

SKTFT-25 共聚氟硅橡胶的低温特性

苏正涛, 钱黄海, 米志安, 焦冬生

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要:研究 SKTFT-25 共聚氟硅橡胶的低温特性。动态热力学分析结果表明, SKTFT-25 共聚氟硅橡胶是非结晶性橡胶。压缩耐寒因数试验结果表明, SKTFT-25 在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的压缩耐寒因数为 0.45, 在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的压缩耐寒因数仍达 0.33。耐介质试验表明, SKTFT-25 具有一定的耐油性。

关键词:氟硅橡胶; 共聚氟硅橡胶; 低温性能

中图分类号: TQ333.93 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)05-0281-03

以 γ -三氟丙基甲基硅氧烷为结构单元的氟硅橡胶具有良好的耐油、耐溶剂性能和优异的耐高低温性能, 在航空工业中应用广泛^[1~4]。由于氟硅橡胶价格很高, 在一些对耐油性要求不很高而对耐高低温性要求比较高的情况下, 若选用甲基乙基硅橡胶, 其耐油性能不能满足要求, 而选用氟硅橡胶, 其耐油性又不能充分利用。如果采用共聚氟硅橡胶, 则既可以降低材料成本, 又可以克服甲基乙基硅橡胶/氟硅橡胶共混物硫化胶易分层、抗疲劳性能差的缺点。另外, 共聚氟硅橡胶还具有非常好的低温性能, 而甲基乙基硅橡胶、通用氟硅橡胶及其共混物没有这个特性^[5~9]。共聚氟硅橡胶具有中等的耐油性性能和良好的耐热性能, 可以在接触机油的环境中作为密封垫和油封等使用, 也可以在航空工业可能受到少量燃油污染的环境中作为弹性体密封件等使用^[10]。

1 实验

1.1 主要原材料

氟硅橡胶 SKTFT-100、共聚氟硅橡胶 SKTFT-25, 俄罗斯样品; 羟基氟硅油, 上海有机氟材料研究所产品; 气相法白炭黑, 牌号 A-380, 沈阳永新化工股份公司产品; 甲基乙基硅橡胶

110-2VT、羟基硅油, 成都有机硅中心产品; 氧化铁和硫化剂 DCP, 市售。

1.2 试验配方

基本配方: 生胶 100, 白炭黑 40, 羟基硅油(或羟基氟硅油) 10, 氧化铁 5, 硫化剂 DCP 0.6。

1.3 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行, 加入生胶包辊后, 分批加入白炭黑、羟基氟硅油(或羟基硅油); 白炭黑全部混入后加氧化铁和硫化剂 DCP, 混合均匀后薄通 3 次打卷备用。胶料停放 24 h 后进行硫化。胶料硫化分为一段硫化和二段硫化。一段硫化条件为: $160\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times 15\text{ min}$; 二段硫化条件为: $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$, 在电热鼓风干燥箱中进行。

1.4 性能测试

拉伸强度和拉断伸长率按 GB/T 528—1998 测定; 硬度按 GB/T 531—1998 测定; 耐热空气老化性能按 GB 3512—2001 测定; 耐参考燃油 B 的性能按 GB/T 1690—1992 测定; 压缩耐寒因数按 GB 6034—1985 测定。

动态热力学分析(DTMA)在美国 Rheometric Scientific 公司的 DTMA IV 型分析仪上进行, 以单悬臂梁模式夹持试样, 升温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 频率为 1 Hz, 温度范围为 $-140\sim+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 低温特性

橡胶具有高弹性, 但在低温下由于橡胶分子

作者简介:苏正涛(1970-), 男, 河北灵寿县人, 北京航空材料研究院高级工程师, 博士, 主要从事硅橡胶和氟橡胶等特种橡胶以及织物增强航空橡胶膜片等精密橡胶制品的研究与开发工作。

热运动减弱,就会逐渐失去弹性。影响橡胶耐寒性的两个重要过程是玻璃化转变和结晶转变。有机硅橡胶硫化胶的耐寒性与玻璃化过程和结晶过程有关。二甲基硅橡胶和甲基乙烯基硅橡胶的玻璃化温度为 $-130\sim-125\text{ }^{\circ}\text{C}$,甲基苯基乙烯基硅橡胶为 $-115\sim-110\text{ }^{\circ}\text{C}$;甲基乙基硅橡胶为 $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。虽然二甲基硅橡胶和甲基乙烯基硅橡胶的玻璃化温度很低,但其硫化胶在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置后会由于强烈结晶而失去弹性,因此它在低温下的长时间工作能力受到限制。用乙基、苯基或三氟丙基取代甲基可以破坏聚二甲基硅氧烷分子链的规整性,极大地降低聚合物的结晶温度和结晶程度,改善有机硅橡胶的低温性能^[11]。

DTMA 是一种现代仪器分析方法,它测定材料在交变应力(或应变)作用下作出的应变(或应力)响应随温度或频率的变化。DTMA 测定材料玻璃化温度的灵敏度比差示扫描热分析(DSC)高2~3个数量级,能够灵敏地检测材料的微小变化,从而评价材料的耐热性和耐寒性^[12]。图1,2和3分别示出 SKTFT-25, SKTFT-100 和 110-2VT 硫化胶的 DTMA 曲线。 E' 是贮能模量, E'' 是损耗模量, $\tan\delta$ 是损耗因子。对比图1,2和3可以看出,SKTFT-25 共聚氟硅橡胶和 SKTFT-100 氟硅橡胶是非结晶性橡胶,110-2VT 乙烯基硅橡胶是结晶性橡胶。

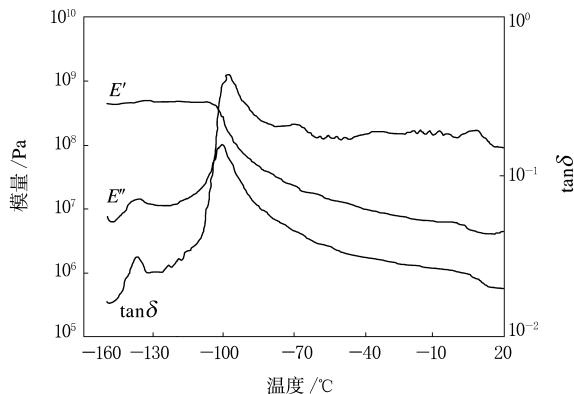


图1 SKTFT-25 共聚氟硅橡胶硫化胶的 DTMA 曲线

从图1可以看出,SKTFT-25 共聚氟硅橡胶硫化胶在 $-140\sim+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内有两个损耗模量峰,峰值在 -136.4 和 $-100.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $-136.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的损耗模量峰可能是羟基硅油引起的,在

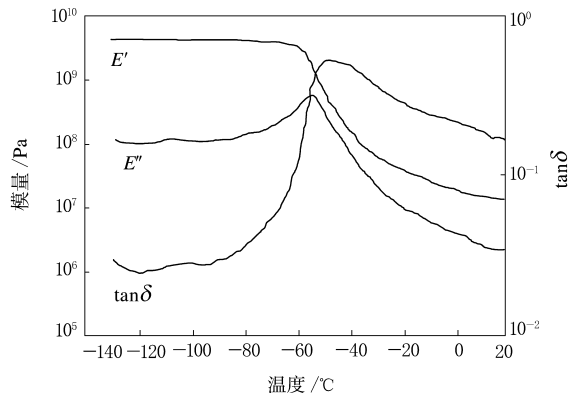


图2 SKTFT-100 氟硅橡胶硫化胶的 DTMA 曲线

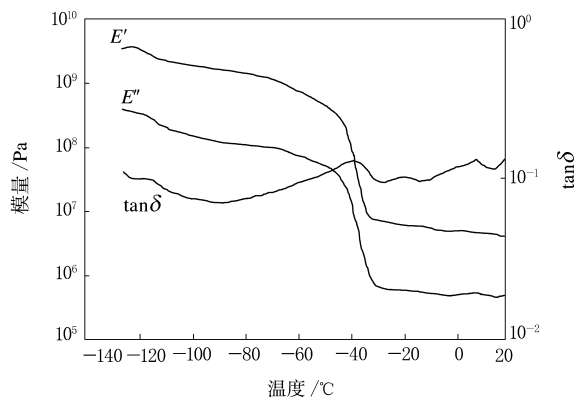


图3 110-2VT 乙烯基硅橡胶硫化胶的 DTMA 曲线
— $100.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的损耗模量峰是 SKTFT-25 共聚氟硅橡胶本身产生的。

从图2可以看出,SKTFT-100 氟硅橡胶硫化胶只有一个损耗模量峰,峰值在 $-55.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

从图3可以看出,110-2VT 甲基乙烯基硅橡胶硫化胶有一个很小的损耗模量峰,峰值在 $-117.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,而在 $-40.0\sim-30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间由于橡胶结晶,其损耗模量快速增大了1个数量级以上。若以损耗模量峰出现时的温度表示玻璃化温度 T_g ,则 SKTFT-25 共聚氟硅橡胶和 SKTFT-100 氟硅橡胶硫化胶的 T_g 分别为 -100.5 和 $-55.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,SKTFT-25 共聚氟硅橡胶硫化胶的 T_g 比 SKTFT-100 氟硅橡胶低 $45.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,具有非常优异的低温性能。

2.2 压缩耐寒因数

表1示出了 SKTFT-25 共聚氟硅橡胶、SKTFT-100 氟硅橡胶和 110-2VT 甲基乙烯基硅橡胶硫化胶的物理性能。从表1可以看出,SKTFT-

25 共聚氟硅橡胶的力学性能与 SKTFT-100 氟硅橡胶差别不大,耐油性能差,在参考燃油 B 中经 23℃×24 h 浸泡后质量增大 98%(SKTFT-100 氟硅橡胶硫化胶仅为 8%),但与甲基乙烯基硅橡胶相比,SKTFT-25 仍具有一定的耐油性能。

从表 1 还可以看出,在-55℃下 SKTFT-25 共聚氟硅橡胶的压缩耐寒因数为 0.53,而 SKTFT-100 氟硅橡胶为 0.12,110-2VT 甲基乙烯基硅橡胶为 0.45;在-60℃下 SKTFT-25 共聚氟硅橡胶的压缩耐寒因数为 0.45,而 SKTFT-100 氟硅橡胶为 0.06,110-2VT 甲基乙烯基硅橡胶为 0.20;SKTFT-25 共聚氟硅橡胶在-70℃下的压缩耐寒因数仍达 0.33,具有非常好的低温性能。110-2VT 甲基乙烯基硅橡胶由于在-40.0~-30.0℃之间强烈结晶,尽管其在-60℃下的压缩耐寒因数可达 0.20,但其低温长期使用温度应不低于-30.0℃。SKTFT-25 共聚氟硅橡胶的低温性能比 SKTFT-100 氟硅橡胶、110-2VT

甲基乙烯基硅橡胶优异得多。

3 结语

动态热力学分析结果表明,SKTFT-25 共聚氟硅橡胶是非结晶性橡胶, T_g 为-100.5℃,在-70℃下的压缩耐寒因数仍达 0.33,具有非常好的低温性能,还具有一定的耐油性能。

参考文献:

[1] 陈昌藩. 硅橡胶和氟硅橡胶薄膜的研究及其在航空上的应用[J]. 特种橡胶制品,1983(2):23-28.

[2] Barry M J D. 高温硫化硅橡胶和氟硅橡胶的改进及其最新进展[J]. 郭宏盛译. 橡胶参考资料,1987(1):1-5.

[3] Pierce O R, Kim Y K. Fluorosilicones as high temperature elastomers[J]. J. Elastoplastics,1971,3:82-96.

[4] Monroe C M. Fluorosilicone rubber performance in fuels[J]. Plastics and Rubber International,1983,7(3):105-107.

[5] 福田 健. 氟硅橡胶的开发动向[J]. 毕爱林译. 橡胶参考资料,1990(7):1-10.

[6] Kroupa L. 氟硅橡胶和导电硅橡胶[J]. 王象民译. 橡胶参考资料,1991(11):22.

[7] Kuo C M, Battjes K P, Miller R L, *et al.* Strain induced crystallization in stereoregular poly[methyl(3,3,3-trifluoropropyl) siloxane] networks[J]. Rubber Chemistry and Technology,1997,70(5):769-780.

[8] 张殿松,左德钧,王凤兰,等. 对含有 γ -三氟丙基甲基氟硅氧链节的室温硫化硅橡胶耐油性能的研究[J]. 合成橡胶工业,1984,7(2):129-133.

[9] 章基凯. 有机硅材料[M]. 北京:中国物资出版社,1999. 154-156.

[10] Bush. Peroxide-curable fluorosilicone copolymer compositions[P]. USA:USP 4 525 528,1985-06-25.

[11] 费久·金. 橡胶的技术性能和工艺性能[M]. 刘约翰译. 北京:中国石化出版社,1990. 12.

[12] 过梅丽. 世界先进的动态机械热分析仪(DTMA)及其应用[J]. 现代科学仪器,1996(4):57-60.

收稿日期:2003-11-10

表 1 3 种硫化胶的物理性能

项 目	SKTFT-25	SKTFT-100	110-2VT
硫化胶性能(160℃×15 min)			
拉伸强度/MPa	8.2	8.0	8.3
拉断伸长率/%	370	300	400
邵尔 A 型硬度/度	58	60	59
200℃×72 h 热空气老化后			
拉伸强度变化率/%	-23	-20	-25
拉断伸长率变化率/%	-10	-6	-18
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+6	+5
在 23℃参考燃油 B 中浸泡			
24 h 后质量增大率/%	98	8	145
压缩耐寒因数			
-55℃	0.53	0.12	0.45
-60℃	0.45	0.06	0.20
-70℃	0.33	0.03	0.02

益阳橡机产品出口势头强劲

中图分类号:TQ330.4+3 文献标识码:D

2004 年 3 月 3 日,益阳橡胶塑料机械集团有限公司 4 台大型轮胎硫化机发往伊朗轮胎公司,至此,该公司 2004 年已出口各种橡胶机械产品 16 台,创汇 200 多万美元,创历史同期最高纪录。该公司 2003 年开发新产品 13 个。列入国家

“十五”规划重大科研项目的 GK 型密炼机已打入欧盟市场;国家重大技术装备创新项目之一的双锥双螺杆挤出机通过省级鉴定,并获国家重大设备创新研制项目奖;引进日本技术生产的轮胎硫化机 75%销售到国外市场,今年已有法国米其林、日本三星、意大利莱茵及美国某公司来洽谈业务。(益阳橡胶塑料机械集团有限公司 李四海供稿)