

Thermax N990 对三元乙丙橡胶电渗阈值的影响

弹性体如三元乙丙橡胶往往是电绝缘的，而炭黑填料的加入会导致电阻率的降低。通常，电阻率将随着炭黑添加量的增加、颗粒尺寸的减小、结构的增大和分散度的减小而减小（电导率将增大）。其他因素也有影响，例如炭黑的表面化学性质。在热炭黑的情况下，大颗粒尺寸和低结构会导致在给定添加下更大的聚集物间距离和更高的渗滤阈值。渗滤阈值是指填充物添加量，在该添加量下，胶料电阻率显著降低，胶料从绝缘行为转变为导电行为。

随着运输部门电气化程度的提高，橡胶和塑料部件的电阻率也有了更多的规范。此外，一些橡胶部件，如汽车型材，具有电阻率规格，以避免橡胶的电化学降解和铝车身部件的电化学腐蚀，由于重量轻的问题，铝车身部件越来越多地取代了钢车身部件。

为了满足电阻率规格，橡胶配料商必须调整其配方。增加电阻率的首选是使用高负荷的矿物填料，如滑石、硬黏土和碳酸钙。然而，这些填料可能会对加工和物理性能产生负面影响。另一个选择是利用特种炉级，这些炉级在这些应用中比标准的ASTM炉级表现更好。在这种情况下，成本和可用性可能是障碍。

第三个选择是利用混合炭黑优化电阻率，加工和物理性能，以满足产品规格。

在本研究中，使用硬黏土、N990和N550的共混物来评估EPDM胶料的电渗流区域，并测量了聚合物的黏度和物理性能。

1 实验

1.1 材料

配方如表1~3所示。配方旨在保持邵A硬度为60~65。为此，N990以1:1的比例取代黏土，N550以2:1的比例取代黏土。Arlanxeo生产的三元乙丙橡胶Keltan 5470的门尼黏度（125℃下的ML 1+4）为55 MU，乙烯含量为70%，ENB含量为4.6%。Active Minerals International生产的硬黏土Natka 1200的OAN（吸油值）为36 cc/100 g，平均表面直径为0.6μm。Cancarb生产的热炭黑Thermax N990的OAN为40 cc/100 g，NSA（氮表面积）为9.5 m²/g。由Tokai Carbon CB生产的烟曲霉黑N550具有121cc/100g的OAN和43 mg/g的碘吸附值。

1.2 测试

完成了加工和物理电阻率测试，包括门尼黏度、

表1 仅含N990炭黑的配方

成分	1	2	3	4	5	6	7	8
三元乙丙橡胶, Keltan 5470	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
对苯二甲酸油	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
卡波蜡 3350	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
黏土, Natka 1200	70.0	60.0	50.0	40.0	30.0	20.0	10.0	0.0
炉黑, N550	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
热炭黑, 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
TMTD 75	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ZDBC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
总计	323.9	323.9	323.9	323.9	323.9	323.9	323.9	323.9
炭黑/(质量分数)	27.8	30.9	34.0	37.0	40.1	43.2	46.3	49.4

MDR、拉伸、硬度和压缩永久变形。门尼黏度测试在100℃下进行。耐多药试验在160℃、7%菌株和1.67Hz下进行。在70℃下测得22小时后的压缩永久变形。

2 结果和讨论

2.1 加工性能

胶料的加工性能，包括门尼和MDR数据，可以在

表2 N550:N990为25:75的混合物配方

成分	1	2	3	4	5
三元乙丙橡胶, Keltan 5470	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
对苯二甲酸油	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
卡波蜡 3350	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
黏土, Natka 1200	55.0	40.0	25.0	10.0	0.0
炉黑, N550	20.0	23.0	26.0	29.0	31.0
热炭黑, 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
TMTD 75	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ZDBC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
总计	298.9	295.9	292.9	289.9	287.9
炭黑/(质量分数)	26.8	31.1	35.5	40.0	43.1

表3 N550:N990为50:50的混合物配方

成分	1	2	3	4	5
三元乙丙橡胶, Keltan 5470	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
对苯二甲酸油	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
卡波蜡 3350	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
黏土, Natka 1200	55.0	40.0	25.0	10.0	0.0
炉黑, N550	32.0	37.0	42.0	47.0	50.3
热炭黑, 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
TMTD 75	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ZDBC	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
总计	282.9	277.9	272.9	267.9	264.6
炭黑/(质量分数)	22.6	26.6	30.8	35.1	38.0

图1和图2中找到。这些性能是根据胶料的炭黑重量百分比添加量绘制的。重要的是要记住,随着炭黑添加的增加,黏土添加减少,以保持恒定的硬度。

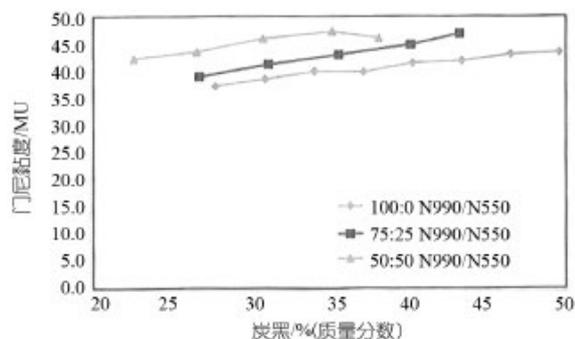


图1 在100°C下测量的胶料的门尼黏度 (M_L1+4) 与炭黑含量的关系

在图1中,显示了在100°C下测得的胶料的门尼黏度值。随着炭黑含量的增加,黏度有轻微增加的趋势。如预期的那样,在给定的炭黑水平下,N990含量较高的胶料的门尼黏度较低。

在图2中,显示了根据ASTM D5289在160°C、1.67

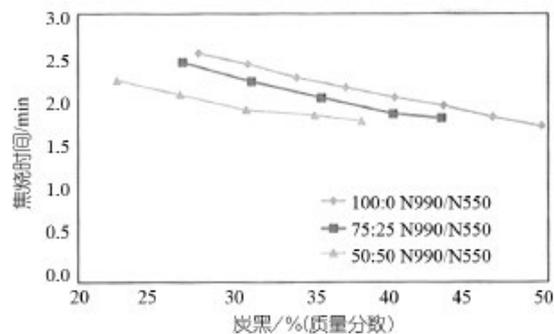


图2 在160°C的MDR条件下测定的胶料的焦烧时间, t'_{10} 与炭黑含量的关系

Hz和7.0%应变的MDR上测量的胶料的焦烧时间。焦烧时间随着炭黑含量的增加而减少。在给定的炭黑水平下,N990含量较高的胶料的焦烧时间更长。这是有道理的,因为炉黑的硫含量往往高于热炭黑。炭黑表面的含硫官能团加速了交联过程。

2.2 物理性能

胶料的物理性质,包括拉伸、硬度和压缩永久变形,可以在如图3~图8所示,在图3中,显示了胶料的

邵A硬度。随着炭黑含量的增加，硬度略有增加；然而，所有胶料的硬度值都在60和65之间。

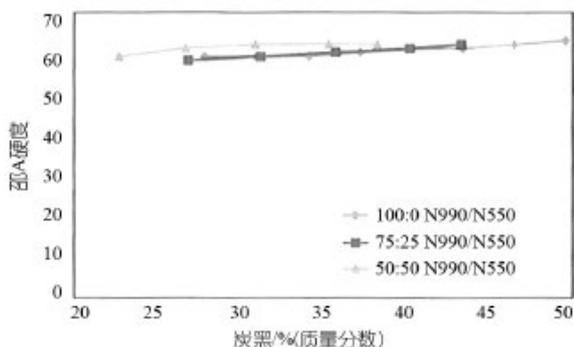


图3 邵A硬度与胶料炭黑含量之比

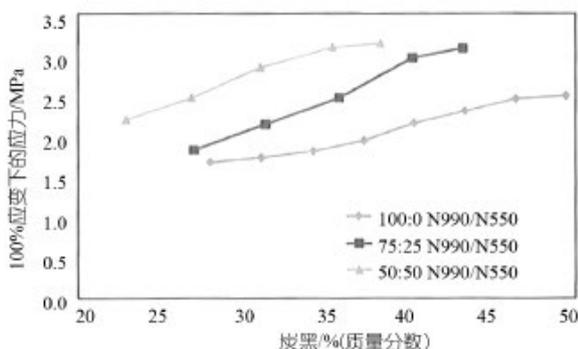


图4 100%应变下的应力与胶料炭黑含量之比

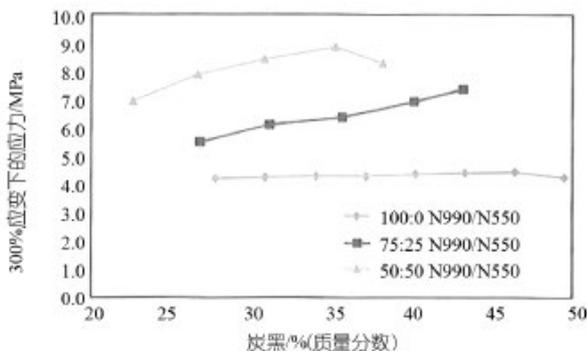


图5 300%应变下的应力与胶料炭黑含量之比

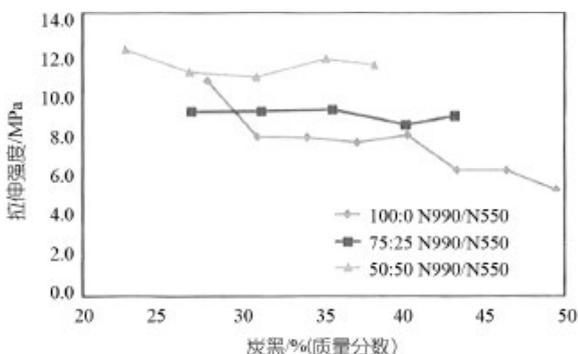


图6 胶料的抗拉强度与炭黑含量的关系

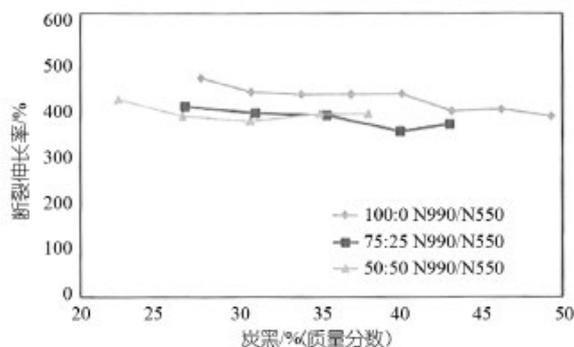


图7 断裂伸长率与胶料炭黑含量的关系

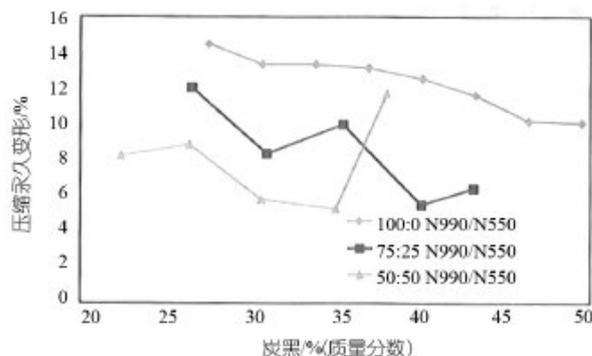


图8 在70°C下测量22小时后胶料的压缩永久变形与炭黑含量的关系

在图4中，显示了胶料在100%拉伸应变（或100%模量）值下的应力。100%模量随着炭黑含量的增加而显著增加。如预期的那样，在给定的炭黑水平下，N990含量较高的胶料的100%模量较低。只有当N550被包含在制剂中时，才实现高于3MPa的模量值。

在图5中，显示了胶料在300%拉伸应变（或300%模量）值下的应力。300%模量倾向于随着炭黑含量的增加而增加，特别是对于那些含有N550的胶料。在给定的炭黑水平下，N990含量较高的胶料的300%模量明显较低。例如，在35wt.%的炭黑下，具有N550和N990的50:50共混物的胶料模量是不包含N550的胶料的两倍（9.0MPa对4.5MPa）。

在图6中，显示了这些胶料的拉伸强度。对于仅以N990为炭黑的胶料，拉伸强度往往随着炭黑含量的增加而降低。随着炭黑含量的增加，含N550的胶料没有表现出明显的趋势。在给定的炭黑水平下，N990含量较高的胶料的抗拉强度通常较低。

在图7中，显示了胶料的断裂伸长率。伸长率随炭黑含量的增加而略有下降。在给定的炭黑水平下，N990含量较高的胶料的伸长率往往更大。

在图8中,显示了在70℃下22h后测得的胶料的压缩永久变形。压缩永久变形随炭黑含量的增加而减小。在给定的炭黑水平下,N990含量更高的胶料的压缩永久变形更高。这可能是由于这些胶料的黏土含量更高,总填料添加量更高。

2.3 电阻率

在图9中,显示了胶料的电阻率。正如预期的那样,电阻率随着炭黑含量的降低而降低。相对于N550,N990含量较高的胶料的渗透阈值增加。N990与N550比例为50:50的胶料可能含有高达20%的炭黑。具有75:25N990与N550比例的胶料的炭黑绝缘性高达31wt%。仅具有N990的胶料的炭黑绝缘性高至37wt%。将这些数据与工艺和物理性能数据相结合,可以为橡胶成分提供实现最终胶料规格的方向,同时保持良好的工艺性能。

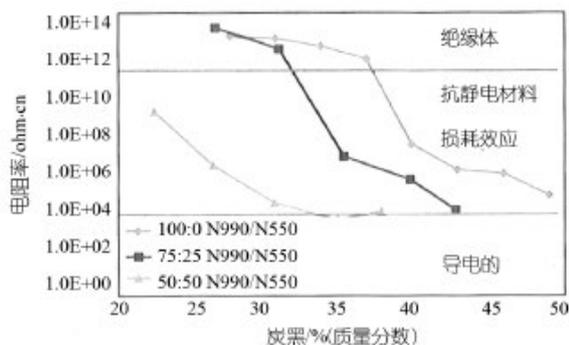


图9 胶料的电阻率与炭黑含量

2.4 胶料拉伸

在图10中,显示了每100份橡胶中胶料的体积与N990%的对比。通常,随着N990的加入,胶料的张力增加。用N990代替黏土不会改变总填料载荷,但会降低胶料密度,因为黏土的比重比N990高。用N990替代N550会导致更高的总填料载荷。总载荷的增加抵消了胶料密度的轻微增加,从而使胶料伸长率增加。总的来说,这意味着在相同量的聚合物投入下可以获得更多的胶料。如果聚合物价格高和/或聚合物供应紧张,这一点尤其重要。

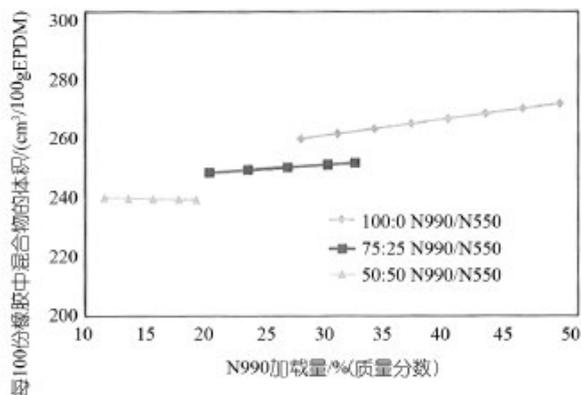


图10 每100份橡胶中混合物的体积与混合物中N990含量的关系

3 结论

使用黏土、ThermaxN990和N550的共混物来洗脱EPDM胶料的渗透区域。结果表明,使用不同的N550和N990共混物可以改变渗透阈值。当仅使用N990时,渗透阈值为37%重量百分比的炭黑,此时复合电阻率开始显著降低。对于N550和N990的50:50混合物,渗透阈值估计为约37%重量百分比的炭黑。此外,还评估了对可加工性和物理性能的影响。

通常,发现用N990代替黏土可提高模量、降低压缩永久变形、根据应用调整电阻率的能力以及降低胶料密度;然而,在某些情况下,抗拉强度确实有所下降。还已知使用N990代替矿物填料通常会减少挤出机和混炼机部件的磨损。

与N550相比,当使用更高量的N990时,其好处包括降低黏度、延长焦烧时间、增加断裂伸长率、更高的电渗透阈值和更大的胶料伸长率。而最显著的缺点是拉伸模量和拉伸强度性能降低。

总的来说,本研究的结果表明了平衡胶料性质的困难。然而,通过调整填料体系的组份,可以满足特定胶料及其应用所需的各种性能目标。

摘编自《Rubber World》No.5/2023

章羽

