

硫化剂 DCP/助交联剂八乙烯基倍半硅氧烷硫化四丙氟橡胶的耐盐酸腐蚀性能研究

崔灿灿, 周 琼, 丛川波*

[中国石油大学(北京) 材料科学与工程系, 北京 102249]

摘要:以硫化剂 DCP/助交联剂八乙烯基倍半硅氧烷(OV-POSS)硫化四丙氟橡胶,研究助交联剂 OV-POSS 用量对四丙氟橡胶的硫化特性、物理性能和耐盐酸腐蚀性能的影响。结果表明,随着助交联剂 OV-POSS 用量的增大,四丙氟橡胶硫化胶的硬度和拉伸强度增大,拉伸伸长率减小。当老化温度为 140 ℃时,四丙氟橡胶硫化胶的腐蚀较为严重;盐酸浓度越大、老化时间越长,腐蚀越严重。当助交联剂 OV-POSS 用量为 6 份时,四丙氟橡胶硫化胶的耐盐酸腐蚀性能较好。

关键词:四丙氟橡胶;助交联剂;八乙烯基倍半硅氧烷;耐盐酸腐蚀性能

中图分类号:TQ336.1;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)08-0463-04

四丙氟橡胶具有较好的化学稳定性^[1],广泛用于石油化工领域^[2-3]。但其较高的化学稳定性也导致很难用常规硫化体系进行硫化,即使采用过氧化物硫化体系,也必须加入助交联剂才能形成有效的交联点。常用的助交联剂有 TAC、TAIC、液体丁二烯和 TMPT,其中 TAIC 的活性较高,使用较为广泛。但 TAIC 是一种酯类化合物,其在高温、酸性和碱性条件下不稳定^[4-5],因此成为四丙氟橡胶骨架结构中的薄弱环节。

八乙烯基倍半硅氧烷(OV-POSS)是以 Si—O 键构成内部无机骨架,外部衔接乙烯基团, Si—O 键的键能为 $460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与助交联剂 TAIC 结构中 C—N(键能为 $305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)相比,助交联剂 OV-POSS 的化学稳定性更好,且每个 OV-POSS 分子中含有 8 个乙烯基交联点,增加了每个分子中的交联点数量,同时无机硅氧骨架为材料提供较好的耐热性能和化学稳定性^[6-7],其外围基团可提高与聚合物基体间的相容性,添加至聚合物中可提高材料的耐热性能、化学稳定性和介电性能等^[8-9]。

本工作采用硫化剂 DCP/助交联剂 OV-

POSS 硫化体系对四丙氟橡胶进行硫化,研究助交联剂 OV-POSS 用量对不同温度、不同盐酸浓度和不同老化时间下四丙氟橡胶硫化胶耐盐酸腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

四丙氟橡胶,牌号 Aflas 100S,日本旭硝子公司产品;硫化剂 DCP,国药集团化学试剂有限公司产品;助交联剂 OV-POSS,辽宁美联复合材料有限公司产品。

1.2 基本配方

四丙氟橡胶 100,硫化剂 DCP 2,助交联剂 OV-POSS 变量。

1.3 主要设备和仪器

SK-1608 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;XLB 型平板硫化机,青岛亚东橡胶集团有限公司产品;JC-1025 型冲片机,江都市精诚测试仪器有限公司产品;CH-10-AT 型厚度计,上海六菱仪器厂产品;JA3003J 型电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司产品;WDL-5000 N 型电脑万能试验机,扬州市道纯试验机厂产品;DHG-9075A 型电热恒温鼓风干燥

作者简介:崔灿灿(1987—),男,山东菏泽人,中国石油大学(北京),硕士,现任职于天津中油渤星工程科技有限公司,主要从事高性能高分子材料的研究。

* 通信联系人

箱,北京雅士林试验设备有限公司产品。

1.4 试样制备

采用两辊开炼机对四丙氟橡胶生胶进行塑炼,辊温控制在 50 ℃ 以下,依次加入助交联剂 OV-POSS 和硫化剂 DCP 进行混炼,薄通、打三角包,下片。静置 24 h 后测试胶料的硫化特性。

胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 170 ℃×*t*₉₀。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

胶料的硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定,试验温度为 170 ℃。

1.5.2 耐盐酸腐蚀性能

将哑铃形试样浸泡于盛有盐酸的高温高压水热反应釜中,取出后再放入电热恒温鼓风干燥箱中老化,然后进行物理性能测试,其中硫化胶的邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定;拉伸性能按 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》进行测定;质量变化率和体积变化率按 GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体试验方法》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性和物理性能

根据助交联剂 TAIC 的硫化机理^[4],可以推断助交联剂 OV-POSS 的硫化机理为:硫化剂 DCP 分解产生自由基,后转移至助交联剂 OV-POSS 上,再引发四丙氟橡胶分子链聚合。由此可知助交联剂 OV-POSS 的用量越大,理论交联点就越多。

助交联剂 OV-POSS 用量对四丙氟橡胶性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出:添加 4 份助交联剂 OV-POSS 时,胶料的流动性最好(最小转矩最小);当助交联剂 OV-POSS 的用量为 8 份时,胶料的流动性最差(最小转矩最大);随着助交联剂 OV-POSS 用量的增大,胶料的交联点增多,交联程度提高,胶料的最大转矩逐渐增大;不同用量助交联

表 1 助交联剂 OV-POSS 用量对四丙氟橡胶性能的影响

项 目	助交联剂 OV-POSS 用量/份			
	2	4	6	8
硫化仪数据				
<i>t</i> ₁₀ /min	1.22	1.22	1.30	1.25
<i>t</i> ₉₀ /min	11.12	11.78	10.87	11.83
<i>M</i> _L /(dN·m)	1.89	1.67	1.83	2.01
<i>M</i> _H /(dN·m)	6.01	7.50	8.04	8.83
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	50	52	55	59
拉伸强度/MPa	7.1	7.3	7.9	10.5
拉断伸长率/%	387	340	318	264

剂 OV-POSS 填充四丙氟橡胶在硫化过程中的焦烧时间接近,焦烧安全性变化不大;当助交联剂 OV-POSS 用量为 6 份时,胶料的正硫化时间较短,硫化速度较快。

从表 1 还可以看出,随着助交联剂 OV-POSS 用量的增大,硫化胶的硬度和拉伸强度呈增大趋势,拉断伸长率呈减小趋势。

2.2 耐盐酸腐蚀性能

2.2.1 老化温度的影响

表 2 所示为盐酸质量分数为 0.10、老化时间为 48 h 时,老化温度对四丙氟橡胶硫化胶耐盐酸腐蚀性能的影响。

从表 2 可以看出:在 110、140 和 170 ℃ 的老化温度下,随着助交联剂 OV-POSS 用量的增大,四丙氟橡胶硫化胶的质量变化率和体积变化率均

表 2 老化温度对四丙氟橡胶硫化胶耐盐酸腐蚀性能的影响

项 目	助交联剂 OV-POSS 用量/份			
	2	4	6	8
110 ℃				
拉伸强度变化率/%	-21	-1	+1	-10
拉断伸长率变化率/%	-10	-2	+4	+22
质量变化率/%	+3.8	+3.7	+3.5	+3.4
体积变化率/%	+5.2	+4.5	+4.3	+4.1
140 ℃				
拉伸强度变化率/%	-30	+7	+13	-10
拉断伸长率变化率/%	-7	+11	+18	+30
质量变化率/%	+9.4	+9.4	+8.9	+8.1
体积变化率/%	+12.6	+12.3	+11.8	+11.5
170 ℃				
拉伸强度变化率/%	-21	+37	+13	-22
拉断伸长率变化率/%	-5	+18	+26	+24
质量变化率/%	+7.0	+7.0	+6.4	+6.1
体积变化率/%	+10.1	+10.1	+9.0	+8.5

减小,硫化胶在 140 ℃下的质量变化率和体积变化率最大,110 ℃下的质量变化率和体积变化率最小,170 ℃下的质量变化率和体积变化率居中。这可能是因为 在 170 ℃时硫化胶进一步交联,增大了交联密度。在 3 种不同温度的腐蚀条件下,当助交联剂 OV-POSS 用量为 6 份时,腐蚀后硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均有一定程度的增大,可能是 6 份助交联剂 OV-POSS 在橡胶基体中分散程度较高,且与橡胶形成的有效交联键较多,因此其在盐酸环境中能够保持较好的稳定性。

综上所述,四丙氟橡胶硫化胶在 140 ℃下的腐蚀较严重,当助交联剂 OV-POSS 用量为 6 份时,四丙氟橡胶硫化胶在 110,140 和 170 ℃下均表现出较好的耐盐酸腐蚀性能。

2.2.2 盐酸浓度的影响

表 3 所示为老化温度为 140 ℃、老化时间为 48 h 时,盐酸浓度对四丙氟橡胶硫化胶耐盐酸腐蚀性能的影响。

表 3 盐酸浓度对四丙氟橡胶硫化胶耐盐酸腐蚀性能的影响				
项 目	助交联剂 OV-POSS 用量/份			
	2	4	6	8
盐酸质量分数为 0.10				
拉伸强度变化率/%	－30	＋7	＋13	－10
拉断伸长率变化率/%	－7	＋11	＋18	＋30
质量变化率/%	＋9.4	＋9.4	＋8.9	＋8.1
体积变化率/%	＋12.6	＋12.3	＋11.8	＋11.5
盐酸质量分数为 0.20				
拉伸强度变化率/%	－44	－29	－8	－27
拉断伸长率变化率/%	－14	－6	＋20	＋3
质量变化率/%	＋31.6	＋25.7	＋24.9	＋25.0
体积变化率/%	＋42.8	＋31.1	＋32.9	＋31.1
盐酸质量分数为 0.30				
拉伸强度变化率/%	－39	－32	－5	－40
拉断伸长率变化率/%	－32	－29	－17	－5
质量变化率/%	＋27.2	＋26.4	＋19.4	＋21.2
体积变化率/%	＋33.2	＋31.6	＋25.2	＋26.6

从表 3 可以看出:当盐酸质量分数由 0.10 增大到 0.20 时,4 种四丙氟橡胶硫化胶的质量变化率和体积变化率均大幅提高,拉伸强度大幅降低,但拉断伸长率变化不大;当盐酸质量分数由 0.20 增大到 0.30 时,四丙氟橡胶硫化胶的质量

变化率、体积变化率和拉伸强度变化不明显,但其拉断伸长率大幅减小。当盐酸质量分数为 0.10 时,助交联剂 OV-POSS 用量为 4 和 6 份的四丙氟橡胶硫化胶的耐盐酸腐蚀性能较好,而当盐酸质量分数为 0.20 和 0.30 时,助交联剂 OV-POSS 用量为 6 份的四丙氟橡胶硫化胶耐腐蚀性能最好。

综上所述,随着盐酸浓度的增大,腐蚀程度加重,四丙氟橡胶的物理性能下降;当 OV-POSS 用量为 6 份时,四丙氟橡胶在不同浓度的盐酸环境中均保持相对较好的耐腐蚀性能。

2.2.3 老化时间的影响

表 4 所示为老化温度为 140 ℃、盐酸质量分数为 0.10 时,老化时间对四丙氟橡胶硫化胶耐盐酸腐蚀性能的影响。

表 4 老化时间对四丙氟橡胶硫化胶耐盐酸腐蚀性能的影响				
项 目	助交联剂 OV-POSS 用量/份			
	2	4	6	8
老化 48 h				
拉伸强度变化率/%	-30	+7	+13	-10
拉断伸长率变化率/%	-7	+11	+18	+30
质量变化率/%	+9.4	+9.4	+8.9	+8.1
体积变化率/%	+12.6	+12.3	+11.8	+11.5
老化 96 h				
拉伸强度变化率/%	-28	-13	-19	-38
拉断伸长率变化率/%	+18	+23	+29	+30
质量变化率/%	+24.1	+22.5	+21.9	+19.8
体积变化率/%	+34.6	+30.7	+30.7	+26.2
老化 144 h				
拉伸强度变化率/%	-42	-23	-14	-46
拉断伸长率变化率/%	-34	-31	-20	-6
质量变化率/%	+37.5	+30.3	+29.7	+29.1
体积变化率/%	+53.2	+42.2	+41.2	+39.1

从表 4 可以看出:随着老化时间的延长,4 种四丙氟橡胶硫化胶的质量变化率和体积变化率均不断增大,拉伸强度呈减小趋势,拉断伸长率先增大后减小;随着助交联剂 OV-POSS 用量的增大,硫化胶的质量变化率和体积变化率呈下降趋势。综合考虑,助交联剂 OV-POSS 用量为 6 份时,硫化胶的耐盐酸腐蚀性能较好,但随着老化时间的延长,腐蚀程度加重。

3 结论

(1)随着助交联剂 OV-POSS 用量的增大,胶料的最大转矩增大,焦烧安全性未受影响;当助交联剂 OV-POSS 用量为 6 份时,硫化速度较快。随着助交联剂 OV-POSS 用量的增大,硫化胶的硬度和拉伸强度增大,拉断伸长率减小。

(2)当老化温度为 140 ℃时,四丙氟橡胶硫化胶的腐蚀程度较为严重;当盐酸质量分数为 0.30 时,硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率下降幅度较大,腐蚀程度较为严重;老化时间越长,硫化胶的腐蚀越严重。

(3)当助交联剂 OV-POSS 用量为 6 份时,四丙氟橡胶的耐盐酸腐蚀性能较好。

参考文献:

- [1] 方晓波,黄承亚. 氟橡胶硫化机理的研究进展[J]. 有机氟工业,2007(4):28-33,39.
- [2] 李妍,李振环,法锡涵,等. 四丙氟橡胶的性能及应用[J]. 特种

橡胶制品,2005,26(4):30-32.

- [3] 王敏. 石油工业用橡胶[J]. 石油化工腐蚀与防护,2003,20(2):63-64.
- [4] Mitra S, Ghanbari-Siahkali A, Kingshott P, et al. Chemical Degradation of Crosslinked Ethylene-Propylene-Diene Rubber in an Acidic Environment. Part II. Effect of Peroxide Crosslinking in the Presence of a Coagent[J]. Polymer Degradation and Stability,2006,91(1):81-93.
- [5] Mitra S, Ghanbari-Siahkali A, Kingshott P, et al. Chemical Degradation of an Uncrosslinked Pure Fluororubber in an Alkaline Environment[J]. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry,2004,42(24):6216-6229.
- [6] 何小芳,刘玉飞,代鑫,等. POSS 及其改性聚合物研究进展[J]. 上海塑料,2010(3):1-5.
- [7] 王俊豪,李俊,王雷,等. 多面体笼型倍半硅氧烷改性复合材料研究进展[J]. 塑料助剂,2010(2):16-20.
- [8] 孙华伟,张凯,陈梅红,等. 笼型倍半硅氧烷(POSS)的研究新进展[J]. 精细与专用化学品,2011,19(2):34-39.
- [9] 陆臻,丰沧,陈莉,等. POSS/聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2008,30(3):105-110.

收稿日期:2014-02-03

Study on Hydrochloric Acid Corrosion Resistance of Tetrafluoroethylene-Propylene Rubber Vulcanized by DCP and OV-POSS

CUI Can-can, ZHOU Qiong, CONG Chuan-bo

[China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China]

Abstract: Tetrafluoroethylene-propylene rubber vulcanizate was vulcanized by curing agent DCP and auxiliary crosslinking agent octavinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane (OV-POSS), and the effect of addition level of OV-POSS on the curing characteristics, physical properties and hydrochloric acid corrosion resistance of tetrafluoroethylene-propylene rubber was investigated. The results showed that, as the addition level of OV-POSS increased, the hardness and tensile strength of the vulcanizates increased, and the elongation at break decreased. The corrosion of the vulcanizates in hydrochloric acid was quite serious at 140 ℃, and the corrosion resistance became worse when the acid concentration increased or the aging time was extended. It was found when the addition level of OV-POSS was 6 phr, the hydrochloric acid corrosion resistance of the vulcanized tetrafluoroethylene-propylene rubber was better.

Key words: tetrafluoroethylene-propylene rubber; auxiliary crosslinking agent; octavinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane; hydrochloric acid corrosion resistance

欢迎订阅 2015 年《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志