

氟橡胶/EPDM 动态硫化共混物的研究

周童杰 张祥福 张 勇

(上海交通大学 200240)

摘要 研究了动态硫化工艺条件和共混比对氟橡胶(FKM)/EPDM 共混物拉伸性能、热油老化性能和应力松弛性能的影响。结果表明:与直接静态硫化相比,动态硫化可避免两种硫化体系的相互影响;静态硫化共混物拉伸强度只有 2 MPa,而动态硫化共混物可达 10 MPa 以上;工艺条件对动态硫化共混物性能的影响不大;随共混物中 EPDM 用量的增大,共混物的热空气老化和热油老化性能均有所下降。

关键词 氟橡胶, EPDM, 动态硫化, 共混物

动态硫化的概念最先是在塑料与橡胶共混的研究中提出的^[1],而且随着科学技术的发展,动态硫化法制备塑料/橡胶共混型热塑性弹性体技术的理论研究已完全成熟,而用动态硫化法制备橡胶/橡胶共混物还是一个新领域,国际上只有美国的 Coran A Y 在 90 年代初运用此方法研究过用两种橡胶共混以制备弹性体合金^[2~5],但其研究体系也仅限于 NBR/丙烯腈橡胶的共混体系,而且将性能和价格相对较低的 NBR 作为连续相。

氟橡胶(FKM)具有突出的耐高温、耐老化和耐介质腐蚀性能,特别是它在各种介质中的稳定性是任何其它橡胶所不及的,但是 FKM 的弹性和耐低温性能较差,加工性不佳,另外,价格也较贵,这些都限制了它的应用。

用 EPDM 与 FKM 共混是改善 FKM 低温性能和降低成本的方法之一。EPDM 与 FKM 本身极性相差很大,不易找到一种硫化体系使它们具有良好的硫化相容性,可是采用不同硫化体系时,彼此之间的影响又很大,使制得的静态硫化共混物的物理性能很差,而使用动态硫化的方法则有可能避免两种硫化体系的相互干扰,制得具有良好性能的共混物。

本工作对动态硫化 FKM/EPDM 共混物的共混工艺条件和共混比对共混物力学性能、耐热油性能和压缩应力松弛等性能的影响进行了研究。

作者简介 周童杰,女,26 岁。上海交通大学高分子材料科学与工程系研究生,主要从事动态硫化橡胶/橡胶共混物性能的研究。已发表论文 2 篇。

1 实验

1.1 主要原材料

FKM,牌号 F-26,氟的质量分数大于 0.53,上海 3F 新材料股份有限公司产品;EPDM,牌号 EP4703,丙烯质量分数 0.52,碘值中等,第三单体为亚乙基降冰片烯,荷兰 DSM 公司产品;N,N-二肉桂叉-1,6-己二胺(Diak 3[#]),中国棉华生物化学品厂产品;叔丁基苯酚甲醛树脂(2402),上海助剂厂产品;2288[#]发动机油,上海炼油厂产品。

1.2 基本配方

FKM 母胶配方:FKM 100;HAF 炭黑 10。EPDM 母胶配方:EPDM 100;HAF 炭黑 20。

1.3 试样制备

(1)FKM/EPDM 共混物动态硫化。将 EPDM 母胶和 FKM 母胶在常温开炼机上混匀,然后放入 Haake 转矩硫化仪中混合 3 min 后加入 EPDM 的交联剂 2402(每 100 份 EPDM 中加入 10 份交联剂 2402),直至硫化仪的转矩出现峰值且稳定后出料。硫化条件大致为 160 °C×12 min。

(2)FKM/EPDM 共混物动态硫化后的静态硫化。将(1)制得的动态硫化共混物与其它配合剂(每 100 份 FKM 中加入 15 份氧化镁,3 份 Diak 3[#],5 份氧化锌,1 份硬脂酸)混合均匀后出片,在平板硫化机上进行静态二段硫化,一段硫化条件为 160 °C×30 min,二段硫化条件为 150 °C×24 h。

1.4 性能测试

(1)力学性能在 DXLL-2500 型电子拉力试

验机上按 GB 528—92 进行测定。

(2)热空气老化性能按 GB 3512—83(89) 进行测定。老化条件为 200 ℃×24 h 或 175 ℃×24 h。

(3)耐热油性能按 GB 1690—92 进行测定。试样在 150 ℃的 2288[#] 机油中浸泡 46 h 后,测定试样物理性能变化率。

(4)压缩应力松弛试验按 GB 1685—82(89)进行。松弛因数 $K = F_t / F_0$, 其中 F_t 为试样在恒温箱中放置 t h 后的压缩力; F_0 为初始压缩力,即试样在室温压缩 30 min 后的压缩力。松弛因数与时间的关系表示松弛性能。

2 结果与讨论

2.1 动态硫化工艺条件的影响

不同的动态硫化工艺条件对共混物性能有很大的影响。参考文献[6]以动态硫化温度、转子转速和硫化时间为变量进行正交试验以确定最佳的动态硫化工艺条件。每个变量选取 3 个水平,硫化温度水平数为 130,160 和 190 ℃,转子转速水平数为 60,90 和 150 r·min⁻¹,硫化时间水平数为 8,12 和 16 min。

以共混比为 70/30 的 FKM/EPDM 为例,采用 L₉(3)⁴ 正交表进行正交试验。试验结果如表 1 和 2 所示。

表 1 正交试验表									
变量及性能	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫化温度/℃	130	130	130	160	160	160	190	190	190
转子转速/(r·min ⁻¹)	60	90	150	60	90	150	60	90	150
硫化时间/min	8	12	16	12	16	8	16	8	12
邵尔 A 型硬度/度	50	46	57	51	54	55	48	46	46
拉伸强度/MPa	3.35	6.46	6.95	6.39	6.25	5.91	5.75	5.82	6.05
扯断伸长率/%	843	535	294	509	378	294	350	327	241
老化后性能(175 ℃×24 h)									
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+7	+1	+5	+1	+4	+1	+6	+1
拉伸强度保持率/%	47	54	45	51	61	46	66	60	75
扯断伸长率保持率/%	14.2	26.4	61.2	28.1	55.8	41.5	42.3	53.2	68.0

表 2 正交试验平均值表			
动态硫化工艺条件	拉伸强度/ MPa	扯断伸长 率/%	拉伸强度保 持率/%
动态硫化温度/℃			
130	5.59	557	48
160	6.18	393	53
190	5.87	306	66
转子转速/(r·min ⁻¹)			
60	5.16	567	54
90	7.15	413	58
120	6.31	276	55
动态硫化时间/min			
8	5.03	488	50
12	6.30	428	59
16	6.31	340	57

由表 1 和 2 可见,当动态硫化温度为 160 ℃时,动态硫化胶的拉伸强度平均值比 130 和 190 ℃时略高,扯断伸长率和拉伸强度保持率介于 130 和 190 ℃之间,这可能是由于动态硫化温度过低时 EPDM 硫化不完全,而动态硫化温度过高时硫化速度又过快,导致 EPDM 过硫造成的。当转子转速为 90 r·min⁻¹时动态硫化

物的拉伸强度和拉伸强度保持率达到最大值,这是因为转子转速与 FKM/EPDM 共混物混合均匀程度及 FKM 中 EPDM 颗粒的粉碎程度有关,当转速太低时,由于剪切作用较弱,使 EPDM 不能均匀分散到 FKM 连续相中,且分散颗粒较大,两相无法很好地相容,当转速增大后,有利于 EPDM 均匀分散到 FKM 中,但当转速达到一定程度,剪切作用对 FKM 的分散程度和分散粒径的影响不再明显。动态硫化时间主要影响 EPDM 的硫化程度,时间太短,EPDM 硫化不完全,共混物拉伸性能和热空气老化性能较差,而时间过长,EPDM 又会发生过硫。

可见,动态硫化工艺条件对共混物性能有一定影响,但总的来说,影响并不大。本研究以后的工作中选择的工艺条件为 160 ℃×12 min,转子转速 90 r·min⁻¹。

2.2 硫化方法对共混物拉伸性能的影响

动态硫化法是指首先在 FKM/EPDM 共混物中加入 EPDM 的硫化剂,使 EPDM 先在动态

下发生硫化, 然后再加入 FKM 的硫化剂进行静态硫化; 而静态硫化法是将所有硫化剂均加入共混物中, 然后一起进行静态模压硫化。

图 1 所示为采用不同硫化方法所得到的 FKM/EPDM 共混物的拉伸性能。

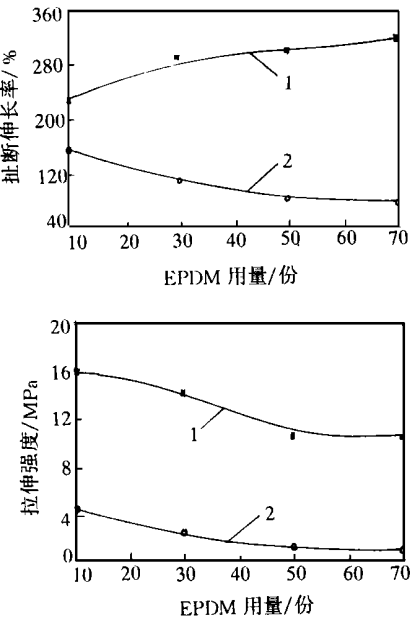


图 1 不同硫化方法所得 FKM/EPDM 共混物的拉伸性能

1—动态硫化; 2—静态硫化; EPDM 和 FKM 总用量 100 份

由图 1 可见, 静态硫化共混物的拉伸强度只有 2 MPa 左右, 而动态硫化物可达 10 MPa 以上; 动态硫化物的扯断伸长率明显大于静态硫化物。另外, 在试验中还发现, 模压硫化后静态硫化物中有许多小气泡, 这主要是由于静态硫化时, EPDM 和 FKM 的硫化剂相互作用产生的, 结果使共混物的交联密度降低。由于静态硫化物中存在许多小气泡, 当材料受力时便很容易在气泡周围产生应力集中, 使共混物拉伸强度降低。可见, 采取动态硫化法可使相互干扰的硫化体系共存于同一共混体系内, 从而也扩大了橡胶硫化剂的选择范围。

2.3 共混比对动态硫化物性能的影响

2.3.1 共混比对动态硫化物拉伸性能的影响

研究了共混比对动态硫化 FKM/EPDM 共混物老化前后拉伸性能的影响, 结果如图 2 和 3 所示。

由图 2 可见, 随 EPDM 用量的增大, 动态硫化共混物的 100% 定伸应力和拉伸强度都逐

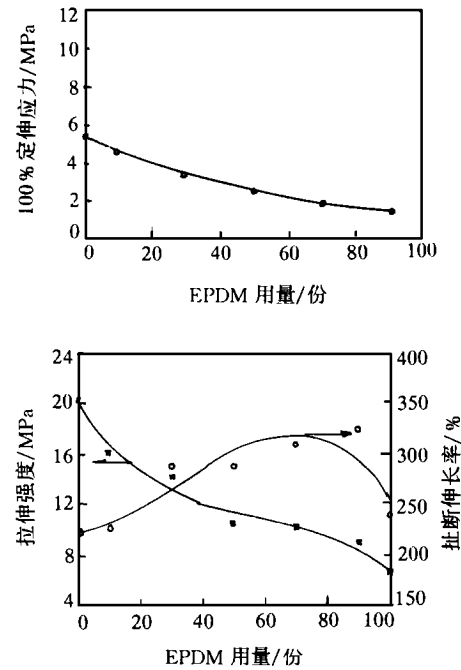


图 2 共混比对共混物拉伸性能的影响

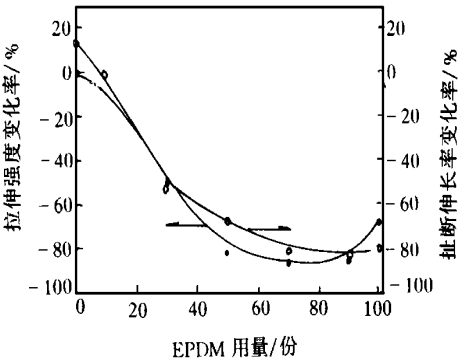


图 3 共混比对共混物老化性能的影响
老化条件: 200 °C× 24 h

渐降低。这是由于 FKM 的力学性能优于 EPDM 的结果。当 FKM/EPDM 共混比大于 50/50 时, 共混物的拉伸强度略高于两种纯胶的加和值。在整个配比范围内, 共混物的扯断伸长率均大于 EPDM 和 FKM, 这可能是因为动态硫化时交联剂 2402 对 EPDM 的硫化不够充分所致。

由图 3 可见, 随着 EPDM 用量增大, 共混物的拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率绝对值逐渐增大且大于加和值。这是由于同 FKM 相比, EPDM 本身的耐高温性能差, 因此随 EPDM 用量的增大共混物耐热空气老化性能下降。

2.3.2 共混比对动态硫化共混物耐热油性能的影响

不同共混比的FKM/EPDM 动态硫化共混物热油老化后的性能变化情况如表 3 和图 4 所示。

由图 4 可见,随着 EPDM 在共混物中用量的增大,共混物热油老化后的质量变化逐渐增大。由表 3 可见,随 EPDM 用量的增大,共混

物老化后性能保持率逐渐下降,耐油因数变小,耐油性能变差,这主要是由于 EPDM 的耐热油性能较差。另外,当 FKM/EPDM 共混比为 70/30 时,共混物的质量变化率、拉伸强度和扯断伸长率保持率以及耐油因数均接近于纯 FKM 的水平,这是因为当 EPDM 用量低于 30 份时,动态硫化物是以 FKM 为连续相的,因此其性能与 FKM 相近。

表 3 不同共混比 FKM/EPDM 共混物的热油老化性能

性 能	EPDM 用量/份						
	100	90	70	50	30	10	0
邵尔 A 型硬度/度	60	47	50	57	63	63	69
100%定伸应力/MPa	2.75	1.32	2.07	2.42	3.18	2.22	5.30
拉伸强度/MPa	6.53	9.41	9.52	12.73	12.95	16.09	16.10
扯断伸长率/%	155	348	270	314	248	377	222
热油老化后(150℃×46h)							
邵尔 A 型硬度变化/度	-11	-29	-26	-26	-12	-5	0
拉伸强度保持率/%	36	10	19	24	55	69	69
扯断伸长率保持率/%	35	22	30	35	57	57	81
耐油因数(以拉伸强度计)	0.358	0.103	0.191	0.243	0.552	0.687	0.685

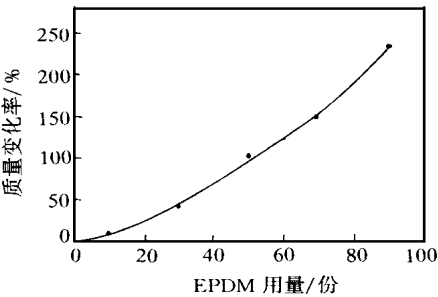


图 4 共混比对共混物热油老化性能的影响

2.4 压缩应力松弛

由于 FKM 常用作密封材料,因而压缩应力松弛性能十分重要。测试了共混比为 70/30 的 FKM/EPDM 共混物 150℃下的压缩应力松弛性能,结果如图 5 所示。

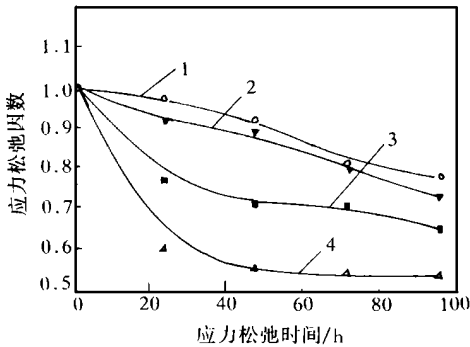


图 5 不同共混物的应力松弛曲线

1—FKM; 2—动态硫化物; 3—EPDM; 4—静态硫化物

由图 5 可见,FKM 的应力松弛最慢,动态硫化物次之,静态硫化物最快。这是因为在 150℃时,试样除了发生物理松弛外还发生化学松弛,化学松弛对共混物松弛性能影响较大^[7]。C—F 键键能较大,交联键不易发生化学断裂,因而 FKM 的力学松弛最慢;而静态硫化物中由于硫化体系相互影响产生的交联键数量较少,因而最容易发生应力松弛;动态硫化物中含有本身交联的 FKM 连续相,故其应力松弛介于 FKM 和 EPDM 之间。

3 结论

(1)动态硫化工艺条件对动态硫化共混物性能影响不大。

(2)采用动态硫化法可使两种互相影响的硫化体系用于同一共混体系,由此扩大了共混橡胶硫化体系的选择范围。动态硫化共混物的物理性能明显强于静态硫化共混物。

(3)FKM/EPDM 共混物中,随着 EPDM 用量的增大,共混物的耐热空气老化性能和耐热油性能都变差。

(4)动态硫化共混物的应力松弛性能介于 FKM 和 EPDM 之间,且明显高于静态硫化共混物。

参考文献

- 1 Gessler A M, Haslett W H Jr. New elastomers by dynamic vulcanization. USA, US 3 037 945. 1962
- 2 Coran A Y. New elastomers by reactive processing. Part I. Vulcanizable precured alloys from NBR and AC R Rubber Chem. and Technol., 1990, 63 (4): 599~612
- 3 Coran A Y. Millable vulcanizable acrylic rubber blend compositions. Eur. Pat Appl EP 424 347. 1991
- 4 Coran A Y. Acrylic rubber blend with resistance to ozone hot air and oil Eur Pat Appl EP 4 243 481. 1991
- 5 Coran A Y. New elastomers by reactive processing. Part II. Dynamic vulcanization blends by trans-esterification. Rubber Chem. and Technol., 1992, 65(2): 231
- 6 张祥福, 许 琪. GMA 熔融接枝 EPDM/NR 共混物的动态硫化. 橡胶工业, 1997, 44(7): 392~397
- 7 Salazar E A. Physical and chemical stress relaxation of a fluoro elastomer. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 21 (2): 1 597~1 605

收稿日期 1999-02-16

Study on Dynamically Vulcanized Fluoro Rubber/EPDM Blends

Zhou Tongjie, Zhang Xiangfu and Zhang Yong

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract The influence of the dynamic vulcanizing conditions and blending ratio on the tensile strength, hot oil resistance and compression stress relaxation of the fluoro rubber/EPDM blends was investigated. The results showed that the interference of two curing systems in the static vulcanization of fluoro rubber/EPDM blend was eliminated by using dynamic vulcanization; the tensile strength of the statically vulcanized blend was only about 2 MPa, while that of the dynamically vulcanized blend could reach over 10 MPa; the vulcanizing conditions had little influence on the physical properties of blends; and the hot air and hot oil aging properties of blends decreased as the EPDM proportion in the blends increased.

Keywords fluoro rubber, EPDM, dynamic vulcanization, blend

西北橡塑院隔震支座投入使用

由西北橡胶塑料研究设计院研制生产的 400 型隔震支座, 日前通过验收。

该院与西安建筑科技大学和咸阳市抗震办公室组成“橡胶隔震技术应用研究”课题组, 承担胶料和生产工艺研究。他们先后开发出 80, 200, 250 和 400 等系列橡胶隔震支座。经力学、物理化学性能测试, 达到设计要求。

该产品在建筑过程中采用混凝土浇注的上下预埋件与建筑物成为一体, 上下预埋件之间的柔性橡胶支座承担建筑的水平变形, 缓冲地震加速度, 从而达到避免或减轻地震危害的目的。

(摘自《中国化工报》, 1999-06-02)

国内简讯 3 则

△由中南橡胶集团有限责任公司开发的

PVG 整芯难燃输送带, 日前通过有关部门组织的专家鉴定, 其质量完全符合国际标准。专家认为, PVG 整芯难燃输送带具有整体强力高、阻燃性好、带体轻、安全可靠等优点, 是 PVC 难燃输送带的换代产品, 可长跨距、大运载量、大提升角地输送煤炭。

△由青岛化工学院承担的改性炭黑与应用技术, 日前通过有关部门组织的验收。新研究的改性炭黑在工厂测试表明, 在不改变原配方胶料物理性能的基础上, 可较好地提高橡胶与骨架材料的粘合强度, 而且具备良好的导电性能。

△柳州橡胶厂的尼龙系列强力型输送带、涤棉外销传动带、全聚酯 V 带、85 型聚酯布夹布胶管项目已经被列入广西首批技术创新计划。

(以上摘自《中国化工报》)