

氟醚橡胶的耐热性能研究

裴涛¹, 程俊梅¹, 张昱旻², 赵树高^{1*}

(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. 中航工业第一飞机设计研究院 标准材料研究所, 陕西 西安 610100)

摘要:研究 200 ℃ 下老化时间对氟醚橡胶耐热老化性能与结构的影响。结果表明:氟醚橡胶老化 22 d 后仍保持优异的物理性能;氟醚橡胶的玻璃化温度、-50 ℃ 以上的储能模量不随老化时间的变化而变化,而损耗因子峰值随老化时间的延长呈小幅增大趋势;氟醚橡胶适合用于-50 ℃ 以上环境下使用的密封材料。

关键词:氟醚橡胶;耐热老化性能;老化时间

中图分类号:TQ333.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)09-0527-05

目前,26 型氟橡胶是应用最广泛的氟橡胶之一,具有优异的耐高温、耐油及耐化学药品性能,但其弹性、耐低温性能较差^[1]。随着工业的不断发展,对橡胶密封件提出了更苛刻的要求,如需具有优异的耐高低温、耐介质性能、弹性和压变性能,而这些是氟橡胶无法达到的。氟醚橡胶通过乳液共聚手段在普通氟橡胶大分子侧链上引入氟烷基醚类单体,在保留氟橡胶优异性能的同时,由于存在的醚键破坏了分子链结构的规整性,提高了氟碳分子链柔顺性,可有效地改善其低温性能,并保留氟烃类橡胶优异的耐热和耐油性能以及良好的综合物理性能^[2]。

与氟橡胶相比,氟醚橡胶具有更好的低温柔韧性,且兼顾了优异的物理性能和加工性能。醚键的引入改善了分子链的柔顺性,从而改善了氟醚橡胶的低温性能,但其高温性能的保持性如何,还值得进一步研究。本工作主要研究在 200 ℃ 的热空气老化温度下,老化时间对氟醚橡胶物理性能和动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

氟醚橡胶,牌号为 Viton GLT,美国杜邦公司产品;酸受体活性氧化镁,河北高林镁盐化工有

限公司产品;硫化剂双 25,荷兰阿克苏公司产品;助交联剂 TAIC,美国陶氏化学公司产品。

1.2 试验配方

氟醚橡胶 100,炭黑 30,氧化镁 5,硫化剂双 25 1.5,助交联剂 TAIC 2。

1.3 主要设备和仪器

HS-100T 型平板硫化机,佳鑫电子设备(深圳)科技有限公司产品;Z005 型拉力试验机,德国 ZWICK 公司产品;RLH-225 型老化箱,无锡苏南设备有限公司产品;GT-G3-VB 型邵氏硬度计,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Magna-IR Spectrometer 750 型傅里叶红外光谱(FTIR)仪,美国 Nicolet 公司产品;EPLEXOR 500 N 型动态力学分析仪,德国 GABO 公司产品;JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;TG209 型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

先将生胶置于开炼机上塑炼 6~8 次,然后依次加入氧化镁、炭黑、硫化剂双 25 和助交联剂 TAIC,薄通下片,在室温下放置 24 h。

胶料一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 160 ℃/10 MPa×10 min;二段硫化在热空气老化试验箱内进行,1 h 内从室温升至 230 ℃,并保持 4 h。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖

作者简介:裴涛(1987—),男,江西宜春人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶加工和性能研究。

* 通信联系人

珍硬度计压入硬度试验方法》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;耐老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行测试。

1.5.2 动态力学性能

胶料的动态力学性能采用动态力学分析仪进行测试,将试样剪裁成长度为 30 mm 的样条,试验条件为:单悬臂梁模式,液氮介质,温度范围 $-90\sim+150\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率 1 Hz。

1.5.3 SEM 分析

采用离子溅射法对哑铃状拉伸试样断面进行喷金处理,然后观察并拍照。

1.5.4 FTIR 分析

采用 FTIR 仪对哑铃状拉伸试样断面进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

氟橡胶高温老化的过程是分子链的断裂和再交联的过程。老化前期分子链断裂占优势,表现出材料裂解的特性,如硬度和拉伸强度减小,拉断伸长率增大。随着时间的延续,断裂的分子链游离基增多,分子链再交联反应加剧,材料出现结聚作用,其硬度增大、拉伸强度和拉断伸长率减小,失去弹性。老化时间对氟醚橡胶物理性能的影响如表 1 所示。

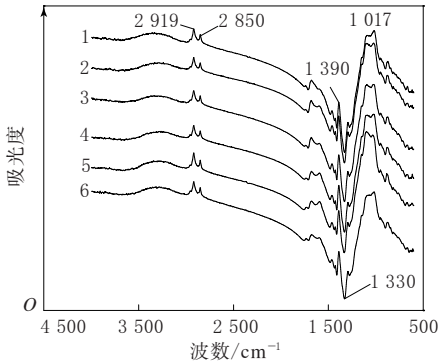
表 1 老化时间对氟醚橡胶物理性能的影响							
项 目	未老 化	老化时间/d					
		3	5	8	12	19	22
邵尔 A 型硬度/度	69	70	69	71	72	69	71
邵尔 A 型硬度变化/度	—	+1	0	+2	+3	0	+2
拉伸强度/MPa	13.4	12.0	11.1	11.3	11.9	11.0	10.1
拉伸强度变化率/%	—	-10	-17	-16	-11	-18	-25
拉断伸长率/%	200	215	227	193	178	154	154
拉断伸长率变化率/%	—	+8	+14	-4	-11	-23	-23

从表 1 可以看出:氟醚橡胶在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热空气老化过程中,其物理性能变化并不明显;硬度小幅增大,老化 22 d 后仅增大了 2 度;拉伸强度略有下降,从 13.4 MPa 降至 10.1 MPa,下降了近

25%;拉断伸长率先增大后减小,老化 22 d 后下降了约 23%。这说明氟醚橡胶的物理性能保持良好,耐热空气老化性能优异。

2.2 FTIR 分析

不同老化时间氟醚橡胶的 FTIR 谱如图 1 所示。



1—未老化;2,3,4,5 和 6 老化时间分别为 5,8,12,19 和 22 d。

图 1 不同老化时间氟醚橡胶的 FTIR 谱

从图 1 可以看出:2 919 和 2 850 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动特征吸收峰; $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动红外特征吸收峰在 $1\,017\sim1\,150\text{ cm}^{-1}$ 处; $\text{C}-\text{F}$ 伸缩振动特征吸收峰在 $1\,000\sim1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处,两峰在谱图上重叠。此外,老化前后氟醚橡胶的峰位、峰形基本没有变化,说明其化学结构没有发生大的改变。

2.3 TG 分析

氟醚橡胶的 TG 曲线如图 2 所示。

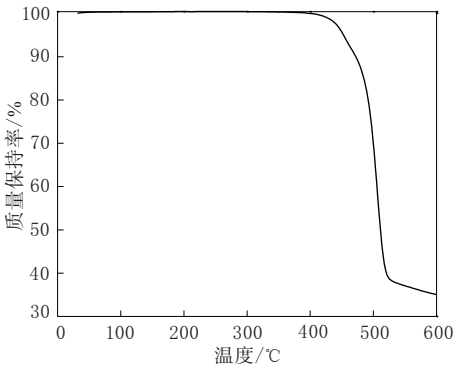


图 2 氟醚橡胶的 TG 曲线

从图 2 可以看出,氟醚橡胶的初始分解温度为 $438.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,而氟橡胶的起始分解温度为 $445.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明氟醚橡胶的耐热性能与氟橡胶相近。尽管氟醚橡胶的侧基上引入了醚基,改善了其耐低

温性能,但并不影响其耐高温性能。

2.4 动态力学性能

动态力学性能曲线可表征高分子材料在较宽温度范围内的模量和损耗因子($\tan\delta$)的变化^[3]。在密封制品的使用温度范围内,其密封力最好是恒定的,即储能模量(E')不随环境温度的变化而改变,否则就有可能因密封力改变使密封制品失去密封效力,发生生产事故。密封制品大多是在动态力、热、氧及溶剂等的环境下工作的,研究其动态性能随温度的变化规律显得尤其重要^[4]。老化时间对氟醚橡胶动态力学性能的影响如图 3 和 4 所示,具体数据如表 2 所示。

从图 3 可以看出,随着老化时间的延长,氟醚橡胶的玻璃化温度(T_g)几乎没有变化,这可能是分子链断裂引起的; $\tan\delta$ 峰值在老化 5 d 后小幅增大,但随着老化时间的延长,氟醚橡胶的 $\tan\delta$ 峰值几乎不变。

从图 4 可以看出,在玻璃态,老化后氟醚橡胶

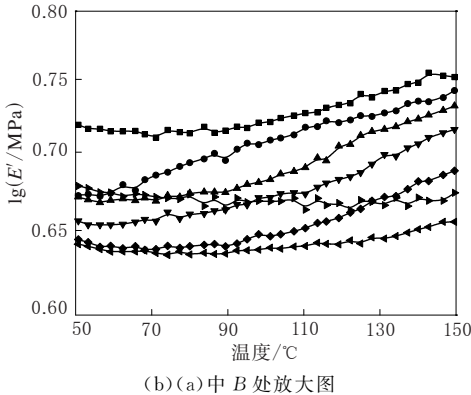
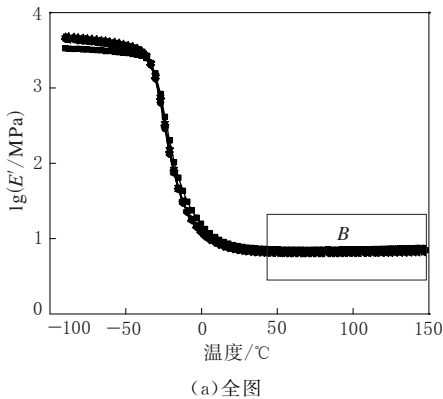


图 4 老化时间对氟醚橡胶 E' -温度曲线的影响

表 2 老化时间对氟醚橡胶动态力学性能的影响

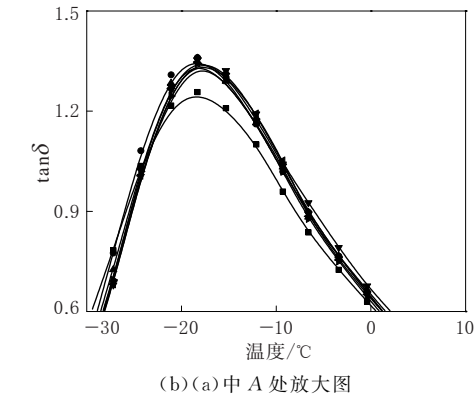
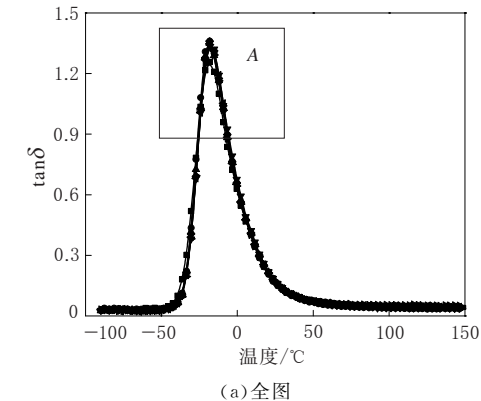
项 目	未老化	老化时间/d				
		5	8	12	19	22
$T_g/^\circ\text{C}$	-18.2	-18.3	-18.4	-18.3	-18.6	-18.3
$\tan\delta$	1.26	1.35	1.36	1.36	1.35	1.34

的 E' 储能模量明显升高。一般认为,老化后低温模量的增大是导致材料变硬、韧性变差的主要原因。随着温度的升高, E' 明显下降^[5];在高弹态, E' 几乎不随老化时间的改变而改变。-50 °C 到室温范围内硫化胶的 E' 迅速降低,但是当温度高于室温时变化幅度很小,趋于平缓,说明氟醚橡胶的 E' 受温度的影响不大,在该温度范围内可以用作密封材料。

2.5 SEM 分析

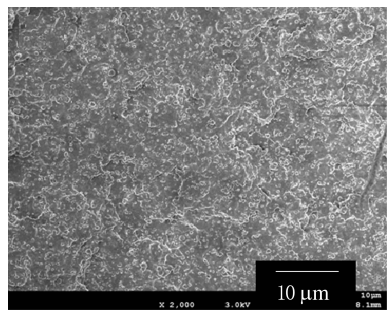
断面分析是将宏观力学行为与微观结构联系起来的有效手段之一,其在探讨断裂机理、失效分析等方面的有效性已得到肯定^[5]。图 5 所示为不同老化时间氟醚橡胶拉伸断面的 SEM 照片。

从图 5 可以看出:老化前,氟醚橡胶断面较粗

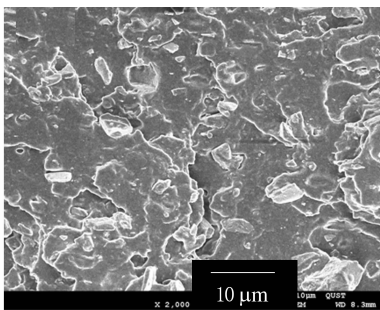


■—未老化;●—老化 3 d;▲—老化 5 d;▼—老化 8 d;
◆—老化 12 d;◀—老化 19 d;▶—老化 22 d。

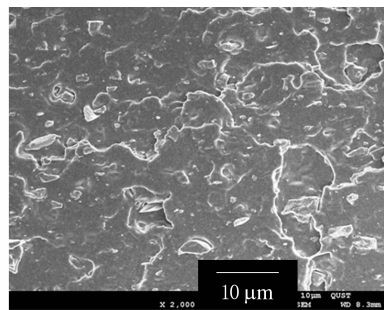
图 3 老化时间对氟醚橡胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响



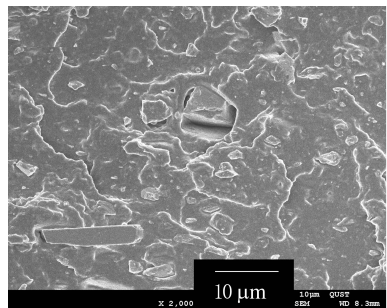
(a) 未老化



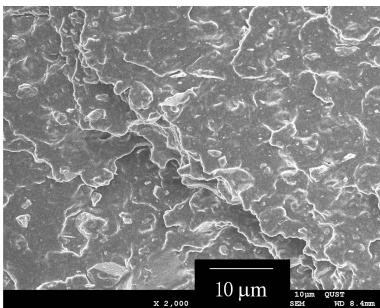
(b) 老化 5 d



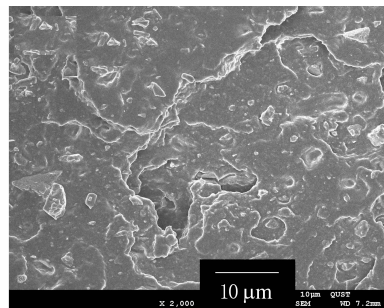
(c) 老化 8 d



(d) 老化 12 d



(e) 老化 19 d



(f) 老化 22 d

图5 不同老化时间氟醚橡胶的SEM照片(放大2 000倍)

糙,断面中的断层细密且厚度较小,填料裸出部分较少,说明拉伸断裂时橡胶与填料间的结合较强;随着老化时间的延长,氟醚橡胶硫化胶断面变得相对较为光滑,断层明显减少,可观察到的填料数量减少但有凸出。结合老化后拉伸强度的变化可知,老化后氟醚橡胶分子链断裂,缺陷增加,拉伸时易于破坏。

3 结论

(1) 200 ℃下热老化 22 d 后,氟醚橡胶的硬度小幅升高,拉伸强度保持率较大,耐热老化性能优异。氟醚橡胶的起始分解温度与氟橡胶相当。

(2) 老化后氟醚橡胶的结构未发生明显变化;老化后拉伸断面变得相对较为光滑,断层明显减少,观察到填料数量减小但有凸出。

(3) 老化后氟醚橡胶的玻璃化温度基本不变,

储能模量在温度高于-50 ℃时的变化幅度较小,说明氟醚橡胶适合用于-50 ℃以上环境下使用的密封材料。

参考文献:

- [1] 贾付平,边俊峰.耐低温氟醚橡胶补强体系的研究[J].特种橡胶制品,1998,19(1):11-13.
- [2] 边俊峰,王珍.铜粉在氟醚橡胶中作用的研究[J].弹性体,2002,12(3):42-44.
- [3] 刘晓.动态热力学分析在材料中的应用[J].工程塑料应用,2010,38(7):784-86.
- [4] Lin Chih-Wei. Dynamic Mechanical Characteristics of Five Elastomeric Gasket Materials Aged in a Simulated and an Accelerated PEM Fuel Cell Environment[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2011(36):6756-6767.
- [5] 张美珍.聚合物研究方法[M].北京:中国轻工业出版社,2000:227-229.

收稿日期:2014-03-06

Study on Heat Aging Resistance of Fluoroether Rubber

PEI Tao¹, CHENG Jun-mei¹, ZHANG Yu-min², ZHAO Shu-gao¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. AVIC the First Aircraft Institute, Xi'an 610100, China)

Abstract: The influence of aging time at 200 ℃ on the heat aging resistance and structure of fluoroether rubber was investigated. The results showed that, fluoroether rubber kept good physical

properties after aging for 22 days. As the aging time prolonged, the glass transition temperature and storage modulus of fluoroether rubber at the temperature above $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ were not changed, but loss factor increased slightly. Fluoroether rubber was suitable for sealing material used at the temperature above $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Key words: fluoroether rubber; heat aging resistance; aging time

再生胶行业环保危机待破解

中图分类号: TQ335 文献标志码: D

在2014年6月28日于江苏宿迁召开的中国轮胎翻修与循环利用协会复原橡胶分会暨废轮胎综合利用技术交流会上,与会代表普遍认为,随着我国橡胶对外依赖度越来越高,资源循环利用具有重要补缺作用;按照建设“两型”社会要求,再生胶行业只有从根本上解决环境污染问题,才能实现资源节约的初衷。

此次会议将环保问题列为重要议题,是因为再生胶行业在国内各地正在遭遇愈加严格的环保约束,企业正面临前所未有的生存危机。不久前,因为环境污染严重,一地区有300多家业内企业被关停。

目前我国年橡胶消耗量超过850万t,占全球总量的30%以上,但75%以上的天然橡胶和30%以上的合成橡胶依赖进口。同时,我国每年产生的废旧轮胎超过2亿条,约为800多万t。可见,再生胶有着巨大的发展空间。

复原橡胶分会副会长李如林表示,目前再生胶行业的根本出路就是通过工艺创新,突破污染瓶颈,实现产业升级。全国现有再生胶企业1000余家,产能超过600万t,2013年再生胶产量360万t。目前行业不景气除自身“小、散、乱”外,还深受环境污染和低端产品同质化竞争严重等问题困扰。

李如林认为,解决再生胶绿色发展问题,首先要逐步淘汰能耗高、污染严重的再生胶动态脱硫生产工艺;其次要逐步淘汰煤焦油,采用环保型软化剂;再次是提高再生胶产品质量,拓展市场空间。

我国再生胶生产主要采用动态法及动态脱硫罐,是20世纪80年代发达国家已淘汰的工艺和装备,其主要缺陷是容易产生二次污染。而国家鼓励的是发展废橡胶常压连续脱硫工艺和设备。为此,近年来再生胶领域为促进行业科技进步和解决环境污染作出了巨大的努力。

开发新技术。2014年6月27日,一项集多项创新成果的节能环保型废橡胶串联冷却动态脱硫新技术通过了科技成果鉴定。使用新技术的脱硫罐可罐内带料冷却,由此降低了脱硫后再生胶的温度压力,并减少配方中近90%的加水量,无废气、废水排放,生产环境空气质量符合环保要求,还能有效解决胶料粘罐、易堵和不易清理的难题,提高生产效率。同时,该设备采用智能操作,实现了电加热系统安全、节能降耗,可提高再生胶产品的稳定性。在江苏强维橡塑科技有限公司应用现场可以看到,使用新技术的18个脱硫罐在生产过程不产生废气、废水、臭味,符合环境友好要求。

开发新型工艺设备和绿色助剂。为了尽快让再生胶产业走上绿色化生产轨道,国内很多研发机构、环保设备公司和重点生产企业加快研发新型脱硫工艺设备和绿色助剂。其中,脱硫塑化法研究及其塑化机研制使用呈现加速之势。在塑化机研制与应用领域,台州中宏废橡胶综合利用有限公司走在了前头。据介绍,目前该公司发明的废橡胶复原机及干态法新工艺已成熟,以第三代塑化机为特征的脱硫复原工艺采用全胎粉不加煤焦油,添加10%的环保油软化剂,再生胶拉伸强度可达11~12 MPa,拉断伸长率达410%~450%,门尼粘度为55左右。除了能彻底解决二次污染问题、保障安全生产、节能降耗,还具有可连续化生产、自动化程度高、设备结构简单易维护、占地面积少等优点。

浙江海宁华新橡胶有限公司推出的环保型再生胶的制备方法也引发了业内关注。其核心是添加助剂用热解法将胶粉中的多环芳香烃取出来,并严格控制处理,消除恶臭气味。应用该方法处理生产出的每千克环保再生胶多环芳香烃含量仅有65 mg,而一般每千克再生胶多环芳香烃含量为1450 mg。显然,从源头控制多环芳香烃才是除臭与环保的有效手段之一。

(摘自《中国化工报》,2014-07-08)