

并用比对氟橡胶/氟硅橡胶并用胶性能的影响

马伟超, 杜华太, 杜明欣, 崔 俞, 张春梅
(中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031)

摘要:将氟橡胶与氟硅橡胶并用, 制备氟橡胶/氟硅橡胶并用胶, 研究并用比对并用胶性能的影响。结果表明: 随着氟硅橡胶用量增大, 并用胶的脆性温度降低, 耐低温性能明显提高; 当氟橡胶/氟硅橡胶并用比为8/2时, 并用胶的微观结构未出现明显分层现象, 物理性能较好。

关键词: 氟橡胶; 氟硅橡胶; 并用比; 耐低温性能

中图分类号: TQ333. 93 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

氟橡胶被称为“橡胶之王”, 是一种含氟合成高分子弹性体, 具有优异的耐介质性能、耐高温性能、耐酸碱性能和耐高真空性能, 但氟橡胶的耐低温性能较差, 其应用受到限制^[1-6]。在诸多牌号氟橡胶中, 26型氟橡胶的应用最为广泛。

1929年, 人们开始将过氧化物硫化体系用于橡胶硫化^[7], 在发展初期, 硫化胶的耐热性能、物理性能均达不到使用要求。1950年, 科研工作者将三异氰尿酸三稀丙酯(TAIC)作为硫化助剂辅助橡胶进行过氧化物硫化, 制得综合性能优异的硫化胶, 从此过氧化物硫化体系得到广泛应用。过氧化物硫化本质上是一种自由基硫化, 包括链引发、链增长、交联3个过程。对于普通26型或246型氟橡胶而言, 含氟碳原子周围C-H键断裂需要420~440 kJ·mol⁻¹的能量, 自由基硫化较困难。氯、溴和碘等卤素原子的断裂能量为250~4 300 kJ·mol⁻¹, 若将溴和碘等卤素或其他活性位点引入26型或246型氟橡胶, 可以实现过氧化物硫化。比利时苏威公司生产的PL958型氟橡胶就是一种含自由基硫化活性位点的氟橡胶。

氟硅橡胶是一种侧链含有氟原子的硅橡胶^[8], 其主链为硅氧键, 分子链柔顺性好, 耐低温性能优异。氟硅橡胶中含有一定量不饱和键, 可以采用过氧化物硫化体系进行硫化, PL958型氟橡胶与

氟硅橡胶的硫化温度和硫化时间大致相同, 可以实现共硫化, 因此两种橡胶并用在理论上具有可行性^[9-11]。

本工作将PL958型氟橡胶与氟硅橡胶并用, 制备氟橡胶/氟硅橡胶并用胶, 研究并用比对并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

氟橡胶, 牌号PL958, 比利时苏威公司产品; 氟硅橡胶, 牌号AFS-R-1003, 深圳冠恒新材料科技有限公司产品; 硅橡胶, 牌号110-2, 中昊晨光化工研究院产品; 2, 5-二甲基-2, 5二(叔丁基过氧基)己烷(双25), 上海凌峰化学试剂有限公司产品; TAIC, 日本旭硝子株式会社产品; 白炭黑, 牌号AS-380, 沈阳惠安宫股份有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 氟硅橡胶混炼胶

氟硅橡胶 95, 硅橡胶 5, 白炭黑 50。

1.2.2 氟橡胶/氟硅橡胶并用胶

不同并用比氟橡胶/氟硅橡胶并用胶配方如表1所示。

表1 不同并用比氟橡胶/氟硅橡胶并用胶配方 份					
组 分	氟橡胶/氟硅橡胶并用比				
	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5
氟橡胶	90	80	70	60	50
氟硅橡胶混炼胶	15	30	45	60	75

注: 配方其他组分和用量为: 双25 2. 5, TAIC 3. 5。

作者简介: 马伟超(1991—), 山东济南人, 中国兵器工业集团第五三研究所硕士研究生, 主要从事特种橡胶材料的研究工作。

1.3 主要设备和仪器

JIC-725型两辊开炼机,广东湛江橡塑机械制造厂产品;XQLB型平板硫化仪,浙江湖州东方机械厂产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;CMT4104型电子拉力试验机,深圳新三思材料检测有限公司产品;XSH型邵氏硬度计,营口市材料实验机厂产品;ESCALAB250型X射线光电子能谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司产品;QUANTA200型扫描电子显微镜(SEM),FEI公司产品;FXB101-2型高温烘箱,上海树立仪器仪表有限公司。

1.4 试样制备

1.4.1 氟硅橡胶混炼胶

将开炼机辊距调至0.8 mm,加入硅橡胶至包棍,加入氟硅橡胶,混炼均匀。将辊距调至2 mm,加入白炭黑,多次割刀至分散均匀,加料完毕后继续混炼2 min。将辊距调至0.8 mm,薄通10次,下片,制得氟硅橡胶混炼胶。

1.4.2 氟橡胶/氟硅橡胶并用胶

将开炼机辊距调至0.8 mm,加入氟橡胶,包辊2 min。将辊距调至1 mm,分多次加入氟硅橡胶混炼胶,薄通10次,混炼均匀。将辊距调至2 mm,使两辊间有一定量堆积胶,向胶面均匀加入双25和TAIC,混炼均匀。将辊距调至0.8 mm,薄通20次,下片,制得氟橡胶/氟硅橡胶混炼胶。混炼胶停放12 h,返炼薄通10次,然后进行二段硫化。一段硫化条件为165℃×10 min;二段硫化采用热鼓风烘箱,硫化条件为200℃×4 h。

1.5 测试分析

(1) 物理性能。拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,采用哑铃形试样,测试条件为:工作面宽度 6 mm,拉伸速率 500 mm·min⁻¹,温度 室温;其他物理性能均按相应国家标准进行测试。

(2) 质量/体积变化率。按照GB/T 1690—2010进行测试,试验介质为3#标准燃油,条件为200℃×72 h。

(3) 脆性温度。按照GB/T 15256—2014进行测试。

(4) SEM分析。常温下用锋利的小刀切割试样,然后采用SEM观察断面情况。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

不同并用比氟橡胶/氟硅橡胶并用胶的物理性能如表2所示。

表2 不同并用比氟橡胶/氟硅橡胶并用胶的物理性能

项 目	氟橡胶/氟硅橡胶并用比				
	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5
邵尔A型硬度/度	58	62	64	69	71
100%定伸应力/MPa	2.3	2.3	2.0	2.4	2.6
拉伸强度/MPa	9.3	12.4	11.2	9.0	8.6
拉伸伸长率/%	351	362	360	358	321
拉伸永久变形/%	4	4	10	8	10
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	17	16	19	23	25

从表2可以看出,当氟橡胶/氟硅橡胶并用比为8/2时,并用胶的物理性能较好,这是由于该并用比下,氟橡胶与氟硅橡胶形成相互分散较好的海-岛结构,而氟硅橡胶的比例相对增大或减少均会使两相相容性变差。

2.2 耐介质性能和脆性温度

体积(质量)变化率是试样处理前后体积(质量)的变化率,其值越小,试样的耐介质性能越好,反之越差。不同并用比氟橡胶/氟硅橡胶并用胶的耐介质性能和脆性温度如表3所示。

表3 不同并用比氟橡胶/氟硅橡胶并用胶的耐介质性能和脆性温度

项 目	氟橡胶/氟硅橡胶并用比				
	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5
体积变化率×10 ²	2.23	2.54	3.66	3.84	3.98
质量变化率×10 ²	1.35	1.17	1.84	1.97	2.10
脆性温度/℃	-36	-45	-48	-50	-52

从表3可以看出:随着氟硅橡胶用量增大,并用胶的耐介质性能略有下降,耐低温性能明显提高;普通氟橡胶的脆性温度仅为-20℃左右,当氟橡胶/氟硅橡胶并用比为5/5和8/2时,并用胶的脆性温度分别可达-52和-48℃,耐低温性能大幅提高;氟硅橡胶提高并用胶耐低温性能的同时并未使其耐介质性能大幅降低,即便氟橡胶/氟硅橡胶并用比为5/5时,并用胶仍具有优异的耐介质性能。

2.3 SEM分析

选取氟橡胶/氟硅橡胶并用比为8/2和5/5的并用胶进行断面微观形态分析,结果如图1和2所示。

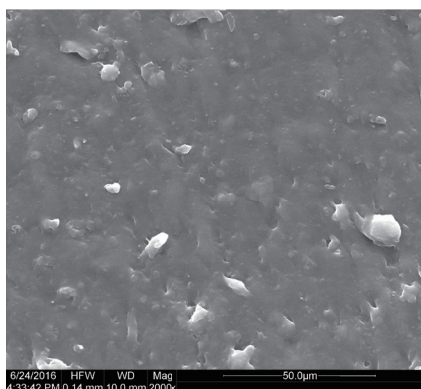


图1 氟橡胶/氟硅橡胶并用比为8/2的并用胶SEM照片

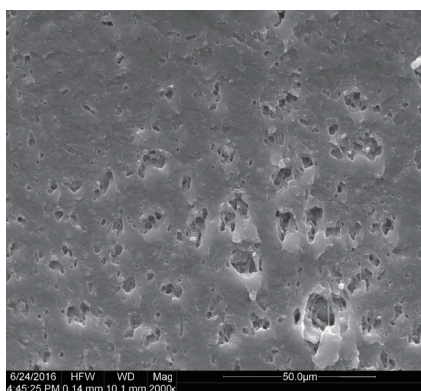


图2 氟橡胶/氟硅橡胶并用比为5/5的并用胶SEM照片

图1中白色部分是由于切割时试样发生了卷曲。从图1和2可以看出:当氟橡胶/氟硅橡胶并用比为8/2时,并用胶形成了均匀的相态结构,未出现明显分层,说明两种胶料实现了共硫化,宏观表现出优异的物理性能;当氟橡胶/氟硅橡胶并用比为5/5时,并用胶出现明显的中空区域,受力时会产生裂纹使其性能明显降低,这表明两种胶料难以混合均匀,不能形成分散均匀的海-岛或者海-海结构。

3 结论

(1)随着氟硅橡胶用量增大,并用胶的脆性温度降低,耐低温性能明显提高。

(2)当氟橡胶/氟硅橡胶并用比为8/2时,并用胶的微观结构未出现明显分层现象,物理性能较好。

参考文献:

- [1] 孙学红,赵菲,吴明生,等. 浅析提高氟橡胶耐寒性的途径[J]. 特种橡胶制品,2005,26(6):51-54.
- [2] 杨晓勇. 中国特种氟橡胶研究进展[J]. 高分子通报,2014(5):10-14.
- [3] 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.
- [4] 王川里. 共混比对ACM/FKM共混胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2009,30(1):11-14.
- [5] 万明顺,王定东,李巍,等. 碳纳米管对氟橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(9):548-550.
- [6] 陈翔,宋照仁,刘建辉,等. 高性能氟橡胶密封垫片的研制[J]. 橡胶工业,2017,64(9):545-549.
- [7] 方晓波,黄承亚. 氟橡胶硫化机理的研究进展[J]. 有机氟工业,2007,32(4):28-39.
- [8] 王永昌,王庆,龚笑笑. 氟硅橡胶的性能及用途[J]. 橡塑资源利用,2012(6):12-16.
- [9] Youn G Y, Hyun H P, Chang S L. A Study on the Characteristics of a Rubber Blend of Fluorocarbon Rubber and Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(5):1540-1548.
- [10] Ghosh A, De S K. Dependence of Physical Properties and Processing Behavior of Blends of Silicone Rubber and Fluororubber on Blend Morphology[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2004, 77(5):856-872.
- [11] 余慧,何显儒,容耀强. 氟橡胶/三元乙丙橡胶密封材料的制备及性能研究[J]. 润滑与密封,2013,38(1):39-44.

收稿日期:2017-10-16

Effect of Blending Ratio on Properties of Fluoroelastomer/ Fluorinated Silicone Rubber Blends

MA Weichao, DU Huatai, DU Mingxin, CUI Yu, ZHANG Chunmei

(China North Industries Group Corporation Institute 53, Ji'nan 250031, China)

Abstract: The fluoroelastomer/fluorinated silicone rubber blends were prepared by blending fluoroelastomer and fluorinated silicone rubber, and the effect of blending ratio on the properties of blends was investigated. The results showed that, with the increase of the addition levels of fluorinated silicone rubber, the brittleness temperature of blends was decreased and the low temperature resistance was obviously

improved. When the blending ratio of fluoroelastomer/fluorinated silicone rubber was 8/2, the microstructure of blends had no obvious stratification, and the physical property was better.

Key words: fluoroelastomer; fluorinated silicone rubber; blending ratio; low temperature resistance