

温度和共交联剂用量对四丙氟橡胶硫化的影响

王玉峰 王梦沂 闫普选 韩飞雪

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘 要 用无转子硫化仪、万能材料试验机和溶胀实验研究了硫化温度及共交联剂三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)用量对四丙氟橡胶(TFE-P)的硫化特性、拉伸性能和溶胀性能的影响。结果表明,TAIC 对 TFE-P 有增塑作用,可以延长混炼胶的流动时间;交联速率随一段硫化温度和 TAIC 用量的增加而提高,在 TAIC-P 为 5 份之后变化很小;TFE-P 硫化过程存在断链反应并导致交联密度减小;交联密度随一段硫化温度升高而降低;增加 TAIC 可提高交联密度,在 TAIC-P 为 7.5 份之后变化很小。一段硫化温度和 TAIC 用量对最终的交联密度具有调控作用,并影响最终硫化胶的拉伸性能和溶胀性能。

关键词 温度,共交联剂,四丙氟橡胶,硫化

Influence of temperature and co-crosslinking agent dosage on the curing of tetrafluoroethylene-propylene

Wang Yufeng Wang Mengyi Yan Puxuan Han Feixue

(Materials Science and Engineering School, Guilin University of Electronic Technology,
Guilin 541004)

Abstract The effects of curing temperature and co-crosslinking agent triallylisocyanurate(TAIC) on curing characteristics, tensile and swell properties of tetrafluoroethylene-propylene copolymer were studied by moving die rheometer, universal material testing machine and swelling experiment. The results showed that TAIC had plasticizing effect on TFE-P and prolonged the flowing time of curing. The crosslinking rate increased with the increase of temperature and TAIC dosage, and had a little change when TAIC-P was more than 5 phr in the 1st step curing. Chain scission resulted in the decrease of crosslinking density during TFE-P curing. The crosslinking density decreased with the increase of 1st step curing temperature. The increase of TAIC dosage can get higher crosslinking density, which changed very little when TAIC-P was more than 7.5 phr. The 1st step curing temperature and TAIC dosage can control the crosslinking density, the tensile and swelling properties of the final curing compounds.

Key words temperature, co-crosslinking agent, tetrafluoroethylene-propylene, curing

四丙氟橡胶(TFE-P)属于主链为碳链的氟橡胶,主要包括由四氟乙烯和丙烯组成的二元共聚物以及引入第三单体的三元共聚物,它具有优异的耐热和化学稳定性,广泛应用于石油、化工、食品、纺织等领域。已商品化的 TFE-P 主要有日本旭硝子公司的 AFLAS 系列和上海三爱富新材料股份有限公司的 FE2701 等。对 TFE-P 的研究表明其为四氟乙烯单体和丙烯单体高度交替的共聚物^[1-3],可采用有机过氧化物硫化^[1,4-7]。

温度对硫化反应速率和交联密度有重要影响,并通过对交联密度的调控来影响硫化胶的物理机械性能。在 26 型或 246 型氟橡胶上已有研究硫化温

度的影响^[8-9],笔者所在课题组研究中也注意到温度对 TFE-P 硫化特性的影响^[10],但未就温度和共交联剂对交联密度的调控做进一步探讨。

本研究以过氧化二异丙苯(DCP)/三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)作为 TFE-P 的硫化剂,考察了一段硫化温度及 TAIC 用量对 TFE-P 的硫化特性、拉伸和溶胀性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

TFE-P(牌号 FE2701,工业级),上海三爱富新材料股份有限公司产品;DCP(分析纯),国药集团化

学试剂有限公司产品;TAIC-P(含 70% 工业级 TAIC 和 30% 工业级白炭黑),自制。

1.2 试样制备

在两辊开炼机(XK152,无锡市吉象橡塑机械有限公司)上将 100 份 TFE-P 胶分别与 2.5、5、7.5 和 10 份 TAIC-P 混炼均匀;加入 2 份 DCP 后左右割刀各 3 次,混匀;薄通 3 次后下片冷却,停放 24h。取样进行 MDR 测试并进行试片的一段硫化。

试片的一段硫化在平板硫化机(QLB-25 型,无锡市吉象橡塑机械有限公司)上进行,硫化温度分别为 150、160、170 和 180℃,硫化时间为 $t_{c_{90}} + 5\text{min}$ 。二段硫化在高温箱(GT-7017-NM,高铁检测仪器有限公司)中进行,硫化条件为 230℃×2h。二段硫化后的试片在室温放置 24h 后裁取拉伸试样。

1.3 分析与测试

(1)硫化特性。采用无转子硫化仪(GT M2000-A 型,高铁检测仪器有限公司)测试硫化特性,测试标准为 ASTM D5289—2007。转动角为 $\pm 0.5^\circ$,频率为 1.67Hz,测试温度分别为 150、160、170 和 180℃,获得最小转矩 M_L 、最大转矩 M_H 、转矩差(即 $M_H - M_L$,用 ΔM 表示)、流动时间 t_{s_1} 、 $t_{c_{10}}$ 和 $t_{c_{90}}$ 等相关硫化特性参数。

(2)交联速率(V_c)。在硫化过程中,交联速率按照式(1)计算。

$$V_c = 80\% \times \Delta M / (t_{c_{90}} - t_{c_{10}}) \quad (1)$$

(3)力学性能。采用万能材料试验机(WDW-5J 型,上海华龙测试仪器厂)按 GB/T 528—2009 标准测试。

(4)质量溶胀率。从拉伸试片上裁取质量为 $(5 \pm 0.5)\text{g}$ 的试样,用电子天平称量,按 TAIC-P 用量相同的为一组,分别放入 100mL 丙酮中,室温下溶胀 72h,取出后立刻用滤纸吸干试样表面的丙酮并用电子天平称量。质量溶胀率按照式(2)计算。

$$\text{质量溶胀率} = 100\% \times (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中, m_0 为溶胀前的试样质量,g; m_1 为溶胀后的试样质量,g。

2 结果与讨论

2.1 对混炼胶流动性和流动时间的影响

MDR 测试的最小转矩 M_L 代表了混炼胶在硫化温度下剪切应力的大小,与其表观黏度正相关, M_L 值越小说明材料流动性越好。图 1 为硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 最小转矩的影响。从图 1 可见, M_L 随着硫化温度升高而减小,即流动

性随着温度升高而提高; M_L 随着 TAIC 用量增加而减小,即流动性提高,这说明 TAIC 与 TFE-P 的相容性较好,可分散在 TFE-P 的大分子链间,减少了大分子链之间的摩擦和缠结而起到增塑作用;TAIC 用量越多,增塑效果越明显。

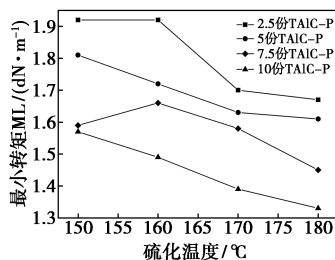


图 1 硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 最小转矩的影响

图 2 为硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 流动时间的影响。从图 2 可看到, t_{s_1} 随硫化温度提高而减小,这是因为温度升高后 DCP 分解加快而导致硫化速率提高;TAIC-P 为 2.5 份的 t_{s_1} 最大,5 份的 t_{s_1} 最小,7.5 和 10 份的 t_{s_1} 则介于前者之间,且 10 份 t_{s_1} 的大于 7.5 份 t_{s_1} ,说明 TAIC 参与了交联反应,同时其增塑作用对流动时间有影响。当 TAIC 浓度增大时,交联速率提高从而减小流动时间,同时其增塑作用增大所带来的大分子链运动能力的提高又表现为流动时间的延长,观察到的流动时间为这两种影响的净结果;当 TAIC-P 增加到 5 份时交联速率已接近最大,净结果表现为 t_{s_1} 最小;当 TAIC-P 继续增加,交联速率的变化很小,而增塑作用影响增强,表现为 t_{s_1} 又逐步变大。

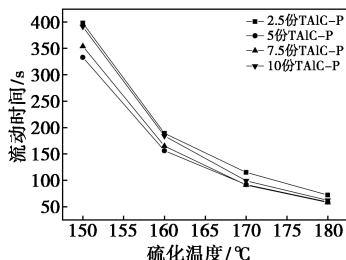


图 2 硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 流动时间的影响

2.2 对交联速率的影响

图 3 为硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 交联速率的影响。从图 3 可见,随着温度升高, $t_{c_{10}}$ 到 $t_{c_{90}}$ 之间的交联速率增大,TAIC-P 为 5、7.5 和 10 份的交联速率相近且明显大于 2.5 份的交联速率。这是因为 TAIC 参与了 TFE-P 的自由基交联过程,随着 TAIC 浓度增加,形成 TFE-P-TAIC·自

由基的数量增加,由于 TAIC 以侧基的形式连接到 TFE-P 主链,形成交联的空间几率得到提高,从而提高了交联速率;在 TAIC-P 增大到 5 份之后,可能由于 TAIC 自聚的影响,交联速率的变化变小。

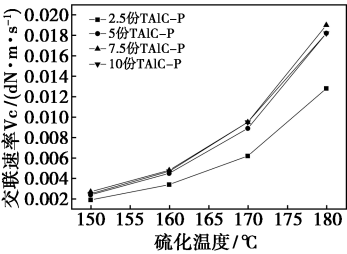


图 3 硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 交联速率的影响

2.3 对交联密度的影响

MDR 测试的转矩差与交联密度成正比。图 4 为硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 转矩差的影响。从图 4 可见,TAIC-P 为 2.5 份时,ΔM 随温度升高而减小,TAIC-P 为 5、7.5 和 10 份时,ΔM 随温度升高先增加后减小。把大分子的自由基交联反应中的断链反应视为交联的逆过程,则 ΔM 对应的是净交联点数量,即形成的交联点数量和断链点数量的代数差。依据文献[1-3]理论上 TFE-P 分子链上可供交联的丙烯单元数量很多,而无共交联剂时 TFE-P 的 ΔM 很小^[10],即实际形成净交联点数量很小,说明存在 TFE-P·自由基的断链反应;硫化温度升高使大分子链运动能力提高有利于形成交联,而 ΔM 减小则说明 TFE-P 断链的影响超过了温度对提高交联密度的影响,从而导致净交联点数量减小;160℃ 以上 ΔM 下降明显,说明高温更有利于断链反应。

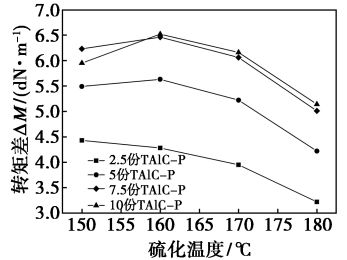


图 4 硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 转矩差的影响

从图 4 还可看到,ΔM 随着 TAIC-P 用量的增大而增加。这是因为 TAIC 可以和大分子自由基反应形成 TFE-P-TAIC·自由基且反应速率大于 TFE-P·断链反应速率,自由电子转移到 TAIC 之后,避免了 TFE-P 主链断链,因此提高了交联密度。当

TAIC-P 为 7.5 份时 TAIC 与大分子自由基反应及其自聚反应达到平衡,因此获得较大的交联密度,此后再增加 TAIC 对交联密度影响很小。

2.4 对二段硫化胶拉伸力学性能的影响

TFE-P 二段硫化胶的拉伸力学性能见表 1。从表 1 可以看出,一段硫化温度对于拉伸强度的影响在 TAIC-P 为 2.5 份时较大,此后影响减小。当 TAIC-P 用量为 7.5 份时拉伸强度最大但受温度影响最小。这是因为 TAIC-P 用量增大提高了交联点数量及其空间分布的均匀性,有利于交联网络的均衡受力,提高了拉伸强度;当 TAIC-P 用量大于 7.5 份时,可能受 TAIC 自聚树脂的影响,拉伸强度开始降低。表 1 数据还显示一段硫化温度较低的二段硫化胶具有较大的 100%定伸应力和较小的扯断伸长率,说明在低温侧进行一段硫化时可获得更大的交联密度。

表 1 TFE-P 二段硫化胶拉伸力学性能

TAIC-P 用量/份	一段硫化 温度/℃	拉伸强度/ MPa	100%定伸 应力/MPa	扯断伸长 率/%
2.5	150	12.8	2.0	376
	160	12.4	1.8	397
	170	12.2	1.8	418
	180	11.3	1.8	395
5.0	150	13.9	2.9	332
	160	13.5	2.3	348
	170	13.1	2.4	368
	180	13.9	2.0	415
7.5	150	14.3	3.3	306
	160	14.2	2.7	345
	170	14.4	2.9	336
	180	14.5	2.5	385
10.0	150	13.6	3.0	314
	160	13.6	2.8	330
	170	14.3	2.7	349
	180	13.5	3.2	321

2.5 对二段硫化胶溶胀性能的影响

图 5 是一段硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 质量溶胀率的影响。从图 5 可见,质量溶胀率随一段硫化温度升高而升高,说明二段硫化胶交联密度随一段硫化温度升高而降低,即一段硫化温度对最终的交联密度具有调控作用;质量溶胀率随 TAIC-P 用量的增加而降低,说明二段硫化胶交联密度随 TAIC 用量的增加而增大,即共交联剂用量对最终的交联密度具有调控作用。

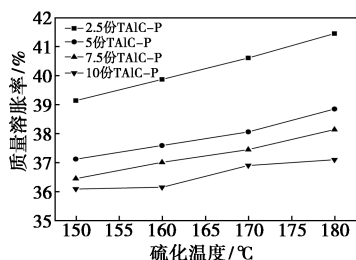


图 5 一段硫化温度对不同 TAIC-P 用量的 TFE-P 质量溶胀率的影响

3 结论

(1)增大 TFE-P 的一段硫化温度可提高交联速率,但同时会促进 TFE-P 大分子自由基的断链反应而导致最终交联密度的降低,影响硫化胶的相关性能。

(2)助交联剂 TAIC 在 TFE-P 硫化中的作用为与 TFE-P 大分子自由基反应后减小了大分子自由基的断链反应几率,从而提高交联速率和交联密度;其用量达到一定份数后对交联密度变化的影响趋弱。

(3)实际生产中通过提高一段硫化温度来增大 TFE-P 的硫化速度时,可增加 TAIC 用量来降低高温导致交联密度减小的影响,实现生产效率与材料性能的平衡。

参考文献

- [1] Kojima G, Wachi H. Vulcanization of a fluoroelastomer derived from tetrafluoroethylene and propylene [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1978, 51(5): 940-947.
- [2] 苏琴,余槐银. 四氟乙烯-丙烯共聚物的序列结构和组成的核磁共振研究[J]. 有机氟工业, 1998(4): 24-27.
- [3] Kostov G, Bessiere J M, Guida-Pietrasanta F, et al. Study of the microstructure and thermal properties of tetrafluoroethylene-Propylene elastomer [J]. European Polymer Journal, 1999, 35: 743-749.
- [4] 刘友德,姚爱芬,徐伟嵩. 用差示扫描量热法研究四丙氟橡胶的硫化特性[J]. 合成橡胶工业, 1985, 8(8): 192-196.
- [5] 姚爱芬,陈枫. 四丙氟橡胶与烃类橡胶共混物的共硫化研究[J]. 合成橡胶工业, 1987, 10(6): 433-437.
- [6] 丛川波,朱杰,李文博,等. 硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶耐腐蚀性的影响[J]. 橡胶工业, 2012, 59(7): 419-422.
- [7] 袁维娜,肖凤亮,陈翔. 硫化体系和补强体系对四丙氟橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2013, 34(2): 55-57.
- [8] 陈昌藩. 提高硫化温度对氟橡胶硫化胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 1994, 15(3): 1-3.
- [9] 郭建华,曾幸荣,李红强,等. 硫化条件对 FKM/MVQ 并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2010, 57(5): 307-310.
- [10] Li Yingliang, Han Feixue, Wang Yufeng, et al. Effect of MPBM on crosslinking reaction of tetrafluoroethylene-propylene copolymer/DCP[J]. Advanced Materials Research, 2013, 798-799: 107-111.

收稿日期: 2016-09-24

(上接第 132 页)

参考文献

- [1] 严栋. 导电/导热聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [2] 赵宜武,邹华,田明,等. 镀镍石墨/三元乙丙橡胶导电复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(12): 709-712.
- [3] 杨坤民,陈福林,岑兰,等. 导热橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业, 2005, 52(2): 118-123.
- [4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

(上接第 135 页)

- [8] Surya I, Ismail H, Azura A R. The effect of alkanolamide loading on properties of carbon black-filled natural rubber (SMR-L), epoxidised natural rubber (ENR), and styrene-butadiene rubber (SBR) compounds [J]. Polymer Testing, 2015, 42(10): 208-214.
- [9] 李永泉,刘军,骆英,等. 炭黑填充 BST/PVDF 复合薄膜的制备与介电性研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 39-41.
- [10] 曹智灵. 炭黑对硫化胶基本性能定伸应力的影响[J]. 贵州化工, 2007, 32(2): 42-44.
- [11] 王兵兵. 白炭黑表面接枝改性及其在橡胶中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [12] 王梦蛟. 炭黑-白炭黑双相填料的研究[J]. 轮胎工业, 1999, 19

- [5] Baughan R H, Zakhidov A A, De Heer W A. Carbon nanotubes the route toward applications[J]. Science, 2002, 297(8): 787-792.
- [6] 蒋静,贾红兵,蒋琪,等. 偶联剂改性多壁碳纳米管填充溶聚丁苯橡胶的耐热性能[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(4): 96-98.
- [7] 于海涛,卢咏来,王宽,等. 碳纳米管特性对天然橡胶/碳管复合材料力学性能的影响[C]. 北京: 中国航空学会, 2012.
- [8] 孙业斌,邹华,王鑫,等. 镀镍石墨/MVQ 复合材料的导电稳定性研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(10): 590-593.

收稿日期: 2016-09-08

- [13] 李爱法,吴来春,蒋云. 双相炭黑在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2010, 30(10): 608-610.
- [14] 李岩. 白炭黑的表面改性及其高填充 SSBR 复合材料的制备和性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [15] Nitze F, Abou-Hamad E, Wågberg T. Carbon nanotubes and helical carbon nanofibers grown by chemical vapour deposition on C₆₀ fullerene supported Pd nanoparticles[J]. Carbon, 2011, 49(4): 1101-1107.
- [16] Vera-Agullo J, Glória-Pereira A, Varela-Rizo H, et al. Comparative study of the dispersion and functional properties of multiwall carbon nanotubes and helical-ribbon carbon nanofibers in polyester nanocomposites[J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(10): 1521-1532.

收稿日期: 2016-07-11