

氟橡胶低温脆化性能研究

陈明伟, 高 前, 李孔标, 朱凡凡, 郑添来
(厦门翔邦高分子科技有限公司, 福建 厦门 361100)

摘要:分析表征氟橡胶(FKM)低温脆化性能的玻璃化温度(T_g)、低温回缩温度(T_{R10})和脆性温度(T_{brt})之间的关系, 研究生胶、填料、混炼工艺等对二元和三元FKM胶料低温脆化性能的影响。结果表明:FKM的 T_g 与 T_{R10} 相近, 均能反映FKM分子链的低温运动和玻璃态温度;过氧化物硫化高氟FKM胶料的耐低温性能较好, 双酚硫化二元FKM胶料的耐低温性能较差;填充炭黑N774的FKM胶料耐低温性能较好;塑炼次数对FKM胶料的低温脆化性能影响小。

关键词:氟橡胶;低温脆化性能;玻璃化温度;低温回缩温度;脆性温度

中图分类号:TQ333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)06-0435-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.06.0435

氟橡胶(FKM)的突出缺点为耐低温性能差。二元FKM的低温回缩温度(T_{R10})一般为 $-18\sim-16\text{ }^\circ\text{C}$, 玻璃化温度(T_g)为 $-20\text{ }^\circ\text{C}$;三元FKM的耐低温性能比二元FKM差。特殊的低温型FKM的耐低温性能好, 但价格很高。

FKM在ASTM D 2000—2012《汽车用橡胶制品的标准分类系统》的M2, M5, M6等级产品要求通过低温脆化F15($-25\text{ }^\circ\text{C}$)测试, M4等级产品要求通过低温脆化F17($-40\text{ }^\circ\text{C}$)测试。近年来, 越来越多FKM制品要求同时满足耐高温($250\sim 275\text{ }^\circ\text{C}$)和低温脆化F15或F17要求。最好的方法是采用低温型FKM, 如脆性温度为 $-45\sim-40\text{ }^\circ\text{C}$ 的Viton GLT型FKM, 但这种FKM耐高温性能差且价格很难让市场接受。通过改进二元FKM胶料的性能可以同时满足耐低温和耐高温的要求, 且成本也合理, 已成为研究的热点。

巨增奖等^[1-2]研究了硫化体系、混炼工艺、填充剂和生胶对FKM胶料 T_g 的影响, 发现双酚硫化胶料的 T_g 较低, 塑炼次数多会降低 T_g , 填料N85和相对分子质量分布宽的生胶可降低 T_g 。

邢华艳^[3]研究了生胶、双酚和过氧化物硫化体系、吸酸剂、填充剂等对FKM胶料性能的影响。结果表明, 双酚硫化胶料的性能优于过氧化物硫化

胶料, 4种填充剂胶料中, 耐低温性能最优的为氟化钙胶料, 综合性能最优的为硅酸钙胶料。

吴伟^[4]考察了生胶、硫化体系、填充剂、增塑剂对FKM胶料性能的影响。结果表明, 胺类、双酚和过氧化物3种硫化体系单用时胶料脆性温度差异不明显, 当双酚与过氧化物硫化体系并用时, 胶料的脆性温度显著降低。炭黑种类对胶料低温脆化性能影响不大, 填充炭黑N990的胶料压缩永久变形最小;炭黑用量越大, 胶料的脆性温度越高;增塑剂用量越大, 胶料的脆性温度越低。

本工作分析表征FKM低温性能的 T_g 、 T_{R10} 和脆性温度(T_{brt})的关系, 研究生胶、填充剂、混炼工艺等对二元和三元FKM胶料低温脆化性能的影响, 为耐低温FKM胶料的制备提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

二元FKM, 牌号G372, G551, G716, G723, 日本大金工业株式会社产品。三元FKM, 牌号BDTL30P CFSE, 中蓝晨光化工研究设计院有限公司产品;牌号Tecnoflon[®] FOR TF636, 美国苏威公司产品;牌号Viton GF600S和FLUONOX KR545P GFL, 美国杜邦公司产品。炭黑N990, 加拿大肯卡伯公司产品。炭黑SPSO, 美国卡博特公司产品。氢氧化钙, 日本井上石灰工业株式会社产品。高纯氧化镁, 日本协和化学工业株式会社产品。氧

作者简介:陈明伟(1993—), 男, 福建南安人, 厦门翔邦高分子科技有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶配方设计与优化工作。

E-mail: mt-lt@ivyseals.com

化锌,慈阳科技工业股份有限公司产品。过氧化物TX101-50DPD,荷兰阿克苏诺贝尔公司产品。助交联剂TAIC,美国杜邦公司产品。

1.2 主要设备和仪器

MT2-2型实验实用开炼机,中国台湾益宗精机股份有限公司产品;50 t平板硫化机,中国霖城科技股份有限公司产品;邵尔A型硬度计,德国德商博锐仪器公司产品;UT-2070型拉力机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;低温脆化测试仪,意大利Gibitre公司产品。

1.3 试样制备

将FKM在开炼机上塑炼,包辊后调整辊距,保证两辊之间有一定量堆积胶;依次加入吸酸剂、小料和填充剂;适当调整辊距,待胶料混炼均匀后,将辊距调整为0.3 mm,薄通下片,冷却;胶料停放24 h后翻炼、包辊,打卷和打三角包各15个,下片。

双酚硫化胶料一段硫化条件为177 °C × 10 min,二段硫化条件为230 °C × 24 h。

过氧硫化胶料一段硫化条件为177 °C × 7 min,二段硫化条件为230 °C × 2 h。

1.4 性能测试

胶料硬度按照ASTM D 2240—2015测试;拉伸性能按照ASTM D 412—2015测试,采用Die C法;压缩永久变形按照ASTM D 395—2018测试,采用Piled B法;脆性温度按照ASTM D 2137—2010测试,采用C法。

2 结果与讨论

2.1 FKM低温脆化性能的特征

橡胶具有可逆形变,在很小的外力作用下能产生较大形变,除去外力后能恢复原状,因此应用广泛。然而,随着温度降低,橡胶弹性逐渐变差,当达到 T_g 时,橡胶失去弹性而失效。由于橡胶制品种类繁多,在使用过程中可能受到冲击、拉伸、剪切、扭转、挤压、磨损等作用,其低温脆化性能应根据其工作状态选择相应的测试方法。

常用的低温脆化性能测试方法有 T_g 测试、冲击脆性温度测试、低温回缩测试、低温扭转刚性测试(吉门试验)、耐伸耐寒系数测试、低温硬度测试、低温压缩永久变形和应力松弛测试等^[5-6]。

FKM的耐低温性能可用 T_g 、 T_{bri} 、 T_{R10} 和吉门低温扭转温度(T_{Gem})等表征,这些参数各具不同意义但彼此有一定关系。

(1) T_g 是指橡胶由高弹态转变为玻璃态、玻璃态转变为高弹态的温度,通常可表征橡胶分子链的微观运动情况。

(2) T_{bri} 是在规定的冲击受力变形条件下橡胶未出现破坏的温度,通常可反映橡胶在低温状态下使用的强度与承受破坏的情况。

(3) T_{R10} 用于评估橡胶在低温下的粘弹性和结晶效应,通常可反映橡胶材料能保持弹性回复的最低温度。

(4) T_{Gem} 用具有已知扭转常数的扭转钢丝作为参照材料,使试样大角度扭转,而随着温度降低,橡胶的模量增大,刚性增加,扭转角度减小,至 T_g 时几乎不扭转。橡胶根据温度变化所产生的扭转角度,即可评价其低温性能,通常可反映橡胶保持弹性的最低温度。

2.2 FKM的 T_g 、 T_{R10} 与 T_{bri} 的关系

常用的FKM低温脆化性能参数有 T_g 、 T_{R10} 和 T_{bri} ,供应商通常采用的参数为 T_g 和 T_{R10} ,ASTM采用的参数为 T_{bri} ,这三者存在一定差异和关系。

2.2.1 T_g 与 T_{R10} 的关系

美国杜邦公司三元FKM的 T_g 与 T_{R10} 的关系见图1。

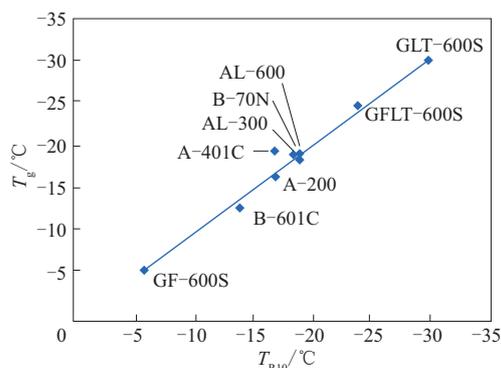


图1 美国杜邦公司FKM的 T_g 与 T_{R10} 的关系

从图1可以看出,各牌号FKM的 T_{R10} 与 T_g 接近(相差不超过3 °C),表明 T_g 与 T_{R10} 都能反映橡胶分子链的低温运动和玻璃态温度。

2.2.2 T_{R10} 与 T_{bri} 的关系

将日本大金公司FKM的 T_{bri} 和 T_{R10} 进行比对,如图2所示。

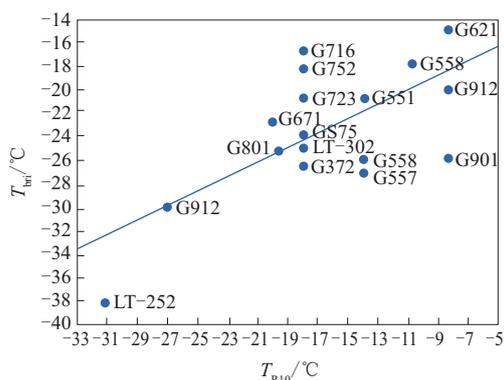


图2 日本大金公司FKM的 T_{g} 与 $T_{\text{R}10}$ 的关系

从图2可以看出:双酚硫化二元FKM(氟质量分数为0.66)的 $T_{\text{R}10}$ 为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$,其 T_{bri} 比 $T_{\text{R}10}$ 低 $0\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$;双酚硫化三元FKM(氟质量分数为0.66~0.7)的 $T_{\text{R}10}$ 为 $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{bri} 比 $T_{\text{R}10}$ 低 $10\sim 13\text{ }^{\circ}\text{C}$;过氧化物硫化二元FKM(氟质量分数为0.66)的 $T_{\text{R}10}$ 为 $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{bri} 比 $T_{\text{R}10}$ 低 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$;过氧化物硫化三元FKM(氟质量分数为0.69~0.705)的 $T_{\text{R}10}$ 为 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{bri} 比 $T_{\text{R}10}$ 低 $7\sim 13\text{ }^{\circ}\text{C}$;低温型FKM的 $T_{\text{R}10}$ 为 $-27\sim -31\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{bri} 比 $T_{\text{R}10}$ 低 $3\sim 9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。二元FKM大部分单体为偏二氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP),单体比较固定, T_{g} 与 $T_{\text{R}10}$ 约为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{bri} 不同是由于相对分子质量及其分布(门尼粘度)不同; T_{bri} 比 T_{g} 或 $T_{\text{R}10}$ 低 $0\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是由于 T_{bri} 是低温力学宏观破坏能量的表现,橡胶强度如果较大,破坏能量一定时,使用温度更低,且测试 T_{bri} 时的剪切速率大于测试 $T_{\text{R}10}$ 时的剪切速率。三元FKM引入单体四氟乙烯(TFE),为刚性结构,所以分子链柔软度降低, T_{g} 提高;单体TFE越多, T_{g} 或 $T_{\text{R}10}$ 越高。由于TFE的加入使三元FKM的分子链强度增大,氟含量提高,脆性温度大幅降低, $T_{\text{R}10}$ 与 T_{bri} 的差值大于二元FKM。过氧化物硫化二元FKM与过氧化物硫化三元FKM的 $T_{\text{R}10}$ 与 T_{bri} 差距较大。低温型FKM由于侧链引入了第四单体全氟甲基乙烯基醚(PMVE),柔软度提高,使过氧化物硫化FKM比双酚硫化FKM的 $T_{\text{R}10}$ 低,这是第四单体PMVE的C—O键的柔顺性所致。

从图2还可以看出, $T_{\text{R}10}$ 或 T_{g} 相同的FKM的 T_{bri} 可以不同,这是由于 T_{bri} 是低温时材料的整体强度所决定的,如聚偏氟乙烯(PVDF)的 T_{g} 虽为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$,但使用时的 T_{bri} 却达 $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。FKM可以通过调

整单体或相对分子质量及其分布(门尼粘度)来调整 $T_{\text{R}10}$ (或 T_{g}),从而降低 T_{bri} ,同时也可由生胶、硫化体系、填充剂、混炼工艺等来降低 T_{bri} 。

2.3 FKM氟含量与低温脆化性能的关系

由美国苏威公司资料得出 $T_{\text{R}10}$ 与氟含量的关系,如图3所示。

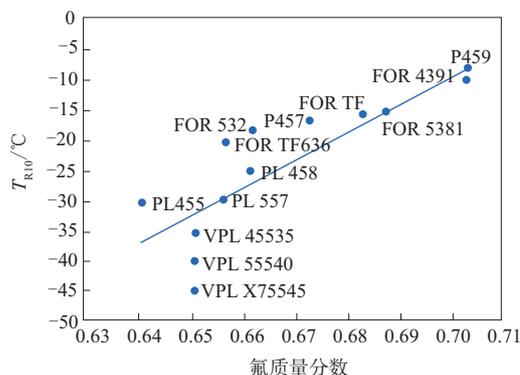


图3 美国苏威公司FKM的 $T_{\text{R}10}$ 与氟含量的关系

从图3可以看出:在普通二元和三元FKM中, $T_{\text{R}10}$ 随氟含量的增大而提高;当引入第四单体PMVE时(VPL 45535, VPL 55540和VPL X75545),其含量对 $T_{\text{R}10}$ 有极大的影响。虽然氟含量增大可以提高FKM使用温度上限,但同时由于C—F键取代了C—H键,降低了分子链的柔软度和胶料的低温性能。

2.4 生胶牌号对FKM胶料低温脆化性能的影响

不同牌号FKM胶料的性能对比见表1。

从表1可以看出:过氧化物硫化高氟GF600S(氟质量分数为0.7)胶料的 T_{bri} 较低,耐低温性能较好;双酚硫化二元G372胶料的 T_{bri} 较高,耐低温性能较差。这是由于GF600S胶料的拉伸强度较高,大于 20 MPa ,而G372胶料的拉伸强度最低。

从表1还可以看出,BDTL30P胶料的 T_{bri} 总体低于二元FKM胶料,这是由于BDTL30P胶料为双酚硫化低氟二元FKM(氟质量分数为0.66),单体VDF较多,而VDF的耐低温性能较好(T_{g} 为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{bri} 为 $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

不同牌号FKM因单体、并用比、相对分子质量及其分布不同而导致物理性能和加工性能差异较大^[7-10]。5种单体均聚物的使用温度见图4。其中,VDF的氟质量分数为0.59,全氟聚醚的氟质量分数为0.687,PMVE的氟质量分数为0.69,HFP的氟

表1 不同牌号FKM胶料的性能

项 目	BDTL30P	TF636	G372	G551	G723	G551/G716 (50/50)	G551/G723 (50/50)	GF600S	KR545P GFL
主要组分用量/份									
生胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭黑N990	30	30	27	22	27	22	25	30	30
氢氧化钙	6	6	6	6	6	6	6	0	0
氧化镁	3	3	3	3	3	3	3	0	0
巴西蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1
氧化钙	0	0	0	0	0	0	0	3	3
密度/(Mg·m ⁻³)	1.842	1.835	1.845	1.867	1.82	1.858	1.853	1.907	1.883
邵尔A型硬度/度	76	74	72	75	75	76	74	75	76
IRHD硬度/度	77	75	73	74	74	76	74	75	77
100%定伸应力/MPa	6.5	7.2	4.4	8.0	6.4	8.4	6.7	7.3	6.1
拉伸强度/MPa	15.9	15.8	11.9	15.0	16.5	16.2	14.3	24.3	22.0
拉断伸长率/%	224	197	237	172	208	170	181	222	245
压缩永久变形/%	20.1	14.8	18.7	22.4	19.5	20.5	19.9	15.9	14.1
T _{bri} /°C	-20	-19	-15	-21	-17	-19	-11	-26	-33

注:除GF600S和KR545P GFL胶料采用过氧化物硫化体系(过氧化物TX101-50DPD/助交联剂TAIC用量比为3/3)外,其余胶料采用双酚硫化体系。

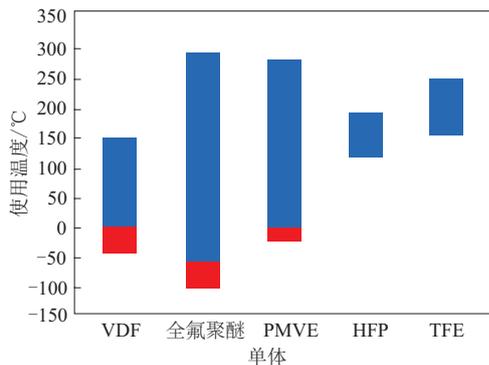


图4 不同单体均聚物的使用温度

质量分数为0.75, TFE的氟质量分数为0.76。

从图4可以看出,VDF、全氟聚醚和PMVE的均聚物使用温度范围较宽。

2.5 填料对FKM胶料低温脆化性能的影响

填料对FKM胶料性能的影响见表2。

从表2可以看出:炭黑N774胶料的T_{bri}最低,耐低温性能最好;氧化锌胶料的T_{bri}最高,耐低温性能最差;5种胶料的低温脆化性能差异不大。经分析,加入不同填料后FKM分子链之间的空隙与结构不同,相应低温脆化性能不同,填料用量小的胶料含胶率较大,耐低温性能好。

2.6 混炼工艺对FKM胶料低温脆化性能的影响

混炼工艺对FKM胶料低温脆化性能也有影响。混炼前的塑炼可获得橡胶分子柔顺性较好的混炼胶,改善胶料的耐低温性能。胶料停放后再

表2 填料对FKM胶料性能的影响

项 目	炭黑 N990	炭黑 N774	填料 N85	硅酸钙	氧化锌
主要组分用量/份					
G551	100	100	100	100	100
填料	22	15	25	25	60
炭黑SPSO	0	0	1	1	1
氢氧化钙	6	6	6	6	6
氧化镁	3	3	3	3	3
巴西蜡	1	1	1	1	1
T _{R10} /°C	-14	-14	-14	-14	-14
T _{bri} /°C	-21	-25	-23	-23	-19
密度/(Mg·m ⁻³)	1.867	1.866	1.975	2.046	2.439
邵尔A型硬度/度	75	75	73	73	77
IRHD硬度/度	74	77	72	70	79
100%定伸应力/MPa	8.0	8.5	7.9	12.9	8.0
拉伸强度/MPa	15.0	15.3	15.3	16.6	14.2
拉断伸长率/%	172	161	183	130	179
压缩永久变形/%	22.4	22.3	20.4	16.6	25.0

薄通处理,可提高填料和配合剂的分散性能,并改善耐低温性能^[11-12]。混炼工艺对FKM胶料性能的影响见表3。

一般来说,塑炼越久,胶料的门尼粘度越低。根据文献^[1]结论,塑炼次数增多会降低胶料T_g。但从表3来看,该现象并不显著,不同塑炼次数FKM胶料的T_g和T_{bri}没有明显差异。

3 结论

(1) FKM的T_g与T_{R10}接近,都能反映FKM分子

表3 混炼工艺对FKM胶料性能的影响

项 目	塑炼次数			
	0	5	10	15
$T_{\text{bri}}/^{\circ}\text{C}$	-21	-23	-19	-17
$T_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$	-12	-13	-12	-11
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.887	1.885	1.884	1.887
邵尔A型硬度/度	76	75	75	76
IRHD硬度/度	76	76	76	76
100%定伸应力/MPa	10.1	8.5	9.4	9.6
拉伸强度/MPa	15.9	17.0	16.3	16.2
拉伸伸长率/%	147	171	162	164
压缩永久变形/%	23.5	23.8	22.5	23.2

注:胶料主要组分为FKM G551 100,炭黑N990 27,氢氧化钙 6,氧化镁 3,巴西蜡 1。

链的低温运动和玻璃态温度, T_{bri} 比 T_{g} 和 T_{R10} 低。

(2) 过氧化物硫化高氟FKM的低温脆化性能较好,双酚二元硫化FKM的低温脆化性能较差。

(3) 填充炭黑N774的FKM胶料的耐低温性能较好;填料用量小的胶料含胶率较大,耐低温性能较好。

(4) 塑炼次数对FKM胶料的低温脆化性能影响很小。

参考文献:

[1] 巨增奖,任丽颖,范守敏,等.耐低温氟橡胶的研究[A].2006年橡胶

新技术交流暨信息发布会论文集[C].青岛:中国化工学会,2006:228-230.

- [2] 杨高潮,巨增奖,任丽颖,等.氟橡胶低温性能研究[J].特种橡胶制品,2010,31(5):29-31.
- [3] 邢华艳.低温氟橡胶混炼胶的配合技术探讨[J].化工生产与技术,2013,20(4):9-12.
- [4] 吴伟.耐低温氟橡胶的研制[J].世界橡胶工业,2002,29(2):6-8.
- [5] 陈平.胶料不同低温性能测试方法比较[J].特种橡胶制品,2008,29(5):46-48.
- [6] 金代欣.硫化橡胶的低温性能试验[J].特种橡胶制品,1998,19(6):48-50.
- [7] 段友顺,王彦,于洋,等.氟橡胶耐热氧化性能的研究[J].橡胶工业,2018,65(7):768-771.
- [8] 陈翔.高硬度氟橡胶密封垫片材料的研制[J].橡胶工业,2017,64(9):545-549.
- [9] 马伟超,杜华太,杜明欣,等.并用比对氟橡胶/氟硅橡胶并用胶性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(4):406-408.
- [10] 苟文珊.关于耐低温氟橡胶的合成探究[J].化工管理,2014(8):233.
- [11] 马伟超,杜华太,杜明欣,等.氟橡胶低温性能改进研究进展[J].宇航材料工艺,2016,46(3):7-12.
- [12] 柳洪超,吴立军,尤瑜升,等.用玻璃化转变评价氟橡胶的低温性能[J].应用化工,2007,36(10):1007-1010.

收稿日期:2019-02-09

Study on Low Temperature Brittleness Property of FKM

CHEN Mingwei, GAO Qian, LI Kongbiao, ZHU Fanfan, ZHENG Tianlai

(Xiamen Elastec Corp, Xiamen 361100, China)

Abstract: The relationship between the glass transition temperature (T_{g}), low temperature retraction temperature (T_{R10}) and brittleness temperature (T_{bri}) of fluoroelastomer (FKM) was analyzed. The effects of raw rubber, fillers and mixing process on the low temperature brittleness properties of binary and ternary FKM were investigated. The results showed that, T_{g} of FKM was similar to T_{bri} , which both could reflect the low temperature motion of FKM molecular chain and glass transition temperature. The peroxide-cured FKM with high fluorine content had better low temperature resistance, and the bisphenol-cured binary FKM had worse low temperature resistance. The FKM filled with carbon black N774 had better low temperature resistance. Milling number for plastication had little effect on the low temperature brittleness of FKM.

Key words: FKM; low temperature brittleness property; glass transition temperature; low temperature retraction temperature; brittleness temperature

启事 自投稿之日起30天内未收到编辑部录用通知的作者请与编辑部联系, 确认未被录用或已收到未被录用通知的作品方可投向其他刊物, 切勿一稿多投, 谢谢合作!