

氟橡胶配方技术

1.Aflas 是赋予耐热、耐油和耐化学药品性的四氟乙烯单体与非结晶丙烯单体的交替共聚物，该种氟橡胶耐无机酸、碱性能好，而且电绝缘性能优异，还可用于制作电线护套。

2. 四氟乙烯和全氟甲基乙烯基醚类氟橡胶的耐油性和耐化学药品性特别优异，耐热性在氟橡胶中也是最好的，可在 316℃ 高温下连续使用。

3. 氟硅橡胶是改善耐油性的聚合物，可耐约 200℃ 的高温，而低温性能在氟橡胶中也较好。

4.Aflas 有 150P,150L,150E,100H 和 100S5个品种。

150P 是 Aflas 的标准品种，其物性平衡在 Aflas 中较好，广泛用于密封件和隔膜等氟橡胶制品；

150L 的门尼粘度最低（35），以 10~20 份 150L 与 100H或 150P 并用可改善加工性能，单独使用可用于制作氟橡胶衬里。

150E 适用于薄壁胶管、异型橡胶制品和要求高速挤出成形性的用途，具有与 150P 同等强度。

100H是为保持高温下的机械强度而开发的品种，用于石油钻探机械用密封制品。

100S 是作为模制而开发的高门尼（160）品种，用于制作密封和 O 形圈。

5.Aflas200 系列是保持 Aflas100 系列的耐化学药品性同时以改善低温性为目的而开发的聚合物。其低温性能的改善是通过四氟乙烯 2 丙烯与定量第三单体共聚而实现的，用于汽车橡胶配件和阀杆密封、曲

轴密封件等。

6.Aflas200 可用过氧化物、胺类和多元醇进行硫化，具体硫化体系可根据加工条件和制品所要求的性能进行选择。

7.Aflas200 与 Aflas150P 相比，其耐寒性可改善约 10

表 3 Aflas 200S 标准配方				
硫化体系	过氧化物		胺类	多元醇类
评价配方编号	1	2	3	4
配方				
Aflas 200	100	100	100	100
硬脂酸钠	1	1	1	1
中粒子热裂炭黑	25	25	25	25
30# 氧化镁	-	-	15	-
150# 氧化镁	-	3	-	5
氢氧化钙	-	-	-	6
共交联剂TAIC* ¹	5	5	-	-
SA506* ²	-	-	-	1
Perkadox14* ³	1	1	-	-
DiakNo 1* ⁴	-	-	1.25	-
Bisphend AF* ⁵	-	-	-	1.5
硫化条件				
一次硫化	170℃×20min		150℃×30min	170℃×30min
二次硫化	230℃×24 h		200℃×24 h	230℃×24 h
常态物性				
100%定伸应力kgf/cm ²	30	55	60	93
拉伸强度, kgf/cm ²	184	188	193	185
扯断伸长率 %	310	240	230	180
硬度 (JISA)	67	74	74	79
压缩永久变形(100℃×70 h), %	28	19	40	20

8.

9. 氟碳类橡胶拉伸强度较大，一般为 10~30Mpa, 扯断伸长率为

150%~300% 氟硅橡胶、亚硝基氟橡胶及聚酯类氟橡胶等的拉伸强度较小，一般为 7~10Mpa, 扯断伸长率有的可达 500%以上。

10. 氟碳类橡胶耐低温性较差，仅能在 -20~-15 使用，而氟硅橡胶、氟醚橡胶、氟化磷腈橡胶低温性能优良，可在 -60~-40 使用。

11. 氟橡胶 26 是偏氟乙烯与六氟丙烯共聚的弹性体，白色弹性体，无臭、无毒。相对密度 1.81，玻璃化温度约 -17。溶于低分子酮类和

酯类溶剂（如甲乙酮、醋酸乙酯）。具有良好抗热氧化性能，可在 250℃ 下长期使用，300℃ 下短期工作，硫化胶拉伸强度 6.9~17.2Mpa，扯断伸长率 150%~300%耐臭氧、耐辐照、耐油、耐酸，电绝缘性能和贮存性能良好。氟橡胶 246 的性能与氟橡胶 26 基本类似，氟含量高于 2 号胶，热稳定性、耐化学药品性比氟橡胶 26 为好，最高工作温度约高 20℃。

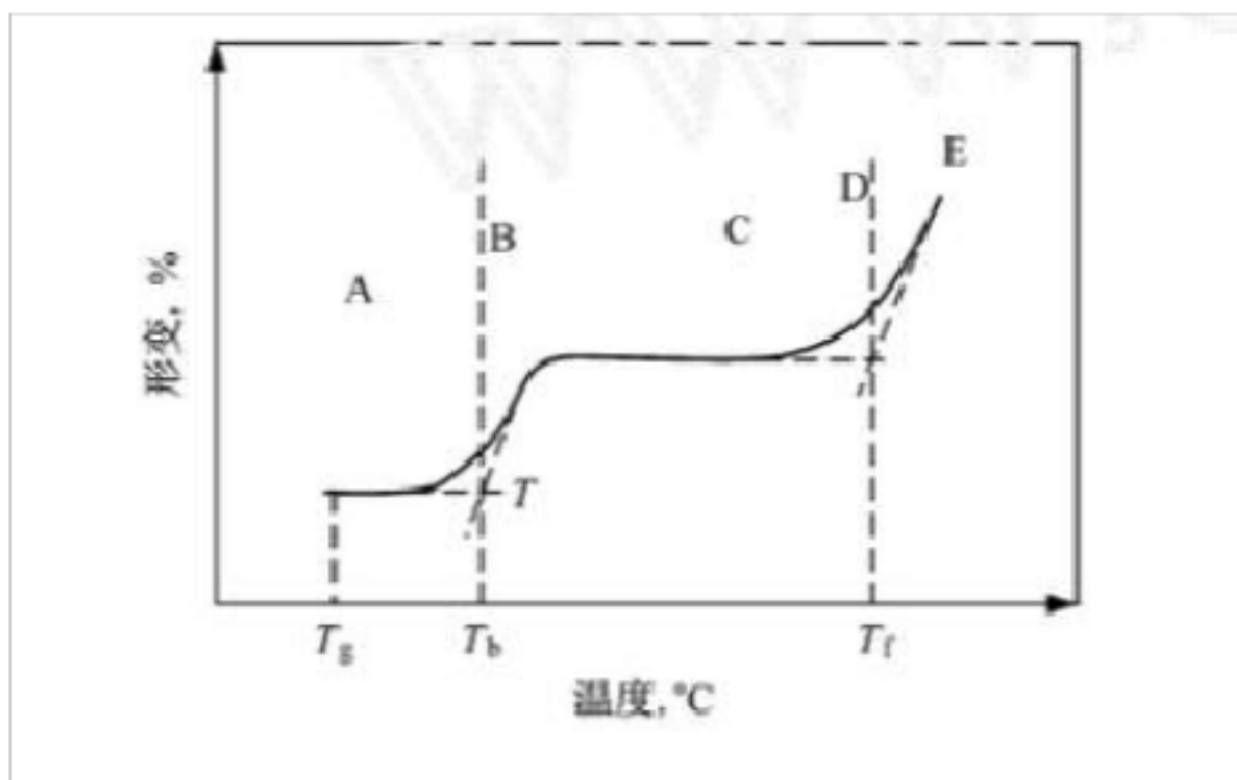
12. 氟橡胶 23 是偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚弹性体，乳白色半透明弹性体。无毒，无臭，难燃。相对密度 1.82，门尼粘度（ML）70~150，玻璃化温度 -18~15℃，脆化温度 -64~45℃，硫化胶硬度（邵氏 A）40~60，拉伸强度 1~6Mpa，扯断伸长率 400%~800% 体积电阻率 $>1 \times 10^{13}$

13. ，介电强度 $>18\text{kV/mm}$ 溶于低分子酮类和酯类溶剂。具有突出的耐强氧化性和耐强腐蚀性，耐硝酸、盐酸、磷酸、氢氟酸和 90%的过氧化氢，电绝缘性良好，长期使用温度高于 200℃，短期可耐 250℃。

14.

硫化橡胶玻璃化温度和低温脆性温度是聚合物（包括橡胶）在低温下，力学性能发生形态突变时的对应温度。假定以固定负荷来测定其温度突变时橡胶的形变量，则随着温度由低到高，可分成

A,B,C,D,E 五个分区，如图所示。



A 区的温度在玻璃化温度 T_g 和脆性温度 T_b 之间，在此区间，橡胶处于玻璃态，仅一小部分链段，侧基、支链和较小链节能作内旋转，就是说，橡胶分子只能在原位振动，且形变量极为有限。C 区的温度在 T_b 和 T_f （粘流温度）之间。在此区间，橡胶处于高弹态，当受外力作用时，形变量较大。当被拉伸时，分子链由卷曲状变为伸直，而外力去除后，分子链又恢复到卷曲状。这种形变被称为高弹性形变或弹性形变。此时的橡胶柔软而富有弹性。当外界温度升高到 T_f （粘流温度）后，橡胶进入了 E 区，其状态由高弹态转入粘流态（高粘度流体状态）。此时，当橡胶受外力作用时，整个分子链和局部链段都作运动，形变非常容易而强烈，形变量大而且不可逆，这种形变称为塑性形变。

玻璃化温度 T_g 表征橡胶达到玻璃态时的特定温度。而在 T_g - T_b 的 A 区内，橡胶虽处于玻璃态但其玻璃特征是不完整、不彻底的，因为在外力作用下，它还是有微量的形变产生。所以不能把玻璃态和玻璃化温度混为一谈。正确的概念应该是， T_g 是橡胶完全丧

失弹性时的特定起始温度；而玻璃态则是橡胶在低温下，接近于玻璃状态但仍保留微量弹性的状态。

A 区另一端所对应的温度点是脆性温度 T_b ，其物理意义是橡胶在外来冲击力下出现断裂时的最高温度。换言之，外界温度高于此点，外力冲击就不在使它断裂。用脆性温度来衡量橡胶的低温性能更具有实用意义，因为温度高于此点，橡胶就进入高弹态，而玻璃化温度是橡胶保留弹性的最低温度极限，低于此，则弹性就完全消失了。所以，对于耐寒橡胶来说，总是把脆性温度 T_b ，而不是把玻璃化温度 T_g 作为考核指标。一般而言，各胶种的 T_b 比 T_g 高出 15-20 。

15. 氟硅橡胶即 - 三氟丙基聚硅氧烷，无色或淡黄色固体。相对密度 1.36~1.85。低温柔韧性好，脆化温度 -60 。耐燃油、液压油、机油及化学溶剂。长期使用温度 $-60\sim 232$ 。氟硅橡胶主要分为高温硫化（HTV）和室温硫化（RTV）两大类，高温硫化用的有基础胶料和混炼胶料，室温硫化用的有胶粘剂、密封剂等。

16. 氟化磷腈橡胶即聚氟化烷氧基磷腈弹性体，耐油性、耐低温性和电性能优异。耐高温性、耐天候性、耐臭氧性、耐霉性、贮存稳定性和物理机械性能良好。使用温度 $-65\sim 200$ 。难燃，在液氧中也安全。在宽广温度范围和振幅下具有良好的阻尼特性。溶于二甲基甲酰胺、四氢呋喃、丙酮。

17. 氟醚橡胶是全氟甲基乙烯基醚与四氟乙烯共聚的弹性体。相对密度 1.90~2.12，门尼粘度（ML）18~45。具有优良的耐化学药品性、耐氧化性。除氧化溶剂外，不受任何介质影响，与聚四氟乙

烯相似。耐热性好，可在 288 以下长期使用，短期使用高达 315 ，脆化温度为 -39 。渗透性低，电性能好。

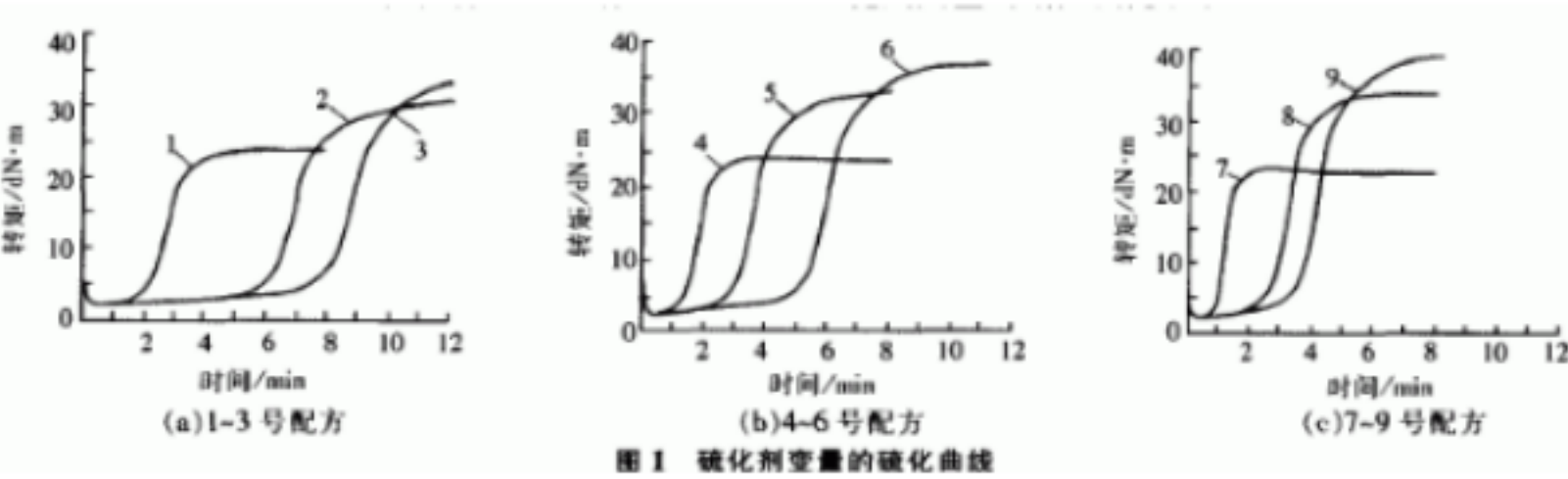
18. 双酚硫化体系对氟橡胶性能的影响：

氟橡胶传统的二元胺硫化剂（如 3 号硫化剂）【N，N-二次肉桂基-1，6-己二胺（ 3 号硫化剂），用作氟橡胶硫化剂，硫化胶性能优良。可以避免硫化胶产生气孔。在炭黑胶料中，一般用量 2～3 份，在矿物填料胶料中为 3～4 份。通常采用 149 一段模压硫化 30 分钟，204 二段热空气硫化 24 小时。】硫化速度慢，与金属的粘合性好，热拉伸强度高，高温压缩永久变形大；为改善高温压缩永久变形而开发的二羟基化合物（如双酚 AF）不仅降低了高温压缩永久变形，并且硫化速度快，焦烧安全性好，本工作研究了硫化剂双酚 AF 和促进剂 BPP 硫化体系的变量试验对氟橡胶硫化特性和物理性能的影响。

双酚 AF、BPP 的用量及配比是硫化体系的关键，不仅影响胶料的硫化速度、焦烧安全性，而且影响胶料的拉伸性能、耐热性能、压缩永久变形性能，故本试验采用二因素三水平正交试验方案。

1. 胶料的硫化性能

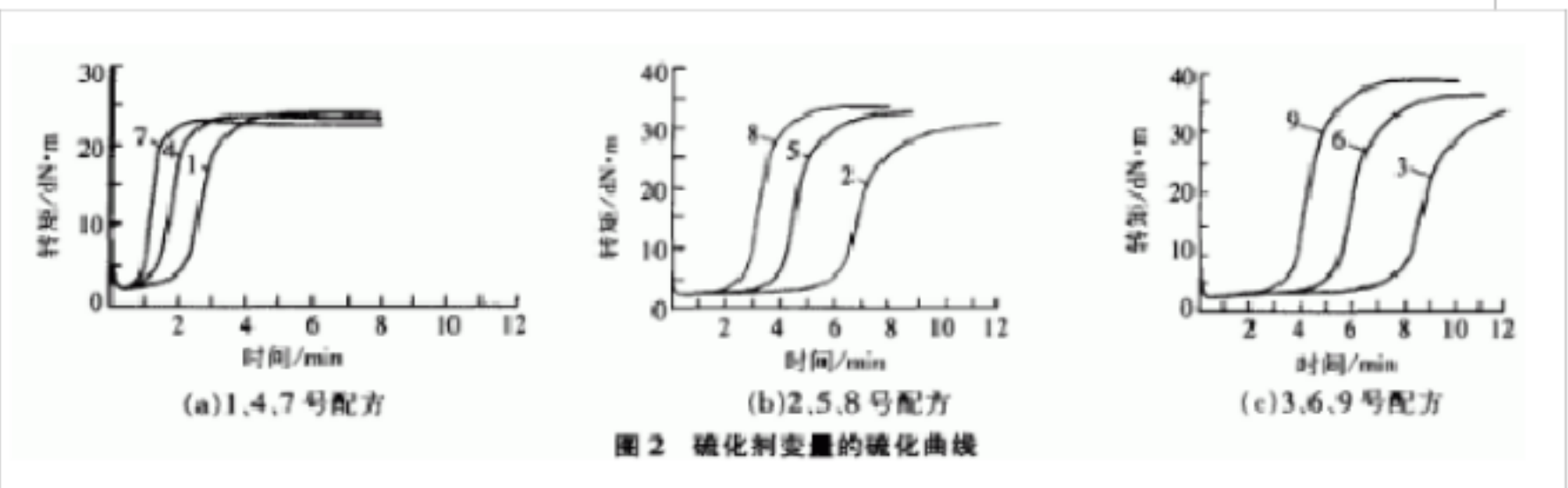
1) 双酚 AF 的用量对硫化特性的影响



从图 1 可以看出，在 BPP 用量相同的情况下，双酚 AF 用量的增大，硫化曲线向右平行移动，延长了焦烧时间，增大了焦烧安全性；硫化

曲线转矩逐个增大，说明硫化交联密度随双酚 AF 用量而增大；（ 橡胶硫化特性试验中， 用交联密度的大小反应硫化程度， 胶料的剪切模量与交联密度成正比， $G[\text{剪切模量}] = V[\text{交联密度}]R[\text{气体常数}]T$ ，显然转矩与交联密度成正比）同时在 BPP用量相同的情况下， 焦烧时间随双酚 AF 用量而延长，说明焦烧时间不仅随促进剂用量的增大而缩短， 而且跟硫化剂的用量有关，焦烧时间随硫化剂用量的增大而延长。

2) BPP的用量对硫化特性的影响



从图 2 可以看出，在双酚 AF 用量相同的情况下， BPP用量增大，硫化曲线向左平行移动，表明 缩短了焦烧时间和正硫化时间，硫化速度加快；在双酚 AF 用量相同的情况下，随着 BPP用量的增大，硫化曲线的转矩并不发生增大或减小，表明 BPP用量增大并不影响胶料的转矩。

2 硫化体系对氟橡胶物理性能的影响

1) 双酚 AF的用量对物理性能的影响

以 4、 5、 6 号配方为例， BPP用量为 0 . 6 份，从图 3 可以看出，在促进剂用量一定的情况下，随着双酚 AF的用量从 1 . 5 份增大到 3 . 5 份，胶料的硬度从 67 增大到 74；胶料伸长率从 340%减小到 180%；拉伸强度从 13 . 9 MPa增大到 14 . 3 MPa，有轻微的增大；撕裂强度从 23 . 2 kN· m减小到 18 . 3 kN· m。这充分说明，双酚 AF

与氟橡胶分子进行化学交联的程度在增大，即交联密度或硫化程度的增大。

2)BPP量对氟橡胶物理性能的影响

以 2、5、8 号配方为例，双酚 AF 用量为 2.5 份，从图 4 可以看出，在双酚 AF 用量一定的情况下，随着 BPP 的用量从 0.4 份增大到 0.8 份，胶料的硬度增大了 2~3；胶料伸长率的增减不明显；拉伸强度和撕裂强度有轻微的增大。这说明，BPP 的作用仅仅是缩短了硫化焦烧时间，加快了硫化反应速度，并没有与氟橡胶进行实质性的化学交联，是名副其实的硫化促进剂。

3) 双酚 AF 用量对热老化性能的影响

配方 1—3、4—6、7-9 促进剂 BPP 的用量分别是一定的，从图 5—图 7 可以看出，随着双酚 AF 用量的增加，热老化后的硬度变化会增大，拉伸强度增大 10%~30%；但在双酚 AF 用量范围内，拉伸强度的变化趋势不明显，这说明随着双酚 AF 用量的增加，热老化过程是双酚 AF 与氟橡胶分子的继续交联，硬度增大，拉伸强度增大；而伸长变化率随双酚 AF 用量的增加而减小，这是由于随着双酚 AF 用量的增加，热老化前的伸长率降低，热老化后的伸长变化率相对减小。

4)BPP 用量对热老化性能的影响

在双酚 AF 用量一定的情况下，从图 9-图 11 可以看出，随着促进剂 BPP 用量的增加，热老化后的硬度随 BPP 用量增加而增大，伸长变化率在 20%以内、拉伸强度变化率在 30%以内波动，受 BPP 变量的影响较小。

5) 双酚 AF 用量对压缩永久变形的影响

以配方 4、5、6 为例，从图 8 可以看出，在 BPP用量一定的情况下，随着双酚 AF用量的增加，压缩永久变形减小，这是由于交联程度的增加所致。

6)BPP的用量对压缩永久变形的影响

以配方 2、5、8 为例，从图 12 可以看出，在双酚 AF用量一定的情况下，随 BPP用量的增加，压缩永久变形增大，是值得注意的。

3. 结论结论

a . 硫化剂双酚 AF用量一定时， BPP用量增大，焦烧时间缩短，转矩不变，正硫化时间缩短。

b . 促进剂 BPP用量一定时，双酚 AF用量增大，焦烧时间延长，转矩增大，正硫化时间延长。

c . 硫化剂双酚 AF用量增大时，胶料的硬度、拉伸强度增大，撕裂强度、扯断伸长率减小。反之，双酚 AF用量减小时，胶料的硬度、拉伸强度减小，撕裂强度、扯断伸长率增大。 d . 促进剂 BPP用量增大时，胶料的硬度增大，胶料的伸长率增减不明显，拉伸强度和撕裂强度有轻微的增大。

e . 硫化剂双酚 AF用量增大，热老化后的硬度，拉伸强度会增大，伸长率的变化率和压缩永久变形减小。 促进剂 BPP用量增大时，热老化后的硬度，拉伸强度会增大，伸长率的变化率和压缩永久变形也会增大。

f. 通过调整硫化剂双酚 AF和促进剂 BPP的用量和配比，能够有效的调整胶料的焦烧时间、正硫化时间以及硫化胶的伸长率、拉伸强度、撕裂强度和压缩永久变形以及热老化性能达到所需要的期望值。