

微胶囊化新型聚硫橡胶密封剂的性能试验与评估

王璇^{1,2}, 苑旭雯^{1,2}, 曹扬^{1,2}, 王浩伟³, 廖圣智³, 杨怀玉¹

(1.中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护实验室, 沈阳 230022; 2.中国科学技术大学 材料科学与工程, 合肥 110016; 3.中国特种飞行器研究所 结构腐蚀防护与控制航空科技重点实验室, 湖北 荆门 448035)

摘要: **目的** 研发新型聚硫橡胶密封剂, 并对其性能进行综合评估。**方法** 基于原位聚合技术, 制备以脲醛树脂为壁材, 液态聚硫橡胶为囊芯的微胶囊。通过考察微胶囊密封剂的稳定可靠性、力学性能(力矩和拉伸性能)等, 系统评价新型微胶囊密封剂的综合性能。**结果** 通过聚硫密封剂微胶囊化, 可将其装配工序由 5 步简化成 1 步, 实现密封剂的预涂覆功能。微胶囊密封剂的稳定可靠性实验结果表明, 长期储存后, 微胶囊颗粒形貌不变, 芯材聚硫橡胶未泄露和变性, 保持良好的化学反应活性。力学性能试验结果表明, 与原密封剂相比, 微胶囊密封剂的破坏力矩、拆卸力矩、拉伸强度和断裂拉伸强度明显提高, 断裂伸长率有所下降。**结论** 通过脲醛原位聚合技术成功制备出形貌规整、粒径分布单一的聚硫密封剂微胶囊, 实现聚硫密封剂包得住、不变性的目的。囊壁材料的引入对于密封剂力学性能有较大影响。

关键词: 微胶囊; 聚硫橡胶; 原位聚合; 力学性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.02.012

中图分类号: TQ333.94; O633

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)02-0072-05

Performance Test and Assessment of New Microencapsulated Polysulfide Rubber Sealant

WANG Xuan^{1,2}, YUAN Xu-wen^{1,2}, CAO Yang^{1,2}, WANG Hao-wei³, LIAO Sheng-zhi³, YANG Huai-yu¹

(1. Laboratory for Metal Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230022, China; 3. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Structural Corrosion Protection and Control, China Special Vehicle Research Institute, Jingmen 448035, China)

ABSTRACT: The paper aims to design and evaluate a novel microcapsule of polysulfide rubber sealant. Microcapsules were designed and prepared by in situ polymerization technology with the poly (urea-formaldehyde) resin (PUF) as shell material and the polysulfide rubber as core material. By investigating the stability reliability and the mechanical properties (torque and tensile property) of the microcapsule sealant, the comprehensive properties of microcapsule sealant were evaluated systematically. The

收稿日期: 2019-07-29; 修订日期: 2019-09-12

Received: 2019-07-29; **Revised:** 2019-09-12

作者简介: 王璇(1988—), 女, 辽宁沈阳人, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为金属腐蚀防护与微胶囊密封剂。

Biography: WANG Xuan (1988—), Female, from Shenyang, Liaoning, Master, Associate researcher, Research focus: metal corrosion protection and microcapsule sealant.

通讯作者: 杨怀玉(1963—), 男, 辽宁沈阳人, 博士, 研究员, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Corresponding author: YANG Huai-yu (1963—), Male, from Shenyang, Liaoning, Doctor, Researcher, Research focus: metal corrosion and protection.

function of pre-coating of polysulfide sealant was realized by microencapsulation technology. In this way, the assembly procedures of polysulfide sealants can be simplified from five steps into one step. The experimental results of the stability and reliability of microcapsule sealant showed that the microcapsule particles maintained the structure and morphology during long term storage. The core materials were free from leakage and degeneration and were kept of good chemical reactivity. Experimental results of the mechanical properties further demonstrated that although the fracture elongation rates slightly decreased, the breakaway and disassembly torques as well as tensile strength (at break) of cured polysulfide films were greatly improved, compared with the original sealant. The polysulfide sealant microcapsules with regular morphology and single size distribution were successfully prepared by in situ polymerization of urea-formaldehyde, achieving the purpose of microencapsulation and immutability of liquid polysulfide. The introduction of the capsule wall material has great influences to the mechanical properties of sealant.

KEY WORDS: microcapsule; polysulfide rubber; in situ polymerization; mechanical properties

飞机在服役过程中, 由于环境因素恶劣(海水、盐雾、高低温、湿热、光照、化学污染等), 容易遭受腐蚀的危害。尤其是在低空水上和海洋环境条件下, 腐蚀问题更加严重, 已成为制约飞机安全出勤、寿命延长以及维修/维护成本大幅升高的主要因素^[1-2]。综合分析近年来我国飞机暴露结构腐蚀故障的相关数据可以发现, 其腐蚀的发生多与密封防水效果密切相关^[3]。密封失效将给飞机的正常使用带来极大的安全隐患, 甚至有可能引发严重的飞行事故^[4]。由此可见, 研究探讨新型可靠的密封防腐技术, 以满足现代航空飞行器的密封/防腐需求, 显得极为迫切和必要, 目前已成为航空大国研发的重点工作。

与一般工业领域不同, 用于航空的密封剂产品行业标准高、要求严、使用环境也更加苛刻。一般采用性能相对稳定的橡胶类密封剂作为航空器及附件的密封材料, 其中, 聚硫密封剂是目前国内外常用的一种。它是液体聚硫橡胶为主要成分, 可在室温条件下通过硫化作用形成具有良好粘结力的一种弹性密封材料^[5]。液体聚硫橡胶特殊的分子结构使其对多种材料表面具有可靠的粘结性和密封性, 其硫化后的弹性体具有良好的耐油、耐溶剂、耐紫外线和耐老化能力。此外, 还可在较宽的温度范围内保持高弹性, 具有较长的使用寿命。因此, 近年来在航空领域得到广泛应用^[6], 尤其在飞机的螺纹锁固、铆钉密封防漏和装配固定等机械工业中表现出的优异性能, 使其在保证飞机安全运行中具有非常重要的作用, 也是密封装配设备的安全保障^[7]。

目前, 聚硫橡胶在飞机装配等工业应用时, 均采用人工湿装配的方法进行, 需经配胶、混胶、蘸胶、装配和除胶等工序, 涂覆装配过程工艺繁琐、操作复杂, 同时受工人熟练程度的影响, 装配效果难以保证。此外, 配胶后待涂覆密封胶的适用期也严格受限, 不可避免造成浪费。资料表明, 一架大型灭火/水上救援水陆两栖飞机, 仅螺钉和铆钉等连接件就可能达到百万级, 其中半数以上需要进行人工密封处理, 装配效率低, 因此造成生产成本大幅增加和生产周期过长

等问题。同时, 由于施胶和装配质量的不稳定, 还给生产过程带来诸多不便, 甚至有时会出现漏涂或少涂的现象, 这在很大程度上影响相关连接件的密封/防腐效果, 给后续的使用带来安全隐患, 甚至导致事故的发生^[8-9]。

为解决上述问题, 基于微胶囊包覆技术, 可将双组份聚硫密封剂的主剂作为囊芯包覆在高分子材料中, 并将聚硫密封剂微胶囊与硫化剂按一定比例混合, 制备成可预涂敷密封剂, 而后涂覆到螺钉或铆钉上。装配过程中, 由于受到外力的挤压, 包覆有聚硫密封剂主剂的微胶囊颗粒在外力作用下囊壁开裂, 囊芯释放出来, 与硫化剂接触后发生硫化反应, 从而达到密封与防腐的目的。不仅可有效简化装配工序, 降低生产成本, 而且可大幅提高装配质量和效率, 也为下一步密封剂的工业自动化预涂覆奠定坚实基础。

文献调研表明, 微胶囊技术已在医药、农药、食品和化妆品等领域得到广泛应用^[10-11]。在密封剂方面, 微胶囊技术虽在厌氧胶包覆方面有所涉及^[12-13], 但有关聚硫密封剂的微胶囊化研究国内外却未见报道。文中通过原位聚合技术, 研制出聚硫密封剂微胶囊, 进而通过密封剂包覆前后的力学性能对比研究, 对微胶囊密封剂的可靠性进行了综合评价。

1 试验方法

文献^[14]报道, 以脲醛树脂为壁材, 液态聚硫橡胶为芯材, 采用一步原位聚合在 O/W 乳液中制备出微胶囊颗粒。优化条件下所制备微胶囊颗粒的表面形貌如图 1 所示。

采用紫外分光光度计法对微胶囊中聚硫橡胶含量进行测定^[15], 并根据聚硫橡胶在微胶囊中的含量和聚合包覆后所得微胶囊产物量, 计算液态聚硫橡胶的包覆率。结果表明, 微胶囊中聚硫密封剂的质量分数为 65%, 密封剂的包覆率为 73%。

液态聚硫橡胶被包覆在微胶囊颗粒后的环境稳定性, 直接关系到密封剂性能的可靠性。因此, 将所

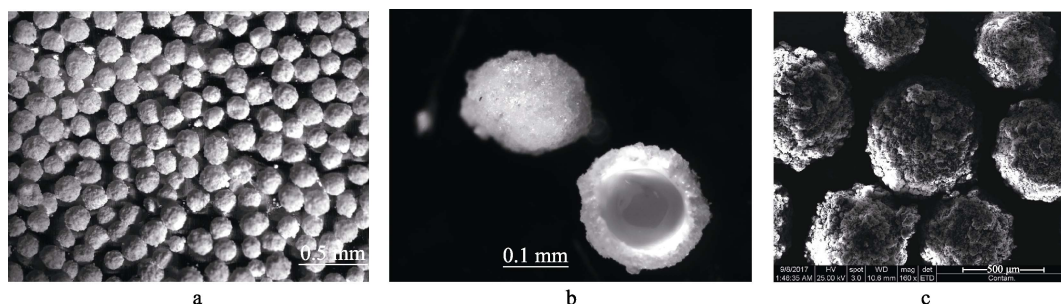


图1 优化条件下制备的微胶囊的光学图像(a)、截面形貌(b)和扫描电镜图像(c)

Fig.1 optical image (a), cross section morphology (b), and SEM image (c) of microcapsules prepared under the optimal conditions

制备密封剂胶囊在室温环境条件下长时间储存,通过考察其表面形貌(如颗粒形状、颜色和颗粒完整性)随储存时间的变化,可评定微胶囊是否受到环境因素的影响而发生变化,验证密封剂是否被包住而又没有泄露,以及包覆材料与囊芯物间的兼容性,并从侧面证明囊壁材料和被包覆物质的环境稳定性和可靠性。为验证密封剂胶囊长时间室内存放后囊芯物质的活性,选取不同储存时间的密封剂微胶囊,在相同的试验条件下,将密封剂与硫化剂按照规定比例混合,并充分研磨均匀后,进行硫化试验,进一步验证密封剂胶囊颗粒长期储存后的稳定性和可靠性。

依照 GB/T 18747.1—2002 和 HB 5315—1993,使用 SD-135-22 型数显扭矩扳手和 TLS 型数显表盘扭矩扳手测定力矩性能。试验件由 M10 外六角螺栓以及 M10 外六角加长螺母组成。试验件尺寸螺栓为 17 mm×6.4 mm(对角×厚度),螺母为 10 mm×17 mm×30 mm(内孔×外径×厚度)。螺栓螺母的表面不经处理,材质均为 45 号钢。根据相关标准,力矩测试试验在温度为(23±2)℃条件下进行。装配前将所有螺栓与螺母进行除油处理,涂胶应在试件除油、洗涤、干燥后 48 h 内进行。

根据 GB/T 528—2009,拉伸性能测试在 Shimadzu AGX-20kN 万能拉伸机上进行。为便于比较,对包覆前、后聚硫橡胶密封剂的拉伸强度、拉断伸长率、

断后伸长率等进行测定。测试试验温度为(23±2)℃,标准试样如图 2 所示。将试样对称地夹在拉力试验机的上、下夹持器上,使拉力均匀地分布在横截面上。整个实验过程中夹持器的移动速度控制在(500±50) mm/min 范围内,避免“肩部断裂”^[16]。

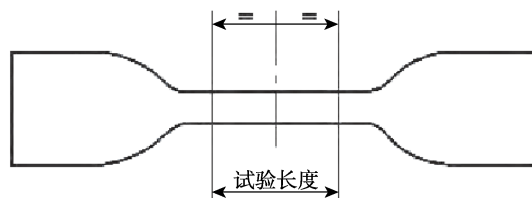


图2 标准哑铃状拉伸试样(试样长度为(20.0±0.5) mm)

Fig.2 standard dumbbell-shaped test specimen (sample length: (20.0±0.5) mm)

2 结果与讨论

2.1 微胶囊密封剂的环境稳定性和可靠性

在室内存放不同时间后,微胶囊颗粒的表面形貌如图 3 所示。可以看出,经室温长期储存后,微胶囊颗粒的形貌、颜色和大小均未发生可见的变化,也没出现诸如颗粒变形、开裂或者囊芯物外漏的情况,表明所制备的聚硫密封剂微胶囊颗粒长时间存放后表观性能稳定,可在室温条件下长时间保存。

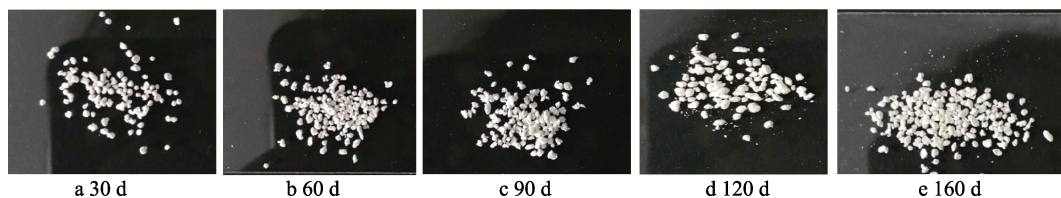


图3 室温下存放不同时间后微胶囊颗粒的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of polysulfide sealant microcapsules after storage at room temperature for different times

为验证密封剂胶囊长时间存放后囊芯物质的反应活性,选取不同储存时间的微胶囊,在相同试验条件下与硫化剂进行硫化实验。密封剂微胶囊室内放置不同时间后与硫化剂反应所生成的弹性体照片如图 4 所示。

从实验结果可看出,相同试验条件下,放置不同时间的微胶囊颗粒均能与硫化剂发生硫化反应,并形成连续的胶膜,且胶膜从载玻片上剥离后,具有一定的弹性。由此可见,包覆液态聚硫橡胶的微胶囊颗粒具有良好的环境稳定性和可靠性。

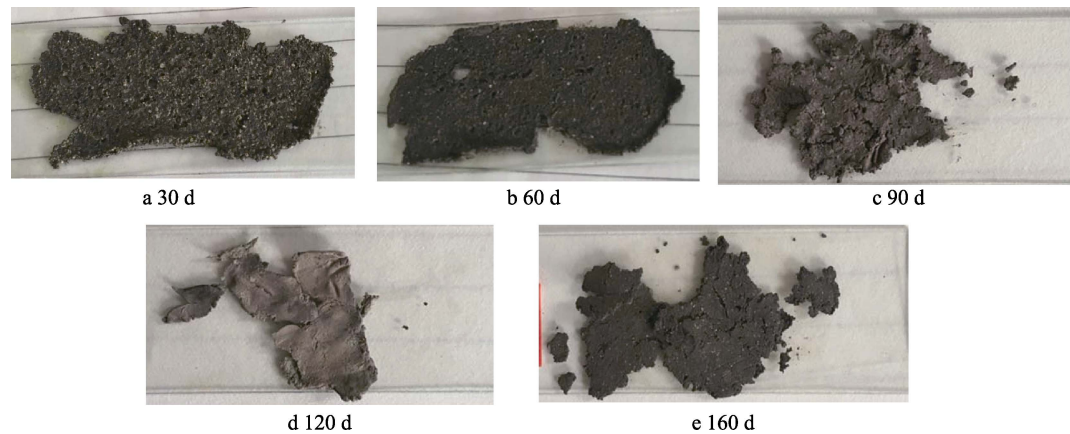


图 4 密封剂微胶囊在室内放置不同时间后与硫化剂交联硫化后照片
Fig.4 Images of cured polysulfide sealant films after storage at room temperature for different times

2.2 力学性能测试

根据微胶囊中密封剂含量测定结果，将聚硫橡胶微胶囊与硫化剂按一定比例混合，涂覆在螺栓试验件表面制成干膜，再把配套的螺母拧进螺栓，测定并记录破坏力矩 (T_b) 和拆卸力矩 (T_d) 随硫化时间的变化。包覆前后密封剂 T_b 和 T_d 随硫化时间的变化如图 5 所示。

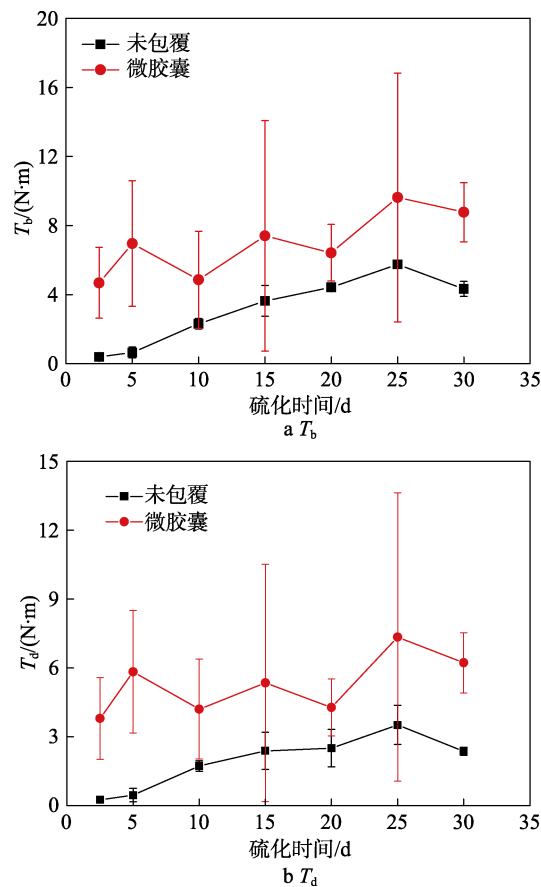


图 5 包覆前后密封剂的 T_b 和 T_d 随硫化时间的变化
Fig.5 Variations of T_b (a) and T_d (b) with the curing time for sealant before and after microencapsulation

对比包覆前后聚硫密封剂的 T_b 和 T_d 结果可见，包覆前后密封剂力矩的变化规律与趋势基本一致。随着硫化时间的增加， T_b 和 T_d 逐渐增大，在 25 d 时达到最大值。微胶囊密封剂的最大 T_b 和 T_d 值分别是未包覆密封剂的 3.1 和 3.3 倍。继续增加硫化时间， T_b 和 T_d 略有减小。该结果表明，与未包覆密封剂相比，微胶囊化后密封剂的力矩性能得到很大程度的提升。

2.3 拉伸性能测试

将包覆前后的聚硫橡胶按一定比例与硫化剂混合后进行室温 (25 ℃) 硫化，并按相关标准制备拉伸试片。分别对硫化 15、20、25 d 的试样进行测试，实验结果见表 1。

表 1 包覆前后密封剂拉伸强度、断裂强度和断裂伸长率
随着硫化时间的变化

样品	拉伸强度/MPa	断裂拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
未包覆试样 (硫化 15 d)	0.90	0.87	1.65
未包覆试样 (硫化 20 d)	0.48	0.47	2.21
未包覆试样 (硫化 25 d)	1.04	1.02	3.01
微胶囊试样 (硫化 15 d)	2.08	2.01	1.31
微胶囊试样 (硫化 20 d)	1.45	1.31	1.63
微胶囊试样 (硫化 25 d)	2.18	2.04	1.92

对比不同硫化时间下的拉伸结果可见，包覆与未包覆密封剂的拉伸强度、断裂拉伸强度，及断裂伸长率随硫化时间的增加而有所提高。相同硫化条件下，微胶囊密封剂的拉伸强度明显高于未包覆聚硫密封

剂,分别为未包时的131%、202%和109%。尽管微胶囊密封剂的断裂伸长率下降(分别为未包覆时的80%,74%和64%),但断裂拉伸强度在相同的硫化时间条件下可达到未包覆密封剂的2.3倍、2.8倍和2倍。表明微胶囊化后聚硫密封剂的拉伸强度和断裂拉伸强度均有明显提升,断后伸长率略降低,这与微胶囊壁材的引入具有一定的关系。

3 结论

文中从环境稳定可靠性、力学性能等方面考察了新型微胶囊密封剂的综合性能。结果表明,与未包覆聚硫密封剂相比,微胶囊密封剂更便于储存,在室温环境下可长期保持稳定可靠性及硫化反应活性。微胶囊化后,密封剂的力学性能得到较大程度提高,但断裂伸长率降低。该研究为进一步发展聚硫密封剂预涂覆工艺自动化提供了可靠的技术基础。

参考文献:

- [1] 刘丽萍,冯志力,刘嘉.航空橡胶密封材料发展及应用[J].军民两用技术与产品,2013(6):13-16.
LIU L P, FENG Z L, LIU J. Advance and Application of Aeronautical Rubber and Sealing Materials[J]. Dual Use Technologies and Products, 2013(6): 13-16.
- [2] 宋英红,杨亚飞,吴松华.航空聚硫密封剂的发展现状分析[J].中国胶粘剂,2013,22(2):49-52.
SONG Y H, YANG Y F, WU S H. Development Actuality Analysis of Aviation Polysulfide Sealant[J]. China Adhesives, 2013, 22(2): 49-52.
- [3] 杨亚飞,索军营,章谏正,等.偶联剂对改性聚硫密封剂粘接性能的影响[J].粘接,2011,32(3):65-67.
YANG Y F, SUO J Y, ZHANG J Z, et al. Effect of Coupling Agent on Bonding Properties of Modified Polysulfide Sealant[J]. Adhesion, 2011, 32(3): 65-67.
- [4] FARAJPOUR T, BAYAT Y, KESHAVARZ M, et al. Viscoelastic and Thermal Properties of Polysulfide Modified Epoxy Resin: The Effect of Modifier Molecular Weight[J]. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 2013, 44(12): 991-996.
- [5] 王忠兵,石玉霞,洪强,等.改性聚合物微球的制备及其在聚硫密封胶中的应用[J].中国胶粘剂,2015,24(5):11-15.
WANG Z B, SHI Y X, HONG Q, et al. Preparation of Modified Polymer Microspheres and Its Application in Polysulfide Sealant[J]. China Adhesives, 2015, 24(5): 11-15.
- [6] MINKIN V S, KHAKIMULLIN Y N, DEBERDEEV T R, et al. Influence of the Nature of a Curing Agent on the Peculiarities of Formation of Vulcanization Networks in Polysulfide Sealants[J]. Polymer Science Series D, 2009, 2(4): 195-198.
- [7] 刘嘉,苏正涛,栗付平.航空橡胶与密封材料[M].北京:国防工业出版社,2011.
- [8] LIU J, SU Z T, LI F P. Aeronautical Rubber and Sealing Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.
- [9] MATSUI T, NAKAJIMA M, NONAKA T, et al. New Liquid Polysulfide Polymer Terminated with Silyl Group[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(6): 2642-2649.
- [10] GAO W, BIE M, LIU F, et al. Self-healable and Reprocessable Polysulfide Sealants Prepared from Liquid Polysulfide Oligomer and Epoxy Resin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(18): 15798-15808.
- [11] 范国强,全维盛,胡小红,等.交联壳聚糖水凝胶填充层状微胶囊的制备与性能[J].高等学校化学学报,2008(10):2086-2090.
FAN G Q, TONG W J, HU X H, et al. Fabrication and Properties of Chitocan Hydrogel Filled Multilayer Microcapsules[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2008(10): 2086-2090.
- [12] 焦鑫,赵迪,张姚,等.聚二甲基丙烯酸乙二醇酯壁材微胶囊的制备及其表征[J].高分子学报,2016(3):45-51.
JIAO X, ZHAO D, ZHANG Y, et al. Preparation and Characterization of MICROCAPSULES with Poly (Ethylene Glycol Dimethacrylate) (PEGDMA) Shell[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(3): 345-351.
- [13] 陈耀,胡孝勇,张银钟.可预涂微胶囊厌氧胶的研究进展[J].中国胶粘剂,2010,19(6):54-57.
CHEN Y, HU X Y, ZHANG Y Z. Research Progress of Precoatable Microcapsule Type Anaerobic Adhesive[J]. China Adhesives, 2010, 19(6): 54-57.
- [14] 杨晓娜,黄海江,甘志勇,等.能提高壁材抗渗透性的可预涂厌氧胶微胶囊及制备方法:中国,CN104941-545A[P].2015-09-30.
YANG X N, HUANG H J, GAN Z Y, et al. Precoatable Anaerobic Adhesive Microcapsule Capable of Raising Penetration Resistance of Wall Materials And Preparation Method: China, CN104941545A[P]. 2015-09-30.
- [15] 王璇,金涛,王浩伟,等.基于脲醛原位聚合制备聚硫密封剂微胶囊[J].高等学校化学学报,2018,39(2):397-404.
WANG X, JIN T, WANG H W, et al. Preparation and Characterization of Polysulfide Sealant Microcapsules Based on in Situ Polymerization of Urea and Formaldehyde[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2018, 39(2): 397-404.
- [16] 王璇,金涛,王浩伟,等.紫外分光光度法测定聚硫密封胶中二氧化钛[J].化学分析计量,2017,26(4):24-27.
ANG X, JIN T, WANG H W, et al. Quantitative Detection of TiO₂ in Polysulfide Sealant by Ultraviolet Spectrophotometry Method [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2017, 26(4): 24-27.
- [17] GB/T 528—2009,硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S].
GB/T 528—2009, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic-determination of Tensile Stress-Strain Properties[S].