

# 无机填料对耐汽车合成制动液三元乙丙橡胶性能的影响

陶 平, 王亮燕, 邹惠芳, 任建民

(南京利德东方橡塑科技有限公司, 江苏 南京 210028)

**摘要:** 系统研究无机填料陶土、滑石粉、纳米碳酸钙、Creat E<sub>2</sub>和强威粉TNK对耐汽车合成制动液三元乙丙橡胶性能的影响。结果表明:对于过氧化物硫化体系,无机填料的种类对硫化特性无明显的影响;添加Creat E<sub>2</sub>的胶料门尼粘度最小,而添加强威粉TNK的胶料门尼粘度最大;Creat E<sub>2</sub>的补强效果最佳;加入纳米碳酸钙和强威粉TNK可以有效降低硫化胶的压缩永久变形;添加Creat E<sub>2</sub>的硫化胶耐制动液综合性能最优。

**关键词:** 无机填料;三元乙丙橡胶;耐制动液

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>3; TQ333.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

制动系统一直被认为是最重要的车辆安全系统。随着轿车的普及和车速的提高,国内外对汽车盘式制动系统提出了越来越高的要求<sup>[1-2]</sup>。影响制动系统性能的因素很多,例如制动液的纯度、软管材料、结构以及密封性能等。其中,软管内层胶的性能对整个制动系统起着至关重要的作用,这是由于制动管内长期充有DOT类制动液,胶管内层原材料易抽出并结晶或沉淀于制动管内,容易导致制动失效。因此制动软管在高温下的耐制动液能力决定了汽车整体安全性。目前,新行业标准要求制动管内层胶耐制动液性能为:热空气温度120℃下,在DOT类制动液浸泡168 h后胶料体积变化率在+1%~+10%之间。

目前在许多发达国家,均采用耐温性能较好的三元乙丙橡胶(EPDM)生产液压制动软管。EPDM一般使用石蜡基油作为增塑剂,石蜡基油与EPDM有较好的相容性,能改善橡胶制品的压缩永久变形性和外观质量,使制品外观光泽度好且不易喷霜,同时也使制品更耐老化,老化后的硬度变化小<sup>[3]</sup>。

石蜡基油的主要成分是饱和烷烃及与其相连的大量饱和链烷烃侧链,在通常情况下,其结构

是相对稳定的。但由于制动液中存在大量的羧酸酯类、醇类和醚类,在高温下,侧链上的烷烃会在醇类的催化下发生类似裂解或取代等复杂的化学反应,使饱和环烃上的侧链断裂或被取代,从而使石蜡基油一些成分析入制动液,影响制动液的纯度,带来很大的安全隐患,对汽车的制动系统也有一定损害<sup>[4]</sup>。因此设计在高温制动液环境下既稳定又能保持配方原有性能的EPDM组合物势在必行。

本工作以制动系统要求非常高的液压制动软管技术条件为依据,为改善EPDM耐DOT类制动液抽出性能,从配方设计中无机填料选择方面进行系统研究,以达到国外对制动系统中软管有关的标准要求,如德国大众公司标准TL-52617。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

EPDM, 牌号Keltan 4450S, 朗盛常州有限公司产品;防老剂MMBI-80, 宁波硫华聚合物有限公司产品;纳米碳酸钙, 淄博白云纳米材料科技有限公司产品;补强剂Creat E<sub>2</sub>, 宁波卡利特新材料公司产品;强威粉TNK, 上海麒祥化工有限公司产品。

### 1.2 基本配方

EPDM 100; 炭黑N550 35; 炭黑N774 35; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 聚乙二醇4000 2.5;

**作者简介:** 陶平(1983—),男,安徽马鞍山人,南京七四二五橡塑有限责任公司高级工程师,博士,主要从事配方设计与新材料研发工作。

防老剂RD 1;防老剂MMBI-80 1;石蜡油2280 8;硫黄 0.3;硫化剂DCP 3;促进剂TAIC 1.5;无机填料 25(变品种)。

耐DOT 4<sup>#</sup>制动液空白试验配方中不填充任何无机填料。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;XLB-D350×350型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、AI-7000M型电子拉力试验机、GT-701-NDA型低温脆性试验仪,高铁科技股份有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海六中量仪厂产品;HD-10型厚度仪,上海化工机械厂产品;GT-7010-M型老化试验箱,高铁检测仪器有限公司产品。

### 1.4 试样制备

将开炼机辊距调至最小,加入EPDM塑炼至包辊,按基本配方依次加入氧化锌、硬脂酸和填料并混合均匀,再加入硫化剂和促进剂后混炼,混炼温度控制在60~70℃。采用小辊距薄通法,经多次反复捣胶压炼使胶料与各种配合剂、填料及硫化剂充分混合。

采用平板硫化机硫化试样,硫化条件为160℃/13.0 MPa×30 min。

### 1.5 测试分析

硫化前后的试样应经一段时间的停放才能测试性能,硫化和试验之间的时间间隔符合GB/T 2941—2006《橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序》的规定。

#### 1.5.1 门尼粘度

门尼粘度按HG/T 3242—2005《橡胶门尼粘度技术条件》进行测试。

#### 1.5.2 物理性能

各项物理性能均按相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化分析

本工作所用的煅烧陶土、滑石粉、纳米碳酸钙、Creat E<sub>2</sub>、强威粉TNK(编号为1<sup>#</sup>—5<sup>#</sup>)5种填料均属于无机非金属材料,用作聚合物的填料是其主要用途之一,其主要成分如表1所示。

表1 填料的理化分析结果

项 目	填料编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
组分质量分数×10 <sup>2</sup>					
SiO <sub>2</sub>	51.2	55.8~61.4	—	≥80	42~48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.78	0.3	—	≥10	32~38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	0.04	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	0.96	—	—	—	≤1.0
MgO	—	28~31	0.8	—	≤0.6
白度/%	86	86	95	≥75	60~80
平均粒径/μm	2.82	2.2	0.05~0.1	9~14	0.8~1.2
pH值	6.4	8.5	9.0	7~8	9.1
挥发分质量分数×10 <sup>2</sup>	≤0.2	≤0.2	≤0.4	≤0.7	≤1.5

### 2.2 无机填料对混炼胶性能的影响

填料对EPDM胶料门尼粘度和硫化特性参数的影响如表2所示。

表2 填料对EPDM胶料门尼粘度和硫化特性参数的影响

项 目	填料编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	77.8	73.6	75.9	70.3	82.9
硫化仪数据(160℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	2.14	2.08	2.05	1.80	2.36
$F_{max}/(dN \cdot m)$	19.91	18.59	20.04	19.24	20.32
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	17.77	16.51	17.99	17.44	19.96
$t_{s1}/min$	0.85	0.85	0.80	0.92	0.80
$t_{10}/min$	1.05	1.02	1.00	1.13	0.98
$t_{50}/min$	4.08	4.08	3.98	4.42	4.02
$t_{90}/min$	13.80	14.30	13.70	14.80	13.97
$V/min^{-1}$	7.72	8.03	7.75	7.76	7.59

由表2可知,添加25份Creat E<sub>2</sub>胶料的门尼粘度最小,表明补强剂Creat E<sub>2</sub>能有效改善EPDM胶料的加工性能,分析原因可能是有机改性的Creat E<sub>2</sub>与EPDM的相容性好,降低了填料-填料之间的相互作用,从而对降低胶料门尼粘度有一定作用。相反,添加强威粉TNK胶料的门尼粘度最大,归因于强威粉TNK是未经表面处理的硅酸盐颗粒,表面亲水疏油,呈强极性,在EPDM胶料中难以均匀分散,相反因界面缺陷在某种程度上会降低材料的部分物理性能。

硫化速度( $V$ )按文献[4]计算, $V=100/(t_{90}-t_{s1})$ ,数值越大,硫化速度越快;用转矩差值 $F_{max}-F_L$ 来表示交联密度是简便可行的传统方法,并且也已经过研究确认可以定量表示交联程度<sup>[4]</sup>。本

研究用 $F_{\max} - F_L$ 之值表示交联程度,此值越大,表示交联程度越高。从表2可以看出,使用碱性无机填料即滑石粉、纳米碳酸钙、Creat E<sub>2</sub>和强威粉TNK胶料的硫化速度、交联程度与使用普通酸性煅烧陶土的胶料无明显差异。

### 2.3 无机填料对硫化胶性能的影响

#### 2.3.1 物理性能

填料在填充弹性体时,颗粒形状影响其在弹性体中的分布,进而影响其在弹性体中的均匀分布,最终影响弹性体复合材料的性能,如硬度、弹性、拉伸强度等。填料对EPDM硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 填料对EPDM硫化胶物理性能的影响

项 目	填料编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
邵尔A型硬度/度	67	68	64	66	67
100%定伸应力/MPa	2.8	3.0	2.5	2.8	2.8
拉伸强度/MPa	14.0	13.7	14.1	14.9	12.1
拉断伸长率/%	370	339	356	376	318
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	36	35	35	34	36
压缩永久变形(120℃×72h)/%	33	30	27	33	27

从表3可以看出:滑石粉填充橡胶硬度最大,陶土、Creat E<sub>2</sub>和强威粉TNK次之,而纳米碳酸钙填充橡胶的硬度最小;除强威粉TNK外,添加不同无机填料的EPDM硫化胶的拉伸强度基本接近,其中以Creat E<sub>2</sub>的补强性能最佳;添加煅烧陶土和Creat E<sub>2</sub>的EPDM硫化胶压缩永久变形性能比使用纳米碳酸钙和强威粉TNK稍差,主要是由填料的

粒径和微观结构引起的,片形或针形填料在硫化胶受力时容易产生定向排列,导致永久变形增大,抗撕裂性能降低。

#### 2.3.2 耐热老化性能

不同无机填料填充的EPDM硫化胶在热空气老化后,硬度、拉伸强度和拉断伸长率均有不同程度的变化。填料对EPDM硫化胶耐热老化性能(120℃×168h)的影响如表4所示。

表4 填料对EPDM硫化胶耐热老化性能的影响

项 目	填料编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
邵尔A型硬度变化/度	+4	+4	+6	+4	+5
拉伸强度变化率/%	+11.2	+8.1	+16.0	-2.3	+4.1
拉断伸长率变化率/%	-7.8	-14.2	-6.2	-9.0	-11.3

从表4可以看出,填充Creat E<sub>2</sub>的硫化胶热老化后的硬度和拉伸强度变化率最小;而纳米碳酸钙填充的硫化胶热老化后硬度和拉伸强度变化最大。这是因为在过氧化物硫化体系中,残留的过氧化物在老化过程中会破坏分子链,导致拉伸强度下降。而老化是再交联与分子链老化降解相竞争的过程,再交联大于分子链老化降解,拉伸强度提高;反之,则强度下降。填充Creat E<sub>2</sub>的硫化胶拉伸强度下降很小,大致可以说明二者是相对平衡的。

#### 2.3.3 耐DOT 4<sup>#</sup>制动液性能

填料对EPDM硫化胶耐油(DOT 4<sup>#</sup>制动液)性能的影响如表5所示。

从表5可以看出,添加相同用量的纳米碳酸

表5 填料对EPDM硫化胶耐油(DOT 4<sup>#</sup>制动液)性能的影响

项 目	填料编号					
	空白	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
100℃×168h						
邵尔A型硬度变化/度	-1	-4	-4	-1	-2	-3
拉伸强度变化率/%	+10.3	+13.6	+12.2	+17.0	-6.7	+18.6
拉断伸长率变化率/%	-7.8	-8.6	+2.3	+3.4	-14.6	-1.3
质量变化率/%	+0.4	+3.0	+3.0	+1.9	+2.7	+3.2
体积变化率/%	+0.4	+3.3	+3.3	+2.0	+2.8	+3.4
120℃×168h						
邵尔A型硬度变化/度	-3	-6	-5	-2	-4	-4
拉伸强度变化率/%	+11.0	+6.0	+9.8	+8.2	-1.1	+15.4
拉断伸长率变化率/%	-9.9	-12.7	-2.0	-4.7	-8.5	-7.9
质量变化率/%	+0.6	+4.2	+4.3	+2.4	+3.3	+3.7
体积变化率/%	+0.7	+4.5	+4.6	+2.5	+3.5	+3.8

钙胶料体积膨胀率最小,而陶土和滑石粉胶料体积膨胀率最大,Creat E<sub>2</sub>和强威粉TNK胶料居中,原因是橡胶耐油性能是增塑剂抽出与油类浸入的平衡过程<sup>[5]</sup>,无机填料的比表面积和微观结构对EPDM硫化胶的体积变化率有较大的影响,滑石粉的结晶构造呈层状,具有很强的吸附性,因此添加滑石粉的EPDM胶料耐制动液抽出性最优;陶土与滑石粉具有类似的机理。

从表5还可以看出,不添加任何无机填料的EPDM硫化胶浸渍在制动液中,经过热老化后体积和质量变化率均小于1%,明显不符合德国大众公司TL-52617的材料技术要求。

添加Creat E<sub>2</sub>的硫化胶浸渍在DOT 4<sup>#</sup>制动液中,经过热老化后伸长率明显下降,说明添加Creat E<sub>2</sub>的EPDM硫化胶交联网状结构在耐油过程中遭到破坏,相应地拉伸强度和拉断伸长率也呈现下降趋势。

滑石粉填充的EPDM硫化胶耐制动液性能试验的照片如图1所示。

从图1可以看出,在不同温度下,添加滑石粉的EPDM硫化胶在制动液中浸渍后,容器底部并没

有沉淀物析出,在制动液上方也没有出现蜡状物质,而制动液的颜色变化则是由热老化引起的,制动液的纯净度基本都在90%以上,其他几类无机填料也具有相同的现象。说明配方设计中添加无机填料对EPDM胶料的耐高温制动液性能是必要和可行的。

### 3 结论

(1)对于过氧化物硫化体系,补强剂Creat E<sub>2</sub>能改善EPDM胶料的加工性能,填充胶料的拉伸强度最优。

(2)对于过氧化物硫化体系,几种无机填料对EPDM混炼胶的硫化速度影响不大,添加Creat E<sub>2</sub>的EPDM硫化胶经过热老化后拉伸强度和拉断伸长率均降低。

(3)添加不同无机填料的EPDM硫化胶浸渍在制动液中,由于无机填料的比表面积和微观结构不同,造成添加纳米碳酸钙的EPDM胶料体积膨胀率最小,而陶土和滑石粉胶料体积膨胀率最大,但是无机填料填充的EPDM胶料在制动液中均无沉淀物析出,且表面也没有出现蜡状物质。



(a) 120 °C × 168 h

(b) 100 °C × 168 h

图1 滑石粉填充EPDM硫化胶耐制动液性能试验的照片

### 参考文献:

- [1] Ishikawa T, Hagiwara H, Uno A. Brake Hose with High Durability and Low-cost[J]. Hitachi Cable, 2001 (20): 137-142.
- [2] 张敏. 刹车总泵的橡胶皮碗及其制造工艺[J]. 橡胶工业, 2017(11): 703-703.
- [3] 张敏. 一种低析出热塑性橡胶及其制备方法[J]. 橡胶工业, 2014(1): 26-26.
- [4] Van Duin M, Dees M, Dikland H. Advantage of EPDM Rubber Peroxides With a Third Monomer, Part 1: Improved Peroxide Curing Efficiency in Efficiency in Window Gasket Applications[J]. Kunstsch and Gummi Kunststoffe, 2008, 61 (5): 233-234.
- [5] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

收稿日期: 2016-03-25

## Effect of Inorganic Fillers on Properties of EPDM with Automomile Synthetic Brake Fluid Resistance

TAO Ping, WANG Liangyan, ZOU Huifang, REN Jianmin

(Nanjing Orientleader Technology Co., Ltd, Nanjing 210028, China)

**Abstract:** The effects of inorganic fillers—clay, talcum powder, nano calcium carbonate, creat E<sub>2</sub> and TNK on the properties of EPDM with automomile synthetic brake fluid resistance were investigated. The

results showed that, for peroxide curing system, the different inorganic fillers had no significant difference on curing characteristics of the compounds. Mooney viscosity of the compound with Creat E<sub>2</sub> was minimum, and that of the compound with TNK was maximum. The reinforcing effect of Creat E<sub>2</sub> was the best, nano calcium carbonate and TNK could effectively reduce the compression permanent set of the vulcanizes. The vulcanize with Creat E<sub>2</sub> had the best brake fluid resistance.

**Key words:** inorganic filler; EPDM; brake fluid resistance