钛酸钾晶须与碳纳米管对氟橡胶的协同补强性能研究

逢见光,李晓鹏,薛海恩,李洪春*

(西安航天动力研究所,陕西 西安 710100)

摘要:研究钛酸钾晶须(PTWs)与碳纳米管(CNTs)对氟橡胶(FKM)的协同补强作用。结果表明:CNTs在FKM基体中易团聚,分散性较差,而PTWs在FKM基体中的分散性较好,当PTWs/CNTs并用时表现出协同效应,其胶料的物理性能显著提高;在高温(150℃)下,PTWs/CNTs并用也表现出协同效应,其胶料的物理性能比单独添加一种填料的胶料好; PTWs/CNTs并用填料胶料的压缩永久变形比单独添加PTWs的胶料大,但略小于单独添加CNTs的胶料,PTWs/CNTs并用 对胶料的抗压缩永久变形性能略有改善;PTWs/CNTs并用比为4/4时协同效应最好,其补强的胶料物理性能和抗压缩永 久变形性能最佳。

关键词:氟橡胶;钛酸钾晶须;碳纳米管;协同效应;压缩永久变形

中图分类号:TQ333.93;TQ330.38⁺3 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2020)09-0677-06 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0677



氟橡胶(FKM)是由含氟单体经过加聚或缩 聚制成的在饱和碳主链或侧链上接有氟原子的一 种弹性聚合物。由于氟原子的存在,FKM被赋予 了许多特殊的性能,包括耐热性能、抗氧化性能、 耐油性能、耐腐蚀性能和耐臭氧老化性能等^[1]。 目前FKM在航空航天、汽车、石油化工及家用电 器等诸多领域广泛应用,在国防工业中更具优 势^[2]。目前在FKM复合材料中应用较多的填料是 炭黑N990,其他填料应用较少。王晓芳等^[3]将钛 酸钾晶须(PTWs)加入酚醛树脂中以提高橡胶的 摩擦性能,结果表明,当PTWs质量分数为0.04时, 胶料的硬度和冲击强度最高,摩擦系数最大。万 明顺等^[4]对碳纳米管(CNTs)补强FKM进行了研 究,结果表明,CNTs的加入使FKM的硬度、物理 性能和耐磨性能显著提高,尤其是极大地提高了 FKM的耐高温性能。刘秀梅^[5]用炭黑和CNTs协 同补强并考察聚合物的压阻特性,结果表明,两种 填料间的协同效应可以使复合材料内部形成均匀 和完整的导电网络。

本工作选用对压缩永久变形性能影响较小的 PTWs和具有高补强性的CNTs两种一维填料,研究 两种填料并用比对FKM性能的影响,以期通过填 料的协同效应获得低压缩永久变形和高补强性能的FKM胶料。

1 实验

1.1 原材料

FKM26,牌号MLF2-13W,江苏梅兰化工有 限公司产品;高活性氧化镁,日本神木公司产品; 氢氧化钙,山东莱茵化学有限公司产品;棕榈蜡, 巴西一棵树公司产品;苄基三苯基氯化磷(BPP) 和双酚AF,天龙化工有限公司产品;PTWs,商 品名TISMO,日本大冢化学药品有限公司产品; CNTs,牌号GT-200,山东大展纳米材料有限公司 产品。

1.2 配方

FKM 100,高活性氧化镁 4,氢氧化钙 6, 棕榈蜡 1,BPP 0.6,双酚AF 1.5,PTWs/ CNTs 变并用比。

1.3 主要设备与仪器

DL-b175BL型两辊开炼机, 宝轮精密检测 仪器有限公司产品; MDR200型无转子硫化仪和 RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公 司产品; JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM), 日 本JEOL公司产品; GT-GS-MB型邵氏硬度计, 中 国台湾高铁科技股份有限公司产品; Z005型万能 电子拉力机,德国Zwick公司产品; RLH-225型热

作者简介: 逢见光(1992—), 男, 山东潍坊人, 西安航天动力研 究所助理工程师, 硕士, 主要从事橡塑密封制品的应用研究工作。 *通信联系人(1710370807@qq. com)

1.4 试样制备

将开炼机辊温调至30 ℃,加入氧化镁、氢氧化 钙、棕榈蜡和BPP,翻炼3次,加入1/2填料,翻炼3 次,加入剩余1/2填料,翻炼3次,加入双酚AF,翻炼 3次,薄通5次,下片。胶料停放24 h后硫化,硫化条 件为170 ℃×(*t*₉₀+2 min)。

1.5 性能测试

(1) 微观形貌。将哑铃形试样在液氮杯中制 冻5 min,用镊子夹取并在液氮中脆断,断面喷金处 理后用SEM进行观察。

(2) 动态力学性能。测试温度为60 ℃, 频率为 1 Hz,应变扫描范围为0.28%~100%。

(3) 胶料其他性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同并用比填料填充的FKM胶料的硫化特

性见表1。

从表1可以看出:与未添加填料的胶料相比, 添加填料的胶料FL与Fmax较高,且随着填料用量 的增大, F_L 与 F_{max} 提高效果较明显;与添加PWTs的 胶料相比,添加CNTs的胶料FL和Fmax较高;PTWs/ CNTs并用对 F_{I} 与 F_{max} 提高效果更显著。分析认 为, 胶料 F_1 与 F_{max} 提高与两个因素有关, 一是填料 用量增大,二是填料并用的协同效应。

从表1还可以看出:添加PTWs和CNTs两种填 料对胶料的t10与t90影响较小,说明这两种填料对胶 料的加工安全性能和生产效率影响较小。

2.2 微观形貌

不同并用比填料填充的FKM胶料的SEM照 片见图1。

从图1可以看出:PTWs较易分散在FKM基体 中,但由于加工过程中的强剪切作用的存在,导致 PTWs晶须断裂和抽出,PTWs原有独特的针状结 构破坏,使其对FKM的补强效果不明显,从而阻

表1 不同并用比填料填充的FKM胶料的硫化特性(170°C)

	空白	PTWs/CNTs并用比									
坝 日		2/0	0/2	2/2	4/0	0/4	4/4	8/0	0/8	8/8	
$F_{\rm L}/({\rm dN} \cdot {\rm m})$	2.2	2.3	3.0	3.0	2.5	3.9	4.3	2.5	6.7	7.4	
$F_{\rm max}/({\rm dN} \cdot {\rm m})$	10.8	11.3	14.0	14.1	12.3	17.0	19.0	13.6	24.8	29.6	
$F_{\rm max} - F_{\rm L} / ({\rm dN} \cdot {\rm m})$	8.6	9.0	11.0	11.1	9.8	13.1	14.7	11.1	18.1	22.2	
t_{10}/\min	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	
<i>t</i> ₉₀ /min	2.2	2.1	2.3	2.2	2.1	2.3	2.3	2.0	2.7	2.3	



(a)空白



SEM

(c) PTWs/CNTs并用比为0/8



(d) PTWs/CNTs并用比为8/8

图1 不同并用比填料填充的FKM胶料的SEM照片

碍胶料物理性能提高;CNTs在FKM基体中较易团 聚,改善CNTs的分散性仍是目前加工过程中有待 解决的问题。

从图1还可以看出:在PTWs/CNTs并用体系中,CNTs的尺寸明显小于PTWs,且大长径比的CNTs类似包覆层缠绕在针状结构的PTWs表面,间接提高了PTWs与FKM的相互作用,使PTWs对FKM的补强效果进一步提高;同时PTWs穿插在CNTs之中,两种填料互相促进分散,减少了CNTs的团聚现象,这也从微观层面解释了PTWs/CNTs并用产生的协同效应。

2.3 动态力学性能

不同并用比填料填充的FKM胶料(混炼胶)的 动态力学性能见图2。

从图2可以看出,3组曲线具有相同的变化趋势,也就是随着应变的增大,储能模量(G')非线性降低,这种现象被称作Payne效应^[6-7]。随着补强体系用量的增大,这种效应更加明显。

为了更加清楚地表征填料之间的相互作用,

用 △ $G'[G'(\infty) - G'(0)]$ 进行表征,其中G'(0)与 $G'(\infty)$ 分别表示低应变(0.28%)和高应变(100%) 下的G',结果如表2所示。

从表2可以看出,在相同用量下,添加CNTs的 胶料ΔG'明显高于添加PTWs的胶料,即添加CNTs 的胶料Payne效应更明显,这说明CNTs胶料的填料 网络比PTWs胶料更强,这与前述微观结构分析吻 合。分析认为:CNTs具有较大的长径比,可以大幅 增大其与橡胶基体的接触面积和结合胶含量,使填 料的有效体积增大;随着应变增大,填料的网络结 构被逐渐破坏,填料包围的橡胶基体被释放出来, 填料的有效体积逐渐减小,胶料的G'快速降低,出 现Payne效应^[8]。

从表2还可以看出,与添加一种填料的胶料相比,添加PTWs/CNTs并用填料的胶料ΔG'明显提高。分析认为:一方面由于填料用量增大,填料的 有效体积增大,填料网络会包覆更多橡胶基体,使 结合胶含量增大,Payne效应更明显;另一方面, PTWs和CNTs的协同效应减弱了填料网络,这需要



PTW/CNTs并用比:1一空白;2-2/0;3-0/2;4-2/2;5-4/0;6-0/4;7-4/4;8-8/0;9-0/8;10-8/8。

图2 不同并用比填料填充的FKM胶料的 G'-应变扫描曲线

PTWs/CNTs	$\Delta G'$ /	PTWs/CNTs	$\Delta G' /$
并用比	MPa	并用比	MPa
空白	400	0/4	1 000
2/0	450	4/4	1 100
0/2	600	8/0	500
2/2	800	0/8	1 700
4/0	500	8/8	2 000

宏观力学性能的进一步验证^[9]。

2.4 常温应力-应变曲线和物理性能

不同并用比填料填充的FKM胶料在常温下的

应力-应变曲线见图3,物理性能见表3。

从图3和表3可知:随着PTWs和CNTS用量的增 大,胶料的硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂 强度逐渐提高,拉断伸长率逐渐降低,且CNTs的补 强效果远优于PTWs;添加PTWs/CNTs并用填料的 胶料物理性能明显高于仅添加一种填料的胶料。

其中,添加PTWs/CNTs并用填料(用量比为 4/4和8/8)的胶料拉伸强度均远高于只添加一种 填料的胶料,表现出明显的协同效应^[10],这与预先 构想的细长的CNTs缠绕在光滑的PTWs表面,以此



应变/% (c) 注同图2。

150

200

250

300

350

0

50

100



耒 3	不同并用比值料值在的FKM胶料在党涅下的物理性能
<u>क</u> ु	小四开用比填料填工的FMI放料住吊匾下的初生住能

16 日	空白	PTWs/CNTs并用比									
坝 日		2/0	0/2	2/2	4/0	0/4	4/4	8/0	0/8	8/8	
邵尔A型硬度/度	58	60	67	68	63	72	76	66	81	85	
100%定伸应力/MPa	1.5	1.4	2.4	2.8	2.4	4.0	6.5	3.3	8.1	14.2	
拉伸强度/MPa	8.1	9.1	10.6	11.4	9.4	12.0	14.3	11.0	15.4	20.4	
拉断伸长率/%	321	343	321	310	279	279	226	256	228	165	
撕裂强度/(kN•m ⁻¹)	18	18	24	22	20	28	33	24	35	37	

来提高PTWs与橡胶的界面作用力,同时改善CNTs和PTWs的分散性一致。

2.5 高温物理性能

不同并用比填料填充的FKM胶料在高温(150 ℃)下的物理性能见表4。

从表4可以看出,高温下CNTs的单独加入可 大幅提高胶料的拉伸强度和撕裂强度,而PTWs的 单独加入对于拉伸强度的提高有限,撕裂强度类 同,可以看出CNTs在高温下对FKM的补强效果更 好。与常温相比,由于高温下的缺陷放大效应,当 填料品种和用量相同时,胶料在高温下的拉伸强 度和撕裂强度明显降低。

从表4还可以看出,添加PTWs/CNTs并用填料的胶料在高温下的拉伸强度远高于只加入一种 填料的胶料,可以看出PTWs和CNTs表现出明显的 协同效应,其原因与常温下的协同效应一致。

2.6 耐热老化性能和压缩永久变形

不同并用比填料填充的FKM胶料的耐热老化 性能和压缩永久变形见表5。

从表5可知:经热空气老化后,未添加填料的

胶料硬度、拉伸强度和拉断伸长率均明显降低,这 是由于在高温下橡胶交联键断裂,另一方面FKM 侧链上的C—F键断裂,C—C键因直接暴露在热空 气中而断裂;添加PTWs/CNTs并用填料的胶料硬 度和拉伸强度提高,而拉断伸长率降低。分析认 为,在高温下由于残余的少量硫化剂与橡胶中残 留的可反应交联活性点反应,使橡胶分子链进一 步交联,胶料的交联网络更完善。

FKM主要作为高温高压下的密封件主体材料,压缩永久变形是评判橡胶密封性能和使用寿命的关键指标。一般而言,压缩永久变形越小,橡胶的密封性能越好。而填料是决定FKM压缩永久变形的重要因素。从表5还可以看出:与未添加填料的胶料相比,添加PTWs的胶料压缩永久变形减小,添加PTWs/CNTs并用填料的胶料压缩永久变形较大,且随CNTs用量的增大,胶料的压缩永久变形逐渐增大;添加PTWs/CNTs并用填料的胶料压缩永久变形比只添加PTWs的胶料大,但略小于只添加CNTs的胶料。

表4 不同并用比填料填充的FKM胶料在高温下的物理性能

	索卢				PTW	/s/CNTs并	用比			
坝日	全日	2/0	0/2	2/2	4/0	0/4	4/4	8/0	0/8	8/8
邵尔A型硬度/度	57	59	65	66	62	70	75	66	80	84
拉伸强度/MPa	1.7	1.8	2.6	3.1	2.2	3.2	4.7	2.8	5.4	7.3
撕裂强度/(kN•m ⁻¹)	3.8	3.3	4.4	3.5	2.9	5.4	6.5	4.0	7.1	8.6

表5	不同并用比填料填充的FKM胶料的耐热老化性能和压缩永久变用	形
		••

15 H	定占	PTWs/CNTs并用比									
坝 日	2日 ·	2/0	0/2	2/2	4/0	0/4	4/4	8/0	0/8	8/8	
200 ℃×70 h热空气老化后											
邵尔A型硬度变化/度	-5	0	+1	+1	+1	+2	+2	+2	+1	+2	
拉伸强度变化率/%	-10	+1	+3	+6	+5	+9	+13	+7	+15	+18	
拉断伸长率变化率/%	-27	-26	-25	-23	-17	-13	-18	-24	-20	-27	
压缩永久变形/%	19	16	20	18	16	20	19	17	28	27	

3 结论

(1)添加PTWs和CNTs对胶料的*t*₁₀和*t*₉₀影响 较小。

(2) CNTs在FKM基体中易发生团聚,分散性 较差,而PTWs在FKM基体中具有较好的分散性, 当两者并用时PTWs可以显著改善CNTs在FKM基 体中的分散性,表现出协同效应,使得胶料的物理

性能显著提高。

(3)在高温(150 ℃)下,PTWs/CNTs并用填料 也表现出协同效应,其胶料的物理性能比单独添 加一种填料的胶料好。

(4) PTWs/CNTs并用填料的胶料压缩永久变 形比单独添加PTWs的胶料大,但略小于单独添加 CNTs的胶料,说明PTWs/CNTs并用对胶料的抗压 缩永久变形性能略有改善。 (5) PTWs/CNTs两种填料并用比为4/4时,协 同效应最好,用其补强的胶料物理性能和抗压缩 永久变形性能最佳。

参考文献:

- Grant C, Mcbride E, Chauvigne E, et al. FKM and AEM Hose Constructions for Charged Air Cooler Applications[J]. Rubber World, 2013,248 (1):152–161.
- [2] 方晓波,黄承亚. 氟橡胶硫化机理的研究进展[J]. 有机氟工业, 2007(4):28-33.
- [3] 王晓芳,李小博,张敏. 钛酸钾晶须改性酚醛树脂基摩擦材料的性能研究[J]. 化工新型材料,2017(6):131-133.
- [4] 万明顺,王定东,李巍,等.碳纳米管对氟橡胶性能的影响[J].橡胶 工业,2016,63(9):548-550.
- [5] 刘秀梅.碳纳米管/炭黑/聚合物复合材料的压阻特性研究[D].合

肥:合肥工业大学,2013.

- [6] He X, Shi X, Hoch M, et al. Mechanical Properties of Carbon Black Filled Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Rubber for Packer Compounds[J]. Polymer Testing, 2016, 53:257–266.
- [7] Gerard Kraus. Reinforcement of Elastomers[M]. New York: Interscience Publishers, 1965:69.
- [8] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black–loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 19 (6):57–63.
- [9] Payne A R. Effect of Dispersion on the Dynamic Properties of Fillerloaded Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9: 2273–2284.
- [10] Tang Z, Zhang C, Wei Q, et al. Remarkably Improving Performance of Carbon Black–filled Rubber Composites by Incorporating MoS₂, Nanoplatelets[J]. Composites Science & Technology, 2016, 132: 93–100.

收稿日期:2020-04-17

Study on Synergistic Reinforcement of FKM with PTWs and CNTs

PANG Jianguang, LI Xiaopeng, XUE Haien, LI Hongchun (Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The synergistic reinforcement effect of potassium titanate whiskers (PTWs) and carbon nanotubes (CNTs) on fluororubber (FKM) was studied. The results showed that CNTs formed agglomerates easily in FKM matrix, while PTWs had good dispersion in FKM matrix. When PTWs and CNTs were used together, synergistic reinforcement was achieved, and the physical properties of the compound were improved significantly. The synergistic effect was also found at high temperature such as 150 °C, as the physical properties of PTWs/CNTs compound were better than that of the compound with one of the fillers. The compression set of PTWs/CNTs compound was larger than that of the compound with PTWs alone, but slightly smaller than that of the compound with CNTs alone, indicating that the compression set resistance of PTWs/CNTs compound was also slightly improved. The synergistic effect was the best when the PTWs/CNTs blend ratio was 4/4, and the physical properties and compression set resistance of the compound were the best.

Key words: FKM; PTWs; CNTs; synergistic effect; compression set

一种汽车用空腔填充发泡橡胶材料及制备 方法 由湖北泛舟新材料有限公司申请的专利 (公布号 CN 110746709A,公布日期 2020-02-04)"一种汽车用空腔填充发泡橡胶材料及制备 方法",涉及的发泡橡胶材料配方为:丁基橡胶 100,乙丙橡胶 70~80,乙烯-丙烯酸酯共聚物 80~100,聚异丁烯 90~150,炭黑 0.1~0.5, 重质碳酸钙 90~120,氧化锌 5~10,硬脂酸 1~5, 萜烯树脂 90~100, 石油树脂 80~120, 抗氧剂1010 1~5, 偶氮二甲酰胺 5~20, 双 氰胺 1~5, 1, 1'-双(叔丁基过氧基)-3, 3, 5-三甲基环己烷 1~5, 三羟甲基丙烷三甲基丙 烯酸酯 1~5。该发泡橡胶材料的膨胀率为 700%~900%, 发泡形态良好且泡孔均匀完整, 具 有良好的抗吸水性和隔音性。

(本刊编辑部 赵 敏)