

有机改性海泡石/氟橡胶复合材料的耐介质性能研究

韩园园 李华东 闫普选 王玉峰 韩飞雪*

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘 要 采用溶液共混法制备氟橡胶包覆改性海泡石胶粒, 并作为填料, 利用机械共混法制备了有机改性海泡石/氟橡胶复合材料。考察不同用量的有机海泡石对复合材料的耐热空气老化性能及耐酸、碱、润滑油腐蚀的影响。结果表明: 随着有机海泡石用量的增加, 复合材料硬度不断增加, 拉伸强度呈现先增后减的趋势; 当有机海泡石用量为 10 份时, 复合材料的拉伸强度达到 11.93MPa, 力学性能较好。经各种介质老化后, 有机海泡石用量为 10 份时, 复合材料的性能保持率较高。通过综合性能的对比, 4 种介质对试样性能的影响大小不同: 高温碱(NaOH)介质 > 高温酸(HCl)介质 > 高温油介质 > 热空气介质。

关键词 氟橡胶, 有机海泡石, 复合材料, 耐介质

Study on the influence of organic sepiolite on resistant medium property of fluorine rubber

Han Yuanyuan Li Huadong Yan Puxuan Wang Yufeng Han Feixue

(School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004)

Abstract Fluorine rubber coated modified sepiolite particles which prepared by solution mixing method were used as filler, and the organic sepiolite/fluorine rubber composite was prepared by mechanical mixing method. The influences of organic sepiolite with different amount on the thermal air aging property, acid resistance, alkali resistance, lubricating oil resistance of composite were investigated. The results showed that as sepiolite content increased, the hardness of composite increased continuously and tensile strength increased at first and then decreased. When the mass fraction of sepiolite was 10, the tensile strength of composite reached 11.93MPa, the mechanical properties were good. After a variety of media aging, the performance retention rate of fluorine rubber was good when the mass fraction of sepiolite was 10. The comparison of comprehensive properties showed that the effect of 4 kinds of medium on the sample performance was different: high temperature alkali (NaOH) > high temperature acid (HCl) > high temperature oil > hot air.

Key words fluorine rubber, organic sepiolite, composite, resistance media

氟橡胶(FKM)是指一种主链或侧链上的 C 原子上接有电负性极强的 F 原子的合成弹性体^[1]。由于 C—F 键能大, F 原子的共价半径相当于 C—C 键长的一半, F 原子把 C—C 主链屏蔽起来, 保证了 C—C 链的稳定性, 使它具有其他橡胶不可比拟的优异性能^[2]。F 原子的存在, 增加了 C—C 键的能量, 提高了氟化碳原子与别的元素结合的键能, 使得 FKM 具有良好的力学性能和较好的耐候性、耐油、耐化学药品性等优点, 常被用于防腐场合^[3-4], 对其耐介质性能的研究显得很有必要^[5-7]。

海泡石(SEP)是一种天然纤维状粘土矿物, 无毒害、资源丰富、利用价值高, 具有良好的抗盐性、吸附性、流变性, 抗腐蚀、抗酸碱、抗辐射等工艺特性^[8]。海泡石以其独特的吸附水通道以及纤维束所包含的大孔洞使其具有较大的比表面积、很强的吸附性能。通道和孔洞可吸附较多的水或极性物质, 可作为提高橡胶基体综合性能的填充材料, 近年来国内外学者利用海泡石较高的表面物理化学性质进行聚合物改性方面的研究日益增加^[9-13]。

本研究采用溶液共混法制备 FKM 包覆改性海

基金项目: 广西自然科学基金-青年基金(2014GXNSFBA118245)

作者简介: 韩园园(1989-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料科学。

联系人: 韩飞雪, 研究员, 主要研究方向为高分子材料及其加工性能。

泡石胶粒,并作为填料,采用机械共混法制备了纳米级的有机海泡石/氟橡胶(OSEP/FKM)复合材料,分析不同用量的 OSEP 对复合材料的耐热空气老化性能、耐盐酸、氢氧化钠和润滑油腐蚀性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氟橡胶(FKM,牌号 F2604,密度 1.78g/cm³),上海三爱富新材料股份有限公司;硫化剂双酚 AF、助交联剂 BPP,国药集团化学试剂有限公司;炭黑 N990,天津亿博瑞有限公司;有机海泡石(OSEP),实验室自制;乙酸乙酯、盐酸、氢氧化钠,西陇化工股份有限公司;润滑油 API-SF,中石化润滑油公司。

1.2 FKM 包覆 OSEP 填料的制备

将 28g FKM 胶块,置入 400mL 乙酸乙酯中,静置,得到 FKM 溶液。取适量 FKM 溶液,与 25g/L 自制 OSEP 溶液混合均匀。将混合液置于分液漏斗中,匀速滴入到有 400mL 蒸馏水的三口烧瓶中,加热搅拌,温度为 80℃,通过冷凝回流装置,回收乙酸乙酯。三口烧瓶中形成大小均匀的颗粒,过滤,烘干,制得 FKM 包覆 OSEP 胶粒。

1.3 FKM 复合材料的制备工艺

按配方(表 1)采用开炼机均匀混炼,薄通,下片,室温静置 24h;采用模压法制备复合材料测试样,温度 160℃,时间 30min;电热鼓风恒温箱中进行二次硫化,条件为室温~100℃、100~150℃、150~200℃及 200~220℃,分别 1h,220℃保温 20h,制备相应测试标准样。

表 1 FKM 复合材料的配方

配方	质量份	配方	质量份
FKM	100	Ca(OH) ₂	5
双酚 AF	2.25	炭黑 N990	10
BPP	0.6	OSEP 含量/%	0、5、10、15、20
MgO	3		

1.4 测试与表征

采用场发射环境扫描电镜(SEM,Quanta 200 FEG 型,荷兰 FEI 公司)观察复合材料的微观形貌;采用微机控制电子万能试验机(GMT-4104 型)测定复合材料的力学性能,拉伸性能按 GB/T 528—2009 进行测定,邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008 进行测定,质量变化率按 GB/T 1690—2010 进行测定;复合材料的耐热老化性能按 GB/T 3512—2001 进行实验。将哑铃形试样在 200℃的电

热恒温鼓风干燥箱中放置 24h,取出后进行物理性能测试;耐酸腐蚀性能按照 GB/T 1690—2010 进行测试,将哑铃形试样浸于质量分数 20%的(HCl)水热反应釜中,在 100℃电热恒温鼓风干燥箱中放置 24h,取出后进行物理性能测试;耐碱腐蚀性能按照 GB/T 1690—2010 进行测试。将哑铃形试样浸于含有 40%(质量分数)氢氧化钠(NaOH)的水热反应釜中,在 100℃电热恒温鼓风干燥箱中放置 24h,取出后进行物理性能测试;耐油腐蚀性能按照 GB/T 1690—2010 进行测试。将哑铃形试样浸于润滑油水热反应釜中,在 100℃电热恒温鼓风干燥箱中放置 24h,取出后进行物理性能测试。

2 结果与讨论

2.1 FKM 包覆 OSEP 填料的 SEM 分析

图 1 为不同倍数下 FKM 包覆 OSEP 填料的 SEM 图片。由图 1(a)可知,该胶粒大小为 0.8~1.3mm。由图 1(b)可以看出,通过溶液共混法,纳米级的 OSEP 纤维在 FKM 基体中分散较均匀且能保持原有纤维结构。

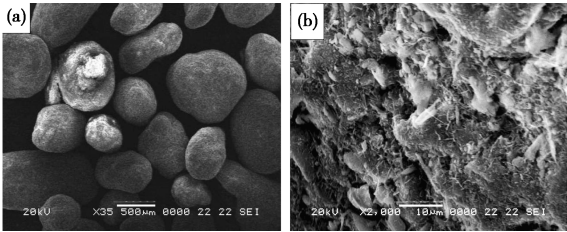


图 1 FKM 包覆 OSEP 填料的 SEM 图
[(a)35 倍;(b)2000 倍]

2.2 力学性能分析

图 2 为 OSEP 对复合材料力学性能的影响。由图可知,随着 OSEP 含量的增加,复合材料的邵尔 A 硬度不断增大,说明复合材料的抗变形能力逐渐增强,尺寸稳定性增加;扯断伸长率呈现“M”形状变化;拉伸强度呈现出先增后减的趋势,OSEP 含量少于 10 份时,复合材料的拉伸强度随 OSEP 含量增加而增大,当 OSEP 含量为 10 份时,复合材料的拉伸强度为 11.93MPa,较纯 FKM 提高了 56.6%。分析认为,OSEP 含量少于 10 份时,OSEP 均匀分散在 FKM 基体中形成了新的缠结点,增大了 FKM 分子链的缠结,使复合材料的拉伸强度增大,且 OSEP 的表面有机化,能够与 FKM 形成更好的浸润界面,进而使 OSEP 纤维在 FKM 基体中的分散更均匀;当 OSEP 含量大于 10 份时,OSEP 在胶料中易聚集,使其比表面积降低,在 FKM 中易形成缺陷点,

导致复合材料的力学性能降低。

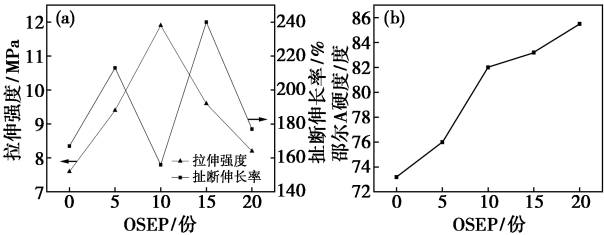


图 2 OSEP 对复合材料拉伸性能(a)和邵尔 A 硬度(b)的影响

2.3 耐热空气老化性能分析

图 3 为 OSEP 对复合材料热空气老化性能的影响。由图可知,经 200℃ 的热空气老化后,复合材料的拉伸强度(除 OSEP 为 15 份外)均小幅增大,邵尔 A 硬度值增大了 0.5~2.9 度,质量减少了 0.3%~0.6%,添加 OSEP 的复合材料的邵尔 A 硬度增大和质量损失的幅度均大于未添加的复合材料,当 OSEP 用量为 10 份时,复合材料的拉伸性能保持率较高。分析认为,试样在高温作用下进一步硫化,产生新的交联网络,从而邵尔 A 硬度和拉伸强度增大,且在此过程中,温度较高,一些小分子物质(如水分子,氟化氢)会逸出,使复合材料的质量减小,但减小的幅度均小于 1%,说明在热空气介质中,复合材料有较好的质量稳定性和尺寸稳定性。添加了 OSEP 的复合材料质量损失率大,可能是由于 200℃ 下 OSEP 脱失了吸附水^[14]。

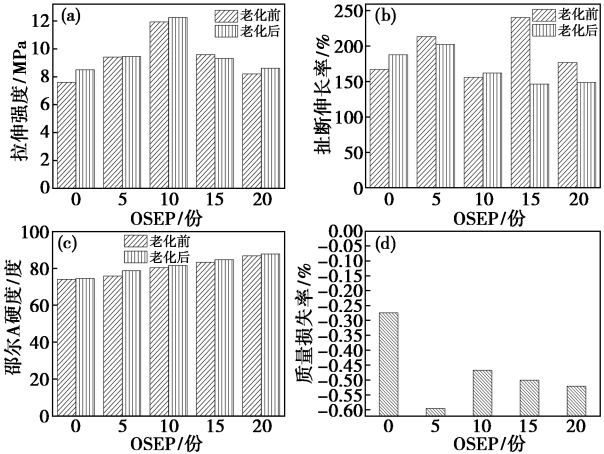


图 3 OSEP 对复合材料热空气老化性能的影响
[(a)拉伸强度;(b)扯断伸长率;(c)邵尔 A 硬度;(d)质量损失率]

2.4 耐酸腐蚀性能分析

图 4 为 OSEP 对复合材料经 HCl 溶液腐蚀后性能的影响。由图可知,在经高温酸(HCl)溶液腐蚀后,复合材料的拉伸强度减小了 6.9%~21.9%,邵尔 A 硬度值减小了 2.7 度~5.8 度,质量增加了

5.6%~7.6%,添加 OSEP 的复合材料的拉伸强度和邵尔 A 硬度减小的幅度以及质量增大的幅度均大于未添加的复合材料。分析认为,酸腐蚀过程中,橡胶表面不稳定的侧基($-\text{CF}_3$)断裂、降解,使邵尔 A 硬度普遍下降;在高温条件下,HCl 向 FKM 内渗透、扩散,使 FKM 的质量增大,发生溶胀,导致填料与分子间的相互作用力降低,同时 HCl 与 FKM 中的交联点发生反应,破坏橡胶大分子中的交联网络,致使其物理性能大幅下降;OSEP 具有吸水性使复合材料质量增加,且其与基体膨胀系数不同,与 FKM 基体界面结合力降低,在拉伸过程中易引起界面分离,局部产生缺陷,造成复合材料的力学性能下降。

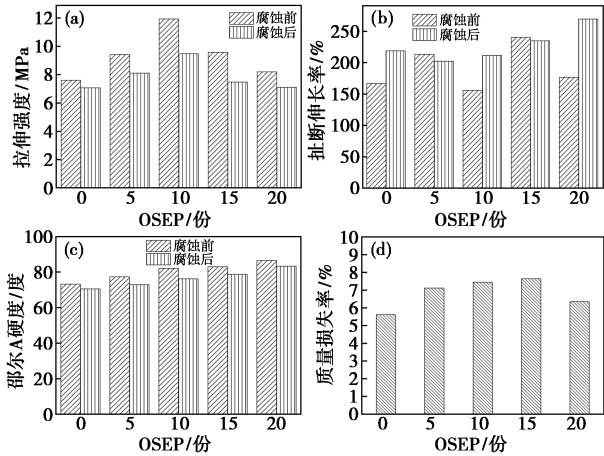


图 4 OSEP 对复合材料经 HCl 溶液腐蚀后性能的影响
[(a)拉伸强度;(b)扯断伸长率;(c)邵尔 A 硬度;(d)质量损失率]

2.5 耐碱腐蚀性能分析

图 5 为 OSEP 对复合材料经 NaOH 溶液腐蚀后性能的影响。由图可知,经高温碱(NaOH)溶液

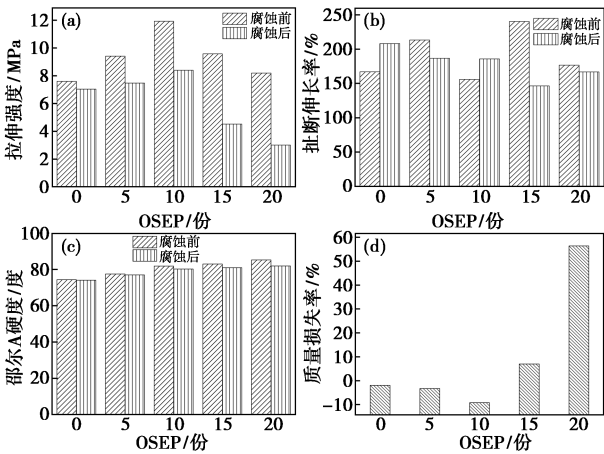


图 5 OSEP 对复合材料经 NaOH 溶液腐蚀后性能的影响
[(a)拉伸强度;(b)扯断伸长率;(c)邵尔 A 硬度;(d)质量损失率]

腐蚀后,复合材料的拉伸强度大幅下降了 7.4%~63.3%,邵尔 A 硬度下降了 0.6 度~3.5 度,质量变化较大,添加 0~10 份 OSEP 的试样质量减小了 1.9%~9.2%,大于 10 份的试样质量增加了 7%~56.4%,存在严重的老化现象,且添加 OSEP 试样的拉伸强度减小幅度都大于未添加的试样。碱性介质对试样质量影响大于酸性介质,20 份时,复合材料试样已被腐蚀破坏。分析认为,FKM 中分子链极性大,遇碱易脱氟化氢,OSEP 内部结构因 SiO_2 粒子而略显酸性,当其在碱液中浸泡发生中和反应使胶片内部留下空隙,从而降低了试样的力学性能。

2.6 耐油腐蚀性性能分析

图 6 为 OSEP 对复合材料经润滑油腐蚀后性能的影响。由图可知,经高温润滑油腐蚀后,复合材料的邵尔 A 硬度下降了 0.1~0.9 度,质量小幅增加 0.07%~0.14%,未添加 OSEP 的试样拉伸强度提高了 5.39%,添加 OSEP 的试样拉伸强度降低了 0.6%~5.6%。分析认为,由于在高温作用下油介质渗透到复合材料内部,试样发生溶胀,导致复合材料的邵尔 A 硬度减小,质量增加。油质小分子通过试样表面不断向内部渗透,扩散到大分子链之间,使大分子链间的物理交联点缠结^[15],对于炭黑、OSEP 与复合材料表面的结合也会产生一定的破坏,使其补强效果减弱,表现为拉伸强度下降。

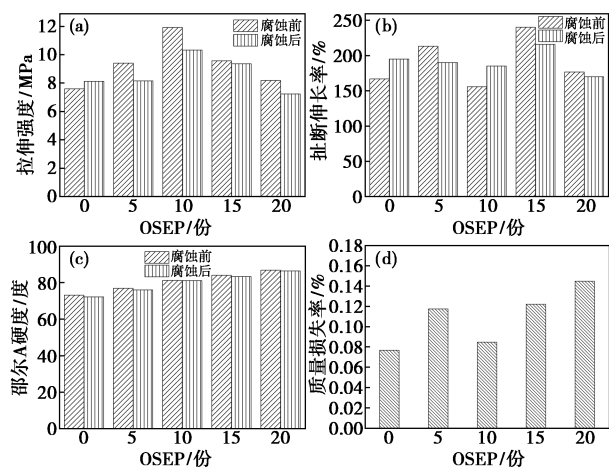


图 6 OSEP 对复合材料经润滑油腐蚀后性能的影响

[(a) 拉伸强度; (b) 扯断伸长率; (c) 邵尔 A 硬度; (d) 质量损失率]

通过综合性能对比,4 种介质对复合材料性能影响的大小顺序为:高温碱(NaOH)介质>高温酸(HCl)介质>高温油介质>热空气介质。

3 结论

(1)溶液共混法制备的 FKM 包覆 OSEP 胶粒

中,纳米级的 OSEP 纤维在 FKM 基体中分散较均匀且能保持原有的纤维结构。

(2)随着 OSEP 用量的增加,复合材料的拉伸强度先增大后减小,硬度不断增大,当 OSEP 为 10 份时,复合材料的力学性能较好。经不同介质老化后,OSEP 用量为 10 份时,FKM 复合材料的性能保持率较高。

(3)经热空气和高温润滑油腐蚀后,复合材料的质量损失率增大和减小的幅度均小于 1%,复合材料在这两种介质中具有较好的质量稳定性和尺寸稳定性。

(4)通过综合性能对比,可得 4 种介质对复合材料性能影响的大小顺序为:高温碱(NaOH)介质>高温酸(HCl)介质>高温油介质>热空气介质。

参考文献

- [1] 刘岭梅.氟橡胶的性能及应用概述[J].有机氟工业,2001(2): 5-7.
- [2] 王文贵,杨勇,陈秉倪.高分子含氟聚合物材料[J].上海涂料, 2007,45(5):27-31.
- [3] 秦伟程.氟橡胶生产应用现状与发展趋势[J].化学推进剂与高分子材料,2005,3(4):5-28.
- [4] 萧楠.氟橡胶的应用与开发[J].中国石油和化工,2005(3):26-294.
- [5] 丛川波,朱杰,李文博,等.硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶耐腐蚀性的影响[J].橡胶工业,2012,59(7):419-422.
- [6] 张录平,李晖,庞明磊,等.特种氟橡胶耐油介质老化性能研究[J].世界橡胶工业,2011,38(1):27-30.
- [7] 朱杰,丛川波,付志明,等.填料对四丙氟橡胶耐腐蚀性能的影响[J].橡胶工业,2011,58(9):554-557.
- [8] 张学兵,司炳艳.海泡石的性状及应用研究[J].中外建筑,2011(1):135-136.
- [9] 张国彬等.纤维状海泡石对环氧树脂反应性的影响研究[J].热固性树脂,2004,19(1):14.
- [10] Sugiura M, Horii M, Hayashi H, et al. Application of sepiolite to prevent bleeding and blooming for EPDM rubber composition[J]. Applied Clay Science, 1996, 11(2): 89-97.
- [11] Nakata Riklrou, Sasyama Masataka, Hayashi Hidenori, et al. Ehytlene propylene rubber composition; US, 199375231128 [P]. 1993-07-27.
- [12] Xie S B, Zhang S M, Wang F S, et al. Preparation, strueture and thermomechanical properties of nylo-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(11): 2334-2341.
- [13] 鹿海军,梁国正,张宝艳,等.有机海泡石增强高性能环氧树脂基复合材料的研究[J].中国塑料,2004,18(5):51-55.
- [14] 韩炜,陈敬中,刘霞,等.纳米粘土矿物海泡石[J].矿产保护与利用,2003(6):19-25.
- [15] 陈玉如.F275 氟橡胶耐介质性试验研究[D].南昌:南昌航空大学,2015.