

新型双酚类 HS 氟橡胶

氟橡胶(FKM)是亚乙烯氟(VF₂)与六氟丙烯(HFP)的共聚物,它以良好的耐热性、耐油性、耐化学介质性和不易变形而著称。氟橡胶被广泛地用在各种密封器具中,在化工行业中高温的油、燃料和酸性溶液等恶劣的流体环境下使用。常用的氟橡胶制品有 O 型密封圈, t 型密封圈, 粘结密封圈以及众多传统的密封产品。

氟橡胶加工生产的成本较高,并最终导致了氟橡胶制品价格偏高。生产成本较高主要是由于生产具有最佳物理性能的制品所需的生产周期较长,能源消耗量增加而造成的。除此以外,加工过程中的其它因素,如具有吸湿性的酸溶液,胶料的脱模性能,以及添加难以在胶料中分散的氢氧化钙,也会导致生产成本的增加。

一种新型、独特的氟橡胶业已开发出来,名称为 Tecnoflon HS,它在改善胶料性能,提高生产效率方面的效果非常明显。这种运用创新工艺聚合的氟橡胶(简称 HS 氟橡胶)不含活性离子基,采用的是一种先进的氟橡胶工艺。这种工艺提出并解决了氟橡胶加工工艺过程中的各种问题,改善了胶料的物理性能。不同的 HS 型氟橡胶可以混合贮存,并能在添加氢氧化钙的条件下进行有效的硫化。此外,HS 型氟橡胶模制品所需的二次硫化时间也很短。

以 HS 型氟橡胶为主体的胶料可以用与标准的双酚 AF 硫化氟橡胶相同的方法进行硫化。而且,能够提高胶料性能,改善工艺过程都是得益于这种创新的聚合工艺。标准氟橡胶的活性离子基被认为与硫化原理相逆,需要长时间、高温下的二次硫化才能使胶料的物理性能(主要是不易变形性)达到最佳。HS 型氟橡胶的聚合结果是共聚物中不含活性化学基团,有助于改进生产工艺,提高胶料物理性能。

通常,对于标准氟橡胶密封件,制造商和销售商只愿意接大批的订单。部分原因是因为氟橡胶

制品需要长达 16~24h 的二次硫化时间。而 HS 型氟橡胶可以将二次硫化时间缩短到只需 1h,使得生产商有可能在订单到达后的 24h 内就将货物发出去。同时,这也允许制造商在订单下达时才开始存贮混炼胶料和准备模具,因而减少了库存量,降低了成本。

1 实验与讨论

文中将二次硫化时间较短的 HS 型氟橡胶与二次硫化时间较长的标准氟橡胶制成的常用氟橡胶密封件,用在化工行业可能出现的各种不同的测试介质和应用环境下,进行了比较。

表 1 为 HS 型氟橡胶与标准氟橡胶的实验配方。实验所用胶料可在市场上买到。补强填充剂均采用 30 份的热裂法炭黑 N990。在标准氟橡胶中加入 6 份氢氧化钙、3 份高活性氢氧化镁。在 HS 型氟橡胶中加入 9 份高活性氢氧化镁。

表 1 实验配方

材料	标准氟橡胶/份	HS 型氟橡胶/份
标准氟橡胶	100	0
HS 型氟橡胶	0	100
氢氧化钙	6	0
氢氧化镁(高活性)	3	9
热裂法炭黑 N990	30	30

表 2 硫化仪数据

材料	标准氟橡胶	HS 型氟橡胶
M _L /(dN · m) or(lb · in.)	0. 17(1. 52)	0. 16(1. 38)
M _H /(dN · m) or(lb · in.)	3. 64(28)	2. 26(20. 0)
T _{s2} /min	1. 9	1. 6
T ₅₀ ' /min	2. 3	2. 2
T ₉₀ ' /min	3. 4	3. 2

如表 2 所示,在不使用氢氧化钙的情况下,HS 型氟橡胶也可以硫化,更经济适用。虽然标准氟橡胶添加了氢氧化钙,但是它们硫化的速度太慢,不适合在商业生产上使用。

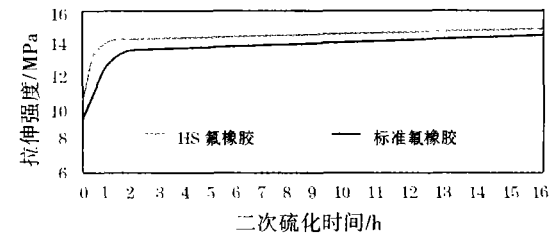


图 1 拉伸强度

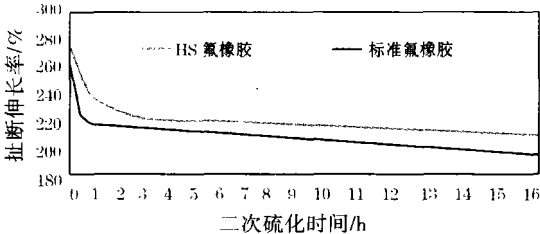


图 2 扯断伸长率

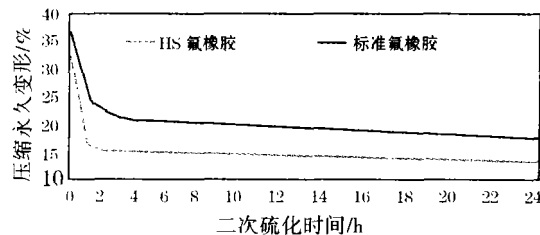


图 3 O 形密封圈 AS568 - 214

在 200℃存放 70h 的压缩永久变形

如图 1~3 所示,二次硫化时间为 1h 的 HS 型氟橡胶表现出了较好的拉伸强度、扯断伸长率和压缩永久变形,而且这些性能随着硫化时间的增加变化不大。标准氟橡胶的拉伸强度、扯断伸长率和压缩永久变形等特性在二次硫化 1h 后表现一般,要经过很长的硫化时间,其性能才与二次硫化 1h 后的 HS 型氟橡胶性能相当。

表 3 为标准氟橡胶和 HS 型氟橡胶按表 1 的配方混炼并经过二次硫化后得到的物理性能:标准氟橡胶的硬度比 HS 型氟橡胶高 5 度。经过短时间的二次硫化后,与标准氟橡胶相比,HS 型氟橡胶的定伸应力低,拉伸强度和扯断伸长率高。

表 3 物理性能对比

初始物理性能	标准氟橡胶	HS 型氟橡胶
邵尔 A 型硬度 /度	73	68
拉伸强度 /MPa	14.9	18.1
扯断伸长率 /%	180	228
100%定伸 /MPa	7.1	5.1
压缩永久变形 /%(O 型密封圈 AS568 - 214, 70h×200℃)	15	13

试验条件:(1)标准氟橡胶,加压硫化:10min×177℃,二次硫化:16h×250℃;(2)HS 型氟橡胶,加压硫化:10min×177℃,二次硫化:2h×250℃。

表 4 耐油耐介质性能对比

项目	标准氟橡胶	HS 型氟橡胶
溶剂:甲苯, 70h×60℃		
硬度变化 /度	-13	-15
拉伸强度变化 /%	-42	-49
伸长率变化 /%	-22	-22
体积溶胀 /%	26	27
溶剂:参考溶剂 C90%,乙醇 10%(CE10), 70h×60℃		
硬度变化 /度	-13	-16
拉伸强度变化 /%	-49	-50
伸长率变化 /%	-18	-18
体积溶胀 /%	25	25
溶剂:煤油, 70h×60℃		
硬度变化 /度	-1	-2
拉伸强度变化 /%	-4	-16
伸长率变化 /%	10	-1
体积溶胀 /%	1	2
溶剂:2#柴油, 70h×60℃		
硬度变化 /度	-2	-1
拉伸强度变化 /%	-3	-14
伸长率变化 /%	14	7
体积溶胀 /%	1	1
溶剂:参考油,IRM 901, 70h×150℃		
硬度变化 /度	-2	-1
拉伸强度变化 /%	-8	-15
伸长率变化 /%	0	4
体积溶胀 /%	1	1
溶剂:异构辛烷 70h×60℃		
硬度变化 /度	-1	-1
拉伸强度变化 /%	-11	3
伸长率变化 /%	5	3
体积溶胀 /%	1	1
溶剂:HCl(37%), 70h×23℃		
硬度变化 /度	0	1
拉伸强度变化 /%	-6	-12
伸长率变化 /%	9	7
体积溶胀 /%	0	0

表 4 为标准氟橡胶与 HS 型氟橡胶的耐油耐介质性能实验。在该实验中,标准氟橡胶和 HS 型氟橡胶被分别放入不同的溶剂中,包括芳香族化合物、烃类、标准燃料和酸溶液。尽管 HS 型氟橡胶和标准氟橡胶需要不同的二次硫化条件,但

它们表现出的耐油耐介质性能非常相似。可见,二次硫化时间的长短并不影响耐油耐介质性能。

表5和表6为HS型氟橡胶在加入5份填充剂和少量操作助剂后的耐油耐介质性能的实验数据。实验样品在250℃下的二次硫化时间为2h。该实验并没有采用标准氟橡胶作为对比,实验的数据仅供对可能遇到的其它化学介质环境应用作为参考。

表5 HS型氟橡胶性能

配方	HS 型氟橡胶/份
HS 型氟橡胶, O 形密封件	100
氢氧化镁(高活性)	9
热裂法炭黑 N990	35
FPA 1	0.75
初始物理性能(加压硫化 177℃×10min; 二次硫化 250℃×2h)	
邵尔 A 型硬度/度	73
拉伸强度/MPa	17.2
扯断伸长率/%	191
100%定伸/MPa	7.5
压缩永久变形/(O 型密封圈 AS568 214, 336h×200℃)	34

表6 HS 型氟橡胶耐油耐溶剂性能

溶剂	耐油耐溶剂性能			
	硬度变化/度	拉伸强度变化/%	伸长率变化/%	体积溶胀/%
燃料 C, 70h×23℃	-2	-11	-3	3
甲醇, 70h×23℃	-19	-67	-56	88
甲醇, 70h×70℃	-19	-58	-36	47
蒸馏水, 70h×100℃	-1	-20	-6	4
参考油IRM 903, 70h×150℃	-1	-11	-7	2
苯, 70h×23℃	-4	-16	-5	9
苯, 70h×100℃, 回流液	-15	-45	-32	33

2 结论

上述实验结果表明,二次硫化时间较短的HS型氟橡胶的物理性能要胜过二次硫化时间较长的标准氟橡胶。HS型聚合物的二次硫化时间较短并不影响它的耐油耐介质性能。因此,用HS型氟橡胶取代标准氟橡胶生产的橡胶制品物理性能更优异,生产效率更高。

在用户急需密封件时,较短的二次硫化时间能使密封件制造商大大缩短生产周期,减少能源消耗,降低库存量从而缩短了供货周期,降低了总的生产成本。此外,还缩短了从模具制作到最终产品的完成之间的质量反馈周期,有利于制造商改善工艺过程和进行质量控制。

何 敏 编译

(上接第16页)

2.3 硫化胶性能

硫化胶物理性能见表6。从表中可以看出,SBR1723与SBR1712E比,硬度、拉伸强度与老化性能都比较接近,扯断伸长率稍低,300%定伸应力稍高,永久变形较小。

表6 硫化胶物理性能测试结果

项目	SBR1723			SBR1712E		
硫化时间(145℃)/min	25	35	50	25	35	50
拉伸强度/MPa	20.9	20.0	19.5	20.8	20.7	20.3
扯断伸长率/%	514	441	394	520	498	420
300%定伸应力/MPa	10.2	12.5	13.6	9.8	11.6	12.5
拉伸永久变形/%		13			18	
邵尔 A 型硬度/度	63	64	66	64	65	66
热空气老化后(100℃×24h)						
拉伸强度/MPa		16.9			17.0	
扯断伸长率/%		283			314	
邵尔 A 型硬度/度		68			72	
拉伸强度变化率/%		-16			-18	
扯断伸长率变化率/%		-36			-37	

3 结论

1. 生胶门尼粘度指标 SBR1723 比 SBR1712E 低 4 个门尼值。

2. SBR1723 与 SBR1712E 相比存在微小差别,表现在 SBR1723 收缩率稍大,松弛稍快,定伸稍高,扯断伸长率稍低。

3. 总体来看 SBR1723 混炼工艺性能稍好,两种胶基本物理性能相近,可预计 SBR1723 能适用于环保要求较高的橡胶制品。

参考文献:略

▲8月22日,经“湖南省出口名牌”专家组评审,益阳橡胶塑料机械集团有限公司“益橡机”牌密炼机、压片机、轮胎硫化机、挤出机、胶片冷却装置、成型机、硫化罐、鼓式硫化机、平板硫化机产品获得“湖南省出口名牌”称号。 陈建绥

▲日前,贵州省贵阳市政府批准和命名一批2006年贵阳市优秀技术进步奖获奖产品和项目,贵州轮胎股份有限公司载重子午线轮胎三期技术改造项目获优秀技术改造项目一等奖;大型农业轮胎技术改造项目获优秀技术改造项目二等奖。

钟明贵