

回归分析法研究硫化体系对氟橡胶性能的影响

陈保平¹, 张伟², 乔孟华², 肖建斌^{1*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042;

2. 河北华密新材科技股份有限公司, 河北 邢台 054000)

摘要: 使用多因素分析法设计实验, 研究 BPP 和双酚 AF 的用量对氟橡胶 (FKM) 的硫化特性和基本性能的影响。结果表明, 在实验设定范围内, 增加双酚和 BPP 用量, FKM 的交联程度增大, 胶料的拉伸强度、100% 定伸应力增大, 而拉伸伸长率降低。随着双酚用量增加, 焦烧时间逐渐增长, 胶料的拉伸强度也随之增大, 当双酚用量大于 2 份时, 增幅明显降低; 随着 BPP 用量的增加, 焦烧时间逐渐降低, 橡胶的拉伸强度呈现先增加后降低的趋势。根据回归分析法设计的数学模型可以准确预测 FKM 各项性能随 BPP 和双酚用量变化的趋势。

关键词: 氟橡胶; 硫化特性; 回归分析; 双酚; 苝基三苯基氯化磷

中图分类号: TQ333.93

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)04-0045-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.04.010

氟橡胶 (FKM) 是主链或侧链的碳原子上连有氟原子的高分子弹性体^[1]。因其具有耐油、耐高温、耐溶剂、耐强酸、耐强氧化剂、阻燃和耐老化等一系列优良的特性, 所以在国防军工、航空航天、车辆船舶和石油化工等尖端技术领域获得了广泛地应用^[2-4]。尽管 FKM

具有许多优异性能, 但存在模压流动性差、易压缩变形、生胶加工工艺性能和硫化胶物理性能不易协调、低温性能差等缺陷。FKM 的硫化通常可分为: 胺硫化、多元醇 (双酚) 硫化和过氧化物硫化 3 种类型^[5-6], 而采用双酚 AF/BPP 硫化体系的氟橡胶, 压缩永久变形、流动性和贮存稳定性很好, 多用于制造密封圈及高温条件下的压变配件^[7]。

本工作使用多因素分析法设计实验, 考察 BPP 和双酚的用量对氟橡胶 (FKM) 硫化特性和基本性能的影响, 根据数据绘制等高线图可以清晰反映 FKM 性能变化规律; 建立数据模型, 可以准确预测 FKM 的性能变化趋势^[8]。

1 实验

1.1 主要原材料

FKM, 牌号 W13, 梅兰公司产品; MgO, 常州协和橡塑化工有限公司; Ca(OH)₂, 日本井上石灰产品;

纳米高岭土, 牌号 HG90, 东莞市纳奥橡塑有限公司; 双酚 AF 和 BPP, 美国联合化工产品;

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160A 型双辊筒开炼机, 上海双翼橡胶机械股份有限公司; Poly-Lab OS 型转矩流变仪, 德国 Haake 公司; GT-M2000-A 转子硫化仪, 台湾高铁科技股份有限公司; HS100-FTMO-90 型电热平板硫化机, 佳鑫电子设备科技 (深圳) 有限公司; AI-7000-M 型电脑伺拉力机, 台湾高铁检测仪器股份有限公司; HD-10 型厚度计, 上海化工机械四厂; LX-A 型邵尔 A 硬度计, 上海六菱仪器厂; RLH-225 型热空气老化箱, 无锡苏南实验设备有限公司。

1.3 试样制备

在密炼机中加入生胶 FKM 进行塑炼, 然后加入依次 Ca(OH)₂、MgO 和纳米高岭土进行混炼, 待转矩平稳后排料, 在开炼机上下片得到母胶。将上面得到的混炼母胶平均分成 9 等份每份 135 g, 分别投入开炼机, 按照试验安排分别依次将 BPP 和双酚加入到各个母炼胶中进行混炼, 将胶料进行薄通 6 次之后下片,

作者简介: 陈保平 (1999-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事橡胶的改性及功能填料的应用。

* 为通讯联系人

收稿日期: 2023-06-07

放置在阴凉干燥处进行静置处理。

将其停放约 12 h 后, 取试样进行硫化特性测试。硫化温度为 170 °C, 硫化时间为工艺正硫化时间。将硫化得到的各测试试样在烘箱内进行二次硫化, 烘箱温度 200 °C, 硫化时间 3 h。硫化完成将试样停放 24 h, 进行各项性能测试。

1.4 性能测试

(1) 拉伸性能: 按照 GB/T528—2009 在电子拉力机上进行测试。

(2) 撕裂性能: 按照 GB/T529—2008 在电子拉力机上进行测试。

(3) 邵尔 A 硬度: 按照 GB/T531.1—2008 进行测试。

(4) 压缩永久变形: 按照 GB/683 的规定, 选择 A 型试样规格进行测试。

2 结果与讨论

2.1 实验设计

FKM 硫化体系的选择直接影响其性能和应用, 通常选用双酚作交联剂、BPP 作助交联剂进行 FKM 的

硫化。本实验采用回归分析法设计实验, BPP 和双酚两个变量作为影响因子, 设计实验考察两者用量与 FKM 性能的关系。

实验基本配方 (份):

FKM 100, MgO 10, Ca(OH)₂ 5, 纳米高岭土 20, BPP 和双酚均为变量。

BPP 用量设计为 0.6、0.9、1.2, 对应影响因子 X₁, 用 -1、0、1 水平代表; 双酚用量设计为 1.5、2、2.5, 对应影响因子 X₂, 用 -1、0、1 水平代表。配方设计如表 1 所示, 实验结果如表 2 所示。

表 1 实验配方及因素水平表

| 配方编号 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] | 8 [#] | 9 [#] |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| BPP | 水平 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| | 用量 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 1.2 | 1.2 |
| 双酚 | 水平 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 |
| | 用量 | 1.5 | 2 | 2.5 | 1.5 | 2 | 2.5 | 1.5 | 2 |

2.2 实验结果

2.2.1 氟橡胶的硫化特性

对不同硫化剂双酚 A 和促进剂 BPP 用量的 FKM 进行硫化特性测试, 硫化特性参数和硫化曲线分别如表 2 和图 1 所示。

表 2 不同配方 FKM 在 170 °C 的硫化特性参数

| 性能 | 配方编号 | | | | | | | | |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] | 8 [#] | 9 [#] |
| t _{c10} /min | 2.00 | 2.25 | 3.82 | 1.00 | 1.73 | 1.97 | 0.77 | 1.12 | 1.52 |
| t _{c90} /min | 12.27 | 11.03 | 13.33 | 7.72 | 7.93 | 8.45 | 8.45 | 6.80 | 6.47 |
| M ₁₀ /(dN·m) | 7.96 | 12.15 | 14.57 | 9.85 | 12.93 | 15.09 | 11.19 | 14.52 | 17.88 |

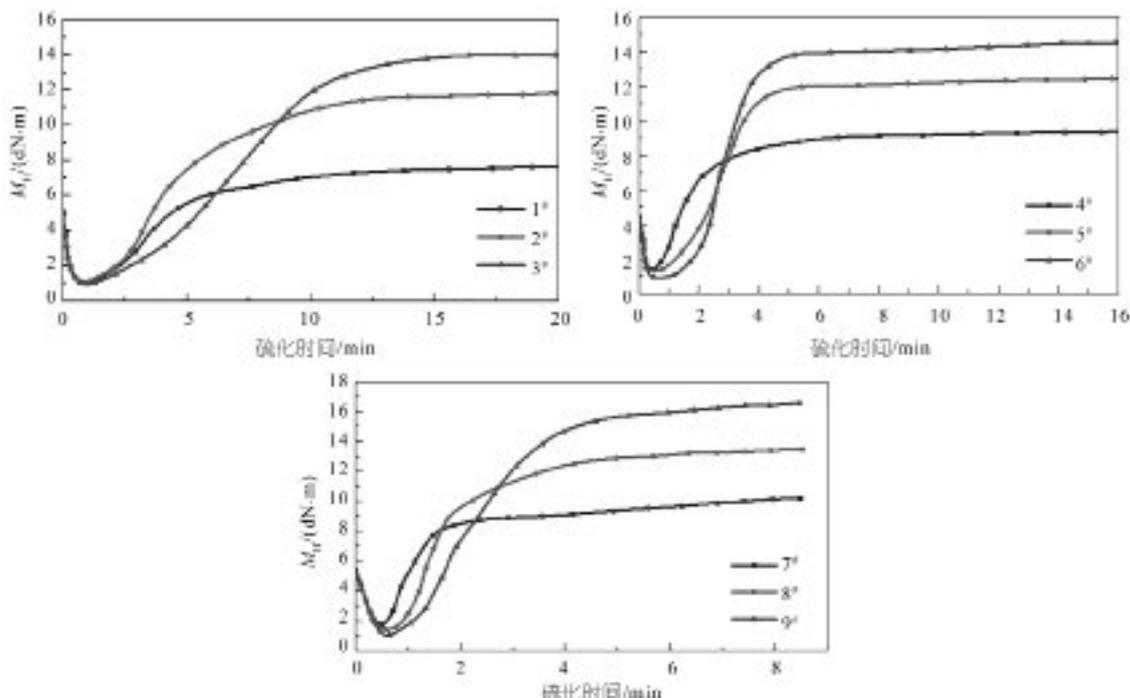


图 1 不同配方 FKM 在 170 °C 的硫化特性曲线

从表 2 可以看出, 当 BPP 的用量固定, 随着双酚 AF 的量增多, 硫化速度减缓, t_{c90} 和 t_{c10} 均延长, M_H 有所升高, 且胶料的硫化特性参数随双酚 AF 用量变化而升高和降低的幅度大致相同。当双酚 AF 用量固定, 随着 BPP 使用量的增多, 硫化的速度加快, t_{c90} 和 t_{c10} 均缩短, M_H 也有所升高。

这是由于在 FKM 的硫化过程中, 双酚 AF 作硫化剂, 而 BPP 主要起到促进作用。当 BPP 的用量固定, 双酚 AF 的用量增多时, 体系中的促进剂含量不变, 而需要促进的硫化剂却在增加, 所以促进效果相对减缓; 同时硫化剂的增加, 使得橡胶的交联密度增加, 硫化程度提高。另外, 硫化剂含量增多, 促进效果减缓, 胶料可以在软化到一定程度以后才开始增大扭矩, 所以 t_{c90} 和 t_{c10} 均延长。

当双酚 AF 用量固定, 体系中 BPP 含量增多时, 促进作用越明显, 可以在短的时间内硫化完全。由于双酚 AF 的用量不变, 硫化过程交联密度和交联程度

有限。另外, BPP 的量增多, 硫化速率加快, 在胶料还没有完全软化的情况下就已经硫化, 扭矩开始增加, 所以表现为 t_{c90} 和 t_{c10} 均缩短。

2.2.2 氟橡胶的力学性能

对比不同用量双酚 AF 和 BPP 对 FKM 硫化胶常规力学性能的影响, 由表 3 及图 2 可以看出, 当 BPP 的用量固定, 随着双酚 AF 的用量增多, FKM 硫化胶的邵尔 A 硬度、拉伸强度和 100% 定伸应力都呈现增大趋势, 而拉伸伸长率降低, 且当双酚 AF 的用量大于 2 份时, 性能变化的幅度有所降低。这是因为双酚 AF 用量增多, 硫化胶的交联密度增大。橡胶分子链之间由于交联点增多, 从而相互作用力增大, 导致分子链的作用力下降, 在橡胶性能表现为硬度增大; 另外, 在一定范围内, 拉伸强度随交联密度增大而增大^[9], 超出这个范围, 过大的分子链相互作用力会限制分子链受外力作用时的舒展和取向, 表现为橡胶的拉伸强度和拉伸伸长率下降。

表 3 不同配方 FKM 硫化胶的常规力学性能

| 性能 | 配方编号 | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] | 8 [#] | 9 [#] |
| 邵尔 A 硬度 / 度 | 76 | 80 | 81 | 82 | 81 | 84 | 80 | 81 | 81 |
| 拉伸强度 / MPa | 14.5 | 16.5 | 16.9 | 16.0 | 17.2 | 17.6 | 14.2 | 16.3 | 16.4 |
| 拉伸伸长率 / % | 257 | 225 | 179 | 232 | 218 | 171 | 213 | 203 | 168 |
| 100% 定伸应力 / MPa | 4.7 | 6.9 | 8.3 | 5.7 | 8.1 | 9.4 | 5.0 | 7.4 | 9.2 |
| 压缩永久变形 / % (200 °C × 12 h) | 36.8 | 26.5 | 20.2 | 28.4 | 23.2 | 18.0 | 33.5 | 21.8 | 16.3 |

当双酚 AF 用量固定, 体系中 BPP 含量增多时, 橡胶的拉伸强度和 100% 定伸应力呈现先增大后减小的变化趋势, 拉伸伸长率逐渐降低。这是由于 BPP 含量增多时, 促进双酚交联的反应过快, 反而影响了硫化剂交联的有效性, 致使部分硫化剂未能形成有效的交联, 添加过多的促进剂使得硫化胶的性能下降。

根据表 3 中的实验结果, 绘制 FKM 性能随 BPP 和双酚 AF 用量变化的等高线图, 如图 2 所示。

对比不同用量双酚 AF 和 BPP 对 FKM 硫化胶高温压缩永久变形的影响, 由图 1 发现, 随着双酚 AF 和 BPP 的用量增多, FKM 硫化胶的压缩永久变形逐渐减小, 但总体而言, BPP 对 FKM 的压缩永久变形的影响较小。这是由于双酚 AF 用量的增加, 硫化胶内部形成的交联网络更为完善, 使得橡胶承受外力的能力增强, 形变量减小。

2.3 回归方程数学模型的建立及检验

大量的实践已证明, 胶料的各项性能和配方因子之间呈高度相关性, 在一定范围内, 可以用一个完全

二次多项式表示^[10]:

$$y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j$$

其中, y 表示橡胶的性能指标, X 表示配方因子, b 为回归模型的系数, i, j 表示配方因子数。

经过回归分析计算数学模型的系数, 得到 FKM 的各项性能指标与双酚 AF 和 BPP 用量配方因子之间的回归方程式, 如表 4 所示。

表 4 FKM 的基本性能回归方程

| 性能 | 回归方程 |
|----------------------|--|
| $M_H / (dN \cdot m)$ | $y = 12.92 + 1.49 \times X_1 + 3.09 \times X_2 + 0.42 X_1^2 - 0.44 X_2^2 + 0.02 \times X_1 \times X_2$ |
| 邵尔 A 硬度 / 度 | $y = 82.33 + 0.83 \times X_1 + 1.33 \times X_2 - 2.5 X_1^2 - 1 \times X_1 \times X_2$ |
| 拉伸强度 / MPa | $y = 17.42 - 0.17 \times X_1 + 1.03 \times X_2 - 1.13 X_1^2 - 0.73 X_2^2 - 0.05 \times X_1 \times X_2$ |
| 拉伸伸长率 / % | $y = 215 - 12.83 \times X_1 - 30.67 \times X_2 + 0.5 X_1^2 - 12 X_2^2 + 8.25 \times X_1 \times X_2$ |
| 100% 定伸应力 / MPa | $y = 8.01 + 0.28 \times X_1 + 1.92 \times X_2 - 0.82 X_1^2 - 0.42 X_2^2 + 0.15 \times X_1 \times X_2$ |
| 压缩永久变形 / % | $y = 22.07 - 1.98 \times X_1 - 7.37 \times X_2 + 2.65 X_1^2 + 1.7 X_2^2 - 0.15 \times X_1 \times X_2$ |

通过实际检测数据与数学模型预测值对比, 回归分析建立的数学模型是否准确。

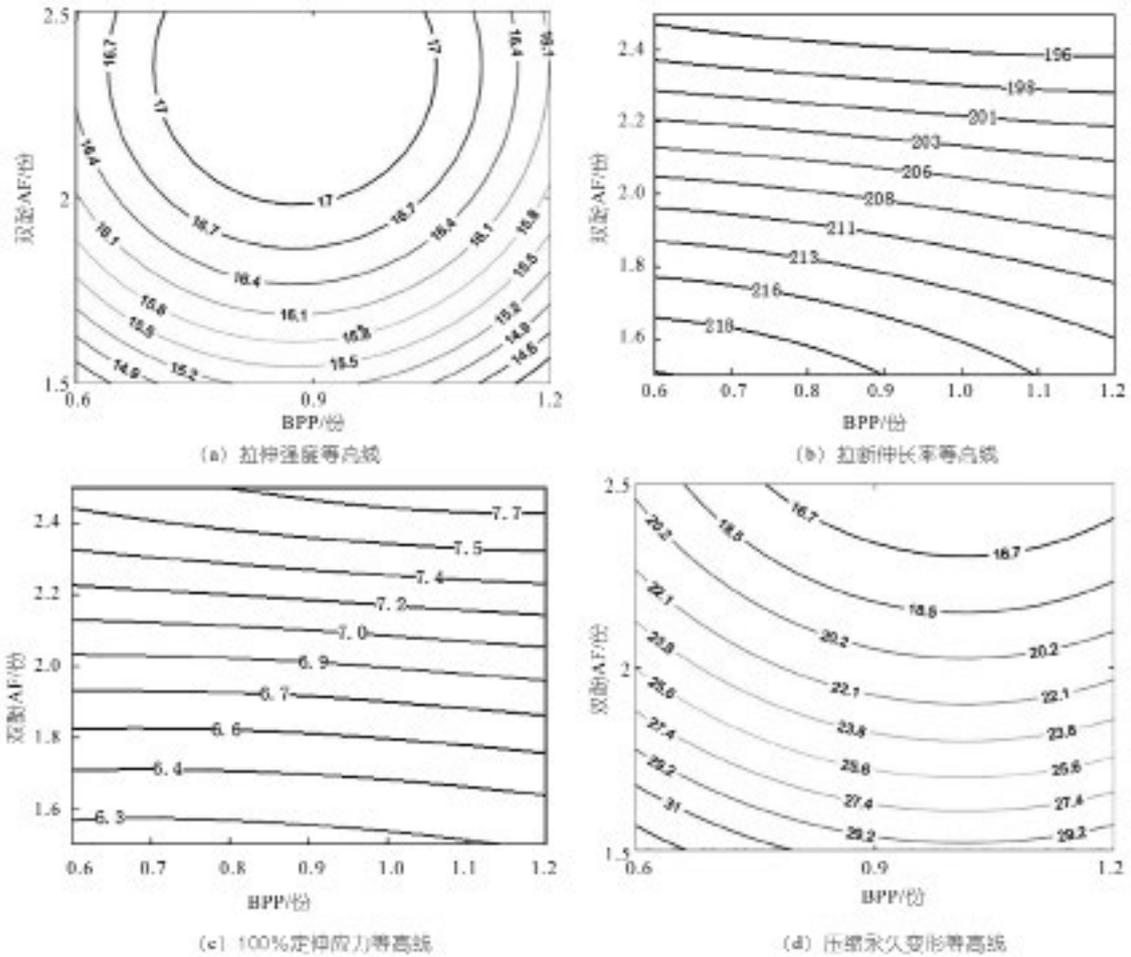


图2 FKM的力学性能等高线

当BPP用量为0.9份,双酚AF用量为2份时,实际检测各项性能数据如表5。BPP用量为0.9份,双酚AF用量为2份时,对应模型中 $X_1=1, X_2=0$,将其代入表4的回归方程中,即可预测出FKM的各项性能。

表5 数学模型预测值与实测值对比

| 性能 | 实测值 | 预测值 |
|----------------------------|-------|-------|
| $M_H/(dN \cdot m)$ | 12.93 | 12.92 |
| 邵尔A硬度/度 | 81 | 82.33 |
| 拉伸强度/MPa | 17.2 | 17.03 |
| 拉伸伸长率/% | 218 | 215 |
| 100%定伸应力/MPa | 8.1 | 8.01 |
| 压缩永久变形/(% (200 °C × 12 h)) | 23.2 | 22.07 |

由表5对比可知,由数学模型计算得来的预测值与FKM实际性能接近,表明此次建立的数学模型是比较准确的,建立的数学模型能够较为准确地反映FKM中BPP和双酚AF的用量对其各项性能的影响,为材料性能设计和配方优化提供了模型和参考。

4 结论

(1) 双酚AF和BPP硫化体系中,BPP对FKM的硫化特性影响较大。当BPP的用量不变,双酚AF的用量增多,硫化速度减慢,交联密度会提高;双酚AF用量不变,BPP的用量增多,胶料的硫化时间缩短。

(2) 双酚AF和BPP硫化体系中,双酚AF对FKM的物理性能影响较大。当BPP的量不变,双酚AF的用量增多,FKM硫化胶的邵尔A硬度、拉伸强度和100%定伸应力增大,拉伸伸长率和压缩永久变形减小;双酚AF用量不变,BPP的用量增多,橡胶的拉伸强度和100%定伸应力先增大后减小,拉伸伸长率逐渐降低。

(3) 根据回归分析法建立的数学模型可以较为准确地预测FKM各项性能随双酚AF和BPP用量变化的趋势。

参考文献：

- [1] 方晓波, 黄承亚. 氟橡胶硫化机理的研究进展 [J]. 有机氟工业, 2007(04):28-33+39.
- [2] 付铁柱, 蔡怀勋, 汪星平. 氟橡胶及硫化机理概述 [J]. 化工生产与技术, 2011,18(05):1-5+51+7.
- [3] 孙永涛, 卢道胜, 刘练, 等. 氟橡胶纳米复合材料的应用研究进展 [J]. 中国塑料, 2022,36(12):167-174.
- [4] 王功亮, 殷浩, 张庆红, 等. 配合体系对低温氟橡胶胶料性能的影响 [J]. 橡胶工业, 2022,69(10):739-744.
- [5] 钱丽丽, 黄承亚. 氟橡胶硫化体系的改进及应用 [J]. 合成材料老化与应用, 2008(01):45-50.
- [6] 洪江永, 孟庆文, 王京辉, 等. 三元氟橡胶硫化时硫化剂和促进剂的配方优化 [J]. 化工生产与技术, 2016,23(05):1-3+9-10.
- [7] 梁中华, 周丽玲, 庄涛. 氟橡胶双酚 AF/BPP 硫化体系的研究 [J]. 特种橡胶制品, 2005(02):10-11.
- [8] 曾凡伟, 肖建斌, 孙军平, 等. 回归分析法研究补强剂对丁腈橡胶/氯化聚乙烯橡胶并用胶性能的影响 [J]. 橡胶工业, 2012,59(06):348-351.
- [9] 王江. 双酚 AF 与 BPP 硫化体系对氟橡胶性能影响的研究 [J]. 辽宁化工, 2021,50(06):788-791.
- [10] 梁宇飞. 回归分析法在橡胶配方试验中的应用 [J]. 化工设计通讯, 2018,44(08):61+93.

Study on the influence of vulcanization system on the properties of fluororubber through regression analysis

Chen Baoping¹, Zhang Wei², Qiao Menghua², Xiao Jianbin^{1*}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China ;

2. Hebei Huami New Materials Technology Co. LTD., Xingtai 054000, Hebei, China)

Abstract: This article uses multiple factor analysis to design experiments and study the effect of the dosage of BPP and bisphenol AF on the vulcanization characteristics and basic properties of fluororubber (FKM). The results showed that within the experimental setting range, increasing the dosage of bisphenol and BPP resulted in an increase in the crosslinking degree of FKM, an increase in the tensile strength and 100% elongation stress of the rubber material, while a decrease in the elongation at break. As the dosage of bisphenol increases, the scorching time gradually increases, and the tensile strength of the rubber material also increases accordingly; When the dosage of bisphenol exceeds 2 parts, the increase rate significantly decreases; With the increase of BPP dosage, the scorching time gradually decreases, and the tensile strength of rubber shows a trend of first increasing and then decreasing. The mathematical model designed based on regression analysis can accurately predict the trend of FKM performance with changes in BPP and bisphenol dosage.

Key words: fluororubber; sulfurization characteristics; regression analysis; bisphenol; benzyl triphenyl phosphorus chloride

(R-03)

