

耐230℃过热水橡胶软管内层胶性能的研究

陈笑微, 邹宇, 陈彬

(沈阳橡胶研究设计院有限公司, 辽宁 沈阳 110021)

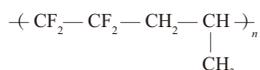
摘要: 研究硫化剂过氧化二异丙苯(DCP)、助交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)和喷雾炭黑用量等对以四丙氟橡胶为主体材料的耐230℃过热水橡胶软管内层胶性能的影响。结果表明: DCP与TAIC并用比为2/5的硫化体系对内层胶交联效果较好, 经230℃×48 h过热水老化后, 硫化胶的物理性能保持良好; 喷雾炭黑用量为30份时补强性能最佳, 硫化胶的耐过热水性能较好; 三氧化二锡无补强作用, 但可以降低胶料成本并改善耐过热水性能; 1~2份硬脂酸锌作润滑剂对硫化胶的性能影响较小。

关键词: 四丙氟橡胶; 橡胶软管; 内层胶; 耐过热水性能; 过氧化二异丙苯; 三烯丙基异氰脲酸酯; 喷雾炭黑

中图分类号: TQ333.93; TQ330.38^{+3/+5} **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)12-28-05

耐230℃过热水橡胶软管的性能关键在于内层胶性能。内层胶除了具有良好的耐过热水性能外, 还需具有较小的应力松弛和压缩永久变形, 以满足金属接头的密封性能。

四丙氟橡胶是四氟乙烯和丙烯在水、乳化剂和引发剂存在下, 在高压反应釜中交替共聚而成的聚合物。其中, 高度规整、交替排列的两种单体的相对分子质量比约为55/45。四丙氟橡胶的分子式为



四氟乙烯单体赋予了四丙氟橡胶良好的热稳定性和化学稳定性, 其分子链上的侧基—CH₃提供了分子链间产生交联点的位置^[1]。四丙氟橡胶耐无机酸、碱、各类漂白剂、过热水和蒸汽, 尤其是耐混有酸、碱等化学物质的蒸汽和磷酸酯类液压油等性能较好^[2]。日本旭硝子公司开发的Aflas®系列四丙氟橡胶物理性能和耐热性能优异, 在200℃下可以长时间使用物理性能不会降低, 在230℃下可使用2~3个月, 在260℃下可连续使用10~30 d, 在300℃左右的高温下也可短时间使用^[3-5]。

Aflas®系列四丙氟橡胶的国产化产品为

作者简介: 陈笑微(1980—), 女, 辽宁沈阳人, 沈阳橡胶研究设计院有限公司高级工程师, 学士, 主要从事橡胶材料研发与生产工作。

E-mail: 13889357910@163.com

TP-2牌号四丙氟橡胶, 其性能相当于Aflas®150四丙氟橡胶, 且价格低廉。

本工作选用牌号TP-2四丙氟橡胶作为耐230℃过热水橡胶软管内层胶的主体材料, 研究硫化剂过氧化二异丙苯(DCP)、助交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)和喷雾炭黑用量等对耐230℃过热水橡胶软管四丙氟橡胶内层胶物理性能和耐过热水性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

四丙氟橡胶, 牌号TP-2, 上海三爱富新材料股份有限公司产品; 喷雾炭黑, 阜新龙达化工有限公司产品; DCP, 阿克苏诺贝尔化学品(宁波)有限公司产品; TAIC, 大连轻工研究所有限公司产品; 硬脂酸锌, 内蒙古浩海化工有限责任公司产品。

1.2 基本配方

四丙氟橡胶 100, 喷雾炭黑 30, DCP 2, TAIC 5, 硬脂酸锌 1。

1.3 主要设备和仪器

JYT-5型架盘药物天平, 上海医用激光仪器厂产品; XK160×320型开炼机, 广东省湛江机械厂产品; 600 mm×600 mm框式平板硫化机, 天津市化工机械厂产品; XHS型硬度计, 营口市材料试验机有限公司产品; 600 mm×500 mm×750 mm电热鼓风烘箱, 公私合营联研电仪器厂产品;

XLD-A型电子式橡胶拉力机,长春市第二试验机有限责任公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行,辊温约为40℃。一段硫化条件为150℃×40 min,二段硫化在电热鼓风烘箱中进行,从室温升温至150℃保温60 min,再在150~200℃下保温60 min,然后在200℃下保温4 h。试片规格为100 mm×150 mm×2 mm,150 mm×200 mm×2 mm,将试片裁成哑铃形试样,然后进行物理性能测试。

1.5 性能测试

按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试邵尔A型硬度,按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试拉伸性能,按ISO 188:2011《硫化橡胶或热塑性橡胶加速老化和耐热试验》将试片浸入230℃釜内过热水中进行48 h老化后测试物理性能。

2 结果与讨论

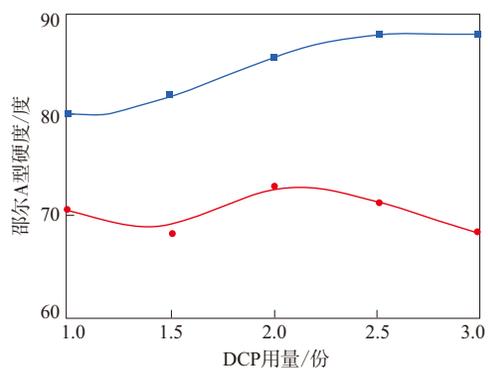
2.1 硫化体系

由于四丙氟橡胶具有高度规则性交替结构,大分子中氟原子对氢原子具有屏蔽作用,因而化学稳定性高、硫化困难,即使采用强过氧化物也只能实现部分交联。

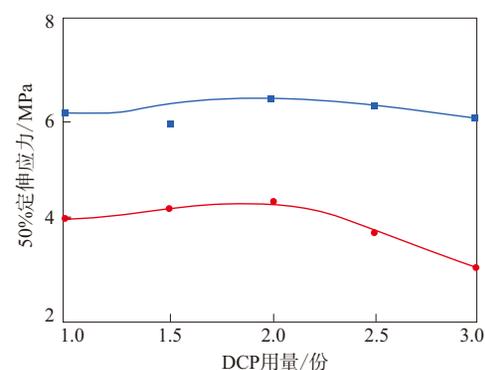
从反应过程可以看出,过氧化物形成自由基后攻击四丙氟橡胶大分子中的叔碳原子,脱出氢原子,形成聚合物自由基,两个聚合物自由基通过C—C键交联。但叔碳原子不稳定,因而断链反应同时存在,因此交联密度不高。为提高过氧化物的硫化程度,必须使用助交联剂——乙烯基或烯丙基化合物,使聚合物自由基之间借助于助交联剂形成交联键,从而提高交联密度。

据文献[4]介绍,1,4-双(特丁基过氧)对二异丙苯/TAIC和DCP/TAIC并用对胶料交联效果良好,本工作选用DCP/TAIC并用体系作为四丙氟橡胶的硫化体系。

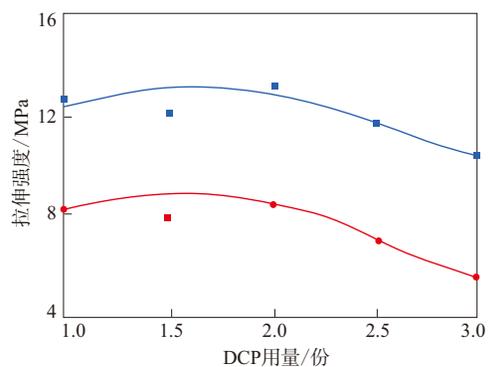
在固定TAIC用量下,考察DCP用量对四丙氟橡胶硫化胶性能的影响,见图1(试验配方除TAIC为5份、DCP为变量外,其余同基本配方)。从图1可以看出:随着DCP用量增大,硫化胶的硬度、50%



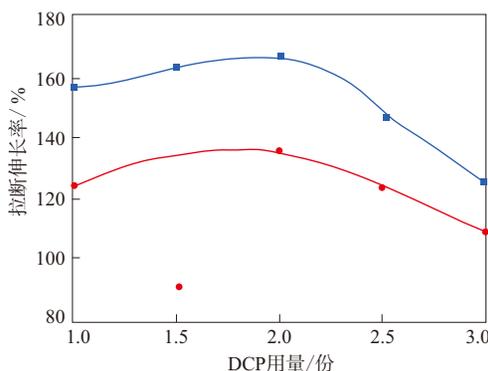
(a) 硬度



(b) 50%定伸应力



(c) 拉伸强度



(d) 拉伸伸长率

■—老化前; ●—230℃×48 h过热水老化后。

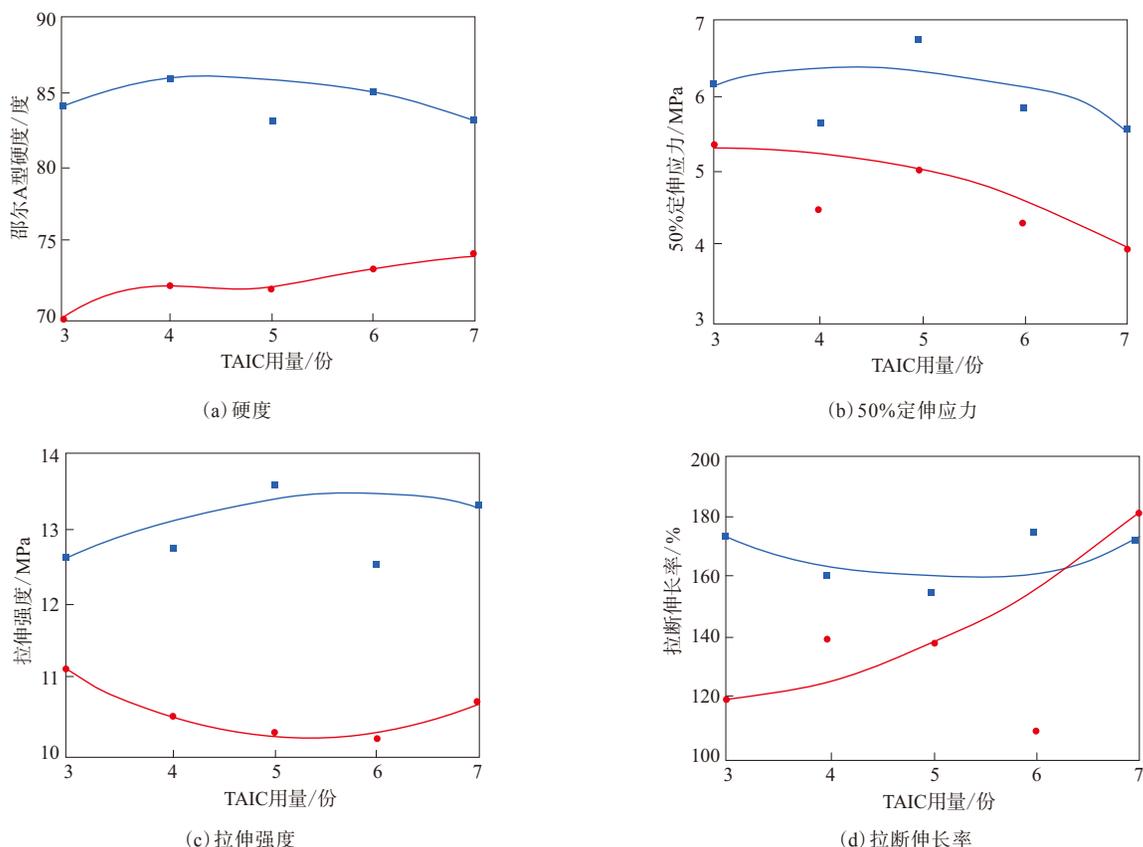
图1 DCP用量对四丙氟橡胶硫化胶性能的影响

定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均先提高,说明交联密度增大;当DCP用量超过2份时,硫化胶的硬度继续增大,50%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率降低,说明硫化胶的交联密度增大,结构发生变化。经230℃×48h过热水老化后,当DCP用量大于2份时,硫化胶的拉伸强度明显降低,由此可见当DCP用量为2份时,硫化胶的耐过热水性能最佳。

在固定DCP用量下,考察TAIC用量对四丙氟橡胶硫化胶性能的影响,见图2(试验配方除DCP为2份、TAIC为变量外,其余同基本配方)。从图2可以看出,随着TAIC用量增大,硫化胶的硬度、50%定伸应力和拉伸强度均先提高后略降低,TAIC用量为5份时硫化胶的物理性能最佳。经230℃×48h过热水老化后,硫化胶的50%定伸应力随着TAIC用量增大而降低,TAIC用量在5份时硫化胶的耐过热水性能较好。

2.2 补强剂

无补强剂的四丙氟橡胶硫化胶邵尔A型硬度



注同图1。

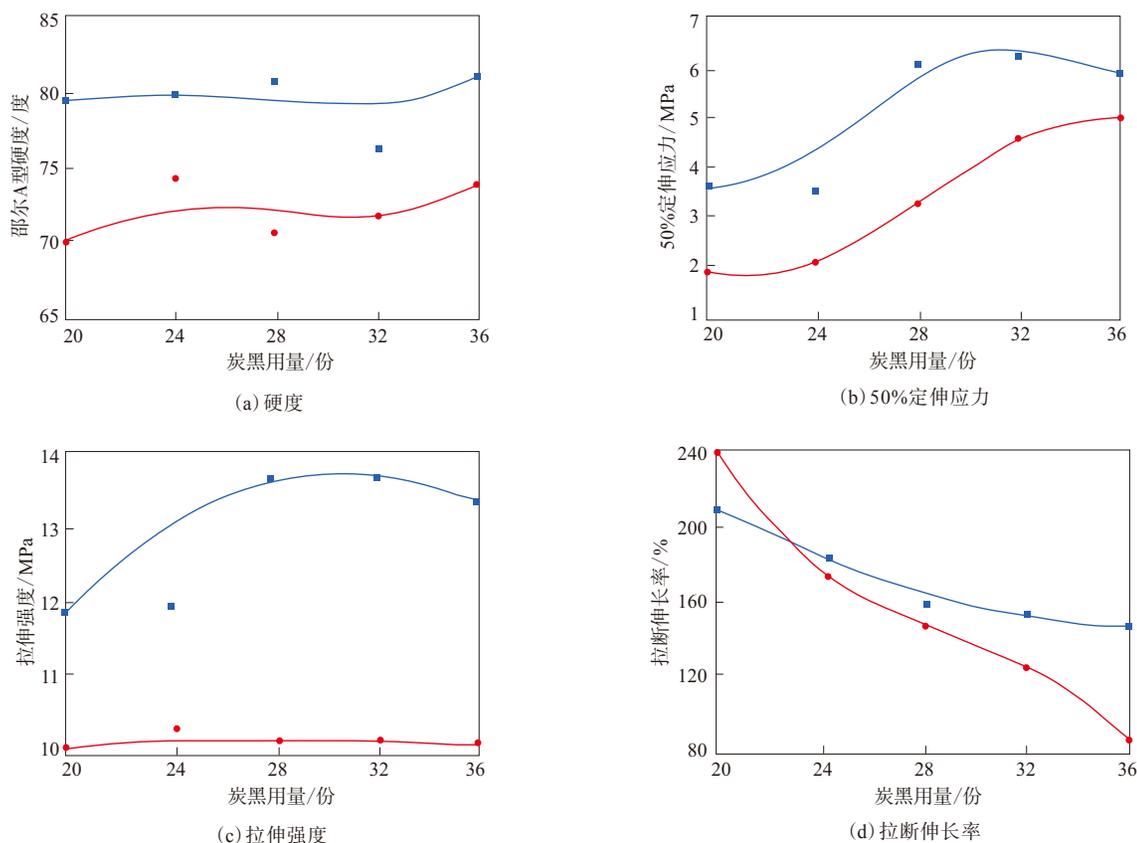
图2 TAIC用量对四丙氟橡胶硫化胶性能的影响

约为60度,不能满足使用要求,必须使用补强剂来提高硫化胶性能,同时还需要寻找合适的非补强填料来降低胶料成本和改善工艺性能。

选择补强剂的依据是综合考虑胶种的物理性能和耐介质性能,炭黑对橡胶的补强性能取决于炭黑的性质,如粒径大小、聚集体形态以及粒子表面化学性质等。炭黑粒径越小,即比表面积越大,则补强性能越好,但在胶料中的分散也越困难,这就为炭黑胶料的加工带来一定影响。另外,炭黑比表面积越大,吸水量也大,这对耐过热水胶管的内层胶性能是非常不利的。

在高耐磨炭黑、快压出炭黑、半补强炭黑和喷雾炭黑等填料中,喷雾炭黑粒径较大,比表面积较小,吸水性也较低,综合考虑,选择喷雾炭黑为补强剂较合适。

喷雾炭黑用量对四丙氟橡胶硫化胶性能的影响见图3(试验配方除喷雾炭黑为变量外,其余同基本配方)。从图3可以看出,随着喷雾炭黑用量增大,硫化胶的硬度和50%定伸应力提高,拉



注同图1。

图3 炭黑用量对四丙氟橡胶硫化胶性能的影响

伸强度先提高,当炭黑用量为30份时,拉伸强度达到最大,说明喷雾炭黑在30份时达到最佳补强效果。经 $230\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 过热水老化后,随着喷雾炭黑用量增大,硫化胶的硬度和拉伸强度变化很小,说明胶料的耐过热水性能趋于稳定。

总的来看,喷雾炭黑适合用作四丙氟橡胶的补强剂,其用量为30份时补强效果最好。

2.3 三氧化二锑

硫酸钡、二氧化钛和三氧化二锑都可以与炭黑并用作为填充剂,且三氧化二锑可以改进四丙氟橡胶的耐水蒸气性能,但能否提高四丙氟橡胶的耐过热水性能,还需进一步试验。

试验表明,随着三氧化二锑用量增大,硫化胶的硬度和拉伸强度略有提高,拉断伸长率降低。经 $230\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 过热水老化后,三氧化二锑用量增大对硫化胶的硬度和拉伸强度影响很小。说明三氧化二锑对胶料无补强作用,只能作为填料来降低胶料成本。但过热水老化后硫化胶的质量变化率和体积变化率都随三氧化二锑用量增大而减小。

2.4 润滑剂

四丙氟橡胶的工艺性能良好,采用润滑剂可以改善其胶料压延工艺性能和模压硫化的离模性能。四丙氟橡胶硫化胶的抗撕裂性能差,在高温时硫化胶与镀铬模腔表面粘附很紧,所以硫化启模时容易撕裂。

加入润滑剂便于胶料挤出,可使硫化胶表面保持光滑,从而提高硫化胶的致密性和模压硫化时离模性能。对硬脂酸的锌、钠、铅、锡等盐类和甲基硅油进行的对比试验表明,硬脂酸锌作润滑剂且用量在1~2份时对硫化胶的性能影响较小。

3 结语

(1) DCP与TAIC并用比为2/5的硫化体系对耐 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 过热水橡胶软管四丙氟橡胶内层胶交联效果较理想,经 $230\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 过热水老化后硫化胶的性能保持良好。

(2) 喷雾炭黑用量为30份时补强性能最佳,硫化胶的耐过热水性能较好。

(3) 三氧化二锑无补强作用,但可以降低胶料成本并改善耐过热水性能。

(4) 添加1~2份硬脂酸锌作润滑剂硫化胶的性能影响较小。

参考文献:

- [1] 刘吉昌,郑华. TP-2四丙氟橡胶应用研究[J]. 特种橡胶制品, 1981, 16(4):6-13.
- [2] 李妍,李振环,法锡涵,等. 四丙氟橡胶的性能及应用[J]. 特种橡胶制品, 1982, 26(6):30-32.
- [3] 司方. 氟橡胶中的佼佼者——旭硝子Aflas[®][J]. 化工新型材料, 2006, 34(9):87-89.
- [4] 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.
- [5] 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.

收稿日期:2018-05-16

Property of Lining Compound of Rubber Hose with 230 °C Superheated Water Resistance

CHEN Xiaowei, ZOU Yu, CHEN Bin

(Shenyang Rubber Research & Design Institute Co., Ltd, Shenyang 110021, China)

Abstract: The influence of vulcanizing agent DCP, coagent TAIC and the amount of spray carbon black on the properties of lining compound of rubber hose with 230 °C superheated water resistance using tetrapropyl fluoro elastomer as main material was studied. The results showed that the crosslinking effect of lining compound using the vulcanization system with DCP/TAIC amount ratio of 2/5 was better. After 230 °C × 48 h superheated water aging, the retention ratio of the physical properties of the vulcanizate was good. When the amount of spray carbon black was 30 phr, its reinforcement property was the best, and superheated water resistance of the vulcanizate was better. Antimony trioxide had no reinforcing effect, but it could reduce the cost of compound and improve superheated water resistance. 1~2 phr zinc stearate as lubricant had little effect on the properties of the vulcanizate.

Key words: tetrapropyl fluoro elastomer; rubber hose; lining compound; superheated water resistant; DCP; TAIC; spray carbon black

米其林发布商用车轻量化和大容积解决方案

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

日前,米其林推出商用车轻量化和大容积解决方案,旨在满足物流企业对成本效率和安全的双重需求。

米其林商用车轻量化方案是将用于驱动轴的425/65R22.5 X MULTI D轮胎与用于挂车轴的425/65R22.5 X MULTI T轮胎搭配使用。X MULTI D和X MULTI T是米其林的宽基轮胎单胎新产品,宽基轮胎单胎替代普通轮胎双胎能使整车质量减小近600 kg,轻松提升载货能力。

米其林商用车大容积解决方案是将315/60R22.5 X MULTI D轮胎与445/45R19.5 XTA2+ENERGY轮胎搭配使用,适用于低底盘、

大厢车型,帮助客户安全装载更多货物,从而有效降低运营成本。

近年来,车辆轻量化和大容积已是国内车厂的主要研发课题,而宽基单胎也成为炙手可热的轮胎品种。

米其林两个解决方案中应用的X MULTI D和X MULTI T轮胎采用了米其林无限环绕技术,确保稳定的接地应力分布,在抗偏磨的同时保障了运输安全和效率;轮胎胎冠均设计有6层钢丝,能更好保护胎体,在降低故障率的同时支持多次翻新,配合米其林的耐磨胎面胶,进一步延长了轮胎使用寿命;滚动阻力性能表现出众,可有效降低车辆油耗;内置RFID电子芯片,使轮胎跟踪和识别更简便,有助于车队轮胎资产管理数字化。

(本刊编辑部)