

双酚 AF 硫化体系氟橡胶焦烧性能的改善

李先文, 陈小娟

(江苏如皋橡胶厂, 江苏 如皋 226500)

摘要: 试验考察改善双酚 AF 硫化体系氟橡胶胶料焦烧性能的方法。结果表明, 门尼粘度 $[ML(1+10)121\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 小于 50 的氟橡胶生胶的加工安全性和流动性较好; 生胶氟含量越高, 焦烧倾向越小; 交联剂双酚 AF 用量越大, 焦烧安全性越好, 但用量过大对成本和物理性能不利; 促进剂 BPP 用量对胶料的硫化特性影响显著, 但不易将物理性能和焦烧性能调至最佳; 加入防焦剂, 如对硝基苯酚、对硝基苯甲酸或邻羟基苯甲酸可起到较好的防焦烧作用, 且硫化胶的物理性能无明显劣化。

关键词: 双酚 AF; 氟橡胶; 焦烧性能

中图分类号: TQ333.93; TQ330.38⁺5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)03-0159-03

氟橡胶具有优异的耐高温、耐油和耐各种化学品侵蚀的特性。目前, 发达国家主要采用硫化速度快、硫化胶压缩永久变形小和物理性能优异的双酚类硫化体系对氟橡胶进行硫化, 效果较好。但国内许多企业由于对该硫化体系运用不当, 在加工过程中存在一些问题, 特别是在胶料用量大、自动化程度高的挤出和注塑模压过程中容易发生焦烧, 导致产品报废率高, 劳动效率低, 设备损坏, 甚至停产。

本工作对改善双酚 AF 硫化体系氟橡胶胶料的焦烧性能进行了试验性研究, 现介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

氟橡胶, 2[#]胶(偏氟乙烯和六氟丙烯二元共聚物), 门尼粘度 $[ML(1+10)121\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 分别为 30, 40, 50, 70 和 90, 氟的质量分数为 0.658; 3[#]胶(偏氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯三元共聚物), 门尼粘度 $[ML(1+10)121\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 为 50~60, 氟的质量分数分别为 0.671, 0.683, 0.688 和 0.698, 均由中昊晨光化工研究院提供。交联剂双酚 AF, 苄基三苯基氯化磷(促进剂 BPP), 中昊晨光化工研究院提供。对硝基苯酚, 海辰化

工厂提供。对硝基苯甲酸, 宁波联宇进出口有限公司提供。邻羟基苯甲酸, 新旅程国际贸易公司提供。

1.2 测试仪器与设备

$\Phi 152\text{ mm}$ 开炼机, 常州橡塑机械厂产品; 无转子硫化仪, 无锡市蠡园电子化工设备厂产品; 45 t 平板硫化机, 江阴市华丰橡机有限公司产品; 401B 型热空气老化箱, 江都试验机械厂产品。

1.3 胶料制备

试验基本配方为: 氟橡胶 100, 交联剂双酚 AF 2, 促进剂 BPP 0.5, 氧化镁 3, 氢氧化钙 6, 炭黑 N990 30。

用开炼机混炼, 加料顺序为: 氟橡胶→氧化镁→氢氧化钙→炭黑 N990→交联剂→促进剂→防焦剂。混炼时辊温不超过 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 混炼后需停放 12 h 以上, 然后返炼薄通 10 遍。一段硫化采用平板硫化机, 硫化条件为 $177\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$; 二段硫化采用热空气老化箱, 硫化条件为室温 $\times 2\text{ h}\rightarrow 150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}\rightarrow 180\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}\rightarrow 200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}\rightarrow 230\text{ }^{\circ}\text{C}\times 18\text{ h}\rightarrow$ 自然降至室温。

1.4 性能测试

硫化特性按 GB/T 16584—1996 测试; 拉伸性能按 GB/T 528—1998 测试, 试样为 2 型试样; 邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—1992 测试; 压缩永久变形按 ASTM D 2000 测试, 选用方法 B 和 25% 的压缩率, 压缩条件为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 。

作者简介: 李先文(1974-), 男, 四川南部县人, 工程师, 学士, 主要从事有机氟橡胶和有机硅橡胶等特种橡胶的配方、工艺及应用开发工作。

2 结果与讨论

常用于改善双酚类硫化体系氟橡胶胶料焦烧性能的方法有 4 种:选择适宜的氟橡胶生胶;改变交联剂用量;减小促进剂用量;加入适宜的防焦剂。

2.1 氟橡胶生胶门尼粘度和氟含量的影响

门尼粘度和氟含量是氟橡胶生胶的两个重要特性指标,直接影响着胶料的硫化特性和物理性能。门尼粘度对胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 氟橡胶生胶门尼粘度对胶料硫化特性的影响

项 目	二元共聚氟橡胶门尼粘度			
	30	50	70	90
t_{10}/s	98	82	61	40
t_{90}/s	164	143	125	100
$M_L/(N \cdot m)$	0.17	0.24	0.35	0.48
$M_H/(N \cdot m)$	1.24	1.42	1.59	1.74

注:硫化仪测试条件为 177 ℃×8 min。

由表 1 可见,氟橡胶生胶门尼粘度对胶料硫化特性的影响较大。生胶门尼粘度越小,胶料的焦烧安全性越好(t_{10} 大)。其原因在于,门尼粘度越小,通常相对分子质量越小,交联点越分散,在较小交联密度时的流动性越好,硫化转矩在硫化初期变化较小,相应地, t_{10} 就大。可以认为,生胶门尼粘度小于 50 时加工较安全,门尼粘度大于 50 时易焦烧。

生胶的氟含量对焦烧也有较大的影响,试验结果如表 2 所示。

表 2 氟橡胶氟含量对胶料性能的影响

项 目	三元共聚氟橡胶胶的质量分数			
	0.671	0.683	0.688	0.698 ¹⁾
硫化特性(177 ℃×8 min)				
t_{10}/s	102	201	310	—
t_{90}/s	182	250	435	—
$M_L/(N \cdot m)$	0.28	0.34	0.49	—
$M_H/(N \cdot m)$	1.85	1.65	1.40	—
压缩永久变形/%	30	34	39	—

注:1)氟的质量分数为 0.698 的氟橡胶的硫化曲线显示,该胶料在此过程中几乎不硫化。

由表 2 可见,氟含量对胶料的焦烧性能影响很大,氟含量越大,发生焦烧的倾向越小。因为氟含量越大,胶料中的交联点越少,硫化活性越低,交联反应越难进行,但氟含量很高的氟橡胶最小转矩较大,且正硫化时间较长,表明其加工工艺性

差,同时其硫化胶的压缩永久变形也较大,再加上价格偏高,因此仅应用于比较特殊的场合。

2.2 交联剂用量的影响

表 3 所示为交联剂双酚 AF 用量对胶料性能的影响。

表 3 交联剂用量对胶料性能的影响

项 目	交联剂双酚 AF 用量/份				
	1.2	1.5	2	2.5	2.7
硫化特性(177 ℃×8 min)					
t_{10}/s	55	95	128	139	144
t_{90}/s	90	125	190	200	220
$M_L/(N \cdot m)$	0.28	0.26	0.25	0.24	0.24
$M_H/(N \cdot m)$	1.48	1.51	1.53	1.65	1.69
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	72	74	76	79	80
拉伸强度/MPa	10.2	11.5	12.1	11.3	10.0
拉断伸长率/%	250	220	200	170	150

注:试验选用门尼粘度为 40 的二元共聚氟橡胶,促进剂 BPP 用量为 0.3 份。

由表 3 可见,胶料的焦烧时间随交联剂双酚 AF 用量的增大而延长,这说明交联剂用量越大,氟橡胶的焦烧安全性越好,增大交联剂用量可以达到预防焦烧的目的^[1]。但由于交联剂双酚 AF 价格较高,增大用量将使得生产成本提高,同时交联剂用量增大还将导致最大转矩和交联密度增大,因此只有交联密度在某一适当范围时,其加工和物理性能才均能达到最佳。交联剂双酚 AF 用量对焦烧性能的影响原因有待进一步研究。

2.3 促进剂用量的影响

促进剂 BPP 对胶料性能的影响如表 4 所示。

表 4 促进剂用量对胶料性能的影响

项 目	促进剂 BPP 用量/份				
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
硫化特性(177 ℃×8 min)					
t_{10}/s	150	122	90	51	45
t_{90}/s	300	204	150	100	90
$M_L/(N \cdot m)$	0.23	0.25	0.28	0.32	0.45
$M_H/(N \cdot m)$	1.21	1.48	1.52	1.79	1.71
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	70	76	77	79	83
拉伸强度/MPa	9.6	11.8	12.5	12.0	10.2
拉断伸长率/%	280	210	190	180	130

注:试验选用门尼粘度为 40 的二元共聚氟橡胶。

由表 4 可见,促进剂 BPP 用量对胶料硫化特性的影响程度明显高于生胶门尼粘度和交联剂双酚 AF 用量。随着促进剂 BPP 用量的增大,胶料的焦烧时间大幅度缩短,当促进剂 BPP 用量为 0.2 和 0.3 份时,虽然胶料的流动性好,又没有焦烧危险,但是硫化时间太长,从最大转矩较小也可看出胶料的交联密度较小,硫化程度不足,这将使制品粘模和强度偏低;当促进剂 BPP 用量为 0.5 和 0.6 份时,硫化速度又太快,很容易发生焦烧,同时,胶料流动性差,发脆,热撕裂性差,由于交联密度过高,因此硫化胶硬度高,拉伸强度和拉断伸长率反而有所下降。可见促进剂 BPP 用量越大,交联剂双酚 AF 的硫化活性越高,焦烧时间越短,越容易发生焦烧。

2.4 防焦剂类型的影响

以上提到的 3 种方法虽然能够改善氟橡胶的焦烧性能,但都或多或少地以延长硫化时间和损害硫化胶物理性能为代价。加入具有延迟交联引发点且对硫化后制品的物理性能无明显影响的防焦剂来改善胶料的焦烧性能是更好的方法。目前我们常选用含有一羟基或羧基的化合物,如对硝基苯酚、对硝基苯甲酸和邻羟基苯甲酸作为交联剂双酚 AF 硫化体系氟橡胶胶料的防焦剂。

表 5 防焦剂对胶料硫化特性的影响

项 目	防焦剂类型			
	空白	对硝基 苯甲酸	邻羟基 苯甲酸	对硝基 苯酚
防焦剂用量/份	0	0.51	0.41	0.41
t_{10}/s	88	150	160	120
t_{90}/s	154	210	220	180
$M_L/(N \cdot m)$	0.14	0.09	0.10	0.10
$M_H/(N \cdot m)$	1.54	1.53	1.51	1.52

注:选用门尼粘度为 30 的二元共聚氟橡胶,防焦剂的量均为 0.003 mol,硫化仪测试条件为 177 ℃×8 min。

由表 5 可见,加入的 3 种防焦剂均具有硫化延迟作用。在硫化初期,防焦剂的活性大于交联剂双酚 AF,阻碍了双酚 AF 与氟聚合物的交联,但由于含一羟基或羧基化合物的离解常数小于交联剂双酚 AF,经过一段时间后,双酚 AF 离解后

的活性离子浓度高于含一羟基或羧基化合物离解后的活性离子浓度,于是出现交联引发点,从而起到延迟硫化的作用^[2]。还注意到,加入各种防焦剂后,硫化转矩变化很小,说明加入这几种化合物对胶料加工性能和物理性能影响很小。如果选择的防焦剂适当,加工性能和物理性能还可以进一步提高。

3 结语

试验得出以下 4 点结论。

(1)门尼粘度[ML(1+10)121 ℃]小于 50 的氟橡胶生胶的加工安全性和流动性较好,硫化时间适中;生胶氟含量越高,焦烧倾向越小。

(2)交联剂用量越大,焦烧安全性越好,但用量太大将提高成本并对物理性能产生不利影响。

(3)促进剂 BPP 的用量对胶料的硫化特性影响显著,但不易将物理性能和防焦性调至最佳。

(4)加入防焦剂,如对硝基苯酚、对硝基苯甲酸、邻羟基苯甲酸后,胶料的防焦烧性能较好,硫化胶的物理性能无明显劣化。如果选择的防焦剂适当,胶料流动性能和物理性能还可进一步提高。

除了考虑上述几个方面因素的影响外,也可以通过改变吸酸剂的种类和用量、调节胶料硫化特性来改善双酚类硫化体系氟橡胶胶料的焦烧性能,如将氧化镁改为氧化铅和改变氢氧化钙用量等。还可以采用添加弱酸性填料的方法。但是这些方法对胶料的物理性能和加工性能影响较大,而且受制品具体要求的限制,因此难以推广应用。

在调整双酚类硫化体系氟橡胶胶料焦烧性能时,需综合考虑多种方法的利弊,兼顾制品的物理性能和使用特性以及胶料加工工艺的具体要求,选择最适合的方法。

参考文献:

[1] 倪海鹰,陈 军,杜跃兵,等. 氟橡胶中双酚 AF 硫化体系的硫化特性分析[J]. 特种橡胶制品,2002,23(2):22-23.
[2] 李先文,陈小娟. 一羟基或羧基化合物在氟橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品,2003,24(4):21.