

# 氟橡胶/含醚基团丙烯酸酯弹性体共混体系的结构和性能

陈春明 熊传溪 董丽杰

武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉, 420070

氟橡胶(FKM)具有突出的耐高温,耐油,耐化学腐蚀,耐老化等性能,但存在着弹性低,耐低温性能差的弱点。丙烯酸酯弹性体具有耐热,耐油,耐老化,而含醚基团的丙烯酸酯弹性体(AECM)更具有显著的耐低温性能。将氟橡胶与含醚基团丙烯酸酯弹性体并用,目的在于改善氟橡胶的耐低温性能,降低氟橡胶的硬度,开发出能在特殊场合使用的低成本共混物。我们以2-丙烯酸甲氧基乙酯(MOEA),丙烯酸丁酯(BA),甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为原料,通过乳液聚合,合成了含醚基团的丙烯酸酯弹性体,并用此弹性体对氟橡胶进行共混改性。不同橡胶的共混,涉及到的主要是相容性和硫化条件不一致的问题,关于氟橡胶的并用研究,已有不同的研究报道,其中较为典型的有共硫化法和动态硫化法。本文采用互穿网络的方法<sup>[1,2]</sup>,研究了由氟橡胶交联为一种网络,含醚基团丙烯酸酯弹性体交联为另一种网络所组成的共混物的形态结构,性能,及其与组分的关系。

## 1 实验部分

将MOEA、BA、GMA、复合乳化剂OP-10/SDS及适量去离子水加入装有冷凝管,温度计和搅拌器的500mL四口烧瓶中,在氮气保护下预乳化30min,加热至一定温度,滴加氧化-还原引发剂( $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ ),保温6h。制得的乳液滴入2%的 $CaCl_2$ 水溶液中破乳,经水洗,60℃下真空干燥,得到含醚基团丙烯酸酯弹性体(AECM)。

将FKM和AECM按100/0、90/10、80/20、70/30、60/40、50/50的比例分别溶于丙酮溶液中,充分搅拌,当两种橡胶全部溶解后,将此溶液滴入2% $CaCl_2$ 水溶液中析胶,经水洗后,于60℃下真空干燥,得到不同比例的FKM/AECM共混物。将共混物加入XSS-100型密炼机,设定转子的转速为50 r/min,控制物料的温度为60℃以下,按基本配方的比例分别加入相应的硫化剂和硫化助剂,密炼4分钟后出料。将混炼好的并用胶转入开炼机出片后,采用平板硫化机硫化,硫化条件为:170℃×20min。

## 2 结果与讨论

Fig.1 为共聚弹性体的红外光谱图，从图中可以看出，在  $1727\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为酯羰基的伸缩振动吸收峰， $757\text{ cm}^{-1}$  为亚甲基的伸缩振动峰， $1063\text{ cm}^{-1}$  处是 MOEA 的醚键的峰， $910\text{ cm}^{-1}$  处为 GMA 的环氧基的特征峰，表明 MOEA 和 GMA 确已聚合到共聚物中。

Fig.2 是放大倍数为 10,000 的 TEM 照片。AECM 能被  $\text{OsO}_4$  染色，而 FKM 则不能，图中黑色区域为 AECM 相，白色区域为 FKM 相。由 TEM 照片可见，此共混体系均呈微观相分离形态的热力学不相容两相体系。Fig.2a 是 FKM/AECM 为 90/10 的 TEM 照片，AECM 以分散相存在于连续 FKM 相中，其相区尺寸为 50-200nm。当 FKM/AECM 为 80/20 时 (Fig.2b)，由于 AECM 体积分数增大，AECM 相呈连续状态，与 FKM 相互穿形成了双相连续形态，界面模糊。从而改善了 FKM 与 AECM 的界面结合，使 FKM 与 AECM 的相容性得到促进。但是 TEM 观察受二维平面的限制不能完全反映出相的连续程度。随着 AECM 组分的进一步增加，AECM 的相区尺寸增大 (Fig.2c)，虽然两相仍是连续形态，但相区尺寸的增大，相分离增大，互穿程度降低，减弱了界面结合的程度<sup>[5]</sup>。由此说明 IPN 的形态同两组分的体积分数有关。

由 Fig.3 可知，随着 AECM 组分的增加，共混物的拉伸强度，撕裂强度呈下降的趋势。由于 AECM 自身的拉伸强度和撕裂强度较弱，当两种橡胶共混时，共混物的拉伸强度和撕裂强度随 AECM 组分的增加下降很大。但在 AECM 含量小于 30% 时，力学性能与 FKM 相当，而且在 FKM/AECM 为 80/20 的共混比时出现一个最大值。从 Fig.3 同样可以看出，共混物的扯断伸长率逐渐增大，邵尔硬度逐渐减少。

Fig.4 是 FKM 和 AECM 单组分以及不同共混比的  $\tan \delta$  与温度 (T) 的关系图。从图中曲线 a、b 可以看出，单组分的 AECM 和 FKM 对应的  $T_g$  分别为  $-35$  和  $-11$ 。当 FKM/AECM 的共混比为 90/10 和 80/20 时曲线 c、d 均只有一个  $T_g$  峰， $T_g$  值分别为  $-12$  和  $-18$ ，说明各体系中两相相容性好，而且曲线 d 形成了一个  $T_g$  转变的宽峰，这是由于两网络互穿产生强迫互容和微观相分离的共同结果，其  $T_g$  值比单组分氟橡胶的  $T_g$  值低  $7$ ，说明氟橡胶的耐低温性能得到改善。当 FKM/AECM 的共混比为 70/30 时，出现了两个  $T_g$  峰 (curve e)，其  $T_g$  值分别为  $-34$  和  $-12$ 。这说明两相的相容性变差，互穿程度降低。

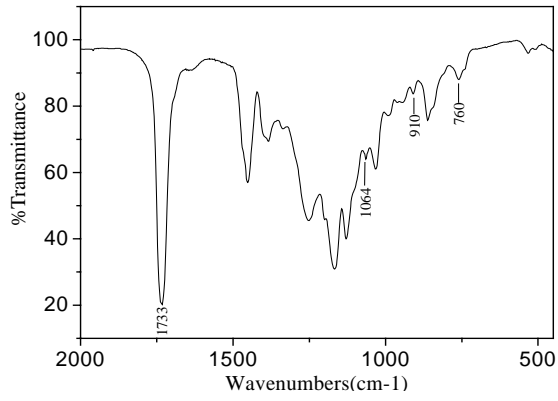
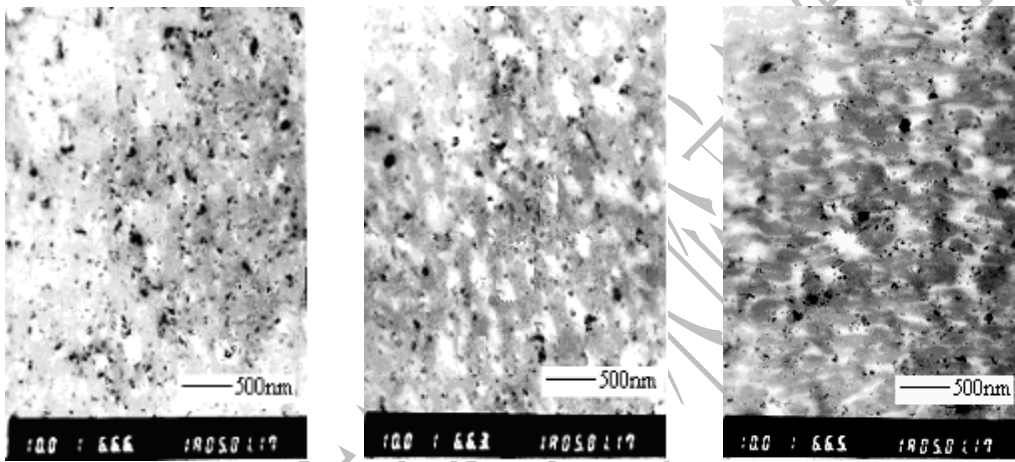


Fig.1. FTIR of AECM between 2000 and 500  $\text{cm}^{-1}$



a. FKM/AECM 90/10

b. FKM/AECM 80/20

c. FKM/AECM 70/30

Fig. 3 The TEM of FKM/ AECM blends

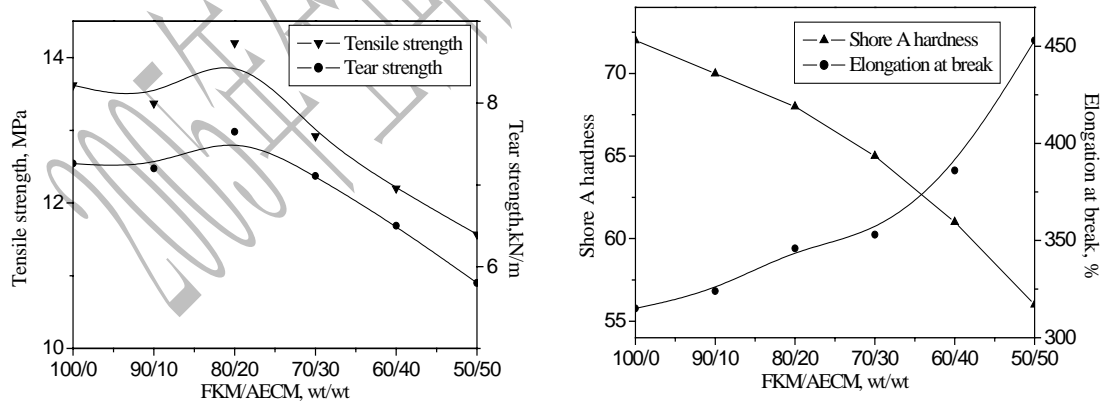


Fig.3. Effect of blending ratio on properties of FKM/ AECM blends

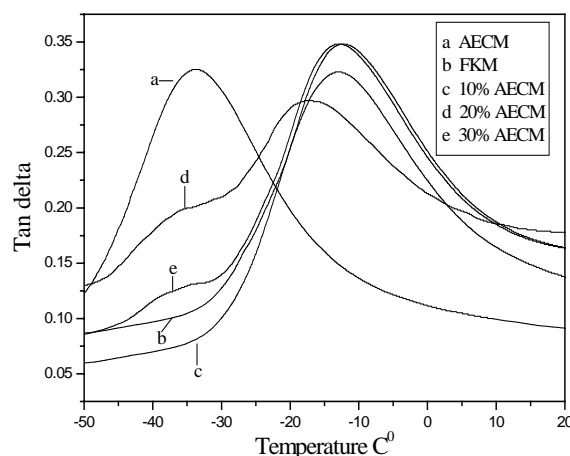


Fig.4 The DMA curve of FKM/ EACM blends

参考文献：

- [1] Aji p. Mathew , Sabu Thomas Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene IPN. *Polymer Degradation and Stability*, 2001(72):423-439.
- [2] Sperling L.H. 互穿聚合物网络和有关材料. 北京：科学出版社；1987. 10.

## **Microstructure and properties of acrylate elastomer with aether group/fluoroelastomer blends**

**Chen Chunming , Xiong Chuanxi , Dong Lijie**

School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology,  
Wuhan 430070

The copolymer of 2-methoxy ethyl acrylate (MOEA), glycidyl methacrylate (GMA) and butyl acrylate (BA) was prepared by emulsion polymerization. The obtained acrylate elastomer with aether group was used as the modifier for fluoroelastomer. The blends were prepared by solution blending and respective cross-linked of two components. The relation between their properties and composition ratios were studied. The experimental results showed that the properties of blends were improved. The tensile and tear strength reached the optimized values at the FKM/AECM ratios of 80/20 (w/w) , the compatibility between the two phases was excellent, the co-continuous phase with microphase separation of the blends between FKM and AECM phase was found by dynamic mechanical thermal analysis (DMA) and transmission electron microscopy (TEM) observation.

**Keywords:** fluoroelastomer, acrylate elastomer with aether group, blend, interpenetrating polymer networks, compatibility