

氟橡胶耐热氧老化性能的研究

段友顺,王彦,于洋,安林

(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)

摘要:研究炭黑N330/N990用量比对过氧化物硫化体系氟橡胶物理性能和耐热氧老化性能的影响,并与双酚A硫化体系氟橡胶进行比较。结果表明:随着炭黑N330/N990用量比增大,过氧化物硫化体系氟橡胶的物理性能和耐热氧老化性能提高,压缩永久变形明显减小;当炭黑N330/N990用量比较大时,氟橡胶的物理性能变化不大;与双酚A硫化体系氟橡胶相比,过氧化物硫化体系氟橡胶的硬度和定伸应力较小,拉伸强度和拉伸伸长率较大,耐热氧老化性能较好。

关键词:氟橡胶;炭黑;过氧化物硫化体系;双酚A硫化体系;物理性能;耐热氧老化性能

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)07-0768-04

氟橡胶为主链或侧链含有氟原子的一类高分子弹性体材料。氟原子电负性极强,且较小的原子半径使其紧密排列在主链碳原子周围,对主链具有较强的屏蔽作用。由于C—F单键的键能较高(约为 $485\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),因此氟橡胶具有优良的耐油性能、耐化学腐蚀性能、耐热性能和耐老化性能,被广泛应用于机械、化工和汽车等领域^[1-4]。

氟橡胶制品在使用过程中通常经历由低温到高温的环境变化,从而影响其使用寿命,因此氟橡胶及其复合材料的耐老化性能研究受到重视。陈旭东等^[5]研究了舰船用氟橡胶硫化胶的耐热老化性能,随着老化温度升高和时间延长,硫化胶的物理性能先略有提高后大幅降低,添加 Fe_2O_3 和 SnO_2 可明显改善硫化胶的耐热老化性能;谭锋等^[6]研究了四丙氟橡胶/硅橡胶并用胶的性能,四丙氟橡胶/硅橡胶并用胶具有较好的耐低温性能,但物理性能和耐热老化性能较差;张录平等^[7]研究了热氧老化对氟橡胶交联结构和物理性能的影响,热氧老化初期氟橡胶以交联为主,后期以降解为主,老化后硫化胶的物理性能明显降低;李剑等^[8]将氟橡胶与三元乙丙橡胶并用且通过调整并用比、硫化体系以及增容剂,得到了物理性能、耐高温性能和耐龟裂老化性能优良的复合材料。

本工作研究补强体系对过氧化物硫化体系氟

橡胶耐热氧老化性能的影响,并与双酚A硫化体系氟橡胶进行比较。

1 实验

1.1 主要原材料

氟橡胶,牌号AFLAS100s,日本旭硝子株式会社产品;炭黑N330和N990,美国卡博特公司产品;活性氧化镁,日本协和公司产品;硫化剂DCP,中国石化上海高桥分公司产品;氢氧化钙,常州协和塑料化工有限公司产品;双酚A和BPP(过氧化特戊酸特丁酯),上海仲荣化工有限公司产品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
氟橡胶	100	100	100	100	100	100
炭黑N330	0	10	15	30	0	30
炭黑N990	30	20	15	0	30	0
交联剂TAIC	5	5	5	5	0	0
硫化剂DCP	1	1	1	1	0	0
活性氧化镁	0	0	0	0	4	4
氢氧化钙	0	0	0	0	6	6
棕榈蜡	0	0	0	0	0.5	0.5
BPP	0	0	0	0	0.5	0.5
双酚A	0	0	0	0	1.5	1.5

1.3 主要设备和仪器

RC90/40型转矩流变仪,德国Haake公司产品;SK-160B型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产

作者简介:段友顺(1968—),男,山东莒县人,青岛科技大学工程师,学士,主要从事高分子材料加工改性研究与理论教学工作。

E-mail:996157498@qq.com

品;邵尔A型橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂产品;GT M2000-A型无转子硫化仪和AI-700M型电子拉伸试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

按照氟橡胶→小料→1/2炭黑→1/2炭黑的加料顺序在Haake转矩流变仪(温度为75 ℃,转速为60 r·min⁻¹)中混炼均匀,然后在开炼机上加入硫化剂DCP或双酚A,薄通6次,下片,混炼胶停放过夜。混炼胶在平板硫化机上硫化成型,硫化条件为170 ℃/15 MPa×t₉₀。

1.5 性能测试

- (1)物理性能。按相应国家标准进行测试。
- (2)耐热氧老化性能。按照GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 加热老化和耐热试验》进行测试,老化温度分别为230,250和280 ℃,老化时间为72 h。

2 结果与讨论

2.1 补强体系对过氧化物硫化体系氟橡胶耐热氧老化性能的影响

采用炭黑N330和N990作补强剂,研究两种炭黑用量比对氟橡胶物理性能和耐热氧老化性能的影响。

不同炭黑N330/N990用量比氟橡胶硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 不同炭黑N330/N990用量比氟橡胶硫化胶的物理性能				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	70	78	81	82
50%定伸应力/MPa	1.4	2.0	2.7	3.8
100%定伸应力/MPa	3.1	5.6	6.9	9.1
拉伸强度/MPa	19.1	20.8	21.7	21.9
拉断伸长率/%	327	240	230	204

从表2可以看出:随着炭黑N330用量增大,硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度均呈明显增大趋势,拉断伸长率减小,这是由于与炭黑N990相比,炭黑N330具有更小的粒径和更高的结构度,氟橡胶在炭黑N330表面形成更多的结合胶;当炭黑N330用量较大时,其比表面积增大,加工时分散较

困难且易发生团聚,补强效果不再随其用量增大而明显增强。

对不同补强体系氟橡胶硫化胶进行耐热氧老化性能测试,老化温度不同,老化时间相同。

230 ℃×72 h老化后氟橡胶硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 230 ℃×72 h老化后氟橡胶硫化胶的物理性能				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	71	78	81	82
50%定伸应力/MPa	1.6	2.4	2.8	4.1
100%定伸应力/MPa	3.7	5.9	7.4	9.9
拉伸强度/MPa	19.4	21.1	21.8	22.6
拉断伸长率/%	317	224	205	189
压缩永久变形/%	56.6	55.9	51.7	48.3
老化系数/%	1.5	1.4	0.4	3.2

从表3可以看出:经230 ℃×72 h老化后,硫化胶的硬度几乎无变化,定伸应力和拉伸强度略有增大,拉断伸长率明显减小,这是因为氟橡胶耐老化性能优异,在230 ℃×72 h老化条件下体系中氧化断链与交联共存,但以交联为主;压缩永久变形随着炭黑N330用量增大明显减小,这是由于炭黑N330具有较好的补强效果。

提高老化温度,对不同补强体系氟橡胶硫化胶进行250 ℃×72 h和280 ℃×72 h的热氧老化,结果如表4所示。

表4 250 ℃×72 h和280 ℃×72 h老化后氟橡胶硫化胶的物理性能				
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
250 ℃×72 h老化后				
邵尔A型硬度/度	69	76	79	81
50%定伸应力/MPa	1.3	1.8	2.4	3.5
100%定伸应力/MPa	2.7	4.9	6.4	8.3
拉伸强度/MPa	15.6	18.6	19.5	20.5
拉断伸长率/%	289	207	195	181
压缩永久变形/%	64.6	63.2	58.6	55.3
老化系数/%	-18.3	-10.6	-10.1	-6.4
280 ℃×72 h老化后				
邵尔A型硬度/度	65	72	76	79
50%定伸应力/MPa	1.2	1.7	2.0	2.9
100%定伸应力/MPa	1.9	4.0	5.7	6.5
拉伸强度/MPa	9.0	10.4	10.7	12.1
拉断伸长率/%	217	183	189	166
老化系数/%	-52.9	-50.0	-50.6	-44.7

从表4可以看出:250℃×72 h老化后硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均明显减小,这表明老化过程体系中氧化断链较交联更明显;280℃×72 h老化后硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率急剧减小,老化系数均达到-40%以上,这表明高温对氟橡胶的氧化断链作用较强;250℃×72 h老化后硫化胶的压缩永久变形较大,这是由于高温下氟橡胶发生氧化断链,弹性降低。

2.2 硫化体系对氟橡胶耐热氧老化性能的影响

将过氧化物硫化体系氟橡胶的物理性能和耐热氧老化性能与双酚A硫化体系氟橡胶进行对比,两种硫化体系氟橡胶硫化胶的物理性能和耐热氧老化性能分别如表5和6所示。

表5 硫化体系对氟橡胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	70	82	78	91
50%定伸应力/MPa	1.4	3.8	3.4	10.4
100%定伸应力/MPa	3.1	9.1	6.4	13.7
拉伸强度/MPa	19.1	21.9	13.6	15.2
拉断伸长率/%	327	204	275	122

表6 硫化体系对氟橡胶耐热氧老化性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
250℃×72 h老化后				
邵尔A型硬度/度	69	81	70	77
50%定伸应力/MPa	1.3	3.5	3.0	10.0
100%定伸应力/MPa	2.7	8.3	5.5	12.1
拉伸强度/MPa	15.6	20.5	12.8	14.5
拉断伸长率/%	289	181	238	129
压缩永久变形/%	64.6	55.3	96.9	73.9
老化系数/%	-18.3	-6.4	-5.9	-4.8
280℃×72 h老化后				
邵尔A型硬度/度	65	79	65	69
50%定伸应力/MPa	1.2	2.9	2.2	5.8
100%定伸应力/MPa	1.9	6.5	3.2	—
拉伸强度/MPa	9.0	12.1	4.8	6.8
拉断伸长率/%	217	166	288	48
老化系数/%	-52.9	-44.7	-64.7	-55.3

从表5和6可以看出:过氧化物硫化体系硫化胶具有较大的拉伸强度和拉断伸长率,双酚A硫化体系硫化胶的硬度和定伸应力较大;经250℃×72 h老化后,两种硫化体系硫化胶的物理性能

均呈下降趋势,这表明老化过程体系中氧化断链倾向大于交联;过氧化物硫化体系硫化胶具有较小的压缩永久变形;经280℃×72 h老化后,两种硫化体系硫化胶的物理性能明显降低,这表明老化过程体系中发生较多氧化断链;与双酚A硫化体系氟橡胶相比,过氧化物硫化体系氟橡胶具有较好的耐热氧老化性能,这是由于双酚A硫化体系氟橡胶分子链上存在较多不饱和双键,在热氧老化过程中断链倾向更大,而过氧化物硫化体系氟橡胶分子链中不饱和双键较少。

3 结论

(1)随着炭黑N330/N990用量比增大,过氧化物硫化体系氟橡胶的物理性能提高,炭黑N330/N990用量比较大时,物理性能变化不大。

(2)随着炭黑N330/N990用量比增大,氟橡胶的耐热氧老化性能提高,压缩永久变形明显减小;经230℃×72 h老化后,氟橡胶的物理性能略有提高,经250℃×72 h老化后,氟橡胶的物理性能呈明显下降趋势,经280℃×72 h老化后,氟橡胶的拉伸强度保持率已不足60%,物理性能急剧下降。

(3)与双酚A硫化体系氟橡胶相比,过氧化物硫化体系氟橡胶的硬度和定伸应力较小,拉伸强度和拉断伸长率较大,耐热氧老化性能较好。

参考文献:

- [1] 张玉龙,孙敏. 橡胶品种与性能手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2007:220-244.
- [2] 张录平,李晖,庞明磊,等. 特种氟橡胶耐油介质老化性能研究[J]. 世界橡胶工业,2011,38(1):27-30.
- [3] 肖建斌,高洪强,刘伟,等. 氟橡胶/硅橡胶/氟硅橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2016,63(7):394-397.
- [4] 田帅承,李再峰. 氟橡胶/氢化丁腈橡胶复合材料的性能与结构研究[J]. 橡胶工业,2017,64(10):581-585.
- [5] 陈旭东,刘林,徐家瑞,等. 舰船用高性能密封橡胶研究(Ⅲ)氟橡胶硫化胶热老化性能研究[J]. 弹性体,2004,14(6):16-18.
- [6] 谭锋,王亚明,彭兵,等. 四丙氟橡胶/氟硅橡胶并用胶性能研究[J]. 橡胶工业,2011,58(12):721-723.
- [7] 张录平,付建农,庞明磊,等. 热氧老化对特种氟橡胶交联结构及力学性能的影响[J]. 弹性体,2010,20(4):20-30.
- [8] 李剑,田明,包志芳,等. 耐高温耐老化龟裂氟橡胶/三元乙丙橡胶并用胶的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2015,62(11):651-655.

收稿日期:2018-02-16

Study on Thermal Oxidative Aging Resistance of Fluoro Rubber

DUAN Youshun, WANG Yan, YU Yang, AN Lin

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Effect of the amount ratio of carbon black N330/N990 on the physical properties and thermal oxidative aging resistance of fluoro rubber cured with peroxide curing system was investigated, and compared with that cured with bisphenol A curing system. The results showed that, with the increase of the amount ratio of carbon black N330/N990, the physical properties and thermal oxidative aging resistance of fluoro rubber cured with peroxide curing system were improved, and the permanent compression set decreased significantly. However, when the amount ratio of carbon black N330/N990 was high, the physical properties changed little as it further increased. Compared with fluoro rubber cured with bisphenol A curing system, the hardness and modulus of fluoro rubber cured with peroxide curing system were lower, tensile strength and elongation at break were bigger, and thermal oxidative aging resistance was better.

Key words: fluoro rubber; carbon black; peroxide curing system; bisphenol A curing system; physical property; thermal oxidative aging resistance

轮胎企业齐聚贵阳共话创新发展

中图分类号: TQ336.1; F27 文献标志码: D

2018年5月31日,中国橡胶工业协会轮胎分会主办、贵州轮胎股份有限公司承办的“2018年轮胎分会会员大会暨技术论坛”在贵阳召开,会议围绕“推进技术创新,实现优质发展”的主题,共话轮胎行业在欧盟“双反”、智能制造、技术创新等方面的机遇和挑战。

中国橡胶工业协会轮胎分会秘书长史一锋主持会议,总结了轮胎分会2017年主要工作并展望2018年的主要任务。中国橡胶工业协会副会长兼秘书长徐文英介绍了欧盟对我国卡客车轮胎“双反”初裁的严峻形势和“6·15绿色轮胎安全周”大型公益活动,对轮胎企业应对“双反”和增强社会责任意识起到积极作用。

双钱轮胎集团有限公司董事长储征宇作了《时不我待,迎难而上》的报告。他认为,我国要从轮胎大国转变为轮胎强国,智能制造是我国轮胎企业最有可能实现弯道超车、赶超国际一流轮胎企业的路径,智能产品和服务也是轮胎企业的核心竞争力。可以预见,未来几年,智能化是轮胎企业科技创新的必然趋势。

北京橡胶工业研究设计院有限公司常务副总经理马良清详细分析了国内外轿车和载重子午线轮胎在设计结构方面的变化,指出了目前市场上轿车子午线轮胎在使用中暴露的问题,为轮胎企业生产高性能子午线轮胎提供了实用指导。

米其林(中国)投资有限公司工业标准与政府法规总监邝文光在《关注轿车轮胎全生命周期安全》报告中提出引入“轮胎磨损法定极限时的湿滑限值”的概念,这一概念可以减少原材料的浪费和轮胎生产与使用周期中二氧化碳的产生,引导企业关注轮胎在全生命周期内的安全和环保性能。

青岛训茂智能轮胎技术有限公司董事长夏训茂作了《我国自主品牌轮胎研发生态的危机和挑战》的报告,建议我国轮胎企业应建立与完善研发体系,改变研发生态,重视跨界和新技术,关注出行新生态。报告充分表明,只有加强研发和质量管理,才能有效提升我国轮胎产品的竞争力。

面对轮胎产业的激烈竞争、频繁的“双反”调查以及对技术标准要求的一再提高,本届大会通过分析行业形势、探讨前沿技术、分享研究成果,在交流与研讨中寻求创新机遇,将有力促进我国轮胎行业健康、可持续发展。

(本刊编辑部 胡 浩)