

丙烯酸酯橡胶/液体氟橡胶并用胶性能的研究

傅家森, 胡涛, 阎浩, 刘力*

(北京化工大学 北京市先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要:研究液体氟橡胶用量对丙烯酸酯橡胶(ACM)/液体氟橡胶并用胶性能的影响。结果表明:加入液体氟橡胶,并用胶的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短, F_L 和 F_{max} 减小,加工性能提升;ACM与液体氟橡胶相容性良好,并用胶的耐寒性能有所下降;随着液体氟橡胶用量的增大,并用胶的物理性能、热空气老化性能、热稳定性和耐油性性能先提高后降低,压缩永久变形增幅增大;当液体氟橡胶用量为5份时,并用胶的综合性能较佳。

关键词:丙烯酸酯橡胶;液体氟橡胶;并用胶;压缩永久变形;动态力学性能;物理性能;热稳定性;耐油性

中图分类号:TQ333.97/.99

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)02-0114-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.02.0114



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

液体氟橡胶是氟橡胶的低分子聚合物,相似的结构使其与固体氟橡胶一样具有优异的耐高温性能。传统固体氟橡胶在成型过程中由于流动性的限制,其加工性能较差^[1-4]。为改善固体氟橡胶的加工性能,杜邦等公司在19世纪60年代成功开发出液体氟橡胶,其可作为固体氟橡胶的加工助剂使用,改善固体氟橡胶模塑性能和物理性能等。液体氟橡胶亦可固化成型,直接使用^[5],其广泛用于航空领域,应用于涂层材料、胶粘剂和高温密封材料等中。

丙烯酸酯橡胶(ACM)是以丙烯酸烷基酯为主单体的特种合成橡胶,其饱和的主链结构和极性酯基使得ACM具有良好的耐高温、耐油和耐老化等特点^[6-8],广泛应用于热油环境中,尤其作为耐油材料应用在汽车配件,如汽车发动机密封垫和O形圈、散热器和加热器软管、点火线和导线护套、火花塞盖、阀门杆挡油器^[9-10]。

针对ACM耐温性能不足、强度低、易焦烧和冷脆热粘等问题,人们对其物理和化学改性做了大量的研究工作^[11-12],其中物理共混改性可以快速获得综合性能良好的共混材料,是ACM一种经济快速的改性途径。

本工作基于ACM和液体氟橡胶都为极性橡

胶,二者具有良好的相容性,采用物理改性方法,即通过机械共混法制备ACM/液体氟橡胶并用胶,研究液体氟橡胶对并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ACM, 牌号AR72LS, 日本瑞翁公司产品;液体氟橡胶, 牌号F2601, 北京化工大学产品;炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品;硫化剂TCY, 广州金昌盛科技有限公司产品。

1.2 配方

ACM/液体氟橡胶 100, 炭黑N550 50, 硬脂酸 1, 防老剂445 2, 防焦剂CTP 0.5, 硫化剂TCY 1, 促进剂ZDBC 2。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品;XLB-350×350型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品;MR-C3型无转子硫化仪, 北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;XSH型邵氏硬度计, 营口市材料试验机有限公司产品;CMT4104型电子拉力机, 深圳新三思材料检测有限公司产品;A型压缩永久变形测量仪, 上海申锐测试设备制造有限公司产品;MDSC2910型差示扫描量热仪(DSC)、Q800型动态力学分析(DMA)仪和SDTQ600型热重分析(TG)仪, 美国TA仪器有限公司产品。

作者简介:傅家森(1993—),男,湖北黄冈人,北京化工大学硕士研究生,主要从事特种橡胶复合材料的研究工作。

*通信联系人(liul@mail.buct.edu.cn)

1.4 试样制备

调整开炼机辊距为1 mm,先加入ACM,ACM包辊后加入液体氟橡胶,二者混炼均匀后依次加入硬脂酸、防老剂445和防焦剂CTP,然后分2次加入炭黑N550,待炭黑全部吃完并混炼均匀后,加入硫化剂TCY和促进剂ZDBC,胶料混炼均匀后打三角包4次、薄通3次,出厚片待用。一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为180 ℃× t_{90} ;二段硫化在烘箱中进行,硫化条件为180 ℃×3 h。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

并用胶的硫化特性按照GB/T 9869—2014进行测试,温度为180 ℃。

1.5.2 物理性能

并用胶的邵尔A型硬度、拉伸性能和撕裂强度分别按照GB/T 531.1—2008,GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试。

1.5.3 压缩永久变形

并用胶的压缩永久变形按照GB/T 7759.1—2015进行测试,试验条件为150 ℃×72 h,压缩率为25%。

1.5.4 热空气老化性能

并用胶的热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试,老化条件为150 ℃×72 h。

1.5.5 DSC和DMA分析

并用胶的DSC曲线测试条件为:氮气气氛,温度 -100~100 ℃,升温速率 10 ℃·min⁻¹;DMA曲线测试条件:拉伸模式,温度 -20~60 ℃,升温速率 3 ℃·min⁻¹,频率 10 Hz。

1.5.6 TG分析

并用胶的TG曲线测试条件为:氮气气氛,温度 30~800 ℃,升温速率 10 ℃·min⁻¹。

1.5.7 耐油性能

并用胶的耐油性能按照GB/T 1690—2010进行测试,介质为ASTM 1#标准油,浸泡条件为150 ℃×72 h。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

液体氟橡胶用量对并用胶硫化特性的影响如表1所示。

表1 液体氟橡胶用量对并用胶硫化特性的影响

项 目	液体氟橡胶用量/份			
	0	5	10	15
t_{10}/min	0.68	0.78	1.18	1.10
t_{90}/min	20.30	10.76	9.58	9.38
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	6.45	5.42	5.13	4.91
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	35.14	26.23	23.91	21.43
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	28.69	19.78	18.78	16.52

从表1可以看出,随着液体氟橡胶用量的增大,并用胶的 t_{10} 先延长后缩短, t_{90} 缩短。在液体氟橡胶用量为5份时, t_{90} 出现较大幅缩短,而后保持稳定。说明少量的液体氟橡胶不仅提高并用胶的操作安全性能,而且能加速硫化。随着液体氟橡胶用量的增大,并用胶的 F_L 、 F_{max} 和 $F_{\text{max}}-F_L$ 均逐渐减小,并用胶在高温下流动性增大。这是由于加入体系的液体氟橡胶为低分子聚合物,在高温下流动性好,模量小,因此导致并用胶转矩降低。但随着液体氟橡胶用量的增大,并用胶转矩降幅减小。

2.2 物理性能

液体氟橡胶用量对并用胶物理性能的影响如表2所示。

表2 液体氟橡胶用量对并用胶物理性能的影响

项 目	液体氟橡胶用量/份			
	0	5	10	15
邵尔A型硬度/度	67	72	72	76
100%定伸应力/MPa	5.9	5.9	5.8	6.9
拉伸强度/MPa	11.3	12.0	10.9	10.6
拉断伸长率/%	238	250	221	170
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55	57	53	56

从表2可以看出,随着液体氟橡胶用量的增大,并用胶的邵尔A型硬度增大,100%定伸应力先略有减小后增大,拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小,撕裂强度处于波动变化状态。分析认为,液体氟橡胶两端的羧基与丙烯酸酯橡胶的酯基产生较强的分子间作用力,起到物理交联作用,物理交联和化学交联对并用胶物理性能共同产生影响。可以看出,在液体氟橡胶用量为5份时,并用胶的物理性能较佳。在液体氟橡胶用量为15份时,并用胶的拉断伸长率较低,100%定伸应力较高。这是因为随着液体氟橡胶用量的增大,氢键数量增多,分子间作用力逐渐增强,橡胶分子链运动受到限制。

2.3 压缩永久变形

液体氟橡胶用量对并用胶压缩永久变形的影响如表3所示。

表3 液体氟橡胶用量对并用胶压缩永久变形的影响

项 目	液体氟橡胶用量/份			
	0	5	10	15
试样原高度/mm	12.54	12.58	12.59	12.61
恢复后高度/mm	11.49	11.40	11.17	10.85
限高器高度/mm	9.38	9.38	9.38	9.38
压缩永久变形/%	33	37	44	55

注:压缩永久变形=(试样原高度-试样恢复后高度)/(试样原高度-限高器高度)×100%。

从表3可以看出,随着液体氟橡胶用量的增大,并用胶的压缩永久变形逐渐增大,当液体氟橡胶用量超过5份后,增大幅度更加明显。分析认为,一方面,在加压和加热的条件下,并用胶体系中存在未反应完全的交联活性点会继续发生反应,未消耗的硫化剂产生后硫化作用,使变形后的橡胶分子被新形成的交联键所束缚,当加压和加热条件去除后,橡胶分子的恢复能力受阻,并用胶产生较大的压缩永久变形;另一方面,液体氟橡胶与ACM形成的物理交联结构在加压和加热条件下被破坏,从而产生变形,但加压和加热条件去除并迅速冷却至室温的过程中,液体氟橡胶与ACM分子间氢键物理交联点又快速生成,极大地限制了橡胶分子的回复能力,使并用胶的压缩永久变形增大。

2.4 热空气老化性能

液体氟橡胶用量对并用胶热空气老化性能的影响如表4所示。

从表4可以看出,老化后并用胶的拉伸强度增大。这是因为,在老化过程中橡胶分子链交联点分布变得均匀,填料二次分散有利于缓解应力集中。添加5份液体氟橡胶的并用胶的性能保持性

表4 液体氟橡胶用量对并用胶热空气老化性能的影响

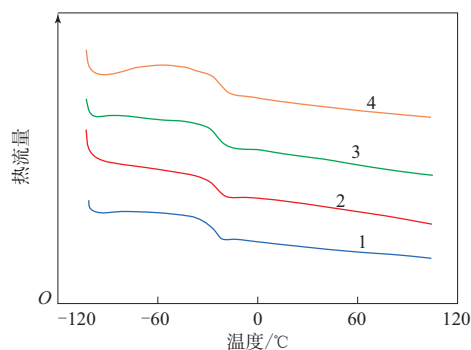
项 目	液体氟橡胶用量/份			
	0	5	10	15
邵尔A型硬度/度	71	74	79	82
邵尔A型硬度变化/度	+4	+2	+7	+6
拉伸强度/MPa	12.9	12.2	12.3	12.3
拉伸强度变化率/%	+14	+2	+13	+16
拉断伸长率/%	229	243	215	212
拉断伸长率变化率/%	-4	-3	-3	+24

优于ACM纯胶,添加15份液体氟橡胶的并用胶拉伸强度增幅明显较大。分析认为,液体氟橡胶与ACM分子之间形成的氢键等作用力在热空气老化过程中遭到不同程度的破坏,液体氟橡胶用量越大,受到破坏的物理交联点也越多,并用胶的拉伸强度变化幅度越大。在液体氟橡胶用量为15份时,并用胶的拉断伸长率增幅也较大。这是因为常温下液体氟橡胶与ACM的物理交联作用遭到较大破坏,分子间作用力的破坏对ACM分子链的束缚能力减弱,ACM分子运动能力提升。

2.5 DSC和DMA分析

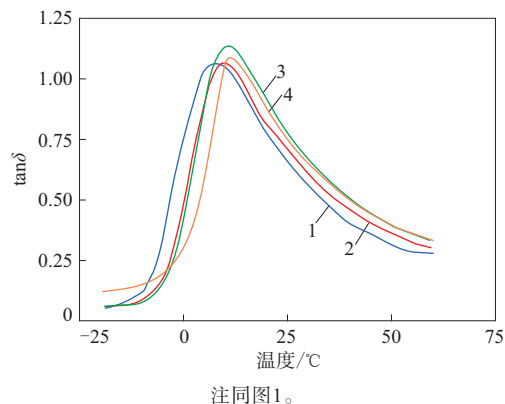
液体氟橡胶用量对并用胶(硫化胶)玻璃化温度(T_g)的影响如图1所示,对损耗因子($\tan\delta$)的影响如图2所示。

从图1可以看出,随着液体氟橡胶用量的增大,并用胶的 T_g 依次升高,且均只有一个 T_g ,这表明ACM与液体氟橡胶间具有良好的相容性,同时并用胶的耐寒性能有所下降。分析认为,ACM因侧



液体氟橡胶用量/份:1—0;2—5;3—10;4—15。

图1 不同液体氟橡胶用量的并用胶DSC曲线



注同图1。

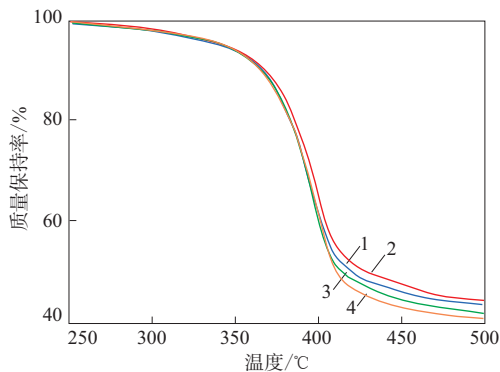
图2 不同液体氟橡胶用量的并用胶DMA曲线

基与液体氟橡胶和液体氟橡胶因强极性氟原子与 ACM 形成较强的分子间作用力,使得 ACM 与液体氟橡胶分子链段运动受阻程度增大,运动能力下降,导致并用胶的 T_g 升高,耐寒性能下降。

从图2曲线可以看出,并用胶仅有一个损耗峰。

2.6 TG分析

不同液体氟橡胶用量对并用胶热稳定性的影响如图3所示。



注同图1。

图3 不同液体氟橡胶用量的并用胶TG曲线

从图3可以看出,不同液体氟橡胶用量的并用胶都只有一个热质量损失台阶,并用胶的主要质量损失温度区间为350~450℃。

液体氟橡胶用量对并用胶(硫化胶)TG特征温度的影响如表5所示。

表5 液体氟橡胶用量对并用胶TG特征温度的影响 °C				
项 目	液体氟橡胶用量/份			
	0	5	10	15
T_0	368.3	370.9	370.5	370.8
$T_{25\%}$	388.3	390.5	387.8	388.2
$T_{50\%}$	418.5	426.5	413.0	409.1
T_{max}	396.6	397.7	397.7	398.2

注: T_0 、 $T_{25\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 T_{max} 分别为并用胶质量损失率为0、25%、50%和最大值时的温度。

从表5可以看出,相比于ACM纯胶,添加5份液体氟橡胶的并用胶的 T_0 、 $T_{25\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 T_{max} 均有所提高。分析认为,液体氟橡胶中氟-碳键键能高,耐热性能优良,因此少量液体氟橡胶的加入有利于提高并用胶的耐热性能。添加10和15份液体氟橡胶的并用胶的TG特征温度呈波动变化。

2.7 耐油性能

液体氟橡胶用量对并用胶耐油性能的影响如图4所示。

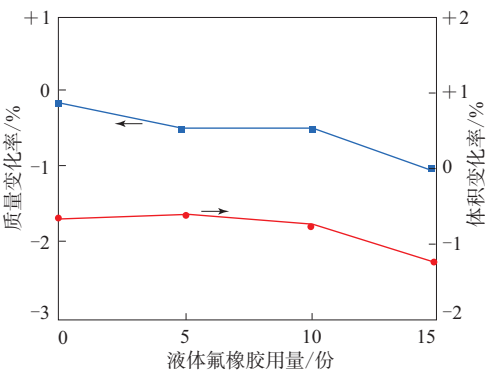


图4 不同液体氟橡胶用量的并用胶经热油浸泡后的质量变化率和体积变化率

从图4可以看出,经过热油浸泡过后并用胶的质量变化率和体积变化率都很小且都为负值,这是并用胶中小分子被抽出所致。当液体氟橡胶用量在10份以内时,并用胶的质量变化率和体积变化率绝对值增大缓慢,表明液体氟橡胶与ACM分子间作用力形成的物理交联有利于提升并用胶微观结构的稳定性。但当液体氟橡胶用量超过10份后,由于助剂小分子与液体氟橡胶分子间穿插渗透能力提升,使并用胶抗溶胀性能下降。

3 结论

本工作对液体氟橡胶用量对ACM/液体氟橡胶并用胶性能的影响进行了研究,得出以下结论。

(1) 加入液体氟橡胶,并用胶的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短, F_L 和 F_{max} 减小,即并用胶的操作安全性和硫化速度提高,流动性改善,加工性能提升。

(2) ACM与液体氟橡胶相容性良好,并用胶的耐寒性能有所下降。

(3) 随着液体氟橡胶用量的增大,并用胶的物理性能、热空气老化性能、热稳定性和耐油性能先提高后降低,压缩永久变形增幅增大。当液体氟橡胶用量为5份时,并用胶的综合性能较佳。

参考文献:

[1] 王亚琴,董帅,武建华,等. 室温固化端羧基液体氟橡胶的性能研

- 究[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(3): 46-50.
- [2] Nakajima N, DeMarco R D. Application of Polyacrylate Rubber for High Performance Automotive Gaskets and Seals[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2001, 33(2): 114-120.
- [3] Laurent H, Rio G, Vandenbroucke A, et al. Experimental and Numerical Study on the Temperature-dependent Behavior of a Fluoro-elastomer[J]. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2014, 18(4): 721-742.
- [4] Naiden S V, Kartsova L A, Emel' yanov G A. A new Fluorinated Polymer as A Modifier for Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2015, 70(6): 752-756.
- [5] 杨莹, 杨晓雪, 姜鹏, 等. 端羧基液体氟橡胶/金属氧化物固化体系研究[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11): 12-15.
- [6] None. Rubber is Modified for Use at High Temperatures[J]. Sealing Technology, 2011, 2011(3): 3-4.
- [7] 郑爱隔, 贺晓真, 史新妍. 丙烯酸酯橡胶AR72LS的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(6): 443-447.
- [8] 徐立志. 汽车油封橡胶材料的研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(10): 2478-2479.
- [9] 杨鸣. 丙烯酸酯橡胶材料技术研发动向[J]. 世界橡胶工业, 2015, 42(3): 50-54.
- [10] Santra R N, Roy S, Bhowmick A K, et al. Studies on Miscibility of Blends of Ethylene Methyl Acrylate and Polydimethyl Siloxane Rubber[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 33(20): 1352-1359.
- [11] Abolhasani M M, Jalali-Arani A, Nazockdast H, et al. Poly(vinylidene fluoride)-Acrylic Rubber Partially Miscible Blends: Crystallization within Conjugated Phases Induce Dual Lamellar Crystalline Structure[J]. Polymer, 2013, 54(17): 4686-4701.
- [12] 刘吉超, 张晓芳, 张清阳, 等. 氯化聚乙烯橡胶/丙烯酸酯橡胶共混物相容性的研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(9): 532-534.

收稿日期: 2019-08-19

Study on Properties of ACM/Liquid Fluororubber Blends

FU Jiasen, HU Tao, YAN Hao, LIU Li

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of the liquid fluororubber amount on the properties of acrylate rubber (ACM) / liquid fluororubber blends was investigated. The results showed that, with the addition of liquid fluororubber, t_{10} of the blends was prolonged, t_{90} was shortened, F_L and F_{max} were reduced, and the processability was improved. The compatibility between ACM and liquid fluororubber was good, and the cold resistance of the blends was reduced. With the increase of the liquid fluororubber amount, the physical properties, thermal air aging properties, thermal stability and oil resistance of the blends increased first and then decreased, and the increase rate of compression set increased. When the amount of liquid fluororubber was 5 phr, the comprehensive properties of the compound were better.

Key words: ACM; liquid fluororubber; blend; compression set; dynamic mechanical property; physical property; thermal stability; oil resistance

一种高效耐酸碱抗腐蚀电缆材料及其制备方法 由安徽天明电缆有限公司申请的专利(公开号 CN 110194895A, 公开日期 2019-09-03)“一种高效耐酸碱抗腐蚀电缆材料及其制备方法”, 涉及的电缆材料配方为: 丁腈橡胶 10~14, 聚己二酰己二胺 16~20, 聚偏氟乙烯 14~18, 双酚A树脂 10~12, 过氧化苯甲酰 2~3, 聚二苯基甲烷二异氰酸酯 4~6, 磷酸钙 1~2, 碳酸钡 2~2.6, 白炭黑 1~1.6, 甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵 1~1.2, 无定形二氧化硅 1~2, 抗氧

化剂[二苯甲酮/双(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)硫醚/硫代二丙酸双酯质量比为1:3:2的混合物] 1~3, 交联剂(氧化二异丙苯/二叔丁基过氧化物/二乙胺基丙胺质量比为1:1:2的混合物) 0.8~1.2, 硫化剂(硫黄/氨基甲酸乙酯/硫化剂PDM质量比为2:2:1的混合物) 0.6~1.2。该电缆材料的耐酸性能提高, 具有高效抗腐蚀、耐老化的特点, 可延长电缆的使用寿命, 提高电缆使用的稳定性。

(本刊编辑部 赵敏)