

碳纳米管在氟橡胶旋转油密封胶料中的应用

马明智^{1,2}, 向宇^{1,2}, 张晓辉^{1,2}, 肖凤亮^{1,2}

(1. 广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510535; 2. 国家橡塑密封工程技术研究中心, 广东 广州 510535)

摘要:研究碳纳米管(CNTs)对氟橡胶旋转油密封胶料及成品性能的影响。结果表明:随着CNTs用量增大,胶料的硫化速率减小,流动性降低,混炼能耗变化不大,硫化胶的100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,老化后强伸性能提高、压缩永久变形增大,耐油性能和低频率、小应变下的生热变化不大;添加3份CNTs的成品油封使用寿命延长,性价比较高。

关键词:碳纳米管;氟橡胶;旋转油封;耐油性能;生热

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)09-28-04

碳纳米管(CNTs)作为一维纳米材料,质量小,六边形网格连接完美,具有优异的力学、电学和化学性能^[1-4]。CNTs长径比非常大,因而沿长度方向的热交换性能很好,而沿垂直方向的热交换性能较差。通过合适的取向,CNTs可以制备高各向异性的热传导材料^[5-7]。由于CNTs热导率较大,只要加入微量CNTs,橡胶复合材料的热导率将大幅提高^[8-11]。

氟橡胶分子的主链或侧链的氟原子赋予其优异的耐热、耐氧化、耐油和耐腐蚀性能。随着成本降低,氟橡胶在航天、航空、汽车、石油和家用电器等领域得到了广泛应用。

本工作研究CNTs对氟橡胶旋转油密封胶料及成品性能的影响,为CNTs在橡胶密封制品中的应用提供借鉴。

1 实验

1.1 主要原材料

氟橡胶,牌号G752(含硫化体系),日本大金工业株式会社产品;炭黑N990,加拿大Cancarb公司产品;CNTs,牌号GTR,山东大展纳米材料有限公司产品;氧化镁,日本协和化学株式会社产品;氢氧化钙,天津博迪化工股份有限公司产品;脱模剂HT-290,美国Struktol公司产品。

作者简介:马明智(1984—),男,辽宁鞍山人,广州机械科学研究院有限公司工程师,学士,主要从事冶金行业密封件设计和市场推广工作。

E-mail:18604921787@163.com

1.2 试验配方

氟橡胶G752(以净氟橡胶用量计) 100,炭黑N990 30,CNTs 变量,氧化镁 3,氢氧化钙 6,棕榈蜡 0.5,脱模剂HT290 0.5。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机,佰弘(上海)机械有限公司产品;50 t平板硫化机和旋转油封试验台架,磐石油压工业(安徽)有限公司产品;Zwick型电子万能试验机,德国Zwick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。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,加料顺序为:生胶→炭黑→CNTs→小料→下片。混炼胶硫化条件为165℃/15 MPa×20 min。

混炼胶通过挤出机挤出半成品,半成品与处理好的金属骨架复合后一次硫化成型。骨架处理流程为:车削(冲压)→抛丸→超声波清洗→干燥→涂覆胶粘剂→固化胶粘剂。

1.5 性能测试

(1)用RPA2000橡胶加工分析仪对胶料进行应变扫描。混炼胶应变扫描温度为100℃,频率为1.7 Hz,应变为2%~300%;硫化胶应变扫描温度为100℃,频率为1和10 Hz,应变为1%~50%。

(2)旋转油封台架试验按照GB/T 13871.4—2007《密封件为弹性体材料的旋转轴唇形密封圈 第4部分:性能试验程序》进行。试验介质为32#机械油,润滑状态为1/2浸油,轴直径为100 mm,表面粗糙度为Ra 0.2,以恒定转速6 000 r·min⁻¹正

转20 h后停机4 h为1个周期,运行至出现明显泄漏为止。

(3)其他性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

CNTs用量对胶料硫化特性的影响见表1。

从表1可以看出:随着CNTs用量增大,胶料的 F_L 和 F_{max} 增大,说明CNTs用量增大使胶料流动性

表1 CNTs用量对胶料硫化特性的影响(165 °C)

项 目	CNTs用量/份					
	0	1	3	5	8	10
$F_L/(N \cdot m)$	6.52	7.24	8.23	8.66	13.93	16.90
$F_{max}/(N \cdot m)$	53.21	54.98	57.86	59.27	75.07	82.96
t_{s2}/min	1.55	1.67	1.73	1.78	2.02	2.10
t_{90}/min	2.78	3.42	3.22	3.43	3.53	4.60

降低,对胶料加工性能有一定影响; t_{s2} 和 t_{90} 略微延长,说明CNTs对胶料硫化效率略有降低作用。

2.2 物理性能

CNTs用量对硫化胶物理性能的影响见表2。

表2 CNTs用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	CNTs用量/份					
	0	1	3	5	8	10
邵尔A型硬度/度	81	82	85	87	90	92
100%定伸应力/MPa	6.2	7.6	9.5	11.0	14.4	14.7
拉伸强度/MPa	11.7	12.5	14.8	14.8	17.8	17.8
拉断伸长率/%	209	184	172	147	139	136
撕裂强度(新月形)/(kN·m ⁻¹)	28	33	34	40	44	49
密度/(Mg·m ⁻³)	1.82	1.82	1.82	1.83	1.84	1.84
200 °C×70 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+2	0	+1	+1	+1	+1
100%定伸应力/MPa	8.2	9.6	11.2	13.6	15.5	16.9
拉伸强度变化率/%	+22	+6	+11	+5	+9	+4
拉断伸长率变化率/%	-14	-22	-12	-14	-1	-11
压缩永久变形/%	32	33	36	40	68	69
150 °C×70 h 901#油浸泡后						
体积变化率/%	0	0	0	0	0	0
质量变化率/%	0	0	0	0	0	0
150 °C×70 h 903#油浸泡后						
体积变化率/%	+1	+1	+1	+1	+2	+2
质量变化率/%	+1	+1	+1	+1	+1	+1

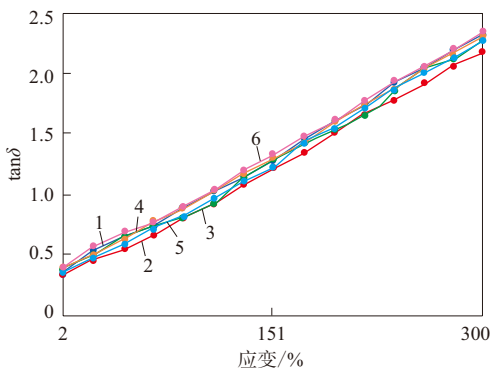
从表2可以看出:随着CNTs用量增大,硫化胶的硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,拉断伸长率降低;老化后拉伸性能总体提高,压缩永久变形增大;耐油性能变化不大。CNTs对氟橡胶有着较好的补强作用,其纤维状结构使撕裂强度大幅提高,同时也会使拉断伸长率明显降低。

2.3 应变扫描

2.3.1 混炼胶

混炼胶的损耗因子($\tan\delta$)-应变曲线见图1。

从图1可以看出,随着CNTs用量增大,混炼胶的 $\tan\delta$ 变化不明显。由此可以推断,虽然CNTs用量增大会导致胶料流动性下降,但对混炼能耗并没有明显影响。



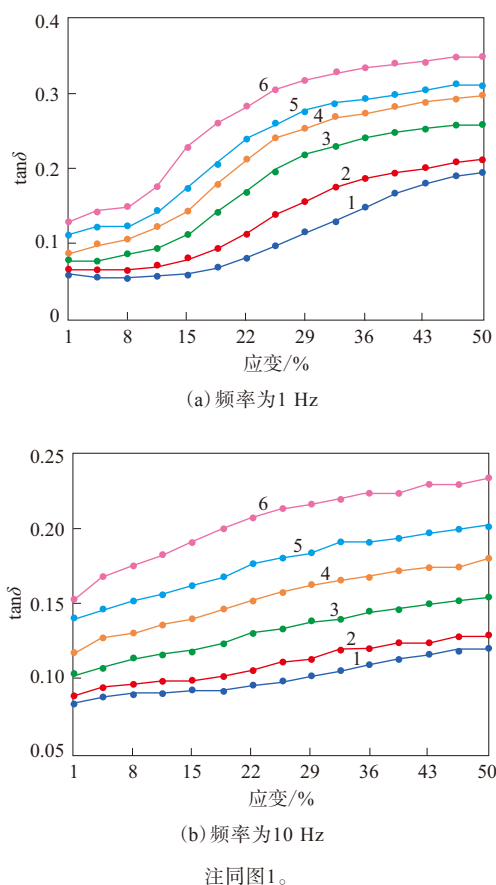
CNTs用量/份: 1—0; 2—1; 3—3; 4—5; 5—8; 6—10。

图1 混炼胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

2.3.2 硫化胶

硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线见图2。

从图2可以看出:随着CNTs用量增大,硫化胶

图2 硫化胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

的 $\tan\delta$ 增大;在低频率、小应变下,硫化胶的 $\tan\delta$ 差异较小,在高频率、大应变下,硫化胶的 $\tan\delta$ 差异较大。由此可以推断,CNTs用量增大会导致氟橡胶制品在使用过程中生热增大,但是在低频率、小应变下生热不大。胶料配方设计时可以在均衡其他性能的同时适当调整CNTs用量。

2.4 旋转油封成品性能

制作100 mm×125 mm×12 mm的旋转油封,并测试其物理性能,结果见表3。

从表3可以看出:与F-0配方胶料相比,F-CNTs配方胶料用3份CNTs替代了20份炭黑,两种配方油封的硬度基本相当,两种油封有可比性;F-CNTs配方油封的100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较大,拉断伸长率较小,这与表2结果吻合。

台架试验表明:F-0配方油封从第98 h开始出现渗漏,第123 h出现大量泄漏,判定密封失效;F-CNTs配方油封从第116 h开始出现渗漏,第195

表3 旋转油封胶料配方与物理性能

项 目	F-0配方	F-CNTs配方
组分用量/份		
氟橡胶G752(以净氟橡胶用量计)	100	100
炭黑	20	0
CNTs	0	3
氧化镁	15	15
氢氧化钙	2	2
棕榈蜡	1	1
脱模剂HT290	0.5	0.5
胶料物理性能		
邵尔A型硬度/度	78	79
100%定伸应力/MPa	5.4	6.9
拉伸强度/MPa	16.1	16.8
拉断伸长率/%	316	252
撕裂强度(新月形)/(kN·m ⁻¹)	22	35

h出现大量泄漏,判定密封失效。可见添加CNTs有利于延长旋转油封的使用寿命。

3 结论

通过研究CNTs对氟橡胶旋转油封胶料及成品性能的影响得出以下结论。

(1)随着CNTs用量增大,胶料的硫化速率略有减小,流动性降低,混炼能耗变化不大。

(2)随着CNTs用量增大,硫化胶的100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,拉断伸长率降低;老化后强伸性能提高,压缩永久变形增大;耐油性变化不大。

(3)随着CNTs用量增大,胶料的生热增大,但在低频率、小应变下生热变化不大。

(4)添加3份CNTs的成品油封使用寿命延长,性价比较高。

参考文献:

- [1] 余真珠,王彬,牛甜甜.碳纳米管/橡胶复合材料导热性能研究进展[J].材料科学与工程学报,2016,34(4):673-680.
- [2] 高洪强,张培亭,肖建斌,等.碳纳米管在氟橡胶中的应用研究[J].弹性体,2016,26(2):61-64.
- [3] 王锋,郑聚成,杨绮波.碳纳米管/橡胶复合材料的研究进展[J].弹性体,2015,25(6):82-85.
- [4] 杨建华.碳纳米管橡胶复合材料的界面作用及分散机理研究[D].北京:北京化工大学,2015.
- [5] 李超芹,刘高君,孙爱玲.氟橡胶/碳纳米管复合材料的拉伸应力-应变行为[J].合成橡胶工业,2013,36(4):274-278.
- [6] 李芬.碳纳米管橡胶纳米复合材料制备与性能[D].北京:北京化工大学,2012.

- [7] 许图远,王松,卢咏来,等.碳纳米管/橡胶复合材料的研究进展[J].合成橡胶工业,2011,34(6):489-494.
- [8] 徐涛,杨静晖,魏忠,等.碳纳米管表面处理对碳纳米管/氟橡胶复合材料形貌及界面作用的影响[J].高分子材料科学与工程,2011,27(5):71-74.
- [9] 刘琼琼,丛后罗,柳峰,等.碳纳米管/橡胶复合材料的制备与性能研究进展[J].合成橡胶工业,2009,32(4):345-351.
- [10] 卢咏来,秘彤,刘力,等.碳纳米管/纳米氧化铝/天然橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶科技,2014,12(7):14-20.
- [11] 刘吉超,邓涛.改性碳纳米管在不同补强填充体系丁腈橡胶中的应用研究[J].橡胶科技,2015,13(9):17-22.

收稿日期:2018-02-27

Application of Carbon Nanotubes in Fluororubber Rotary Oil Seal Compound

MA Mingzhi^{1,2}, XIANG Yu^{1,2}, ZHANG Xiaohui^{1,2}, XIAO Fengliang^{1,2}

(1. Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510535, China; 2. National Engineering Research Center of Rubber and Plastic Sealing, Guangzhou 510535, China)

Abstract: The effects of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of fluororubber rotary oil seal compound and finished product were studied. The results showed that, as the amount of CNTs increased, the curing rate and flow property of the compound decreased, the mixing energy changed little, the modulus at 100% elongation, tensile strength and tear strength of the vulcanized compound increased, tensile property and permanent compression set after heat aging increased, oil resistance and heat build-up at low frequency and small strain were changed little. Moreover, the finished oil seal which compound with 3 phr CNTs had longer service life and higher performance-cost ratio.

Key words: carbon nanotubes; fluororubber; rotary oil seal; oil resistance; heat build-up

益阳橡机一步式智能炼胶生产线 正式投入运行

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

经过近一年的安装调试和试生产,日前,益阳橡胶塑料机械集团有限公司创新开发的一步式智能炼胶生产线在贵阳红阳密封件公司成功验收交接,正式投入运行。至此,这项在轮胎行业已成熟的技术成功拓展应用到橡胶制品行业。

据介绍,该一步式智能炼胶生产线是益阳橡机在轮胎行业成熟的一步式炼胶技术的基础上,专门针对橡胶制品行业绿色、环保、安全、高效、节能和智能化的发展需求而开发的。与传统炼胶方式相比,采用串联式密炼机一次完成母炼及终炼过程,产能可提高1倍。在炼胶过程中,母炼和终炼均采用炼胶管理系统控制,混炼胶质量均匀稳定,填充粉料及小料均为密闭输送、密闭混炼,污染小。新型耐磨环的密封装置采用具有自润滑功能的复合材料,无需采用润滑油,可以避免润滑

油对胶料及环境的污染。同时,采用串联式密炼机布置,炼胶生产线不但占用空间小,节省土建投资,而且一个班组即可完成母炼和终炼两道工序,可减少一半人员配置。智能化开炼机可变辊速、变辊间隙,高速补充混炼效果好,而且翻胶和捣胶实现全自动化,具有自动连续出片功能。在线自动滤胶机滤胶温升低,滤胶前后胶料门尼粘度变化小,可极大提升滤胶品质。生产过程中不产生烟气,可保持现场较好的作业环境。在胶片冷却和出片工艺环节,胶片经滤胶机自动分成三等份在3条线路进行反复冷却,最后产出的胶片完美匹配密封件硫化的尺寸要求。

自2017年益阳橡机推出该一步式智能炼胶技术方案以来,已经吸引了不少橡胶制品行业用户的关注。除了红阳密封件公司外,目前益阳橡机正在与航空航天密封件、汽车航天胶管、汽车发动机同步带、电缆等领域多家企业合作,以推动橡胶制品生产的升级与变革。

(李中宏)