

碳黑对过氧化物交联体系弹性体的压缩永久变形的影响

1. 前言

在弹性体密封材料中，表示耐热性的重要参数中有一项为压缩永久变形(Compression Set, 以下称之为CS)。CS是弹性体材料在压缩状态下，在一定的时间内负荷规定的温度后产生的表示弹性减弱的指标，计算方式如Figure1所示。比如，CS100%表示发生完全的弹性减弱，引发泄漏的可能性极高。这是在确认密封材料的耐久性时非常行之有效的手段。

通常情况下，弹性体材料中都会调配碳黑(CB)作为增强性的填充剂。根据添加CB的一次粒径种类和调配量的变化，可对拉伸强度及伸展率等机械物性进行调整。但是，通过调配CB所能获得的机械物性和CS之间经常会出现矫枉失衡的情况发生，这在产品开发的现场是一大问题。

众所周知，在无CB填充体系中，CS与弹性体的有效网眼链浓度相关。因此，对于本矫枉失衡的问题，也可能与有效网眼链浓度相关。但是，在CB填充体系中，通过一般的膨润试验进行计算时，因受CB的增强效果的影响，无法对有效网眼链浓度进行正确的评价，因此会有无法对与CS之间的关联进行分析的问题。

因此，本技术志主要通过使用动态粘弹性测定，对CB填充体系的有效网眼链浓度和CS之间的关系作了分析。

此外，也对弹性体材料的CS因填充的CB种类而变化的原因进行了考察。相信本项研究能对控制机械物性和CS的矫枉失衡，构建符合要求特性的CB选型方针有所贡献。

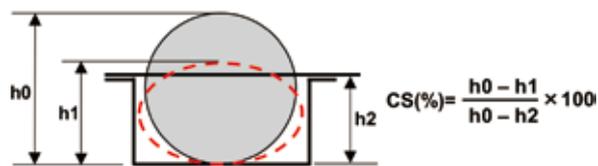


Figure1 压缩永久变形的计算

2. 实验

2-1) 试样的制作

各试样的CB调配组成如Table1所示。弹性体母材中，从尤其适合高温环境下使用的过氧化物交联体系中选择了FKM(VDF-HFP-TFE共聚物)及EPDM(三元乙丙共聚物)。对于两种聚合物，分别制作了调配了粒径不同的3种CB(HAF：一次粒径约28nm、MAF：一次粒径约38nm、MT：一次粒径约450nm)的试样，还制作了无CB填充体系作为Control体系。对于CB以外的成分，FKM体系、EPDM体系的过氧化物都使用了2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy) hexane,

Table1 CB调配组成和各物性

Sample	F-Control	F-A20	F-B20	F-C20	E-Control	E-A50	E-B50	E-C50
聚合物种类	FKM				EPDM			
CB 种类	—	MT	MAF	HAF	—	MT	MAF	HAF
一次粒径(nm)	—	450	38	28	—	450	38	28
氮吸收比表面积(m ² /g)	—	7	49	79	—	7	49	79
CB 调配份数(phr)	0	20	20	20	0	50	50	50
硬度(JIS A)	57	72	84	86	48	65	70	70
拉伸强度(MPa)	5.2	14.9	21.6	22.5	1.7	9.7	16.6	16.8
拉伸断裂伸展率(%)	330	245	220	230	185	190	215	230
100%应力(MPa)	1.2	2.6	5.9	5.4	1.2	2.6	5.3	3.4
CS(%) at 200℃ ×72hr	N.D	14.8	17.6	21.2	9.1	13.4	21.4	31.6

而交联辅助剂则使用了三烯丙基异氰尿酸酯。各聚合物体系的调配成分均相同。此外，在EPDM体系中作为其他成分还在各试样中分别添加了相同用量的市售老化防止剂、氧化锌、加工辅助剂。

聚合物与各种调配剂通过8英寸滚筒进行混合，之后通过压缩冲压成型制作成了2mm厚的板及CS盘片($\Phi 29 \times 12.5t$)。

2-2) 评价内容

在25℃的条件下，分别根据JIS K6253、K6251、K6262，对各试样的硬度、拉伸强度、拉伸断裂伸展率、100%应力、压缩永久变形，进行了测定。

在膨润试验中，以甲苯作为溶剂，将EPDM试样浸泡72小时，然后使用修正Flory-Rehner的公式¹⁾对有效网眼链浓度(vs)进行了计算。

对于动态粘弹性，我们使用日本精工生产的DMS6100，在拉伸模式、升温速度2℃/min、频率10Hz、施加变形0.05%、温度范围-50℃~150℃的条件下进行了评价。

3. 结果和考察

3-1) 机械物性和CS的关系

Table1中所示为各试样的机械物性和CS的结果。其为FKM体系各CB调配了20phr，EPDM体系调配了50phr时的结果。

FKM体系和EPDM体系，越是使用被普遍认为增强性较高的小粒径的CB，其硬度、拉伸强度就越高。100%应力也呈现出了相同的倾向，但使用粒径最小的HAF填充品时却出现了下降。

此外，在EPDM体系中，越是使用小粒径的CB，其断裂伸展率就越高，但在FKM体系中却呈现出了不同的倾向，无CB填充品F-Control的值最大。

在FKM体系和EPDM体系中，越是使用小粒径的CB，其CS就越高，但耐热性却会呈现出下降的趋势。此外，从上述机械物性的结果中可知，CS因所调配的CB种类而发生的变化，对硬度、拉伸强度、100%应力存在矫枉失衡的关系。另外，F-Control的CS在测定时发生了试样压坏的情况，故没能测量。

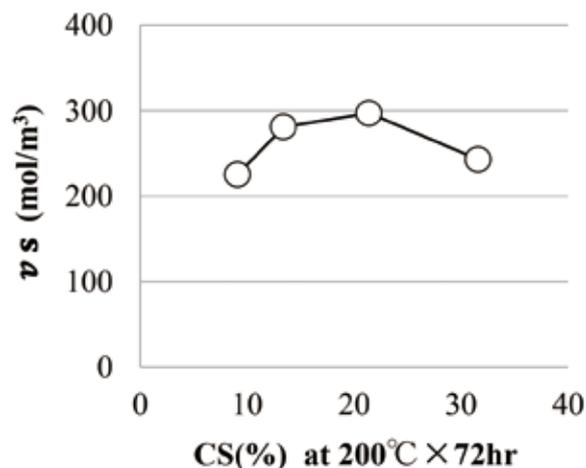


Figure2 膨润试验中有效网眼链浓度和CS的关系

3-2) 有效网眼链浓度和CS的关系

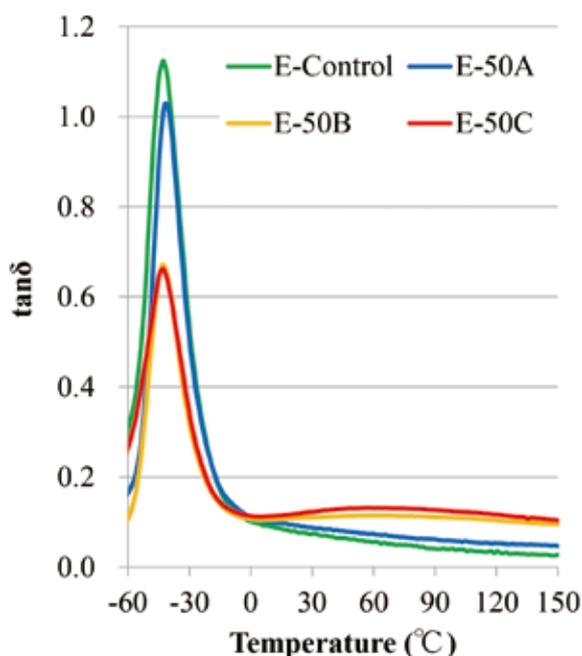
众所周知，在无CB填充体系中，CS与从膨润试验中求得的有效网眼链浓度相关，但在CB填充体系中，状况却不同。关于本次所制作的EPDM体系试样，其从膨润试验中求得的有效网眼链浓度和CS的关系如Figure2所示。

根据这一结果，我们无法说有效网眼链浓度和CS存在相关关系。这应该是源自于CB的增强效果。在膨润试验中，根据在良溶剂中浸泡的试样的膨润度的大小计算出有效网眼链浓度。因此，若CB的增强性阻碍了原本的膨润，则将会导致难以计算出正确的有效网眼链浓度。

3-3) 动态粘弹性和CS的关系

一直以来，在无CB填充体系中还有一个指标用来表示有效网眼链浓度，它就是通过动态粘弹性测定所获得的损失正切 $\tan \delta$ 。例如，井本等人²⁾就曾在报告中指出，在无CB填充体系中，交联密度越大，高温侧的 $\tan \delta$ 就会越小；交联密度越小，容易发生flow的末端分子链就会越多，反映基于强制振动的能量损失的 $\tan \delta$ 就会越大。

此外，岩路等人³⁾则在报告中指出，无论是何种填充剂，在高温区域的 $\tan \delta$ 和通过脉冲法NMR获得的交联成分量(或未交联成分量)之间都存在良好的相关性，高温区域的 $\tan \delta$ 在CB填充体系中也反映出了基于末端分子链运动的缓和，在考察有效网眼链浓度和CS的关系的问题上，或许是一种行之有效的手段。

Figure3 EPDM体系中的 $\tan \delta$ 和温度的关系

EPDM体系试样中的 $\tan \delta$ 和温度的关系如Figure3所示。

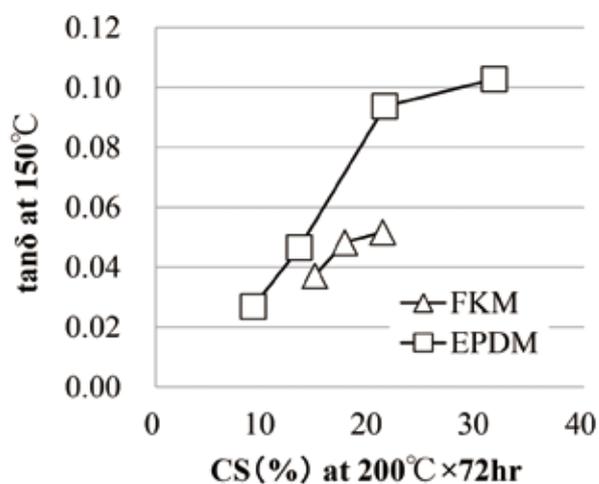
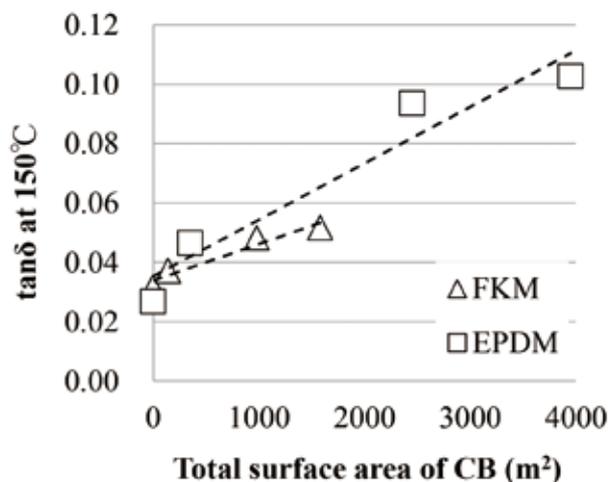
无CB填充体系中越是使用小粒径的CB, $\tan \delta$ 的峰值就越小, 这应该是CB增强性的体现。被认为反映了基于末端分子链运动的缓和的高温侧 $\tan \delta$ 则与峰值相反, 添加的CB粒径越小, 其值越大。此外, 在FKM体系中同样出现了这种情况。

FKM体系、EPDM体系分别于150°C中的 $\tan \delta$ 和CS的关系如Figure4所示。与Figure2的结果不同, 无论是FKM体系还是EPDM体系, 随着CS的增加, $\tan \delta$ 都出现了增加, 因此可知两者相关。考虑到150°C时的 $\tan \delta$ 反映了基于末端分子链运动的缓和的大小, 因此认为 $\tan \delta$ 的增加意味着有效网链浓度的降低, 而CS正是因为这个原因而增加的。此外, 根据这个结果可知高温区域的 $\tan \delta$ 或许可以作为CB填充体系有效网链浓度的一项有效指标。

3-4) CB的总表面积和 $\tan \delta$ 的关系

各试样中填充的CB的总表面积和150°C时的 $\tan \delta$ 的关系如Figure5所示。此处的CB总表面积通过Table1中所示各CB固有的氮吸收比表面积(m^2/g)乘以调配份数(g)计算得出。

结果显示为, 无论是FKM体系还是EPDM体系, 随着填充CB总表面积的增加, $\tan \delta$ 都出现了增加, 故可

Figure4 150°C时的 $\tan \delta$ 和CS的关系Figure5 填充的CB总表面积和150°C时的 $\tan \delta$ 的关系

知存在良好的相关关系。

根据报告显示, 虽然CB中石墨结构为其基本骨骼, 但其表面却存在着氧、OH基、石墨氢化后开环的结构等的缺陷部位, 而这个缺陷部位成为了游离基的受体⁴⁾。因此, 在Figure5中所见到的CB总表面积的增加所带来的 $\tan \delta$ 的增加可能是因为弹性体中的CB表面缺陷部位的增加导致交联引发剂的过氧化物游离基陷阻, 使得有效网链浓度下降所致。

将以上内容与Figure4的结果相结合后可得出的结论如下, 即弹性体中的CB总表面积的增加将对基于过氧化物的交联反应造成阻碍, 导致有效网链浓度下降, 从而致使CS的增加。

CB的过度添加以及小粒径的CB的添加等都能导致CS的增加, 因此, 在调配设计时, 需要考虑到与机械物性之间平衡性来决定最合适的CB种类和调配量。

4. 结论

使用动态粘弹性,对CB填充体系的过氧化物交联FKM及EPDM的CS与有效网眼链浓度的关系进行分析后得出了以下的结论。

- (1) 动态粘弹性测定的结果:无论是FKM体系还是EPDM体系,填充的CB粒径越小, $\tan \delta$ (150°C)就越大,基于末端分子链运动的缓和也越大。
- (2) 无论是FKM体系还是EPDM体系, $\tan \delta$ (150°C)都与CS存在相关关系,随着 $\tan \delta$ 的增加CS也随之增加这一点来看,可知与无CB填充体系相同,在CB填充体系中,CS同样可能会因有效网眼链浓度的下降而增加的。
- (3) 填充的CB总表面积增大后 $\tan \delta$ (150°C)也随之增加了,因此可知弹性体中的CB总表面积的增加将对基于过氧化物的交联反应造成阻碍,导致有效网眼链浓度的下降,从而致使CS的增加。

5. 结语

本技术志仅对有限的CB种类进行了研究,要想构建起更完善的CB选型方针,还要对更多种类的CB进行分析,以及采用其他分析手法从多角度进行分析。今后,我们还将继续做这方面的分析。

最后,在推进本项研究的过程中,产业技术综合研究所功能化学研究部门水门润治组长给予了我们莫大的支持和帮助,在此表示衷心的感谢!

6. 参考文献

- 1)日本橡胶协会编:“橡胶试验法”新版,211,日本橡胶协会(1980)
- 2)井本稔他:日橡胶协会志,41,1103(1968)
- 3)岩路仁他:日橡胶协会志,75,409(2002)
- 4)V. A. Garten, D. E. Weiss: Aust. J. Chem., 8, 68(1955)



西 亮辅

研究开发本部 商品开发部
弹性体小组