

金属(氢)氧化物对氟醚橡胶耐热老化性能的影响

栗付平 边俊峰 张洪雁

(北京航空材料研究院 100095)

摘要 考察了金属(氢)氧化物对氟醚橡胶耐热老化性能的影响,并从理论上进行了探讨。热重分析结果表明,在氟醚橡胶的热老化过程中没有明显的氧化裂解发生,但氧对其热老化有一定的促进作用;金属(氢)氧化物可以促进氟醚橡胶的硫化,并使其生成热稳定性更高的交联结构,有利于提高氟醚橡胶的耐热老化性能,特别是长时间耐热老化性能。

关键词 氟醚橡胶,金属(氢)氧化物,热老化,热分析

氟醚橡胶是通过乳液共聚在普通氟橡胶大分子主链上引入全氟烷基乙烯基醚链节而成,一方面由于 C—O 单键内旋转位垒比 C—C 键低,使分子链柔顺性提高,另一方面由于含醚基团取代了原有的一CF₂基团,有效地降低了分子间的吸引力,从而改善了氟橡胶分子链的低温柔顺性;同时由于其大分子主要化学结构没有变化,在改善氟橡胶低温性能的同时,保留了其耐化学介质、耐热老化性能好的突出优点。氟醚橡胶分子链结构的另一特点是存在可提供活泼交联中心(如 Br, CN 等)的链节,因而有着与普通氟橡胶不同的硫化特性。目前对氟醚橡胶配合体系的研究报道很少,为了深入了解氟醚橡胶配合和硫化特性,本实验研究了金属(氢)氧化物对氟醚橡胶耐热老化性能的影响,并在理论上对其机理进行了初步探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

氟醚橡胶,美国杜邦公司产品;硫化剂 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷和三烯丙

基三异氰酸酯(TAIC),工业级;其余为橡胶工业通用产品。

1.2 基本配方

氟醚橡胶 100,硫化剂 7.5,填料 30,金属(氢)氧化物 4。硫化条件为:一段 177℃×10 min,二段 232℃×24 h。

1.3 仪器与设备

XK-160 型开炼机;TG2100 热重分析仪,美国杜邦公司产品。

1.4 性能测试

硫化胶热重分析在 TG2100 热重分析仪上进行,胶料物理性能测试按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 金属(氢)氧化物对硫化胶耐热老化性能的影响

金属(氢)氧化物对硫化胶耐热老化性能的影响见表 1。

由表 1 可以看出,空白试样与加入金属(氢)氧化物试样相比,老化前物理性能没有明显差别;250℃×24 h 热空气老化后,空白试样只是拉伸强度有所下降,但经 250℃×48 h 和 250℃×72 h 老化后,其物理性能尤其是扯断伸长率明显增大,这表明金属(氢)

表 1 金属(氢)氧化物种类对硫化胶
耐热老化性能的影响

性 能	(氢)氧化物种类			
	空白	氢氧 化钙	氧化钙	氧化镁
邵尔 A 型硬度/度	75	77	78	77
拉伸强度/MPa	16.6	17.5	15.3	19.2
扯断伸长率/%	144	136	130	139
250℃×24 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	73	78	78	76
拉伸强度/MPa	13.9	17.5	16.0	16.3
扯断伸长率/%	174	134	130	148
压缩永久变形*/%	52	52	50	55
250℃×48 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	71	77	76	76
拉伸强度/MPa	11.5	16.2	14.7	15.9
扯断伸长率/%	202	146	143	152
压缩永久变形*/%	62	60	59	64
250℃×72 h 热空气老化后				
邵尔 A 型硬度/度	70	75	75	72
拉伸强度/MPa	10.3	12.3	11.8	12.1
扯断伸长率/%	208	152	153	160
压缩永久变形*/%	67	65	66	69

注: * 试样压缩率为 20%。

氧化物有助于提高硫化胶耐热老化性能,特别是长时间耐热老化性能;同时随着金属(氢)氧化物碱性的增大,硫化胶的拉伸强度上升,扯断伸长率下降,说明金属(氢)氧化物的碱性对氟醚橡胶的硫化有促进作用。

2.2 硫化胶热分析

2.2.1 热重分析(TG)

氟醚橡胶硫化胶 TG 分析结果见表 2。

初期数据反映了硫化胶的耐热性。由表 2 可知,加入金属(氢)氧化物可以显著提高硫化胶的耐热老化性能,这与前面的试验结果是一致的。由空气气氛中的数据可知,在氟醚橡胶老化过程中没有明显的氧化裂解发生。一定质量损失率的热失重温度,空气气氛中的比氮气气氛中的明显提前,表明氧对氟醚橡胶的热老化有一定的促进作用。

2.2.2 导数热重分析(DTG)

氟醚橡胶硫化胶 DTG 分析结果见图 1。

氟醚橡胶的结构主要是偏氟乙烯、六氟

表 2 硫化胶 TG 分析结果 ℃

试 样	质量损失率/%			
	2.5	5.0	10.0	20.0
氮气气氛				
空白	408	425	437	467
氧化钙	428	435	444	469
氧化镁	417	426	439	469
氢氧化钙	422	434	441	466
空气气氛				
空白	399	410	423	457
氧化钙	400	421	428	457
氧化镁	400	413	423	458
氢氧化钙	402	420	429	459

注: 初始温度为 25℃, 升温速率为 5℃·min⁻¹。

丙烯和全氟烷基乙烯基醚,通过 Br 活性点进行自由基交联,故胶料中含不含金属(氢)氧化物应对其硫化胶的硫化程度的影响不大。但从图 1 可以看出,加入金属(氢)氧化物后,DTG 曲线峰值出现时的温度比空白试样低近 17℃,这表明金属(氢)氧化物对氟醚橡胶的自由基交联有一定促进作用。其原因可能是在金属(氢)氧化物碱性物质的催化下,氟醚橡胶大分子会发生脱氟化氢(HF)反应形成双键活性中心;而在非碱性条件下,氟醚橡胶大分子上的偏氟乙烯链节在 177℃左右的硫化温度下很难脱出 HF(HF 脱出温度为 204℃),有机过氧化物分解产生的自由基也不能使大分子脱出 HF。

2.2.3 理论分析

氟醚橡胶在碱性条件下的硫化过程中,过氧化物分解产生的自由基既与 Br 活性点发生反应又与双键发生反应。当双键受到自由基攻击后,生成的新自由基一方面与共硫化剂 TAIC 反应发生交联,最终生成与通过 Br 活性点交联产生的相似的交联结构,另一方面也可以与另一个双键或 Br 活性点发生反应,并进一步发生交联,最终生成新的交联结构,如两个大分子发生自由基终止反应而生成—C—C—结构等。在非碱性条件下,因氟醚橡胶无法脱出 HF,自由基只能与 Br 活性点发生反应。由于 Br 在大分子主链的侧基上,通过它与共硫化剂 TAIC 反应生成的

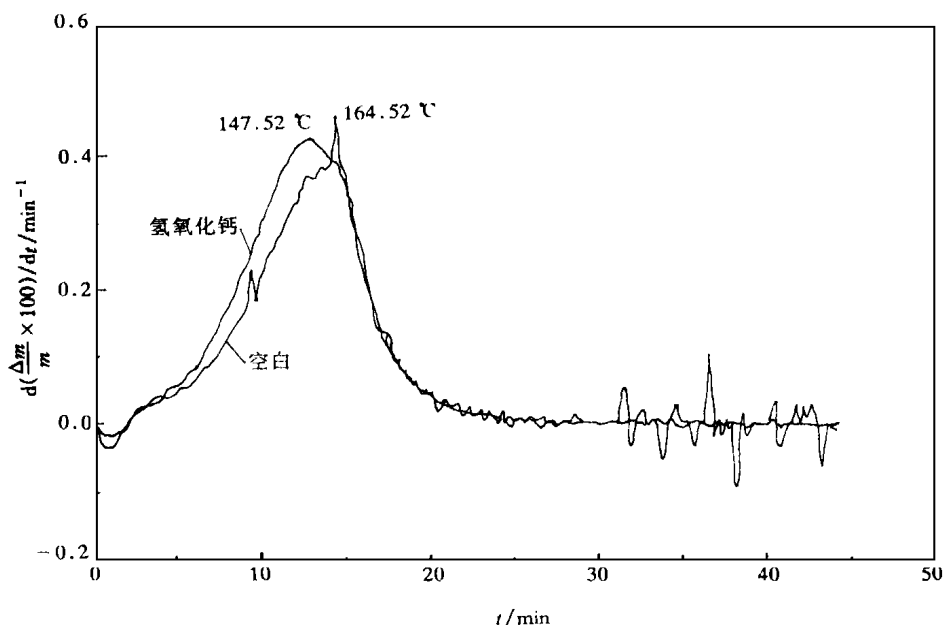


图 1 氟醚橡胶硫化胶的 DTG 曲线

注同表 2

星形交联结构中的烯丙基受到的氟原子屏蔽和保护效应远不如通过大分子主链上双键和共硫化剂 TAIC 生成的星形交联结构中的烯丙基受到的屏蔽保护效应大, 易受到空气中的氧攻击而发生热降解; 而且由双键生成的其它交联结构如 $-C-C-$ 等热稳定性也高于 Br 活性点与共硫化剂 TAIC 生成的交联结构, 因此金属(氢)氧化物有助于提高氟醚橡胶的耐热老化性能。

3 结论

(1) 氟醚橡胶热老化过程中没有明显的

氧化裂解发生, 但氧对其热老化有一定的促进作用。

(2) 金属(氢)氧化物可以促进氟醚橡胶胶料的硫化, 并可使其生成热稳定性更高的交联结构, 因而有利于提高氟醚橡胶的耐热老化性能, 特别是长时间耐热老化性能。

参考文献

- 1 栗付平, 边俊峰. 氟弹性体的研究进展. 1996年珠海航空学术交流会议论文集航空非金属材料分册. 珠海: 中国航空学会, 1996. 11

收稿日期 1997-10-05

Effect of Metal Oxides on Thermal Stability of Fluoroether Elastomer

Li Fuping, Bian Junfeng and Zhang Hongyan

(Beijing Institute of Aeronautical Materials 100095)

Abstract The effect of metal oxides on the thermal stability of fluoroether elastomer was investigated. It was showed by TG-DTG that the oxidative degradation did not occur during the thermal aging of fluoroether elastomer, but the oxygen did somewhat accelerate the thermal aging; the metal oxides accelerated the vulcanization of fluoroether elastomer and the formation of

crosslink structure with higher thermal stability.

Keywords fluoroether elastomer, metal oxide, thermal aging, TG, DTG

特乐斯特橡胶机械技术交流会 在沪召开

1998年3月23日,德国特乐斯特(TROESTER)公司在北京橡胶工业研究设计院的协助下在上海召开了橡胶机械技术交流会。来自全国各地50余家轮胎和橡胶制品生产厂的140位代表参加了会议。

特乐斯特公司橡胶机械亚洲总经理彭新华博士和公司总设计部主任 Seidler 先生介绍了该公司的胎面胶、胎侧胶及气密层挤出系统。针对各种不同的要求和特点,该公司开发了冷喂料、热喂料和立式GS挤出机、QSM(横向流动搅拌)销钉式挤出机、背式复合挤出机(二、三和四复合)以及多复合挤出机头。

特乐斯特公司技术副总裁 Gohlish 先生在会上介绍了连续生产橡胶型材和胶管的挤出机及硫化设备。该公司开发了热空气硫化、沸腾床硫化、盐浴硫化、红外线硫化、盘管硫化和微波硫化等多种连续硫化设备。该公司的联机滤胶法生产系统可生产高纯度的无杂质橡胶型材。

德国特乐斯特公司创立于1892年。自1968年该公司制造了第1条胎冠和胎面垫胶的二复合挤出生产设备后,迄今已销售了100多条多复合生产线。特乐斯特公司设备的设计不仅追求耐用性和经济性,而且其设备多为包括配套系统的整套生产线,因而在设备的运输、安装、调试及产品品质保证方面会给使用厂家带来诸多好处。

目前国内已有上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司、贵州轮胎股份有限公司等十余家轮胎和制品生产厂使用或正在调试特莱斯特的挤出生产线。

(本刊编辑部 宋凤珠供稿)

国外简讯 6 则

△国际流行病研究所发表的研究报告表明,隆胸硅橡胶植入物不会引起疾病。该项研究结果是调查了7500名植入硅橡胶的瑞典妇女得出的。

RPN, 1998-02-16, P3

△由于价格下落,马来西亚将在未来几年里减少天然胶乳的供应量。天然胶乳主要用于手套和避孕套,在马来西亚市场其价格约为每千克63美分,而其它加工后的生胶价格为每千克260~290美分。

IRJ, 30[6], 46(1997)

△BTR汽车配件公司与通用汽车公司签订了每年供应7000万美元汽车门窗密封条和发动机减震器的合同。1996年BTR密封件销售额达8.5亿美元,而减震器销售额5亿~7亿美元,两项合计占该公司年销售总额的2/3。

ERJ, 178[10], 6(1997)

△2005年马来西亚浓缩胶乳的产量将从1996年的28万t降至20万t,这将导致马来西亚成为浓缩胶乳进口国。

ERJ, 178[10], 6(1997)

△固特异是世界十大传动带生产厂家之一,为扩大汽车传动带生产能力,该公司计划在欧洲购厂,在加拿大与Litens公司结盟。固特异目前传动带的年销售额为2亿~2.5亿美元。

ERJ, 178[10], 7(1997)

△美国FDA(食品和药品管理局)下令自1998年9月30日起,含天然胶乳和天然橡胶医疗用品包装上必须贴有“注意,本品含有可能引起过敏反应天然胶乳”的标签,而不允许再使用“低过敏”之类用语。

ERJ, 178[10], 8(1997)