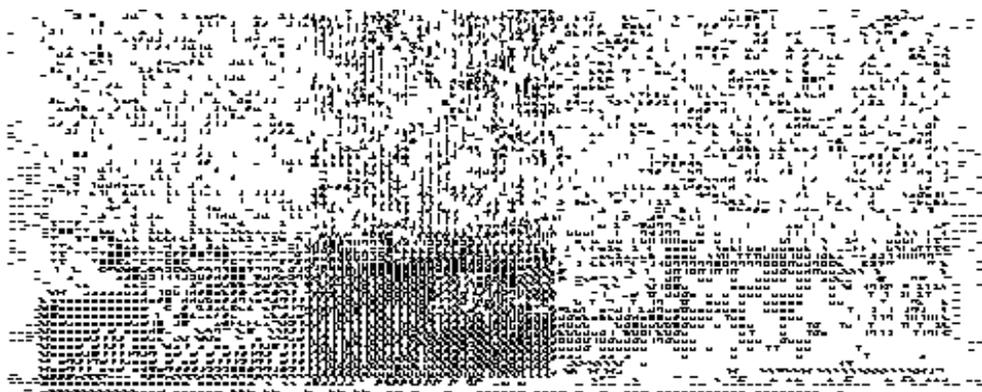
2.2 Si69 处理炭黑补强 EPDM 的性能

EPDM 胶料的耐撕裂性和耐磨性较差, 而使用硅烷偶联剂 Si69 对炭黑进行处理, 其补强橡胶性能得到改善^[1]。偶联剂的改性原理是: Si69 上的硅羟基可与炭黑表面的含氧官能团发生缩水反应, 硫化时 Si69 上的含硫基团与橡胶发生键合, 偶联剂对炭黑的包覆还可改善其分散。Si69 处理前后炭黑补强 EPDM 的性能对比见表 4。

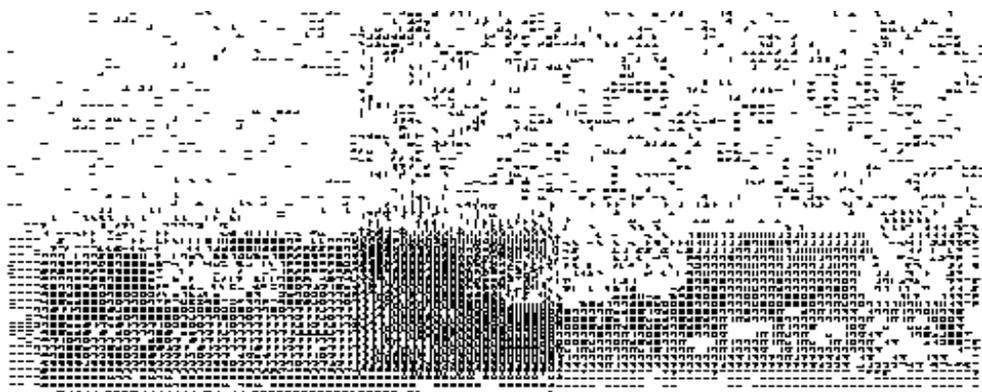
从表 4 可以看出, 炭黑 N234 经 Si69 处理后, 其补强 EPDM 胶料的耐磨性和动态生热性有所改善, 但撕裂强度、定伸应力和拉伸强度都



(a) 40份炭黑, 老化前



(b) 40份炭黑, 老化后



(c) 80份炭黑, 老化前

图2 炭黑补强 EPDM 胶料阿克隆磨耗表面 SEM 照片

明显降低, 改性效果并不理想。经分析这可能是使用 Si69 处理炭黑 N234, 使其较高的结构性遭到了一定程度破坏的缘故。

炭黑 N110 经 Si69 处理后, 其补强 EPDM 胶料的动态生热有明显下降, 耐撕裂性有所改善, 但耐磨性稍有降低。

比较偶联剂处理炭黑 N110 与 N234 的改性效果, 在所研究的 EPDM 胶料中, 使用 Si69

处理炭黑 N110 比处理炭黑 N234 效果更好。

3 结语

(1) 炭黑补强 EPDM 胶料具有较高强度和弹性, 在所研究的 7 种炭黑中, 粒度适中且结构性较高的炭黑补强 EPDM 胶料的综合性能最佳。

(2) 与 SBR 胶料相比, EPDM 胶料具有动

表3 炭黑 N234 补强 EPDM 与 SBR 胎面胶的各项性能对比

性能	SBR 胎面胶		EPDM 胶料	
	老化前	老化后	老化前	老化后
邵尔 A 型硬度/度	66	80	64	64
回弹值/%	30	—	38	—
300%定伸应力/MPa	13.0	—	10.1	13.7
拉伸强度/MPa	26.5	21.1	27.9	27.0
扯断伸长率/%	504	216	576	460
扯断永久变形/%	12	8	20	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	34	52	37
阿克隆磨耗量/cm ³	0.129	0.124	0.389	0.261
压缩永久变形/%	2.4	1.4	2.4	1.5
固特里奇生热/°C	28	29	23	20
试样心部温度/°C	145	152	137	—

态生热较低、耐热老化性良好和动态回弹性较高的优点,可以应用于高温下动态使用的橡胶制品中。

(3)炭黑补强 EPDM 胶料在经过热空气老化后,动态性能有所提高,耐磨性显著改善,动态生热有所下降。

(4)使用硅烷偶联剂 Si69 处理炭黑,可以降低 EPDM 胶料的动态生热。但对于不同的

表4 偶联剂 Si69 处理前后炭黑补强 EPDM 的性能对比

性能	炭黑 N110		炭黑 N234	
	经处理	未处理	经处理	未处理
邵尔 A 型硬度/度	68	72	66	72
回弹值/%	—	31	—	31
300%定伸应力/MPa	10.7	9.2	11.5	15.2
拉伸强度/MPa	22.2	23.8	23.6	26.1
扯断伸长率/%	496	544	490	492
扯断永久变形/%	12	20	12	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	53	49	44	55
阿克隆磨耗量/cm ³	0.207	0.162	0.209	0.255
压缩永久变形/%	2.3	2.8	2.1	3.2
固特里奇生热/°C	26	28	24	28
试样心部温度/°C	140	173	137	153

炭黑,偶联剂处理改性的效果不同,在 EPDM 胶料中,偶联剂对炭黑 N110 的改性效果较炭黑 N234 更理想。

参考文献

- 1 佚名. 改性炭黑对粘弹性胶料性能的影响. 郭伟, 周兆燎译. 橡胶译丛, 1994, 3: 14~20

收稿日期 1998-10-30

Study on Properties of EPDM Compound I. Black-reinforced EPDM Compound

Lu Yonglai, Zhang Liqun, Wu Youping, Feng Yuxing, Zhang Xiuhua, Liu Li and Wu Shemao
(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The influence of the carbon black kind and level as well as the usage of silane coupling agent Si69 on the static and dynamic properties of black-reinforced EPDM was studied. The abrasion surface from Akron test was analysed with SEM and the dynamic heat build-up in EPDM compound was measured with improved Goodrich compression fatigue tester. The results showed that the black-reinforced EPDM compound possessed lower heat build-up, higher heat resistance and significantly improved dynamic properties after ageing; the dynamic heat build-up decreased significantly by using the carbon black treated with the silane coupling agent Si69; the EPDM compound had better resilience, lower dynamic heat build-up and higher property retention after ageing when compared with the SBR truck tread compound, thus it was suitable to the rubber goods that worked dynamically at high temperature.

Keywords EPDM, carbon black, silane coupling agent Si69, surface treatment, dynamic property, static property