

原材料·配方

## 两种补强填料对氟醚橡胶性能的影响

韩馨毅, 杜华太, 杜明欣, 张春梅, 杨敬亭, 庞明磊, 刘学通, 宫志欣

(山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031)

**摘要:**设计补强填料(炭黑N990/硫酸钡)用量和并用比不同的9个试验配方,研究炭黑N990/硫酸钡用量和并用比对氟醚橡胶硫化特性、耐低温性能、物理性能、耐热空气老化性能、耐介质性能和压缩永久变形的影响。结果表明:炭黑N990/硫酸钡用量和并用比对氟醚橡胶硫化胶性能影响较大;随着炭黑N990/硫酸钡用量的增大,氟醚橡胶硫化胶的力学性能更好;氟醚橡胶硫化胶的耐低温性能主要由橡胶的分子结构决定,同时含胶率越高,硫化胶的耐低温性能越好;氟醚橡胶硫化胶的耐介质性能与其交联程度有关,当炭黑N990/硫酸钡用量增大时,橡胶与其形成的交联网络更加密集,硫化胶的耐介质性能提高。

**关键词:**氟醚橡胶;补强填料;力学性能;耐低温性能;耐热空气老化性能;耐介质性能

**中图分类号:**TQ333.93;TQ330.38<sup>+1/+3</sup>

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2022)04-0284-06

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2022.04.0284



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

氟橡胶是分子主链或侧链碳原子上含有氟原子的合成橡胶,主要特点为耐油、耐溶剂、耐强酸和耐老化等,在国防军工、航空航天、车辆船舶和石油化工等行业有着十分重要的应用<sup>[1-5]</sup>。

氟橡胶在常温下性能优异,但是其耐低温性能较差,玻璃化温度较高(一般在-20℃以上),这是因为氟橡胶分子链结构单元的结构较为规整,在低温下易结晶。在氟橡胶分子侧基上引入氟烷基醚类单体可以开发出氟醚橡胶,提高其低温下分子链的柔顺性<sup>[6-9]</sup>,这样既能保留氟橡胶原有的优异性能,又可显著提升其耐低温性能。按照共聚单体的不同,氟醚橡胶可以分为全氟醚橡胶和偏氟醚橡胶<sup>[10-13]</sup>。

氟醚橡胶属于自补强型橡胶,通过自身硫化就可以获得较高的强度。补强填料虽然对氟醚橡胶有一定的补强作用,但氟醚橡胶加入补强填料主要是为了获得良好的加工性能、降低生产成本、提高耐热性和耐磨性等<sup>[14-17]</sup>。

### 1 实验

#### 1.1 主要原材料

偏氟醚橡胶,牌号VPL85540,氟含量为65%,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为54,意大利苏威公司产品;炭黑N990,青州化工股份有限公司产品;硫酸钡,上海乔迪化工有限公司产品;助交联剂TAIC(三烯丙基异氰尿酸酯),华星(宿迁)化学有限公司产品;硫化剂双2,5[2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷],上海乔迪实业有限公司产品。

#### 1.2 基本配方

氟醚橡胶 100, 活性氧化镁 5, 助交联剂TAIC 3.5, 硫化剂双2,5 3, 补强填料(炭黑N990/硫酸钡) 变量。

设计9个试验配方,其补强填料炭黑N990和硫酸钡用量如表1所示。

#### 1.3 主要设备和仪器

ПД30 315/315 П型开炼机,俄罗斯库尔干机

**作者简介:**韩馨毅(1996—),男,山东烟台人,山东非金属材料研究所硕士研究生,主要从事特种橡胶性能的研究工作。

**E-mail:**2524903585@qq.com

**引用本文:**韩馨毅,杜华太,杜明欣,等.两种补强填料对氟醚橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2022,69(4):284-289.

**Citation:**HAN Xinyi, DU Huatai, DU Mingxin, et al. Effect of two kinds of reinforcing fillers on properties of fluoroether rubber[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(4): 284-289.

表1 试验配方补强填料用量  
Tab. 1 Dosages of test formulation reinforcing fillers phr

配方编号	补强填料	
	炭黑N990	硫酸钡
1-1	10	10
1-2	10	20
1-3	10	30
2-1	20	10
2-2	20	20
2-3	20	30
3-1	30	10
3-2	30	20
3-3	30	30

械制造厂产品;X(S)M-1型翻转式密炼机,青岛新华青橡胶机械有限公司产品;TY-100型橡胶真空硫化机,中国台湾东毓油压机械股份有限公司产品;FXB101-2型电热鼓风干燥箱,上海树立仪器仪表有限公司产品;V-8000A型无转子硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;DSC 204型差示扫描量热仪,德国耐驰公司产品;8-TR0-00-000-0型材料耐低温性能测试仪,意大利吉比特公司产品;LX-A型邵尔橡胶硬度计,江苏明珠试验机械有限公司产品;RGT-10A型电子万能试验机,深圳市瑞格尔仪器有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

胶料采用3段混炼工艺进行混炼。

一段混炼工艺为:将开炼机辊距调整到0.5 mm以下,薄通生胶6次,开启密炼机,在密炼机中将生胶再次塑炼1 min,然后分3次加入混合好的小料,每次混炼2 min,混炼均匀后排胶。

二段混炼工艺为:将开炼机的辊距调整为3 mm,将一段混炼胶放至开炼机上过辊几次,然后调整辊距为1 mm,胶料包辊薄通8次,最后调整辊距至3 mm左右下片。

三段混炼工艺为:二段混炼胶放置6 h后在开炼机上加入硫化剂,薄通10次,然后下片,混炼胶在室温下静置24 h。

采用平板硫化机进行一段硫化,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times 8\text{ min}$ ;在高温干燥箱中进行二段硫化,硫化条件为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ 。

#### 1.5 性能测试

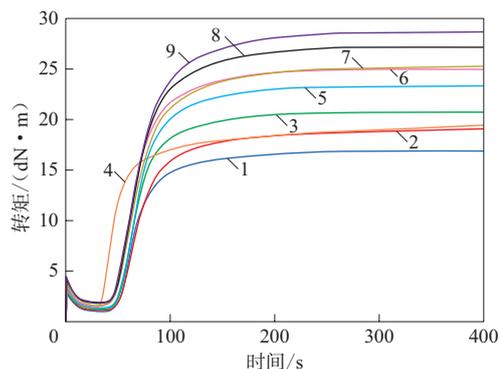
硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,低温回缩曲线按照GB/T 7758—2002进行测试,

脆性温度按照GB/T 1682—2014进行测定,邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测定,100%定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率按照GB/T 528—2009进行测定,回弹值按照GB/T 1681—2009进行测试,耐热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测定,耐介质性能按照GB/T 1690—2010进行测定,压缩永久变形按照GB/T 1683—2018进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

9个试验配方混炼胶的硫化曲线( $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ )如图1所示。



配方编号: 1—1-1; 2—1-2; 3—1-3; 4—2-1;  
5—2-2; 6—2-3; 7—3-1; 8—3-2; 9—3-3。

图1 试验配方混炼胶的硫化曲线

Fig. 1 Vulcanization curves of test formulation compounds

从图1可以看出:炭黑N990/硫酸钡用量和并用比对混炼胶硫化速度的影响不大,除2-1试验配方混炼胶的硫化速度稍快外,其余8个试验配方混炼胶的硫化速度基本在同一水平;混炼胶的 $F_{\max}$ 随填料用量的增大而增大,各试验配方混炼胶的 $F_{\max}-F_L$ (表征硫化胶的交联程度)差距较大。

### 2.2 耐低温性能

#### 2.2.1 低温回缩温度

低温回缩温度是表征橡胶材料低温弹性的一个重要参数。将试样在室温下拉伸到一定长度并固定后快速冷却到玻璃化温度以下,完全冷却后松开试样并开始升温,记录不同温度下试样长度回缩量, $T_{R10}$ 为试样长度回缩到10%初始长度时的

温度,  $T_{R10}$  越低, 表明橡胶材料的低温弹性越好。

9个试验配方硫化胶的低温回缩曲线如图2所示。

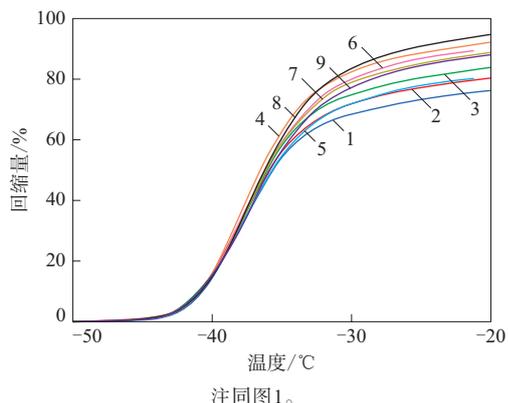


图2 试验配方硫化胶的低温回缩曲线

Fig. 2 Low temperature retraction curves of test formulation vulcanizates

从图2可以看出, 9个试验配方硫化胶的  $T_{R10}$  均低于  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 并且差距不大, 说明试验配方中炭黑N990/硫酸钡用量和并用比对硫化胶的低温回缩性能影响不大。氟醚橡胶硫化胶的  $T_{R10}$  主要与橡胶的分子结构及增塑剂有关, 对其低温回缩性能影响较大的是橡胶的分子结构以及增塑剂的种类和用量。

### 2.2.2 脆性温度

脆性温度表征橡胶材料在低温下承受冲击的能力, 脆性温度越低, 表明其在低温下承受冲击的能力越强。9个试验配方硫化胶的脆性温度如图3所示。

从图3可以看出: 添加10份炭黑N990/20份硫

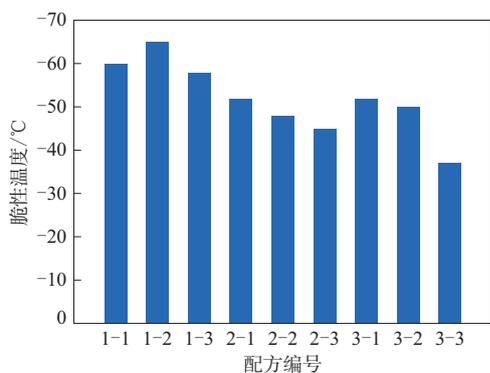


图3 试验配方硫化胶的脆性温度

Fig. 3 Brittleness temperatures of test formulation vulcanizates

酸钡的1-2试验配方硫化胶的脆性温度最低; 由于硫化胶的脆性温度与其耐低温性能有关, 1-1, 1-2, 1-3试验配方混炼胶的耐低温性能较好; 随着补强填料用量的增大, 硫化胶的耐低温性能呈下降趋势, 即补强填料用量较大的试验配方硫化胶的脆性温度有所升高。

除了与耐低温性能有关, 硫化胶的脆性温度还与胶料的配方、硫化胶的强度、试样的厚度和压延方向等因素有关, 因此, 脆性温度并不能准确表征硫化胶在低温下的性能, 硫化胶的耐低温性能还需要综合其他多种因素来确定<sup>[6]</sup>。

### 2.3 物理性能

9个试验配方硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 试验配方硫化胶的物理性能

Tab. 2 Physical properties of test formulation vulcanizates

配方编号	邵尔A型 硬度/度	100%定伸应 力/MPa	拉伸强度/ MPa	拉断伸长 率/%	回弹 值/%
1-1	62	2.2	6.8	252	33
1-2	64	2.7	7.5	241	32
1-3	66	2.9	8.2	233	30
2-1	68	3.2	9.4	213	31
2-2	69	3.6	10.2	203	30
2-3	71	4.2	10.8	181	28
3-1	72	5.1	12.7	202	27
3-2	74	6.0	13.5	194	25
3-3	75	5.7	14.2	181	25

氟醚橡胶具有自补强性和拉伸结晶效应, 在不添加补强填料时就有较高的拉伸强度, 加入补强剂后, 其力学性能进一步提高。从表2可以看出: 在硫酸钡用量相同的条件下, 硫化胶的拉伸强度随炭黑N990用量的增大而提高, 在炭黑N990用量相同的条件下, 随硫酸钡用量的增大而提高, 其中炭黑N990用量对硫化胶拉伸强度的影响更显著; 硫化胶的拉断伸长率与含胶量有关, 随着补强填料用量的增大, 硫化胶的拉断伸长率逐渐下降。

### 2.4 耐热空气老化性能

9个试验配方硫化胶经  $250\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$  热空气老化后的性能变化如表3所示。

从表3可以看出, 9个试验配方中添加10份炭黑N990/30份硫酸钡的1-3试验配方硫化胶和添加20份炭黑N990/10份硫酸钡的2-1试验配方硫化

表3 热空气老化后试验配方硫化胶的性能变化

Tab.3 Changes of properties of test formulation vulcanizates after heat air aging

配方编号	邵尔A型硬度变化/度	拉伸强度变化率/%	拉伸伸长率变化率/%
1-1	-2	+23.5	+24.6
1-2	-2	+14.7	+30.7
1-3	-2	-10.9	+10.7
2-1	-2	-9.5	+4.2
2-2	-2	-5.8	+10.8
2-3	-2	-3.7	+23.7
3-1	-1	-13.4	+20.8
3-2	-1	-17.0	+21.6
3-3	-2	-24.6	+35.3

胶的拉伸强度变化和拉伸伸长率变化总体较小,说明这2个配方硫化胶的耐老化性能较好。

2.5 耐介质性能

采用4609战车减震液、10#航空液压油和15#航空液压油3种介质,在250 °C×72 h条件下对硫化胶进行浸泡试验,9个试验配方硫化胶的质量变化

率和体积变化率如表4所示。

从表4可以看出:随着补强填料用量的增大,硫化胶的质量变化和体积变化均有减小趋势;硫化胶对4609战车减震液的耐受性最好,对10#航空液压油的耐受性次之,对15#航空液压油的耐受性最差,这是因为相比于10#航空液压油,15#航空液压油添加了粘度指数剂、抗氧剂、抗磨剂、防锈剂等,从而提高了15#航空液压油的腐蚀性。

2.6 压缩永久变形

压缩永久变形是橡胶材料的一个重要性能指标,其表征橡胶材料的弹性恢复能力,压缩永久变形越大意味着橡胶材料的密封能力越弱。1-1, 1-2和1-3试验配方硫化胶试样在压缩永久变形测试中均出现脆裂情况,其余6个试验配方硫化胶试样的压缩永久变形测试结果如图4所示。

从图4可以看出,在炭黑N990用量不变的情况

表4 介质浸泡后试验配方硫化胶的质量变化率和体积变化率

Tab.4 Mass change rates and volume change rates of test formulation vulcanizates after medium immersion %

配方编号	4609战车减震液		10#航空液压油		15#航空液压油	
	质量变化率	体积变化率	质量变化率	体积变化率	质量变化率	体积变化率
1-1	0.62	1.25	0.99	2.67	2.23	5.74
1-2	0.50	1.12	0.92	2.32	2.11	5.35
1-3	0.58	1.24	0.92	2.31	1.99	5.27
2-1	0.56	1.14	0.93	2.12	2.12	5.03
2-2	0.52	0.81	0.91	1.96	2.08	4.42
2-3	0.47	0.87	0.86	2.02	1.90	4.64
3-1	0.53	1.04	0.93	1.86	2.05	4.74
3-2	0.50	0.42	0.85	1.83	1.90	4.58
3-3	0.45	0.52	0.81	1.33	1.82	3.75

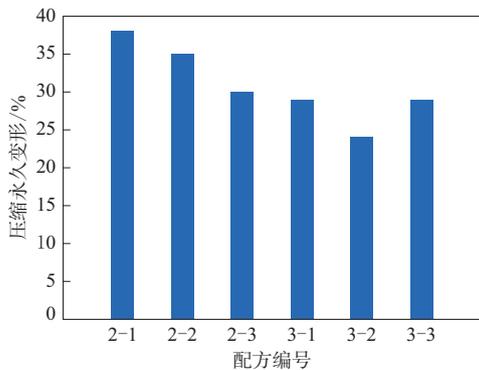


图4 试验配方硫化胶的压缩永久变形

Fig.4 Compression sets of test formulation vulcanizates

下,随着硫酸钡用量的增大,硫化胶的压缩永久变形性能整体减小,但由于3-3试验配方硫化胶的补强填料用量达到了60份,其含胶量太低,因而压缩永久变形较大。

3 结论

(1) 改变补强填料(炭黑N990/硫酸钡)用量和并用比对氟醚橡胶硫化胶性能的影响十分明显。

(2) 虽然氟醚橡胶具有自补强性,但是补强填料会提高其硫化胶的力学性能,并且硫化胶的拉伸强度随补强填料用量的增大而增大。

(3) 氟醚橡胶硫化胶的耐低温性能主要由其橡胶的分子结构决定,同时含胶率越高,硫化胶的耐低温性能越好。

(4) 氟醚橡胶硫化胶的耐介质性能与其交联程度有关,当补强填料用量增大时,橡胶与补强填料形成的交联网络更加密集,硫化胶的耐介质性能提高。

#### 参考文献:

- [1] 杨清芝.实用橡胶工艺学[M].北京:化学工业出版社,2012:40.
- [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.  
YANG X Y.The development of specific fluoroelastomers in China[J].Chinese Polymer Bulletin,2014(5):10-14.
- [3] 栗付平,边俊峰,张洪雁.耐低温氟醚橡胶结构和基本物理性能研究[J].材料工程,1998,42(10):23-25.  
LI F P, BIAN J F, ZHANG H Y.Study on structure and basic physical properties of low temperature resistant fluoroether rubber[J].Journal of Materials Engineering, 1998,42(10):23-25.
- [4] 黄艳华,薛磊,苏正涛,等.航空用氟硅橡胶和氟醚橡胶的性能对比研究[J].有机硅材料,2021,35(3):1-4.  
HUANG Y H, XUE L, SU Z T, et al.Study on performance comparison of fluorosilicone rubber and fluoroether rubber for aviation[J].Silicone Material, 2021,35(3):1-4.
- [5] 季美琴,张晓莲,张焕,等.氟橡胶摩擦性能的研究进展[J].橡胶工业,2021,68(5):385-392.  
JI M Q, ZHANG X L, ZHANG H, et al.Research progress on friction properties of fluoro rubber[J].China Rubber Industry, 2021,68(5):385-392.
- [6] 柳洪超,吴立军,尤瑜生,等.氟醚橡胶的性能及其应用[J].化工新型材料,2007,35(4):11-12.  
LIU H C, WU L J, YOU Y S, et al.Property and application of fluoroether rubber[J].New Chemical Materials, 2007,35(4):11-12.
- [7] 蒋洪罡,王力,栗付平,等.不同粒径SiC对氟醚橡胶性能的影响[J].航空材料学报,2008,28(5):89-93.  
JIANG H G, WANG L, LI F P, et al.Effects of SiC with different sizes on properties of fluoroether rubber[J].Journal of Aeronautical Materials, 2008,28(5):89-93.
- [8] 张建新,李斌,兰军,等.各种单体对耐低温氟醚橡胶性能的影响[J].化工新型材料,2011,39(1):122-125.  
ZHANG J X, LI B, LAN J, et al.The effect of various comonomer on character of the fluoroether rubber having resistance to low temperatures[J].New Chemical Materials, 2011,39(1):122-125.
- [9] 李俊玲,邓艳,宋亦兰,等.1种耐低温氟醚橡胶的结构特征研究[J].化工生产与技术,2016,23(3):22-24.  
LI J L, DENG Y, SONG Y L, et al.Study on structural characteristics of a low temperature resistant fluoroether rubber[J].Chemical Production and Technology, 2016,23(3):22-24.
- [10] 李东翰,廖明义.PLV85540型氟醚橡胶的单体组成、分子链结构和热学性能[J].材料导报,2018,32(8):1338-1343.  
LI D H, LIAO M Y.Monomers composition, molecular chain structures and thermal properties of PLV85540 fluoroelastomer[J].Materials Review, 2018,32(8):1338-1343.
- [11] 何利万,赵奇,皮红,等.氟醚橡胶的应用与研究进展[J].特种橡胶制品,2016,37(5):67-71.  
HE L W, ZHAO Q, PI H, et al.Progress on research and application of fluoroether rubber[J].Special Purpose Rubber Products, 2016,37(5):67-71.
- [12] 张亨.全氟醚橡胶的性能研究进展[J].橡塑技术与装备,2015,41(3):29-34.  
ZHANG H.Research on the performance of perfluorinated ether rubber[J].China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2015,41(3):29-34.
- [13] 史勇,董超峰.全氟醚橡胶配方设计及混炼工艺性研究[J].生物化工,2021,7(2):55-56.  
SHI Y, DONG C F.Study on formulation design and mixing process of perfluoroether rubber[J].Shengwu Huagong, 2021,7(2):55-56.
- [14] 刘金岭,赵文博,胡鹏飞,等.氟醚橡胶性能研究[J].合成材料老化与应用,2020,49(5):14-18.  
LIU J L, ZHAO W B, HU P F, et al.Study on properties of low-temperature fluoroelastomer[J].Synthetic Materials Aging and Application, 2020,49(5):14-18.
- [15] 李振环.全氟醚橡胶的性能及应用[J].流体机械,2006,34(12):52-55.  
LI Z H. Performance and application of perfluoroelastomers[J].Fluid Machinery, 2006,34(12):52-55.
- [16] 李国东,杨燕妮,沈建忠.不同加工助剂在氟橡胶中的应用研究[J].橡胶科技,2020,18(3):142-145.  
LI G D, YANG Y N, SHEN J Z.Application of different processing aids in fluororubber[J].Rubber Science and Technology, 2020,18(3):142-145.
- [17] 亓明,贾现召,石建永,等.不同填料氟橡胶复合材料高温性能研究[J].润滑与密封,2021,46(2):106-113.  
QI M, JIA X Z, SHI J Y, et al.Study on high temperature properties of fluorine rubber composites with different fillers[J].Lubrication Engineering, 2021,46(2):106-113.

收稿日期:2021-11-08

## Effect of Two Kinds of Reinforcing Fillers on Properties of Fluoroether Rubber

HAN Xinyi, DU Huatai, DU Mingxin, ZHANG Chunmei, YANG Jingting,  
PANG Minglei, LIU Xuotong, GONG Zhixin

(Shandong Institute of Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China)

**Abstract:** In this study, the effects of the dosage and blending ratio of carbon black N990 and barium sulfate on the vulcanization properties, low temperature resistance, physical properties, hot air aging resistance, medium resistance and compression set of carbon black N990 and barium sulfate filled fluoroether rubber compound were investigated by a designed experiment with 9 test formulations with different dosage and blending ratio of carbon black N990/barium sulfate. The results showed that, the dosage and blending ratio of carbon black N990/barium sulfate had a great influence on the properties of fluoroether rubber vulcanizate. With the increase of the dosage of carbon black N990/barium sulfate, the mechanical properties of fluoroether rubber vulcanizate were improved. The low temperature resistance of fluoroether rubber vulcanizate was mainly determined by the molecular structure of the rubber, and while the rubber content of the vulcanizate increased, the low temperature resistance of the vulcanizate was improved. The medium resistance of fluoroether rubber vulcanizate was related to the crosslinking degree. When the dosage of carbon black N990/barium sulfate increased, the crosslinking network formed by the fluoroether rubber and reinforcing fillers was more dense, and the medium resistance of the fluoroether rubber vulcanizate was improved.

**Key words:** fluoroether rubber; reinforcing filler; mechanical property; low temperature resistance; hot air aging resistance; medium resistance

### 专利2则

由铁科纵横(天津)科技发展有限公司、中国铁道科学研究院集团有限公司、北京纵横机电科技有限公司和中国铁道科学研究院集团有限公司机车车辆研究所申请的专利(公布号 CN 113717475A, 公布日期 2021-11-30)“橡胶地板原料组合物、橡胶地板及其制备方法与应用”, 涉及的橡胶地板原料组合物包括三元乙丙橡胶、硅橡胶、EVA树脂、氧化锌、硬脂酸、氧化聚乙烯蜡、芥酸酰胺、聚乙烯蜡、聚乙二醇、疏水基改性氢氧化铝、疏水基改性白炭黑和硫化剂。该橡胶地板的制备方法为: 将橡胶地板原料组合物依次进行第1段密炼、第2段密炼、挤出压延、硫化裁边、打磨, 制得橡胶地板。该橡胶地板具有高疏水性、较好的自清洁能力, 在使用过程中无需打蜡, 维护成本低, 适用于交通工具、建筑装饰。

由际华三五三七有限责任公司申请的专利(公布号 CN 113667192A, 公布日期 2021-11-19)“阻燃橡胶鞋底及其制备方法”, 涉及的阻燃橡胶鞋底胶料组分包括天然橡胶(NR)、氯丁橡胶(CR)、顺丁橡胶(BR)、炭黑、活性剂、软化剂、混合阻燃剂(高效阻燃剂十溴二苯醚、氯化石蜡、硼酸锌和氧化锑)、防老剂、脱模剂、硫黄、促进剂。该发明以NR, CR和BR为主体材料, 通过加入补强填充剂和软化剂来保障胶料的物理性能, 确保了橡胶鞋底的使用寿命和工艺操作性能, 并通过采用混合阻燃剂为胶料提供优异阻燃性能, 达到在燃烧时生成炭层, 以吸附熔融、着火的聚合物, 防止液滴传递火焰, 克服了常规NR/丁苯橡胶(SBR)/BR混炼胶极易燃烧的缺点, 其阻燃级别可达到UL94V-0, 在垂直燃烧试验中达到自熄要求。

(本刊编辑部 赵敏)