**热裂解法炭黑Thermax N990对三元乙丙橡胶导电渗滤阈值的影响**

**朱永康 编译**

弹性体如三元乙丙橡胶（EPDM）往往具有电气绝缘性能;然而，添加炭黑填料会导致电阻率降低。一般而言，电阻率会随着炭黑添加量的增加、粒度的减小、结构的增大和分散性的降低而下降(电导率会增加)。其他因素如炭黑的表面化学性能也有一定的影响。对于热裂解法炭黑，大粒径和低结构导致在给定添加量下聚集体间的距离较大，以及渗滤阈值更高。填料添加量达到渗滤阈值时，胶料的电阻率便会显著降低，胶料于是从绝缘行为转变为导电行为。

随着交通运输行业电气化程度的提高，围绕橡胶和塑料部件的电阻率提出了更多的规范。此外，一些橡胶部件（例如汽车型材）拥有电阻率规范，以避免橡胶的电化学降解和铝制车身部件的电化学腐蚀——由于轻量化的考虑，铝制车身部件越来越多地取代钢材。

为了满足这些电阻率规范，橡胶 配料员必须调整其配方。提高电阻率的一种选择是使用高添加量的矿物填料，例如滑石、硬质粘土和碳酸钙。但是，这些填料都会对加工性能和物理性能产生负面影响。另一种选择则是利用专门设计的炉法炭黑品种，其在这些应用方面将优于标准的ASTM炉法炭黑品种。在这种情况下，成本和可获得性往往成为影响较大的障碍。第三种选择是利用不同炭黑品种的共混物来优化电阻率、加工性能和物理性能，从而满足产品规格和标准的要求。

在这项研究中，我们使用硬质粘土、N990和炉法炭黑N550的共混物来评估EPDM胶料的电渗透区域，并对胶料的粘度和物理性能进行了测定。

**1 实验部分**

**1.1 材料**

配方如表1~表3所示。配方被设计为邵氏硬度A保持在60~65度。为此，将N990按1:1的比例替换粘土，N550以2:1的比例替换粘土。阿朗新科（Arlanxeo）公司生产的EPDM Keltan 5470的门尼粘度(ML 1+4, 125℃)为55 MU，乙烯含量为70%（重量），第三单体ENB（亚乙基降冰片烯）含量为4.6%（重量）。美国艾狄孚国际矿业有限公司(Active Minerals公司)生产的硬质粘土Natka 1200的吸油值（OAN）为36cc /100 g，平均表面直径为0.6 μm。由东海炭素株式会社旗下坎卡博Cancarb公司生产的热裂解法炭黑Thermax N990的吸油值为40 cc/100 g, 氮表面积(NSA)为9.5 m2/g。东海炭素生产的炉法炭黑N550的吸油值为121 cc/100 g，吸碘值为43 mg/g。

**表 1 仅含有N990炭黑的配方**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 配合剂 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| EPDM, Keltan 5470 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 石蜡油 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| Carbowax 3350 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 粘土, Natka 1200 | 70.0 | 60.0 | 50.0 | 40.0 | 30.0 | 20.0 | 10.0 | 0.0 |
| 炉法炭黑 N550 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 热裂解法炭黑 Thermax N990 | 90.0 | 100.0 | 110.0 | 120.0 | 130.0 | 140.0 | 150.0 | 160.0 |
| 氧化锌 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 硬脂酸 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 硫磺 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| BBTS | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 橡胶促进剂TMTD 75% | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 硫化促进剂ZDBC | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 合计 | 323.9 | 323.9 | 323.9 | 323.9 | 323.9 | 323.9 | 323.9 | 323.9 |
| 炭黑， %（重量） | 27.8 | 30.9 | 34.0 | 37.0 | 40.1 | 43.2 | 46.3 | 49.4 |

**表2 N550与N990按25∶75混合的配方**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 配合剂 | *1* | *2* | *3* | *4* | *5* |
| EPDM, Keltan 5470 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 石蜡油 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| Carbowax 3350 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 粘土, Natka 1200 | 55.0 | 40.0 | 25.0 | 10.0 | 0.0 |
| 炉法炭黑 N550 | 20.0 | 23.0 | 26.0 | 29.0 | 31.0 |
| 热裂解法炭黑 Thermax N990 | 60.0 | 69.0 | 78.0 | 87.0 | 93.0 |
| 氧化锌 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 硬脂酸 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 硫磺 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| BBTS | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 橡胶促进剂TMTD 75% | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 硫化促进剂ZDBC | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 合计 | 298.9 | 295.9 | 292.9 | 289.9 | 287.9 |
| 炭黑， %（重量） | 26.8 | 31.1 | 35.5 | 40.0 | 43.1 |

**表3 N550与N990按50∶50混合的配方**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 配合剂 | *1* | *2* | *3* | *4* | *5* |
| EPDM, Keltan 5470 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 石蜡油 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| Carbowax 3350 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 粘土, Natka 1200 | 55.0 | 40.0 | 25.0 | 10.0 | 0.0 |
| 炉法炭黑 N550 | 32.0 | 37.0 | 42.0 | 47.0 | 50.3 |
| 热裂解法炭黑 Thermax N990 | 32.0 | 37.0 | 42.0 | 47.0 | 50.3 |
| 氧化锌 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 硬脂酸 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 硫磺 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| BBTS | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 橡胶促进剂TMTD 75% | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 硫化促进剂ZDBC | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 合计 | 282.9 | 277.9 | 272.9 | 267.9 | 264.6 |
| 炭黑， %（重量） | 22.6 | 26.6 | 30.8 | 35.1 | 38.0 |

**1.2 测试**

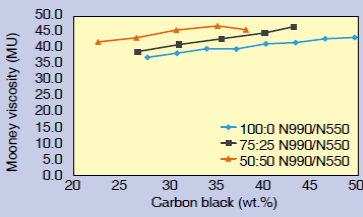
完成了加工和物理电阻率测试，包括门尼粘度、流变性能（MDR）、拉伸、硬度和压缩永久变形。在100°C下进行门尼粘度测试。MDR测试在160°C、 7%应变和1.67 Hz下进行。压缩永久变形在70℃下加热22小时后测定。

**2 结果与讨论**

**2.1 加工性能**

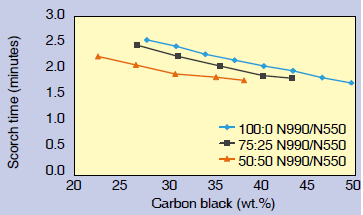
胶料的加工性能，包括门尼粘度和MDR数据，可以在图1和2中找到。这些性能是根据胶料中所添加炭黑的重量百分比绘制的。重要的是要记住，随着炭黑添加量的增加，粘土添加量则减少以便保持恒定的硬度。

图1示出了在100℃下测得的胶料的门尼粘度值。随着炭黑含量的增加，粘度有轻微增大的趋势。正如预期的那样，在给定的炭黑添加量下，含有大量N990的胶料的门尼粘度更低。



**图1 在100℃测得的门尼粘度（ML1+4）与胶料的炭黑含量的关系**

图2示出了依照ASTM D5289在160°C、 1.67 Hz和7.0%应变条件下，在MDR流变仪上测得的胶料的焦烧时间。可以看出，随着炭黑含量的增加，焦烧时间有缩短的趋势。在给定的炭黑添加量下，含有较大量N990的胶料的焦烧时间更长。这是有道理的，因为炉法炭黑的硫含量通常高于热裂解法炭黑。炭黑表面的含硫官能团会加速交联过程。



**图2 160℃在流变仪MDR上测得的焦烧时间t’10与胶料的炭黑含量的关系**

**2.2 物理性能**

胶料的物理性能，包括拉伸强度、硬度和压缩永久变形，如图3~图8中所示。图3示出了胶料的邵尔硬度A。随着炭黑含量的增加，硬度略有增大;不过，所有胶料的硬度值均在60到65之间。

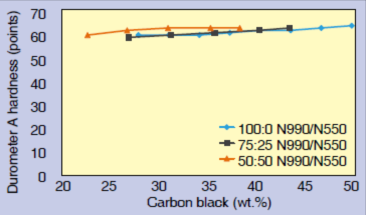
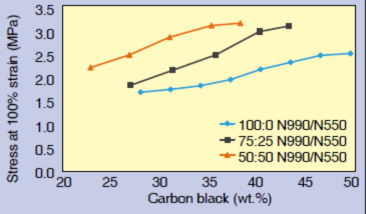


图3 胶料的邵氏硬度A与炭黑含量的关系



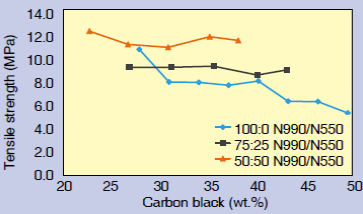
**图4 100%应变下的应力与胶料的炭黑含量的关系**

图4中示出了胶料在100%拉伸应变(或100%定伸应力)下的应力值。可以看出，100%定伸应力随着炭黑含量的增加而显著增大。正如我们预期的那样，在给定的炭黑添加量下，含有大量N990的胶料的100%定伸应力较低。只有在配方中加入N550时，定伸应力才达到了3 MPa以上。

图5示出了胶料在300%拉伸应变(或300%定伸应力)下的应力值。可以看出，300%定伸应力随炭黑含量的增加而升高，对于含有N550的胶料尤其是如此。在给定的炭黑添加量下，N990含量较高的胶料的300%定伸应力明显降低。例如，在35 %（重量）的炭黑中，N550和N990按50:50的比例共合的胶料的定伸应力是不含N550的胶料的两倍(9.0 MPa与4.5 MPa)。



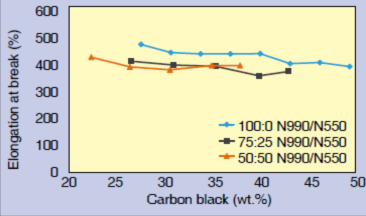
**图5 300%应变下的应力与胶料的炭黑含量的关系**



**图6 拉伸强度与胶料的炭黑含量的关系**

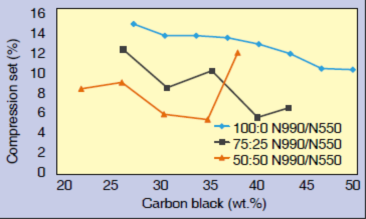
图6示出了胶料的拉伸强度。以N990作为唯一炭黑填料的胶料，拉伸强度随着炭黑含量的增加而降低。含N550的胶料并未明显表现出随炭黑含量增加而变化的趋势。在一定的炭黑添加量下，N990含量较高的胶料的拉伸强度通常更低。

图7示出了胶料的扯断伸长率。随着炭黑含量的增加，扯断伸长率略有下降。在一定的炭黑添加量下，N990含量越高，伸长率往往越高。



**图7 扯断伸长率与胶料的炭黑含量的关系**

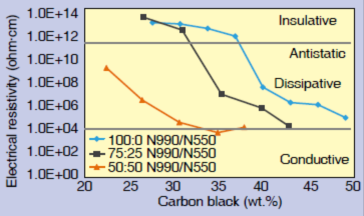
图8示出了在70℃下加热22小时后所测得的胶料的压缩永久变形。从该图可以看到，随着炭黑含量的增加，压缩永久变形值有降低的趋势。在给定的炭黑添加量下，N990含量较大的胶料的压缩永久变形更高。这或许是由于这些胶料的粘土含量较高以及填料的总体添加量较高的缘故。



**图8 在70℃测试22h后的压缩永久变形与胶料的炭黑含量的关系**

**2.3 电阻率**

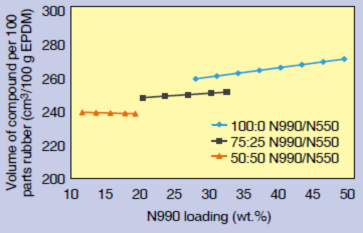
图9示出了胶料的电阻率。正如预期的那样，电阻率随着炭黑含量的减少而降低。相对于N550而言, N990含量较高的胶料的渗滤阈值升高。N990与N550添加比例为50:50的胶料的绝缘性或高达20 %（重量）的炭黑。N990与N550添加比例为75:25的胶料的绝缘性最高达31 %（重量）炭黑。而仅含有N990的胶料其绝缘性则高达37 %（重量）炭黑。将这些数据与加工和物理性能数据相结合，可以使橡胶配料员了解在保持良好加工性能的同时，实现最终胶料技术指标的方向。



**图9 电阻率与胶料的炭黑含量的关系**

**2.4 胶料延展性**

图10示出了每100份橡胶中胶料的体积与N990 %（重量）的对比。一般而言，随着N990添加量的增多，胶料延展性有所增大。用N990代替粘土并不会改变填料的总添加量，然而却会降低胶料的密度，因为粘土具有比N990更高的比重。用N990代替N550则会导致更高的填料总添加量，这允许增加胶料的延展性，因为填料总添加量的增加超过了胶料密度的小幅上升。总的来说，这意味着输入相同量的聚合物可以获得更多的胶料。如果聚合物价格高，或是聚合物供应紧张，这一点就显得特别重要了。



**图10 含100phr橡胶的胶料体积与胶料的炭黑含量的关系**

**3 结束语**

用粘土、炭黑Thermax N990和N550的共混物来研究三元乙丙橡胶胶料的渗滤区域。结果表明，利用N550和N990的不同共混物可以改变渗滤阈值。当仅使用N990时，渗滤阈值为37% %（重量）炭黑，此时胶料电阻率开始显著下降。对于N550和N990的50:50共混体，渗滤阈值估计为约20 %（重量）的炭黑。此外，还评估了共混对加工和物理性能的影响。

一般情况下，用N990代替粘土可以提高定伸应力，降低压缩永久变形，提高电阻率，降低胶料密度;然而，在某些情况下，拉伸强度确实因此有所降低。同时还发现，用N990代替矿物填料往往可以减少挤出机和混炼机部件的磨损。

当N990的用量相比N550更大时，胶料获得的好处包括粘度降低，焦烧时间更长，扯断伸长率提高，导电渗滤阈值上升，胶料延展性增大。最明显的缺点则是拉伸模量和拉伸强度性能均有所降低。

总的说来，本研究的结果表明了平衡胶料性能存在诸多的困难。但是，通过调整填料体系的组成，有可能满足特定胶料及其应用所需的各种性能指标。

**参考文献（略）**