

氟橡胶/硅橡胶/氟硅橡胶并用胶的性能研究

肖建斌¹,高洪强¹,刘伟¹,安振清²,张万明²

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 青岛海力威新材料科技股份有限公司, 山东 青岛 266030)

摘要:研究氟橡胶(FKM)/硅橡胶(MVQ)/氟硅橡胶(FSR)并用胶的性能。试验结果表明:FKM并用MVQ后,并用胶的物理性能和耐油性下降,但回弹值和耐低温性能明显改善;采用FSR部分替代MVQ后,随着FSR用量的增大,并用胶的相容性改善,拉伸强度和拉伸伸长率增大,耐油性提高,耐低温性能变化不大。

关键词:氟橡胶;硅橡胶;氟硅橡胶;相容性;耐油性;耐低温性能;耐热性能

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)07-0394-04

氟橡胶(FKM)具有耐油、耐高温、耐溶剂、耐强氧化剂和阻燃等优点,在车辆、船舶、石油化工以及特种尖端技术领域得到了广泛的应用^[1],但其缺点是弹性和耐寒性能差,在一些高寒地区难以满足使用要求。硅橡胶(MVQ)具有耐高低温性、耐候性、电绝缘性和弹性好等优点,其使用温度范围宽、压缩永久变形小、成本较低^[2],但在机械强度、耐油、耐溶剂、耐酸碱和耐蒸汽等方面仍存在不足,使其应用受到了很大的限制。氟硅橡胶(FSR)不仅保持了MVQ的优良性能,还具有FKM的耐油性和耐溶剂性。与FKM相比,FSR的耐油性相当,耐寒性能和压缩永久变形性能更优,耐高低温性能较好,但其成本相对较高,从而限制了使用范围。

本工作研究FKM与MVQ并用以及采用FSR为相容剂制备一种兼具MVQ的耐热和耐寒性能以及FKM的耐油和耐介质性能的并用胶^[3-4]。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ,牌号5188;FSR,牌号2840,美国道康宁公司产品。FKM,牌号PL855,苏威(上海)有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司

作者简介:肖建斌(1972—),男,山西太原人,青岛科技大学副教授,硕士,从事橡胶改性及加工方面的教学与研究工作。

有限公司产品;HS100T-FTMO-907型硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;AI-7000S型电子拉力机和GT-M2000-A型硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HQC 078型橡塑低温脆性试验仪,江苏明珠试验机械有限公司产品;BIOTNOT 1500X型扫描电子显微镜(SEM),日本尼康仪器有限公司产品;TG209型热重(TG)分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.3 试样制备

混炼和硫化工艺为:FKM生胶→塑炼→加入MVQ混炼→加入纳米高岭土→加入硫化剂DCP和助交联剂TAIC→混炼均匀→薄通6次→下片→停放24 h→硫化,一段硫化条件为160 °C × t₉₀,二段硫化条件为200 °C × 10 h。

1.4 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FKM/MVQ并用胶的性能

在FKM分子链段中引入交联活性单体后可以用过氧化物硫化,过氧化物体系因不需要添加吸酸剂,所以是耐水性和耐酸性优良的硫化体系。将FKM与MVQ并用,可获得兼具两种橡胶特性的并用胶^[5],该并用胶可以作为FSR的替代品。MVQ多以过氧化物为硫化剂,这样就可以用过氧化物作为二者的共硫化剂^[6-7]。

FKM/MVQ并用胶配方及性能分别见表1和2。

表1 FKM/MVQ并用胶配方

组 分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
FKM	100	70	0
MVQ	0	30	100
纳米高岭土	20	20	20
硫化剂DCP	2	1.7	1
助交联剂TAIC	3	2	0

表2 FKM/MVQ并用胶的性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	73	66	56
100%定伸应力/MPa	2.5	2.4	1.6
拉伸强度/MPa	12.6	7.6	7.5
拉伸伸长率/%	320	335	360
回弹值/%	27	34	48
脆性温度/°C	-33	-42	-52
ASTM 1 [#] 油浸泡 ¹⁾ 后			
邵尔A型硬度变化/度	0	-4	-8
体积变化率/%	+0.16	+2.35	+9.5
ASTM 3 [#] 油浸泡 ¹⁾ 后			
邵尔A型硬度变化/度	-3	-14	-20
体积变化率/%	+2.15	+9.18	+49.8

注:1)试验条件为150 °C×70 h。

从表2可以看出:FKM并用MVQ后,由于两种橡胶的热力学相容性差,因此并用胶的物理性能比FKM差,但回弹值和耐低温性能明显改善;耐油性有所下降,在ASTM 1[#]油中硫化胶的硬度变化和体积变化率较小,但在ASTM 3[#]油中的硬度变化和体积变化率较大。

2.2 FSR对FKM/MVQ并用胶的相容作用

FSR分子主链是—Si—O—键,与MVQ主链结构相同,在侧基上含有极性的—CH₂CH₂CF₃基团,与FKM的极性相近,因此FSR可以起到改善FKM与MVQ相容性的作用^[8]。

采用FSR部分替代MVQ,FSR用量对FKM/MVQ并用胶性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,随着FSR用量的增大,FKM/MVQ并用胶的拉伸强度和拉伸伸长率明显增大,耐油性略有改善,耐低温性能变化不大,但并用胶的成本会随之增大。

分别对FKM/MVQ和FKM/MVQ/FSR硫化胶的拉伸试样进行液氮脆断面镀金处理,用SEM观察样品的断面微观结构,结果如图1和2所示。

从图1可以看出,FKM/MVQ硫化胶基体断

表3 FSR用量对FKM/MVQ并用胶性能的影响

项 目	FKM/MVQ/FSR并用比			
	70/30/ 0	70/25/ 5	70/20/ 10	70/15/ 15
邵尔A型硬度/度	66	65	65	64
100%定伸应力/MPa	2.4	2.3	2.3	2.2
拉伸强度/MPa	7.6	7.9	8.6	9.6
拉伸伸长率/%	335	354	368	385
脆性温度/°C	-42.3	-42.2	-42.5	-42.3
ASTM 1 [#] 油浸泡 ¹⁾ 后				
邵尔A型硬度变化/度	-4	-4	-3	-3
体积变化率/%	+2.35	+2.24	+2.16	+2.05
ASTM 3 [#] 油浸泡 ¹⁾ 后				
邵尔A型硬度变化/度	-14	-13	-12	-10
体积变化率/%	+9.18	+9.05	+7.68	+7.54

注:1)同表2;配方其余组分及用量为纳米高岭土 20,硫化剂DCP 1.7,助交联剂TAIC 2。

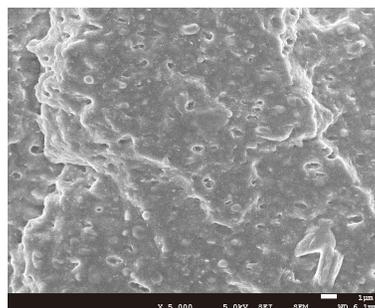


图1 FKM/MVQ并用胶(并用比70/30)的SEM照片

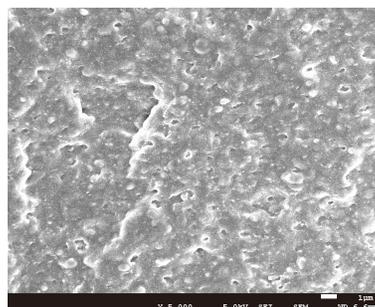


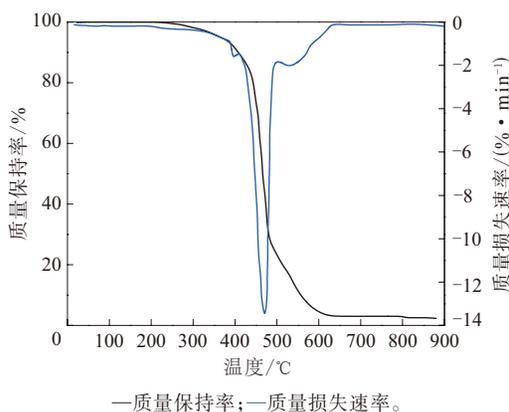
图2 FKM/MVQ/FSR并用胶(并用比70/20/10)的SEM照片

面凹凸不平,出现明显的层状分离现象,低粘度的MVQ作为分散相存在于FKM中,由于FKM和MVQ的极性相差较大,虽然通过机械共混法可以实现工艺上的强制混合,但仍属于热力学不相容体系,因此SEM照片中出现了两种相态。

从图2可以看出,加入10份FSR后,FKM/MVQ/FSR硫化胶的断面较为均匀,没有出现明显分层现象,说明FSR对FKM/MVQ两相的相容性有所改善。

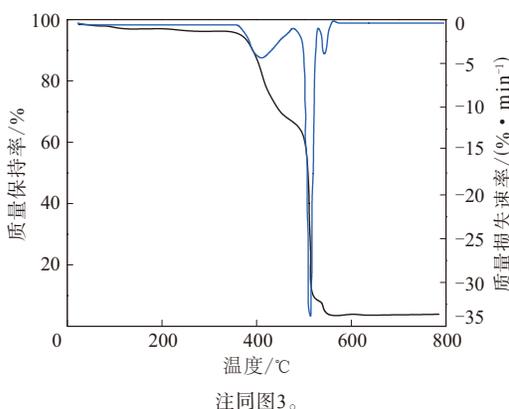
2.3 FKM/MVQ/FSR并用胶的TG分析

FKM和MVQ硫化胶的TG曲线分别如图3和4所示。



—质量保持率;—质量损失速率。

图3 FKM硫化胶的TG曲线



注同图3。

图4 MVQ硫化胶的TG曲线

从图3可以看出,FKM硫化胶的热分解分为3个阶段:第1阶段为侧链的氧化断裂,分解温度峰值为413.2℃,质量损失率为8.18%;第2阶段为主链的降解,主链分解温度为482.5℃,质量损失率为49.81%;第3阶段为未分解完全的主链进一步分解的过程,分解温度峰值为543.4℃。

从图4可以看出:当升温到419.3℃时,质量损失率为27.36%,主要是侧链的断裂和部分主链的降解;MVQ的主链分解温度为520.6℃,质量损失率为51.42%。由于MVQ主链是由Si—O键组成,其键能(450 kJ·mol⁻¹)远大于C—C键能(345 kJ·mol⁻¹)和C—O键能(351 kJ·mol⁻¹),因此具有优异的耐高温性能。

FKM/MVQ/FSR并用胶(并用比70/20/10)的TG曲线如图5所示。

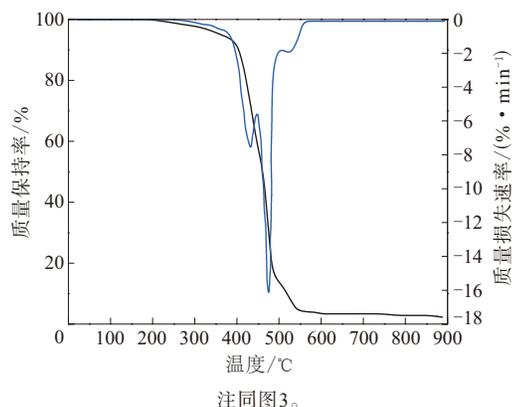


图5 FKM/MVQ/FSR并用胶(并用比70/20/10)的TG曲线

从图5可以看出:硫化胶的分解分为3个阶段,当温度为445.6℃时,质量损失率为29.96%,主要是FKM和MVQ侧链的断裂;主链分解温度为487.5℃,质量损失率为36.60%,相比FKM硫化胶的热分解温度有所提高,说明FKM/MVQ/FSR并用胶的耐热性介于FKM和MVQ之间。

3 结论

FKM与MVQ并用能改善FKM的低温性能,同时对FKM的耐热性和耐油性影响较小,但物理性能下降明显;采用FSR为相容剂,改善了两种橡胶的相容性,提高了并用胶的物理性能,制得的FKM/MVQ/FSR并用胶兼具MVQ的耐热和耐寒性能以及FKM的耐油性能,混炼胶的成本较低。

参考文献:

- [1] 刘爱堂,蒋建姊. 氟橡胶配合技术的最新进展[J]. 中国橡胶,2006,22(2):2-25.
- [2] 王作龄. 硅橡胶配合技术[J]. 世界橡胶工业,2002,29(2):51-59.
- [3] 福田健. 氟硅橡胶开发动向[J]. 聚合物之友,1998,25(4):34.
- [4] 刘岭梅. 氟橡胶的性能及应用概述[J]. 有机氟工业,2001(2):5-7.
- [5] 钱丽丽,黄承亚. 氟橡胶硫化体系的改进及应用[J]. 合成材料老化与应用,2008,37(1):45-50.
- [6] 王进文. 新型过氧化物硫化氟橡胶的物理性能及其加工[J]. 世界橡胶工业,2005,32(5):12-15.
- [7] 郭建华,曾幸荣,罗权焜,等. 氟橡胶/甲基乙烯基硅橡胶共混弹性体的性能[J]. 合成橡胶工业,2009,32(2):114-117.
- [8] ArunGhosh, Naskar A K, Khastgir D, et al. Dielectric Properties of Blends of Silicone Rubber and Tetrafluoroethylene/Propylene/Vinylidene Fluoride Terpolymer[J]. Polymer, 2001, 42: 9849-9853.

Study on Properties of FKM/MVQ/FSR Blends

XIAO Jianbin¹, GAO Hongqiang¹, LIU Wei¹, AN Zhenqing², ZHANG Wanming²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Hilywill Advanced Materials Technology Co., Ltd., Qingdao 266030, China)

Abstract: The properties of FKM/MVQ/FSR blends were investigated in this study. The test results showed that, when FKM was blended with MVQ, the physical properties and oil resistance of the blends decreased, while the resilience and low temperature resistance were improved. By using FSR to partly replace MVQ, as the addition level of FSR increased, the compatibility of the blends was improved, the tensile strength and elongation at break increased, the oil resistance was improved, and the low temperature resistance changed little.

Key words: FKM; MVQ; FSR; compatibility; oil resistance; low temperature resistance; heat resistance

普利司通新增7个跑气保用轮胎规格 用于微型车、CUV和SUV

中图分类号: TQ336.1; U463.341⁺.6 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2016年5月13日报道:

普利司通美洲公司已经对其DriveGuard跑气保用轮胎(见图1)系列进行扩展,增加了7个新规格,适用于当今道路上某些很流行的家庭车辆——微型车、交叉车型(CUV)和运动型多用途车(SUV)。



图1 DriveGuard跑气保用轮胎

普利司通美洲轮胎运营公司首席市场营销官Philip Dobbs说:“我们在2014年推出了轿跑车、轿车和旅行车用的DriveGuard轮胎系列,之后,有客户反馈他们希望其家庭车辆——微型车、CUV和小型SUV也安装相同性能的轮胎。我们听取了这些意见,并且很高兴能将这种创新技术提供给更

多司机和更多车辆。”

普利司通声称,由于采用了专门设计的跑气保用技术,DriveGuard轮胎能在漏气后仍以高达80.5 km·h⁻¹(每小时50英里)的速度继续行驶80.5 km(50英里)。

随着供应规格系列的扩大,目前来自普利司通的DriveGuard轮胎系列适用于80%以上的微型车以及43%的CUV和小型SUV——增长速度最快的汽车市场。新增的DriveGuard轮胎规格自2016年5月1日开始在美国和加拿大上市。

DriveGuard轮胎系列旨在提供安静、舒适的驾驶性能以及全天候牵引性能,实行80 500~96 600 km(50 000~60 000英里)胎面磨损质保。目前,已经上市的DriveGuard轮胎系列有43个规格,轮辋直径为381~482.6 mm(15~19英寸)。

普利司通委托哈里斯民意调查公司于2016年4月对2 109名美国成年人进行网上调查。结果表明,73%的驾驶者在道路上经历过轮胎漏气,90%的驾驶者认为轮胎漏气会使其慌乱。调查还显示,近3/4的驾驶者(72%)愿意为轮胎支付更多的钱,以便轮胎在漏气后仍能以80.5 km·h⁻¹的速度继续行驶80.5 km。调查同时显示:一半以上(57%)的驾驶者声称他们知道轮胎漏气后如何更换,近3/5(58%)的司机称会找人帮忙;只有34%的女性表示知道如何更换漏气轮胎,而表示知道如何更换漏气轮胎的男性比例达到82%。

(赵敏摘译 吴秀兰校)