

# 产品应用

## 热硫化氟硅橡胶的性能 加工及应用 (一)

刘爱堂

(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

氟硅橡胶 (FMVQ)是在硅氧烷的侧链上含有  $\gamma$  三氟丙基的一种新型弹性体。因其兼具耐油、耐溶剂 (脂肪族、芳香族、氯化溶剂等)、耐化学药品、耐臭氧、耐天候老化、耐高低温 (空气中长期使用温度范围  $-55 \sim 200^{\circ}\text{C}$ , 短期  $250^{\circ}\text{C}$ ; 在油中长期使用温度  $175^{\circ}\text{C}$ , 短期  $200^{\circ}\text{C}$ )、生理惰性 (抗凝血性) 等一系列优良的特性, 所以作为一种高性能的弹性体材料, 已在国防军工、航空航天、电子

通讯、车辆船舶、石油化工、仪器仪表、医疗卫生等领域得到广泛应用。

氟硅橡胶是 1967年由道康宁公司 (Dow Corning)以 Silastic LS的商品名开发上市的产品。该产品按其硫化方法不同, 可分为室温硫化氟硅橡胶 (RTV<sup>FS</sup>)和热硫化氟硅橡胶 (HTV<sup>FS</sup>)两大类, 本文重点介绍的是热硫化型氟硅橡胶, 其国内外主要品级见表 1所示。

表 1 热硫化型氟硅橡胶的主要品级

种类	品级	密度 / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	外观	生产国家	备注
生胶	LS420	1.30	透明	美国	
	FE2801, 2802, 2803		半透明	中国	分子量 40 ~ 130万
母胶	LS422 (CKTΦT)	1.37	半透明	美国 (前苏联)	
	LS2323	1.37	半透明	美国	
	LS-422 / S432	1.15	半透明	美国	高强度
	S6561	1.14	半透明	美国	共混胶
	CKTΦT -50, 100	1.14		前苏联	与二甲基硅氧烷共聚
混炼胶	LS53U (FE-251U)	1.41	红色	美国 (日本)	硬度 55
	LS63U (FE-261U)	1.46	白色	美国 (日本)	硬度 60 工艺性能改进
	LS2249U	1.46	淡黄色	美国	硬度 55 高抗撕
	LS2311U (FE-271U)	1.47	白色	美国 (日本)	硬度 70 ~ 80 高模量
	LS2332U	1.45	淡黄色	美国	硬度 50 高强度、高抗撕
	FE-351U, 341U, 371U, 381U	1.45	淡黄色	日本	硬度 40 ~ 70 高强度、高抗撕
	LS2370U	—	—	美国	低温性能优良
	LS2380U (FE-271U)	—	—	美国 (日本)	低压缩永久变形
	LS70	—	—	美国	高强度
	LSQ <sub>1</sub> -2840, 2860	—	—	美国	高强度
RTV <sup>FS</sup>	733	—	银灰色	美国	
	142	—	红色	美国	粘合

### 1 氟硅橡胶的重要特性

#### 1.1 耐油、耐溶剂、耐化学药品

氟硅橡胶与甲基乙烯基硅橡胶相比, 其耐油、耐溶剂、耐化学药品极其优良。即使与氟橡胶相比, 耐油、耐溶剂也是良好的。在相同介质、温度、时间下, 氟硅橡胶被浸渍后均显示出了优良的耐久性能, 可以说是在  $-68 \sim 232^{\circ}\text{C}$  下耐非极性介质

的唯一的一种弹性体。

氟硅橡胶耐含甲醇汽油也比较好的, 即使在汽油/甲醇 (85 vol% / 15 vol%) 混合体系中, 硬度、拉伸强度、体积变化都很小, 经 500 h 长时间的浸渍试验, 其结果几乎没什么变化。

#### 1.2 耐热性能

氟硅橡胶的高温分解与硅橡胶一样。即:

(1)侧链氧化;(2)主链断裂;(3)侧链热分解和引起各种复合反应。由于分解产物也会引起主链断裂,所以耐热性能通常比硅橡胶要差一些,在 200℃的温度下已开始氧化老化。但通过添加铁、钛、稀土类氧化物等少量的热稳定剂便可使其获得显著的改善,即使在 250℃高温下也具有足够的耐热性能。

温度对氟硅橡胶的影响比硅橡胶大,但比氟橡胶小。当温度超过 100℃时比氟橡胶显示出更加优良的物性(拉伸强度)。

国外还研究了氟硅橡胶在高温下的使用寿命(150℃×2000 h 175℃×5000 h 200℃×4000 h),其结果仅次于甲基乙烯基硅橡胶。这一现象可认为是氟硅橡胶中  $\alpha$  亚甲基不稳定引起的。

### 1.3 耐寒性能

与普通硅橡胶一样,氟硅橡胶显示出了优良的低温性能。由于氟硅橡胶是以柔软的 Si-O 为主链,所以低温特性优于以 C-C 为主链的氟橡胶。LS2370U 的低温特性更好,脆性温度低达 -89℃,而一般的氟橡胶约为 -30℃。

### 1.4 电性能、耐辐射性能

氟硅橡胶的电性能与普通硅橡胶相近,但特别可贵之处是在高温、低温、潮湿、油、溶剂、化学药品、臭氧等苛刻条件下的变化很小,其电性能见表 2 所示。

表 2 氟硅橡胶的电性能

性 能	LS53	LS63	LS2249	FE-251U
绝缘击穿电压/(kV·mm <sup>-1</sup> )	15.0	13.8	14.2	20
介电常数(10 <sup>2</sup> Hz)	6.4	7.4	6.9	—
(10 <sup>6</sup> Hz)	6.1	6.2	6.2	—
功率因数(10 <sup>2</sup> Hz)	0.01	0.07	0.03	—
(10 <sup>6</sup> Hz)	0.04	0.04	0.03	—
体积电阻/( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1.05 \times 10^{12}$	$1.05 \times 10^{13}$	$1.6 \times 10^{14}$	$4.2 \times 10^{14}$
介电常数(50Hz)	—	—	—	6.04
介电损耗角正切(50Hz)	—	—	—	$3.0 \times 10^{-3}$

氟硅橡胶的耐辐射性能并不突出,但耐辐射老化性能优于甲基乙烯基硅橡胶。在硅橡胶的各品种中,耐辐射性能最好的还是高苯基硅橡胶(可承受  $10^7 \sim 10^8$  拉德的剂量)和苯撑、苯醚撑硅橡胶(耐辐射可达  $10^9$  拉德)。

### 1.5 物理机械性能

氟硅橡胶是兼具耐油、耐溶剂、耐化学药品、耐高温等优良特性的弹性体材料。但它与普通

硅橡胶一样,硫化胶的机械强度(特别是撕裂强度)比较低,因此改善和提高氟硅橡胶的强度也就成了一个重要的研究课题。

美国道康宁公司很早就开发出了高强度、高抗撕氟硅橡胶(LS2332U)。我国对高性能氟硅橡胶的研究主要集中在 20 世纪 80 年代初,尽管从基础研究到应用研究都取得了一定的进展,但与国外相比还存在着不小的差距。

日本信越化学工业公司在原来的基础上,现已开发出了改良型的高强度氟硅橡胶——FE301 系列。这些品级的拉伸强度超过 12MPa,撕裂强度达到了 25~30 kN·m<sup>-1</sup>。

### 1.6 其他特性

氟硅橡胶的耐天候老化性能非常优良,即使暴露 5 年后,仍可保持良好的性能。

臭氧是弹性体老化时生成最多的气体之一,但氟硅橡胶通过动态或静态试验后,未发现龟裂或裂纹的现象。

此外,氟硅橡胶的防霉、生理惰性、抗凝血也是十分良好的。

## 2 氟硅橡胶的加工工艺

### 2.1 混炼

氟硅橡胶虽属固体,但可塑性高,不需塑炼,可直接采用开炼机或密炼机进行混炼。设备的选择可根据胶料批量的大小而定。小批量可采用开炼机混炼,大批量生产时则应采用密炼机进行混炼。

当采用开炼机混炼时,除需要配备腻子刀、刮胶板等辅助工具外,还应在开炼机辊筒上方装备防尘或抽风装置,以减少白炭黑的飞扬。氟硅橡胶的混炼最好是采用专用的设备,不得有其他杂质或胶粒混入。混炼温度应控制在 40℃以下,操作时最好开足冷却水。其加料顺序为:生胶(甲基乙烯基氟硅橡胶)→白炭黑+结构控制剂+集中交联剂→倒胶、薄通 5 次→热处理(鼓风烘箱)→过滤→返炼→热稳定剂+着色剂+交联剂→薄通 8~10 次→出片、停放 12 h 以上→待用。

开炼机混炼吃粉较慢一些,每辊胶料的混炼时间大约在 20~40 min 之间。装胶量随开炼机的规格而有所不同,一般  $\Phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$  的开炼机为 1~2 kg,  $\Phi 250 \text{ mm} \times 620 \text{ mm}$  的为 5~8 kg。

当采用密炼机混炼时,不但可提高生产效率,降低劳动强度,而且还能够减少白炭黑的飞扬和改善操作环境。密炼机混炼的加料顺序基本上与开炼机相似,但对加料间隔时间的要求并不严格。每批胶料的混炼时间约为 8~18min。2L密炼机的填充系数应控制在 0.7~0.75 的范围比较适宜。排胶温度与填料的种类有关,当填料是非补强性填充剂或沉淀法白炭黑时,排胶温度约为 50℃;当填料为气相法白炭黑时,排胶温度约为 70℃。其胶料可在开炼机上下片。

## 2.2 热处理

当采用未经表面改性的气相法白炭黑作补强剂时,胶料中必须加入结构控制剂。但像二苯基硅二醇、硅氮烷等结构控制剂配合的胶料就需要在一定条件下进行热处理,这样才能充分发挥其在胶料中的作用。

热处理的目的在于:(1)使结构控制剂与白炭黑进一步结合;(2)消除低分子挥发物,以避免产生气泡、消耗硫化剂和影响硫化胶性能(特别是压缩永久变形)。一般来讲,热处理的条件为 160~200℃×1~1.5h。胶料经热处理后应

自然冷却,停放时间在 12h以上。

## 2.3 过滤

对挤出制品、压延制品、涂胶制品、膜片制品来讲,机械杂质和未分散的配合剂粒子是导致产品出现质量问题的主要因素之一。因此,对上述制品使用的胶料必须进行过滤。过滤可采用专用的滤胶机,也可用普通挤出机替代。在对胶料进行过滤时,机筒、螺杆的温度应控制到最低。滤网规格以 80~120目为宜,对特殊要求的胶料可采用 200目的滤网进行过滤。

## 2.4 返炼

胶料经停放后,因凝胶含量增加、可塑性降低,所以使用时必须进行返炼。返炼操作在开炼机上进行,辊距由大到小,待胶料包辊后通过几次倒胶(直至表面光滑、平整)即可打卷出片。胶料返炼应适可而止,返炼不足,胶料柔软性差、表面不平整;而返炼过度,则胶料表面会发粘,不利于操作,特别对氟硅橡胶更是如此。

不过,胶料的质量问题有时也可能是其它原因引起的。因此,在出现异常现象时可参照表 3 的方法进行处理。

表 3 氟硅橡胶胶料常见问题及其对策

问 题	原 因	对 策
胶料含有未分散的粒子	(1)生胶或配合剂在存放时混入杂质; (2)胶料在制备或存放时混入杂质	(1)妥善保管原材料,配合剂研磨、过筛; (2)保持操作环境清洁,严格按工艺规程操作,妥善存放胶料; (3)对胶料进行过滤或薄通。
胶料中含有微小胶粒,胶片表面不光滑	(1)混炼时有微量交联剂混入,热处理后部分交联; (2)将未返炼好的胶块混入返炼好的胶料中。	(1)混炼前用酒精擦拭辊筒和挡板及操作器具; (2)返炼时逐渐缩小辊距,防止挤压成胶块; (3)过滤; (4)停放一段时间后,重新返炼或薄通。
返炼时胶料成碎渣,难于返炼	(1)胶料存在结构化现象; (2)胶料出现焦烧。	(1)选用最佳的结构控制剂,并进行热处理; (2)胶料存放温度过高,缩短返炼时间; (3)选用低活性交联剂,返炼时开足冷却水。
胶料返炼时粘辊,表面发粘,出现皱纹	(1)返炼时温度过高; (2)返炼过度; (3)存放时间过长。	(1)返炼时开足冷却水,缩短返炼时间; (2)存放时间尽可能不要超过一个月。
颜料分散不均匀	(1)着色剂颗粒太粗; (2)添加方法不当。	(1)着色剂研磨、过筛; (2)制成着色剂母料添加; (3)薄通、过滤。

## 2.5 半成品

### 2.5.1 挤出

挤出工艺是制造胶管、胶绳、胶条、电线电缆包覆等半成品的成型方法。氟硅橡胶胶料柔软、挤出工艺性能较好,但挤出半成品易变形和粘连,挤出后应及时采用滑石粉隔离并尽快硫化,停放时间不要过长。挤出前若发现胶料过软、挤出半成品挺性太差的话,应及时添加 3~5份气相法白

炭黑。

氟硅橡胶的挤出设备、挤出过程与其他橡胶基本相似,一般采用  $\Phi 30\text{mm}$ 或  $\Phi 65\text{mm}$ 的单螺杆挤出机,螺杆长径比以 10~12、压缩比以 2.5:1 为宜。在挤出时,胶料应在开炼机上进行充分返炼。操作温度以室温为宜,机身、机筒必须通冷却水。对于复合制品(如电线电缆)的挤出,在挤出机上需配置复合机头或“T”型机头。挤出

口型、芯子可根据产品尺寸进行设计加工,但在设计时需考虑到胶料膨胀率的大小,氟硅橡胶的膨胀率比普通橡胶要小一些。

### 2.5.2 压延

采用压延工艺可以制造纯胶薄制品和织物复合制品。要求胶料应具有较高的强度、较小的收缩率和适宜的可塑性,胶片表面要光滑、平整。为改善半成品的压延工艺性能,在胶料中加入少量的聚四氟乙烯粉(5份左右)是非常有效的。

压延设备可采用立式三辊压延机。在实际操作过程中,上辊温度应控制在 $50^{\circ}\text{C}$ 以下,中辊保持在 $20^{\circ}\text{C}$ 左右,下辊要用水冷却。中辊转速固定,下辊转速与中辊速度相同,上辊转速应低于中辊转速,中、上辊转速的速比以 $1.1\sim 1.4$ 为宜。压延速度不宜过快,一般保持在每分钟 $60\sim 300\text{m}$ ,先以低速(每分钟 $30\sim 60\text{m}$ )调整中、下辊距,以保持压延厚度。然后,再调整至正常速度(每分钟 $150\sim 300\text{m}$ )。垫布(聚酯薄膜)应以从中、下辊缝间通过,其缝隙间应保持一定的堆积胶,以使胶片与垫布紧密结合。在进行贴胶或擦胶时,操作过程基本上与上述相同,只是用织物替代了垫布。三辊压延只适用于织物单面覆胶,双面覆胶需采用四辊压延机。通常,出片时(胶板半成品)用上、中辊即可,辊温以室温为宜。

### 2.5.3 涂胶

涂胶工艺主要用于薄膜、耐热耐油涂敷制品、夹布密封件、胶布、绝缘胶带、夹布胶管等半成品的制造,其方法就是将胶浆均匀地涂覆在织物的表面上。

涂胶用胶浆是由氟硅橡胶经溶剂浸泡溶解而成。胶浆固体含量一般为 $15\%\sim 25\%$ ,所用溶剂可选用汽油、丙酮、甲乙酮等有机挥发性溶剂。

涂胶用织物一般用玻璃布、尼龙、聚酯等。为保证涂层与织物能够很好地粘合,涂胶前织物要进行预处理。玻璃布处理主要是脱除加工时的石蜡润滑剂,其处理条件为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}\times 20\sim 30\text{min}$ (低温法)或 $500^{\circ}\text{C}\times 2\sim 4\text{min}$ (高温法)。低温法处理对玻璃布强度损失较小,但石蜡难以彻底消除。尼龙和聚酯热变形较大,涂胶前要进行热定形处理。此外,为增加胶层与聚酯的粘合性能,还需将织物在常温、 $25\%$ 氢氧化钠水溶液中浸

泡 $6\text{h}$

### 2.6 粘合

氟硅橡胶与其他有机橡胶一样,可与金属、塑料、陶瓷、纤维织物等材料进行粘合。但在粘合时应注意以下几点:(1)正确选用粘合剂。(2)粘合面必须进行预处理。例如,金属要用机械打毛(喷砂、打磨、车削)或酸腐蚀(除锈),汽油清洗、碱洗(去油),织物要进行脱脂、碱洗。不锈钢可用三氯乙烯、四氯化碳脱脂、丙酮清洗。(3)粘合剂层应尽可能薄一些,不宜过厚。(4)硫化条件的设定要合理;(5)操作环境应保持清洁,同时要考虑到温度、湿度对粘合的影响。

### 2.7 硫化

氟硅橡胶不同于其他普通橡胶,硫化是分一段、二段两次完成。一段硫化时间短( $1.5\sim 15\text{min}$ ),仅能使制品达到定型的程度;经过二段硫化( $3\sim 6\text{h}$ )后才能够达到完全硫化,硫化胶的各项物性也才能够趋于稳定。

氟硅橡胶可以采用模型硫化(平板模压硫化、传递模压硫化、注压硫化)、加压蒸汽硫化罐硫化、常压热空气硫化等方法来进行制品的加工。

模型硫化最适用于O形圈、皮碗、膜片、油封、衬垫、护套等制品的加工;常压热空气硫化、加压蒸汽硫化主要是用于胶管、胶绳、电线电缆覆盖层等挤出制品的硫化。

#### 2.7.1 模型制品的硫化

平板硫化是模型制品常用的一种硫化方法。其硫化压力通常是在 $15\text{MPa}$ 左右,硫化温度和硫化时间可根据制品厚度、所用硫化剂来确定。对厚度 $3\text{mm}$ 以下的制品,硫化时间在 $2\sim 15\text{min}$ 之间。对于厚制品,厚度每增加 $3\text{mm}$ ,硫化时间应增加 $5\sim 8\text{min}$ 。关于平板硫化一段模压硫化条件和常见的问题及其对策分别见表4.5所示。

注压硫化与平板硫化相比,生产效率高、劳动强度小,可硫化结构复杂的制品,同时也可改善产品的压缩永久变形和撕裂强度。其常用的工艺条件为:料筒温度 $65\sim 95^{\circ}\text{C}$ ,模具温度 $200\sim 230^{\circ}\text{C}$ ,注压周期 $45\sim 180\text{s}$ 。

传递模压硫化具有注压模压硫化的优点,设备投资比注压硫化低,同样适宜结构复杂的制品硫化。

(未完待续)