

炭黑对乙烯丙烯酸酯橡胶硫化胶性能的影响

赵术英¹, 王化景¹, 刘怀现¹, 王哲²

(1. 山东美晨科技股份有限公司, 山东 诸城 262200; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究炭黑品种和用量对乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)硫化特性、物理性能、耐热老化性能和耐油性能的影响。结果表明:随着炭黑粒径的增大,AEM胶料的焦烧时间延长,物理性能和耐热老化性能降低,耐油性能提高,炭黑N660/AEM胶料的综合性能最好;随着炭黑N660用量的增大,AEM胶料的焦烧时间缩短,物理性能先升高后降低,耐油性能提高,耐热老化性能降低,炭黑N660用量为60份时AEM胶料的综合性能较好;炭黑N550/N774并用比为40/40时,AEM胶料的综合性能较好。

关键词:炭黑;乙烯丙烯酸酯橡胶;耐热老化性能;耐油性能;物理性能

中图分类号:TQ333.97 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)09-0546-04

乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)是由乙烯、甲基丙烯酸酯和羧酸单体共聚而成的三元共聚物,AEM的特殊结构赋予其许多优异的性能,如耐热老化、耐油、耐臭氧等。AEM不仅可以采用胺类硫化体系进行硫化,而且可以采用过氧化物进行硫化,因而其使用范围较广。随着汽车工业的发展,对AEM的需求量越来越大,AEM在汽车工业中主要用于涡轮增压器胶管、燃油胶管外层胶、变速器油冷却器胶管、传动系统中的密封件和垫片等产品中^[1]。由于AEM为非自补强性橡胶,必须加入炭黑进行补强和改善加工工艺性能,因此炭黑的加入量和品种对AEM硫化胶的性能将产生至关重要的影响。

本工作以AEM为基体,研究炭黑品种和用量对胶料的硫化特性、物理性能、耐热老化性能和耐油性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

AEM,牌号Vamac IP,美国杜邦公司产品;炭黑,青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

AEM 100,硬脂酸 2,防老剂 445 2,加工助剂 UL-420 2,1[#]硫化剂(六亚甲基二胺氢

基甲酸盐) 1.5,促进剂 D 2,炭黑 变品种、变量。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机和XL-QD型平板硫化机,青岛环球机械股份有限公司产品;GT-M2000-A型橡胶硫化仪和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。

1.4 试样制备

将两辊开炼机辊筒转速比调整为1:1.35,AEM生胶置于开炼机上薄通3次,包辊后依次加入硬脂酸、加工助剂、防老剂和炭黑,最后加入1[#]硫化剂和促进剂,混炼均匀后薄通5次下片。将混炼胶停放16 h后进行返炼,以2 mm辊距出片。胶料在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为170℃/10 MPa×10 min,在烘箱中进行二段硫化,硫化条件为170℃×4 h。

1.5 测试分析

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》进行测试;拉伸性能按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》进行测试;低温脆性按GB/T 15256—1994《硫化橡胶低温脆性的测定(多试样法)》进行测试;耐热空气老化性能按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》进行测试;耐油性按GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液

体试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑品种的影响

2.1.1 硫化特性

炭黑用量为 60 份,不同品种炭黑对 AEM 胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 不同品种炭黑对 AEM 胶料门尼粘度和硫化特性(170 ℃)的影响

项 目	炭黑品种					
	N220	N330	N550	N660	N774	N990
门尼粘度/ [ML(1+4)100 ℃]	85	78	73	70	66	60
$M_L/(dN \cdot m)$	3.6	3.5	3.4	3.2	2.9	2.8
$M_H/(dN \cdot m)$	8.3	8.1	7.9	7.5	7.1	6.8
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	4.7	4.6	4.5	4.3	4.2	4.0
t_{10}/min	1.3	1.5	1.8	2.1	2.3	2.7
t_{90}/min	6.5	6.7	6.9	7.3	7.5	7.5

从表 1 可以看出,随着炭黑粒径的增大,胶料的门尼粘度和 M_L 逐渐减小,说明炭黑粒径越小,胶料的加工流动性越差。 M_H 可表征填料与橡胶之间的相互作用,而 $M_H - M_L$ 则与胶料交联密度相关。随着炭黑粒径的增大,AEM 胶料的 $M_H - M_L$ 减小,这是由于随着炭黑粒径的增大,填料与 AEM 橡胶间的相互作用减弱,交联程度呈降低趋势^[2]。胶料的硫化速率随着炭黑粒径的增大而减小,因此说明粒径小的炭黑易使胶料产生焦烧现象。

2.1.2 物理性能和耐油性能

炭黑用量为 60 份,不同品种炭黑对 AEM 硫化胶物理性能和耐油性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,小粒径炭黑 N220 对 AEM 硫化胶的补强和增硬效果较为明显,大粒径炭黑补强和增硬效果相对较差。随着炭黑粒径的增大,AEM 硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和压缩永久变形减小,拉断伸长率增大,耐热老化性能呈降低趋势,耐油性能呈上升趋势,耐低温性能变化不明显。

由此可见,小粒径炭黑对硫化胶的补强效果较好,但对压缩永久变形和耐油性能有负面影响。相反,大粒径炭黑对硫化胶补强效果较差、胶料不

表 2 不同品种炭黑对 AEM 硫化胶物理性能和耐油性能的影响

项 目	炭黑品种					
	N220	N330	N550	N660	N774	N990
邵尔 A 型硬度/度	72	69	64	60	56	50
拉伸强度/MPa	16.7	15.4	14.1	13.8	12.0	12.0
拉断伸长率/%	400	479	507	587	600	637
压缩永久变形 ¹⁾ /%	41	38	33	31	28	23
175 ℃×168 h 老化后						
邵尔 A 型硬度						
变化/度	+4	+5	+7	+8	+10	+9
拉伸强度变化率/%	-18	-17	-16	-16	-15	-16
拉断伸长率						
变化率/%	-21	-22	-24	-25	-28	-31
IRM 903 [#] 油浸泡后 ²⁾						
邵尔 A 型硬度						
变化/度	-31	-28	-26	-24	-23	-20
体积变化率/%	+74	+67	+62	+61	+56	+50
低温脆性 ³⁾	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹

注:1)试验条件为 150 ℃×70 h,压缩率为 25%;2)试验条件为 150 ℃×70 h;3)试验条件为一 40 ℃×3 min。

易焦烧,混炼胶门尼粘度低,硫化胶压缩永久变形和耐油性能相对较好。

综上所述,当采用 60 份炭黑 N660 时,AEM 胶料的硫化特性、加工性能和物理性能较好,因此后续试验选用炭黑 N660。

2.2 炭黑 N660 用量的影响

2.2.1 硫化特性

炭黑 N660 用量对 AEM 胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表 3 所示。

表 3 炭黑 N660 用量对 AEM 胶料门尼粘度和硫化特性(170 ℃)的影响

项 目	炭黑 N660 用量/份					
	30	40	50	60	70	80
门尼粘度/ [ML(1+4)100 ℃]	52	58	64	70	75	80
$M_L/(dN \cdot m)$	1.6	1.8	2.0	2.2	2.9	3.3
$M_H/(dN \cdot m)$	5.9	6.5	7.2	7.5	8.0	8.2
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	4.3	4.7	5.2	5.3	5.1	4.9
t_{10}/min	2.2	2.2	2.1	2.1	1.5	1.3
t_{90}/min	7.3	7.4	7.6	7.2	6.4	6.3

从表 3 可以看出,炭黑 N660 的用量越大,AEM 胶料的门尼粘度和 M_L 越大,加工性能越差。随着炭黑用量的增大, t_{10} 缩短,这是胶料在混炼加工过程中的生热较大,缩短了胶料的焦烧

时间的缘故。

2.2.2 物理性能和耐油性能

炭黑 N660 用量对 AEM 硫化胶物理性能和耐油性能的影响如表 4 所示。

项 目	炭黑 N660 用量/份					
	30	40	50	60	70	80
邵尔 A 型硬度/度	49	52	57	60	64	70
拉伸强度/MPa	10.7	11.5	12.1	13.8	12.1	11.9
拉断伸长率/%	650	624	611	587	540	481
压缩永久变形 ¹⁾ /%	21	24	27	31	35	41
175℃×168 h 老化后						
邵尔 A 型硬度变化/度	+5	+5	+7	+8	+11	+10
拉伸强度变化率/%	-13	-13	-14	-16	-16	-18
拉断伸长率变化率/%	-24	-20	-23	-25	-27	-30
IRM 903# 油浸泡后 ²⁾						
邵尔 A 型硬度变化/度	-20	-22	-22	-24	-24	-24
体积变化率/%	+71	+69	+64	+61	+57	+52

注:1)和2)同表2注1)和2)。

从表 4 可以看出,随着炭黑 N660 用量的增大,AEM 硫化胶的邵尔 A 型硬度增大,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率减小。分析认为,当炭黑用量较小时,主要对 AEM 起补强作用,当炭黑用量达到一定程度后炭黑团聚,起填充剂作用,补强作用下降。

从表 4 还可以看出,随着炭黑 N660 用量的增大,AEM 硫化胶的含胶率减小,压缩永久变形增大,耐热老化性能小幅降低,耐油性能小幅提高。

综合考虑,炭黑 N660 用量为 60 份时,AEM 的综合性能较好。

2.3 炭黑 N550/N774 并用比的影响

综合考虑 AEM 胶料的加工性能和物理性能,将炭黑 N550 与炭黑 N774 等量添加至 AEM 胶料中进行对比研究。

2.3.1 物理性能

炭黑 N550/N774 用量比对 AEM 硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出:随着炭黑 N550/N774 用量的增大,AEM 硫化胶的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,拉断伸长率减小;当 N550/N774 用量比为 40/40 时,AEM 硫化胶的拉伸强度达到

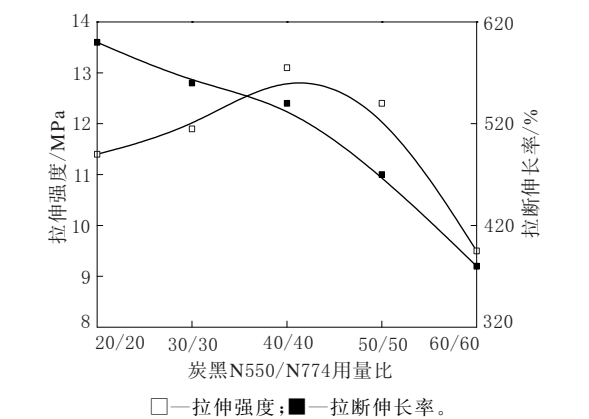


图 1 炭黑 N550/N774 用量比对 AEM 硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

最大值。

2.3.2 耐油性能

炭黑 N550/N774 用量比对 AEM 硫化胶耐油性能的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着炭黑 N550/N774 用量的增大,AEM 硫化胶的体积变化率呈下降趋势,即耐油性能变好。

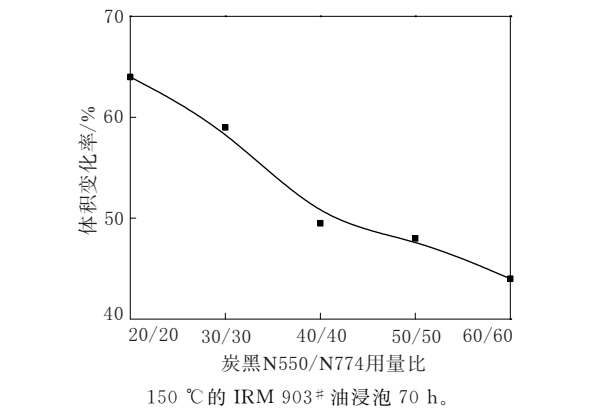


图 2 炭黑 N550/N774 用量比对 AEM 硫化胶耐油性能的影响

3 结论

- (1)随着炭黑粒径的增大,AEM 胶料的焦烧时间延长,硫化胶的耐油性能提高,物理性能和耐热老化性能降低。
- (2)随着炭黑 N660 用量的增大,AEM 胶料的焦烧时间缩短,硫化胶的物理性能先升高后降低,耐油性能提高,耐热老化性能降低。
- (3)炭黑 N550/N774 用量比为 40/40 时,AEM 硫化胶的综合性能较好。

参考文献:

- [1] 张洪振, 成建强, 邱桂学. AEM 橡胶硫化及补强体系的研究[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(4): 26-28.

- [2] 鲁冰雪, 张玉凤, 徐建英, 等. 炭黑 N550 用量对 CM/CR 共混胶性能影响[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(12): 13-16.

收稿日期: 2014-03-23

Effect of Carbon Black on Properties of AEM Vulcanizate

ZHAO Shu-ying¹, WANG Hua-jing¹, LIU Huai-xian¹, WANG Zhe²

(1. Shandong Meichen Technology Co., Ltd, Zhucheng 262200, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of types and addition level of carbon black on the curing behavior, physical properties, heat aging resistance and oil resistance of AEM compound were investigated. The results showed that, as particle size of carbon black increased, the scorch time of AEM compound extended, physical properties and heat aging resistance decreased, and oil resistance was improved. The comprehensive properties of carbon black N660/AEM compound were the best. As the addition level of carbon black N660 increased, the scorch time of AEM compound shortened, physical properties were improved at first and then deteriorated, oil resistance was improved, and heat aging resistance was decreased. When the addition level of N660 was 60 phr, the comprehensive properties of carbon black N660/AEM compound were the best. When the blend ratio of carbon black N550/N774 was 40/40, the comprehensive properties of AEM compound were also good.

Key words: carbon black; AEM; heat aging resistance; oil resistance; physical property

喷涂速凝橡胶沥青防水涂料

中图分类号: TE626.8⁺6 文献标志码: D

由王恒傲申请的专利(公开号 CN 103102809A, 公开日期 2013-05-15)“喷涂速凝橡胶沥青防水涂料”, 涉及的喷涂速凝橡胶沥青防水涂料配方为: 沥青 50~60, 专用乳化剂 2~3, 橡胶乳液 10~20, 分散剂 0~2, 稳定剂 0~2。与现有技术相比, 该发明具有以下几个方面的优点: (1) 操作简单、快捷、方便、工期短, 效率高, 单机双枪(3人组)8 h连续喷涂(膜厚 2 mm)面积在1 500 m²以上, 且不受基面结构复杂程度的影响。(2) 该产品由多种复合橡胶通过互穿网络技术和纳米技术复合而成, 利用促凝催化原理使产品迅速初凝, 成膜速度快, 初凝固化时间仅为 3~5 s, 能有效减少施工现场产品表面被异物粘接和破坏的现象, 同时避免普通涂料易流淌的弊病。

(本刊编辑部 赵 敏)

用于防水卷材的反应性丁基橡胶

自粘层及其加工工艺

中图分类号: TQ333.6 文献标志码: D

由常熟市三恒建材有限责任公司申请的专利(公开号 CN 103102843A, 公开日期 2013-05-15)“用于防水卷材的反应性丁基橡胶自粘层及其加工工艺”, 涉及的用于防水卷材的反应性丁基橡胶自粘层配方为: 丁基橡胶 20, 乙烯醋酸乙烯酯共聚物 1.0~4.2, 增粘树脂 16.5~20.5, 增粘剂 18.4~24, 炭黑 12~18, 轻质碳酸钙 9~14, 功能助剂 8, 防老剂 0.8, 偶联剂 0.5, 硫化剂 1.8。上述配方组分通过混炼、捏合、挤出成型制成丁基橡胶自粘层。该丁基橡胶自粘层能与现浇混凝土发生化学反应形成一个整体, 形成永久性防水层并具有自愈功能, 还能与各种高分子防水卷材复合组成功能性防水材料, 适用于各种地下防水工程。

(本刊编辑部 赵 敏)