

碳纳米管对氟橡胶性能的影响

万明顺,王定东,李 巍,信晓庆*

(南京七四二五橡塑有限责任公司,江苏 南京 210028)

摘要:研究碳纳米管对氟橡胶性能的影响。结果表明:随着碳纳米管用量增大,混炼胶的焦烧时间和正硫化时间延长,硫化速率减小;硫化胶的邵尔A型硬度和撕裂强度增大,拉伸强度和拉伸率增大后减小,压缩永久变形呈增大趋势;添加碳纳米管胶料的耐热空气老化性能和耐油性能较好;当碳纳米管用量为3份时,胶料的综合性能较好。

关键词:氟橡胶;碳纳米管;硫化特性;物理性能;耐油性能

中图分类号:TQ333.93;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)09-0548-03

碳纳米管为六元环网状石墨片层构成的管状结构,具有优异的物理性能、电性能和磁性能,广泛应用于电子材料、储氢材料和吸附材料等领域^[1-3]。据文献^[4]报道,碳纳米管可显著提高硅橡胶和氢化丁腈橡胶的拉伸强度。

氟橡胶是一种在主链或侧链碳原子上含有氟原子的弹性体^[5],具有优异的耐高温性能、耐油性能、耐化学介质性能、耐天候老化性能、电绝缘性能、抗辐射性能和物理性能,广泛应用于航空、航天、船舶、汽车、石油、机械、冶金和化工等领域^[6-8]。

氟橡胶的加工工艺与物理性能难以协调,导致其应用具有局限性。本工作主要研究碳纳米管对氟橡胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

氟橡胶,牌号2602,昊华晨光杜邦氟材料(上海)有限公司产品;氧化镁,日本协和化学工业株式会社产品;氢氧化钙,日本井上石灰工业株式会社产品;喷雾炭黑,抚顺黑又亮炭黑有限公司产品;炭黑N990,中联橡胶股份有限公司提供;加工助剂WS280,美国Struktol公司产品;碳纳米管、巴西棕榈蜡、双酚AF和促进剂BPP,市售品。

作者简介:万明顺(1989—),男,安徽蚌埠人,南京七四二五橡塑有限责任公司工程师,学士,主要从事橡胶材料与制品的研究工作。

*通信联系人

1.2 配方

氟橡胶 100,喷雾炭黑 15,炭黑N990 5,氧化镁 6,氢氧化钙 6,巴西棕榈蜡 1,双酚AF 1.5,加工助剂WS280 0.5,促进剂BPP 0.5,碳纳米管 变量。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机,大连华韩橡塑机械有限公司产品;XLB-D500×500型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;GT-M2000-A型硫化仪和AI-3000型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;邵尔A型硬度计,德国博锐仪器公司产品。

1.4 试样制备

生胶在开炼机上塑炼包辊,加入氧化镁、氢氧化钙、喷雾炭黑、炭黑N990和碳纳米管混炼均匀,薄通6次,继续加入双酚AF和促进剂BPP,薄通数次,下片,停放24 h。胶料硫化分两段。一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为170℃× t_{90} 。二段硫化在热空气中进行,硫化条件为230℃×16 h。

1.5 性能测试

邵尔A型硬度测试采用邵尔A型硬度计按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸强度和拉伸率按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;压缩永久变形按GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永

久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》进行测试,压缩率为25%。耐油性能按GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

碳纳米管用量对混炼胶硫化特性的影响如表1所示。从表1可以看出,随着碳纳米管用量增大,硫化胶的焦烧时间和正硫化时间延长。这是因为碳纳米管为中空管状结构,具有较大的比表面积,对液体和气体的吸附性较强,其用量越大,混炼胶的含水量可能越多,硫化速率越小。

表1 碳纳米管用量对混炼胶硫化特性的影响 (170 ℃)				
项 目	碳纳米管用量/份			
	0	1	3	5
t_{s1}/min	0.80	0.90	1.15	1.65
t_{s2}/min	0.92	1.05	1.47	2.52
t_{10}/min	0.78	0.88	1.15	1.87
t_{50}/min	1.12	1.38	2.27	5.25
t_{90}/min	2.05	3.13	5.80	12.13
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.77	1.96	2.24	3.16
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.61	13.00	14.06	17.43

2.2 物理性能

碳纳米管用量对硫化胶物理性能的影响如表2所示。从表2可以看出:随着碳纳米管用量增大,硫化胶的邵尔A型硬度和撕裂强度增大,这是因为碳纳米管的刚度较大,可有效改善硫化胶的撕裂性能;拉伸强度和拉断伸率先增大后减小;压缩永久变形呈增大趋势,这可能是因为碳纳米管的比表面积较大,易发生自身团聚,影响其与橡胶基体的结合;当碳纳米管用量为3份时,硫化胶的综合物理性能较好。

与老化前相比,热空气老化后添加碳纳米管胶料的拉伸强度变化不大,拉断伸长率变化率有一定减小,说明其耐热空气老化性能较好。这可能与碳纳米管优异的热学性能有关。

2.3 耐油性能

碳纳米管用量对胶料耐油性能的影响如表3所示。从表3可以看出,在采用ASTM 1#标准油的试验中,与未添加碳纳米管的胶料相比,添加碳纳米管的胶料邵尔A型硬度变化、拉伸强度变化率和

表2 碳纳米管用量对硫化胶物理性能的影响				
项 目	碳纳米管用量/份			
	0	1	3	5
邵尔A型硬度/度	59	64	70	78
拉伸强度/MPa	10.41	13.98	14.88	14.82
拉断伸长率/%	240	270	269	214
撕裂强度(新月型)/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	25	28	37	45
压缩永久变形/%	16	24	22	36
250 ℃×70 h老化后				
拉伸强度变化率/%	+25	+2	+2	0
拉断伸长率变化率/%	+5	-8	-10	-11

表3 碳纳米管用量对胶料耐油性能的影响				
项 目	碳纳米管用量/份			
	0	1	3	5
ASTM 1#标准油浸泡				
邵尔A型硬度变化/度	+1	0	0	0
拉伸强度变化率/%	+25	+3	+2	+4
拉断伸长率变化率/%	+25	+3	+10	+13
体积变化率/%	+0.31	+0.35	+0.40	+0.47
ASTM 3#标准油浸泡				
邵尔A型硬度变化/度	0	0	-1	-2
拉伸强度变化率/%	+7	-14	-11	-3
拉断伸长率变化率/%	+11	+3	+6	+19
体积变化率/%	+2.67	+2.60	+2.67	+2.98

注:试验条件为150 ℃×70 h。
拉断伸长率变化率较小,体积变化率变化不大,耐油性能较好。在采用ASTM 3#标准油的试验中,与未添加碳纳米管的胶料相比,添加碳纳米的胶料拉伸强度下降,邵尔A型硬度变化和体积变化率变化不大,耐油性能一般。

3 结论

(1)随着碳纳米管用量增大,混炼胶的焦烧时间和正硫化时间延长,硫化速率减小;硫化胶的邵尔A型硬度和撕裂强度增大,拉伸强度和拉断伸率先增大后减小,压缩永久变形呈增大趋势;添加碳纳米管的胶料耐热空气老化性能和耐油性能较好。

(2)当碳纳米管用量为3份时,胶料的综合性能较好。

参考文献:

[1] 聂海瑜. 碳纳米管的应用研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2004,25(5):34-38.
[2] Dyke C A, James M T. Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications[J]. Journal of Physical

- Chemistry A, 2004, 108 (51): 11151-11159.
- [3] Yue M, Liu Y, Shen Z, et al. Study on Preparation and Properties of Carbon Nanotubes/Rubber Composites[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41 (8): 2541-2544.
- [4] 熊昕, 王经逸, 房尔园, 等. 碳纳米材料在橡胶中的应用研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36 (2): 152-157.
- [5] 刘岭梅. 氟橡胶的性能及应用概述[J]. 有机氟工业, 2001, 5 (2): 5-7.
- [6] 倪震宇, 王绍勤. 氟橡胶的市场、技术及应用[J]. 有机氟工业, 2006, 10 (2): 47-49.
- [7] 李明晏, 张磊, 李会雨. 氟橡胶高温下力学性能试验研究[J]. 科技风, 2013 (7): 9.
- [8] 韦璇, 陈磊. 26型/246型氟橡胶并用胶性能研究[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6 (16): 14-17.

收稿日期: 2016-03-13

Effect of Carbon Nanotubes on Properties of Fluororubber

WAN Mingshun, WANG Dingdong, LI Wei, XIN Xiaoqing

(Nanjing 7425 Rubber & Plastic Co., Ltd, Nanjing 210028, China)

Abstract: The effect of carbon nanotubes on the properties of fluororubber was investigated. The results showed that, with the addition level of carbon nanotubes increasing, the scorch time and optimum curing time of the compound were extended, the curing rate was reduced; the Shore A hardness and tear strength of the vulcanizate increased, the tensile strength and tensile elongation increased at first and then decreased, and compression set increased. The hot air aging resistance and oil resistance of the compound with carbon nanotubes were better. When the addition level of carbon nanotubes was 3 phr, the comprehensive properties of compound were better.

Key words: fluororubber; carbon nanotubes; curing characteristics; physical property; oil resistance

一种吸水膨胀橡胶及其制备方法

中图分类号: TQ336.8 文献标志码: D

由太原理工大学和山西省化工研究所(有限公司)申请的专利(公开号 CN 104744830A, 公开日期 2015-07-01)“一种吸水膨胀橡胶及其制备方法”, 涉及的吸水膨胀橡胶配方为: 天然橡胶(NR)或三元乙丙橡胶或丁基橡胶 100, 端烯基聚氧乙烯醚 50~130, 碳酸钙 10~20, 氧化锌 5, 甲苯二异氰酸酯 0~3.6, 过氧化物 2~3。该发明利用端烯基聚氧乙烯醚既可亲水又可聚合的特点, 将NR等生胶与端烯基聚氧乙烯醚共混后, 通过过氧化物引发交联反应得到吸水膨胀橡胶。端烯基聚氧乙烯醚的另一端为羟基, 可以通过二异氰酸酯 $O=C=N-R-N=C=O$ 或多异氰酸酯将2个端烯基聚氧乙烯醚链接在一起, 形成牢固的化学键, 使吸水膨胀橡胶的稳定性和耐萃取性得到改善。

(本刊编辑部 赵 敏)

发动机用橡胶减震垫的制备方法

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由柳州市乾阳机电设备有限公司申请的专利(公开号 CN 104774349A, 公开日期 2015-07-15)“发动机用橡胶减震垫的制备方法”, 涉及的减震垫配方为: 脱蛋白天然橡胶 40~60, 三元乙丙橡胶 20~40, 碳纤维 20~30, 白炭黑 20~25, 氧化锌 4~6, 硬脂酸 2~3, 防老剂 3~5, 硫黄 2~4, 促进剂 1.5~2.5。其制备步骤如下: (1)将碳纤维在硅烷偶联剂中浸渍后烘干; (2)将2种橡胶加入开炼机中混炼, 待生胶包辊后, 分2次加入碳纤维、白炭黑、硬脂酸、氧化锌和防老剂, 最后加入硫黄和促进剂混炼, 出片后静置24 h; (3)将混炼胶放置于平板硫化机上进行硫化, 最后修整得到产品。该发明解决了现有发动机橡胶减震垫存在的易疲劳以及抗冲击和抗撕裂性能差的问题。

(本刊编辑部 赵 敏)