

热酸环境对氟橡胶性能的影响

崔雨果,康海澜,方庆红*

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110142)

摘要:对246型氟橡胶进行热酸(80 ℃的质量分数为0.05的盐酸溶液)浸泡腐蚀试验,并对浸泡前后的试样进行热性能、拉伸性能测试及表面形貌观察。结果表明:热酸浸泡对氟橡胶的热性能影响不大,试样的拉伸性能下降,表面由光滑变粗糙,并形成了大小不一的孔洞;硫酸钡填料的加入对氟橡胶的热酸腐蚀有抑制作用。

关键词:氟橡胶;盐酸浸泡;硫酸钡;热性能;拉伸性能;表面形貌

中图分类号:TQ333.93

文章编号:1000-890X(2019)04-0260-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0260

氟橡胶是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的一种合成高分子弹性体^[1]。由于C—F键能大(485 kJ·mol⁻¹),且氟原子可将C—C主链很好地屏蔽起来,保证了C—C链的稳定性,使氟橡胶具有其他橡胶不可比拟的优异性能,且其价格相对较低,因此长期以来被人们用于防腐场合,如用作大型化工反应器的密封材料和燃料电池的离子交换膜等^[2]。而这些严苛的介质环境会加速氟橡胶材料的老化,故研究氟橡胶在介质环境中的腐蚀性能变化非常重要。翁国文等^[3-5]探究了配合剂对高温和酸性环境中氟橡胶性能的影响,金丽军等^[6-10]研究了氟橡胶的耐高温酸碱性能,但可供参考的文献非常有限。

本工作对246型氟橡胶进行热酸浸泡,对浸泡前后的试样进行热性能和拉伸性能测试,并对试样表面形貌进行观察,探讨热酸浸泡对氟橡胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

246型氟橡胶,中昊晨光化工研究院有限公司产品;3号硫化剂,自贡市宏川化工助剂厂产品;氧

化镁、硫酸钡和盐酸(质量分数为0.36),分析纯,天津市大茂化学试剂厂产品。

1.2 配方

为使结果更直观,采用简单的试验配方。

试样1配方:氟橡胶 100,3号硫化剂 2,氧化镁 15。

试样2配方:氟橡胶 100,3号硫化剂 2,氧化镁 15,硫酸钡 20。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,青岛环球机械股份有限公司产品;RPA8000橡胶加工分析仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;BW-LH445型精密老化箱,东莞博威仪器设备有限公司产品;DZF型真空干燥箱,北京市永光明医疗仪器有限公司产品;Q200型示差扫描量热(DSC)仪和TGA Q50型热重分析(TG)仪,美国TA公司产品;INSTRON3365型万能材料拉伸试验机,美国英斯特朗公司产品;FEI NavoNanoSEM 450型扫描电镜(SEM),美国FEI公司产品。

1.4 试样制备

按照常规工艺进行氟橡胶的塑炼和混炼,胶料在170 ℃×13 MPa下进行一次硫化,然后在250 ℃的热空气老化箱中进行二次硫化。

1.5 测试分析

氟橡胶试样采用热酸溶液浸泡腐蚀。对浸泡前后的试样分别进行热性能和拉伸性能测试以及

基金项目:国家自然科学基金资助项目(515473098,51173110)

作者简介:崔雨果(1992—),女,河南汝州人,沈阳化工大学硕士研究生,主要从事橡胶老化的研究。

*通信联系人(fqh80@126.com)

表面形貌观察。

1.5.1 浸泡腐蚀试验

用盐酸和去离子水配成质量分数为0.05的盐酸溶液,用盐酸溶液对氟橡胶试样进行浸泡腐蚀试验,浸泡温度为80℃,浸泡时间为20 d。

1.5.2 DSC分析

玻璃化温度(T_g)是高聚物的一个重要参数,是高聚物从玻璃态转变为高弹态的温度。本试验采用Q200型DSC仪测试浸泡前后氟橡胶试样的 T_g 。用坩埚装取浸泡前后的试样碎片并称重、密封,将密封好的坩埚放入测试台。设定测试温度从室温降至-80℃,然后从-80℃升至210℃(升温速率为20℃·min⁻¹),再由210℃降至-80℃(降温速率为10℃·min⁻¹),最后从-80℃升至210℃(升温速率为10℃·min⁻¹),以氮气作为保护气体。记录第2次升温过程中的DSC曲线。

1.5.3 TG分析

TG法是在程序控温下,测量物质的质量随温度(或时间)的变化关系。本试验采用TGA Q50型TG仪测试浸泡前后氟橡胶试样的热稳定性。试验条件为:氮气气氛下,温度从室温升至800℃,升温速率为20℃·min⁻¹。

1.5.4 拉伸性能

按照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》采用拉伸试验机测试浸泡前后氟橡胶试样的拉伸强度和拉伸伸长率。拉伸速率设为500 mm·min⁻¹,测试结果取5个试样测试数据的平均值。

1.5.5 表面形貌

采用FEI NavoNanoSEM 450型SEM对浸泡前后氟橡胶试样表面进行观察。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

在80℃的质量分数为0.05的盐酸溶液中浸泡前后氟橡胶的DSC二次升温曲线如图1所示。

从图1可以看出:试样1浸泡前的 T_g 为-15.4℃,在热酸浸泡20 d后试样1的 T_g 降低了1.4℃;试样2浸泡前的 T_g 为-14.9℃,在热酸浸泡20 d后试样2的 T_g 降低了0.8℃。总体上看,虽然浸泡后试样的 T_g 有所降低,但是降低的幅度很小。

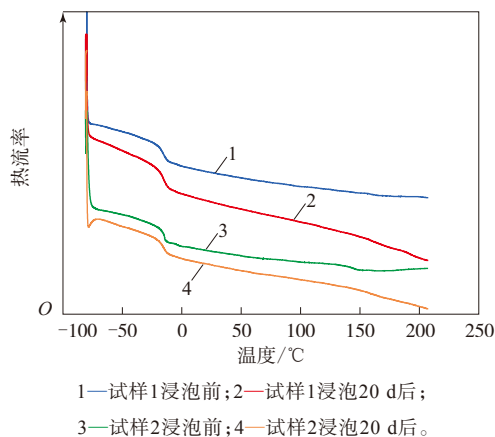


图1 盐酸溶液浸泡前后氟橡胶的DSC二次升温曲线

影响橡胶 T_g 的因素很多^[11],主要有以下几个方面。(1)分子结构。具有硬分子主链或带有大侧基的橡胶 T_g 较高,即主链的柔顺性越好,则 T_g 越低。(2)相对分子质量。随着相对分子质量的增大,橡胶的 T_g 升高。(3)结晶度。橡胶的结晶度越低,则 T_g 越低。(4)交联密度。橡胶的交联密度越大,则 T_g 越高。

从以上分析可知,要使氟橡胶的 T_g 降低,则要使其分子主链的柔顺性变好(主链断裂)、相对分子质量减小(橡胶降解)、结晶度降低(取代基结构简单)和交联密度降低(交联键断裂)。这说明长时间的热和酸共同作用,不仅使得配合剂与氟橡胶分子间相互作用减弱,还使得氟橡胶的交联键断裂,氟橡胶分子的交联网络结构被破坏。而试样2的 T_g 降幅比试样1小,说明试样2受到热酸破坏比试样1更轻,表示填料硫酸钡对氟橡胶抗热酸侵入和腐蚀有一定作用。

2.2 TG分析

在80℃的质量分数为0.05的盐酸溶液中浸泡前后氟橡胶的TG曲线如图2所示。

从图2可以看出:试样1浸泡前的最大分解速率温度为489.2℃,总质量损失率为57.69%,在热酸浸泡20 d后,最大分解速率温度为490.0℃,总质量损失率为56.28%;试样2浸泡前的最大分解速率温度为501.8℃,总质量损失率为45.98%,在热酸浸泡20 d后最大分解速率温度为492.2℃,总质量损失率为51.98%。

分析认为,由于盐酸与氟橡胶中的吸酸剂氧化镁的作用,使得氟橡胶产生许多孔洞,而且氟橡

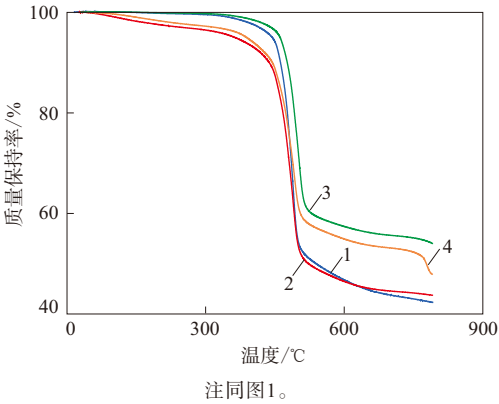


图2 盐酸溶液浸泡前后氟橡胶的TG曲线

胶交联键也遭到破坏。但浸泡前后试样最大分解速率温度差别不大,说明热酸并未使氟橡胶主链遭到严重损伤。另外,试样的质量损失率不管是在浸泡前还是浸泡后都没有达到100%。这是由于试样中的无机填料的熔点非常高,达到上千度,而热重分解温度只做到800℃,因此试样的质量损失率达不到100%。

2.3 拉伸性能

在80℃的质量分数为0.05的盐酸溶液中浸泡前后氟橡胶的拉伸性能如表1所示。

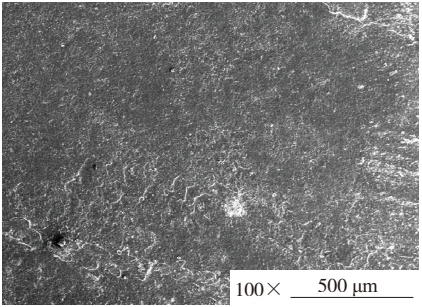
表1 盐酸溶液浸泡前后氟橡胶的拉伸性能				
项 目	试样1		试样2	
浸泡时间/d	0	20	0	20
拉伸强度/MPa	10.83	7.49	11.56	9.53
拉断伸长率/%	190	137	185	142

从表1可以看出,与浸泡前相比,浸泡20 d后试样1的拉伸强度减小3.34 MPa,试样2减小2.03 MPa。分析认为试样经热酸浸泡后,由于表面结构遭到一定程度的破坏,添加的氧化镁等小料析出,热酸侵入橡胶,使橡胶产生更多孔洞,在拉伸时橡胶更容易在孔洞处断裂,其拉伸强度必然有所下降。而试样2中因硫酸钡不与盐酸反应,难溶于水,可以起到屏障作用,阻止热酸对氟橡胶的侵蚀,所以其拉伸强度降幅比试样1小。

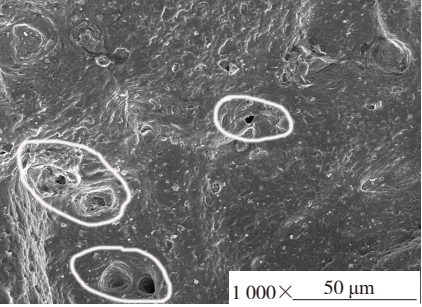
2.4 SEM分析

在80℃的质量分数为0.05的盐酸溶液中浸泡前后氟橡胶表面的SEM照片如图3所示。

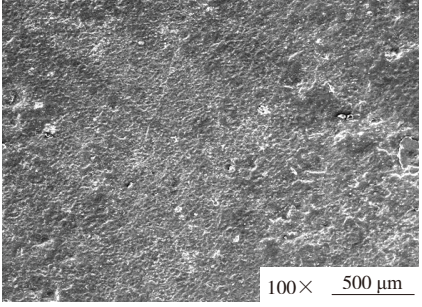
从图3可以看出,与浸泡前相比,浸泡20 d后试样1的表面出现了一些很大的孔洞,试样2出现了一些小的孔洞。分析认为在热酸浸泡20 d后,试样



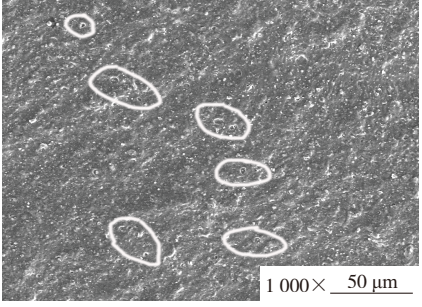
(a) 试样1浸泡前



(b) 试样1浸泡20 d后



(c) 试样2浸泡前



(d) 试样2浸泡20 d后

图3 盐酸溶液浸泡前后氟橡胶表面的SEM照片

内部侵入的盐酸既与配合剂相互作用,又与橡胶大分子交联键反应,使交联点解缠,因此形成了很多孔洞。但试样2中的硫酸钡不与盐酸反应,可抵抗酸侵入,所以试样2比试样1受酸侵蚀的程度小很多,其表面形貌也比试样1更平整。

3 结论

热酸浸泡对246型氟橡胶造成一定程度的腐蚀,但对其热性能影响不大,氟橡胶的拉伸性能有所下降,表面由光滑变得粗糙,并形成了大小不等的孔洞。

试样2与试样1相比可知,由于硫酸钡填料的存在,其热性能、拉伸性能和表面形貌受到热酸作用都较小。

参考文献:

- [1] Ameduri B, Boutevin B, Kostov G. Fluoroelastomers: Synthesis, Properties and Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(1): 105-187.
- [2] Lin C W, Chien C H, Tan J, et al. Chemical Degradation of Five Elastomeric Seal Materials in a Simulated and an Accelerated PEM Fuel Cell Environment[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(4): 1955-1966.
- [3] 翁国文, 张岩梅, 於栋荣. 配合剂对氟橡胶耐酸性的影响[J]. 橡胶工业, 2000, 47(9): 538-540.
- [4] 周琼, 刘伟. 硫化体系对246型氟橡胶耐高温性能的影响[J]. 橡胶工业, 2007, 54(1): 35-37.
- [5] 刘伟, 朱新合, 原晓城, 等. 吸酸剂和加工助剂对246型氟橡胶耐高温性能的影响[J]. 橡胶工业, 2007, 54(3): 154-157.
- [6] 金丽军, 方庆红, 张强, 等. 氟橡胶耐高温酸碱性能的研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2012, 26(1): 63-66.
- [7] 杨晓露, 曾德智, 曹大勇, 等. 橡胶O型圈的抗酸性介质腐蚀性能[J]. 合成橡胶工业, 2013, 35(6): 420-424.
- [8] 曾德智, 李坛, 雷正义, 等. 承压状态下氟橡胶O型密封圈耐酸性介质腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(8): 88-92.
- [9] 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.
- [10] 李世泽, 崔雨果, 方庆红. 不同填料对氟橡胶在热酸环境下黏弹行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(7): 74-78.
- [11] 张录平, 孙岩, 李晖. 特种氟橡胶老化过程中玻璃化转变温度的变化[J]. 弹性体, 2011, 21(4): 34-36.

收稿日期: 2018-11-15

Effect of Hot Acid Environment on Properties of Fluororubber

CUI Yuguo, KANG Hailan, FANG Qinghong

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Hot acid immersion corrosion experiments were carried out on fluororubber 246 using hydrochloric acid solution with a mass fraction of 0.05 hydrochloric acid at 80 °C. The thermal performance, tensile properties and surface morphology of the samples before and after immersion were tested. The results showed that, the hot hydrochloric acid immersion had little influence on the thermal performance of the sample, and the tensile properties decreased. The smooth sample surface became rough from smooth after acid immersion, and holes with different size were formed on the sample surface. The addition of barium sulfate could inhibit the corrosion of hot hydrochloric acid.

Key words: fluororubber; hydrochloric acid immersion; barium sulfate; thermal performance; tensile property; surface morphology

• 国内外动态 •

西布尔增产聚丁二烯 2019年2月12日,俄罗斯西布尔公司宣布,计划将其俄罗斯沃罗涅日的聚丁二烯橡胶产能提高30%。该项目还将提高其子公司沃罗涅日合成橡胶工厂的生产效率。西布尔计划新增年产能1.05万t,使年产能达到4.8万t,进而满足其独联体和欧洲目标市场需求强劲增长。目前,该项目还处设计阶段,预计2021年竣工。

(摘自《中国化工报》,2019-02-21)

印度终止对华氟橡胶反补贴调查 2019年2月5日,印度商工部发布公告,应印度国内企业分别于2019年1月22日和2019年2月1日提交的终止调查申请,根据印度反补贴条例相关条款,决定终止对原产于或进口自中国的氟橡胶的反补贴调查。

2018年8月14日,印度商工部发布公告称,应印度国内企业Gujarat Fluorochemicals Limited提交的申请,对原产于或进口自中国的氟橡胶启动反补贴立案调查。

(摘自《中国化工报》,2019-02-25)