

炭黑品种对三元乙丙橡胶/氯化聚乙烯橡胶并用胶性能的影响

王晓强,陈春花,辛振祥*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:研究炭黑品种对三元乙丙橡胶/氯化聚乙烯橡胶并用胶性能的影响。结果表明:随着炭黑粒径的减小和结构度的增大,并用胶的动态力学性能和物理性能呈现上升趋势,炭黑 N330 为并用胶的最佳补强炭黑。新型炭黑 CD2110 的粒径与炭黑 N234 相当,与炭黑 N234 相比,炭黑 CD2110 填充的并用胶 Payne 效应较强,硫化速率相当,并用胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大,耐磨性能和耐热氧化性能也明显提高。

关键词:炭黑;三元乙丙橡胶;氯化聚乙烯橡胶;并用胶;补强

中图分类号: TQ333.92;TQ330.4;TQ330.38⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2013)05-0284-05

三元乙丙橡胶(EPDM)具有良好的耐候、耐热氧化、耐臭氧、耐热水、耐水蒸气和耐低温性能,广泛应用于电线电缆、汽车配件、防水卷材等领域。但近年来,国内 EPDM 供需矛盾日益加剧,导致其价格上涨,因此有必要选用价格相对低廉、性能较互补的氯化聚乙烯橡胶(CM)与其并用,以降低使用成本。

炭黑补强体系是橡胶配方中的重要部分之一,不同品种炭黑对不同橡胶的补强效果也不尽相同。本工作研究传统炭黑品种与新型炭黑对 EPDM/CM 并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号 4640(乙烯质量分数为 0.55,亚乙炔降冰片烯质量分数为 0.049),美国陶氏公司产品;CM,牌号 135B,青岛海晶化工有限公司产品;炭黑 N234 和 N774,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;炭黑 N330 和 N550,青岛德固赛化学有限公司产品;炭黑 CD2110,美国哥伦比亚炭黑公司产品;硫化剂 DCP,上海高桥石化精细化工

有限公司产品;硫黄、氧化镁和氧化锌,昆山亚特曼化工有限公司产品。

1.2 试验配方

EPDM 70,CM 30,炭黑(变品种) 60,氧化镁 5,氧化锌 3,硬脂酸 0.5,三盐基硫酸铅 1,防老剂 RD 1,增粘剂 KATA 1,石蜡油 10,硫化剂 DCP 3,硫黄 0.3。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160B 型两辊开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;GT-M2000-A 型硫化仪、I-7000S 型电子拉力机、GT-7017-M 型老化箱、GT-7012-D 型 DIN 磨耗机和 GT-7042-RE 型冲击回弹测定仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;XLB 型平板硫化机,青岛亚东橡塑机械有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;EKT-2002MG 型炭黑分散仪,中国台湾晔中科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

将高温开炼机辊距调节至 1 mm,EPDM 和 CM 分别薄通 5 次后共混,再薄通 5 次待用;将辊距调节至 2 mm,加入塑炼胶包辊后,依次加入小料,混合均匀后加入炭黑和石蜡油,混匀后加入硫化剂,分别打三角包和卷各 5 次,然后出片。胶料停放 16 h 后返炼,采用无转子硫化仪测试胶料在 165 ℃下的硫化特性。胶料在平板硫化机上硫

作者简介:王晓强(1986—),男,山东潍坊人,现在中国石化青岛炼化化工有限公司工作,硕士,主要从事橡胶改性和加工方面的研究。

* 通信联系人

化,硫化条件 165 ℃/10 MPa×1.2 t_{90} 。硫化胶停放 24 h 后进行性能测试。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》测定。拉伸性能和撕裂性能采用电子拉力机分别按 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》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测定(直角形试样),拉伸速率为 500 mm·min⁻¹。

1.5.2 热空气老化性能

热空气老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测定,试验条件为 120 ℃×72 h。

1.5.3 动态力学性能

动态力学性能采用橡胶加工分析仪测定,试验条件为:温度 60 ℃,频率 60 Hz,应变范围 0.25%~97.6%。

2 结果与讨论

2.1 炭黑分散性

炭黑 N234,N330,N550,N660 和 N774 的粒径依次增大,新型炭黑 CD2110 的粒径与炭黑 N234 类似。

炭黑 N234,N330,N550,N660,N774 和新型炭黑 CD2110 的平均分散度(ASTM 值)分别为 98.35,101.56,98.60,90.95,88.56 和 98.65。不同品种炭黑在 EPDM/CM 混炼胶中的分散性如图 1 所示。

从图 1 可以看出:对炭黑 N550,N660 和

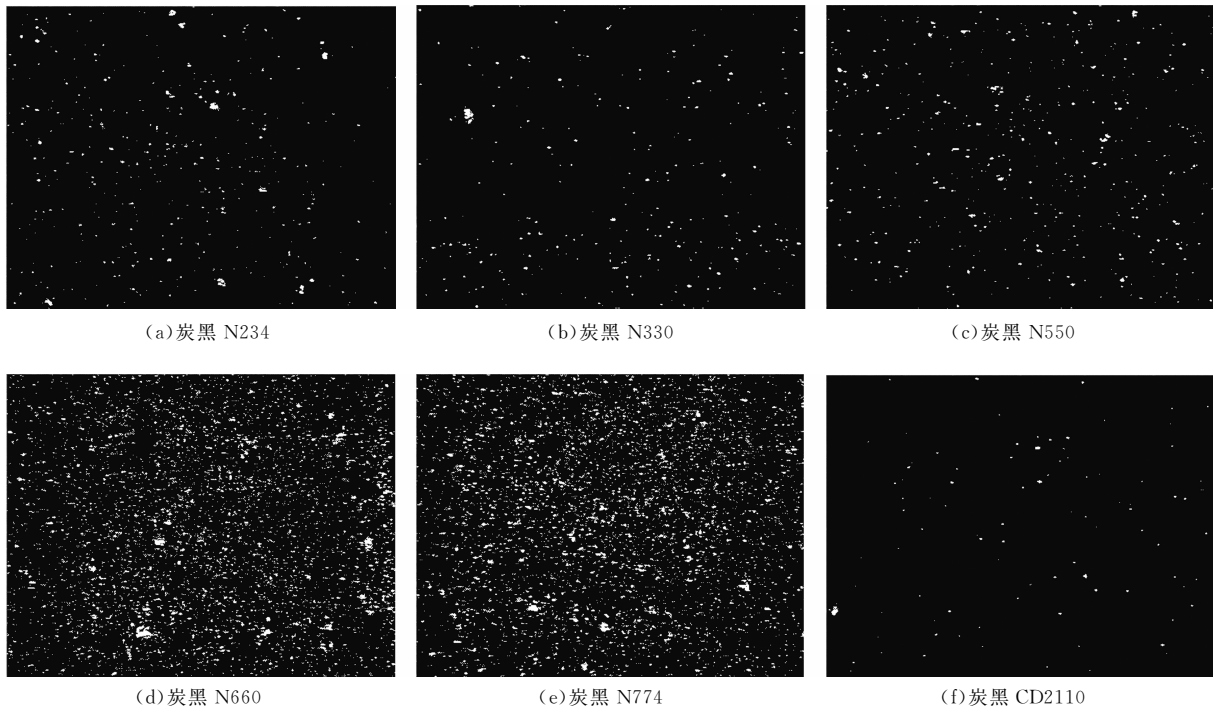


图 1 不同品种炭黑填充的 EPDM/CM 混炼胶中炭黑的分散性

N774来说,随着炭黑粒径的增大,炭黑分散度平均值逐渐减小,分散性越来越差;炭黑N234粒径较小,易团聚,因此其分散效果没有炭黑 N330 好。炭黑 CD2110 的平均粒径与炭黑 N234 相仿,但团聚现象较少,分散比较均匀。

2.2 硫化特性

表 1 所示为不同品种炭黑填充的 EPDM/CM 并用胶硫化特性。

从表 1 可以看出:不同品种炭黑对并用胶硫化特性的影响是不相同的,炭黑N234,N330,

表 1 不同炭黑品种的 EPDM/CM 并用胶硫化特性

项 目	炭黑品种					
	N234	N330	N550	N660	N774	CD2110
t_{10}/min	0.98	1.02	1.08	1.12	1.15	1.12
t_{90}/min	16.87	16.25	17.17	17.40	17.17	16.75
V_c/min^{-1}	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.53	2.60	2.52	2.31	1.88	3.84
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	15.12	17.18	15.32	15.09	12.50	19.77
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	12.59	14.58	12.80	12.78	10.62	15.93

N550,N660 和 N774 填充的并用胶 t_{10} 逐渐延长。这是由于炭黑 N234,N330 和 N550 的粒径较小、比表面积较大,化学活性大,结合橡胶含量较大,促进了结合橡胶网构密度的增大,阻碍大分子链运动,因此并用胶的 t_{10} 缩短。采用炭黑 N330,N550,N660 和 N774 的并用胶的 M_L , M_H 和 M_H-M_L 呈现逐渐减小趋势,这是由于炭黑粒径依次增大、结构度依次减小,形成炭黑凝胶的能力依次减弱所致。

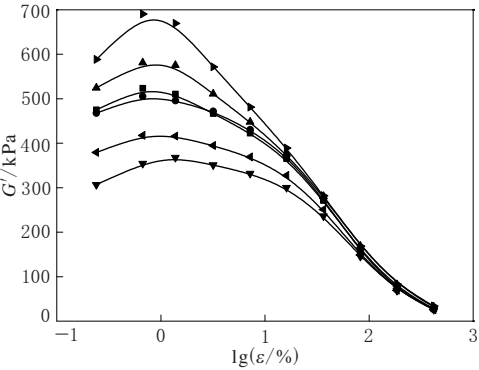
从表 1 还可以看出,与炭黑 N234 相比,粒径相似的炭黑 CD2110 填充的并用胶 M_L , M_H 和 M_H-M_L 值均较大。 M_H-M_L 在一定程度上可以表征胶料交联密度,交联密度由化学交联密度和物理交联密度两部分贡献^[1],在硫化体系没有变化的情况下改变填料体系,并用胶总交联密度的变化可近似认为是由于填料体系贡献的物理交联密度引起的,其值较大可以定性说明炭黑 CD2110 比 N234 形成了更强大的填料交联网络。但两种炭黑填充胶料的 t_{10} , t_{90} 和 V_c 相差不大。

2.3 动态力学性能

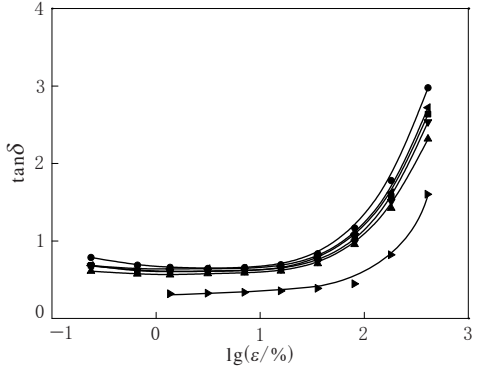
Payne 效应常用来表征填料在聚合物中形成的网络结构^[2-4],Payne 效应越强,填料网络结构越强。混炼胶的动态模量是由填料网络和填料-橡胶作用构成,硫化胶的动态模量包括填料网络、填料-橡胶作用和橡胶交联网络。

图 2 所示为不同品种炭黑填充的并用胶剪切储能模量(G')与应变(ϵ)和损耗因子($\tan\delta$)与 ϵ 关系曲线。

从图2(a)可以看出,不同品种炭黑填充的并用胶在小 ϵ 下的 G' 较大,随着 ϵ 的增大, G' 迅速减小。当 ϵ 较小时,炭黑与橡胶吸附形成填料网络,一部分橡胶被炭黑包覆而失去橡胶特性,起填料作用,因此应力较大;当 ϵ 较大时,填料网络被打



(a) G' - $\lg\epsilon$ 曲线



(b) $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线

炭黑品种:▲—N234;■—N330;●—N550;◄—N660;
▼—N774;►—CD2110。

图 2 不同品种炭黑的并用混炼胶的动态力学性能曲线破,被包覆的橡胶逐渐释放出来,降低了吸留橡胶的有效体积,使 G' 减小,当 ϵ 增大到一定程度时,被包覆的橡胶全部释放出来, G' 就不再减小,即形成 Payne 效应^[5]。此外,炭黑 N774,N660,N550,N330,N234 的 Payne 效应依次增强,并且炭黑 N550 与 N660 间的分界较为明显。分析认为,粒径小、比表面积大、结构度高的炭黑在小 ϵ 下形成的填料网络多而且牢固,也说明了炭黑 N550 与 N660 之间的粒径和结构度成为填料网络优劣的分界点。此外,与炭黑 N234 相比,炭黑 CD2110 填充的并用胶 Payne 效应较强。这说明炭黑 CD2110 补强的并用胶形成的填料网络更加牢固,受填料网络限制,分子运动更困难。

从图 2(b)可以看出,不同品种炭黑填充的并用胶 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线变化规律基本相同,当 ϵ 较小时, $\tan\delta$ 随 ϵ 的增大变化不明显;当 ϵ 较大时,随着 ϵ 的增大, $\tan\delta$ 迅速增大。这可能是因为在小 ϵ

下橡胶在填料网络的作用下发生链段之间的弹性形变,能量损耗小,因此 $\tan\delta$ 较小,且随 ϵ 的变化其变化不明显。当 ϵ 增大到一定程度,填料网络被更多地破坏,使更多的包覆橡胶释放,加入能量损耗过程,从而使 $\tan\delta$ 增大,同时随着 ϵ 的增大,填料网络周期性被打破和重建,增加了能量损耗,因此 $\tan\delta$ 迅速增大。

从图 2(b)还可以看出,炭黑 N234 填充的并用胶 $\tan\delta$ 值大于填充炭黑 CD2110 的并用胶。

2.4 物理性能

表 2 所示为不同品种炭黑填充的 EPDM/CM 并用胶物理性能。

表 2 不同品种炭黑填充的 EPDM/CM 并用胶物理性能

项 目	炭黑品种					
	N234	N330	N550	N660	N774	CD2110
邵尔 A 型硬度/度	75	73	72	70	73	78
100%定伸应力/MPa	2.9	2.7	2.3	2.2	2.3	3.4
300%定伸应力/MPa	10.5	12.0	6.8	6.7	7.5	13.5
拉伸强度/MPa	18.8	16.7	13.0	13.2	11.8	18.3
拉断伸长率/%	492	486	597	545	488	393
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	47	48	41	40	52
回弹值/%	43	45	50	48	50	42
DIN 磨耗量/mm ³	103	106	120	144	125	89
120℃×72 h 老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	+2	+3	+1	+3	+2
拉伸强度变化率/%	+3	+12	+7	+7	+11	+10
拉断伸长率变化率/%	-4	+9	-26	-15	+3	+9

从表 2 可以看出:炭黑 N234,N330,N550,N660 和 N774 填充的并用胶邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈减小趋势;拉断伸长率、回弹值、DIN 磨耗量呈增大趋势。炭黑对橡胶的补强作用与炭黑粒径大小、炭黑结构度、化学活性和表面化学性质有关。如炭黑 N234 表面含氧基团多,表面活性强,对橡胶分子链产生较强的化学吸附作用,其填充的并用胶物理性能较好。一般来说,粒径越小,比表面积越大,活性点越多,结合橡胶含量越大,并用胶的物理性能和耐磨性能就越好。结构度较高的炭黑 N234,N330 和 N550 的粒径较小,因此其补强的并用胶物理性能较好。

高耐磨炉黑 N330 和快压出炉黑 N550 的粒子表面比较光滑,结构度较高,在胶料中均匀分散性较好,填充的并用胶综合物理性能较好。

从表 2 还可以看出,与炭黑 N234 相比,炭黑 CD2110 填充的 EPDM/CM 并用胶邵尔 A 型硬度、定伸应力和撕裂强度较大,拉伸强度相差不大,拉断伸长率和回弹值较小,DIN 磨耗量明显较小,表明采用新型炭黑填充的并用胶具有更好的物理性能和耐磨性能。此外,炭黑 CD2110 填充的并用胶耐热老化性能也较好,这可能是由于炭黑 CD2110 的空隙容积比炭黑 N234 大,该空隙可以吸留大量的橡胶分子链,在一定程度上提高胶料的交联密度,限制分子链段的热运动,导致其耐热老化性能显著提高。

3 结 论

(1)炭黑 N234,N330,N550,N660 和 N774 的粒径逐渐增大,结构度减小;炭黑 N234 的粒径与新型炭黑 CD2110 相似。

(2)随着炭黑粒径的减小,炭黑填充的 EPDM/CM 并用胶 Payne 效应增强,炭黑填料网络愈加完善;并用胶的焦烧时间缩短,邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度呈增大趋势,回弹值、DIN 磨耗量和拉断伸长率呈减小趋势。综合考虑经济因素和补强效果,炭黑 N330 为 EPDM/CM 并用胶的最佳填充品种。

(3)平均粒径相似的炭黑 N234 与新型炭黑 CD2110 对比,炭黑 CD2110 填充的胶料 Payne 效应较强,硫化速率相当,并用胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度增大,耐磨性能和耐热老化性能明显提高。因此,新型炭黑 CD2110 的补强效果比炭黑 N234 好。

参考文献:

[1] 张士齐,贾红兵,刘卫东. 填料-橡胶的化学和物理作用及其对补强的影响[J]. 橡胶工业,2003,50(4):201-204.
[2] Ramier J,Gauthier C,Chazeau L,et al. Payne Effect in Silica-filled Styrene-Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,45(3):286-298.
[3] Wu G,Asai S,Sumita M,et al. Estimation of Flocculation Structure in Filled Polymer Composites by Dynamic Rheological Measurements[J]. Colloid and Polymer Science,2000,278(3):220-228.
[4] Kluppel M,Schuster R H. Structure and Properties of

Reinforcing Fractal Filler Networks in Elastomers [J].

Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70(22): 243-255.

reinforced Elastomers[J]. Polymer Engineering and Science,

2002, 42(3): 591-604.

[5] Drozdov A D, Dorfmann A. The Payne Effect for Particle-

收稿日期: 2012-11-25

Effects of Carbon Black Type on Properties of EPDM/CM Blends

WANG Xiao-qiang, CHEN Chun-hua, XIN Zhen-xiang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of carbon black type on the properties of EPDM/CM blends were investigated. The results showed that, as the particle size of carbon black decreased and structure degree increased, the dynamic property and physical properties of the blends were improved, and carbon black N330 was the best reinforcing carbon black for the blends. The new type carbon black CD2110 had similar particle size as carbon black N234. Compared with carbon black N234, the Payne effect of carbon black CD2110 filled blend was stronger, the modulus, tensile strength and tear strength increased, and the wear resistance and thermo-oxidative aging resistance were also improved.

Key words: carbon black; EPDM; CM; blend; reinforcement

橡胶机械行业 2012 年遭遇负增长

中图分类号: TQ330.4⁺3 文献标志码: D

受欧债危机及世界汽车行业不景气影响,我国橡胶机械行业遭遇寒冬,主要经济指标全线转负,销售收入小幅下降,出口创汇基本持平,利润大幅下滑。但是,从 2012 年下半年开始,轮胎行业投资重新活跃,橡胶机械订单增加,产品销售率处于较高水平。这是从中国化工装备协会橡胶机械专业委员会对全国 30 家主要橡胶机械厂家 2012 年主要经济指标统计中得出的结论。

(1) 产品销售上下半年两重天。2012 年上半年,随着轮胎新项目停止或暂缓,橡胶机械行业遭遇严重冲击。轮胎企业取消、暂停订单及不提货等使得橡胶机械企业经营困难,部分橡胶机械企业不得不较长时间放假。步入下半年后,我国轮胎行业投资又现小高潮,橡胶机械行业形势回暖,主要橡胶机械企业生产恢复正常水平。尤其进入第 4 季度后,橡胶机械行业频获大订单,行业出现供不应求局面。许多企业的产品销售率达到 100%。对 30 家主要橡胶机械厂家 2012 年经济指标统计显示,橡胶机械销售收入为 81.1 亿元,

同比下降 7.8%,以此推算我国橡胶机械 2012 年销售收入为 106 亿元,同比下降 8.4%。销售收入下降企业数量占企业总数的 70%,降幅达 20%的企业数量占企业总数量的 30%。

(2) 行业经济效益大幅下降。对参与报表单位统计,利润较 2011 年下降 44.8%,利润下降企业数量占企业总数的 80%,亏损企业有 2 家。橡胶机械主要产品的毛利率创近年新低。软控股份有限公司为橡胶机械行业利润最高企业,达 2.048 亿元,但同比还是下降了 60%。

(3) 国际化程度提高。2012 年我国橡胶机械出口交货值同比下降 1%,考虑外汇变动因素,橡胶机械行业总出口创汇与上年基本持平,约为 2 亿美元,约占总销售收入的 11.2%。出口交货值超过亿元的有 3 家,分别是软控股份有限公司、大连橡胶塑料机械股份有限公司、桂林橡胶机械厂。迄今为止,世界轮胎前 10“强”已全部选用我国橡胶机械产品,我国橡胶机械企业正由“国内工厂”逐渐向“国际化公司”迈进,我国橡胶机械已在世界形成了较大品牌力及影响力。预测 2013 年我国橡胶机械出口将走好。

(桂林橡胶机械厂 陈维芳)