

原材料·配方

芳纶浆粕补强炭黑/氟醚橡胶复合材料的研究

陈禹霖¹, 张 豪¹, 徐蕊云¹, 庞艳梅¹, 文 赟¹, 罗 筑^{2*}

(1. 贵州红阳机械有限责任公司, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 贵州省橡胶复合材料工程实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要:研究芳纶浆粕对炭黑N990/氟醚橡胶复合材料的物理性能、微观结构和耐低温性能的影响,为高性能氟醚橡胶复合材料的开发提供参考。结果表明:添加1份未经热处理芳纶浆粕和热处理芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的硫化特性和动态力学性能无明显变化,100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高;热处理芳纶浆粕在橡胶基体中的分散性和与橡胶基体的界面粘接性较好,对氟醚橡胶复合材料的补强效果更为显著;添加1份未经热处理芳纶浆粕和热处理芳纶浆粕对氟醚橡胶复合材料的耐低温性能影响较小,可在保持氟醚橡胶复合材料良好的耐低温性能的基础上提高其物理性能。

关键词:氟醚橡胶;芳纶浆粕;热处理;物理性能;耐低温性能

中图分类号:TQ333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)12-0949-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.12.0949



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着航空发动机性能的提升,对耐高低温的高性能橡胶密封材料的需求越来越紧迫。氟弹性体是在分子主链或侧链碳原子上含有氟原子的一类合成高分子材料,由于氟原子具有较高的电负性,使得碳-氟键键能较大(约485 kJ·mol⁻¹),碳-氟键中氟原子半径仅为碳-碳键中碳原子的一半,即氟原子紧密排列在碳原子周围,对分子主链碳原子具有良好的体积屏蔽作用,赋予氟弹性体优异的耐高温、耐化学药品和耐油性能等^[1-8]。氟橡胶作为密封制品的主体材料越来越广泛地应用于航天、航空、军工、国防等领域,通用氟橡胶的工作温度范围可达到-30~250℃。

近年来,航空发动机向大功率化、高可靠性、长寿命、安全和环保的趋势发展,这对航空发动机上大量使用的橡胶密封材料提出了更高的性能与可靠性要求,需要其既能在高温和低温下使用,又同时具有优异的耐介质、耐老化和物理性能,现有氟橡胶难以满足要求。

在氟橡胶分子侧链上引入侧基可改善氟橡胶的耐低温性能,提高其低温柔顺性。氟醚橡胶则是在氟橡胶分子侧链上引入醚键,破坏分子链的规整性,增加分子链的柔性,以达到进一步提高耐低温性能的目的^[9-13]。全氟醚橡胶可在-45℃或更低的温度下仍保持一定的可变形性,并具有优异的耐低温性能,且高温下(≥200℃)的压缩永久变形也明显小于氟橡胶。

氟醚橡胶的物理性能与氟橡胶相当,但与通用橡胶(如天然橡胶和丁苯橡胶等)相比有较大差距。在优异的耐高低温性能基础上提高氟醚橡胶的物理性能,可提高其在苛刻工作环境下的可靠性。少量芳纶短纤维可大幅提高通用橡胶的物理性能已有较多报道^[14-16],而芳纶短纤维在氟醚橡胶中的应用还未见报道。芳纶浆粕具有与芳纶纤维相同的化学结构,不仅拥有很多优异的性能,而且还含有丰富的细小纤维和更大的比表面积,与橡胶有较多的结合位点与更好的结合能力,因此更

基金项目:贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2021]一般321)

作者简介:陈禹霖(1990—),男,贵州六盘水人,贵州红阳机械有限责任公司工程师,硕士,主要从事航空用特种橡胶材料研发和测试以及密封制品开发工作。

***通信联系人**(luozhu2000@sina.com):罗筑(1963—),男,贵州贵阳人,贵州大学教授,硕士,主要从事高分子复合材料结构和性能研究以及橡胶材料高性能化教学与研究工作。

E-mail:515054962@qq.com

引用本文:陈禹霖,张豪,徐蕊云,等.芳纶浆粕补强炭黑/氟醚橡胶复合材料的研究[J].橡胶工业,2023,70(12):949-953.

Citation:CHEN Yulin,ZHANG Hao,XU Enyun,et al. Study on carbon black/fluoroether rubber composites reinforced with aramid pulp[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(12): 949-953.

有利于应力的传递^[17]。由于芳纶浆粕具有高强度和良好的耐磨性能,经常用作橡胶的补强材料,与橡胶的柔性进行互补。杨波^[18]利用芳纶浆粕对高苯乙烯丁苯橡胶进行补强,结果表明,加入芳纶浆粕的橡胶复合材料的交联密度($F_{\max}-F_L$ 表征)增大,硫化时间缩短,橡胶复合材料的性能提高^[19]。

本工作研究未经热处理和经表面热氧化处理的芳纶浆粕对炭黑/氟醚橡胶复合材料的物理性能、微观结构和耐低温性能的影响,为高性能氟醚橡胶复合材料的开发提供参考。

1 实验

1.1 原材料

氟醚橡胶,牌号FKM-G206LT,中昊晨光化工研究院有限公司产品;炭黑N990,中昊黑元化工研究设计院有限公司产品;芳纶浆粕,美国杜邦公司产品;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化物)(硫化剂双25),上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;氧化锌,大连氧化锌厂产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方
Tab. 1 Experimental formulas

组 分	配方编号			份 phr
	HM175-1	HM175-2	HM175-3	
氟醚橡胶	100	100	100	
炭黑N990	20	20	20	
未经热处理芳纶浆粕	0	1	0	
热处理芳纶浆粕	0	0	1	
硫化剂双25	2	2	2	
氧化锌	3	3	3	

1.3 主要设备与仪器

XK-160-A型两辊开炼机,福建省永春县轻工机械厂产品;XLB型平板硫化机,江苏江都明珠试验机械有限公司产品;M2000FAN型无转子硫化仪、GT-7061-ND1型橡胶脆性温度测试仪和GT-7008-TR型橡胶低温回缩试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;JSM7500F型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;BSA1000型邵尔A型硬度计,德商博锐仪器(上海)有限公司产品;WdW-10C型万能材料试验机,上海华龙测试仪器有限公司

产品。

1.4 试样制备

称取20 g松散状的芳纶浆粕,将其放入300 ℃的马弗炉中,让氧气进入并每5 min翻动1次,氧化20 min后取出,制得热处理芳纶浆粕。

将氟醚橡胶、炭黑和芳纶浆粕置于两辊开炼机上(辊筒速比为1/1.22,大辊筒转速为40 r·min⁻¹) 在40~50 ℃下混炼12 min,然后加入硫化剂混炼6 min,不断变换混炼方向,形成纤维混乱的取向状态,以2 mm的厚度出片。将制备的混炼胶放置24 h,使配合剂充分扩散,消除内应力。

将混炼胶制成矩形片状试样,用平板硫化机对混炼胶进行两段硫化:一段硫化条件为160 ℃ $\times t_{90}$;二段硫化条件为在160 ℃下保温10 min,然后在1 h内升温至200 ℃,再保温2 h,制得硫化胶。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性。混炼胶的硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,温度为160 ℃。

(2) RPA分析。用RPA仪对混炼胶进行应变扫描,扫描频率为1 Hz,温度为60 ℃,应变范围为0~2.5%。

(3) 微观结构。将硫化胶的拉伸断面进行喷金处理后,用SEM观察硫化胶的拉伸断面形貌,加速电压为20 kV。

(4) 物理性能。硫化胶的硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试,100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率按照GB/T 528—2009进行测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试(直角形试样)。

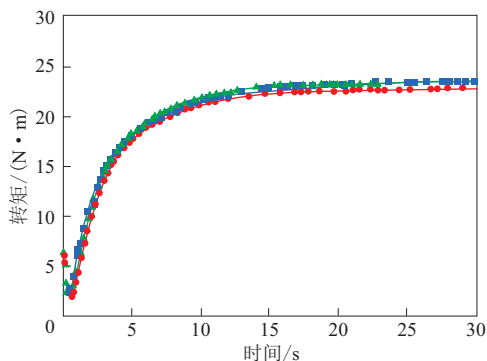
(5) 耐低温性能。硫化胶的低温脆性温度(T_b)按照GB/T 1682—2014进行测试,冷却介质为无水乙醇;回缩率为10%的低温回缩温度(T_{R10})按照GB/T 7758—2020进行测试,冷却介质为无水乙醇。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

氟醚橡胶复合材料的硫化曲线见图1。

从图1可以看出,与未添加芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料相比,添加1份未经热处理芳纶浆粕和热处理芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的硫化曲线无明显变化,3种氟醚橡胶复合材料均能达到良好的硫化效果,这表明加入少量芳纶浆粕对氟醚橡



配方编号: ■—HM175-1; ●—HM175-2; ▲—HM175-3。

图1 氟醚橡胶复合材料的硫化曲线

Fig. 1 Vulcanization curves of fluoroether rubber composites
胶复合材料的硫化特性无明显影响。

2.2 RPA分析

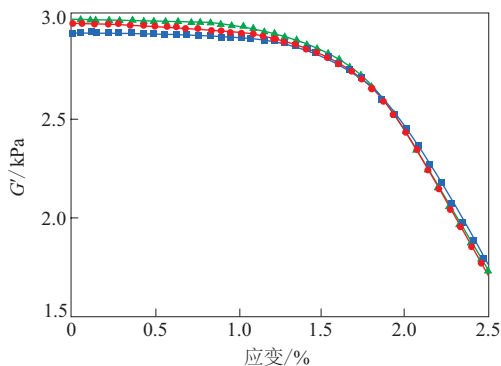
氟醚橡胶复合材料(混炼胶)RPA应变扫描曲线见图2,其中 G' 为储能模量, G'' 为损耗模量。

从图2可以看出:3种氟醚橡胶复合材料在低应变区域的 G' 变化很小,在较高应变区域的 G' 迅速降低,表现出Payne效应;与未添加芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料相比,添加1份未经热处理芳纶浆粕和热处理芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的 G' 和 G'' 更大,且随应变增大的变化趋势相当,其中添加热处理芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的 G' 和 G'' 最大。这说明尽管只添加1份芳纶浆粕,但已显示出一定的补强效果,原因是芳纶浆粕对橡胶大分子链段运动有限制作用并增大内摩擦;与未经热处理芳纶浆粕相比,热处理芳纶浆粕对氟醚橡胶复合材料的补强效果更佳。

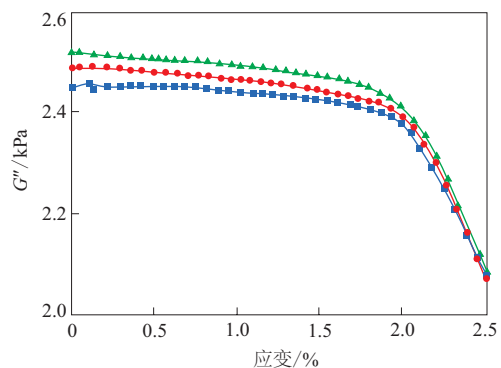
2.3 微观结构

氟醚橡胶复合材料的拉伸断面SEM照片见图3。

从图3可以看出,未添加芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的断面较平整,添加1份未经热处理芳纶



(a) G' -应变



(b) G'' -应变

注同图1。

图2 氟醚橡胶复合材料的应变扫描曲线

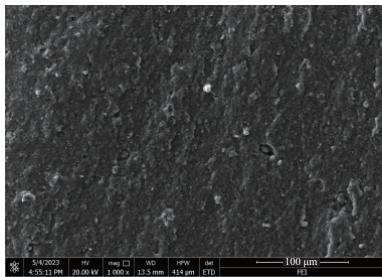
Fig. 2 Strain scan curves of fluoroether rubber composites

浆粕和热处理芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的断面较粗糙,能观察到纤维抽出。其中,未经热处理芳纶浆粕产生了一定程度的团聚,界面粘接性较差,其与橡胶基体产生了明显分离;由于热氧化使光滑的芳纶表面粗糙,并引入了含氧基团^[20],热处理芳纶浆粕在橡胶基体中的分散性和与橡胶基体的界面粘接性明显改善。

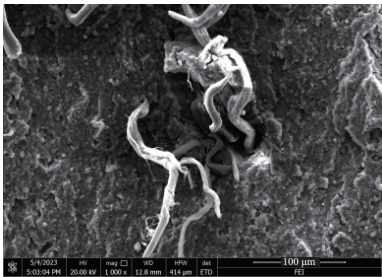
2.4 物理性能

氟醚橡胶复合材料的物理性能见表2。

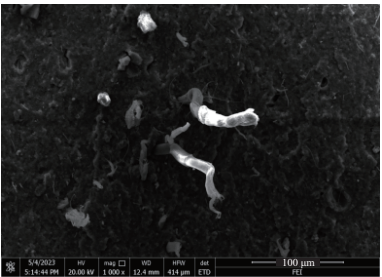
从表2可看出,与未添加芳纶浆粕的氟醚橡



(a) HM175-1



(b) HM175-2



(c) HM175-3

图3 氟醚橡胶复合材料的拉伸断面SEM照片

Fig. 3 Tensile section SEM photos of fluoroether rubber composites

表2 氟醚橡胶复合材料的物理性能
Tab.2 Physical properties of fluoroether rubber composites

项 目	配方编号		
	HM175-1	HM175-2	HM175-3
邵尔A型硬度/度	75	77	78
100%定伸应力/MPa	3.6	5.6	5.7
300%定伸应力/MPa	12.9	15.7	15.8
拉伸强度/MPa	15.8	16.6	17.3
拉断伸长率/%	353	320	332
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	33	38

胶复合材料相比,添加1份未经热处理芳纶浆粕和热处理芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的综合物理性能明显提高,硬度略有增大,体现出纤维的刚性与橡胶柔韧性的结合。其中,添加1份未经热处理芳纶纤维的氟醚橡胶复合材料的100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,但拉断伸长率有所降低;添加1份热处理芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的物理性能进一步提高,100%定伸应力提高58%,撕裂强度提高31%。

2.5 耐低温性能

氟醚橡胶复合材料的耐低温性能见表3。
从表3可以看出,与未添加芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料相比,添加1份未经热处理芳纶浆粕和热处理芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的 T_b 略有提高,但仍不高于-45℃, T_{R10} 则基本保持不变。表明加入芳纶浆粕使氟醚橡胶复合材料的耐低温性能略有降低,但影响较轻微,这与芳纶浆粕限制了氟醚橡胶的分子链段运动有关^[21-24]。

表3 氟醚橡胶复合材料的耐低温性能
Tab.3 Low temperature resistance of fluoroether rubber composites

项 目	配方编号		
	HM175-1	HM175-2	HM175-3
$T_b/℃$	-50	-45	-47
$T_{R10}/℃$	-28.6	-28.4	-28.5

3 结论

- (1) 添加少量芳纶浆粕对氟醚橡胶复合材料的硫化特性和动态力学性能无明显影响。
- (2) 添加少量芳纶浆粕的氟醚橡胶复合材料的100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,热处理芳纶浆粕在橡胶基体中的分散性和与橡胶基体的界面粘接性较好,补强效果更显著。
- (3) 添加少量芳纶浆粕对氟醚橡胶复合材料

的耐低温性能影响较小,可在保持氟醚橡胶复合材料良好耐低温性能的基础上提高其物理性能。

参考文献:

[1] 欧阳飞,黄雪萍,吴涛,等.航空发动机常用橡胶的热空气老化研究[J].橡胶科技,2022,20(7):322-325.
OUYANG F, HUANG X P, WU T, et al. Study on hot air aging of rubber commonly used in aeroengine[J]. Rubber Science and Technology, 2022, 20(7): 322-325.

[2] 罗生乔,窦若岸,赖碧红.全氟弹性体密封件在半导体工业中的选择和应用[J].有机氟工业,2022(4):58-64.
LUO S Q, DOU R A, LAI B H. Selection and application of perfluoroelastomer seals in the semiconductor industry[J]. Organo-Fluorine Industry, 2022(4): 58-64.

[3] 杨璠,陈风波,王腾,等.氟弹性体在航天航空领域的应用[J].化学与粘合,2019,41(1):62-67.
YANG F, CHEN F B, WANG T, et al. Application of fluoroelastomer in aerospace area[J]. Chemistry and Adhesion, 2019, 41(1): 62-67.

[4] 程宇,余国军,孟庆文,等.氟醚橡胶的结构和热学性能分析[J].有机氟工业,2022(2):5-7.
CHENG Y, YU G J, MENG Q W, et al. Analysis of structure and thermal properties of fluoroether rubber[J]. Organo-Fluorine Industry, 2022(2): 5-7.

[5] 黄艳华,薛磊,苏正涛,等.航空用氟硅橡胶和氟醚橡胶的性能对比研究[J].有机硅材料,2021,35(3):1-4,16.
HUANG Y H, XUE L, SU Z T, et al. Study on performance comparison of fluorosilicone rubber and fluoroether rubber for aviation[J]. Silicone Material, 2021, 35(3): 1-4, 16.

[6] 刘金岭,赵文博,胡鹏飞,等.氟醚橡胶性能研究[J].合成材料老化与应用,2020,49(5):14-18.
LIU J L, ZHAO W B, HU P F, et al. Study on properties of low-temperature fluoroelastomer[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(5): 14-18.

[7] 焦冬生,彭亚岚,孙霞容,等.氟醚橡胶耐油性性能的研究[J].特种橡胶制品,2015,36(5):47-50.
JIAO D S, PENG Y L, SUN X R, et al. Research on oil resistance of fluoroether rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2015, 36(5): 47-50.

[8] 谢忠麟,马晓,吴淑华.高性能特种弹性体的拓展(四)——氟橡胶(1)[J].橡胶工业,2022,69(1):64-71.
XIE Z L, MA X, WU S H. Expansion of high performance elastomers (Part 4) —Fluoroelastomer (1) [J]. China Rubber Industry, 2022, 69(1): 64-71.

[9] WANG H, ZHANG H, ZHANG J H, et al. Improving tribological performance of fluoroether rubber composites by ionic liquid modified graphene[J]. Composites Science and Technology, 2019, 170: 109-115.

[10] HE L W, ZHANG R, ZHANG D G, et al. Characteristics and kinetics of thermal degradation of fluoroether rubber[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics, 2018, 57(6): 437-446.

[11] 韩馨毅,杜华太,杜明欣,等.两种补强填料对氟醚橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2022,69(4):284-289.

- HAN X Y, DU H T, DU M X, et al. Effect of two kinds of reinforcing fillers on properties of fluoroether rubber[J]. China Rubber Industry, 2022, 69 (4) : 284–289.
- [12] 李东翰, 廖明义. PLV85540型氟醚橡胶的单体组成、分子链结构和热学性能[J]. 材料导报, 2018, 32 (8) : 1338–1343.
- LI D H, LIAO M Y. Monomers composition, molecular chain structures and thermal properties of PLV85540 fluoroelastomer[J]. Materials Reports, 2018, 32 (8) : 1338–1343.
- [13] 刘刚, 张昱旻, 唐蒙, 等. 氟醚橡胶耐介质和热氧老化性能研究[J]. 液压气动与密封, 2017, 37 (5) : 34–36, 42.
- LIU G, ZHANG Y M, TANG M, et al. Study on the medium resistance and aging resistance of fluorocarbon elastomer rubber[J]. Hydraulics Pneumatics & Seals, 2017, 37 (5) : 34–36, 42.
- [14] CONWAY K M, PATAKY G. Aramid fiber surface area impact on elastomer crack growth[J]. Experimental Mechanics, 2022, 62 (9) : 1647–1654.
- [15] 丁佳伟, 杜华太, 孙志勇, 等. 芳纶浆粕对天然橡胶物理性能的影响[J]. 高分子通报, 2020 (5) : 55–62.
- DING J W, DU H T, SUN Z Y, et al. Effect of aramid pulp on mechanical properties of natural rubber[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2020 (5) : 55–62.
- [16] YIN L P, LUO Z, ZHONG J C, et al. Behaviour and mechanism of fatigue crack growth in aramid-fibre-reinforced styrene butadiene rubber composites[J]. International Journal of Fatigue, 2020, 134 : 105502.
- [17] 罗乃良, 许敏, 叶之. 芳纶浆粕在自行车轮胎防刺层中的应用[J]. 轮胎工业, 2021, 41 (4) : 248–251.
- LUO N L, XU M, YE Z. Application of aramid pulp in anti-stab layer of bicycle tire[J]. Tire Industry, 2021, 41 (4) : 248–251.
- [18] 杨波. 芳纶浆粕增强高苯乙烯丁苯橡胶性能的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- YANG B. Study on the properties of aramid pulp reinforced high styrene styrene butadiene rubber[D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.
- [19] 彭家祥. 芳纶浆粕预处理及其补强氢化丁腈橡胶性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- PENG J X. Study on the pretreatment of aramid pulp and its reinforced hydrogenated nitrile rubber properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [20] ZHONG J C, LUO Z, HAO Z, et al. Enhancing fatigue properties of styrene butadiene rubber composites by improving interface adhesion between coated aramid fibers and matrix[J]. Composites, Part B. Engineering, 2019, 172: 485–495.
- [21] MANSOURI M R, FUCHS P F, BAGHANI M, et al. Matrix-fiber interfacial debonding in soft composite materials: Cyclically behavior modeling and microstructural evolution[J]. Composites, Part B. Engineering, 2022, 237: 109853.
- [22] ZHANG D W, CHANG T H, BIAN H G, et al. Investigation on radial orientation of short fiber/rubber composite materials during extrusion[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79 (3) : 1571–1582.
- [23] WANG Z, QIAN H H, GENG X L, et al. Physical properties, compatibility and morphology of hydrogenated nitrile rubber/fluoroether rubber blends[J]. Materials Science Forum, 2014, 789: 370–376.
- [24] CUNNEEN J I, SHIPLEY F W. Cis-trans isomerization in polyisoprenes. Part I. Improvement of the low temperature properties of natural rubber by reaction with thiol acids in solution and in latex[J]. Journal of Polymer Science, Part A. General Papers, 1959, 36 (130) : 77–90.

收稿日期: 2023-06-16

Study on Carbon Black/Fluoroether Rubber Composites Reinforced with Aramid Pulp

CHEN Yulin¹, ZHANG Hao¹, XU Enyun¹, PANG Yanmei¹, WEN Yun¹, LUO Zhu²

(1. Guizhou Hongyang Machinery Co., Ltd., Guiyang 550025, China; 2. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The effect of aramid pulp on physical properties, microstructures and low temperature resistance of carbon black N990/fluoroether rubber composites was studied to provide reference for the development of high performance fluoroether rubber composites. The results showed that there was no significant change in the vulcanization characteristics and dynamic mechanical properties of the fluoroether rubber composites with addition of 1 phr non-heat-treated aramid pulp and heat-treated aramid pulp. The modulus at 100% elongation, modulus at 300% elongation, tensile strength and tear strength were increased. The dispersion of heat-treated aramid pulp in the rubber matrix and the interfacial adhesion with the rubber matrix were better, and the reinforcement effect of fluoroether rubber composites was more significant. Addition of 1 phr non-heat-treated aramid pulp and heat-treated aramid pulp had little effect on low temperature resistance of fluoroether rubber composites, and could improve their physical properties of fluoroether rubber composites while maintaining the good low temperature resistance.

Key words: fluoroether rubber; aramid pulp; heat treatment; physical property; low temperature resistance