

疏水耐油氟硅橡胶的制备及性能

李卫卫 安秋凤* 秦鹏伟

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,西安 710021)

摘 要 以 1,3,5-三氟丙基-1,3,5-三甲基环三硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷为原料,四甲基二乙烯基二硅氧烷为封端剂,自制催化剂,制得性能优异的氟硅橡胶,以此生胶为基胶,制得氟硅混炼橡胶,讨论了合成氟硅橡胶的最佳工艺,分析了氟硅橡胶的疏水性、耐油性和力学性能。结果表明:氟硅橡胶生胶合成最佳反应温度 110℃,反应时间 60min,氟硅橡胶涂覆于玻璃表面对水的静态接触角可以达到 137.49°,疏水效果良好,氟硅混炼橡胶具有很好的耐热稳定性、耐油性和优异的力学性能。

关键词 氟硅橡胶,力学性能,分子量,耐油性能,疏水性

Preparation and property of hydrophobic fluorosilicone rubber

Li Weiwei An Qiufeng Qin Pengwei

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract 1,3,5-trifluoropropyl-1,3,5-trimethyl siloxane and four methyl four vinyl ring four siloxane used as raw materials, four methyl divinyl two siloxane for the end capping agent and the homemade catalyst, fluorine silicone rubber with excellent performance was prepared. Then the raw rubber used as base gum, the fluorosilicone mixing rubber was prepared. The best synthesis technology of was discussed, analyzed the hydrophobic, oil resistance and mechanical properties of fluorosilicone rubber. The results showed that the the best reaction temperature of fluorosilicone rubber raw glue was 110℃, reaction time 60min, the water static contact angle of fluorosilicone coating on glass surface may reach 137.49°. The hydrophobic effect was good, the fluorine and silicon mixing rubber with good heat stability, oil resistance and excellent mechanical properties.

Key words fluorosilicone rubber, mechanical property, molecular weight, oil resistance, hydrophobicity

随着对材料耐温、耐油等性能的提高,有机硅橡胶逐渐暴露出其缺陷,使其应用受到限制^[1-2];而在其碳链上引入含氟基团形成氟硅橡胶后,由于氟原子的吸电子效应,对 C—C 键形成较好的屏蔽效应,因而使得氟硅橡胶有着远比普通硅橡胶优异的性能,被广泛应用于国防等领域^[3]。刘杰等^[4]总结了国内氟硅橡胶的研究进展,研究发现氟硅橡胶的配合体系与一般的硅橡胶配合体系并没有太大的差别。苏正涛等^[1-2,5-7]研究了不同工艺条件对氟硅橡胶硫化特性、力学性能等方面的影响,结果表明,不同工艺方法所制氟硅橡胶的硫化特性存在很大差异,共混方法对相容性也有一定的影响。氟硅橡胶性能优异、应用广泛,但也存在催化剂残余、分子量分布过宽等缺陷,与同类国外产品相比有较

大的差距^[8-9]。

基于此,本研究讨论了氟硅生胶的合成工艺、分析了其疏水性;制备得到氟硅混炼胶,对其稳定性、耐油性等性能进行测定,得到性能优异的氟硅橡胶。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

γ -三氟丙基甲基环三硅氧烷(D₃F,纯度 $\geq 99.5\%$),山东威海新元化工有限公司;四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D₄Vi,工业级)、四甲基二乙烯基二硅氧(D₂Vi,工业级),大连万达试剂厂;双二五硫化剂(C14,工业品),广州市中祥贸易有限公司;四甲基氢氧化铵(TMAH,分析纯),上海百舜生物科技有限公司;四甲基环四硅氧烷(D₄H,工业品),浙

基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(20154TCL01-14)

作者简介:李卫卫(1995-),男,硕士研究生,主要从事笼型聚倍半硅氧烷(POSS)、氟硅橡胶的制备与研究。

联系人:安秋凤,教授,博士研究生导师。

江润禾有机硅新材料有限公司;四甲基二硅氧烷(D_2H ,工业品),浙江汉邦化工有限公司;气相白炭黑(工业品),沈阳化工股份有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR, VECTOR-22 型),德国 Bruker 公司;核磁共振仪(1H -NMR, INOVA-400 型),美国 Varian 公司;旋转黏度仪(DNJ-79 型),上海天平仪器厂;凝胶色谱仪(GPC),美国 Waters 公司;静态接触角测量仪(JC-2000C1 型),上海中晨数字设备有限公司;热重分析仪(TG, TGAQ500 型),美国 TA 公司;万能试验机(XW-WW-20 型),承德市金建检测仪器有限公司;硬度计(邵氏 A 型),西安明克斯检测设备有限公司;三辊研磨机,常州市东方精达机械厂。

1.2 实验部分

1.2.1 碱胶(催化剂)的制备

在氮气保护下,将 D_3F 与 TMAH 按质量比 100:2 加入三口烧瓶中,反应温度 $90^\circ C$,反应约 3h 得到略有黏度的碱胶。

1.2.2 氟硅生胶的制备

将 D_3F 、 D_4Vi 按质量比 25:9 加入三口烧瓶,搅拌混均,升温至 $90^\circ C$,反应约 30min 后,加入一定量的上述催化剂,然后继续反应约 30~80min,当体系无色透明时,加入 0.05% 封端剂 D_2Vi 反应 20~30min,用冰乙酸中和未反应完的碱胶,得到氟硅生胶。

1.2.3 含氟含氢硅油(FPHMS)的制备

将 D_3F 、 D_4H 、 D_2H 按质量比 82:21:6 加入三口烧瓶中,固体酸为催化剂, $50\sim 70^\circ C$ 反应 11~12h。反应后过滤除去催化剂,得到 Si—H 键含量为 0.4% 的 FPHMS。

1.3 热硫化混炼氟硅橡胶的制备

将 100g 氟硅生胶和 24g 气相白炭黑捏合,将捏合后的混合胶料在三辊研磨机上研磨,无大颗粒出现时,加入硫化剂和 KP23 铂金催化剂,进行一段和二段硫化(后硫化),得到混炼氟硅橡胶。

1.4 测试

FT-IR 测试采用涂膜法进行测定,扫描范围 $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$; 1H -NMR 测试以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂,扫描次数 32 次;GPC 测试以四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯作为参比进行标样;TG 分析以氮气为保护气,升温速率 $10^\circ C/\text{min}$,测试范围室温~ $800^\circ C$;采用碘量滴定法对乙烯基含量进行测定;采用硬度计测试试样的硬度;拉伸强度和断裂伸长率测试依照 GB/T528—2009 标准测试^[10-11],拉

伸速度 $20\text{mm}/\text{min}$,500N 传感器;将经过 $150^\circ C \times 24\text{h}$ 耐标准油浸泡与未经浸泡的性能进行比较,评价其耐油性。

2 结果与讨论

2.1 结果分析

图 1 为氟硅橡胶的 FT-IR 谱图。

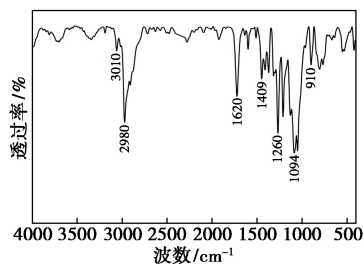


图 1 氟硅橡胶的 FT-IR 谱图

由图可知, 910cm^{-1} 、 1620cm^{-1} 和 3010cm^{-1} 分别为乙烯基 C—H 的变形振动、C=C 和 CH 振动峰; 1260cm^{-1} 处为三氟丙基的吸收峰; 1094cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 的振动峰, 1260cm^{-1} 附近为 Si—CH₃ 的变形振动吸收峰, 1409cm^{-1} 附近为不对称的 Si—CH₃ 中 CH₃ 的变形振动峰; 2980cm^{-1} 左右为 CH₃、CH₂ 的伸缩振动吸收峰。红外分析表明产物结构与设计一致。

氟硅橡胶的 1H -NMR 谱图见图 2。

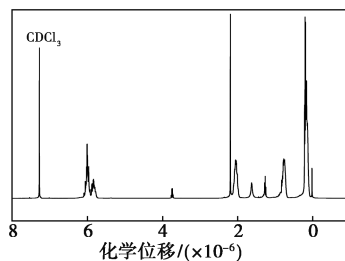


图 2 氟硅橡胶的 1H -NMR 谱图

由图可知, $0\sim 0.54$ 为 SiCH₃, $5.75\sim 6.22$ 为 Si—Vi 键上氢的出峰, $0.7\sim 0.8$ 和 $2.0\sim 2.1$ 分别为 SiCH₂CH₂CF₃ 上 α 位和 β 位的化学位移。

因此,成功制备了氟硅橡胶,且乙烯基含量较少,有大量的甲基,说明氟硅橡胶的分子量较大。

2.2 各因素对氟硅橡胶合成的影响

2.2.1 催化剂用量

固定反应时间和温度,考察催化剂用量对氟硅橡胶合成的影响,结果见表 1。

从表 1 可知,当催化剂用量占 D_3F 和 D_4Vi 总量 0.088%,所得生胶性能更佳。

表 1 催化剂用量对氟硅橡胶合成的影响

催化剂 比例	占 D_3F 和 D_4V_i 量的 百分比/%	反应 温度/ $^{\circ}C$	反应 时间/ min	氟硅生胶外观
100:2	0.015~0.059	100	40	黏度大,发白,放置后分层
	0.088	100	40	黏度大,透明,分子量大
	0.117	100	40	黏度大,半透明,不分层
	0.147	100	40	黏度大,发白,放置后分层

2.2.2 反应温度

保持原料和其他反应条件不变,讨论反应温度对氟硅橡胶合成的影响,结果见表 2。

表 2 反应温度对氟硅橡胶合成的影响

温度/ $^{\circ}C$	90	100	110	120
转化率/%	75	89	93	93
黏度/($mPa \cdot s$)	8730	8850	8910	8600

由表 2 可知,反应温度升高,产物转化率先增大最后趋于稳定,黏度先增大后下降。当反应温度较低时,反应不完全,环体开环聚合反应较慢,还未形成大分子便被封头剂封端。但随着温度升高(大于 $110^{\circ}C$),原料反应完全,流动性变好,转化率不变,黏度略下降,反应温度过高会造成单体分解或杂质生成。所以综合考虑,确定反应温度为 $110^{\circ}C$ 。

2.2.3 反应时间

控制原料和其他反应条件不变,讨论反应时间对氟硅橡胶转化率、黏度和分子量分布(MWD)的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对氟硅橡胶合成的影响

时间/min	20	40	60	80	100
转化率/%	67	76	92	92	93
黏度/($mPa \cdot s$)	8700	8790	8870	8900	8910
MWD	1.6734	1.5122	1.2653	1.6830	1.8896

从表 3 可知,反应时间增加,转化率和黏度先增大最后趋于稳定,分子量分布由宽变窄再变宽。当反应时间较短时,反应不充分,产物中低聚体多,黏度低,转化率小,分子量分布宽,当反应时间达到 60min 时,产物中高聚体多,黏度和产率逐渐增大,分子量分布变窄,反应时间继续增加,副产物产生,分子量分布变宽,确定最佳反应时间为 60min。

2.3 物化性能分析与乙烯基含量测定

在反应温度 $110^{\circ}C$,反应时间 60min 的条件下,改变原料用量制得不同分子量的氟硅生胶,测定它们的物化性能,结果见表 4。

表 4 氟硅橡胶的物化性能

FVMQ	理论相对分子量/ ($g \cdot mol^{-1}$)	实际相对分子量/ ($g \cdot mol^{-1}$)	$\omega_{Vi}/$ ($mmol \cdot g^{-1}$)
FVMQ	300000	298790	0.4842
	400000	397680	0.4846
	500000	497560	0.4843
	600000	584480	0.4842
	700000	685930	0.4841

采用碘量法对生胶乙烯基含量进行测定,结果见表 5。

表 5 氟硅橡胶生胶乙烯基含量测定

样品编号	样品质量/g	乙烯基含量/%	
		测定值	平均值
1(Vi :0.48%)	1.4879	0.4847	0.4845
	1.4697	0.4846	
	1.4962	0.4843	
2(Vi :0.13%)	1.4985	0.1321	0.1312
	1.4987	0.1297	
	1.5016	0.1319	

从表 5 可见,碘量法测定乙烯基含量操作方便,结果准确,测定的速度快,实验误差比较小。

2.4 TG 分析

氟硅橡胶补强前后的 TG 曲线见图 3。

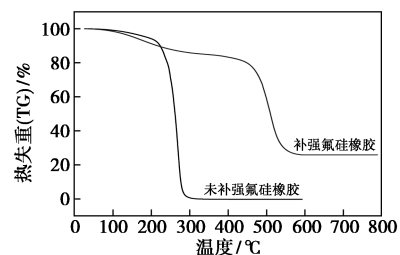


图 3 氟硅橡胶补强前后的 TG 曲线图

由图可知,生胶耐热稳定性差,从 $230^{\circ}C$ 开始失重率加快,极大失重温度 $260^{\circ}C$, $300^{\circ}C$ 以后完全分解;补强后,混炼胶热稳定性增强,从 $450^{\circ}C$ 开始失重率加快,极大失重温度 $500^{\circ}C$, $580^{\circ}C$ 以后不再分解。

2.5 疏水性能分析

将生胶溶解稀释,均匀涂覆在玻璃载片表面固化成膜,测定对水的静态接触角,对生胶疏水性进行分析,实验发现光滑玻璃表面水的接触角为 83° ,表面涂覆氟硅橡胶涂层时水的静态接触角为 137.49° ,表明以氟硅橡胶生胶作为成膜物质,由于氟原子的存在,疏水性有了很大的改善。

2.6 氟硅橡胶的性能分析

以氟硅橡胶生胶为原料,外加补强剂、结构化控制剂、催化剂、硫化剂制得混炼氟硅橡胶,对其硬度、拉伸强度、断裂伸长率、耐油性能进行测试。

2.6.1 力学性能

对氟硅橡胶拉伸强度、断裂伸长率、硬度进行测试,结果见表 6。由表可见,氟硅橡胶具有优异的力学性能。

表 6 氟硅橡胶力学性能

编号	1	2	3	4	5
拉伸强度/MPa	8.43	8.72	8.75	9.94	9.42
断裂伸长率/%	254	260	248	320	280
硬度	61	62	62	67	66

2.6.2 耐油性能分析

(1) 结构化控制剂对氟硅橡胶耐油性能的影响

结构化控制剂通过抑制氟硅橡胶分子对于白炭黑的物理吸附及化学结合作用力,达到防止胶料结构化的目的,两种结构化控制剂对氟硅橡胶耐油性能的影响见表 7。

表 7 结构化控制剂对氟硅橡胶耐油性能的影响

结构化控制剂	橡胶试片的 常态性能			经过 150℃×24h 耐 3# 标准油实验后			
	拉伸 硬度	断裂 强度/ MPa	伸长 率/%	硬度 变化 率/%	拉伸强 度变化 率/%	断裂伸 长率变 化率/%	体积 变化 率/%
	MPa	率/%	率/%	率/%	率/%	率/%	率/%
含氟含氢硅油	63	8.87	224	-15	-28	-13	16.7
羟基硅油	63	8.85	215	-15	-31	-12	17.3

由表 7 可知,经过 150℃×24h 耐标准油后,含氟含氢硅油做结构化控制剂的橡胶试片拉伸强度的变化率和体积的变化率都低于采用羟基硅油做结构化控制剂的橡胶试片,硬度和断裂伸长率的变化差别不大。因此,选用含氟含氢硅油作为结构化控制剂。

(2) 硫化剂种类对氟硅橡胶耐油性能的影响

硫化剂种类对氟硅橡胶耐油性能的影响见表 8。

由表 8 可知,常态下 DCP 和双二四得到的橡胶试片的拉伸强度和断裂伸长率较大,但经过 150℃×24h 耐 3# 标准油实验后发现双二五为硫化剂时橡胶的各项性能都比较好,因此选用双二五为硫化剂。

表 8 硫化剂种类对氟硅橡胶耐油性能的影响

硫化剂 种类	橡胶试片的 常态性能			经过 150℃×24h 耐 3# 标准油实验后			
	拉伸 硬度	断裂 强度/ MPa	伸长 率/%	硬度 变化 率/%	拉伸强 度变化 率/%	断裂伸 长率变 化率/%	体积 变化 率/%
	MPa	率/%	率/%	率/%	率/%	率/%	率/%
BIBP	62	6.9	210	-15	-30	-16	17.7
双二五	62	7.3	235	-15	-28	-12	17.6
DCP	62	7.5	256	-14	-30	-14	17.7
BPO	63	7.0	246	-16	-30	-13	17.6
双二四	62	7.5	278	-16	-32	-15	17.6

(3) 硫化剂用量对氟硅橡胶耐油性能的影响

以双二五为硫化剂,讨论用量对氟硅橡胶耐油性能的影响,结果见表 9。

表 9 硫化剂用量对氟硅橡胶耐油性能的影响

双二五 用量/ g	橡胶试片的 常态性能			经过 150℃×24h 耐 3# 标准油实验后			
	拉伸 硬度	断裂 强度/ MPa	伸长 率/%	硬度 变化 率/%	拉伸强 度变化 率/%	断裂伸 长率变 化率/%	体积 变化 率/%
	MPa	率/%	率/%	率/%	率/%	率/%	率/%
0.4	61	6.9	258	-15	-28	-12	18.7
0.6	61	7.3	242	-15	-28	-12	17.9
0.8	63	7.5	226	-15	-30	-10	16.7
1.6	65	7.2	215	-15	-30	-10	18.3

由表 9 可知,常态时,随着双二五用量的增加,氟硅橡胶的硬度和拉伸强度增加,断裂伸长率下降,当用量为 1.6g 时,拉伸强度开始下降;经 150℃×24h 耐 3# 标准油后,随双二五用量的增加,橡胶试片的断裂伸长率和体积变化率下降,拉伸强度变化不大,当用量为 1.6g 时橡胶试片的体积变化率开始上升,综合考虑选取双二五的用量为 0.8g(每 100g)。

(4) 实验油种类对氟硅橡胶耐油性能的影响

表 10 列出了 2# 和 3# 标准油对氟硅橡胶耐油性能的影响。

表 10 实验油种类对氟硅橡胶耐油性能的影响

标准油 种类	橡胶试片的 常态性能			经过 150℃×24h 耐标准油实验后			
	拉伸 硬度	断裂 强度/ MPa	伸长 率/%	硬度 变化 率/%	拉伸强 度变化 率/%	断裂伸 长率变 化率/%	体积 变化 率/%
	MPa	率/%	率/%	率/%	率/%	率/%	率/%
2# 标准油	63	8.87	224	-7	-30	0	3.9
3# 标准油	63	8.87	224	-15	-28	-12	18.6

(下转第 106 页)