

粉状填料含水率对氟橡胶性能的影响

刘金岭, 陆明, 胡立城

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要:研究粉状填料(以下简称填料)含水率对氟橡胶硫化特性、物理性能、耐热空气老化性能和耐介质性能的影响。结果表明:以氟化钙为主的填料(氟化钙+活性氧化镁+氢氧化钙)经历不同温湿度环境时会发生显著的吸潮现象;随着填料含水率的增大,氟橡胶的硫化速率增大;填料吸潮会引起老化前后氟橡胶的拉伸率波动;填料含水率增大会造成200℃×24 h热空气老化后和150℃×24 h航空煤油RP-3浸泡后氟橡胶的压缩永久变形增大;填料含水率对航空煤油RP-3浸泡前后氟橡胶的质量变化率和体积变化率没有显著影响。

关键词:氟橡胶;粉状填料;含水率;硫化特性;耐热空气老化性能;耐介质性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)06-0434-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.06.0434



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氟橡胶是分子主链和侧链上含有氟原子的一种合成高分子材料,由于具有优异的耐介质、耐高温等性能,被广泛应用于航空航天、汽车、石油化工及电子等领域。研究^[1-11]表明,填料对氟橡胶的各项性能具有重要影响。本工作以氟橡胶中常用的氟化钙为主要填料,研究粉状填料(以下简称填料)含水率对氟橡胶硫化特性、物理性能、耐热空气老化性能和耐介质性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

F26型氟橡胶,中昊晨光化工研究院有限公司产品;氟化钙,上海三爱思试剂有限公司产品;双酚AF,上海三爱富新材料股份有限公司产品;助交联剂苄基三苯基氯化磷(BPP),上海韦戈技术工程有限公司产品。

1.2 试验配方

氟橡胶 100,氟化钙 40,活性氧化镁 6,氢氧化钙 4,双酚AF 2,助交联剂BPP 0.5。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm两辊开炼机,广东省湛

江机械厂产品;2RT/50T/450 mm×480 mm型平板硫化机,宁波东毓油压有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海市轻工业局标准计量管理所试验工厂产品;U60型电子拉力机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 填料处理

不同季节混炼的氟橡胶性能存在明显差异。本工作通过控制填料(氟化钙+活性氧化镁+氢氧化钙)的干燥状态,模拟不同季节条件下填料含水率的差异,填料处理方式如下。方式SY-1:填料直接称量使用;方式SY-2:填料称量,再在120℃下干燥24 h后使用;方式SY-3:填料称量,先在120℃下干燥24 h,再转入恒温恒湿箱中在30℃、相对湿度90%下处理24 h后使用。

1.4.2 胶料制备

将氟橡胶置于两辊开炼机上包辊,依次加入活性氧化镁、氢氧化钙、氟化钙、双酚AF和助交联剂BPP,混炼均匀,下片,得到混炼胶。

混炼胶在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为(170±3)℃/10 MPa×15 min,硫化胶片厚度为2 mm;二段硫化条件为250℃×8 h。

1.5 测试分析

胶料各项性能均按照相应国家标准进行

作者简介:刘金岭(1977—),男,河北廊坊人,中国航发北京航空材料研究院高级工程师,硕士,主要从事特种橡胶制品的研究工作。

E-mail:19801130850@126.com

测试。

2 结果与讨论

2.1 填料吸湿特性

对比填料在干燥、吸湿前后的质量变化,计算得到填料的干燥质量损失率、吸湿质量增长率,以表征经历季节气候变化过程中填料的含水率变化情况。经计算得到,120 ℃下干燥24 h后,填料的干燥质量损失率为0.49%;再经30 ℃、相对湿度90%下处理24 h后,填料的吸湿质量增长率为6.67%。试验结果表明,在冬季气候条件下,填料的水分含量相对较低;而经历高温高湿条件后,填料会出现较大程度的吸湿现象。这一试验结果证实,对于氟橡胶原材料体系,经历春夏秋冬不同季节气候条件时,填料的含水率会随着环境温湿度发生较为显著的变化。

2.2 混炼胶性能

2.2.1 填料网络结构

研究填料处理方式(模拟不同季节含水率)对混炼胶应变扫描曲线的影响,以对混炼胶的填料网络结构进行表征,结果如图1所示, G' 为剪切储能模量, ε 为应变。

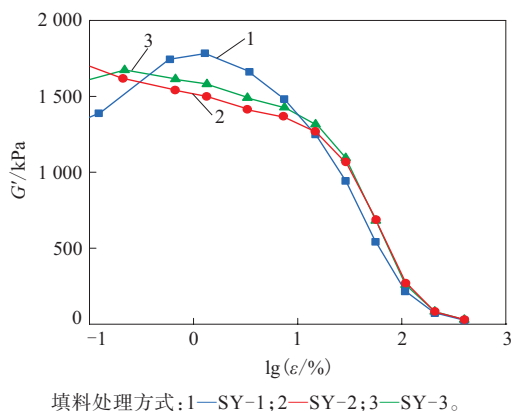


图1 填料处理方式对混炼胶应变扫描曲线的影响

从图1可以看出,不同填料处理方式下,胶料中的填料网络结构差异不大,低应变下填料干燥后的胶料中填料网络结构略低。

2.2.2 硫化特性

填料处理方式对混炼胶硫化曲线(170 ℃)的影响如图2所示。

从图2可以看出:填料含水率的差异会造成胶

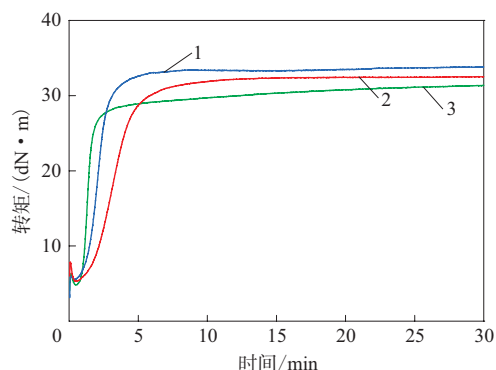


图2 填料处理方式对混炼胶硫化曲线的影响

料硫化速率和交联密度的差异;总体而言,填料所含水分会在一定程度上增大胶料的硫化反应速率,但对 $F_{\max} - F_L$ 值没有明确的影响规律。

2.3 硫化胶性能

2.3.1 物理性能

填料处理方式对硫化胶常规物理性能的影响如表1所示,对应力-应变曲线的影响如图3所示。

表1 填料处理方式对硫化胶常规物理性能的影响

项 目	填料处理方式		
	SY-1	SY-2	SY-3
邵尔A型硬度/度	79	79	83
50%定伸应力/MPa	4.3	3.9	5.1
100%定伸应力/MPa	10.9	9.8	13.4
拉伸强度/MPa	14.2	14.4	16.1
拉断伸长率/%	129	140	117

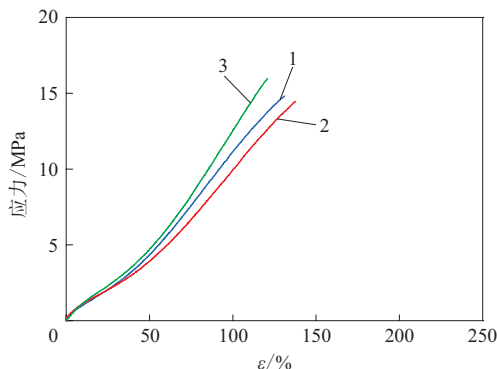


图3 填料处理方式对硫化胶应力-应变曲线的影响

从表1和图3可以看出:填料含水率的增大会在一定程度上引起胶料的应力-应变曲线上翘,表明胶料的交联密度出现一定程度的增大;胶料的

拉断伸长率受此影响产生一定波动。

2.3.2 耐热空气老化性能

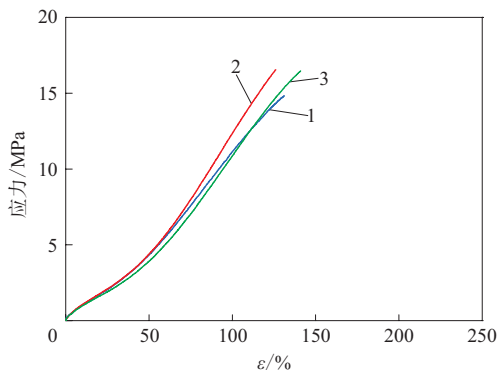
填料处理方式对硫化胶耐热空气老化性能的影响如表2所示,对老化前后应力-应变曲线的影响如图4—6所示。

从表2和图4—6可以看出:200℃×24 h热空气老化会造成胶料的交联密度增大,表现为拉断伸长率减小和应力-应变曲线一定程度的上翘;250℃×72 h热空气老化会造成胶料的交联结构破坏,表现为胶料的拉断伸长率大幅增大,应力-应变曲线与200℃×24 h热空气老化后胶料的应力-应变曲线相比下坠,即胶料软化,但与未老化胶料的应力-应变曲线相比差异不大。此外,填料

表2 填料处理方式对硫化胶耐热空气老化性能的影响

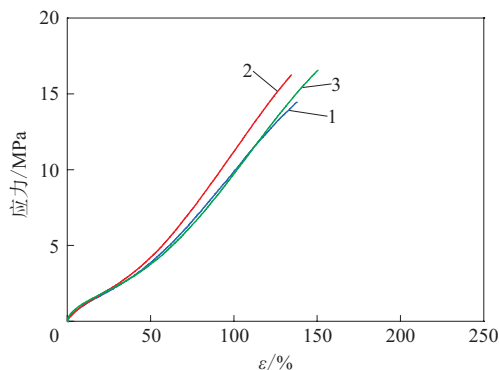
项 目	填料处理方式		
	SY-1	SY-2	SY-3
200℃×24 h热空气老化后			
邵尔A型硬度/度	79	80	83
50%定伸应力/MPa	4.5	4.2	5.5
100%定伸应力/MPa	12.6	11.2	14.7
拉伸强度/MPa	16.8	16.3	17.2
拉断伸长率/%	129	136	113
压缩永久变形 ¹⁾ /%	28.8	30.0	37.0
250℃×72 h热空气老化后			
邵尔A型硬度/度	79	79	83
50%定伸应力/MPa	3.9	3.8	4.8
100%定伸应力/MPa	10.8	10.0	12.0
拉伸强度/MPa	16.3	16.6	16.0
拉断伸长率/%	142	152	1 294
压缩永久变形 ¹⁾ /%	66.3	62.7	62.9

注:1)压缩率为20%。



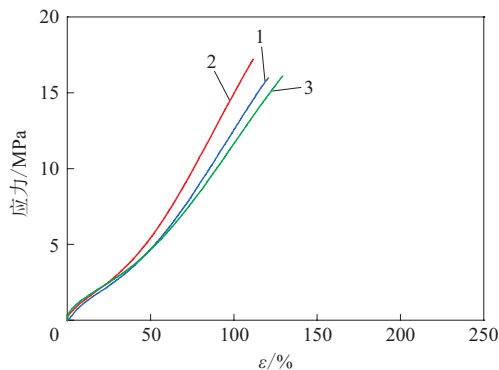
1—未老化;2—200℃×24 h老化后;3—250℃×72 h老化后。

图4 方式SY-1硫化胶热空气老化前后的应力-应变曲线



注同图4。

图5 方式SY-2硫化胶热空气老化前后的应力-应变曲线



注同图4。

图6 方式SY-3硫化胶热空气老化前后的应力-应变曲线
含水率高的胶料经过200℃×24 h热空气老化后压缩永久变形与填料含水率低的胶料相比显著增大,但是在经过250℃×72 h热空气老化后,填料含水率造成的胶料压缩永久变形差异变得不明显。

2.3.3 耐介质性能

填料处理方式对硫化胶耐介质(航空煤油RP-3)性能的影响如表3和图7—9所示。

从表3和图7—9可以看出:高温航空煤油RP-3浸泡后胶料轻微溶胀,其质量变化率和体积变化率与填料含水率没有显著关系;溶胀后胶料表现出一定程度的软化,拉断伸长率有较为明显的增大,但填料含水率高的胶料压缩永久变形较大。

3 结论

(1) 填料经历不同温湿度环境时发生显著的吸潮现象。

表3 150℃×24 h介质浸泡后硫化胶的物理性能

项 目	填料处理方式		
	SY-1	SY-2	SY-3
邵尔A型硬度/度	77	77	80
50%定伸应力/MPa	3.7	3.5	4.5
100%定伸应力/MPa	8.9	8.3	11.0
拉伸强度/MPa	13.4	13.5	15.7
拉断伸长率/%	155	165	142
拉断永久变形/%	5	5	0
压缩永久变形 ¹⁾ /%	16.6	17.0	22.0
耐介质性能			
质量变化率/%	+2.11	+2.14	+2.00
体积变化率/%	+4.71	+4.53	+5.00

注: 1) 200℃×24 h, 压缩率为20%。

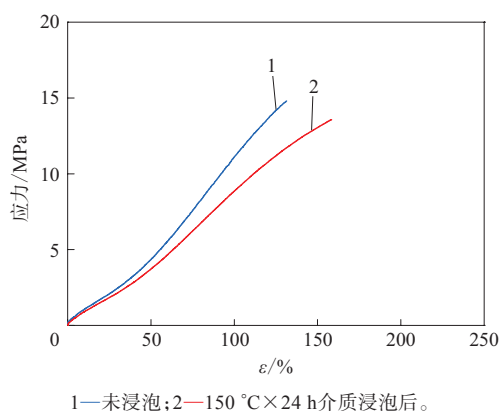


图7 方式SY-1硫化胶介质浸泡前后的应力-应变曲线

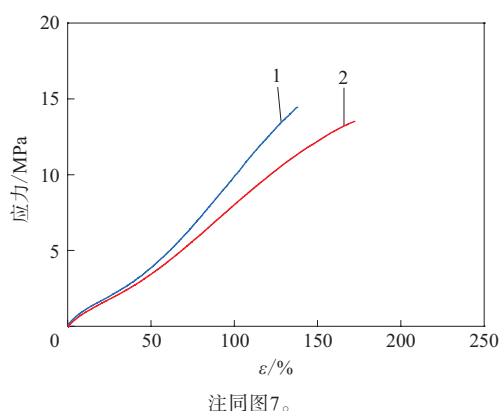
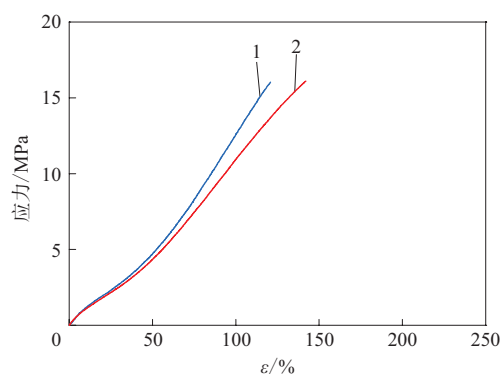


图8 方式SY-2硫化胶介质浸泡前后的应力-应变曲线

(2) 填料含水率对氟橡胶的硫化特性产生显著影响, 填料含水率增大在一定程度上增大氟橡胶的硫化反应速率。

(3) 填料吸潮引起老化前以及老化后氟橡胶的拉断伸长率波动, 填料含水率增大使200



注同图7。

图9 方式SY-3硫化胶介质浸泡前后的应力-应变曲线

℃×24 h热空气老化后氟橡胶的压缩永久变形增大。

(4) 填料含水率对150℃×24 h航空煤油RP-3浸泡前后氟橡胶的质量变化率和体积变化率没有显著影响, 但填料含水率增大会造成航空煤油RP-3浸泡后氟橡胶的压缩永久变形增大。

参考文献:

- [1] 王珊, 苏正涛, 赵艳芬. 填料对过氧化物硫化氟橡胶性能的影响[J]. 航空材料学报, 2016, 36(2): 40-45.
- [2] 王永刚, 李超芹. 填料对氟橡胶热空气老化性能的影响[J]. 弹性体, 2009, 19(6): 13-16.
- [3] 李恩军, 张勇. 矿物填料/氟橡胶复合材料的结构与性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44(11): 32-36.
- [4] 方晓波, 黄承亚. 不同填料对氟橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(3): 32-34.
- [5] 段友顺, 王彦, 于洋, 等. 氟橡胶耐热氧老化性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(7): 768-771.
- [6] 郭一凡, 黄巍, 徐京生. 国内外氟橡胶生产消费现状和发展趋势[J]. 化工新型材料, 2013, 41(3): 1-5.
- [7] 常新龙, 姜帆. 高温、湿热环境下氟橡胶密封圈失效研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 23-25.
- [8] 梁中华, 庄涛, 周丽玲. 双酚AF/BPP硫化体系对氟橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(12): 738-740.
- [9] 陆刚. 氟橡胶结构特点及其应用和发展探源[J]. 化学工业, 2014, 32(7): 32-38.
- [10] 李嘉. 我国氟橡胶产业面临的机遇与挑战[J]. 化工新型材料, 2008, 36(8): 14-16.
- [11] 张晓军, 常新龙, 陈顺祥, 等. 氟橡胶密封材料热氧老化试验与寿命评估[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 35-38.

收稿日期: 2020-01-10

Effect of Moisture Content of Powder Filler on Properties of Fluororubber

LIU Jinling, LU Ming, HU Licheng

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, AECC, Beijing 100095, China)

Abstract: The effects of the moisture content of powder filler (hereinafter referred to as filler) on the vulcanization characteristics, physical properties, hot air aging resistance and oil resistance of fluororubber were studied. The results showed that the calcium fluoride-based filler (calcium fluoride + active magnesium oxide + calcium hydroxide) had significant moisture absorption when it experienced different temperature and humidity. The vulcanization rate of fluororubber increased with the increase of water content of filler. The moisture absorption of filler would cause the fluctuation of the tensile elongation of fluororubbers before and after aging. The increase of moisture content of filler would cause the increase of compression set after $200\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ aging in hot air or after $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ soaking in aviation kerosene RP-3 fuel. The moisture content of filler had less significant effect on the mass and the volume change rate of fluororubber before and after soaking in aviation kerosene RP-3 fuel.

Key words: fluororubber; powder filler; moisture content; vulcanization characteristics; hot air aging resistance; oil resistance

吉林玲珑轮胎智能生产项目启动 日前,山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)中国第5个生产基地、全球第7个生产基地——吉林玲珑年产1 420万条轮胎智能生产项目启动仪式在长春举行,吉林省委书记、省人大常委会主任巴音朝鲁,省委副书记、省长景俊海,中国第一汽车集团公司(简称中国一汽)董事长、党委书记徐留平,中国橡胶工业协会副秘书长、轮胎分会秘书长史一锋,玲珑轮胎董事长王锋等出席。

吉林玲珑轮胎智能生产项目位于长春汽车经济技术开发区,总投资48.93亿元。项目全部建成后,年生产能力为1 200万条半钢子午线轮胎、200万条全钢子午线轮胎和20万条翻新轮胎,达产后可实现年销售收入44.4亿元。

2020年,玲珑轮胎全面推进“6+6”战略,即国内6个生产基地、海外6个生产基地。目前,公司在国内拥有招远、德州、柳州、荆门4个生产基地,并在泰国、塞尔维亚建设2个生产基地。

长春是中国汽车工业的摇篮,汽车产业发展在全国居领先地位。目前,长春正全力打造以中国一汽为龙头,以红旗绿色智能小镇为重点的世界级汽车整车及零部件研发、生产和后市场服务

基地,以及汽车产业高质量发展示范区。玲珑轮胎携智能工厂落户长春,在更有效保障产品质量和性能的同时,将以更高效率实现产品交付,更好地服务于中国一汽及吉林周边汽车厂和东北三省零售客户。

(摘自《中国化工报》,2020-04-20)

一种耐磨损的橡胶护舷 由江苏西尔特橡胶股份有限公司申请的专利(公布号 CN 110294082A,公布日期 2019-10-01)“一种耐磨损的橡胶护舷”,涉及的橡胶护舷包括第一和第二橡胶护舷。第一橡胶护舷的右侧固定连接第二橡胶护舷,第一和第二橡胶护舷内部的左右两侧均设有锁槽,锁槽的底部设有固定孔,第一橡胶护舷的外表面贴合复合防护层(由耐磨层、防腐层、缓冲层和贴层组成)。复合防护层对橡胶护舷起保护作用,其中耐磨层和缓冲层起耐磨和减震作用,从而有效增大了橡胶护舷的耐磨损能力,延长了橡胶护舷的使用寿命,有效解决了橡胶护舷因长时间磨损而导致缓冲能力下降,进而影响船舶靠岸的安全问题。

(本刊编辑部 赵 敏)