

应用理论

# 炭黑与橡胶的相容性对乙丙橡胶中 炭黑引起的焦烧的影响

吴晓林, 赵国刚, 姜宝环, 张中山\*  
(山东联科新材料有限公司, 山东 潍坊 262600)

**摘要:**三元乙丙橡胶(EPDM)因大量填充炭黑引起的焦烧(简称炭黑焦烧)会影响胶料的混炼、储存和后续加工过程。本工作选用常规炭黑N550和经过后处理的炭黑N550,研究炭黑与橡胶的相容性对EPDM混炼胶的炭黑焦烧的影响。结果表明,在生产过程中对炭黑N550进行后处理可将表面的含氧官能团分解,从而降低其氧含量和表面极性,增大pH值。与常规炭黑N550相比,经后处理的炭黑N550与EPDM的相互作用强,相容性好;经过后处理的炭黑N550混炼胶的初始门尼粘度降低5%左右,炭黑焦烧的活化能提高30%以上,炭黑焦烧时间 $t_5$ 延长30%以上,Payne效应降低10%以上,可使硫化胶的滞后损失和生热降低。

**关键词:**三元乙丙橡胶;炭黑;焦烧;表面极性;相容性;活化能;Payne效应

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>1;TQ333.4

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2022)05-0337-05

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2022.05.0337



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

炭黑N550是工业橡胶制品中广泛使用的炭黑品种,而不同炭黑厂家生产的炭黑N550在比表面积、结构和着色强度等指标相同的情况下,加工性能和应用性能存在较大差异。这些差异主要来自于炭黑的表面特性,特别是与反应炉和后处理有关的表面极性。前期工作<sup>[1]</sup>从热力学和动力学角度探讨了三元乙丙橡胶(EPDM)由于大量填充炭黑而引起的焦烧(简称炭黑焦烧)现象及其主要影响因素,包括炭黑用量、分散水平、热处理温度及时间等,而炭黑的表面极性也同样影响炭黑焦烧过程。为更好地满足国内外客户对炭黑N550细分市场的需求,本公司商业化两种炭黑N550,即常规炭黑N550和经过后处理的炭黑N550(简称后处理炭黑N550),两种炭黑N550的物理指标相同,但含氧量和pH值不同。本工作主要研究两种炭黑N550的表面极性对EPDM混炼胶的炭黑焦烧的影响,从炭黑与橡胶的相容性角度对EPDM混炼胶的

Payne效应、活化能和结合胶含量变化进行分析,为橡胶制品生产选择合适的炭黑产品提供新的思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

EPDM, 牌号Keltan<sup>®</sup> 8550C, 乙烯质量分数为48.0%, 第三单体亚乙基降冰片烯(ENB)质量分数为5.5%, 门尼粘度[ML(1+4)125℃]为80, 德国朗盛公司产品;常规和后处理炭黑N550, 山东联科新材料有限公司产品。

### 1.2 试验配方

EPDM 100, 炭黑N550 165, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 石蜡油 80。

### 1.3 主要设备和仪器

1.5 L电加热密炼机, 广东利拿工业有限公司产品;X(S)K-160型开炼机, 无锡市第一橡塑机械

**作者简介:**吴晓林(1966—),男,山东青州人,山东联科新材料有限公司高级工程师,学士,主要从事炭黑企业管理和工程技术方面工作。

\*通信联系人(zhang3210729@163.com)

**引用本文:**吴晓林,赵国刚,姜宝环,等.炭黑与橡胶的相容性对乙丙橡胶中炭黑引起的焦烧的影响[J].橡胶工业,2022,69(5):337-341.

**Citation:** WU Xiaolin, ZHAO Guogang, JIANG Baohuan, et al. Effect of compatibility between carbon black and rubber on scorch phenomenon of EPDM compound caused by carbon black[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(5): 337-341.

有限公司产品;YHG-9145A型鼓风干燥箱,上海姚氏仪器设备厂产品;Elementar Vario EL cube型有机元素分析仪,德国Elementar公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度计,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

将密炼机的密炼室加热至140℃,加入EPDM塑炼2 min,加入炭黑和全部小料,混炼5.5~6.0 min后停车清扫,再混炼6.0~6.5 min,排胶(加料和清扫时间不计入,总混炼时间约为15 min)。胶料在开炼机上返炼,在4 mm辊距下直接下片或薄通若干次后再在4 mm辊距下下片,胶片裁成测试所需要的试片。

#### 1.5 测试分析

(1) 炭黑的氧含量(质量分数):准确称量10~15 mg经真空干燥的炭黑,将其密封在坩埚中,置于元素分析仪样品室内,分别测试C,H,N,S元素的含量,用差减法计算氧含量。

(2) 炭黑pH值:按照GB/T 3780.7—2016进行测试。

(3) 门尼粘度:按照GB/T 1232.1—2016进行测试。

(4) 炭黑焦烧性能:按照GB/T 1233—2008进行测试,试验温度 125℃,预热时间 1 min,试验时间 45 min或至门尼粘度曲线走平。

(5) Payne效应:采用RPA2000橡胶加工分析仪进行应变扫描,测试温度 60℃,频率 1 Hz,应变范围 0.1%~70%。

(6) 结合胶含量(质量分数):准确称取0.5 g混炼胶,将其剪碎后置于孔径为180 μm(80目)的不锈钢网笼中,在100 mL甲苯中浸泡24 h后更换甲苯,再浸泡48 h后取出网笼干燥至质量恒定,用差重法<sup>[2]</sup>计算结合胶含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭黑表面性质

油炉法炉黑的氧含量一般为0.2%~1.5%,而通常氧含量小的炭黑粒子表面呈碱性,因为巨大的芳香稠环为电子给予体。只有当炭黑表面上键合的氧较多,即形成的含氧基团(主要为羧基、酚基、醌基和内酯基等)足以抵消路易斯碱性并有剩

余时,炭黑表面才呈酸性<sup>[3]</sup>。研究<sup>[4]</sup>表明,炭黑的pH值取决于其氧含量,两者存在指数关系。此外,X射线光电子能谱(XPS)技术可根据O1s的结合能确定炭黑表面氧元素的化合态和含量<sup>[5-6]</sup>。在炭黑生产过程中,通过后处理将常规炭黑N550表面的含氧官能团分解一部分以降低炭黑表面氧含量。

常规和后处理炭黑N550的氧含量和pH值对比如表1所示。

表1 后处理对炭黑N550表面氧化程度的影响  
Tab.1 Effect of post-treatment on surface oxidation degree of carbon black N550

炭黑	氧含量/%	pH值
常规炭黑N550	0.36	6.7
后处理炭黑N550	0.23	8.3

从表1可以看出,后处理明显降低了炭黑N550的氧含量,即降低了炭黑N550的表面极性,而增大了炭黑N550的pH值。

炭黑的表面性质还可用表面能进行表征,反相色谱(IGC)是测试表面能的主要手段,测试结果包括色散组分和针对不同极性探针的极性组分。

### 2.2 炭黑表面性质对炭黑焦烧的影响

炭黑与橡胶间的相互作用不仅与炭黑的极性有关,也与橡胶的极性有关。常规与后处理炭黑N550混炼胶的炭黑焦烧过程对比见图1。

从图1可以看出,与常规炭黑N550混炼胶相比,后处理炭黑N550混炼胶的初始门尼粘度降低5.6%,炭黑焦烧时间 $t_5$ 延长39.8%,但最高门尼粘度和平衡门尼粘度相同。

前期研究<sup>[1]</sup>表明,引起炭黑焦烧的主要原因

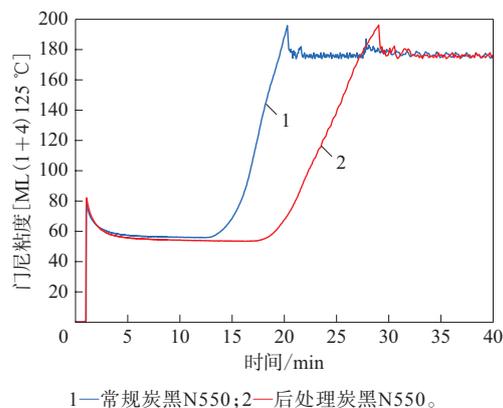


图1 常规与后处理炭黑N550混炼胶的炭黑焦烧过程对比  
Fig.1 Comparison of carbon black scorch processes of compounds with regular and post-treated carbon black N550

是已分散的炭黑粒子在EPDM基体中重新聚集形成网络。在相同配方和工艺下,两种炭黑焦烧时间的差异主要源于不同极性炭黑与EPDM间的相容性不同。常规炭黑N550表面氧化程度高、极性高,而EPDM是非极性聚合物,二者相互作用弱,表现为炭黑分散困难;同时炭黑-炭黑间的相互作用强,更容易发生自聚集,故常规炭黑N550混炼胶较早地出现门尼粘度上升的现象。相比之下,后处理炭黑N550的表面氧含量和极性明显下降,炭黑与EPDM间极性的差异较小,炭黑与橡胶间的相容性提高;同时低极性炭黑粒子间的自聚趋势较弱,填料聚集形成网络的时间更长,即炭黑焦烧趋势变慢。后处理炭黑N550混炼胶的初始门尼粘度的下降说明后处理炭黑N550在EPDM基体中获得了更好的分散,混炼胶的初始门尼粘度较低且门尼粘度随停放时间的变化小,可以更好地保证胶料混炼及后续挤出等工艺的顺利进行。

### 2.3 炭黑表面性质对其分散的影响

填料填充胶料的储能模量( $G'$ )随着应变的增大而呈现典型的非线性降低的现象称为Payne效应<sup>[7-8]</sup>。对于填料用量相同的胶料,Payne效应主要受橡胶基体中填料网络数量和强度的影响。随着动态应变的增大,填料-填料网络被迅速破坏,造成 $G'$ 急剧下降。通常用小应变与大应变下 $G'$ 的差值( $\Delta G'$ )来表征填料的网络化程度<sup>[9]</sup>。本试验 $\Delta G'$ 为应变0.28%与70%时 $G'$ 的差值。常规与后处理炭黑N550混炼胶的 $G'$ -应变曲线对比如图2所示。

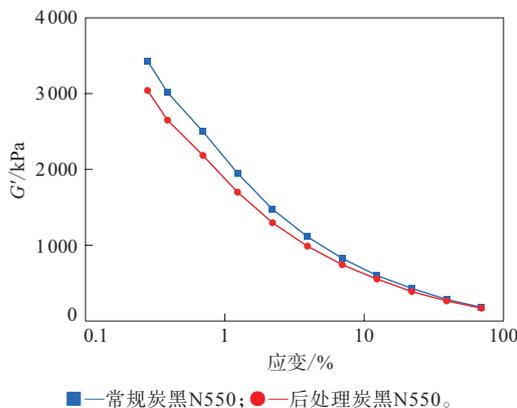


图2 常规与后处理炭黑N550混炼胶的 $G'$ -应变曲线对比  
Fig. 2 Comparison of  $G'$ -strain curves of compounds with regular and post-treated carbon black N550

由图2可见,后处理炭黑N550混炼胶的Payne效应较常规炭黑N550混炼胶低10%以上,说明后处理炭黑N550与EPDM间的相互作用更强,较好地抑制了炭黑粒子重新聚集形成网络的趋势,这一试验结果也与图1的炭黑焦烧试验结果相一致。对于工业橡胶制品,混炼胶较低的Payne效应意味着硫化胶具有较低的滞后损失和生热,有助于提升产品品质并延长产品使用寿命。

### 2.4 炭黑焦烧活化能

不同表面特性的炭黑N550粒子在EPDM基体中的聚集快慢与聚集活化能密切相关,尽管聚集本身并不是化学反应过程,但可以采用阿累尼乌斯方程计算炭黑焦烧的活化能。根据文献<sup>[10-11]</sup>的方法,对混炼胶不同热处理温度( $T$ )下的 $t_5$ 或 $t_{10}$ 绘制散点图,采用线性拟合得到一条直线,根据直线斜率( $k$ )计算特定试验配方混炼胶的炭黑焦烧活化能:

$$E_a = kR$$

式中, $E_a$ 为炭黑焦烧活化能, $R$ 为理想气体常数。

两种炭黑N550混炼胶的炭黑焦烧活化能计算的线性拟合曲线如图3所示,炭黑焦烧活化能对比如表2所示。

由表2可知,计算得到的炭黑焦烧活化能( $< 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )远低于正常硫化活化能( $100 \sim 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),说明混炼胶的炭黑焦烧比硫化更容易发生。两种炭黑N550的焦烧活化能明显不同,后处理炭黑N550的焦烧活化能比常规炭黑N550高30%以上。分析认为,炭黑粒子在剪切力作用下分散于橡胶基体中,该分散体系在热力学上是不稳定的,炭黑粒子重新聚集和网络化的快慢取决于炭黑-炭黑、炭黑-橡胶两种相互作用力,如前所述,后处理炭黑N550与EPDM的相互作用力高于常规炭黑N550与EPDM,二者相容性好,不易发生相分离,后处理炭黑N550粒子达到相同聚集程度时需要更高的温度或更长的时间,即需要更高的活化能。

### 2.5 结合胶含量

通常认为结合胶含量是橡胶与炭黑相互作用力的量度,炭黑与橡胶间的相互作用力越大,生成的结合胶越多<sup>[2]</sup>。炭黑焦烧前后结合胶含量的测试结果如表3所示。

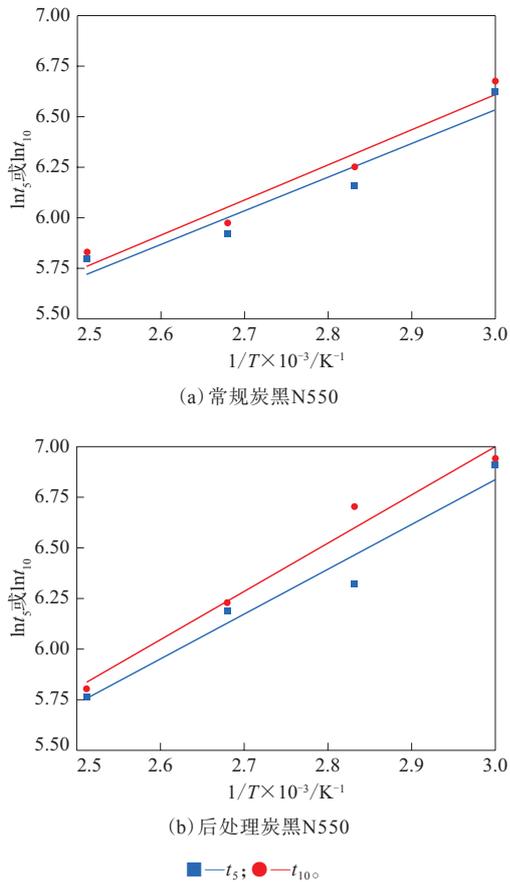


图3 混炼胶的炭黑焦烧活化能计算的线性拟合曲线  
Fig. 3 Linear fitting curves for calculation of activation energies of carbon black scorch of compounds

表2 混炼胶的炭黑焦烧活化能对比  
Tab. 2 Comparison of activation energies of carbon black scorch of compounds  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

炭黑	$E_a(t_5)$	$E_a(t_{10})$
常规炭黑N550	13.78	14.40
后处理炭黑N550	18.46	19.88

表3 炭黑焦烧前后混炼胶的结合胶含量对比  
Tab. 3 Comparison of bound rubber contents of compounds before and after carbon black scorch %

炭黑	炭黑焦烧前	炭黑焦烧后
常规炭黑N550	26.65	61.51
后处理炭黑N550	21.82	57.43

由表3可知:炭黑焦烧后,两种炭黑N550混炼胶的结合胶含量均提高1倍以上;炭黑焦烧前后常规炭黑N550混炼胶的结合胶含量均高于后处理炭黑N550混炼胶。在填充大量(165份)炭黑N550的EPDM混炼胶中,结合胶不仅包括炭黑表面吸附的橡胶,也包括炭黑填料网络中包裹的橡胶。填料

网络越多,包裹橡胶的比例越大,网络强度越大,这部分被包裹的橡胶越不容易被分离出来,最终导致总结合胶含量增大。因此,无论是否发生炭黑焦烧,由于常规炭黑N550与EPDM间的相容性较差,炭黑粒子在EPDM基体中均生成更多、更强的填料网络(如图4所示),因此常规炭黑N550混炼胶的结合胶含量更高。

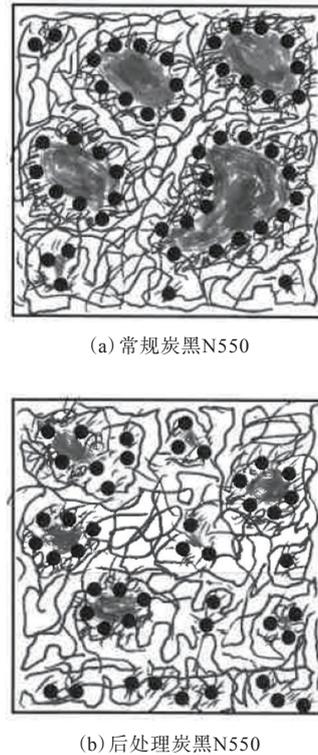


图4 常规和后处理炭黑N550混炼胶填料网络中的结合胶示意  
Fig. 4 Diagram of bound rubber in filler networks of regular and post-treated carbon black N550 compounds

### 3 结论

(1) 在生产过程中对炭黑N550进行后处理,可明显降低炭黑表面的氧化程度,使炭黑氧含量降低,pH值增大。

(2) 与常规炭黑N550相比,后处理炭黑N550与EPDM表面极性的差异较小,增大了炭黑与EPDM的橡胶相互作用力,从而提高了炭黑与EPDM的相容性,炭黑焦烧所需的活化能提高30%以上,炭黑焦烧时间 $t_5$ 延长30%以上。

(3) 与常规炭黑N550混炼胶相比,后处理炭黑N550混炼胶的初始门尼粘度降低5%,门尼粘度稳

定性好,可保证混炼和后续挤出等工艺顺利进行; Payne效应降低10%以上,可使硫化胶的滞后损失和生热降低,提升产品品质并延长其使用寿命。

### 参考文献:

- [1] 陈有根,赵国刚,姜宝环,等. 三元乙丙橡胶混炼胶中炭黑引起的焦烧现象及其主要影响因素研究[J]. 橡胶工业,2021,68(8):585-589.  
CHEN Y G, ZHAO G G, JIANG B H, et al. Scorch phenomenon of EPDM compound caused by carbon black and its main influencing factors[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(8): 585-589.
- [2] WOLFF S, WANG M J, TAN E H. Filler-elastomer interactions. Part XII. Study on bound rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(2): 163-177.
- [3] 胡正勇,徐鹏,牛芝雅. 聚氯乙烯/炭黑电力屏蔽材料的制备及性能分析[J]. 塑料科技,2021,49(6):28-31.  
HU Z Y, XU P, NIU Z Y. Preparation and performance analysis of PVC/carbon black power shielding material[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(6): 28-31.
- [4] 王道宏,张继炎,王日杰,等. 炭黑的pH值与氧含量、表面酸性含氧基团含量的规律性[J]. 天津大学学报,2004,37(1):10-13.  
WANG D H, ZHANG J Y, WANG R J, et al. Relationship between pH and contents of oxygen and surface oxygenous acid group of carbon black[J]. Journal of Tianjin University, 2004, 37(1): 10-13.
- [5] LI J H. Characterization of carbon black surface[J]. Carbon, 1999(4): 8-12.
- [6] 魏玉函,张馨月. 改性炭黑的表面性质与微观结构[J]. 胶体与聚合物,2018,36(4):172-174.  
WEI Y H, ZHANG X Y. Surface properties and microstructure of the modified carbon black[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2018, 36(4): 172-174.
- [7] PAYNE A R. The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(19): 57-63.
- [8] HARWOOD J, MULLINS L, PAYNE A R. Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 9(9): 3011-3021.
- [9] HARWOOD J, PAYNE A R. Stress softening in natural rubber vulcanizates III. Carbon black filled vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1966, 10(2): 315-324.
- [10] 王朱遗,张庆华. BPA发泡点分析仪的测试理论和计算式[J]. 橡胶科技,2015,13(3):45-49.  
WANG Z Y, ZHANG Q H. Test principle and calculation method of BPA foam analyzer[J]. Rubber Science and Technology, 2015, 13(3): 45-49.
- [11] GEORG G A BÖHM, NGUYEN M N. Flocculation of carbon black in filled rubber compounds. I : Flocculation occurring in unvulcanized compounds during annealing at elevated temperatures[J]. Journal Applied Polymer Science, 1995, 55(7): 1041-1050.

收稿日期:2021-11-16

## Effect of Compatibility between Carbon Black and Rubber on Scorch Phenomenon of EPDM Compound Caused by Carbon Black

WU Xiaolin, ZHAO Guogang, JIANG Baohuan, ZHANG Zhongshan

(Shandong Link Advanced Materials Co., Ltd, Weifang 262600, China)

**Abstract:** The scorch of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) compound caused by a large loading of carbon black (carbon black scorch for short) affected the mixing, stock storage and downstream processing of the compound. In this work, the regular and post-treated carbon black N550 were adopted to investigate the effect of compatibility between carbon black and rubber on carbon black scorch of EPDM compound. The results showed that, the post-treatment of carbon black N550 in the production process could decompose some oxygen containing groups on the carbon black surface, thereby reducing its oxygen content and surface polarity, and increasing the pH value. Compared with the regular carbon black N550, the post-treated carbon black N550 had improved compatibility and strengthened interaction with EPDM. The initial Mooney viscosity of the compound with the post-treated carbon black N550 was reduced by about 5%, the activation energy of carbon black scorch was increased by more than 30%, the carbon black scorch time  $t_5$  was prolonged by more than 30%, and the Payne effect was reduced by 10%, which could reduce the hysteresis loss and heat built up of the vulcanizate.

**Key words:** EPDM; carbon black; scorch; surface polarity; compatibility; activation energy; Payne effect