

炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶性能的影响

张明霞,潘启聪,罗权焜*

(华南理工大学 材料科学与工程学院高分子系,广东 广州 510640)

摘要:研究炭黑品种对 ACM/氯醚橡胶(ECO)并用胶硫化特性、物理性能、耐热老化性能、耐油性能和动态力学性能的影响。结果表明:炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶的焦烧时间和正硫化时间影响不大;随着炭黑粒径的增大,结构度降低,ACM/ECO 并用胶的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、压缩永久变形和耐油性能均有不同程度的下降;炭黑粒径对 ACM/ECO 并用胶的耐热老化性能和玻璃化温度影响不大,炭黑粒径大的并用胶 $\tan\delta$ 值较大。

关键词:丙烯酸酯橡胶;氯醚橡胶;炭黑;并用

中图分类号: TQ333.97;TQ333.91;TQ330.38⁺¹

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2011)01-0026-04

ACM 具有优异的耐热老化、耐油和耐臭氧老化性能,可在 150~180 °C 高温下使用,耐老化性能仅次于氟橡胶和硅橡胶,其耐油性能和耐溶剂性能与中高丙烯腈含量的 NBR 相当。高温下 ACM 虽然拉伸强度下降,但是其弹性却提高,这种性能对于一些在高温下使用的密封件是非常重要的,因此其在汽车工业和航天工业中应用较广泛^[1]。但 ACM 的耐寒性能较差,标准等级的 ACM 脆性温度为 -15 °C,动态力学性能和加工性能均较差。氯醚橡胶(ECO)具有较好的耐油性能和耐寒性能平衡,可在低温 -40~+150 °C 之间使用^[2]。ACM 与 ECO 具有相近的溶解度参数,因而热力学相容性较好,可通过与 ECO 并用改善 ACM 的加工性能和耐低温性能。

本工作以 ACM/ECO 为基体,采用 TCY/TRA 共硫化体系,研究炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶硫化特性、物理性能、耐热老化性能、耐油性能和动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM,牌号 AR-200,遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂产品;ECO,牌号 C-65,武汉有机实业股份有限

公司产品;炭黑 N220 和 N330,上海市英昌商贸有限公司产品;炭黑 N550,N660 和 N754,广东海印永业(集团)股份有限公司产品;硫化剂 TCY,台州市黄岩东海化工有限公司产品。

1.2 试验设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东省湛江机械厂产品;MM4310C 型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XLB-D250 kN 油压电热平板硫化机,浙江湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;Zwick/Roell-Z010 型万能材料试验机,德国 Zwick 公司产品;GT-7017-M 老化箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;DMA 242 C 型动态粘弹谱仪,德国耐驰公司产品。

1.3 试验配方

ACM/ECO 50/50,炭黑(变品种) 50,硬脂酸 1,防老剂 NBC 1,硫化剂 TCY 1.5,促进剂 TRA 1.5。

1.4 试样制备

先将辊温为 40~50 °C 的开炼机辊距调至 1 mm,将 ECO 生胶置于开炼机上薄通 5 次,然后加入 ACM 共混均匀,下片;将辊距调至 2 mm 左右,使 ACM/ECO 包辊后依次添加硬脂酸和防老剂,再加入炭黑,待炭黑完全混入后,加入硫化剂和促进剂,分别打三角包和卷各 5 次,然后出片。将混炼胶停放 16 h 后进行返炼,以 2 mm 辊距出片。试样置于平板硫化机上硫化,硫化条件为 160

作者简介:张明霞(1984—),女,湖北蕲春人,华南理工大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料成型加工的研究。

* 通信联系人

℃×25 min。硫化后试样停放 8 h,然后进行性能测试。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

硫化特性按 GB/T 16584—1996 进行测试,试验温度为 160 ℃。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度、拉伸性能和撕裂性能分别按 GB/T 531—1999, GB/T 528—2009 和 GB/T 529—2008 进行测试;压缩永久变形按 GB/T 7759—1996 进行测试,试验条件为 125 ℃×24 h,压缩率为 25%。

1.5.3 热老化性能

热空气老化性能按 GB/T 3512—2001 进行测试,试验条件为 125 ℃×72 h。

1.5.4 耐油性能

耐油性能按 GB/T 1690—1992 进行测试,采用 ASTM 3[#] 标准油浸泡,试验条件为 125 ℃×48 h。

1.5.5 动态力学性能

动态力学性能在 DMA 242 C 型动态粘弹谱仪上进行测试。试验条件:拉伸模式,应变 0.4%,频率 5 Hz,温度范围 -100~+100 ℃,升温速率 5 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶硫化曲线和硫化特性参数的影响分别如图 1 和表 1 所示。

表 1 炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶硫化特性参数的影响

项 目	炭黑品种				
	N220	N330	N550	N660	N754
t_{10}/s	118	93	85	94	81
t_{90}/min	23.80	21.67	20.82	20.47	23.76
$M_L/(dN \cdot m)$	11.94	10.50	11.55	10.41	7.38
$M_H/(dN \cdot m)$	22.52	22.47	22.15	21.87	17.81

从图1和表1可以看出,随着炭黑粒径的增大,添加不同品种炭黑的 ACM/ECO 胶料焦烧时间和正硫化时间变化不大,原因是炭黑不参与硫化反应。而并用胶焦烧时间和正硫化时间的微小差别可能是由于不同品种炭黑的表面基团组成与浓度存在差异造成的。随着炭黑粒径的增大,添加炭黑 N220,N330 和 N550 的 ACM/ECO 并用胶的 M_L 和 M_H 相差不大,而添加炭黑 N660 和 N754 并用胶的 M_L 和 M_H 减小。分析认为,炭黑粒径越小、比表面积越大、结构度越高,炭黑粒子与橡胶的结合点就越多,并用胶刚性越大,因此硫化曲线的转矩越大^[3]。

2.2 物理性能

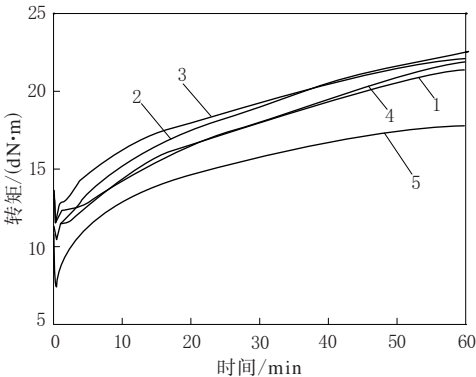
表 2 所示为炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶物理性能和耐热老化性能的影响。

表 2 炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶物理性能和耐热老化性能的影响

项 目	炭黑品种				
	N220	N330	N550	N660	N754
邵尔 A 型硬度/度	58	56	57	54	50
拉伸强度/MPa	14.9	14.3	11.3	11.8	8.3
拉断伸长率/%	544	514	506	455	444
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	45	41	26	22
热空气老化后					
拉伸强度保持率/%	76.3	79.0	85.8	73.7	91.6
拉断伸长率保持率/%	66.2	62.3	69.3	63.7	65.3

从表 2 可以看出,添加的炭黑粒径越小,结构度越高,其补强的 ACM/ECO 并用胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度越大。添加炭黑 N754 的 ACM/ECO 并用胶拉伸强度和撕裂强度较添加炭黑 N220 的并用胶降低近 50%。分析认为,当炭黑用量相同时,炭黑粒子粒径越小,粒子数目越大,总表面积越大,炭黑的活性点也就越多,生成的结合橡胶质量分数就越大,因此补强效应越强。

从表 2 还可以看出,ACM/ECO 并用胶经热



炭黑品种:1—N220;2—N330;3—N550;4—N660;5—N754。

图 1 炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶硫化曲线的影响

空气老化后的拉伸强度保持率均大于70%，耐热老化性能良好。由于炭黑结构中的多芳环含有酚基、苯醌以及本身多环结构存在的氢均具有终止活性自由基的能力^[4]，因此炭黑也具有一定的耐热老化性能。不同品种炭黑的这些基团数量相差不大，故并用胶耐热老化性能差别不大。

图2所示为炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶压缩永久变形的影响。

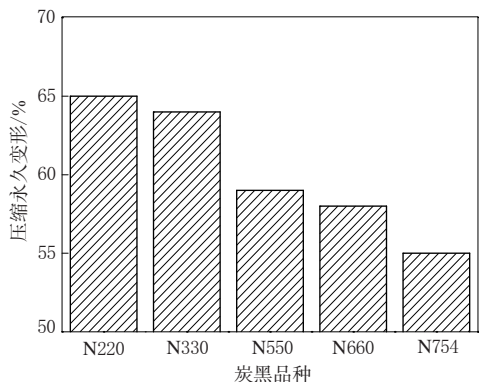


图2 炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶压缩永久变形的影响

从图2可以看出，随着炭黑粒径的增大，结构度降低，ACM/ECO 并用胶的压缩永久变形逐渐减小，这是因为粒径小、结构度高的炭黑与橡胶之间的结合力较强，橡胶分子链更容易被束缚，弹性变差，在外力撤去之后，被挤压的高分子链不易回复至压缩前的状态，因而表现为并用胶压缩永久变形较大。

2.3 耐油性

图3所示为炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶耐油性能的影响。

从图3可以看出，随着炭黑粒径增大，ACM/ECO 并用胶在油中浸泡后的体积变化率和质量变化率均分别增大，耐油性能下降。但并用胶的体积变化率和质量变化率均小于22%，说明耐油性能较好。分析认为，粒径小、结构度高的炭黑与橡胶的物理吸附和化学结合作用较强，形成的聚合物填料网络较稳定，油进入填料-聚合物网络时受到的阻力较大，因此耐油性能较好。

2.4 动态力学性能

炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶损耗因子 ($\tan\delta$)-温度和储能模量 (E')-温度曲线的影响分

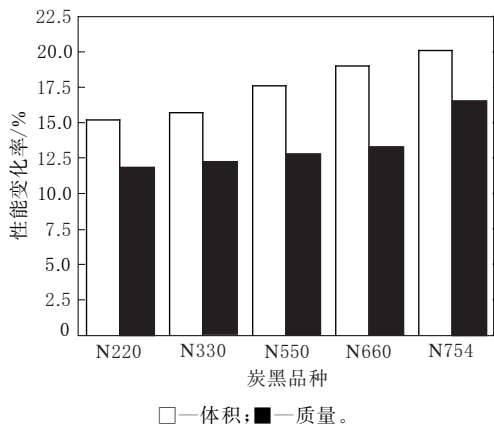
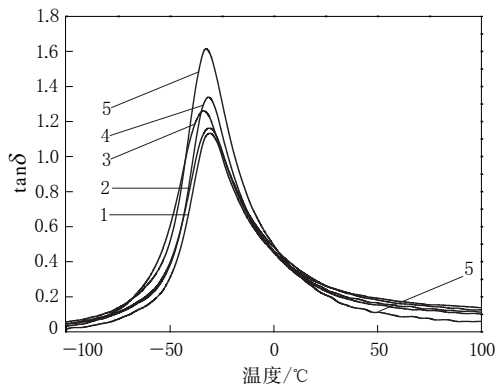


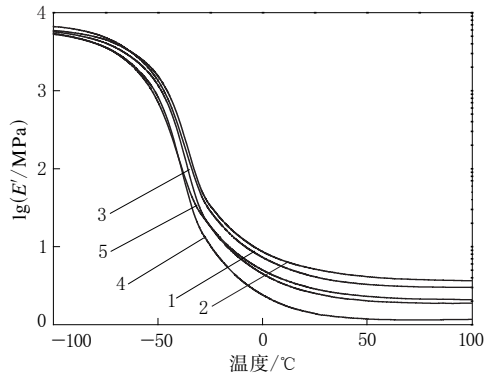
图3 炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶耐油性能的影响
别如图4和5所示。

从图4可以看出，随着炭黑粒径的增大，ACM/ECO 并用胶 $\tan\delta$ 值增大，这是因为在玻璃化温度附近，炭黑粒子处于刚性状态，橡胶分子链开始运动，粒径越小、结构度越高的炭黑聚集体空



注同图1。

图4 炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响



注同图1。

图5 炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶 $\lg E'$ -温度曲线的影响

隙中包藏的橡胶分子链更多,而被包藏的橡胶分子链与炭黑粒子一样呈现较强的刚性,在动态力的作用下,应变的滞后效应较小,因此损耗角较小,即 $\tan\delta$ 值较小。填充炭黑 N220, N330, N550, N660 和 N754 的 ACM/ECO 并用胶玻璃化温度分别为 -30.7 , -31.3 , -34.1 , -31.5 和 -32.9 $^{\circ}\text{C}$,说明炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶的玻璃化温度影响不大。

从图 5 可以看出,当温度低于玻璃化温度时,炭黑粒径对 ACM/ECO 并用胶 E' 影响不大,这是因为此温度下橡胶分子链和炭黑粒子都处于刚性状态。当温度高于玻璃化温度时,炭黑粒径较小(N220 和 N330)的 ACM/ECO 并用胶 E' 较大。分析认为,当温度高于玻璃化温度时,橡胶分子链处于运动状态,而炭黑粒子仍处于刚性状态,粒径小、结构度高的炭黑包藏了更多的橡胶分子,这部分橡胶分子也体现出刚性,因此炭黑粒子粒径越小、结构度越高,并用胶的 E' 越大。

在高弹态时,粒径最大、结构度最低的炭黑 N754 补强并用胶的 E' 大于炭黑 N550 和 N660 补强并用胶,这可能是因为橡胶分子链与炭黑 N754 粒子的相互作用很弱,形成的聚合物-填料网络非常不稳定,在动态应力作用下,易受到破坏,而与炭黑 N550 和 N660 相比,橡胶分子链与炭黑 N754 粒子滑脱所需的力较小,摩擦生热较低,损失的能量

较小,因此其 $\tan\delta$ 值较小, E' 较大。

3 结论

(1)炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶的焦烧时间和正硫化时间影响不大;填充粒径较小的炭黑,ACM/ECO 并用胶的转矩较大。

(2)随着炭黑粒径的增大、结构度降低,ACM/ECO 并用胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、压缩永久变形和耐油性能均有不同程度的下降;耐热老化性能相差不大。

(3)随着炭黑粒径的增大,ACM/ECO 并用胶的 $\tan\delta$ 值增大,炭黑品种对 ACM/ECO 并用胶的玻璃化温度影响不大;粒径较小的炭黑填充 ACM/ECO 并用胶的高温橡胶态的 E' 较大。

参考文献:

- [1] 傅政. 橡胶材料性能与设计应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:42.
- [2] 刘生辉,魏伯荣. 耐油橡胶的研究应用进展[J]. 特种橡胶制品,2002,23(5):53-56.
- [3] 郭建华. 高模量 IIR/CIIR 阻尼材料制备及动态粘弹特性[D]. 广州:华南理工大学,2002.
- [4] J B 耐道, A 沃埃特. 炭黑[M]. 北京:化学工业出版社,1982:118-122.

收稿日期:2010-07-15

Effects of Carbon Black Type on the Properties of ACM/ECO Blends

ZHANG Ming-xia, PAN Qi-cong, LUO Quan-kun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of carbon black type on the curing behavior, physical properties, heat aging resistance, oil resistance and dynamic properties of ACM/ECO blends were investigated. The result shows that, the type of carbon black had little influence on the scorch time and optimum cure time of ACM/ECO blends; as the particle size of carbon black increased and structure was lower, the tensile strength, elongation at break, tear strength, compression set and oil resistance of ACM/ECO blends were decreased; the particle size of carbon black had little effect on the heat aging resistance and glass transition temperature of ACM/ECO blends, but the $\tan\delta$ values of blends loaded with big particle were higher.

Key words: ACM; ECO; carbon black; blend