

过氧化物对 246 型氟橡胶压缩永久变形的影响

郭建华, 曾幸荣, 李红强, 罗权焜

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:研究过氧化物品种、硫化剂 DCP 和助交联剂 TAIC 用量以及硫化剂种类对氟橡胶性能的影响。结果表明:在过氧化物 BIPB、DBPMH、DCP、DCBP 和 BPO 中,DCP 硫化的氟橡胶综合物理性能较好,压缩永久变形较小;随着硫化剂 DCP 用量的增大,氟橡胶的压缩永久变形呈减小趋势,硫化剂 DCP 用量为 3 份时,氟橡胶的物理性能较好,压缩永久变形较小;随着助交联剂 TAIC 用量的增大,氟橡胶的压缩永久变形呈减小趋势,助交联剂 TAIC 用量为 5 份时,氟橡胶的压缩永久变形较小;硫化剂 DCP 硫化的氟橡胶耐压缩永久变形性能优于 3[#] 硫化剂,但不如双酚 AF/BPP。

关键词:氟橡胶;过氧化物;硫化体系;物理性能;压缩永久变形

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)12-0724-05

近年来,随着汽车向轻量化、高性能、低油耗等方向快速发展,对汽车用橡塑材料提出了更高的要求。氟橡胶作为一种具有高耐热性、低渗透性和优异耐介质性的特种橡胶,广泛应用于汽车发动机部件、排放系统、燃料系统密封和传动密封中,全世界氟橡胶产量的 60%~70% 用于汽车制造业。随着汽车对氟橡胶性能要求的日益提高,对氟橡胶的配合和加工研究有待深入,特别是对氟橡胶的压缩永久变形研究是目前热点之一,而硫化体系则是影响氟橡胶压缩永久变形的重要因素。

氟橡胶常用的硫化体系包括胺类^[1]、双酚类^[2-3]和过氧化物类^[4]。其中,采用胺类硫化体系(如 3[#] 硫化剂等)的氟橡胶工艺性能较好,硫化剂易分散,但氟橡胶的耐压缩永久变形性能较差,因此胺类硫化体系用量已逐渐减小。双酚类硫化体系硫化的氟橡胶耐压缩永久变形性能最好,但双酚和 BPP 等价格高,且 BPP 熔点高达 310℃^[5],在氟橡胶中不易分散。过氧化物类硫化体系硫化的氟橡胶耐腐蚀性能优异,且过氧化物品种多,配合简单,价格较低,逐渐成为一种重要的氟橡胶硫化剂。采用双酚类硫化体系研制低压缩永久变形

的氟橡胶已有不少报道^[6-8]。但是目前有关过氧化物硫化的氟橡胶耐压缩永久变形性能的研究报道较少。

本工作研究过氧化物品种、硫化剂 DCP 用量、助交联剂 TAIC 用量以及二段硫化对 246 型氟橡胶性能的影响,并比较过氧化物类、双酚类和胺类硫化体系硫化氟橡胶的压缩永久变形。

1 实验

1.1 主要原材料

氟橡胶,牌号 F2463,成都道弘实业有限公司产品;双酚 AF 和苄基三苯基氯化磷(BPP),美国杜邦公司产品;N,N'-双亚肉桂基-1,6-己二胺(3[#] 硫化剂),上海宁成高分子材料有限公司产品;2,5-二甲基-2,5-双叔丁基过氧基己烷(DBPMH),日本信越公司产品;过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP)、过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)(DCBP)和过氧化二苯甲酰(BPO),东莞市沁威化工有限公司产品;双叔丁过氧异丙基苯(BIPB),上海方锐达化学品有限公司产品;三烯丙基异氰脲酸酯(助交联剂 TAIC),台州市黄岩东海化工有限公司产品。

1.2 基本配方

氟橡胶 100,炭黑 N990 50,活性氧化镁 3,氢氧化钙 6,硫化剂(变品种) 0.5~5,助交联剂 TAIC 1~6。

基金项目:广东省科技计划项目(2010B010900013);惠州市产学研项目(2010C010002007)

作者简介:郭建华(1977—),男,江西抚州人,华南理工大学副教授,博士,主要从事橡胶、塑料改性与成型加工方面的研究。

1.3 试验设备和仪器

XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; MR-C3 型无转子硫化仪, 北京瑞达宇辰仪器有限公司产品; KSHR100T 液压平板硫化机, 东莞市科盛实业有限公司产品; Z010 型万能电子材料试验机, 德国 Zwick/Roell 公司产品; DHG-9620A 型电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司产品; GT-7010-M 型老化箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

将开炼机辊距调至 1 mm 以下, 将氟橡胶生胶薄通, 增大辊距, 让生胶包辊, 加入活性氧化镁和氢氧化钙, 然后加入炭黑 N990, 最后加入硫化剂和助交联剂, 混合均匀, 停放 12 h, 将混炼胶返炼, 在平板硫化机上进行一段硫化, 硫化条件为 $165\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。将一段硫化试样放入热鼓风烘箱中进行二段硫化, 硫化条件为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 。

1.5 性能测试

硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试; 邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试; 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》进行测试; 撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》进行测试; 压缩永久变形按 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试, 采用 A 型试样, 测试条件为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$, 压缩率为 25%。

2 结果与讨论

2.1 过氧化物品种对氟橡胶性能的影响

2.1.1 物理性能

过氧化物品种对氟橡胶性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出: 采用 DCBP 的氟橡胶 t_{10} 最短, 很容易焦烧, 且 t_{90} 也最短, 而采用 DCP 的氟橡胶 t_{90} 最长; 采用 DBPMH 的氟橡胶 M_H 最大, 而采用 BPO 的氟橡胶 M_H 最小。DBPMH 硫化的氟橡胶硬度最大; DCP 硫化的氟橡胶 100% 定

表 1 过氧化物品种对氟橡胶性能的影响

项 目	过氧化物品种				
	BIPB	DBPMH	DCP	DCBP	BPO
硫化仪数据(165 °C)					
$M_L/(dN\cdot m)$	28.01	30.11	30.77	18.68	29.55
$M_H/(dN\cdot m)$	51.33	61.08	55.99	40.28	30.47
t_{10}/min	0.67	0.22	0.57	0.15	0.45
t_{90}/min	3.30	1.73	4.95	1.60	1.90
二段硫化后					
邵尔 A 型硬度/度	85	87	82	82	76
100% 定伸应力/MPa	10.9	9.7	12.3	7.4	5.9
拉伸强度/MPa	26.3	18.3	27.5	15.8	12.7
拉断伸长率/%	214	158	216	333	370
撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	31	44	39	46	61

注: 硫化剂用量均为 2 份, 助交联剂 TAIC 用量为 5 份。

伸应力和拉伸强度最大; BPO 硫化的氟橡胶 100% 定伸应力和拉伸强度最小, 拉断伸长率和撕裂强度最大。由此可见, DCP 硫化的氟橡胶综合物理性能最好。

2.1.2 压缩永久变形

过氧化物品种对氟橡胶压缩永久变形的影响如图 1 所示。

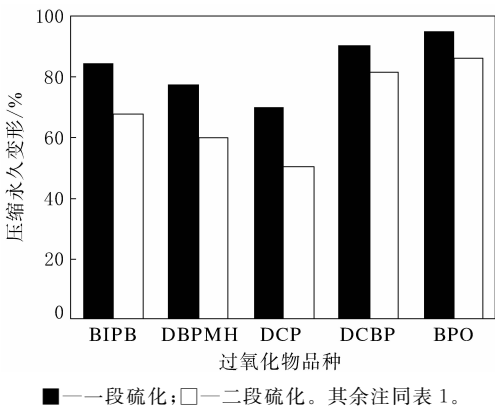


图 1 过氧化物品种对氟橡胶压缩永久变形的影响

从图 1 可以看出: 一段硫化后, DCP 硫化的氟橡胶压缩永久变形最小; BIPB 和 DBPMH 硫化的氟橡胶压缩永久变形比 DCP 硫化的氟橡胶略大, 而 BPO 硫化的氟橡胶压缩永久变形最大。二段硫化后, 5 种过氧化物硫化的氟橡胶压缩永久变形均减小, 其中 DCP 硫化的氟橡胶压缩永久变形下降幅度最大, 达到 30%, 压缩永久变形仅为 51%。由此可见, DCP 硫化的氟橡胶具有较低的压缩永久变形。这可能是由于在 165 °C 的硫化温度下, DCBP 和 BPO 的分解速度较快, 短时间

内产生大量活性自由基,然而氟橡胶分子链上交联点较少,氟橡胶的交联速度赶不上自由基的生成速度,使大量自由基没能有效参与氟橡胶的交联,而是彼此消耗,导致氟橡胶的交联程度偏低,交联结构不完善,因此 DCP 和 BPO 硫化的氟橡胶压缩永久变形较大。而 DCP 在硫化温度下的分解速度比 DCP 和 BPO 更慢,有利于在氟橡胶中形成比较完善的交联网络,因此氟橡胶的压缩永久变形较小。

2.2 硫化剂 DCP 用量对氟橡胶性能的影响

2.2.1 物理性能

硫化剂 DCP 用量对氟橡胶性能的影响如表 2 所示。

表 2 硫化剂 DCP 用量对氟橡胶性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份					
	0.5	1	2	3	4	5
硫化仪数据(165℃)						
$M_L/(dN \cdot m)$	27.52	28.61	30.19	30.77	31.62	31.96
$M_H/(dN \cdot m)$	47.18	51.56	51.10	53.11	54.19	55.99
t_{10}/min	1.13	0.85	0.57	0.53	0.48	0.47
t_{90}/min	7.97	6.05	4.95	2.10	1.78	1.33
二段硫化后						
邵尔 A 型硬度/度	85	86	87	86	87	89
100%定伸应力/ MPa	9.9	10.5	11.1	12.4	11.1	10.8
拉伸强度/MPa	21.1	24.5	25.6	27.0	25.8	21.0
拉断伸长率/%	266	248	222	203	226	188
撕裂强度/ ($kN \cdot m^{-1}$)	35	38	46	49	30	34

注:助交联剂 TAIC 用量为 5 份。

从表 2 可以看出:随着硫化剂 DCP 用量的增大,氟橡胶的 t_{10} 和 t_{90} 逐渐缩短, M_L 逐渐增大, M_H 呈增大趋势;氟橡胶的 100%定伸应力和拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率减小,硬度变化不大。当硫化剂 DCP 用量为 3 份时,氟橡胶的 100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度最大。综上所述可知,当硫化剂 DCP 用量为 3 份时,氟橡胶的硫化速度较快,物理性能较好。

2.2.2 压缩永久变形

硫化剂 DCP 用量对氟橡胶压缩永久变形的影响如图 2 所示。

从图2可以看出:对于一段硫化的氟橡胶,当

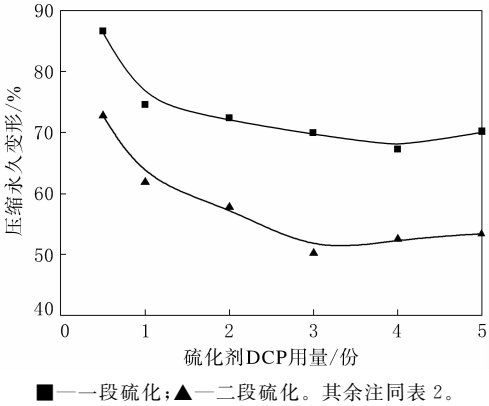


图 2 硫化剂 DCP 用量对氟橡胶压缩永久变形的影响

硫化剂 DCP 用量从 0.5 份增大至 3 份时,氟橡胶的压缩永久变形从 86%减小至 70%;随着硫化剂 DCP 用量的继续增大,氟橡胶的压缩永久变形基本不变。而对于二段硫化的氟橡胶,当硫化剂 DCP 用量从 0.5 份增大至 3 份时,氟橡胶的压缩永久变形从 74%减小至 51%;随着硫化剂 DCP 用量的继续增大,氟橡胶的压缩永久变形变化不明显。由此可见,硫化剂 DCP 用量为 3 份时,氟橡胶的压缩永久变形较小。

2.3 助交联剂 TAIC 用量对氟橡胶压缩永久变形的影响

助交联剂 TAIC 用量对氟橡胶压缩永久变形的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出:对于一段硫化的氟橡胶,当助交联剂 TAIC 用量从 1 份增大至 5 份时,氟橡胶的压缩永久变形从 77%减小至 70%;随着助交联剂 TAIC 用量的继续增大,氟橡胶的压缩永久

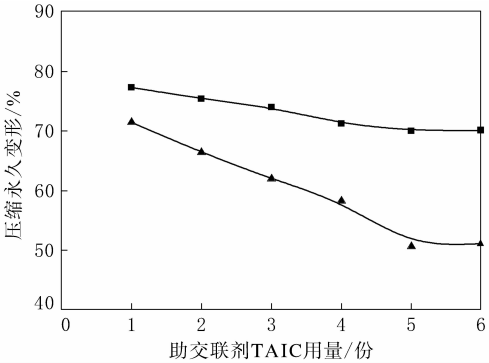


图 3 助交联剂 TAIC 用量对氟橡胶压缩永久变形的影响

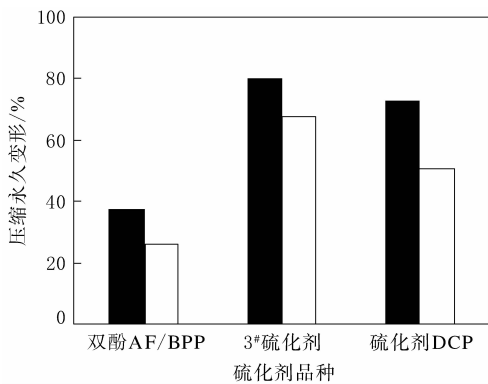
■——一段硫化;▲——二段硫化。硫化剂 DCP 用量为 3 份。

变形基本不变。对于二段硫化的氟橡胶,当助交联剂 TAIC 用量从 1 份增大至 5 份时,氟橡胶的压缩永久变形从 71% 减小至 51%;当助交联剂 TAIC 用量超过 5 份时,氟橡胶的压缩永久变形基本不变,即助交联剂 TAIC 用量为 5 份时,氟橡胶的压缩永久变形较小。张旋等^[9]研究发现,氟橡胶的交联密度随助交联剂 TAIC 用量的增大而提高,但当助交联剂 TAIC 用量超过 5 份时,氟橡胶的交联密度变化不大。由于助交联剂 TAIC 用量为 5 份时,氟橡胶的交联密度比较适中,因此此时氟橡胶的压缩永久变形较小。

2.4 硫化剂种类对氟橡胶压缩永久变形的影响

3 种硫化剂对氟橡胶压缩永久变形的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出,一段硫化后,3[#] 硫化剂硫化的氟橡胶压缩永久变形最大,双酚 AF/BPP 硫化的氟橡胶最小,过氧化物硫化的氟橡胶压缩永久变形介于二者之间。二段硫化后,3 种硫化剂硫化的氟橡胶压缩永久变形分别为 26%,67% 和 51%。DCP 硫化的氟橡胶耐压缩永久变形性能优于 3[#] 硫化剂,但不如双酚 AF/BPP。



■——一段硫化;□——二段硫化。双酚/BPP 用量比为 2.5/0.5,3[#] 硫化剂和硫化剂 DCP 用量均为 3 份,助交联剂 TAIC 用量为 5 份。

图 4 3 种硫化剂对氟橡胶压缩永久变形的影响

3 结论

(1)在过氧化物 BIPB,DBPMH,DCP,DCBP 和 BPO 中,DCP 硫化的氟橡胶综合物理性能较好,压缩永久变形较小。二段硫化能有效降低过氧化物硫化氟橡胶的压缩永久变形。

(2)随着硫化剂 DCP 用量的增大,氟橡胶的压缩永久变形呈减小趋势,硫化剂 DCP 用量为 3 份时,氟橡胶的物理性能较优,压缩永久变形较小。

(3)随着助交联剂 TAIC 用量的增大,氟橡胶的压缩永久变形呈减小趋势,硫化剂 DCP 用量为 3 份、助交联剂 TAIC 用量为 5 份时,氟橡胶的压缩永久变形较小。

(4)硫化剂 DCP 硫化的氟橡胶压缩永久变形介于 3[#] 硫化剂和双酚 AF/BPP 硫化的氟橡胶之间。

参考文献:

- [1] 周琼,刘伟. 硫化体系对 246 型氟橡胶耐高温性能的影响[J]. 橡胶工业,2007,54(1):35-37.
- [2] 王永刚,李超芹. 双酚 AF/BPP 硫化体系对氟橡胶 2462 性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2009,30(6):40-42.
- [3] 梁中华,周丽玲. 氟橡胶双酚 AF/BPP 硫化体系硫化特性的研究[J]. 弹性体,2005,15(4):52-54.
- [4] Taguet A,Ameduri B,Boutevin B. Crosslinking of Vinylidene Fluoride-containing Fluoropolymers[J]. Advances in Polymer Science,2005,184:127-211.
- [5] 刘印文. 氟橡胶硫化促进剂 BPP 的应用试验[J]. 特种橡胶制品,1994,15(6):12-13.
- [6] 朱江,曹阳. 低压变、高抗撕氟橡胶的研制[J]. 特种橡胶制品,2007,28(6):37-39.
- [7] 庞秀艳,谢忠麟. 低压缩永久变形 246 氟橡胶[J]. 特种橡胶制品,2001,22(5):4-7.
- [8] 高黎明,张亚军,唐跃. 低压变氟橡胶硫化体系试验的研究[J]. 特种橡胶制品,2004,25(2):12-15.
- [9] 张旋,郭建华,罗权焜. 交联助剂 TAIC 对 F246 氟橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2008,29(6):9-12.

收稿日期:2011-06-26

Effect of Peroxide on Compression Set of FKM 246

GUO Jian-hua,ZENG Xing-rong,LI Hong-qiang,LUO Quan-kun

(South China University of Technology,Guangzhou 510640,China)

Abstract: The effect of peroxide type,addition level of curing agent DCP and secondary curing a-

gent TAIC, and different curing agents on the properties of FKM was investigated. The results showed that, the comprehensive physical properties of FKM cured by DCP were better than those cured by peroxide BIPB, DBPMH, DCBP and BPO, and the compression set was lower. As the addition level of DCP increased, the compression set of FKM decreased. With 3 phr of DCP, the physical properties of FKM with low compression set were better. When the addition level of TAIC increased, the compression set of FKM decreased, and the optimized level was 5 phr. The resistance to compression set of FKM cured by DCP was better than that cured by 3[#] curing agent, but worse than that cured by bisphenol AF/BPP.

Key words: FKM; peroxide; curing system; physical property; compression set

一种航天用 O 形橡胶密封圈的 漏率检测装置及方法

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由中国航天科技集团公司第五研究院第 510 研究所申请的专利(公开号 CN 101726396A, 公开日期 2010-06-09)“一种航天用 O 形橡胶密封圈的漏率检测装置及方法”, 提供了一种航天用 O 形橡胶密封圈的漏率检测装置及方法。该检测装置包括气体存储设备、充气阀、第一预抽阀、第二预抽阀、检漏工装、标漏阀、标准漏孔、真空计、放气阀、检漏阀、检漏仪、前级角阀、前级泵、分子泵、超高真空插板阀和预抽真空泵。检测时, 先将检测室和模拟舱压力抽至 10 Pa 以下, 然后利用分子泵将检测室抽至一个更低的压力, 使检测室和模拟舱之间形成一个压力差, 再向模拟舱充入一个标准大气压力的高纯气体。如果待检测橡胶密封圈存在泄漏, 在压力差的作用下高纯气体会通过密封圈进入检测室, 通过检漏仪输出指示变化大小即可准确计算出密封圈漏率。该检测装置具有检测灵敏度高、检测效率高、结果可靠等优点。

(本刊编辑部 赵 敏)

利用液态丁腈橡胶制备轿车刹车片的方法

中图分类号: TQ333.7; TQ336.9 文献标志码: D

由信义集团公司申请的专利(公开号 CN 101725655A, 公开日期 2010-06-09)“利用液态丁腈橡胶制备轿车刹车片的方法”, 涉及的轿车刹车片配方为: 液态丁腈橡胶 2~5, 芳纶短纤维 2~10, 陶瓷纤维 10~20, 铜纤维 5~15, 锆石 4~6, 铁黑 1~3, 石墨 1~10, 摩擦粉 3~10, 硫酸钡 20~30, 钛酸钾 15~25, 轮胎胶粉

2~4, 树脂 5~15。该刹车片性能符合美国 TP 2044 标准要求, 且制动噪声低。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种橡胶类动密封材料

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由周绪书申请的专利(公开号 CN 101735540A, 公开日期 2010-06-16)“一种橡胶类动密封材料”, 涉及的橡胶类动密封材料配方为: 丙烯酸酯橡胶 90~100, 白炭黑 40~60, 三乙烯四胺 2~5, 过氧化苯甲酰 2~5, 氧化锌 8~12, 氧化镁 8~12, 硫黄 0.7~0.8。该橡胶类动密封材料的耐磨性能是天然橡胶的 10 倍以上, 可在 200 °C 左右场合下工作, 且其耐油性能增强。

(本刊编辑部 赵 敏)

橡胶压延机主张力区张力控制系统

中图分类号: TQ330.4⁺4 文献标志码: D

由大连橡胶塑料机械股份有限公司申请的专利(公开号 CN 101797787A, 公开日期 2010-08-11)“橡胶压延机主张力区张力控制系统”, 提供了一种可以准确控制橡胶压延机主张力区张力的控制系统。该系统是由张力传感器、张力放大器、PLC 运算控制器和电机驱动器组成; 其技术特征在于通过张力传感器检测测力辊张力变化, 并将张力转变成电信号, 张力放大器接收并放大为标准信号, 再经 PLC 运算控制器进行 PID 调节后, 输出调整信号给电机驱动器组成以调整电机的速度, 达到恒张力控制的目的。

(本刊编辑部 马 晓)