

纤维状海泡石改性氟橡胶复合材料的耐磨性能研究

闫普选, 栗英亮, 王玉峰, 卢江荣, 韩飞雪

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要:研究纤维状海泡石的结构及其对海泡石/氟橡胶复合材料耐磨性能的影响。结果表明:海泡石纤维束直径集中在100~200 nm,长度为1~5 μm ,聚集体内孔径为3~100 nm;随着纤维状海泡石用量的增大,复合材料的100%定伸应力增大,拉伸强度先增大后减小,拉伸伸长率下降;当海泡石用量为15份时,复合材料表现出良好的耐磨性能。

关键词:氟橡胶;海泡石;复合材料;纤维束;耐磨性能

中图分类号:TQ333.93;TH117.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)01-0018-04

随着汽车、办公自动化和精密机械等行业的发展,橡胶运动部件要求具有更高的耐磨性能和稳定性^[1]。传统炭黑和白炭黑等无定形耐磨材料可以有效改善摩擦性能,但其对橡胶的补强和耐老化性能提高有限^[2]。短纤维可有效增强橡胶材料且显示取向性,从而提高橡胶耐磨性能、延长部件寿命^[3-5],而纤维微观尺寸大(长度和长径比分别为2~5 mm和100~200),且大部分表面活性弱,高温、高速环境下易使纤维从基体中剥离,从而影响复合材料的耐磨性能。

海泡石作为针状硅酸盐,以独立棒状晶束存在,晶束内部存在平行孔隙,天然海泡石微粒经剥离后呈纤维束状,具有独特的表面结构和取向态孔道,能够形成多孔纤维^[6],进而形成介观体系复合材料。

本工作采用酸改性制备纤维状海泡石,以开炼共混和平板硫化方法制备纤维状海泡石/氟橡胶复合材料,研究剥离前后海泡石的微观特性和复合材料力学性能,分析不同纤维状海泡石用量下复合材料的耐磨性能。

1 实验

1.1 原材料

氟橡胶,牌号FE2701,密度为1.55

基金项目:广西信息材料重点实验室资助项目(桂科能1210908-205-Z)

作者简介:闫普选(1979—),男,河南焦作人,桂林电子科技大学工程师,硕士,主要从事功能高分子材料改性及成型研究工作。

$\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,上海三爱富产新材料股份有限公司产品;硫化剂DCP(密度为 $1.08 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)、助交联剂TAIC(密度为 $1.11 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$),国药集团化学试剂有限公司产品; α 型海泡石(SEP),密度为 $2.22 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,河北易县海泡石开发有限公司产品。

1.2 试样制备

在70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下,SEP微粉与浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸按1:20质量比酸化,超声波处理6 h,取悬浊液,抽滤,洗涤,100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,得到酸化后的SEP纤维束粉。

基本配方:氟橡胶 100;硫化剂DCP 2;助交联剂TAIC 2;SEP纤维束粉 变量。按基本配方采用开炼机均匀混炼,薄通,下片,室温静置24 h;一段和二段硫化条件分别为160 $^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$ 和230 $^{\circ}\text{C} \times 120 \text{ min}$,制备相应测试标准样。

1.3 测试分析

采用美国Micromeritics公司ASAP2020型物理吸附仪,低温吸附,液氮温度为-195 $^{\circ}\text{C}$,相对压力为0.01~1;待测样品在110~120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干1~2 h,冷却至室温。

采用荷兰FEI公司Quanta 200 FEG型场发射环境扫描电镜(SEM)观察材料的内部结构和摩擦表面微观形貌特征。

采用德国Bruker公司生产D8-Advance型X射线衍射仪(XRD)对复合材料进行物相分析,辐射源为Cu靶,波长为 0.154 nm ,在 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 范围内以步长 0.02° 连续扫描。

采用深圳新三思材料检测有限公司CMT-

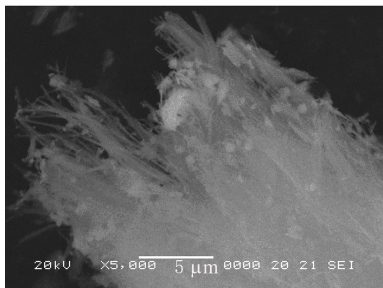
4104 型微机控制电子万能试验机测定材料的力学性能, 拉伸性能按照 GB/T 9341—2000《塑料弯曲性能试验方法》进行测试。

采用中国台湾高铁检测仪器有限公司生产的 G7-7012-D 型 DIN 磨耗试验机按照 GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》进行耐磨性能测试, 测试条件: 辊筒直径 150 mm, 长度 500 mm, 转速 $40\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 试样直径为 $15.5 \sim 16.3\text{ mm}$, 测试参照胶的质量损失和密度分别为 271.5 mg 和 $1.148\text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

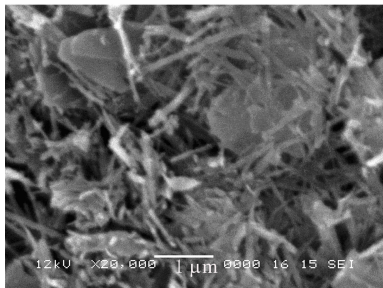
2 结果与讨论

2.1 海泡石微观形貌分析

海泡石原矿粉酸改性前后的 SEM 照片和 XRD 结果分别如图 1 和 2 所示。由图 1 和 2 可见: 石英通过物理沉降法能够分离出去; 海泡石原矿粉体经酸改性, 方解石的特征峰消失, 说明其分解完全, 海泡石纤维束从粉体微粒中剥离出来, 呈现直径 $100 \sim 200\text{ nm}$ 、长度为 $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的纤维束。海泡石原矿微粉主要是由碳酸钙和海泡石纤维束形成的复合微粒; 该纤维束的高比表面积使其不稳定, 容易与其他纤维束团聚, 形成纤维束聚集体。

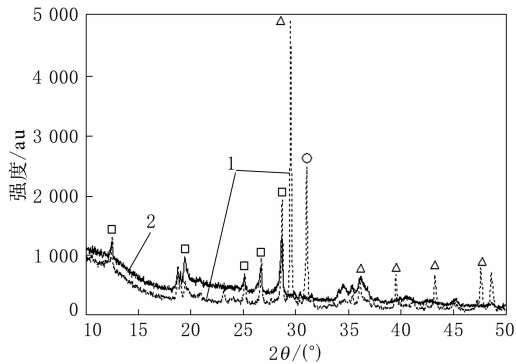


(a) 改性前(放大 5 000 倍)



(b) 改性后(放大 2 万倍)

图 1 海泡石原矿粉酸改性前后的 SEM 照片



□—海泡石; ○—石英; △—方解石。1—改性前; 2—改性后。

图 2 海泡石原矿粉酸改性前后 XRD 图对比

2.2 纤维状海泡石的多孔性能

纤维状海泡石内部孔分布曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, 纤维状海泡石内部孔径范围为 $3 \sim 100\text{ nm}$, 且材料内部孔径主要集中在 $3 \sim 20\text{ nm}$ 范围内。分析认为: 海泡石的微观结构呈短柱状, 其单纤维为一维纳米线, 具有高表面能, 易形成纤维束, 同时存在少量海泡石纤维束的聚集体; 单纤维之间及纤维束之间形成孔隙, M. Suárez 等^[7]认为介孔 ($2 \sim 50\text{ nm}$) 和大孔 ($> 50\text{ nm}$) 分别为海泡石单纤维之间及纤维束之间形成的孔隙, 从而使高分子熔体能够挤压进纤维体孔隙内部, 形成局部嵌入结构, 能够提高材料拉伸和剪切性能。

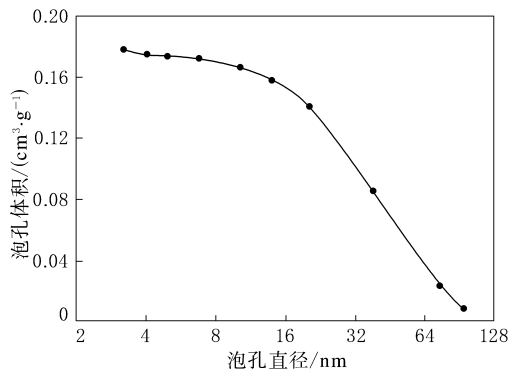


图 3 纤维状海泡石内部孔分布曲线

2.3 纤维状海泡石用量对复合材料力学性能的影响

纤维状海泡石/氟橡胶复合材料的拉伸断面如图 4 所示。由图 4 可以看出, 海泡石纤维束在共混过程中部分发生聚集, 形成直径为 $350 \sim 700\text{ nm}$ 的聚集纤维, 复合材料中海泡石纤维束和聚集纤维能够均匀地分散在橡胶基体中; 同时

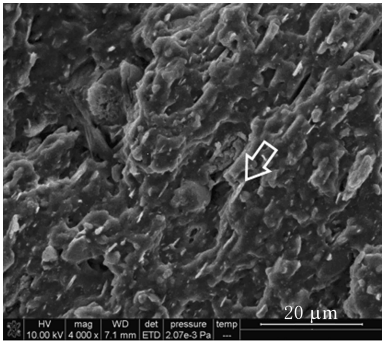


图4 纤维状海泡石/氟橡胶复合材料
拉伸断面(放大4 000倍)

由图中箭头指示可知,混炼胶在双辊之间沿周向挤压剪切过程中纤维状海泡石形成取向形态。

纤维状海泡石/氟橡胶复合材料力学性能测试结果见表1。由表1可以看出,随着纤维状海泡石用量的增大,复合材料的100%定伸应力增大,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率下降。分析认为:海泡石纤维束和聚集体纤维中存在孔隙,混炼过程中氟橡胶熔体被挤压进孔隙中,局部增强了橡胶与纤维束之间的界面性能,从而表现为拉伸强度增大;同时,氟橡胶具有自补强性,基体中纤维状海泡石取向形态能阻碍拉伸过程中橡胶

表1 纤维状海泡石/氟橡胶复合材料力学性能测试结果

项 目	海泡石用量/份				
	0	5	10	15	20
100%定伸应力/MPa	1.8	4.8	5.1	6.3	7.5
拉伸强度/MPa	11.1	12.9	12.2	11.2	10.7
拉断伸长率/%	418	310	302	259	219

分子链的取向和结晶^[8],使得其用量增大时降低了拉伸强度,当纤维状海泡石用量达到20份,海泡石纤维束和聚集体的聚集使得复合材料产生的界面缺陷成为影响拉伸强度的主要因素,使拉伸强度低于纯氟橡胶;此外,纤维状海泡石降低了橡胶分子链的柔顺性,使橡胶的弹性形变能力下降,从而表现为拉断伸长率下降。

2.4 纤维状海泡石用量对复合材料耐磨性能的影响

海泡石用量分别为0,5,10,15和20份时,纤维状海泡石/氟橡胶复合材料磨耗指数分别为102%,147%,112%,131%和128%。磨耗指数越大,材料耐磨性能越好,可见加入纤维状海泡石能够显著改善材料的耐磨性能,尤其是纤维状海泡石用量为5和15份时。

不同用量纤维状海泡石复合材料磨耗表面形貌如图5所示。

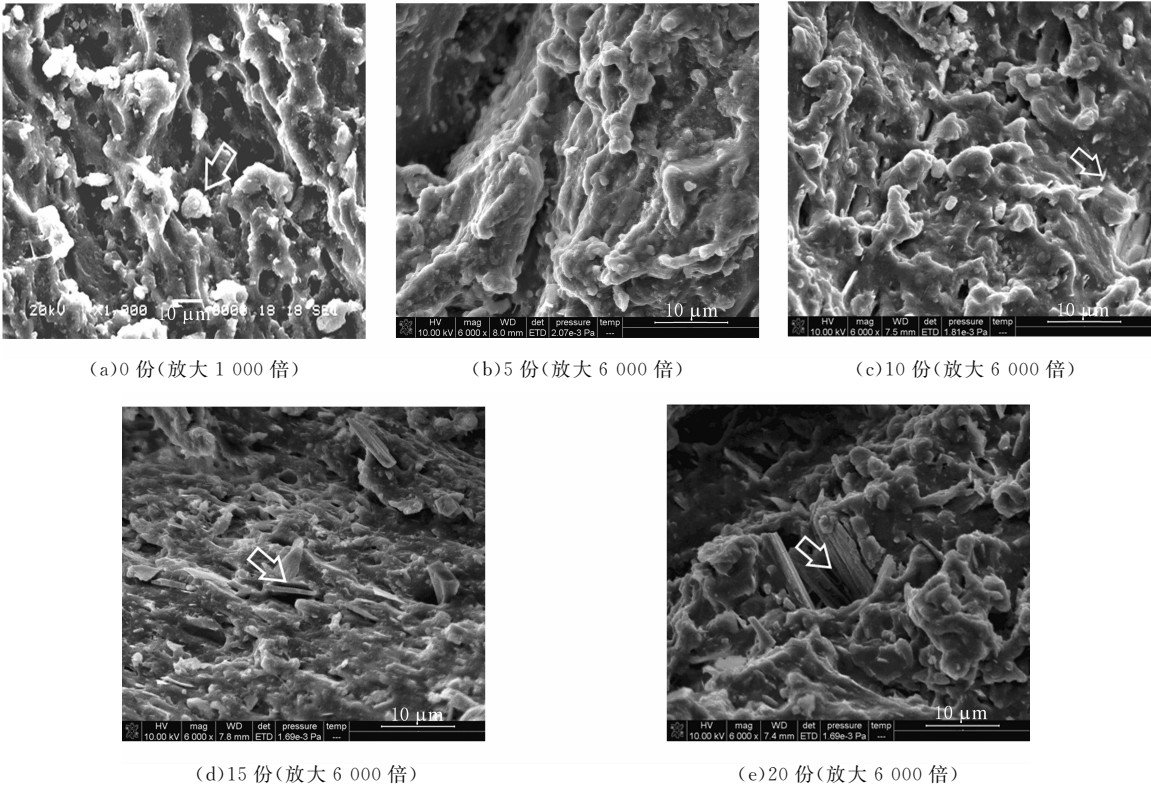


图5 不同用量纤维状海泡石复合材料的磨耗表面形貌

综合分析可知:未添加纤维状海泡石时复合材料的拉伸强度较低,相同摩擦力作用下摩擦面上产生更多摩擦微粒;当纤维状海泡石用量由 5 份增大到 10 份时,橡胶基体作为主体材料易在对摩擦面上产生粘着颗粒,降低材料摩擦面与砂布接触几率,部分形成转移膜和材料的摩擦;纤维状海泡石具有高弹性模量,当纤维状海泡石用量达到 15 份时,其在每一层摩擦面上的含量增大,能够提高材料表面抵抗机械磨损的能力;纤维状海泡石用量大于 20 份时,混炼过程中海泡石纤维束及聚集体容易接触,从而产生纤维状海泡石的聚集,摩擦过程中纤维容易从基体中剥离,降低了材料的耐磨性能。

3 结论

(1)经超声波和酸改性后,海泡石原矿粉剥离成直径 100~200 nm、长度 1~5 μm 的纤维束,比表面积高,易形成聚集体,纤维束和聚集体的孔径为 3~100 nm,能够与氟橡胶有机结合,提高其力学性能。

(2)随着纤维状海泡石用量的增大,海泡石/氟橡胶复合材料的 100% 定伸应力增大,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率下降。

(3)纤维状海泡石的加入能够提高氟橡胶复合材料的耐磨性能,材料的磨耗指数由橡胶种类、纤维束含量及其微观特性共同决定;当纤维状海泡石用量为 15 份时,复合材料表现出较好的耐磨性能。

参考文献:

- [1] 于占昌. 关于橡胶摩擦与磨耗研究的进展[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(4): 8-15.
- [2] 古菊, 林路, 罗远芳, 等. 纳米微晶纤维素替代炭黑补强天然橡胶[J]. 华南理工大学学报, 2012, 40(4): 101-105.
- [3] 田浩, 谭磊, 郭磊. 聚酯短纤维含量对其增强橡胶复合材料硫化性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(2): 24-28.
- [4] Kaushik Pal, Samir K Pal, Chapal K Das, et al. Effect of Fillers on Morphological and Wear Characteristics of NR/HSR Blends with E-glass Fiber[J]. Materials and Design, 2012, 35: 863-872.
- [5] 郑元锁, 张文, 宋月贤. 芳纶短纤维增强天然橡胶耐磨材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 92-95.
- [6] 殷石, 张立群, 田明. 纳米短纤维增强橡胶复合材料的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(5): 396-404.
- [7] Suárez M, Garci R E. Variability of the Surface Properties of Sepiolite[J]. Applied Clay Science, 2012, 67-68: 72-82.
- [8] 史建设, 张春祥, 杨绪杰, 等. 纤维状凹凸棒增强尼龙 6 的微观结构及力学性能[J]. 功能材料, 2010, 5(41): 830-832.

收稿日期: 2013-08-01

Study on Abrasion Resistance of Fluororubber Composite Modified by Fibrous Sepiolite

YAN Pu-xuan, LI Ying-liang, WANG Yu-feng, LU Jiang-rong, HAN Fei-xue

(Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The structure of fibrous sepiolite and the influence of fibrous sepiolite on the abrasion resistance of sepiolite/fluororubber composite were investigated. The results showed that, the diameter and length of sepiolite fibrous bundle mostly were 100~200 nm and 1~5 μm , respectively, and the pore diameter of the bundle and aggregation was 3~100 nm. As the addition level of fibrous sepiolite increased, the modulus at 100% elongation of the composite increased, the tensile strength increased at first and then decreased, the elongation at break decreased. The composite showed good abrasion resistance when the addition level of fibrous sepiolite was 15 phr.

Key words: fluororubber; sepiolite; composite; fibrous bundle; abrasion resistance