

EPDM 胶料的性能研究^{*}

II. 白炭黑补强 EPDM 胶料

卢咏来 张立群 刘力 冯予星 田明 吴友平 伍社毛

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 研究了白炭黑的品种、偶联剂用量和处理方法对白炭黑补强 EPDM 胶料静态和动态性能的影响; 使用扫描电子显微镜分析了磨损表面的形态及其与强伸性能间的关系; 探讨了偶联剂改性白炭黑的作用机理与历程; 使用经改造的压缩疲劳试验机测试了橡胶试样在动态下的心部温度。结果表明: 白炭黑补强 EPDM 胶料的各项性能均远低于炭黑补强 EPDM 胶料, 不同品种白炭黑的补强效果差别较大; 使用偶联剂 Si69 处理白炭黑, 可显著改善胶料的各项性能, 偶联剂用量及改性方法对改性效果有重要影响。

关键词 EPDM, 白炭黑, 偶联剂 Si69, 表面处理, 动态生热

由于人们对环境保护的日益重视, 节油型低滚动阻力轮胎的开发已经成为目前橡胶工业的研究热点。大量的研究发现, 在胎面胶中部分或全部使用白炭黑替代炭黑, 可改善橡胶的动态性能, 降低滚动阻力, 这使得国内外对白炭黑的研究十分活跃。但由于胎面胶的基质胶多为 NR, SBR 和 BR, 因此有关白炭黑和改性白炭黑补强橡胶的性能研究基本上是基于以上 3 种橡胶, 而且有关表面偶联处理方法及条件的研究还尚少。

本工作对以 EPDM 作基质胶, 填充白炭黑和偶联剂处理白炭黑的胶料性能, 特别是动态性能进行了研究, 以期获得动态性能比炭黑补强胶料更优异的 EPDM 胶料。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号为 EPDM 606, 日本住友化学工业株式会社产品; 白炭黑 Hi-Sil 255, 南昌南吉化学工业公司产品; TS3 透明白炭黑, 苏州东吴化学公司产品; 蓟县白炭黑, 天津蓟县京东橡胶制品厂产品; 炭黑 N234, 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。

^{*}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。

1.2 基本配方

配方 A 的基本配方为: EPDM 140(其中充油量为 40 份, 下同); 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 促进剂 TMTD 2; 促进剂 CZ 2; 促进剂 DTDM 2; 防老剂 4010NA 2; 炭黑 N234 或 Si69 处理炭黑 N110 80。

配方 B 的基本配方为: EPDM 140; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 促进剂 TMTD 2; 促进剂 CZ 2; 促进剂 DTDM 2; 防老剂 4010NA 2。白炭黑品种、是否预处理、偶联剂用量和处理方法均在变化。

配方 C 的基本配方为: EPDM 140; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 白炭黑 Hi-Sil 255 80; Si69 10。

胶料的硫化温度均为 160 °C。

1.3 白炭黑的表面处理

白炭黑的表面改性处理分为现场改性处理和预处理改性, 方法如下。

(1) 白炭黑的现场改性处理

直接将偶联剂加入胶料中, 在混炼中偶联剂才开始与白炭黑表面相接触, 进行改性。具体分为 A 和 B 两种方法: A) 在开炼机上, 先加入偶联剂混炼均匀后, 再加入白炭黑, 混炼均匀, 混炼温度为 30~50 °C; B) 先按 A 方法进行混炼, 然后将此胶料在 160 °C 的双辊开炼机上高温返炼 5 min, 下片冷却后再加入其它配合剂。

(2) 白炭黑的预处理改性

在白炭黑未加入胶料进行混炼之前,对其用偶联剂进行表面处理。其方法是将偶联剂用甲苯或丙酮溶剂稀释,然后与白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,挥发溶剂。具体分为 C 和 D 两种方法: C) 在开炼机上,加入经偶联剂预处理的白炭黑,混炼均匀,混炼温度为 30~50 °C; D) 先按 C 方法混炼,然后将此胶料在 160 °C 的“热辊”上高温返炼 5 min,下片冷却后再加入其它配合剂。

1.4 测试

常规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)对磨耗表面进行观察。采用 YS-25 型固特里奇疲劳试验机研究橡胶的动态压缩疲劳性能,测试温度为 50 °C,压缩频率为 30 Hz,负荷为 825 kPa,压缩时间为 20 min,胶料心部绝对温度的测试装置及原理见参考文献[1]。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑补强 EPDM 胶料的性能

根据参考文献[1],EPDM 只有在填料填充量较高的情况下,才能获得较佳的综合性能,因此,选用填充量为 80 份,对 3 种白炭黑和炭黑 N234 补强 EPDM 胶料的性能进行了对比研究,结果见表 1。

表 1 白炭黑与炭黑补强 EPDM 的性能对比

性 能	白炭黑品种			炭黑 N234
	Hi-Sil 255	TS3 透明	蓟县	
邵尔 A 型硬度/度	79	74	52	72
回弹值/%	38	44	—	31
300%定伸应力/ MPa	3.4	4.1	2.5	15.2
拉伸强度/MPa	17.6	12.5	7.2	26.1
扯断伸长率/%	816	744	580	492
扯断永久变形/%	60	68	16	20
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	46	49	20	55
阿克隆磨耗量/cm ³	0.644	1.065	—	0.255
压缩永久变形/%	破裂	破裂	4.2	3.2
固特里奇生热/°C	32*	20*	13	28
试样心部温度/°C	175*	156*	132	153

注: * 试样破坏时测试的数据。

从表 1 可以看出,在所研究的 3 种白炭黑中,使用 Hi-Sil 255 补强的效果最好,TS3 透明白炭黑次之,蓟县白炭黑最差。这表明,白炭黑

品种对补强橡胶的最终性能有决定性的影响。

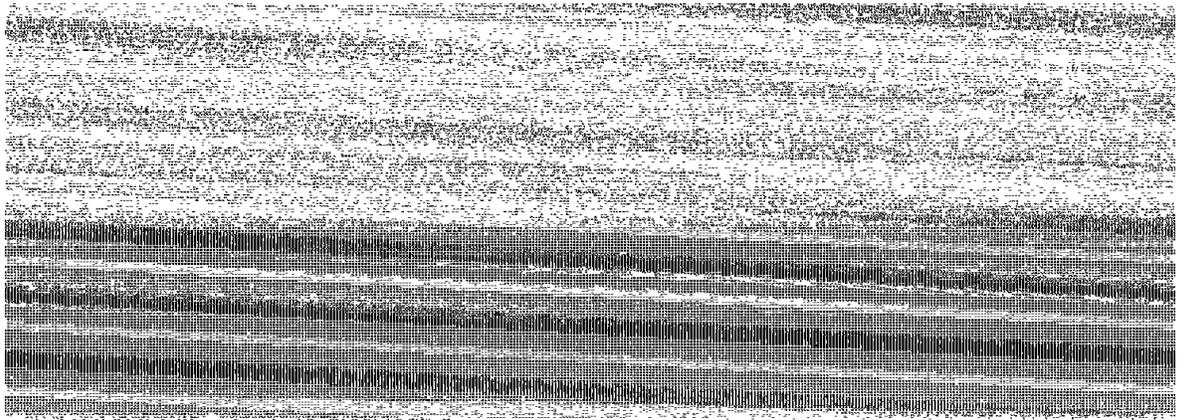
目前,国内白炭黑在品质(粒度、结构性、表面特性等)上的定量尚不严格,只简单标明了灰分和硅质量分数等指标,造成了使用厂家在选择时的迷茫,有时误以为各厂家的白炭黑性能差不多。

白炭黑的粒度大致与中超耐磨炭黑相同,但白炭黑补强 EPDM 胶料的拉伸强度、定伸应力、耐磨性和耐疲劳性等均比炭黑补强 EPDM 胶料差,尤其是用 Hi-Sil 255 和 TS3 透明白炭黑补强的 EPDM 在压缩疲劳试验中均发生了破裂现象,这主要缘于炭黑和白炭黑具有不同的特性。白炭黑与炭黑相比,比表面积更大,粒子间互相聚集的趋势更大;同时白炭黑与橡胶间的相互浸润性也较差,其粒子表面硅羟基间的作用很强,这两方面均不利于白炭黑在橡胶中的分散,导致橡胶中存在大量的白炭黑二次聚集体。此外白炭黑表面吸水性强,对硫化促进剂有吸附作用,延迟硫化,造成白炭黑粒子周围橡胶的交联密度较低,降低了应力传递效率。这些原因造成白炭黑补强 EPDM 胶料的强度较低。在动态压缩疲劳实验中,橡胶中大量白炭黑的二次聚集体迅速遭到不可恢复性破坏,导致橡胶压缩变形较大,生热很高,最终发生疲劳破坏。

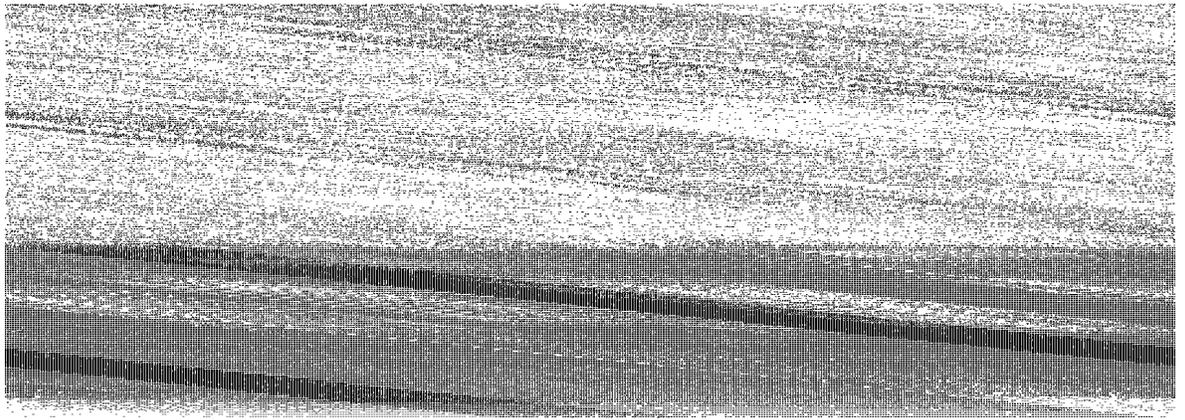
白炭黑补强 EPDM 胶料阿克隆磨耗表面 SEM 照片见图 1。

从图 1 可以看出,白炭黑补强 EPDM 的磨耗表面呈现“鱼鳞”状,明显体现出胶料受到撕扯的痕迹,但与炭黑补强 EPDM 胶料的“鱼鳞”状磨耗表面并不完全相同^[1],表面上没有深度较大的沟纹,而且从其放大照片上可以看出,磨耗表面上的凹凸较小,也较细腻。

综合其磨耗量很大和耐疲劳性不好的试验事实来分析,可推测白炭黑补强 EPDM 的磨耗是磨损磨耗和疲劳磨耗两种形式的综合。在磨耗初期,橡胶表面被撕扯出许多裂纹,这时主要以磨损磨耗形式为主,使磨耗表面呈现为“鱼鳞”状。随着磨耗的进行,磨耗表面在受到多次应力应变作用后发生疲劳,橡胶以磨耗初期生成的裂纹为起点开始成片地从磨耗表面剥落,使得磨耗量很大,而磨耗表面却较“光滑”。



(a)Hi-Sil 255 白炭黑



(b)Si69 处理 Hi-Sil 255 白炭黑

图 1 白炭黑补强 EPDM 阿克隆磨耗表面 SEM 照片

2.2 改性白炭黑补强 EPDM 胶料的性能

它力学性能达到较高的水平。

2.2.1 改性白炭黑用量的影响

据文献^[2]介绍,在使用白炭黑部分或全部替代炭黑时,只加入少量偶联剂就能够取得较好的效果,不仅使胶料生热降低,而且还能使其

用 1 份 Si69(以白炭黑为 100 份为基准,下同)对白炭黑进行预处理改性,并采用 C 法制得 EPDM 胶料,改性白炭黑用量对其补强 EPDM 胶料性能的影响见表 2。

表 2 改性白炭黑用量对 EPDM 胶料性能的影响

性 能	白炭黑用量/份							
	40		50		60		80	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
邵尔 A 型硬度/度	62	66	64	72	70	80	82	88
回弹值/%	48	—	46	—	43	—	42	—
300%定伸应力/MPa	4.1	6.8	4.7	8.7	5.1	10.9	8.1	19.0
拉伸强度/MPa	25.4	20.9	25.5	28.7	28.6	30.6	24.1	26.5
扯断伸长率/%	700	560	716	600	726	540	676	416
扯断永久变形/%	20	8	28	16	32	16	40	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	38	44	45	51	52	63	62
阿克隆磨耗量/cm ³	0.521	0.387	0.484	0.366	0.401	0.307	0.244	0.224
压缩永久变形/%	3.7	1.5	8.7	2.3	11.8	2.2	破裂	3.1
固特里奇生热/℃	18	12	22	11	30	18	38*	22
试样心部温度/℃	117	120	162	127	212	148	> 227	168

注: 同表 1。

从表2可以看出,改性白炭黑补强 EPDM 胶料的强伸性能基本与炭黑补强 EPDM 胶料^[1]处于同一水平,且比未预处理白炭黑补强胶料有了大幅度提高,性能随用量变化的规律也与炭黑胶料基本相似。

白炭黑补强 EPDM 胶料的动态性能仍然较差,填充量为 80 份的橡胶试样在压缩疲劳试验中仍然遭到了破坏,其内部温度超过了 230 °C,“解剖”该试样发现其心部已降解,产生了空心。但在经过 120 °C×70 h 热空气老化后,胶料的动态性能发生了质的转变,耐磨性明显改善,生热大大降低,而且动态耐压缩疲劳性变得相当优良,所有试样均未发生破坏现象。

分析认为,每 100 份白炭黑用 1 份 Si69 处理,难以有效破坏白炭黑二次聚集体,从根本上

改善白炭黑的分散;而且白炭黑表面的吸水性也未得到彻底的改变,还有较强的延迟硫化作用,造成粒子周围橡胶的交联密度仍然较低。在受到反复压缩时,橡胶内的白炭黑聚集体迅速被破坏,造成试样压缩变形大,生热高,最终发生了爆裂。在热空气老化的过程中,胶料的内部结构发生了多种变化:橡胶自身的交联密度提高;橡胶分子链段通过热运动进入白炭黑松散聚集体中粒子间的缝隙;白炭黑粒子与橡胶间的界面作用进一步加强。

2.2.2 预处理方法的影响

为获得较好的改性效果,决定将偶联剂 Si69 的用量增大为 2 份,白炭黑的填充量仍为 80 份,研究不同处理方法对白炭黑补强 EPDM 胶料性能的影响,结果见表 3。

表 3 不同处理方法对白炭黑补强 EPDM 性能的影响

项 目	处理方法							
	A		B		C		D	
硫化时间(160 °C)/min	12	10	10	20	30	40	20	
邵尔 A 型硬度/度	78	70	76	78	82	84	76	
回弹值/%	48	42	46	45	47	48	44	
300%定伸应力/MPa	7.8	7.7	7.1	7.4	7.7	7.1	9.1	
拉伸强度/MPa	23.0	26.1	24.7	23.4	24.1	24.1	25.1	
扯断伸长率/%	636	636	672	648	644	640	580	
扯断永久变形/%	36	32	36	28	28	28	24	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57	57	56	54	55	52	54	
阿克隆磨耗量/cm ³	0.293	0.298	0.293	0.364	0.259	0.285	0.317	
压缩永久变形/%	破裂	12.1	破裂	6.3*	3.1*	7.2*	3.1	
固特里奇生热/°C	41**	28	44**	38	30	35	28	
试样心部温度/°C	>230	203	>230	>230	>230	>230	198	

注: * 试样心部已降解中空; ** 试样破坏时的试验数据;各处理方法所得胶料的正硫化时间分别为 12, 10, 10, 20 min。

从表 3 可以看出,采用 B 和 D 法,可使胶料在动态压缩疲劳试验中保持试样的完整性,而使用其它方法,试样都遭到了不同程度的破坏。这表明,高温返炼可有效改善胶料的耐动态压缩疲劳性能。分析认为,在高温热返炼时,胶料内部可能发生了两种反应:偶联剂与白炭黑表面硅羟基的脱醇反应和偶联剂与橡胶大分子之间的交联反应。

配方 C 在 160 °C 下的硫化曲线见图 2。

从图 2 可以看出,该胶料经过 2 h 也未有明显起硫,说明在没有促进剂的情况下,在 5 min 的高温返炼期间,偶联剂不会与橡胶发生交联反应,由此推测偶联剂与白炭黑发生了脱醇反应。同时,由于返炼时的剪切作用,将白炭

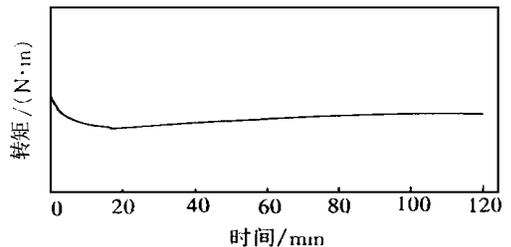


图 2 配方 C 的硫化曲线

黑二次聚集体破碎,产生的白炭黑粒子与偶联剂反应,使其不能再次聚集,从而显著改善白炭黑的分散性,最终提高胶料的动态性能。

从表 3 还可以看出,采用 D 法与采用 B 法相比,其胶料的模量较高,动态耐压缩性较好,

试样内部温度较低。这表明使用预处理法,对白炭黑的改性效果更佳,这主要是由于采用预处理法,可使 Si69 与白炭黑表面的接触更直接和更彻底的缘故。

2.2.3 偶联剂 Si69 用量的影响

使用预处理法改性白炭黑,在高温下返炼

是最佳的处理改性方法。但即使在这种处理条件下,胶料的动态生热还是较高的,这说明 2 份 Si69 偶联剂用量并不是最佳的用量。为寻找偶联剂的最佳用量,采用最佳的处理方法,对 Si69 进行了变量试验(经处理白炭黑用量为 80 份),结果见表 4。

表 4 Si69 用量对白炭黑与炭黑补强 EPDM 性能的影响

项 目	白炭黑用 Si69 用量/份				炭黑 N110 用 Si69
	0	1	3	4	用量为 3 份
硫化时间(160 °C)/min	10	11	11	11	—
邵尔 A 型硬度/度	79	70	68	70	68
回弹值/%	38	44	48	46	—
300%定伸应力/MPa	3.4	5.9	8.7	10.3	10.7
拉伸强度/MPa	17.6	22.1	25.6	25.0	22.2
扯断伸长率/%	816	628	516	516	496
扯断永久变形/%	60	28	16	12	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	51	46	51	53
阿克隆磨耗量/cm ³	0.644	0.264	0.240	0.218	0.207
压缩永久变形/%	破裂	压扁	4.1	4.3	2.3
固特里奇生热/°C	20*	79*	17	16	26
试样心部温度/°C	206*	>230	142	140	140

注:同表 1。

从表 4 可以看出,当 Si69 的用量大于 3 份时,动态生热基本不随偶联剂用量的增多而下降。综合其它性能,在所研究的 Si69 用量范围内, Si69 用量为 4 份时效果最好。从图 1(b)也可以看出,EPDM 胶料阿克隆磨耗表面更加细腻,这主要是耐疲劳性能大大提高的缘故。

白炭黑补强 EPDM 胶料与炭黑 N110 补强 EPDM 胶料相比,虽然试样的心部温度相同,但后者的表面温度更高,由此推论,白炭黑补强胶料在同样的动态压缩条件下比炭黑补强胶料的生热量小,能量损耗小。这两种胶料的其它性能基本在同一水平上。

3 结论

(1)不同品种白炭黑补强的效果差异很大。未经偶联剂处理的白炭黑补强 EPDM 与炭黑补强 EPDM 相比,各项性能尤其是动态性能较差。

(2)使用硅烷偶联剂 Si69 对白炭黑进行改

性处理,可显著改善其补强 EPDM 胶料的各项性能。偶联剂的用量、处理方法和混炼时的工艺条件对胶料的性能特别是动态生热有很大影响。在所研究范围内, Si69 用量为 4 份,并用预处理法处理,高温返炼,可获得最佳的改性效果。

(3)试验所得性能最佳的白炭黑补强 EPDM 与前报^[1]性能最佳的炭黑补强 EPDM 相比,动态下能量损耗更小,而其它性能相近。因此,将偶联剂处理白炭黑应用在动态使用的橡胶制品,如轮胎中,可获得优异的动态性能,即较低的滚动阻力。

参考文献

- 1 卢咏来,张立群,吴友平,等. EPDM 胶料的性能研究 I. 炭黑补强 EPDM 胶料. 橡胶工业, 1999, 46(3): 136~141
- 2 朱玉俊. 弹性体的力学改性. 填充补强及共混. 北京: 北京科技出版社, 1992. 157

收稿日期 1998-11-30

Study on Properties of EPDM Compound

II. Silica-reinforced EPDM Compound

Lu Yonglai, Zhang Liqun, Liu Li, Feng Yuxing, Tian Ming, Wu Youping and Wu Shenao

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The influence of the silica kind, level and surface treatment as well as the level of silane coupling agent Si69 on the static and dynamic properties of silica-reinforced EPDM was studied; the abrasion surface from Akron test was analysed with SEM and the relationship between the abrasion surface morphology and the tensile properties was described; the mechanism and process of the silica modification with silane coupling agent were discussed; and the temperature in the core of rubber test piece under dynamic condition was measured with improved Goodrich compression fatigue tester. The results showed that the properties of the silica-reinforced EPDM compound were much lower than those carbon black-reinforced EPDM compound; the reinforcing effects of different silica kinds were quite different; the properties of the silica-reinforcing EPDM compound were significantly improved when the silica was treated with silane coupling agent Si69, and the modifying effect was remarkably influenced by the coupling agent level and the modification method.

Keywords EPDM, silica, silane coupling agent Si69, surface treatment, dynamic heat build-up

专家谈合成橡胶发展前景

有关专家日前对我国合成橡胶发展前景提出以下看法:

(1)我国长期存在的 SBR 和 BR 比例倒挂问题,到 2000 年将出现明显的变化(国外 SBR 与 BR 的比例在 1.6:1 ~ 2.0:1 之间,而我国却是 BR 高于 SBR),其原因除了这一时期 SBR 将发展较快外,还由于近几年 BR 的市场长期不景气,因而促进了其部分装置的改造和转换。而在 SBR 发展过程中,由于燕山石化公司开发成功了溶聚丁苯橡胶(SSBR)的技术,促进了 SSBR 的发展。目前燕山石化公司已将年产 SSBR 1.5 万 t 的装置扩大为 3 万 t,齐鲁、大庆等地都在建设年产 3 万 ~ 4 万 t 的 SSBR 的装置。从长远看,由于 SSBR 的抗湿滑性能较好和滚动阻力较小,今后在轮胎胎面生产中的使用比例将会不断提高。加上 SSBR 可以与低顺式聚丁二烯橡胶共用一套设备,故其前景看好。

(2)需求大于产出的主要品种仍是 ABS 树脂,大量进口的局面虽会逐步趋缓,但仍将持续若干年。这种依赖进口的状况,从国际大市场的角度看,因素相当复杂。预计在下世纪初,一批年产 60 万 t 大乙烯项目建成投产后,国产

ABS 树脂会有较快的增长。现在国内有一批年产 1 万 t 左右的掺混法加工装置(合计年生产能力为 8 万 t),今后随着大型 ABS 树脂装置的建成,困难以与之竞争将逐步停产和关闭。

(3)SBS 等弹性体和各类胶乳市场将继续看好,但竞争可能渐趋激烈。SBS 弹性体在本世纪末前后仍需要适当进口。而 1999 年,美国道化学公司在张家港的丁苯胶乳项目建成投产后,丁苯胶乳可基本满足国内市场需求。

(摘自《中国化工报》,1999-02-10)

双螺杆橡胶压片挤出机通过专家验收

由大连橡胶塑料机械厂研制的双螺杆橡胶压片挤出机是“八五”子午线轮胎关键设备消化吸收项目,经国家橡胶机械质量监督检测中心检验,各项性能、质量指标均达到或超过有关标准。经中美合资荣达橡胶制品有限公司实际使用验证,该机各项技术性能均满足生产工艺要求,产量大,吃料速度快,冷却效果好,自动化程度高,可实现自动化、连续化生产。专家认为,该机主要性能指标达到 90 年代中期国际同类设备先进水平,可以替代进口产品。

(摘自《中国化工报》,1999-03-04)