

氟橡胶低温性能改进研究进展

马伟超 杜华太 杜明欣 张春梅 宫志欣

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

文 摘 氟橡胶具有优异的耐油、耐高温、耐酸碱、耐高真空等性能,但由于氟橡胶分子链含有氟原子,使其极性增加、耐低温性能变差。本文从分子结构、共混、配方设计、工艺条件4个方面,综述了国内外氟橡胶低温性能改进的途径,着重分析了分子结构与共混。分子结构改进包括在主链或者侧链加入柔性基团,例如氟醚橡胶、氟硅橡胶等;共混主要是指将通过一定手段将其与低温性能较好的橡胶混合均匀。最后,提出了氟橡胶低温性能改进的发展趋势及应用前景。

关键词 氟橡胶,低温性能改进,发展趋势

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.002

Recent Development on Low-Temperature Modification of Fluorine Rubber

MA Weichao DU Huatai DU Mingxin ZHANG Chunmei GONG Zhixin

(China North Industries Group Corporation Institute 53, Jinan 250031)

Abstract Fluorine rubber is a kind of polymer whose main or side chains contain fluorine atoms. Fluorine rubber has excellent chemical stability and excellent resistance to high vacuum, high temperature, acid and so on. However, because of fluorine atoms, its polarity increases and fluorine rubber has disadvantage in low temperature resistance. From the molecular structure synthetise, blend modification, recipe design and process conditions, we summarized low-temperature modification methods of fluorine rubber. Among these four kinds methodes, we mainly analysis molecular structure synthetise and blend modification. Molecular structure synthetise means the introduction of flexible groups to the main chain or side chain, such as fluoroether rubber and fluorinated silicone rubber; rubber blend means we mix fluoroelastomer and other elastomer which has great low temperature property evenly by some means. At last, we proposed development trends and application of low-temperature modification of fluorine rubber.

Key words Fluorine rubber, Low-temperature modification, Development trend

0 引言

氟橡胶(FKM)中由于氟原子的存在,导致氟橡胶分子链刚性大、耐寒性差,目前通用氟橡胶(23型氟橡胶、26型氟橡胶、246型氟橡胶等)的脆性温度在 -20°C 以上,普通氟醚橡胶的脆性温度为 $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ 。这极大限制了FKM的应用范围。在兵器、航空、航天等领域,由于耐高温、耐低温、苛刻介质的极端工况,需要在保证FKM优异的耐介质、耐高温性能的同时,又具有良好的耐低温性能。特别随着装备全疆域作战的要求,目前兵器装备要求在低温 -43°C 下正常工作、航空航天装备要求在 -55°C 下正常工作,对所用FKM的耐低温性能提出更高要求。

为了改善FKM低温性能,前人做了许多研究,大概分为以下几种类型:(1)改变FKM结构,在FKM分子中引入柔性基团,这种方法可以从根本上改进其低温性能,但成本很高,研制周期较长,难以实现商品化;(2)将FKM与其他橡胶共混,共混中可加入适当增容剂来改善相容性;(3)调节橡胶配方,例如加入增塑剂等,改善其低温性能;(4)优化工艺条件。有关FKM低温性能改进方面,国内还未见有系统性综述,本文从分子结构、共混、配方设计、工艺条件4个方面,综述了国内外FKM低温性能改进的途径,提出了FKM低温性能改进的发展趋势及应用前景。

1 FKM低温性能改进方法

收稿日期:2015-09-07;修回日期:2016-02-29

作者简介:马伟超,1991年出生,硕士研究生,主要从事特种橡胶材料研究工作。E-mail:747107192@qq.com

1.1 改变分子结构

(1)改变侧链结构,在侧链引入柔顺性结构,例如氟醚橡胶;(2)改变主链结构,在主链结构中引入柔顺性结构,提高分子柔顺性,改善低温性能,例如:亚硝基类氟橡胶、氟化磷腈橡胶、氟硅橡胶等。

1.1.1 氟醚橡胶

氟醚橡胶^[1]包括含有全氟乙烯醚的氟橡胶及全氟醚橡胶,它们都具有优异的耐低温性能。氟醚橡胶是由美国杜邦公司在1971年研制成功^[2],由全氟甲基乙烯基醚、四氟乙烯及第三单体构成,商品名为“Kalrez”。其分子中完全不含有C—H键,含氟量高,所以具有极佳的耐热性、耐腐蚀性。并且,其侧链含有甲氧基,增大了高分子链的柔顺性,显著改善了低温性能。

氟醚橡胶^[3-5]由于其分子结构中含有醚键,改变了分子规整性,降低了分子间作用力,从而改善了分子链柔顺性,在改善FKM低温性能同时,保留了其耐腐蚀、耐高温等特点。王珍等^[6]比较了几种氟醚橡胶的结构与低温性能(表1),其中TR₁₀表示低温回缩性能。

表1 几种氟醚橡胶的结构与低温性能

Tab.1 Several fluoroether rubber's structure and low-temperature performance

氟醚橡胶种类	结构	TR ₁₀ /°C
Viton GFLT	$\text{---}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_x\text{---}(\text{CF}_2\text{CHF})_y\text{---}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_z\text{---}$ OCF ₃	-24
Viton GLT	$\text{---}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_x\text{---}(\text{CF}_2\text{CF})\text{---}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_y\text{---}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2)_z\text{---}$ OCF ₃	-30
CKΦ260HT	$\text{---}(\text{CFCF}_3)_a\text{---}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_b\text{---}$ OCF ₃	-30
CKΦ260BPT	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_a\text{---}(\text{CFCF}_2)_b\text{---}(\text{CH}_2\text{CF}_3)_c\text{---}$ OCF ₃	-30
CKΦ260MΠAH	$\text{---}(\text{CFCF}_2)_a\text{---}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_b\text{---}(\text{CFCF}_3)_c\text{---}$ OP(CF ₂) _n CF ₃ OR _y —CN	-24

王兰净等^[1]通过乳液聚合的方式,以四氟乙烯(F4)、偏氟乙烯(F2)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)为单体,在自由基引发剂作用下共聚合成了耐低温特种FKM(FLT)(表2^[11])。

表2 单体比例对聚合物性能的影响

Tab.2 Effect of monomer ratio on properties of polymer

样品	F2:F4:PMVE	拉伸强度/MPa	伸长率/%	硬度/HA	TR ₁₀ /°C
FLT-1	74:4:22	14	300	77	-28
FLT-2	70:6:24	15.5	320	75	-29.7
FLT-5	72:4:24	19.5	290	76	-28.5
F26	常规	13.4	230	75	-17.7

表2表明了各种单体比例对聚合物性能的影响。与国内通用的26型FKM(F26)相比,PMVE的加入

使其TR₁₀降低了10°C以上,且随着PMVE质量分数越多,低温性能越好,当PMVE含量达到一定程度时,TR₁₀下降不明显。

栗付平等^[7]通过热力学分析发现,牌号为CKΦ260MΠAH和Viton GLT的氟醚橡胶不仅具有优异的低温性能,而且具有与F246相当的耐高温性能。

王保明等^[8]通过实验得出,GLT600S氟醚橡胶,脆性温度为-53°C,具有优异的耐低温性能。他通过正交实验得到了低压缩永久变形、耐低温性能优良的氟醚橡胶,其脆性温度可以达到-53°C以下。B. Otazaghine等^[9]合成了不同组成比的偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚共聚物。他得出,随着偏氟乙烯质量分数提高,共聚物T_g降低,当偏氟乙烯质量分数为87%时,共聚物T_g为-41°C,耐低温性能优异。

传统的FKM如聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-TFE-HFP)的T_g为-25~-10°C,当用甲基乙烯基醚(PMVE)代替HFP时,氟醚橡胶的T_g可以达到-30°C。Farrow等人^[10]研究发现,当含有CF₂=CF-OCF₂O—R_f(MOVE)结构时可以更有效地改善FKM的低温性能。实验得出,当FKM中加入MOVE单体时,其T_g可以降到-40°C,并且没有损失其力学性能及耐介质性。

1.1.2 亚硝基类氟橡胶

亚硝基类氟橡胶是主链含有N—O键的氟橡胶^[11],包括二元亚硝基氟橡胶与含有羧基三元亚硝基氟橡胶。20世纪50年代后期,美国Thiokol公司研发出耐低温的二元亚硝基氟橡胶,20世纪60年代,为了改善硫化性能,他们又在二元亚硝基氟橡胶引入第三单体,研发出含有羧基三元亚硝基氟橡胶。文献[12]报道,含有羧基三元亚硝基氟橡胶低温性能优异,T_g为-51°C,在-38°C时仍具有良好的屈挠性能。

1.1.3 氟化磷腈橡胶

氟化磷腈橡胶是一种主链含有氮磷键,侧链还有氟原子的高分子化合物。1965年,由Allcock率先研发成功^[13]。1985年,Ethyl公司^[14]开始商品化生产氟化磷腈橡胶。

氟化磷腈橡胶主链为氮磷键,柔顺性好,低温性能优越,含有氟原子的侧基对主链有良好的保护作用,使其具有良好的耐高温、耐油、阻燃等性能。氟化磷腈橡胶具有一般氟橡胶所不具备的性质,广泛应用于航空航天与军工行业^[15]。

杨晓勇^[16]发现,氟化磷腈橡胶T_g为-60°C,并且能够在-65°C保持弹性,具有优异的低温性能。

张官臣^[14]通过乳液聚合法合成了氟化磷腈橡胶宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年第3期

胶,由于其分子链中引入醚键,所以耐低温性能优异,脆性温度可达 -54°C 。

1.1.4 氟硅橡胶

氟硅橡胶^[17-19]由于其耐高低温、耐老化、耐油等特性,广泛应用于航空航天、石油工业、汽车制造等领域。1951年,美国空军与道康宁公司开展合作,研制成功氟硅橡胶。我国从1958年开始研制氟硅橡胶。氟硅橡胶主链由Si—O键构成,Si—O键较长,旋转位能低,分子链柔顺性好。并且氟硅橡胶的侧链含有三氟丙基,破坏了分子链的规整性,降低了结晶度,提升了氟硅橡胶的低温性能。苏正涛等^[20]通过运用DMTA,验证了三氟丙基甲基乙烯基硅橡胶(FVMQ)具有十分优越的耐低温性能。苏正涛等^[21]研究了氟硅橡胶的低温拉伸性能,他们发现,FS6265氟硅橡胶在 -55°C 下压缩耐寒系数为0.27,在 -50°C 时拉断伸长率达到150%,拉伸强度为16.3 MPa。

Flitney等^[22]运用DMA比较了几种型号的FKM和氟硅橡胶的玻璃化转变温度,氟硅橡胶(FMVQ)的 T_g 在 -50°C 左右,几种型号的FKM的 T_g 在 $-15\sim 0^{\circ}\text{C}$ 。FMVQ低温性能明显好于FKM。

1.2 共混

FKM共混改性包括不同型号FKM之间共混及FKM与其他橡胶的共混,通过共混来改善其低温性能,能够降低生产成本,是一种简洁有效的改性方法。选择合适的增容剂可以有效提升两相相容性。不同型号FKM共混往往是改善其加工性能,对低温性能不能有效的改善,所以本章主要介绍FKM与其他类型橡胶共混。

1.2.1 FKM与氟硅橡胶共混

谭峰等^[23]通过机械共混制备四丙氟橡胶(FEPM)/氟硅橡胶(FMVQ)共混胶。他们得出,纯FEPM脆性温度为 -50°C ,随着FMVQ所占比例增大,共混胶的脆性温度都低于 -53°C 。

1.2.2 FKM与氟醚橡胶共混

北京航空材料研究院,将FKM与氟醚橡胶共混,研制出了FX-13,显著提高了其耐低温性能,其脆性温度达到了 -45°C ,并已成功应用于长征系列火箭当中^[24]。

1.2.3 FKM与硅橡胶共混

与FKM相比,硅橡胶耐低温性能优异。文献^[25]报道,日本信越公司开发的X36100U系列FKM/硅橡胶共混胶具有优异的耐低温性、耐热性、耐介质性,并且成本较低。

肖建斌等^[26]用氟硅橡胶(FSR)作为FKM与硅橡胶(MVQ)的增容剂,制得FKM/MVQ共混胶。所选取的FKM脆性温度为 -23°C ,当FKM/FSR/MVQ

为70/10/20时,共混胶脆性温度降低为 -42.5°C ,低温性能有了明显的提高。氟硅橡胶主链结构与硅橡胶相同,侧基有强极性基团,极性与FKM相似,所以氟硅橡胶可以作为FKM/硅橡胶增容剂。由于FSR的增容作用,共混胶相容性良好,其力学性能接近于FKM。

郭建华等^[27-28]也用硅橡胶与FKM共混来改善其低温性能。所选取的增容剂是硅橡胶接枝甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯(MVQ-g-TFEMA)。得出随着增容剂MVQ-g-TFEMA用量越多,FKM/MVQ共混胶脆性温度不断降低,当MVQ-g-TFEMA质量分数从零增加到11.5%时,共混胶脆性温度从 -36.8°C 下降至 -48.3°C 。

1.2.4 FKM与热塑性聚氨酯弹性体共混

热塑性聚氨酯弹性(TPU)具有优异的耐磨性、耐低温性、耐腐蚀性,将其与FKM共混可以显著提升其低温性能,并降低成本。

杨剑等^[29]研究了FKM与聚醚型热塑性聚氨酯弹性体(TPU)共混胶的性能。通过红外图谱可以看出TPU含有醚键,DMA测试表明纯TPU的 T_g 为 -40°C 。用机械共混法混合FKM与TPU,当共混比(FKM/TPU)为70:30时,共混胶 T_g 比纯FKM的 T_g 降低约 12°C 。董丽杰等^[30]研究了FKM接枝马来酸酐(FKM-g-MAH)增容FKM/TPU共混物的性能。研究表明,纯FKM的 T_g 为 -12°C ,当FKM/TPU/FKM-g-MAH的质量比为75/10/15和55/30/15时,FKM/TPU的 T_g 分别是 -26 和 -24°C ,并且只有一个 T_g 峰。

1.2.5 FKM与乙丙橡胶共混

乙丙橡胶(EPDM)^[31]具有耐腐蚀性、耐热性、耐候性等特点。EPDM分子链柔顺性较好, T_g 低。并且乙丙橡胶在分子结构上与FKM相似,为两者共混提供了理论基础。

余慧等^[32]采用机械共混法将FKM与三元乙丙橡胶共混,采用双硫化体系(双酚AF/DCP)硫化共混胶。当FKM/EPDM为3:1时,硫化胶性能最好,耐低温性显著提升。

钱丽丽等^[33]用静态硫化和动态硫化的方法制得了FKM与EPDM共混胶。通过DMA得出,FKM与EPDM的 T_g 分别为 -9.8 、 -45°C 。当共混胶中含有30和70份EPDM时, T_g 分别为 -10.9 和 -12.9°C 。

1.2.6 FKM与丙烯酸酯橡胶共混

丙烯酸酯弹性体^[34](AECM)及丙烯酸酯橡胶(ACM),具有耐老化性、耐高温、耐油等特点。陈春明等^[35]通过乳液聚合得到含醚基团AECM。随后将AECM与FKM按比例溶于丙酮/二甲醚溶剂中,各自

硫化,得到共混胶,并得到了 FKM/AECM 共混胶的 DMA 曲线。其中,纯 FKM 与 AECM 的 T_g 分别是 -11°C 与 -35°C ,当 FKM/AECM 共混比为 90/10 与 80/20 时,其 T_g 分别是 -12°C 、 -18°C 。当共混比为 70/30 时,出现了两个 T_g 峰,说明此时相容性变差。陈春明等^[36]通过原位聚合的方法合成了 FKM/ACM 复合弹性体,而后各自硫化,得到 FKM/ACM 共混互穿聚合物,做出不同共混比互穿网络弹性体 DMA 曲线。在该谱图中,各条曲线只有一个 T_g 峰,随着 ACM 质量分数增多, T_g 峰向低温方向移动。当 FKM/ACM 共混比为 80/20 时,其力学性能没有明显降低,但耐寒性显著提高。

1.2.7 FKM 与 (氢化)丁腈橡胶共混

丁腈橡胶以优异的耐油性能著称,同时还具有耐老化、耐磨损、气密性好等特点。陈春明等^[37]采用熔融共混的方法,使 FKM 与丁腈橡胶以不同比例在密炼机中熔融混合,随后加入共混胶 T_g 助剂,最后加入硫化剂与促进剂。将混炼好的共混胶转入平板硫化剂硫化,在相容状态下使其各自硫化。通过 DSC 得出,FKM 的值为 -12°C ,当 FKM/NBR 共混比为分别为 90/10、80/20 时,其 T_g 分别为 -15°C 、 -16°C 。DMA 曲线同样可以看出,FKM 的 T_g 为 -11°C ,当 FKM/NBR 共混比为分别为 90/10、80/20 时,其相对应 T_g 分别为 -15.5°C 、 -16.5°C 。当 NBR 质量分数大于 30% 时,二者均出现两个 T_g 峰,说明此时 FKM 与 NBR 相容性变差。

Yeo 等^[38]采用机械共混混合 FKM 与丁腈橡胶,发现随着丁腈橡胶质量分数增加,共混胶 T_g 逐渐降低。当共混比(FKM/NBR)为 60:40 时,低温性能较为优异。

王亚明等^[39]在氢化丁腈橡胶(HNBR)中引入了酚羟基,制备了支化多酚羟基氢化丁腈橡胶(PHHNBR)。采用机械共混法制备了 PHHNBR/FKM。研究后得出,共混胶的 T_g 均低于 FKM,当 PHHNBR 用量分别为 15、50 和 100 份时,共混胶 T_g 分别为 -3.7°C 、 -4.7°C 和 -8.7°C 。

1.2.8 FKM 与氯醚橡胶共混

张璇等^[40]采用机械共混的方法,将 FKM 与二元共聚型氯醚橡胶(ECO)进行共混,首先分别将炭黑加入 FKM 与 ECO,再制备共混胶料,最后加入硫化剂与促进剂,得到共混比与高温耐油性的关系(图 1)。一般而言,橡胶耐油性越好,则低温性能越差。从图 1 看到,随着 ECO 质量分数增加,共混胶耐油性变差,从侧面反映出随着 ECO 的加入,共混胶低温性能有所改进。

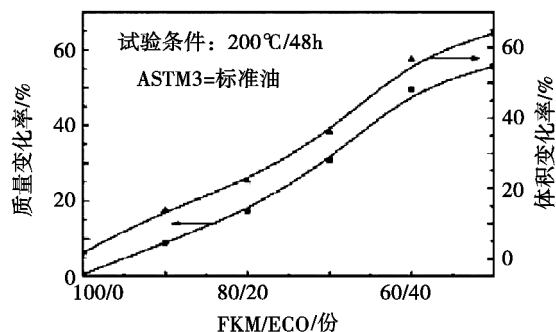


图 1 不同共混比 FKM/ECO 共混硫化胶高温耐油性能
Fig.1 High temperature oil resistance of different blend ratio FKM/ECO cross-linked rubber

图 2 是不同共混比 FKM/ECO 共混硫化胶的动态力学性能图,第①到⑦条曲线 FKM/ECO 并用比例分别为 100/0、90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、0/100。 T_g 分别为 7.1°C 、 5.7°C 、 -6.0°C 、 -2.7°C 、 -7.0°C 、 -5.2°C 和 -36.5°C 。可以看出,随着共混胶中 ECO 质量分数的不断增大,共混胶的 T_g 有降低的趋势。在该实验条件下,纯 FKM 的 T_g 为 7.1°C ,当 ECO 质量分数低于 20% 时, T_g 峰明显向低处偏移,且只显示一个 T_g 峰,说明此时 FKM/ECO 相容性好。

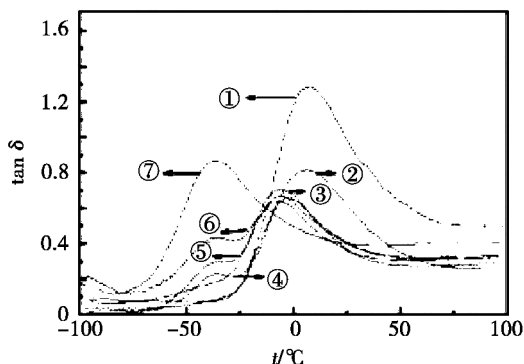


图 2 不同共混比 FKM/ECO 共混硫化胶的动态力学性能

Fig.2 Dynamic mechanical properties of different blend ratio FKM/ECO cross-linked rubber

1.3 配方设计

配方设计主要是从生胶品种、增塑剂、硫化体系、填充剂四个方面来调整配方,改善氟橡胶低温性能。

1.3.1 生胶品种

邢华艳^[41]考察了不同胶种的低温性能(表 3)。在基本配方相同的情况下,CGFLT 的低温性能最好。然而 CGFLT 是全氟醚橡胶,生产技术复杂,成本过高,目前在国内还没有工业化生产。Rem 260 的脆性温度为 -33°C ,低温性能优异。李冠等^[42]考察了国内几个主要厂家生产的 FKM 的耐低温性能(表 4)。通常来说,主链含有醚键或者双键结构的 FKM,其耐低温性能优异;而主链上不含有双键,侧链含有极性基团或者庞大侧基时,耐低温性能较差。

表3 几种FKM的低温性能

Tab.3 Low-temperature performance of several fluororubber

牌号	TR ₁₀ /°C	脆性温度/°C
F2601BL	-17	-19
Rem 260	-21	-33
F2463-1	-18	-30
CG500P	-15	-17
CGFLT	-35	-43
CGA25P	-15	-17

表4 国内主要FKM型号及其脆性温度

Tab.4 Domestic main fluorine rubber type and brittle temperature

生产厂家	FPM 品种	脆性温度/°C
三爱富	2463	-27~-28
	2462	-25
	2603	-25
3M	FC-2174	-25
大金	G716	-24~-25
	G723	-25
晨光	2463	-24~-26

1.3.2 增塑剂

杨高潮等^[43]选用FKM2462,研究了增塑剂对其低温性能的影响。当未添加增塑剂时,其脆性温度为-47°C;当加入6份氟硅油和棕榈蜡时,FKM的 T_g 分别为-54和-51°C。增塑剂的加入,改善了低温性能。张璇等^[40]发现,加入软化剂,如DOP、凡士林、古马隆、石蜡等,也可以使得FKM T_g 降低约2°C。

1.3.3 硫化剂用量

杨高潮等^[43]选取了双酚AF/BPP硫化体系,研究了双酚A的用量对其低温性能的影响。得出随着双酚A用量增加,低温性变差。这是因为,随着双酚A用量增加,分子链中交联点增加,交联密度增大,限制了分子链的柔顺性,使其低温性能变差。

1.3.4 填充剂

邢华艳^[41]发现,CGFLT与Rem 260两种型号FKM耐低温性能较好,研究了填料对两种橡胶低温性能的影响(表5、表6)。

在其他配方都相同的条件下。由表5得出,硅酸钙的加入使得Rem 260低温性能优越。由表6得出,氟化钙的加入使得CGFLT低温性能优越。当然,要从综合应用来考量配方设计,不能只着眼于其对低温性能的改进。李恩军等^[44]研究了PTFE微粉填充改性FKM。当填料只有炭黑N774时,FKM脆性温度为-35°C;当PTFE微粉用量达到10份时,FKM脆性温度为-42°C。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第3期

表5 不同填料对Rem 260的影响

Tab.5 Effect of different stuffing on Rem 260

填料	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	硬度/HA	压缩永久变形/%	TR ₁₀ /°C	断裂温度/°C
硫酸钡	13.0	200	74	20	-21	-33
硅酸钙	12.8	240	75	22	-23	-36
硅藻土	13.5	230	77	23	-22	-34
氟化钙	14.0	210	76	21	-22	-35

表6 不同填料对CGFLT的影响

Tab.6 Effect of different stuffing on Rem 260

填料	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	硬度/HA	压缩永久变形/%	TR ₁₀ /°C	断裂温度/°C
硫酸钡	12.5	210	75	40	-32	-40
硅酸钙	13.9	250	74	40	-35	-42
硅藻土	13.5	230	76	41	-33	-42
氟化钙	14.0	220	77	43	-38	-44

1.4 工艺条件

杨高潮等^[43]选用FKM2462为原料胶,研究了薄通次数与脆性温度的关系。发现随着薄通次数增加,脆性温度降低,当薄通10次以后,脆性温度降低不明显。

2 结语

目前来看,国内普通FKM能够保持弹性的温度为-15~-20°C。与国外相比,国内通用的FKM耐低温性能较差。国内外在此领域的研究主要在以下两个方面。

(1)化学改性。改变FKM分子结构,引入柔性基团。化学改性FKM的办法可以从根本上解决FKM耐低温性差的问题,但是化学改性过程十分复杂,研制周期很长,需要很大的投资,性价比低。

(2)物理改性。这种方法简捷有效,成本低。但是共混胶的选择与工艺过程十分重要。将FKM与其他橡胶共混后,往往损失了FKM原有的耐油、耐高温等性能。目前还没有看到通过共混改善FKM低温性能并不损害其原有特性的方法。

相比其他方法,通过橡胶共混提升FKM低温性能是一种简洁有效的方法,是未来发展趋势。难点在于选择何种橡胶共混,如何共混均匀以及合成适当的增容剂。如果不能混合均匀,共混胶力学性能、低温性能都会变差,以至于失去了共混意义。

参考文献

- [1] 王兰净,赵少春.耐低温特种氟橡胶合成[J].有机氟工业,2012(3):8-11.
- [2] BARNEY A L, KALB G H, KHAN A A. Vulcanizate properties from a new perfluoroelastomer [J]. Rubber Chemical and Technology, 1971, 44(3):660-667.
- [3] 张亨.全氟醚橡胶的性能研究进展[J].橡塑技术与装备(橡胶版),2015, 41(3):29-34.
- [4] 张亨.全氟醚橡胶的性能、生产和应用[J].有机氟工业

- 业,2013(3):38-40.
- [5] 孟婷.耐低温橡胶材料的研究进展[J].橡塑资源利用,2014(1):16-18.
- [6] 王珍,栗付平,边俊峰.氟醚橡胶的结构和高低温性能研究[J].世界橡胶工业,2003,32(9):3-4.
- [7] 栗付平,边俊峰,张洪雁.氟橡胶与氟醚橡胶的性能对比研究[J].特种橡胶制品,1998(4):1-3.
- [8] 王保明,王亚明,谭锋,等.耐高低温氟醚橡胶密封材料的研制[J].润滑与密封,2011,36(6):79-82. DOI:10.3969/j.issn.0254-0150.2011.06.020.
- [9] OTAZAGHINE B, SAUGUIT L, BOUCHER M, et al. Radical copoly-merization of vinylidene fluoride with perfluoroalkylvinylethers[J].European Polymer Journal.,2005,41(8):1747-1756.
- [10] PETER F, FABIANO M, SOLVAY S S. New low-temperature FKM for effective sealing in the chemical industry[J]. Sealing technology,2010(1):8-12.
- [11] 谢遂志,刘登祥,周鸣峦主编.橡胶工业手册(修订版,第一分册):生胶与骨架材料.北京:化学工业出版社,598-605.
- [12] 张亨.亚硝基类氟橡胶[J].甘肃石油和化工,2013(2):1-3.
- [13] ALLCOCK H R, KUGEL R L. Synthesis of high polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles[J]. Am. Chem. Soc., 1965(87):4216-4217.
- [14] 张官臣.中国橡胶,2005,21(24):23-26.
- [15] 宝冬梅,刘吉平.聚磷腈材料在航空航天及军工领域的应用研究[J].中国塑料,2012(26):92-97.
- [16] 杨晓勇.中国特种氟橡胶研究进展[J].高分子通报,2014(5):10-14.
- [17] 王永昌,王庆,龚笑笑.氟硅橡胶的性能及用途[J].橡塑资源利用,2012(6):12-16.
- [18] 朱永康.氟硅橡胶在航空航天工业中的应用[J].广东橡胶,2014(5):5-9.
- [19] 赵柯,邵均林,田军昊,等.氟硅橡胶浅谈[J].浙江化工,2007,38(12):22-24.
- [20] 苏正涛,王景鹤.耐高低温硅橡胶的研究[J].航空材料学报,2006(3):207-212.
- [21] 苏正涛,黄艳华,王鹏.氟硅橡胶的低温拉伸性能研究[J].航空材料学报,2011,31(S1):240-243.
- [22] BOB F. Extending the application of fluorosilicone elastomers[J]. Sealing Technology, 2005(2):6-11.
- [23] 谭锋,王亚明,彭兵.四丙氟橡胶/氟硅橡胶并用胶性能研究[J].橡胶工业,2011,58(12):721-723.
- [24] 边俊峰,王珍.高性能系列氟橡胶[J].橡胶工业,2003,50(1):21-23.
- [25] 马文石.硅橡胶并用胶的开发和应用[J].橡胶工业,1998,45(10):630.
- [26] 肖建斌,安振清,张万民.氟橡胶与硅橡胶共混胶的性能研究[J].特种橡胶制品,2014,35(1):12-14.
- [27] 郭建华,曾幸荣,李红强. MVQ-g-TFEMA 对氟橡胶/硅橡胶共混胶的增容作用[J].弹性体,2010,20(2):25-28.
- [28] 郭建华,曾幸荣,罗权焜,等.氟橡胶/甲基乙烯基硅橡胶共混弹性体的性能[J].合成橡胶工业,2009,32(2):114-117.
- [29] 杨剑,熊传溪.氟橡胶的改性、结构与性能研究[D]. 武汉理工大学,2006:1-10.
- [30] 董雨杰,王颖,杨剑.氟橡胶接枝马来酸酐增容氟橡胶/热塑性聚氨酯共混物的性能[J].合成橡胶工业,2009,32(3):223-226.
- [31] 周童杰,张祥福,张勇. EPDM/氟橡胶的动态硫化[J].橡胶工业,1999,46(10):579-582.
- [32] 余慧,何显儒,容耀强.氟橡胶/三元乙丙橡胶密封材料的制备及性能研究[J].润滑与密封,2013,38(1):39-44. DOI:10.3969/j.issn.0254-0150.2013.01.009.
- [33] 钱丽丽,黄承亚,胡钊.氟橡胶/三元乙丙橡胶并用胶的性能[J].合成橡胶工业,2009,32(3):245-248.
- [34] 王川里.共混比对 ACM/FKM 共混胶性能的影响[J].特种橡胶制品,2009(1):11-14.
- [35] 陈春明,熊传溪.氟橡胶改性及其纳米尺度互穿网络形态研究[D].武汉理工大学,2006.
- [36] 陈春明,熊传溪. Co-continuous phase morphology and properties of fluoroelastomer/epoxy acrylate elastomer blends[J].合成橡胶工业 2009,32(4):293-297.
- [37] 陈春明,熊传溪.氟橡胶/丁腈橡胶共混物的相态结构及性能[J].合成橡胶工业,2008,31(6):460-463.
- [38] YOUNG Y, HYUN H P, CHANG S L. A study on the characteristics of a rubber blend of fluorocarbon rubber and hydrogenated nitrile rubber[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013(19):1540-1548.
- [39] 王亚明,刘岚,彭兵.支化多酚羟基氢化丁腈橡胶/氟橡胶反应型并用胶的制备与性能研究[J].橡胶工业,2012(2):69-73. DOI:10.3969/j.issn.1006-6829.2013.04.002.
- [40] 张璇,罗权焜.氟橡胶/氯醚橡胶共混物的制备及其性能研究[D].华南理工大学,2010.
- [41] 邢华艳.低温氟橡胶混炼胶的配合技术探讨[J].化工生产与技术,2013,20(4):9-12.
- [42] 李冠,邱俊明,邱祖民.耐低温橡胶的研究进展[J].弹性体,2010,20(3):67-71.
- [43] 杨高潮,巨增奖,任丽颖.氟橡胶低温性能研究[J].特种橡胶制品,2010,31(5):29-32.
- [44] 李恩军,张勇,任文坛. FKM/PTFE/炭黑复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2009,56(1):20-24.