

研究简报

硅橡胶/氟橡胶并用胶的制备及力学性能

武卫莉*, 陈 喆

(齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要:硅橡胶和氟橡胶作为国防、航天等重要领域的耐热材料一直被人们青睐,但其有着各自地优缺点且价格昂贵,本文尝试将这两种橡胶制成并用胶以解决氟橡胶不耐低温和加工性差的问题,以期增大其使用温度范围。采用机械共混法制备硅橡胶/氟橡胶并用胶,研究了硅橡胶和氟橡胶的混炼工艺、并用比、共硫化体系和硫化条件对并用胶力学性能的影响。结果表明,当硅橡胶/氟橡胶的质量比为 10:90,共硫化体系为 3[#] 硫化剂/过氧化二异丙苯(DCP),一段硫化温度为 170℃、硫化压力为 10MPa、硫化时间为 30min,二段硫化温度为 200℃、硫化时间为 6h 时,并用胶的力学性能达到最好。

关键词:氟橡胶; 硅橡胶; 并用胶; 制备; 力学性能

引言

硅橡胶和氟橡胶作为特种橡胶^[1],被广泛应用于石化、汽车、国防、航空航天、机械等领域的耐热密封材料。虽然氟橡胶具有非常好的耐油、耐腐蚀和耐高温性能,但其耐低温性和加工性较差^[2,3]。然而硅橡胶的耐低温性^[4]和加工性^[5]较好,因此,将硅橡胶和氟橡胶制成并用胶一直是人们的研究热点,这样可使这两种胶的优势性能互补,拓宽其应用范围。目前市场上的氟硅橡胶合成较为困难、成本太高,因而目前难以推广应用。因此,本文考虑用机械共混法制备兼具两种胶优点的硅橡胶/氟橡胶并用胶,以期解决当前的问题。该法制备工艺简单,易于实现工业化。而目前存在的主要问题是两种胶并用时不易加工成型,材料尺寸的稳定性不易控制。因此本文对硅橡胶/氟橡胶并用胶的制备方法、硫化体系、硫化条件以及影响并用胶性能的因素进行了全面研究,以获得性能优异的并用胶,达到扩展硅橡胶和氟橡胶应用范围之目的。

1 实验部分

1.1 原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ,乙烯基含量 0.09%(wt), M_n 5.8×10^6),工业级,东爵有机硅集团有限公司产品;氟橡胶(FE2602-1,含氟 65%,片状),工业级,上海三爱富新材料股份有限公司产品;苄基三苯基氯化磷(BPP),分析纯,河南省开伦化工有限责任公司产品;3[#] 硫化剂(*N,N*-二次肉桂基-1,6-己二胺),工业级,自贡天龙化工有限公司产品;双酚 AF,分析纯,湖南以翔科技有限公司产品。过氧化二异丙苯(DCP),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司产品。其它配合剂均为橡胶工业常用市售原料。

1.2 并用胶混炼与硫化

制备并用胶的基本配方为:硅橡胶 100 份(质量,下同)、白炭黑 30 份、氧化锌 3.0 份、硬脂酸 2.0 份、

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.09.005

收稿:2017-01-02;修回:2017-05-14;

基金项目:齐齐哈尔市科学技术局基金资助项目(XCP-201501);

* 作者简介:武卫莉(1961—),女,安徽陆安人,教授,研究方向为材料加工改性和复合材料。E-mail: wuweili2001@163.com.

防老剂 D 1.0 份、TAIC 1.0 份、铁红 1.0 份、DCP 3.0 份、MgO 3.0 份；氟橡胶 100 份、白炭黑 30 份、硬脂酸 2.0 份、防老剂 D 和 BPP 各 1.0 份、双酚 A 3.0 份、氢氧化钙 6.0 份。并用胶有两种不同的混炼工艺，方法一是将硅橡胶和氟橡胶一起放入辊温为 60℃、辊距为 2mm 的天津市电工机械厂生产的 SK-160 型双辊开炼机进行包辊，按照配方依次加入配合剂混炼均匀得到混炼胶，然后用上海第一橡胶机械厂生产的 LXB-D350 型平板硫化机硫化试样，硫化条件为：温度 170℃，时间 30min，压力 10MPa。最后在 190℃ 的干燥箱中二段硫化 2h。方法二则是将氟橡胶和硅橡胶分别先按各自配方制成混炼胶，之后再 用双辊开炼机混合均匀，制样并硫化。

1.3 分析与测试

试样的拉伸强度和扯断伸长率用长春市智能仪器设备有限公司生产的 CSS-2200 型电子万能试验机按 GB/T528-2009 测试。邵尔 A 型硬度用上海六菱仪器厂生产的 LX-A 型邵尔硬度计按 GB/T531-1999 测定。热老化性能按 GB/T3512-2001 测试。无转子硫化仪按照 GB/T 16584-1996 标准测定。红外成像仪采用美国 PE 公司的 Spotlight 400 近红外化学成像仪。

2 结果和讨论

2.1 混炼方法对并用胶力学性能的影响

硅橡胶和氟橡胶由于分子量以及结构上的差别导致其在混炼中的吃料速度不同，硅胶分子链较小，常温下就处于半流体状态，在常温下可塑性极高，吃料快。而氟橡胶则不然，其加工性能较差，在混炼过程中胶料容易粘辊，且吃料较慢。因此，两种橡胶的混炼工艺各不相同，要制备性能优异的并用胶，需要对两种不同的制备方法进行对比，实验结果如图 1 所示。

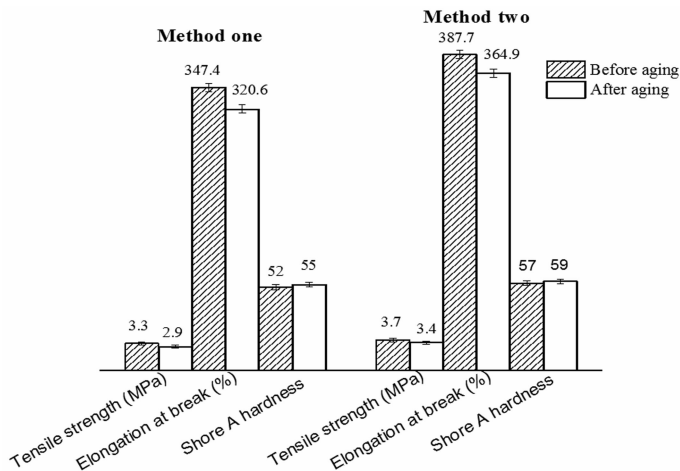


图 1 混炼方法对并用胶力学性能的影响

Figure 1 Effect of mixing method on the mechanical properties of MVQ/FKM blends

从图 1 中可以清楚的看到，方法二制备的并用胶的力学性能比方法一的好不同，表明先分别混炼硅橡胶和氟橡胶，然后将两种混炼胶混合的工艺，要比先将氟橡胶和硅橡胶共混再加配合剂的混炼工艺更好。这是由于氟橡胶和硅橡胶的配合体系差异较大，分别向氟橡胶和硅橡胶中添加相应的配合剂，有利于提高配合剂在对应橡胶中的浓度，有利于两种橡胶的共硫化，从而提高并用胶的力学性能^[6]。聚合物的热空气老化通常会降低其应用性能，但氟橡胶受到的影响没有硅橡胶的严重^[7]，因为硅橡胶及氟橡胶主链均不含双键，因此热老化后，硅橡胶/氟橡胶的拉伸强度、扯断伸长率稍有下降。而硬度有所增加其原因可能是硅橡胶/氟橡胶在加热后会失去弹性，变脆，硬度增加。

2.2 硅橡胶与氟橡胶配比研究

2.2.1 硅橡胶与氟橡胶配比对并用胶力学性能的影响 硅橡胶与氟橡胶比对并用胶力学性能的影响

如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着氟橡胶用量的增加,并用胶的拉伸强度先减小后增大,当氟橡胶/硅橡胶的质量比为 50/50 时,并用胶的综合力学性能下降到最低;此后,随着氟橡胶比例的增加,并用胶的力学性能继续增大;当氟橡胶/硅橡胶的质量比为 90/10 时,并用胶的综合力学性能较好。原因可能是当氟橡胶含量较高时,低黏度的硅橡胶就成了增塑剂,分散到高含量、高黏度的氟橡胶中相对容易,氟橡胶就成了连续相,硅橡胶成为分散相,形成了相对稳定的并用体系。

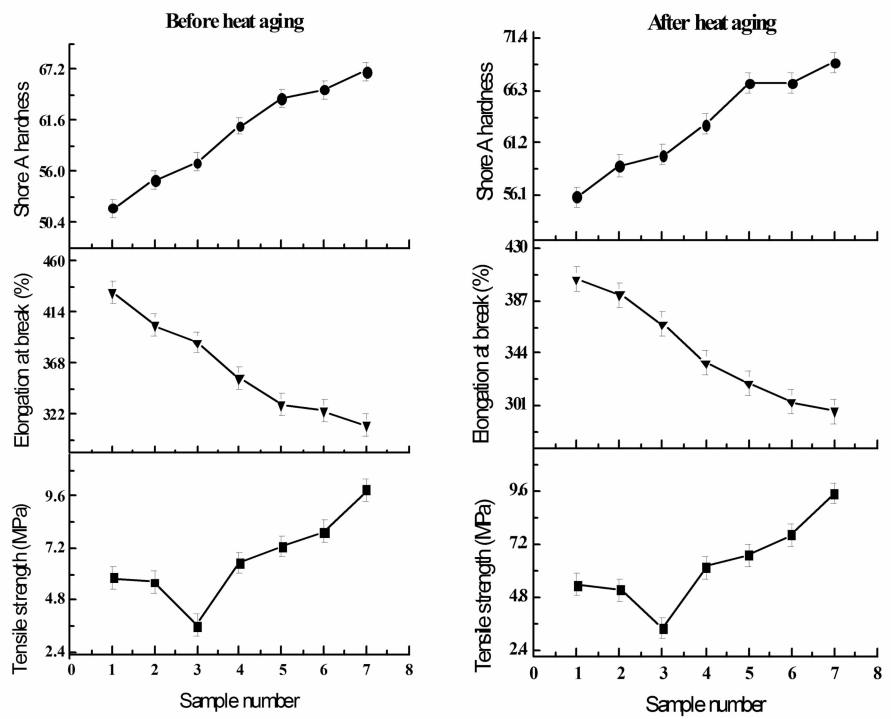


图 2 硅橡胶/氟橡胶比对并用胶力学性能的影响

(1. FKM/MVQ=0/100;2. 25/75;3. 50/50;4. 75/25;5. 80/20;6. 90/10;7. 100/0)

Figure 2 Effect of mass ratio of silicone rubber/fluorine rubber on mechanical properties of MVQ/FKM blends

(1. FKM/MVQ=0/100, 2. 25/75, 3. 50/50, 4. 75/25, 5. 80/20, 6. 90/10 and 7. 100/0.)

2.2.2 氟/硅并用胶硫化特性 不同共混比氟/硅并用胶的硫化曲线和硫化特性参数分别如图 3 和表 1 所示。由图 3 和表 1 可知不同共混比氟/硅并用胶的焦烧时间相差不大,而正硫化时间变化较大。当氟橡胶所占比例较大时,并用胶的扭矩 M_H 较大,这是由于氟橡胶的模量比硅橡胶高,因此,并用胶中氟橡胶所占比例越大,并用胶的扭矩也越大。当氟橡胶与硅橡胶为 50/50 时,并用胶的 M_H 最小,而 T_{90} 最大,可能此时两相所占比例相当,共硫化作用不明显,硅橡胶硫化曲线平坦期扭矩下降,这可能是由于断链多于交联出现硫化返原现象而使并用胶变软。理想的橡胶硫化曲线需要满足焦烧时间足够长,充分保证生产加工的安全性;硫化时间要短,提高生产效率;硫化平坦期要长。另外,从红外热相图(见图 4)中可以看出氟橡胶与硅橡胶配比为 90:10 的要比 50:50 的分散的好。综上,确定氟橡胶与硅橡胶的最佳共混比为 90/10。

2.3 硫化体系对并用胶力学性能的影响

由于硅橡胶和氟橡胶极性相差较大,即使采用机械共混法也只是工艺上的强制混合,在热力学上仍不相容。如选取适当的共硫化体系,就可以使硅橡胶和氟橡胶同步交联,两种橡胶的分子链因交联键的束缚而不会滑移,增加了两相的相容性。本文对硅/氟并用胶(MVQ/FKM=10:90)采用了 3[#] 硫化剂/DCP、双酚 AF+BPP/DCP 以及 DCP/DCP 共硫化体系进行硫化,其实验结果如表 2 所示。

表 1 氟/硅并用胶的硫化特性参数
Table 1 Curing characteristic parameters of FKM/MVQ blends

FKM/MVQ	T_{10}/s	T_{90}/s	$M_H(dN\cdot m)$	$M_L(dN\cdot m)$	$MH-ML(dN\cdot m)$
100/0	86	934	14.87	2.33	12.54
90/10	42	684	12.01	2.76	9.25
75/25	53	529	6.49	1.28	5.21
50/50	43	1175	3.83	2.03	1.80
25/75	33	249	5.50	0.60	4.90
0/100	33	142	6.44	0.34	6.10

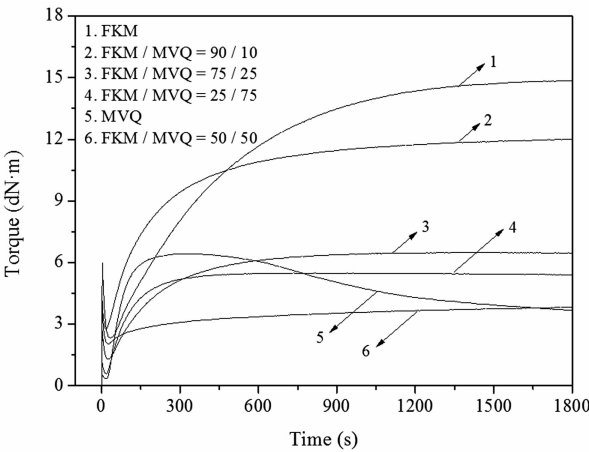


图 3 不同共混比氟/硅并用胶的硫化曲线
Figure 3 Curing curves of MVQ/FKM blends with different mass ratio

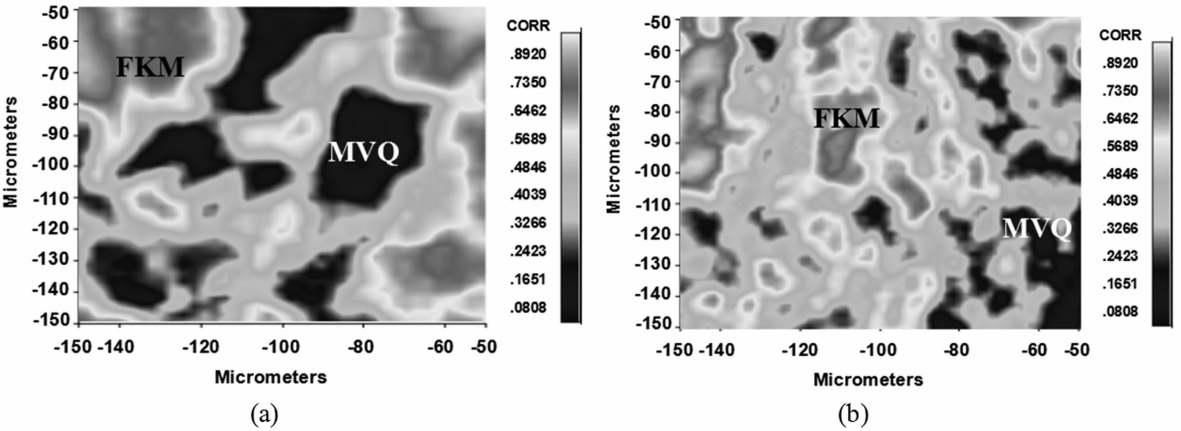


图 4 不同配比的并用胶红外热相图
(a)FKM/MVQ=50/50；(b) FKM/MVQ=90/10

Figure 4 Infrared thermal images of MVQ/FKM blends with different mass ratio with (a) FKM/MVQ=50/50 and (b) FKM/MVQ=90/10

硫化剂能使塑炼后的橡胶分子链锻重新交联,使线形分子形成立体网状结构。从表 2 可以看出,不同的共硫化体系对氟/硅并用胶的力学性能有影响。当共硫化体系为 3[#] 硫化剂/DCP 时,并用胶的综合力学性能最好。这是因为氟橡胶分子中存在着一CH₂—CF₂—链节,3[#] 硫化剂有足够的碱性可以使氟化氢从氟橡胶分子链上脱除并生成易极化的双键,这种含氟烯烃结构很容易与亲核试剂 3[#] 硫化剂加成,生成交联键。

表 2 硫化体系对并用胶力学性能的影响

Table 2 Effect of curing systems on the mechanical properties of the blends

共硫化体系 ^a	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	邵尔 A 型硬度/度
DCP/DCP	9.3/8.6	467.6/326.2	62/67
双酚 AF+BPP/DCP	8.8/8.2	352.8/312.7	63/65
3 [#] 硫化剂/DCP	9.5/9.1	424.3/341.5	62/68

a. 硅橡胶与氟橡胶配比为 10:90。

以双酚 AF+BPP/DCP 硫化氟橡胶时,BPP 与氢氧化钙反应形成酚离子,然后与双酚 AF 反应形成中间体 $R_4P+O-ArOH$,这些中间体有足够的碱性可以引发 HF 从氟橡胶分子链上消去并生成双键。此法交联的硫化胶上会存在一些不饱和的双键,这使氟橡胶在以后的使用过程中加速性能的劣化。采用过氧化物硫化系统可以避免交联后生成双键。

当选用 DCP/DCP 共硫化体系时,DCP 首先热分解生成自由基,该自由基可夺取氟橡胶分子链上的氢原子形成聚合物自由基,聚合物自由基彼此双基终止从而交联。从聚合物分子链上脱离的原子断键所需能量的大小决定了自由基硫化的效果。氟橡胶中 C—F 键的键能约为 460kJ/mol,C—H 键的键能约为 431kJ/mol,键能较大,因此采用 DCP 的硫化效果不如 3[#] 硫化剂。

2.4 硫化条件对并用胶力学性能的影响

硫化可以使橡胶从一种柔软的热塑性材料转变成稳定的、具有良好弹性的热固性材料。硫化条件(温度、时间、压强)对并用胶(MVQ/FKM=10:90)力学性能的影响如图 4 所示。

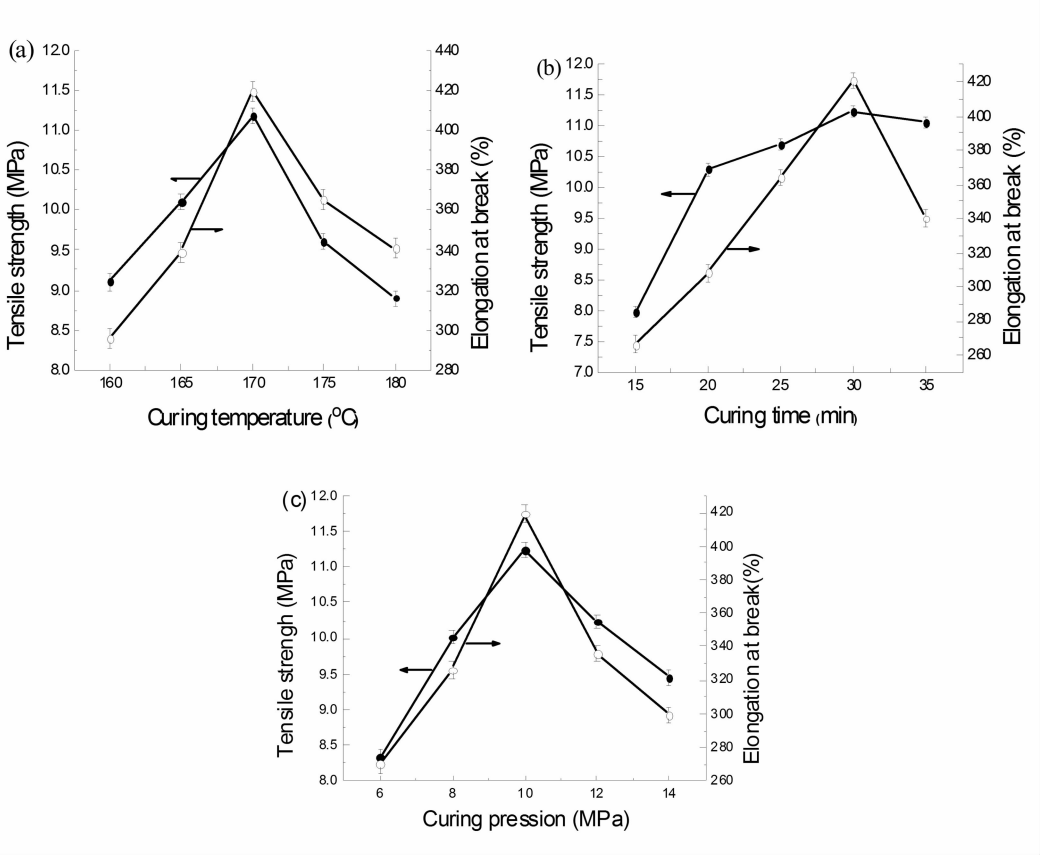


图 5 硫化条件对并用胶(MVQ/FKM=10:90)力学性能的影响

Figure 5 Effect of curing condition on mechanical properties of the blends (MVQ/FKM=10:90)

由图 5(a)可以看出,当硫化时间与硫化压力一定时,随着硫化温度的升高,并用胶的力学性能呈现了先增大后减小的趋势,分析其原因可能与交联密度有关系,当温度是 170℃时,并用胶的力学性能最好,可能是在该温度下并用胶形成的交联网络比较均匀致密。图 5(b)表明随着硫化时间的延长,并用胶的力学性能先增大后减小,其原因可能是由于硫化时间过短,交联网状结构未能彻底形成,而硫化时间过长,则会破坏交联网状结构,因此影响了力学性能。因为在硫化初期,交联网状结构的生成速率大于其降解速率,所以其力学性能会增大,随着硫化时间的增加,交联网状结构的分解速率大于其生成速率,其力学性能会降低。同理,温度与时间为定值时,图 5(c)表明当硫化压力为 10MPa 时,并用胶的力学性能最好。橡胶内部的气孔会随着压力的增加而逐渐消失,内部的致密度会逐渐增加,其力学性能也随之增大。当硫化压力达到一定值时,气孔可以完全消失,此时的气密性最好,而且表面呈现出光滑无缺陷。当硫化压力过大时,制品的结构会被破坏,会产生断痕,其力学性能下降。综合考虑最佳的一段硫化温度为 170℃、硫化时间为 30min、硫化压力为 10MPa。

硅橡胶、氟橡胶通常需要进行二段硫化,目的是让一段硫化过程中未反应的交联基团继续完成反应,另一方面,通过二段硫化除去硫化剂交联完成后的残余物,使硫化橡胶的耐热性能更好。二段硫化条件对并用胶力学性能的影响如表 3 所示。最佳的二段硫化温度为 200℃、二段硫化压力为 6h。其原因与一段硫化相同。

表 3 二段硫化条件对并用胶力学性能的影响

Table 3 Effect of post curing condition on mechanical properties of the blends

硫化条件 ^a	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	邵尔 A 硬度
	老化前/老化后	老化前/老化后	老化前/老化后
硫化温度(℃,6 h)			
170	11.5/10.9	427.3/389.6	73/78
180	12.4/12.1	485.4/438.1	75/77
190	14.2/13.3	542.6/511.2	78/80
200	15.5/15.1	560.3/527.5	82/83
210	12.9/12.2	496.7/474.6	78/80
220	12.3/12.1	449.6/418.8	78/80
230	12.1/11.6	408.9/352.7	79/80
硫化时间(h,190℃)			
0	11.4/10.8	420.6/402.9	75/72
2	11.6/11.2	460.4/452.7	77/79
4	12.5/12.1	506.3/487.4	76/80
6	14.3/13.3	542.6/511.6	78/81
8	12.3/11.4	488.7/445.1	75/78
10	12.1/11.3	475.5/432.9	75/78
36	11.2/10.4	414.8/375.3	75/79
72	9.3/7.9	326.4/284.7	77/81

a. 硅橡胶与氟橡胶配比为 10:90。

3 结 论

本文对硅橡胶/氟橡胶并用胶的制备方法、硫化体系、硫化条件以及影响并用胶性能的因素进行了比

较全面的研究,并获得了性能优异的并用胶。通过力学性能测试确定了最佳的共混工艺,即先分别制备氟橡胶和硅橡胶的混炼胶,之后采用机械共混将其混合均匀硫化制样。由并用胶的硫化曲线及力学性能测试得出硅橡胶/氟橡胶的最佳配比为 10:90,确定最佳共硫化体系为 3[#] 硫化剂/DCP,最佳的一段硫化温度为 170℃、硫化压力为 10MPa、硫化时间为 30min;最佳的二段硫化温度为 200℃、硫化时间为 6h。

参考文献:

- [1] Laurent H, Rio G. Mech Time-Depend Mater, 2014, 18: 721~742.
- [2] Naiden S V, Kartsova L A, Emel'yanov G A. J Anal Chem, 2015, 70, (6): 752~756.
- [3] Andre C, Lethier L, Guillaume Y C. Chromatographia, 2015, 78(1/2): 39~43.
- [4] Zolotareva N, Semenov V. Silicon, 2015, 7(2): 89~93.
- [5] Namitha L K, Ananthakumar S, Sebastian M T. J Mater Sci, 2015, 26, (2): 891~897.
- [6] Chapurkin V V, Medvedev V P, Chapurkin S V. Russ J Appl Chem, 2015, 88(8): 1282~1287.
- [7] Chen Y U, Wang U H, Xu C H. Ind Eng Chem Res, 2016, 55, 1701~1709.
- [8] Xu J, Wu R, Huang S. Anal Chem, 2015, 87(20): 10593~10599.
- [9] Harada S, Honda W, Arie T. ACS Nano, 2014, (8): 3921~3927.
- [10] Anyszka R, Bielinski D, Pedzich Z. Therm Anal Calorim, 2015, 119 (1): 111~121.

Preparation and Mechanical Properties of Silicone Rubber/Fluorine Rubber Blends

WU Wei-li*, CHEN Zhe

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Silicone rubber (MVQ) and fluorine rubber (FKM) as a defense aerospace and other important areas of heat-resistant materials have been favored, but they have their own advantages and disadvantages and the both kind of rubbers are expensive. In this work, we try to prepare MVQ/FKM blends to solve the fluorine rubber intolerant low temperature and poor processing problems with a view to increasing its use temperature range. MVQ/FKM blends were prepared by mechanical blending. The mixing process, ratio, vulcanization system and curing conditions of silicone rubber/fluorine rubber were studied with the mechanical properties. The results show that the mechanical properties of the blends are the best when the blend ratio of silicone rubber/fluorine rubber is 10:90, the vulcanization system is 3[#] curing agent/dicumyl peroxide (DCP), the first curing conditions are at 170℃ under 10MPa for 30min, and past curing conditions are at 200℃ for 6 hours.

Key words: Fluorine rubber; Silicone rubber; Rubber blends; Preparation; Mechanical properties