

不同填料体系对 246 型氟橡胶结构性能影响研究

徐竹 陈军 倪海鹰

四川大学 高分子科学与工程学院 四川 成都 610065

Study of The Influence of Different Fillers on Property of 246 - Fluoroelastomer

Abstract: The influence of three types of fillers(Nano-grade Calcium Carbonate; Hollow Glass Beads; Carbon black) on Fluoro-Rubber was studied. The results showed that because of the difference of the shape, structure and microscopic-distribution, the three fillers have their own intrinsic performance and advantage or defect as them been used in the Fluoro-Rubber.

Keywords: 246-Fluoroelastomer ; Filler ; Morphology ; Microscopic-distribution; Property.

考虑到氟橡胶本身的化学结构特性，特别是碳氟键(C—F)的屏蔽作用以及很高的键能和由此带来的整体化学惰性，应该说氟橡胶基体与绝大多数填料之间并不存在化学作用，也很难找到一种合适的类似于偶联剂表面处理剂能对填料进行表面改性处理，这就表现为氟橡胶与现今所普遍使用的填料之间的界面粘接强度均较低。同时，虽然氟橡胶具有优异的耐高温和耐介质性能，但在加工过程中仍然存在着粘模、热撕裂性及充模流动性差等问题，所以研究填充体系对加工工艺性能或赋予制品以特殊性能等方面，特别是不同形态和性质的填料体系，对于制品的最终性能影响仍然是十分重要的。

1 实验部分

1.1 原材料

氟橡胶 2462, 双酚 AF, BPP, CF, 活性氧化镁; 上海三爱富公司提供
纳米级碳酸钙; 山西兰花华明纳米材料有限公司

空心玻璃微珠; Sovi tec 公司; 牌号 PF11R

碳黑, 模的丽, L140, 棕榈蜡; 上海三爱富公司提供

1.2 测试方法

材料的拉伸强度, 拉断伸长率按 GB/ T528 - 1998, 撕裂强度按 GB/T529-91 在日本岛津万能电子拉力实验机上进行测试; 硬度测试采用邵 A 硬度, 按 GB/ T531 - 92 进行; 高温压缩永久变形测试按 GB/T7759-1996 进行; 硫化曲线测定采用 GB/T16584 进行; 试样电镜扫描分析按一般要求在扫描电镜 (SEM) 上观察。

2 结果与讨论

2.1 性能与分析

在相同工艺条件下的氟橡胶/玻璃微珠，氟橡胶/纳米碳酸钙，氟橡胶/碳黑，氟橡胶/无填料混炼胶体系的力学性能图表如下所示：

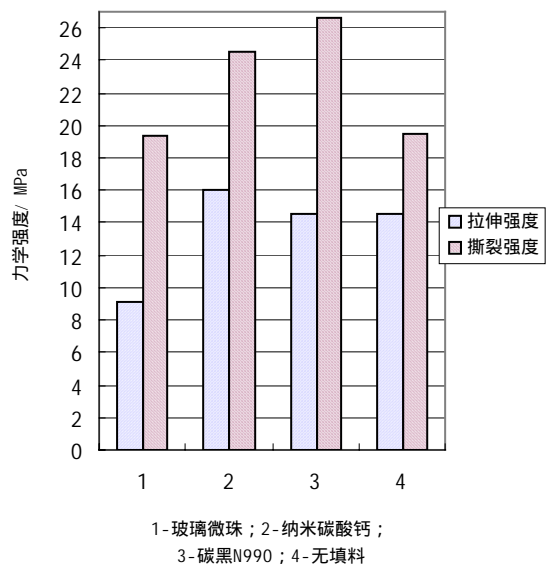


图1 不同填料体系对氟橡胶力学强度的影响

Fig 1 Effect of different filler on force strength

Of Fluoro-Rubber

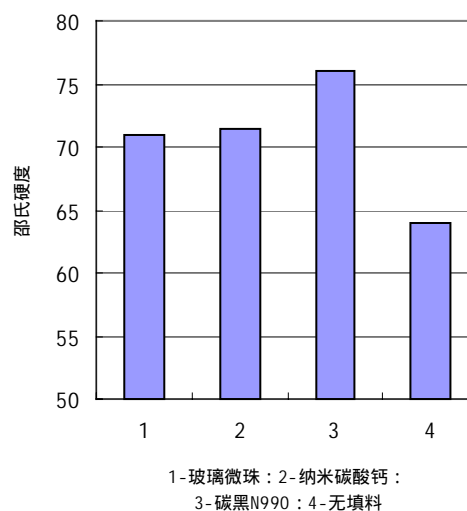


图2 不同填料体系对氟橡胶邵氏硬度的影响

Fig 2 Effect of different filler on Shore hardness

Of Fluoro-Rubber

表1 三种填料填充的氟橡胶混炼胶断裂伸长率%

注：填料量均为15质量份

填料种类	玻璃微珠	纳米碳酸钙	碳黑	无填料
断裂伸长率 (%)	228	241	266	293

表2 三种填料填充的氟橡胶混炼胶热压缩永久变形%

填料种类	玻璃微珠	纳米碳酸钙	碳黑	无填料
热压缩永久变形 (%)	28.3	8.6	7.0	7.5

由以上图表可以看出，氟橡胶在不加入填料的情况下，拉伸强度已达到14.5Mpa，撕裂强度为19.5Mpa，硬度为64，伸长率为293%。常用填料碳黑的加入几乎没起到补强的作用，反而降低了氟橡胶的弹性，使硬度大大增加，而玻璃微珠的加入更是极大的降低了氟橡胶的强度。但需要指出的一点是，在混炼胶的配方体系中，吸酸剂CF和活性MgO的加入，已经在一定程度上起到了填料的作用，所以如果仅仅是生胶硫化后的强度应该和上述值存在稍微的不同；在补强性方面我们由图可以看出，纳米碳酸钙所起的作用是明显的，强度提高了1.5Mpa，而硬度增加并不大。在抗撕裂性方面，碳黑和纳米碳酸钙所起的作用十分显著，相对与不加填料的氟橡胶混炼体系，撕裂强度都有了明显的提高。而在这方面，玻璃微珠几乎没有任何贡献。

再看耐热性能，由表二可以看出碳黑对提高氟橡胶耐热和压缩永久变形是有帮助的，纳米碳酸钙对这方面性能稍微有所降低，但影响不大。而玻璃微珠就较

大的削弱了氟橡胶的耐热和压缩永久变形能力。

2.2 形态分析

结合电镜扫描，我们可以从微观上对上述结果进行讨论：

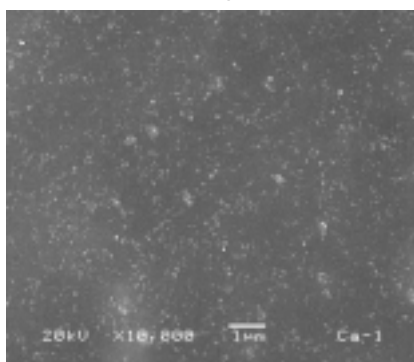


图 3 是填料为纳米碳酸钙
放大 20000 倍数的断面电镜图

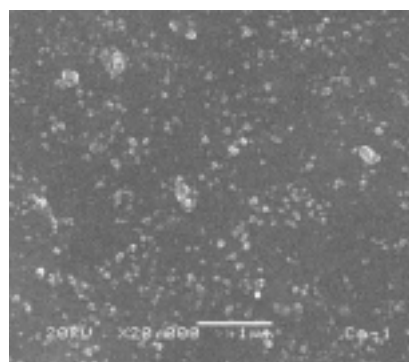


图 4 是填料为纳米碳酸钙
放大 10000 倍数的断面电镜图

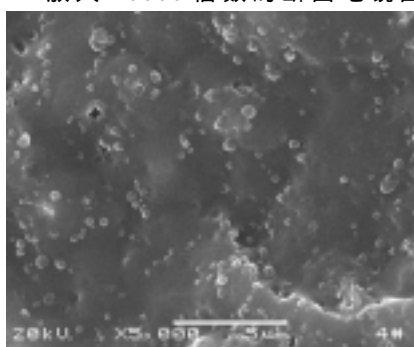


图 5 是填料为碳黑
放大 2000 倍数的断面电镜图

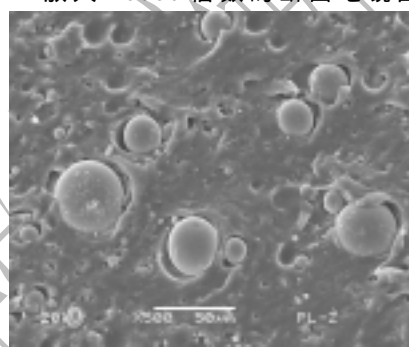


图 6 是填料为玻璃微珠
放大 500 倍数的断面电镜图

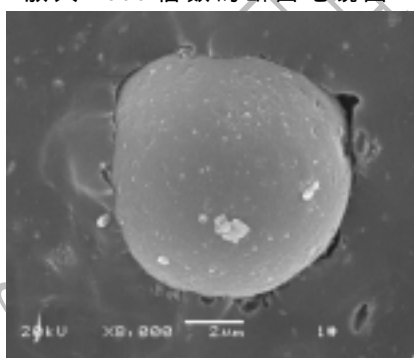


图 7 是填料为玻璃微珠
放大 8000 倍数的单颗粒电镜图

(Fig 3-7 is SEM photograph about microscopic-distribution of three fillers in fluoro-rubber)

图 3 与图 4 是纳米碳酸钙的微观电镜图，从图上的反映来看，在高倍数观察下，达到纳米级尺寸的碳酸钙填料颗粒在氟橡胶基体中能形成较为良好的分布，只在某些局部有团聚现象，纳米级超细碳酸钙具有超细、超纯的特点，生产过程中有效控制了晶形和颗粒大小，当粒子达到纳米级之后，存在着粒子与橡胶分子的接触面积增大，接触距离减小的有利因素，提高了粒子与橡胶分子的结合。当纳米碳酸钙颗粒在氟橡胶基体中能形成较为理想的分布时，会在基体中形成大量高活性表面或高活性点，从而大大增强了补强作用。这也就是纳米碳酸钙能对氟橡

胶提供较大力学补强的原因。但纳米碳酸钙的缺点是容易团聚在一起形成带有若干连接面的团聚体,纯靠机械加工剪切力无法打开团聚体结构,实现完全的纳米级分散,这在图 4 中可以很清楚的观察到,因此其特性不能充分发挥。而且团聚碳酸钙中的碱性残留物可能是对氟橡胶的耐热和压缩永久变形能力造成一定影响的原因。

图 5 是碳黑的微观电镜分布图,本次实验中采用的 N990 (MT 碳黑)本身具有粒径和比表面积小、结构低、易分散、流动性好的特点。从图可以看出,碳黑在氟橡胶基体中的分布是较为理想的,在断面上极少有填料颗粒脱离基体表面的现象。颗粒与基体之间的包附情况也比较良好,这就是碳黑 N990 能对氟橡胶起到力学补强和改善氟橡胶耐热和压缩永久变形的原因。但 N990 碳黑基本属于填充性碳黑,其补强作用有限,如果采用补强性喷雾碳黑 N330 作为氟橡胶填充体系,在本人以前研究中发现材料的拉伸强度将会有大幅度改善,但同时也使硬度变的过高,从而导致撕裂强度和断裂伸长率变的过低。因此,在选用碳黑做为氟橡胶填料体系时,可以考虑以填充性碳黑为主,再配合一定量的补强性碳黑混合使用相信效果会更好。

从图 6 可以看出在填料为玻璃微珠的氟橡胶样条断面上,玻璃微珠光滑裸出,没有与基体形成很好的包附,在微观下观察发现颗粒分布大小不均。从图 7 对单颗粒进行观察时还发现,玻璃微珠与基体界面的粘接存在很明显的缺陷裂缝,这样的微观裂缝在基体受力作用时,很容易形成应力集中,当应力增大到一定程度,这些裂缝就会向宏观方向发展,从而导致基体从这些扩大的裂缝处发生断裂。这可能就是当玻璃微珠充当填料体系时会对氟橡胶的力学性能和耐热压变性能造成很大损害的原因。

3 结论

不同填料体系因其形态,结构组成,以及在基体中微观分布的不同,决定了填料在氟橡胶的使用中是有其各自特点的。纳米碳酸钙对氟橡胶 2462 的补强作用最为明显,而且对硬度增加不大,但它的使用对氟橡胶的耐热永久变形能力有轻微损害。碳黑 N990 对氟橡胶 2462 的补强效果不如纳米碳酸钙,但它有助与提高 2462 胶的耐热永久变形能力。采用玻璃微珠做填料时,对力学及热性能的危害是明显的,但它的使用从某种程度上有降低氟橡胶体系粘度的作用。

参考文献:

- [1] 陈军,倪海鹰等,填料形态及加工工艺与氟橡胶拉伸性能关系,特种橡胶制品,2004. 6
- [2] 吴绍吟,马文石等,纳米碳酸改在弹性体中的应用,弹性体,2003. 13
- [3] Karasev.L. P;structure formation in SKF-26 fluorine-containing rubber using Pentaerythritolderivatives containing phosphorus,Polymer Science USSR (English Translation of Vysokomolekulyarnye Soyedineniya Series A), v22, n6, 1980, p1544-1553