

端羟基液体氟26橡胶的制备与应用研究

吴萌¹, 齐士成^{1,2}, 王凯文¹, 张立群¹, 岳冬梅¹

(1. 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 研究端羟基液体氟26橡胶的制备与应用。用硼氢化钾/稀硫酸体系作催化剂对端羧基液体氟26橡胶进行还原制得遥爪聚合物端羟基液体氟26橡胶。分别以端羟基液体氟26橡胶和端羧基液体氟26橡胶作为增塑剂制备氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料。结果表明, 2种液体氟26橡胶与HNBR的相容性好, 加入端羟基液体氟26橡胶的胶料物理性能、耐老化性能以及耐ASTM 1#油性能较好。

关键词: 端羟基液体氟橡胶; 端羧基液体氟橡胶; 氢化丁腈橡胶; 遥爪聚合物; 催化体系; 耐油性

氟橡胶是主链和侧基上碳原子接有电负性极强的氟原子的合成橡胶, 其C—F键能大且共价半径达0.064 nm, 氟原子紧紧包在碳链周围。氟橡胶具有良好的耐热、耐油、耐化学介质性能, 以及其他橡胶不可比拟的优异性能^[1]。分子结构的特殊性造成固体氟橡胶加工性能差, 限制了氟橡胶的发展和应用, 因此液体氟26橡胶应运而生。20世纪60年代美国杜邦公司和美国3M公司同时成功开发液体氟26橡胶^[2-3]。液体氟26橡胶相对分子质量通常在3500~4500, 其既具有良好的加工性能, 又具有固体氟橡胶的优异性能, 很好地弥补了固体氟橡胶在模压、挤出成型中工艺性能较差的缺陷。

目前液体氟26橡胶制备的常用方法是氧化降解法^[4], 高相对分子质量的氟橡胶在氢氧化钠和氧化剂的作用下发生分子链断裂, 通过调整催化剂用量可以控制液体氟橡胶的相对分子质量。但氧化降解法制得的液体氟26橡胶存在端羧基, 其使用寿命受到影响。液体氟橡胶主要用于粘合剂、密封剂和填缝剂等^[5-6]。

本工作对端羧基液体氟26橡胶的端羧基还原, 制得端羟基液体氟26橡胶。在氢化丁腈橡胶(HNBR)中分别加入端羧基液体氟26橡胶和端羟基液体氟26橡胶作为增塑剂, 研究其对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

液体氟26橡胶和HNBR(加氢度95%), 实验室自制; 硼氢化钾(分析纯), 北京益利精细化学品有限公司产品; 氯化锌(分析纯), 北京现代东方精细化学品有限公司产品; 四氢呋喃(分析纯)、氢氧化钙(分析纯)和氧化镁(分析纯), 北京化工厂产品; 炭黑N330, 上海乔迪化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

JIC-725型双辊开炼机, 广东湛江橡塑机械制造有限公司产品; XLB-D350×350型平板硫化机, 上海橡胶机械制造有限公司产品; P355B2型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; Bruker TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪和Bruker AV400型核磁共振谱(NMR)仪, 德国Bruker公司产品; XSH型邵氏硬度计, 营口市材料试验机厂产品; CMT4104型电子拉力机, 深圳新三思材料检测有限公司产品; DZF-6050型真空干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司产品; RE-52AA型亚荣旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂产品; STEReDSC1型差示扫描量热(DSC)仪, 瑞士Mettler-Toledo公司产品; DMAVA3000型动态热力学性能分析(DMTA)

仪,法国01dB-Metravib公司产品。

1.3 端羟基液体氟26橡胶的制备

将端羧基液体氟26橡胶用四氢呋喃溶剂溶解,量取50 mL胶液加入到三口烧瓶中,恒温水浴加热,加入还原催化剂,搅拌,达到所需时间后结束反应,沉胶、干燥,得到端羟基液体氟26橡胶。

1.4 试验配方

HNBR, 100; 炭黑N330, 50; 氧化镁, 10; 氢氧化钙, 3; 过氧化物DCP, 5; 硫黄, 0.5; 促进剂DM, 1.5; 防老剂445, 2; 液体氟橡胶, 变量(0, 5, 10, 15, 20)。

1.5 试样制备

胶料混炼在双辊开炼机上进行。加料顺序如下: 将HNBR和液体氟橡胶一起塑炼3~4次, 依次加入氧化镁、氢氧化钙、促进剂DM、防老剂445、炭黑N330, 混炼均匀, 加入过氧化物DCP和硫黄, 混炼均匀后下片。胶片停放12 h, 进行硫化特性测试。在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$, 胶片放置12 h后裁样。

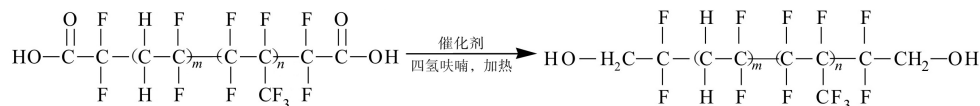
1.6 测试分析

1.6.1 NMR分析

采用Bruker AV400型NMR仪测试液体氟橡胶的NMR谱, 氘代丙酮为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标。

1.6.2 FTIR分析

采用Bruker TENSOR27型FTIR仪测试液体氟橡胶的FTIR谱, 四氢呋喃作溶剂, 采用涂抹法, 扫描波数为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 扫描时间为仪器默认时间32 s。



采用金属硼氢化物复合催化体系对端羧基氟26橡胶的羧基还原制备端羟基氟26橡胶。采用硼氢化钠分别与碘单质、路易斯酸、强酸组成复合催化体系, 采用硼氢化钾分别与碘单质、路易斯酸、强酸组成复合催化体系。试验证明, 使用硼氢化钾和稀硫酸组成的复合催化体系的催化效果最好, 本课题

1.6.3 物理性能测试

硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试; 拉伸强度和撕裂强度分别按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定》测试, 拉伸速率均为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.6.4 耐油性能测试

耐油性能按照GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体试验方法》测试。

1.6.5 DSC分析

采用DSC仪分析混炼胶吸热和放热情况, 观察混炼胶玻璃化温度(T_g)的转变。取微量样品, 精确称量后置于铝箔中测试。测试条件为: 在氮气保护环境下先以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度降温至 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后以 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.6.6 DMTA分析

采用DMTA仪测试混炼胶的相容性, 试样长为15 mm、宽为6 mm、厚为2 mm, 测试扫描频率为10 Hz, 形变为0.1%, 扫描温度为 $-100\sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率3为 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

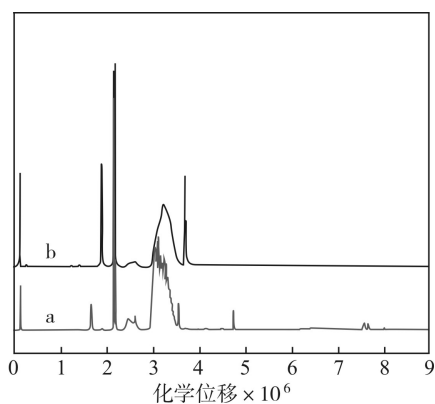
2 结果与讨论

2.1 端羟基液体氟26橡胶

端羧基液体氟26橡胶是低相对分子质量氟弹性体, 是一种分子链两端带有羧基的功能性遥爪聚合物, 在常温下呈半固体状态。端羧基液体氟26橡胶制备端羟基液体氟26橡胶反应示意如下:

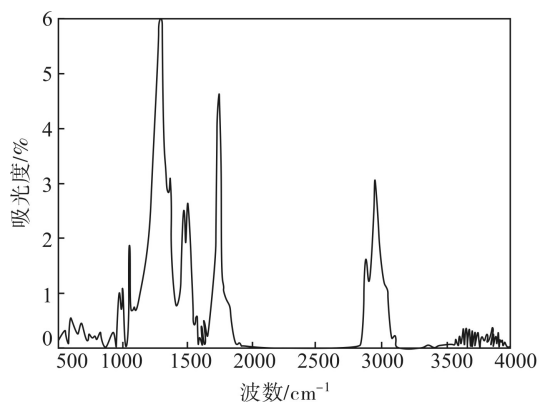
采用该复合催化体系。采用NMR仪对液体氟橡胶的分子结构进行表征, 结果如图1所示。

从图1曲线a可以看出, 在化学位移 $1.6 \times 10^{-6} \sim 1.8 \times 10^{-6}$ 范围内的峰是 $-\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CHF}-$ 结构中氢原子的特征峰, 在 2.06×10^{-6} 处的峰是氘代溶剂中残余氢原子的特征峰, 在 $2.9 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ 范

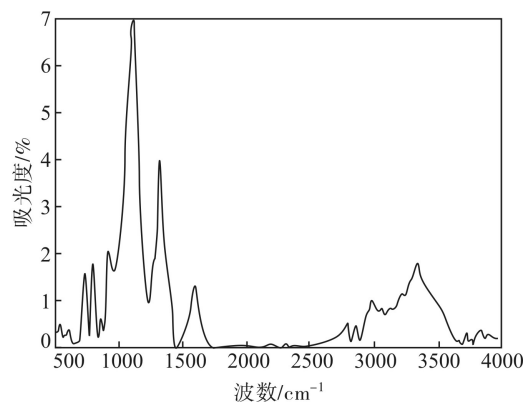


a—端羧基液体氟26橡胶；b—端羟基液体氟26橡胶。

图1 液体氟橡胶的NMR谱



(a) 端羧基液体氟26橡胶



(b) 端羟基液体氟26橡胶

图2 液体氟橡胶的FTIR谱

从图2可以看出，端羟基氟26橡胶在波数3300~2500 cm^{-1} 处有一组非常有特征的宽吸收带，在3000 cm^{-1} 处的主峰比端羧基氟26橡胶明显降低，而且在3500 cm^{-1} 左右出现了端羟基的特征吸收峰，说明使用硼氢化钾/稀硫酸复合催化体系的催化效果非常好，可以还原制得端羟基液体氟26橡胶。

2.2 液体氟橡胶对HNBR物理性能的影响

液体氟橡胶具有很好的增塑性能和耐老化性能。在HNBR中分别加入端羟基液体氟26橡胶或端羧基液体氟26橡胶的胶料物理性能见表1。

从表1可以看出，随着端羧基液体氟26橡胶或端羟基液体氟26橡胶用量增大，胶料的物理性能均有不同程度下降，主要是因为液体氟橡胶具有增塑性，液体氟橡胶的加入使得HNBR分子链间距增

围内的峰是偏氟乙烯分子链段 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 中氢原子的特征峰，在 $4.5 \times 10^{-6} \sim 5.7 \times 10^{-6}$ 范围内的峰是非共轭烯氢 $(-\text{CF}_3) \text{C}=\text{CH}-$ 中氢原子的特征峰，在 $7.5 \times 10^{-6} \sim 7.7 \times 10^{-6}$ 范围内的峰是羧基基团的氢原子特征峰。从图1曲线b可以看出，端羧基液体氟26橡胶反应后在 $7.5 \times 10^{-6} \sim 7.7 \times 10^{-6}$ 范围内的羧基特征峰消失，同时在 $4.5 \times 10^{-6} \sim 5.7 \times 10^{-6}$ 范围内的双键上的氢原子特征峰消失，说明金属硼氢化物复合催化体系不仅将羧基还原为羟基，而且对双键也有一定的还原作用。

为了进一步说明还原反应，又用FTIR对液体氟橡胶进行了表征，结果如图2所示。

表1 液体氟橡胶对HNBR物理性能的影响

液体氟橡胶	邵尔A型 硬度/度	拉伸强度/ MPa	撕裂强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)
空白	71	23.26	55
端羧基液体氟26橡胶用量/份			
5	72	23.84	52
10	73	23.65	48
15	72	22.57	51
20	73	21.67	52
端羟基液体氟26橡胶用量/份			
5	72	24.73	55
10	72	23.87	51
15	72	22.84	50
20	71	22.80	50

大,分子间作用力下降,导致物理性能下降;加入端羟基液体氟26橡胶的胶料拉伸强度总体比端羧基液体氟26橡胶的胶料略高,这是因为带有端羧基的液体氟橡胶比带有端羟基的液体氟橡胶分子链柔性更好,羧基基团中带有2个氧原子,降低了分子间的作用力。

2.3 液体氟橡胶对HNBR耐老化性能的影响

液体氟橡胶对HNBR耐老化性能的影响见表2。

表2 液体氟橡胶对 HNBR 耐老化 (150 °C × 72 h)

性能的影响			
液体氟橡胶	邵尔A型 硬度/度	拉伸强度 /MPa	撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)
端羧基液体氟橡胶用量/份			
5	85	18.73	25
10	85	17.95	25
15	83	18.79	28
20	85	18.70	27
端羟基液体氟橡胶用量/份			
5	84	19.63	27
10	85	19.16	25
15	84	19.01	32
20	84	19.14	32

从表2可以看出:加入2种液体氟橡胶的胶料老化后的邵尔A型硬度大幅增大,说明胶料在老化过程中可能存在二次硫化现象;加入端羧基液体氟26橡胶的胶料老化后拉伸强度变化率比加入端羟基液体氟26橡胶的胶料大,而且加入端羟基液体氟26橡胶的胶料老化后的拉伸强度和撕裂强度均大于加入端羧基液体氟26橡胶的胶料,这说明加入端羟基液体氟26橡胶的胶料耐老化性能较好。

2.4 液体氟橡胶对HNBR耐油性能的影响

将试样分别在ASTM 1#油和ASTM 3#油中浸泡,胶料的耐油性能见表3。

从表3可以看出:在ASTM 1#油中浸泡后的试样质量下降,说明胶料中的物质会析出;加入端羟基液体氟26橡胶的胶料耐ASTM 1#油性能优于加入端羧基液体氟26橡胶的胶料;在ASTM 3#油中浸泡后

表3 液体氟橡胶对 HNBR 耐油性能的影响

液体氟橡胶	150 °C × 72 h浸泡后质量变化率/%	
	ASTM 1#油	ASTM 3#油
空白	-0.59	29.19
端羧基液体氟橡胶用量/份		
5	-1.08	29.50
10	-0.94	26.60
端羟基液体氟橡胶用量/份		
5	-0.71	28.49
10	-0.97	28.35

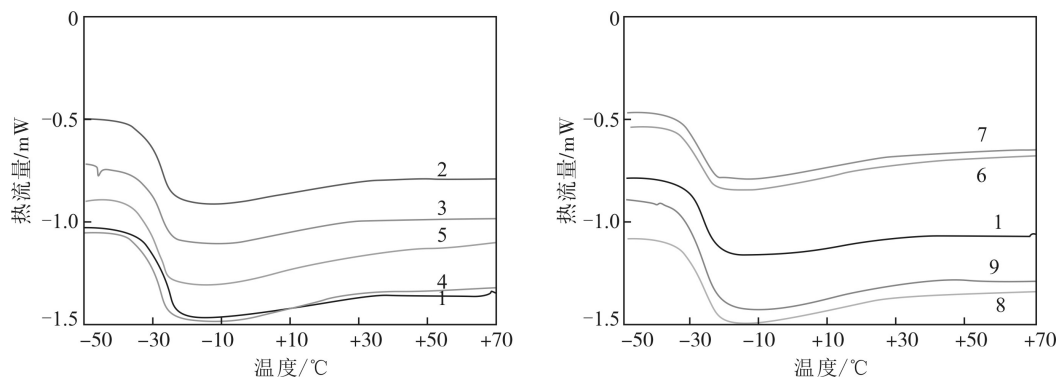
的试样质量变化率均大于28%,而未加入液体氟橡胶的试样质量变化率接近30%,加入液体氟橡胶的试样质量变化率下降2%左右,说明加入液体氟橡胶的胶料耐ASTM 3#油性能有一定程度提高。由于不同标准油中所含的物质不同,不同胶料对不同标准油的吸收情况有一定差别。对于ASTM 3#油,加入端羧基液体氟26橡胶的胶料耐油性能比加入端羟基液体氟橡胶的胶料稍好。这是不同端基对不同标准油耐受性不同造成的。加入液体氟橡胶的胶料整体耐油性能变化不大,其原因一是液体氟橡胶主链的C—F键作用和端基基团作用相抵消;二是加入的液体氟橡胶本身分子链较短,与HNBR共混以后使基体分子间空隙增大。

2.5 DSC和DMTA分析

为了考察HNBR与液体氟橡胶的相容性,进行了DSC分析,结果如图3所示。

从图3可以看出:加入液体氟橡胶的胶料均出现1个与未加入液体氟橡胶的胶料相对应的 T_g ,这表明液体氟橡胶与HNBR完全相容;未加入液体氟橡胶的胶料 T_g 为-27.51 °C,加入端羟基液体氟26橡胶的胶料 T_g 下降,耐低温性能稍有提高。这主要是因为液体氟橡胶具有增塑作用,影响了HNBR分子间的作用力,使得分子链的运动能力有一定程度增强,导致胶料的 T_g 降低。

为了分析胶料的动态力学性能,进行了DMTA测试。胶料的损耗因子($\tan\delta$)峰值及其对应的 T_g 见表4。



1—液体氟橡胶用量0份；2~5—端羧基液体氟26橡胶用量分别为5, 10, 15, 20份；

6~9—端羟基液体氟26橡胶用量分别为5, 10, 15, 20份。

图3 胶料的DSC谱

表4 胶料的 $\tan\delta$ 峰值及其对应的 T_g

液体氟橡胶	$T_g/^\circ\text{C}$	$\tan\delta$ 峰值
空白	-14.67	0.66563
端羧基液体氟橡胶用量/份		
5	-12.81	0.65713
10	-12.61	0.57503
15	-15.76	0.58428
20	-13.47	0.50376
端羟基液体氟橡胶用量/份		
5	-14.08	0.61327
10	-15.26	0.57696
15	-14.43	0.47629
20	-14.43	0.61302

从表4可以看出：加入端羧基液体氟26橡胶和端羟基液体氟26橡胶的胶料 $\tan\delta$ 峰值差别不大，说明端羧基液体氟26橡胶和端羟基液体氟26橡胶与HNBR基体的相容性很好；随着液体氟橡胶用量增大，胶料 $\tan\delta$ 峰值有一定变化，但是变化幅度较小；用端羧基液体氟26橡胶作为增塑剂，胶料的 $\tan\delta$ 峰值所对应的 T_g 随着端羧基液体氟26橡胶用量增大先降低后升高，当用量达到15份时 T_g 降至 -15.76°C ，当用量达到20份时又升高到 -13.47°C ；用端羟基液体氟26橡胶作为增塑剂，胶料的 T_g 也随着端羟基液体氟26橡胶用量增大先降低后升高。说明在一定用量范围内，端羧基液体氟26橡胶和端羟基液体氟26橡胶只起增塑作用，其用量增大，

HNBR分子间间距增大，分子之间的相互作用力减小，从而导致 T_g 下降；当用量超过一定值之后，端羧基液体氟26橡胶和端羟基液体氟26橡胶胶料的HNBR分子之间的交联起主导作用， T_g 有一定程度升高。

3 结论

(1) 采用硼氢化钾/稀硫酸复合催化体系，对端羧基液体氟橡胶进行还原反应，可制备遥爪聚合物端羟基液体氟26橡胶。

(2) 液体氟橡胶与HNBR的相容性非常好，采用液体氟橡胶作为增塑剂的HNBR胶料只有一个 T_g 。加入端羟基液体氟26橡胶的胶料的耐老化性能优于加入端羧基液体氟26橡胶的胶料。

(3) 加入端羟基液体氟26橡胶的胶料物理性能、耐老化性能、耐ASTM 1#油性能优于加入端羧基液体氟26橡胶的胶料，耐ASTM 3#油性能较加入端羧基液体氟26橡胶的胶料略差。

参考文献：

- [1] 杨剑. 氟橡胶的改性、结构与性能研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2006.
- [2] Sandberg C L, Mullins J M, Paul S. Low Molecular Weight Vulcanizable Polymers [P]. USA: USP 3080347, 1963-03-05.
- [3] Gallagher G A. Copolymers of Hexafluoropropylene Vinylidene Fluoride and Aliphatic, Chain Transfer Agents [P]. USA: USP 3069401, 1962-12-18.

- [4] 庄辉, 胡庆华, 徐旭东. 液体氟弹性体的合成和应用[J]. 有机氟工业, 2002(3): 29-32.
- [5] 刘煜, 李吉明, 李娟, 等. 氧化降解法制备羧基封端的

- 液体氟橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(3): 232.
- [6] 李娟, 吕亚非, 齐士成, 等. 端羧基液体氟橡胶的合成及固化性能[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(3): 188-193.

Preparation and Application of Hydroxyl Terminated Liquid Fluororubber 26

Wu Meng¹, Qi Shicheng^{1,2}, Wang Kaiwen¹, Zhang Liquan¹, Yue Dongmei¹

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study, the hydroxyl terminated liquid fluororubber 26 was prepared and its application was investigated. The hydroxyl terminated rubber was prepared by reduction reaction of carboxyl terminated precedent using potassium borohydride/sulfuric acid as catalyst system. The hydroxyl terminated fluororubber 26 and carboxyl terminated fluororubber 26 were then applied in HNBR as plasticizers, respectively. It was found both liquid fluororubbers showed good compatibility with HNBR. The physical properties, aging resistance and resistance to ASTM 1# oil of the HNBR vulcanizates with hydroxyl terminated liquid fluororubber 26 were better.

Keywords: hydroxyl terminated liquid fluororubber; carboxyl terminated liquid fluororubber; HNBR; telechelic polymer; catalyst system; oil resistance



信息·资讯

朗盛与重庆长寿化工合资成立合成橡胶公司

德国朗盛集团与重庆长寿化工有限责任公司达成协议, 双方各出资50%成立合资公司, 独家经销朗盛与重庆长寿化工生产的氯丁橡胶及粘合剂产品。本次交易还有待相关单位批准, 预计于2016年上半年正式达成。

朗盛高性能弹性体业务部负责人称, 重庆长寿化工的渠道优势和齐全的产品组合与朗盛在品质和品牌价值方面的优势相结合, 能实现合作共赢, 提升双方产品的竞争力。

重庆长寿化工负责人表示, 朗盛在安全、环保、产品品质和产品应用方面的优势将为合资公司带来巨大的竞争优势。合资公司将为氯丁橡胶客户提供质量优良的产品和满意的服务, 并为之建立长期的战略合作伙伴。

“中国拥有世界最大的氯丁橡胶市场。随着城市化的推进, 汽车产业的发展以及中国铁路网络的扩张, 预计氯丁橡胶国内需求在中长期将稳步增长。”朗盛大中华区首席执行官表示, “本次结盟将进一步扩大我们的竞争优势, 推进公司在中国市场的发展。”

朗盛位于德国多尔马根的生产基地生产氯丁橡胶, 品牌为拜普林。产品拥有优异的气密性, 对风化、油和热具有良好的耐受性。凭借多项关键技术特性和出色的整体性能, 朗盛氯丁橡胶的应用领域非常广阔, 包括潜水服、电缆护套、减震橡胶制品以及汽车用雨刮器、软管、密封件、隔热泡沫和空气弹簧等。

本刊编辑部