



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115322578 B

(45) 授权公告日 2024.01.02

(21) 申请号 202211042996.3

(22) 申请日 2022.08.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115322578 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(73) 专利权人 新元化学(山东)股份有限公司
地址 264204 山东省威海市环翠区羊亭工
业新区凤凰山路985号

专利权人 威海新元新材料有限公司

(72) 发明人 于鹏飞 夏金鹏 王华杰 丛飞
周建民 于佳平 邹伟

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219
专利代理师 陈桂玲

(51) Int.Cl.

C08L 83/08 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 7/26 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

C08G 77/24 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2017114983 A, 2017.06.29

CN 114456605 A, 2022.05.10

CN 107021976 A, 2017.08.08

GB 899657 A, 1962.06.27

US 3607899 A, 1971.09.21

审查员 张冬梅

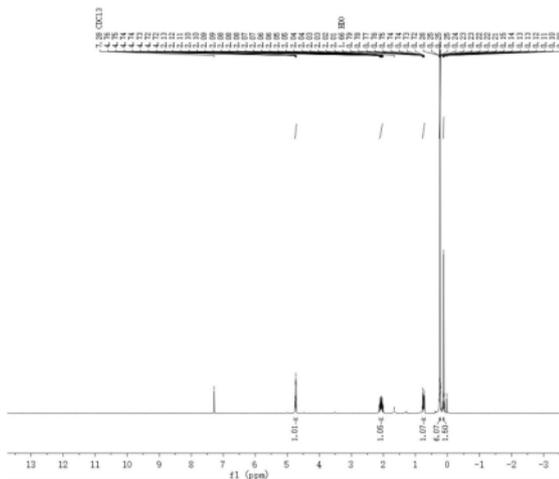
权利要求书3页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种超低硬度液体氟硅橡胶及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种超低硬度液体氟硅橡胶及其制备方法,包括以下重量份的组分:氟硅生胶,100份;气相法白炭黑,20~30份;1#结构化控制剂,3~4份;2#结构化控制剂,1~2份;甲基氟硅油,4~8份;蒸馏水,1~2份;扩链剂,0.3~0.6份;交联剂,0.8~1.6份;催化剂,0.5~1.0份;抑制剂,0.1~0.2份。本发明通过将扩链剂与交联剂复配使用,改善了液体氟硅橡胶的交联网络体系,降低了交联密度,再配合特定的制备方法,可大幅度降低液体氟硅橡胶的硬度,体系中扩链、交联协同作用,可将硬度控制在10度以内。



1. 一种超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,按重量份数计,包括以下组分:

氟硅生胶,100份;

气相法白炭黑,20~30份;

1#结构化控制剂,3~4份;

2#结构化控制剂,1~2份;

甲基氟硅油,4~8份;

蒸馏水,1~2份;

扩链剂,0.3~0.6份;

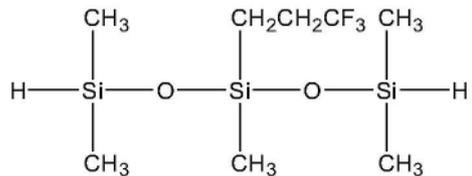
交联剂,0.8~1.6份;

催化剂,0.5~1.0份;

抑制剂,0.1~0.2份;

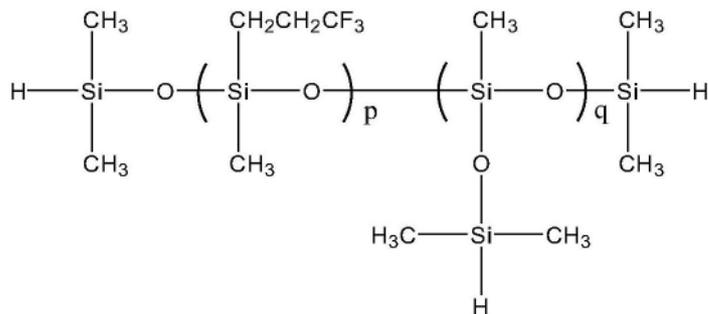
所述的氟硅生胶为两端为乙烯基的氟硅氧烷聚合物,粘度为100000~200000cp,25℃,乙烯基质量分数为0.08%~0.12%;

所述的扩链剂具有式(I)所示的结构:



(I);

所述的交联剂具有式(III)所示的结构:



(III);

式(III)中,p=3~15的整数,q=1~15的整数。

2. 根据权利要求1所述的超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,所述的气相法白炭黑BET法比表面积为175~225m²/g。

3. 根据权利要求1所述的超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,所述的1#结构化控制剂为三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氮烷。

4. 根据权利要求1所述的超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,所述的2#结构化控制剂为低分子量的羟基氟硅油,粘度为50~150cp,25℃。

5. 根据权利要求1所述的超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,所述的扩链剂按如下方法制备得到:将四甲基二氢二硅氧烷和浓硫酸混合均匀并升温至40~50℃,然后向其中滴加3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅烷搅拌反应,滴加完成后,继续搅拌2~4h,中和体系,过

滤,收集滤液并精馏得到式(I)结构的扩链剂;

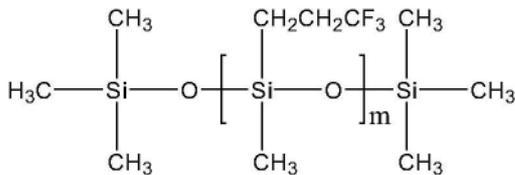
所述的3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅和四甲基二氢二硅氧烷的投料摩尔比为1:(1.5~2.0);

所述的浓硫酸的投料量为3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅和四甲基二氢二硅氧烷投料总质量的2%~5%;

滴加时搅拌反应的温度为40~50℃,体系中和剂为碳酸钠或碳酸氢钠,其用量为浓硫酸质量的2~4倍;

滤液的精馏条件为控制10:1的回流比,截取76~78℃/-0.096MPa的馏分。

6.根据权利要求1所述的超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,所述的甲基氟硅油具有式(II)所示的结构:



(II);

式(II)中,m=3~12的整数。

7.根据权利要求6所述的超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,所述的甲基氟硅油按如下方法制备得到:将三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷和六甲基二硅氧烷混合均匀,然后向体系中加入酸性催化剂进行开环聚合反应,反应完成后中和物料,过滤,负压、升温脱除低沸点的小分子,降温即得;

所述的三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷和六甲基二硅氧烷的投料质量比为1:(0.1~0.15);

所述的酸性催化剂为三氟甲磺酸或浓硫酸,其投料量为三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷和六甲基二硅氧烷投料总质量的0.2%~2%;

所述的开环聚合反应的温度为50~80℃,反应时间为3~6h;

采用碳酸氢钠中和反应,其投料量为酸性催化剂投料质量的2~4倍;

所述的脱除低沸点小分子的条件为温度180~200℃、压力-0.09MPa至-0.1MPa。

8.根据权利要求1所述的超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,所述的催化剂包括氯铂酸、氯铂酸/烯炔硅氧烷络合物、异丙醇改性的氯铂酸、氯铂酸二乙炔基四甲基二硅氧烷络合物中的至少一种,其中铂的含量为2000~5000ppm。

9.根据权利要求1所述的超低硬度液体氟硅橡胶,其特征在于,所述的抑制剂为1-乙炔基-1-环己醇、2-甲基-3-丁炔基-2-醇、3-甲基-1-戊炔基-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇中的至少一种。

10.一种权利要求1所述的超低硬度液体氟硅橡胶的制备方法,包括如下步骤:

将氟硅生胶、部分的气相法白炭黑和2#结构化控制剂加入到真空捏合机中进行混炼,再分批将剩余的气相法白炭黑和1#结构化控制剂加入,室温下捏合2h,然后向体系中加入水并升温至150~180℃热处理1~3h,再加入剩余的氟硅生胶和甲基氟硅油进行稀释,停放过夜;取部分胶料,按比例向其中加入催化剂,搅拌均匀,得到A组分;取另一部分胶料,按比例向其中加入扩链剂、交联剂和抑制剂,搅拌均匀,得到B组分;将制备的A组分和B组分按照质

量比1:1混合均匀,负压脱泡,即得所述的超低硬度液体氟硅橡胶。

一种超低硬度液体氟硅橡胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶材料技术领域,具体涉及一种超低硬度液体氟硅橡胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 氟硅橡胶在保持有机硅材料的耐高低温性、电气绝缘、耐老化等优异性能的基础上,还具有氟材料优良的耐烃类溶剂、耐油性、阻燃型、低表面能等一系列的性能特点,可用来制备各种耐油部件,是国防工业、航空航天、汽车工业和石油化工等领域必不可少的重要材料。

[0003] 硬度是衡量橡胶制品性能的重要指标之一,通常情况下液体氟硅橡胶制备的材料硬度范围为30-70度。当橡胶硬度低于10度时,其分子柔性较大,分子间相互作用力弱,制品的拉伸强度、抗撕强度低,伸长率大,材料很容易变形,强度很差,这些因素使得超低硬度氟硅橡胶的加工性能普遍很差而且容易发黏,造成施工困难、良品率低、制品无法重复使用等诸多问题,极大的限制了低硬度氟硅橡胶的应用,无法满足多种使用需求。因此,开发一种超低硬度的液体氟硅橡胶具有重要的意义和广泛的应用价值。

[0004] 专利文件CN202010893649.6公开了一种低硬度双组分加成型液体氟硅橡胶及其制备方法,主要使用了端乙烯基硅氧链节与主链三氟丙基甲基硅氧链节之间存在一个二甲基硅氧链节结构的氟硅基础胶,其结构保证了乙烯基的交联活性和氟硅橡胶的耐油性,按此方法制备的氟硅橡胶的硬度为30度左右,对于超低硬度领域的橡胶材料稍显不足;专利文件CN201811003198.3公开了一种加成型氟硅橡胶组合物及其制备方法、氟硅橡胶和涂料,该氟硅橡胶基胶的结构为三氟丙基甲基硅氧链节和二甲基硅氧链节共聚的形式,由于其中引入了较多的二甲基硅氧链节,导致其耐油性较差,另外该方法制备的氟硅橡胶的硬度均超过45度,无法得到硬度低于10度的超低硬液体氟硅橡胶。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的不足,本发明提供一种超低硬度液体氟硅橡胶及其制备方法。本发明通过将扩链剂与交联剂复配使用,扩充了生胶分子链段长度,改善了液体氟硅橡胶的交联网络体系,降低了交联密度,再配合特定的制备方法,可大幅度降低液体氟硅橡胶的硬度,体系中扩链、交联协同作用,可将橡胶硬度控制在10度以内。

[0006] 本发明为实现上述目的,采用的技术方案如下:

[0007] 一种超低硬度液体氟硅橡胶,按重量份数计,包括以下组分:

[0008] 氟硅生胶,100份;

[0009] 气相法白炭黑,20~30份;

[0010] 1#结构化控制剂,3~4份;

[0011] 2#结构化控制剂,1~2份;

[0012] 甲基氟硅油,4~8份;

[0013] 蒸馏水,1~2份;

[0014] 扩链剂,0.3~0.6份;

[0015] 交联剂,0.8~1.6份;

[0016] 催化剂,0.5~1.0份;

[0017] 抑制剂,0.1~0.2份。

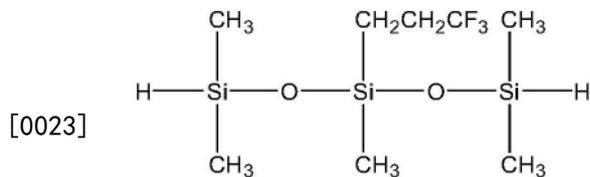
[0018] 根据本发明,优选的,所述的氟硅生胶为两端为乙烯基的氟硅氧烷聚合物,粘度为100000~200000cp(25℃),乙烯基质量分数为0.08%~0.12%。

[0019] 根据本发明,优选的,所述的气相法白炭黑BET法比表面积为175~225m²/g。

[0020] 根据本发明,优选的,所述的1#结构化控制剂为三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氮烷。

[0021] 根据本发明,优选的,所述的2#结构化控制剂为低分子量的羟基氟硅油,粘度为50~150cp(25℃)。

[0022] 根据本发明,优选的,所述的扩链剂具有式(I)所示的结构:



(I)。

[0024] 根据本发明,优选的,上述扩链剂的制备方法为:将四甲基二氢二硅氧烷和浓硫酸混合均匀并升温至40~50℃,然后向其中滴加3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅烷搅拌反应,滴加完成后,继续搅拌2~4h,中和体系,过滤,收集滤液并精馏得到式(I)结构的扩链剂。

[0025] 根据本发明,优选的,所述的3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅烷和四甲基二氢二硅氧烷的投料摩尔比为1:(1.5~2.0)。

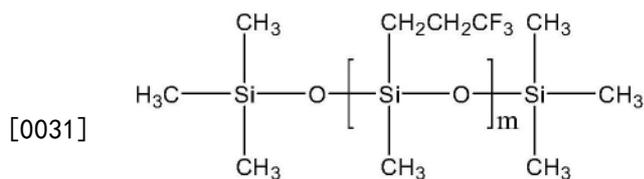
[0026] 根据本发明,优选的,所述的浓硫酸的投料量为3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅烷和四甲基二氢二硅氧烷投料总质量的2%~5%。

[0027] 根据本发明,优选的,所述的滴加时搅拌反应的温度为40~50℃。

[0028] 根据本发明,优选的,所述的体系中和剂为碳酸钠或碳酸氢钠,其用量为浓硫酸质量的2~4倍。

[0029] 根据本发明,优选的,滤液的精馏条件为控制10:1的回流比,截取76~78℃/-0.096MPa的馏分。

[0030] 根据本发明,所述的甲基氟硅油具有式(II)所示的结构:



(II);

[0032] 式(II)中,m=3~12的整数。

[0033] 根据本发明,上述甲基氟硅油的制备方法为:将三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷和六甲基二硅氧烷混合均匀,然后向体系中加入酸性催化剂进行开环聚合反应,反应完成后中和物料,过滤,负压、升温脱除低沸点的小分子,降温即得。

[0034] 根据本发明,优选的,所述的三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷和六甲基二硅氧烷的投料质量比为1:(0.1~0.15)。

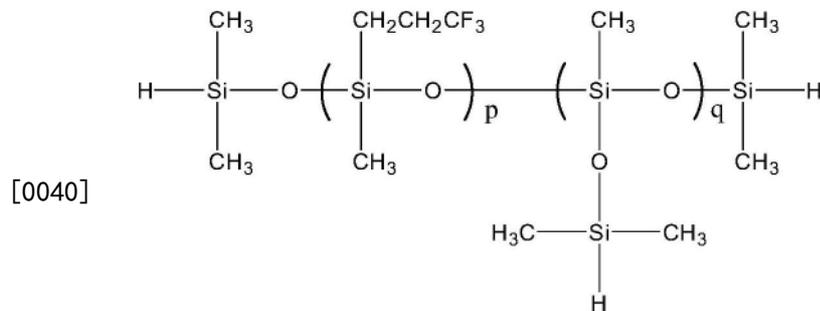
[0035] 根据本发明,优选的,所述的酸性催化剂为三氟甲磺酸或浓硫酸,其投料量为三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷和六甲基二硅氧烷投料总质量的0.2%~2%。

[0036] 根据本发明,优选的,所述的开环聚合反应的温度为50~80℃,反应时间为3~6h。

[0037] 根据本发明,优选的,中和物料采用碳酸氢钠中和反应,其投料量为酸性催化剂投料质量的2~4倍。

[0038] 根据本发明,优选的,所述的脱除低沸点小分子的条件为温度180~200℃、压力-0.09MPa至-0.1MPa。

[0039] 根据本发明,优选的,所述的交联剂具有式(III)所示的结构:



(III);

[0041] 式(III)中,p=3~15的整数,q=1~15的整数。

[0042] 根据本发明,优选的,所述的催化剂包括氯铂酸、氯铂酸/烯炔硅氧烷络合物、异丙醇改性的氯铂酸、氯铂酸二乙炔基四甲基二硅氧烷络合物中的至少一种,其中铂的含量为2000~5000ppm。

[0043] 根据本发明,优选的,所述的抑制剂为1-乙炔基-1-环己醇、2-甲基-3-丁炔基-2-醇、3-甲基-1-戊炔基-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇中的至少一种。

[0044] 本发明还提供上述超低硬度液体氟硅橡胶的制备方法,包括如下步骤:

[0045] 将氟硅生胶、部分的气相法白炭黑和2#结构化控制剂加入到真空捏合机中进行混炼,再分批将剩余的气相法白炭黑和1#结构化控制剂加入,室温下捏合2h,然后向体系中加入水并升温至150~180℃热处理1~3h,再加入剩余的氟硅生胶和甲基氟硅油进行稀释,停放过夜;取部分胶料,按比例向其中加入催化剂,搅拌均匀,得到A组分;取另一部分胶料,按比例向其中加入扩链剂、交联剂和抑制剂,搅拌均匀,得到B组分;将制备的A组分和B组分按照质量比1:1混合均匀,负压脱泡,即得所述的超低硬度液体氟硅橡胶。

[0046] 根据本发明,优选的,每批次白炭黑的捏合处理间隔为0.5~1h。

[0047] 根据本发明,优选的,热处理期间维持系统压力-0.098MPa。

[0048] 根据本发明,优选的,将剩余的氟硅生胶和甲基氟硅油加入釜内进行稀释以后,继续保持真空热处理。

[0049] 根据本发明,优选的,负压脱泡的压力为-0.05MPa至-0.09MPa。

[0050] 本发明没有详尽说明的,均按本领域常规技术。

[0051] 与现有技术相比,本发明的技术特点及有益效果如下:

[0052] 1.本发明制备的扩链剂为含有三氟丙基甲基硅氧链节的三硅氧烷端氢化合物,其分子结构可与氟硅橡胶体系良好兼容,避免了含氢双封头、端氢硅油等作为扩链剂与氟硅体系不相容的问题。并且,该扩链剂的端氢反应活性很高,在硫化过程中可与生胶分子进行高效的加成反应,极大的扩充了生胶分子链段长度,从而大大提升了液体氟硅橡胶的力学性能。

[0053] 2.本发明通过将扩链剂与交联剂复配使用,显著地改善了液体氟硅橡胶的交联网络体系,降低了交联密度,因而可以大幅度降低液体氟硅橡胶的硬度,二者扩链、交联协同作用,可将橡胶硬度控制在10度以内。

[0054] 3.本发明短链甲基氟硅油的制备方法简便,生产效率高,其作为配方的改性助剂使用可改善制品的表面状态,降低胶料的注射黏度,适合规模化放大生产。

[0055] 4.本发明采用含有三氟丙基的1#和2#结构化控制剂对气相法白炭黑进行表面处理,保证了粉体材料与基胶良好的相容性,再配合特定的制备方法,使得到的超低硬度液体氟硅橡胶具备非常优异的耐油性能。

附图说明

[0056] 图1为本发明实施例中所用扩链剂的核磁氢谱谱图。

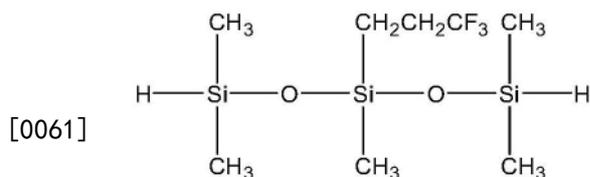
[0057] 图2为本发明实施例中所用甲基氟硅油的核磁氢谱谱图。

具体实施方式

[0058] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,并不能限制本发明的内容。

[0059] 实施例中所所述的原料均为常规原料,可市场购得或按照现有技术制备得到。

[0060] 实施例中所用的扩链剂,具有式(I)所示的结构:



(I);

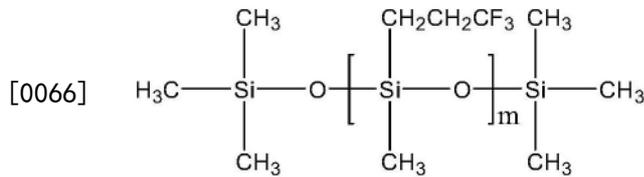
[0062] 扩链剂的制备方法如下:

[0063] 向装有机械搅拌、温度计、回流管、恒压滴液漏斗的反应釜中加入660g四甲基二氢二硅氧烷和28g质量浓度为98%的浓硫酸,搅拌均匀,开启加热升温至40~50℃,然后向釜内缓慢滴加606g 3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅烷进行反应,滴加期间维持反应温度40~50℃,直至滴加完毕,然后维持该温度继续搅拌2~4h,反应完全后向釜内小心加入60g碳酸氢钠中和反应3h,然后将体系过滤,收集滤液,采用10:1的回流比进行精馏提纯,截取76~78℃/-0.096MPa的馏分,即为式(I)结构的扩链剂,产物纯度99.2%、收率88.5%。

[0064] 上述制备的扩链剂的核磁氢谱谱图如图1所示,其中0.10-0.15ppm及0.21-0.26ppm处为Si-CH₃中H的化学位移信号峰,0.72-0.79ppm处为Si-CH₂CH₂CF₃中与Si相连的亚甲基H的化学位移信号峰,2.01-2.13ppm处为Si-CH₂CH₂CF₃中与-CF₃相连的亚甲基H的化

学位位移信号峰,4.72-4.76ppm处为Si-H中H的学位位移信号峰,7.28ppm处为溶剂氘代氯仿,上述各种基团中H的积分面积比为15:2:2:2,由该谱图表征出的数据即可表明扩链剂的分子结构。

[0065] 实施例中所用的甲基氟硅油,具有式(II)所示的结构:



[0067] (II);

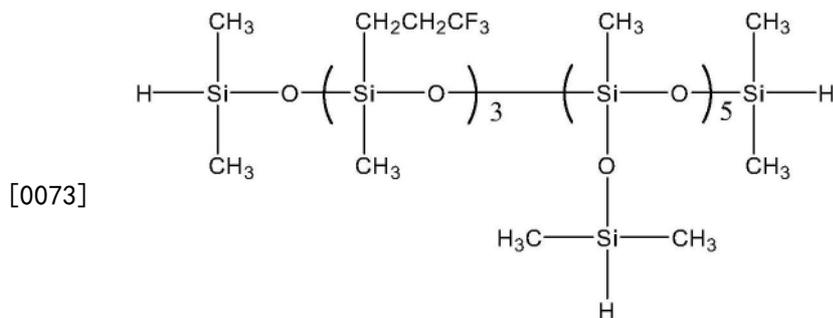
[0068] 式(II)中,m=3~12的整数;

[0069] 甲基氟硅油的制备方法如下:

[0070] 向装有机械搅拌、温度计、冷凝管的反应釜中加入1775g三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷和214g六甲基二硅氧烷,开启搅拌将物料混合均匀,然后向釜内缓慢加入8g三氟甲磺酸进行开环聚合反应,反应放热,通过釜外夹套进行降温,待冲温结束以后,调整釜温50~80℃维持3~6h,反应完全以后,向釜内加入20g碳酸氢钠中和3h,然后负压抽滤,将滤液在温度180~200℃、压力-0.09MPa至-0.1MPa的条件下脱除低沸点的小分子,降温,即得式(II)结构的甲基氟硅油,产物粘度152cp、收率90.2%。

[0071] 上述制备的甲基氟硅油的核磁氢谱谱图如图2所示,其中0.13-0.20ppm处为Si-CH₃中H的学位位移信号峰,0.72-0.82ppm处为Si-CH₂CH₂CF₃中与Si相连的亚甲基H的学位位移信号峰,2.01-2.13ppm处为Si-CH₂CH₂CF₃中与-CF₃相连的亚甲基H的学位位移信号峰,7.28ppm处为溶剂氘代氯仿,该谱图表征出的数据可表明甲基氟硅油的结构,并由上述基团中H的积分面积比可计算出其平均聚合度为10左右。

[0072] 实施例中所用的交联剂具有式(III)所示的结构:



(III);

[0074] 交联剂的粘度为46mPa.s(25℃),氢质量分数为0.51%。

[0075] 实施例1

[0076] 超低硬度液体氟硅橡胶的制备方法,包括如下步骤:

[0077] 向真空捏合机中加入1500g氟硅生胶(粘度125000cp、乙烯基质量分数0.11%)、200g气相法白炭黑(比表面积200m²/g)和45g低分子量羟基氟硅油(粘度130cp)捏合混炼0.5h,然后分三批将剩余的550g气相法白炭黑和120g三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷依次加入到捏合机中,每批次捏合间隔0.5h,待物料全部加完以后室温下继续捏合混炼2h,然后向釜内加入40g蒸馏水并升温至180℃热处理2h,期间维持系统压力-0.098MPa,再

将剩下的1500g氟硅生胶和150g式(II)结构的甲基氟硅油加入釜内稀释3h,停放过夜;取出750g胶料置于行星搅拌机中,向其中加入5g铂金催化剂(铂含量3000ppm)搅拌均匀,得到A组分;再取出750g胶料置于另一行星搅拌机中,向其中加入4g式(I)结构的扩链剂、6.2g式(III)结构的交联剂及1g 1-乙炔基-1-环己醇搅拌均匀,得到B组分;将制备的A组分和B组分按照质量比1:1混合均匀,负压脱泡,即得超低硬度液体氟硅橡胶。

[0078] 将超低硬度液体氟硅橡胶于120℃硫化15min制成2mm的标准试片,并对试片进行性能测试,测试结果见表1。

[0079] 实施例2

[0080] 超低硬度液体氟硅橡胶的制备方法,包括如下步骤:

[0081] 向真空捏合机中加入1500g氟硅生胶(粘度125000cp、乙烯基质量分数0.11%)、200g气相法白炭黑(比表面积200m²/g)和30g低分子量羟基氟硅油(粘度130cp)捏合混炼0.5h,然后分三批将剩余的550g气相法白炭黑和105g三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氮烷依次加入到捏合机中,每批次捏合间隔0.5h,待物料全部加完以后室温下继续捏合混炼2h,然后向釜内加入47g蒸馏水并升温至180℃热处理2h,期间维持系统压力-0.098MPa,再将剩下的1500g氟硅生胶和150g式(II)结构的甲基氟硅油加入釜内稀释3h,停放过夜;取出750g胶料置于行星搅拌机中,向其中加入6.5g铂金催化剂(铂含量3000ppm)搅拌均匀,得到A组分;再取出750g胶料置于另一行星搅拌机中,向其中加入3g式(I)结构的扩链剂、8.2g式(III)结构的交联剂及1.5g 1-乙炔基-1-环己醇搅拌均匀,得到B组分;将制备的A组分和B组分按照质量比1:1混合均匀,负压脱泡,即得超低硬度液体氟硅橡胶。

[0082] 将超低硬度液体氟硅橡胶于120℃硫化15min制成2mm的标准试片,并对试片进行性能测试,测试结果见表1。

[0083] 实施例3

[0084] 超低硬度液体氟硅橡胶的制备方法,包括如下步骤:

[0085] 向真空捏合机中加入1500g氟硅生胶(粘度125000cp、乙烯基质量分数0.11%)、200g气相法白炭黑(比表面积200m²/g)和60g低分子量羟基氟硅油(粘度130cp)捏合混炼0.5h,然后分三批将剩余的400g气相法白炭黑和90g三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氮烷依次加入到捏合机中,每批次捏合间隔0.5h,待物料全部加完以后室温下继续捏合混炼2h,然后向釜内加入50g蒸馏水并升温至180℃热处理2h,期间维持系统压力-0.098MPa,再将剩下的1500g氟硅生胶和180g式(II)结构的甲基氟硅油加入釜内稀释3h,停放过夜;取出750g胶料置于行星搅拌机中,向其中加入5.5g铂金催化剂(铂含量3000ppm)搅拌均匀,得到A组分;再取出750g胶料置于另一行星搅拌机中,向其中加入4g式(I)结构的扩链剂、6.8g式(III)结构的交联剂及1.2g 1-乙炔基-1-环己醇搅拌均匀,得到B组分;将制备的A组分和B组分按照质量比1:1混合均匀,负压脱泡,即得超低硬度液体氟硅橡胶。

[0086] 将超低硬度液体氟硅橡胶于120℃硫化15min制成2mm的标准试片,并对试片进行性能测试,测试结果见表1。

[0087] 实施例4

[0088] 超低硬度液体氟硅橡胶的制备方法,包括如下步骤:

[0089] 向真空捏合机中加入1500g氟硅生胶(粘度125000cp、乙烯基质量分数0.11%)、200g气相法白炭黑(比表面积200m²/g)和54g低分子量羟基氟硅油(粘度130cp)捏合混炼

0.5h,然后分三批将剩余的400g气相法白炭黑和97g三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氮烷依次加入到捏合机中,每批次捏合间隔0.5h,待物料全部加完以后室温下继续捏合混炼2h,然后向釜内加入45g蒸馏水并升温至180℃热处理2h,期间维持系统压力-0.098MPa,再将剩下的1500g氟硅生胶和180g式(II)结构的甲基氟硅油加入釜内稀释3h,停放过夜;取出750g胶料置于行星搅拌机中,向其中加入5g铂金催化剂(铂含量3000ppm)搅拌均匀,得到A组分;再取出750g胶料置于另一行星搅拌机中,向其中加入3g式(I)结构的扩链剂、8.8g式(III)结构的交联剂及1g 1-乙炔基-1-环己醇搅拌均匀,得到B组分;将制备的A组分和B组分按照质量比1:1混合均匀,负压脱泡,即得超低硬度液体氟硅橡胶。

[0090] 将超低硬度液体氟硅橡胶于120℃硫化15min制成2mm的标准试片,并对试片进行性能测试,测试结果见表1。

[0091] 对比例1

[0092] 重复本发明实施例1的制备方法,但是将实施例1中的式(I)结构扩链剂变更为四甲基二氢二硅氧烷,其他物料的投料量及操作步骤不变。

[0093] 采用行星搅拌机对物料进行搅拌分散,在负压脱泡期间,四甲基二氢二硅氧烷由于沸点较低被大量抽走损失,由此改变了氟硅橡胶中硅乙炔基和硅氢的摩尔比例,导致胶料严重欠硫,无法应用。

[0094] 对比例2

[0095] 重复本发明实施例1的制备方法,但是将实施例1中的式(I)结构扩链剂变更为端含氢硅油(氢质量分数0.68%),其他物料的投料量及操作步骤不变。

[0096] 采用行星搅拌机对物料进行搅拌分散时,可明显发现含氢硅油与氟硅体系的相容性不好,搅拌期间含氢硅油很难混合进体系,浮于表面有分层现象,混合的效果较差。将其长时间搅拌分散,模压硫化后发现胶料固化不完全,表面黏稠并大量粘附于模具表面,基本无法成型。

[0097] 试验例

[0098] 将实施例1~4制备的超低硬度液体氟硅橡胶进行性能测试,测试结果见表1。其中,密度按照ASTM D792标准测试;硬度按照ASTM D2240标准测试;拉伸强度和扯断伸长率按照ASTM D412标准测试;撕裂强度按照ASTM D624B标准测试;回弹性按照ASTM D1054标准测试;压缩永久变形(177℃×22h)按照ASTM D395标准测试;耐油性按照ASTM D471标准测试;粘度测试采用德国HAAKE VTiQ智能流变仪,测试方法为:20mm平板转子,剪切速率 10s^{-1} ,25℃测试50秒。

[0099] 表1

性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
外观	半透明	半透明	半透明	半透明
粘度/Pa.s (10 s ⁻¹)	326	351	245	262
一段硫化 (120°C × 15min)				
密度/g/cm ³	1.40	1.40	1.38	1.38
硬度/Shore A	6	8	5	7
拉伸强度/MPa	5.2	5.7	4.9	5.5
扯断伸长率/%	729	643	706	655
撕裂强度/kN/m	14.1	13.4	11.2	10.8
回弹性/%	28	29	29	30
压缩永久变形/%	21.8	19.2	17.5	17.1
二段硫化 (200°C × 4h)				
硬度/Shore A	7	8	7	8
拉伸强度/MPa	5.5	5.5	5.1	5.2
扯断伸长率/%	700	621	663	684
撕裂强度/kN/m	13.6	13.3	11.0	11.7
回弹性/%	30	30	30	31
压缩永久变形/%	11.1	10.7	7.6	6.8
耐油性				
Fuel B (60°C × 168h) 体积变化率/%	16.9	17.1	17.2	17.8
Fuel C (60°C × 168h) 体积变化率/%	19.4	19.9	20.8	19.5
FAM B (60°C × 168h) 体积变化率/%	27.8	27.3	26.8	26.9
Fuel F Diesel (40°C × 168h) 体积变化率/%	3.0	2.8	3.0	2.9
IRM903 (150°C × 168h) 体积变化率/%	1.8	1.9	2.0	1.8

[0101] 由表1可知,按本发明实施例1~4制备的超低硬度液体氟硅橡胶综合性能优异,尤其是具有相对较高的拉伸强度和低的压缩永久变形率,经过200°C × 4h的二段硫化,其力学性能保持稳定,压缩永久变形则进一步降低,橡胶硬度可控制在10度以内,并且对于各种测试油均保持良好的耐受性,耐油性能非常优异,可以作为耐油型的超低硬材料应用于多个领域。

[0102] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进,这些改进也应视为本发明的保护范围。

