

纳米二氧化锡对氟橡胶性能的影响

陈磊, 韦璇

(中国船舶重工集团公司第725研究所, 河南 洛阳 471039)

摘要: 对氟橡胶中加入纳米二氧化锡后的常规及老化性能进行了研究, 结果表明, 加入纳米二氧化锡后可显著提高氟橡胶的拉伸强度, 且纳米二氧化锡用量增大, 氟橡胶的拉伸强度增加, 同时硬度略有增大。

关键词: 纳米二氧化锡; 氟橡胶; 填料

氟橡胶是一种用途广泛的特种橡胶, 它最初是为满足航空工业对高性能密封用弹性体的需求而推出的, 后来迅速扩展到其它如汽车、化工等领域。氟橡胶具有以下特性: (1) 优异的耐热性能, 是耐高温性能最好的胶种, 可在 230 °C 下长期使用, 短期使用温度可达 300 °C, 而一般的耐油丁腈橡胶使用温度不超过 120 °C; (2) 优异的耐油性, 为所有橡胶中最好, 可耐大多数矿物油及润滑油; (3) 优异耐化学介质性, 其中耐溶剂、耐燃料、耐酸碱、耐蒸气性均为橡胶中最好, 能耐大多数矿物酸; (4) 优异的耐燃性, 为自熄型阻燃橡胶; (5) 优异的耐天候性, 抗霉和抗霉菌性能, 为耐臭氧性能最好的胶种; (6) 优良的高温强力性能和压缩永久变形性能, 高温物理机械性能优于大多数其它弹性体。

关于纳米填料在橡胶中的应用报道很多, 但关于纳米二氧化锡在橡胶中的应用则鲜见报道。纳米二氧化锡粉末是中国船舶重工集团公司第725研究所研发的新产品, 具有高纯度, 优良的分散性、流动性和可成型性等特点, 可广泛应用于电子材料、抗菌材料、各种化工品的制造等。本文考察了纳米二氧化锡对氟橡胶常规性能及老化性能的影响, 从试验数据中得出了初步的结论。

1 实验

1.1 原材料及配方

纳米二氧化锡粉末, 纯度 $\geq 99.90\%$, 平均一次颗粒度为 50 ~ 70 nm (晶粒度 20 ~ 50 nm), 比表面积为 10 ~ 30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 725 研究所产品; 氟混炼胶, 四川自贡中昊晨光化工研究院产品。

以氟混炼胶的质量份为 100, 4 种配方的纳米二氧化锡添加量见表 1。

表 1 纳米二氧化锡添加量 份

配方号	纳米二氧化锡用量	配方号	纳米二氧化锡用量
1#	0	3#	10
2#	5	4#	20

1.2 性能测试

按 GB/T 531—1999 测试试样的邵尔 A 型硬度; 拉伸强度、拉断伸长率测试在美国 MTS-100 电子拉力试验机上按 GB/T 528—1998 进行。试样的老化试验分别在高铁科技股份有限公司生产的 GT-7017 型换气式空气老化试验箱内和 HH-W 型三用恒温水浴槽中进行, 试验条件分别为 250 °C \times 48 h, 70 °C (海水) \times 48 h。

1.3 试样制备

胶料的混炼在上海橡塑机械厂生产的 XK-160 型开放式炼胶机上进行。由于氟橡胶硬度高, 生热量大, 因此混炼过程中必须全程通冷却水。将开炼机的辊距调到最小后, 分批逐渐将纳米二氧化锡加入到氟混炼胶中, 不可一次加入过多, 以利于纳米二氧化锡在氟混炼胶中的均匀分散。粉料加完后, 薄通 5 ~ 6 次, 调大辊距, 下片停放待用。

用高铁科技股份有限公司生产的 MT-2000A 型硫化仪测定 FR-1 的正硫化时间, 所得硫化曲线如图 1 所示。

由图 1 可知, 试样的正硫化时间约为 20 min。根据氟橡胶的硫化特点及试样尺寸, 适当延长硫化时间, 统一选取 175 °C \times 45 min, 硫化压力 10 MPa 为实际硫化条件, 在浙江湖州东方机械厂生产的 XLB-350 \times 350 型平板硫化机上进行硫

化。二段硫化在电热恒温干燥箱内进行,条件为室温 $\xrightarrow{1h}$ 100℃ $\xrightarrow{1h}$ 150℃ $\xrightarrow{1h}$ 200℃,200℃时保温12h,然后自然冷却。

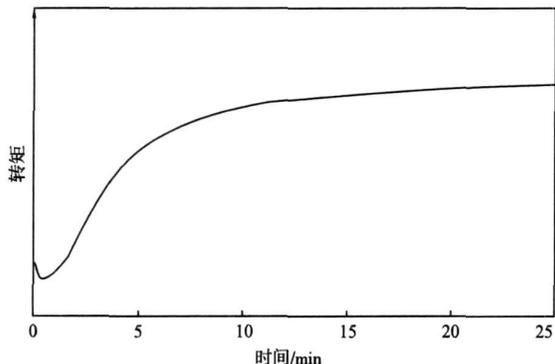


图1 混炼胶 175℃时的硫化曲线

2 结果与讨论

图2~6为不同纳米二氧化锡用量的氟橡胶硫化胶在室温及老化后的性能曲线。

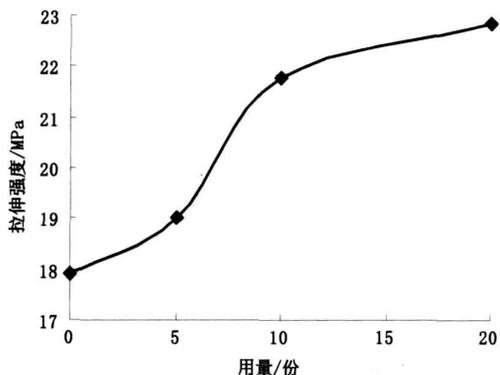


图2 纳米二氧化锡用量对试样室温拉伸强度的影响

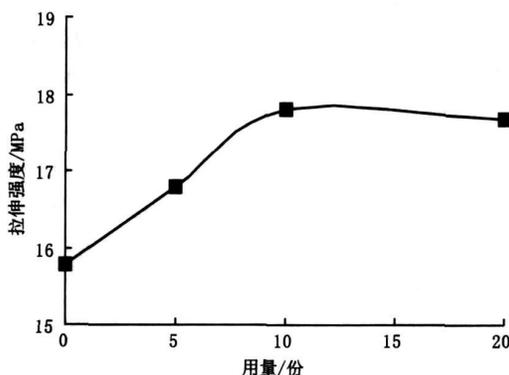


图3 纳米二氧化锡用量对试样热空气老化后拉伸强度的影响

由图2可见,在室温下,加入纳米二氧化锡,显著地提高了氟橡胶的拉伸强度,且随其用量增加,拉伸强度增加。在纳米二氧化锡为20份时,氟橡胶的拉伸强度达到了22.84 MPa,比用量为0份

时提高了28%。这是由本研究中二氧化锡的“纳米”性质所决定的,由于其比表面积较大,与氟橡胶分子接触面积大大增加,接触距离大大缩短,增强了纳米粒子与橡胶分子以及橡胶分子自身之间的相互作用力,因此能显著提高氟橡胶的拉伸强度。

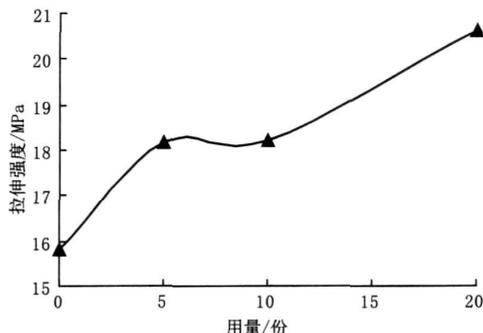


图4 纳米二氧化锡用量对试样海水老化后拉伸强度的影响

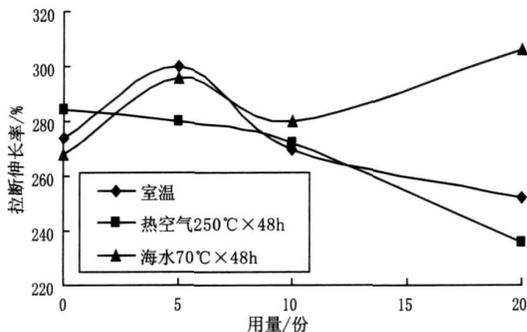


图5 纳米二氧化锡用量对试样拉断伸长率的影响

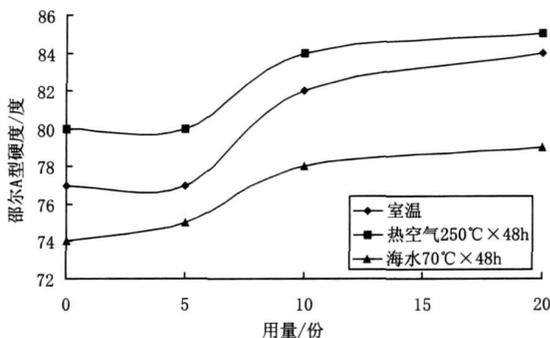


图6 纳米二氧化锡用量对试样硬度的影响

图3和图4显示出了与图2基本相同的规律,加入纳米二氧化锡后,热空气老化和海水老化后氟橡胶的拉伸强度均有所增强,且随二氧化锡用量的增加而升高,尤其是在海水老化试验中,纳米二氧化锡用量为20份时的氟橡胶比用量为0份的拉伸强度要高约30%,效果十分明显。

(下转第12页)

布外, 轮胎的其余原材料以及结构和施工工艺不变。

HMLS 帘布的断裂强力比改性锦纶 66 帘布小约 12%、经密大 6%, 其胎体安全倍数下降约 5%, 但仍达到轮胎设计要求。

采用有限元分析法进一步分析得出, 在胎体中用 HMLS 帘布替代改性锦纶 66 帘布后, 胎圈部位的生热增大。因此, 下一步应对胎圈部位的材料分布进行优化, 以降低该部位生热。

2.3 成品轮胎性能

在胎体中用 HMLS 帘布替代改性锦纶 66 帘布试制的 7.00R16LT 12PR 115/111N 轮胎外缘尺寸、强度性能、耐久性能和高速性能分别见表 2~5。

表 2 成品轮胎充气外缘尺寸 mm

项 目	HMLS 帘布	改性锦纶 66 帘布
断面宽	199.2	206.8
外直径	773.8	773.6

注: 气压为 670 kPa。

表 3 成品轮胎强度性能

项 目	HMLS 帘布	改性锦纶 66 帘布
第 1 点破坏能/J	644	646
第 2 点破坏能/J	647	644
第 3 点破坏能/J	646	649
第 4 点破坏能/J	649	647
第 5 点压穿破坏能/J	932	936
相对压穿强度/%	144.7	145.4

表 4 成品轮胎耐久性性能

项 目	HMLS 帘布	改性锦纶 66 帘布
累计行驶时间/h	77	77
累计行驶里程/km	6 930	6 930
试验结束时状况	未损坏	未损坏
气压变化率/%	14.9	16.4
外直径变化率/%	0.5	0.5
断面宽变化率/%	2.4	3.8

表 5 成品轮胎高速性能

项 目	HMLS 帘布	改性锦纶 66 帘布
达到速度/(km · h ⁻¹)	160	160
累计行驶时间/h	6	6
试验结束时状况	未损坏	未损坏
气压变化率/%	4.5	3.0
外直径变化率/%	0.5	0.3
断面宽变化率/%	2.2	2.8

从表 2~5 可以看出, 与采用改性锦纶 66 帘布的轮胎相比, 采用 HMLS 帘布的轮胎充气断面宽减小 4%, 外直径基本不变; 相对压穿强度略低; 耐久性能(累计行驶 77 h 轮胎未损坏)和速度性能(达到 160 km · h⁻¹ 轮胎未损坏)相当, 远高于国家标准要求。

将该批试验轮胎定点投放市场近一年, 没有一套退回, 也没有胎侧起鼓等问题的反映。

2.4 成本分析

HMLS 帘布的线密度比改性锦纶 66 帘布大 8%, 经密比改性锦纶 66 帘布大 6%, 单位面积密度比改性锦纶 66 帘布大 16%。但目前 HMLS 帘布的每吨价格比改性锦纶 66 帘布低约 16%, 因此胎体帘布改用 HMLS 帘布, 轮胎的生产成本不增加。

3 结论

1. 采用 HMLS 帘布替代改性锦纶 66 帘布作胎体帘布, 7.00R16LT 12PR 115/111N 成品轮胎强度性能、耐久性能和高速性能均达到要求, 胎侧起鼓现象明显减少, 生产成本基本不变。

2. 采用 HMLS 帘布替代改性锦纶 66 帘布作胎体帘布, 轮胎模具型腔的断面宽应增大 3%~4%, 外直径不变; 同时应优化轮胎胎圈部位的材料分布, 以降低胎圈部位的生热。

(上接第 10 页)

由图 5 可以看出, 加入纳米二氧化锡后, 室温及热空气老化后试样的拉断伸长率均随其份数的增加而下降, 与拉伸强度的变化规律相反, 但是, 海水老化后试样的拉断伸长率却基本随二氧化锡份数的增加而升高, 这可能是因为加入二氧化锡后在提高试样强度的同时也增加了试样的弹性, 从而使拉断伸长率也随之升高。

由图 6 可知, 试样的硬度随纳米二氧化锡的

增加而略有上升, 但用量为 10 份与 20 份之间的差别不大。

3 结论

1. 氟橡胶中加入适量纳米二氧化锡可显著提高其常规及耐海水、热空气老化性能。

2. 加入纳米二氧化锡后, 氟橡胶的拉伸强度大幅提高, 20 份时最高可达 28%~30%, 同时硬度略有增加。