

隐晶质石墨部分替代炭黑N550在 乙烯-丙烯酸酯橡胶中的应用

吕佳萍,张腾腾,杨绪迎

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:研究隐晶质石墨部分替代炭黑N550对乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)胶料性能的影响。结果表明:隐晶质石墨部分替代炭黑N550,可以大大缩短AEM胶料的硫化时间,在保持耐油性能和耐热老化性能的前提下,降低生热和原材料成本;45 μm 粒径的隐晶质石墨替代炭黑N550的比例不宜超过40%;对于拉伸强度要求高的AEM胶料,适合采用5 μm 粒径的隐晶质石墨部分替代炭黑N550,替代比例不宜超过30%。

关键词:隐晶质石墨;乙烯-丙烯酸酯橡胶;炭黑N550;生热

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.97 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)09-34-04

乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM)是由乙烯、丙烯酸甲酯与第三单体共聚而成的三元共聚物。在丙烯酸酯橡胶中引入乙烯基有助于改善橡胶的耐寒性能。美国杜邦公司于1975年开发出AEM,其商品名为Vamac[®]。除了具有良好的耐热和耐油性能外,AEM的压缩永久变形、抗屈挠性能、强度性能、低温柔性和耐天候老化性能良好平衡,因而常用于汽车油封中。高性能油封要求其胶料具有极小的压缩永久变形,优异的耐油性能、耐热性能、耐磨性能和抗撕裂性能。

适宜的填料例如炭黑和石墨能在一定程度上改善AEM胶料的性能。根据结晶形态不同,石墨分为晶质石墨和隐晶质石墨,工业上常用的石墨为晶质石墨,隐晶质石墨晶粒微小,在普通显微镜下不易观察其晶体形状。与晶质石墨相比,隐晶质石墨碳质量分数较小,灰分和挥发分质量分数较大,晶粒较小,应用范围受到很大限制;但在胶料混炼时,隐晶质石墨更易分散,补强性能好。隐晶质石墨作为天然矿藏物质,价格低廉,经济环保,在胶料中用其部分替代炭黑可降低原材料成本。

本工作对隐晶质石墨部分替代炭黑N550在AEM中的应用进行研究。

作者简介:吕佳萍(1983—),女,北京人,北京橡胶工业研究设计院工程师,主要从事橡胶材料分析和测试工作。

1 实验

1.1 主要原材料

AEM,牌号Vamac[®]GLS,美国杜邦公司产品;炭黑N550,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;隐晶质石墨(粒径分别为5和45 μm),国内某填料公司产品;防老剂445、耐热增塑剂RS735、十八烷基胺、加工助剂VAM、硫化剂HMDC-70(六亚甲基氨基甲酸二胺母胶粒,有效成分质量分数为0.70)和促进剂DOTG-75(母胶粒,有效成分质量分数为0.75),沐阳翼美氟有限公司产品。

1.2 基本配方

AEM 100,炭黑N550/隐晶质石墨(并用比变量) 60,防老剂445 1,耐热增塑剂RS735 5,十八烷基胺 1,加工助剂VAM 0.5,硫化剂HMDC-70 2,促进剂DOTG-75 5.33。

1.3 主要设备和仪器

XK-160A型双辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;500 kN平板硫化机,湖州宏桥橡胶机械有限公司产品;S4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;D8 Advance型X衍射仪,德国Bruker公司产品;C2000E型无转子硫化仪、M200E型门尼粘度试验仪和T2000E型电子拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;Y3000E型压缩生热试验机,北京友深科贸有限公司产品;CH-10-A型厚度仪,上海六菱仪器厂产品;LR-01型老化箱,重庆慧达试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。AEM在开炼机上塑炼2~3 min,包辊后先加入小料,然后加入炭黑N550和隐晶质石墨,待混炼均匀后加入硫化剂和促进剂,薄通数次后打三角包出片。胶料停放24 h后再进行返炼并下片。

胶料先在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times 12\text{ min}$;再在恒温烘箱中进行二段硫化,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ 。

1.5 性能测试

胶料性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 配方组分

AEM是一种非自补强型橡胶,强度很低,需要添加补强剂才具有实用意义。炭黑N550是一种快压出炭黑,具有中等补强作用,补强能力比其他软质炭黑高,粒子表面光滑,结构高,易分散,能赋予胶料较高的挺性,用其填充的胶料挤出速度快,膨胀率小,挤出表面光滑,耐磨性能甚至比槽法炭黑胶料更好,耐高温性能较优。因而,本工作选用炭黑N550与隐晶质石墨并用作为补强剂。

防老剂445是一种高效、无毒、无味、浅色的芳基仲胺类抗氧化剂,对光、热、臭氧、屈挠等所引起的老化有良好的防护作用,多用于AEM胶料。加工助剂VAM为AEM胶料专用加工助剂,可解决AEM胶料开炼粘辊问题并改善脱模性。十八烷基胺可大幅减少AEM胶料混炼时的粘辊现象并改善胶料在模具中的流动性。硫化剂HMDC-70和促进剂DOTG-75均为AEM胶料适用助剂。

2.2 隐晶质石墨微观结构

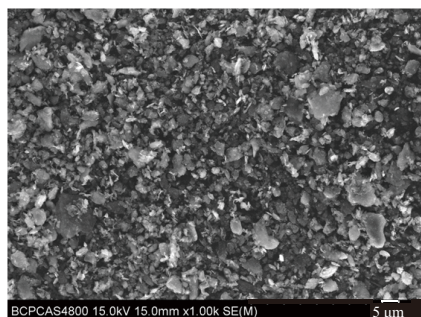
隐晶质石墨是微晶结合体,在SEM下可观察其晶形,其碳质量分数一般为0.6~0.8,灰分质量分数为0.15~0.22。隐晶质石墨是典型的层状结构,碳原子成层状排列,晶体结构介于原子晶体和分子晶体之间,是一种六方晶系与三方晶系的过渡型自然晶体结构。隐晶质石墨中碳质量分数和粒径对胶料性能影响较大,碳质量分数越高、粒径越小,隐晶质石墨的补强性能越佳。因此,本工作分别采用粒径为5和45 μm 的两种隐晶质石墨进行试验。

两种不同粒径隐晶质石墨的SEM照片分别见图1,X衍射谱分别见图2。从图2可以看出,两种隐晶质石墨成分相近。经计算得出,两种隐晶质石墨碳质量分数均为0.8左右,二氧化硅质量分数均为0.2左右。

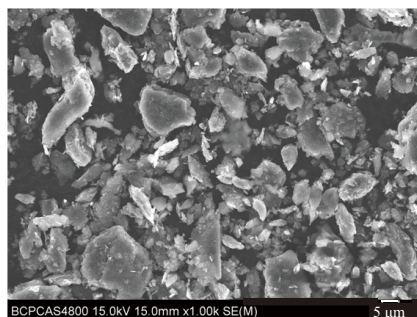
2.3 胶料性能

填充炭黑N550/隐晶质石墨AEM胶料的硫化特性见表1。从表1可以看出:与未添加隐晶质石墨的胶料相比,添加炭黑N550/45 μm 隐晶质石墨的胶料 t_{90} 缩短,硫化速度加快;添加炭黑N550/5 μm 隐晶质石墨的胶料 t_{90} 总体延长,硫化速度降低;添加两种隐晶质石墨的胶料 F_{max} 都有不同程度降低。此外,添加45 μm 隐晶质石墨可明显提高胶料混炼时小料混入速度,并对胶料粘辊有一定改善作用;而添加5 μm 隐晶质石墨则在提高小料混入速度与改善胶料粘辊等方面作用不明显,且随着5 μm 隐晶质石墨用量增大,胶料的粘辊现象更为严重,胶料的加工性能变差。

填充炭黑N550/45 μm 隐晶质石墨AEM胶料



(a) 5 μm 隐晶质石墨



(b) 45 μm 隐晶质石墨

图1 隐晶质石墨SEM照片

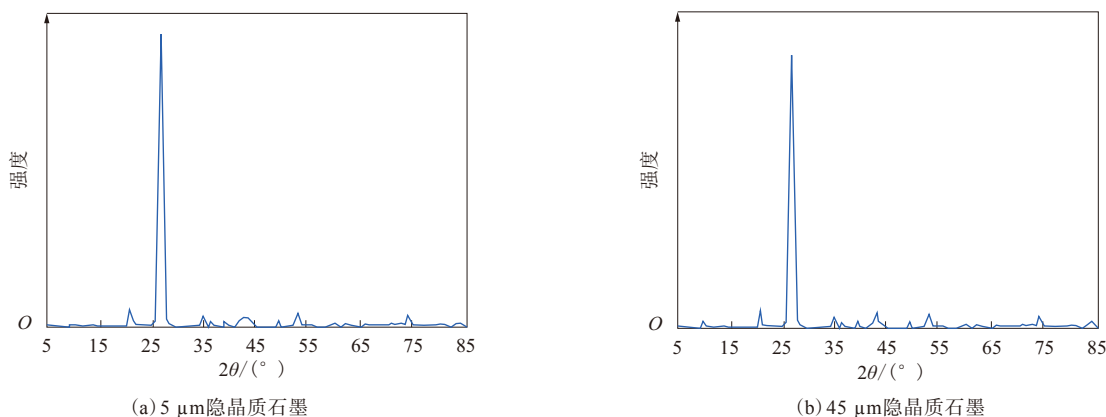


图2 隐晶质石墨X衍射谱

表1 填充炭黑N550/隐晶质石墨AEM胶料的硫化特性

项 目	45 μm隐晶质石墨用量/份			5 μm隐晶质石墨用量/份		
	0	12	24	12	24	36
炭黑N550用量/份	60	48	36	48	36	24
硫化仪数据(150 °C)						
$F_L/(N \cdot m)$	0.215	0.175	0.215	0.210	0.170	0.130
$F_{max}/(N \cdot m)$	2.340	1.535	1.405	1.605	1.450	1.365
t_{10}/min	1.17	1.06	1.14	1.06	1.04	1.08
t_{50}/min	3.51	2.27	2.32	2.25	2.22	2.37
t_{90}/min	8.06	7.27	7.44	8.36	7.24	9.00

的物理性能见表2。从表2可以看出:随着45 μm隐晶质石墨用量增大,胶料的门尼粘度降低,拉伸强度与撕裂强度略有降低,拉断伸长率提高,生热降低,压缩永久变形减小,耐油性能和耐热老化性能变化不大;添加45 μm隐晶质石墨的胶料性能均达到了HG/T 2811—1996技术指标。综合来看,45 μm隐晶质石墨替代炭黑N550的比例不宜

超过40%。

填充炭黑N550/5 μm隐晶质石墨AEM胶料的物理性能见表3。从表3可以看出,随着5 μm隐晶质石墨用量增大,胶料的门尼粘度和硬度降低,拉伸强度与撕裂强度先稳定后降低,拉断伸长率提高,生热先降低后升高,压缩永久变形增大,耐油性能略有降低,耐热老化性能变化不大。综合

表2 填充炭黑N550/45 μm隐晶质石墨AEM胶料的物理性能

项 目	45 μm隐晶质石墨用量/份				指标 ²⁾
	0	12	18	24	
炭黑N550用量/份	60	48	42	36	
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	38	32	32	31	
硫化胶性能					
邵尔A型硬度/度	70	67	66	63	66~78
拉伸强度/MPa	15.7	14.3	13.8	13.6	8.0
拉断伸长率/%	381	362	374	414	≥150
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	41	39	39	
压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	43.9	43.3	42.9	42.4	
压缩永久变形/%	38	36	34	34	≤70
3#标油浸泡(120 °C×72 h)后体积变化率/%	35	33	34	35	0~45
脆性温度/°C	-38	-26	-27	-28	≤-20
150 °C×70 h热空气老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+2	+4	+2	+3	0~10
拉伸强度变化率/%	+6	+2	-1	-2	±40
拉断伸长率变化率/%	-3	-8	-4	-8	±50

注:1)冲程为4.45 mm,负荷为1.0 MPa,温度为55 °C;2)HG/T 2811—1996《旋转轴唇形丙烯酸酯密封圈》。

表3 填充炭黑N550/5 μm隐晶质石墨AEM胶料性能				
项 目	5 μm隐晶质石墨用量/份			
	0	12	24	36
炭黑N550用量/份	60	48	36	24
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	38	38	32	30
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	70	68	65	64
拉伸强度/MPa	15.6	15.1	15.1	12.6
拉断伸长率/%	267	349	426	434
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	46	43	42
压缩疲劳温升 ¹⁾ /℃	43.9	43.9	42.6	48.4
压缩永久变形/%	38	39	39	47
3#标油浸泡(120 ℃×72 h)				
后体积变化率/%	32	33	34	35
150 ℃×70 h热空气老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+2	+5	+3	+1
拉伸强度变化率/%	+4	+9	+7	+7
拉断伸长率变化率/%	-3	-1	-2	-2

注:1)同表2。

来看,对于拉伸强度要求高的AEM胶料,可采用5 μm隐晶质石墨替代部分炭黑N550,替代比例不宜超过30%。

3 结论

在AEM胶料中,45 μm粒径的隐晶质石墨可部分替代炭黑N550,替代比例不宜超过40%;对于拉伸强度要求高的AEM胶料,适合采用5 μm隐晶质石墨部分替代炭黑N550,替代比例不宜超过30%。

总的来看,对于AEM胶料,炭黑N550/隐晶质石墨并用,可以大大缩短胶料的硫化时间,在保持耐油性能和耐老化性能的前提下,降低生热和原材料成本。

收稿日期:2017-06-20

Application of Cryptocrystalline Graphite in Ethylene-Acrylate Rubber

LYU Jiaping, ZHANG Tengting, YANG Xuying

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: Cryptocrystalline graphite was used in the ethylene-acrylate rubber (AEM) compound to replace part of the carbon black N550 and its effect on the properties of the compound was investigated in this study. The results showed that the vulcanization time of AEM compound with part of the carbon black replaced by cryptocrystalline graphite was significantly shortened, the oil resistance and heat aging resistance were maintained, the heat build-up and the cost of raw materials were reduced. The replacement of carbon black N550 by cryptocrystalline graphite with an average particle size of 45 μm was inadvisable to exceed 40%. In the compound for high tensile strength performance, cryptocrystalline graphite with an average particle size of 5 μm was more suitable to replace part of the carbon black N550, but the ratio should not exceed 30%.

Key words: cryptocrystalline graphite; ethylene-acrylate rubber; carbon black N550; heat build-up; compression set

炭黑/纳米纤维素并用以降低轮胎滚动阻力

中图分类号:TQ330.38^{±1} 文献标志码:D

博拉炭黑公司与美国过程公司(API)签订合作开发协议,研究通过炭黑与纳米纤维素并用以提高轮胎性能的技术。初步研究表明,博拉炭黑公司的Birla Carbon炭黑与API公司的BioPlus纳米纤维素并用具有协同作用,可显著降低轮胎滚动阻力。

API公司开发出BioPlus纳米纤维素生产工艺,产品可用于包括塑料及橡胶增强领域。API公

司表示,BioPlus纳米纤维素除了具有不同寻常的可持续性优势外,还能使各种材料(包括橡胶)的性能得到极大的提升。纳米纤维素的强度与碳纤维相当,可以提高复合材料的强度、耐久性和韧性等。在复合材料中,纳米纤维素表现出与其他填料如炭黑的协同效应。博拉炭黑公司表示,炭黑和纤维素之间的协同作用有助于帮助轮胎制造商达到轮胎性能和环保方面的要求。

(朱永康)