

氟橡胶成型工艺研究

氟橡胶是一种高性能聚合物，已有超过 65 年的历史。氟橡胶最初被用于航空航天工业，后来被用于汽车、石油和天然气生产、化工和公共事业、绿色应用以及其他应用领域，与碳氢胶料弹性体相比，氟橡胶的耐化学性、耐热性和机械性能都具有更好的耐久性。图1 显示了各种类型的氟橡胶制品，包括垫圈和密封件。



图1 氟橡胶制品的各种类型

在设计或使用氟橡胶制品时，需要考虑以下三点：

- (1) 应用领域（汽车、石油和天然气、化工和公共事业）？
- (2) 使用环境（温度范围 [高/低/循环]；耐流动性；环境暴露）？
- (3) 制品外形选择（尺寸；薄壁或厚横截面；制品中的弯曲或凹槽）？

这些问题将有助于确定配制零件所需的聚合物选择、硫化体系和其他胶料成分。这些问题还有助于确定零件的最佳成型方法：模压成型、传递成型或注射成型。根据配方、零件尺寸和模具设计，每种成型方法都有自己的操作参数。

1 一般氟橡胶配方

一般氟橡胶配方包括以下内容：

- (1) 聚合物：100 份
- (2) 金属氧化物：0~10 份
- (3) 填料：2~70 份
- (4) 加工助剂：0.5~3 份
- (5) 硫化剂：2~5 份

2 聚合物

聚合物可分为类型和牌号。氟橡胶的类型决定了其基本性能，如低温柔韧性和耐流动性，并基于氟含量和单体组成（表1）。

表1 氟橡胶弹性体的类型

ASTM D1418 将氟橡胶归类为 FKM 聚合物。该规范列出了五种不同类型的氟橡胶。	
FKM 1 型：由偏二氟乙烯 (VF2) 和六氟丙烯 (HFP) 组成，氟含量约为 66%。	FKM 2 型：由偏二氟乙烯 (VF2)，六氟丙烯组成。
氟含量在 68% 至 70% 之间	FKM 3 型：低温 FKM 由以下成分组成
偏氟乙烯 (VF2)、四氟乙烯 (TFE) 和全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)。氟含量 ~64% 至 67%	FKM 4 型：耐碱 FEPM。
氟含量 ~54% (也可能含有 VF2 和不同的氟含量)。	FKM 5 型：
氟含量 ~54% (也可能含有 VF2 和不同的氟含量)。	耐碱 FEPM。由乙烯 (E)，四氟乙烯 (TFE)，全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 组成。氟含量 ~67% (也可能含有 VF2 和 HFP)。

所用氟橡胶的牌号决定了原料聚合物的加工特性，并基于其黏度 ($M_L+10, 121^\circ\text{C}$)。供应商的技术数据表或产品信息指南可以推荐用于每次成型操作的聚合物。

3 硫化体系

氟橡胶的两种主要硫化体系是双酚硫化体系和过氧化物硫化体系。

双酚硫化体系由促进剂和硫化剂组成，促进剂控制硫化速率（或胶料的硫化速度），硫化剂控制胶料的硫化状态（交联发展）。促进剂是一种磷基盐

(BTPPC+)，而硫化剂是双酚 BpAF。这两种材料都以分散体形式存在于 FKM 黏合剂中，或以颗粒形式存在于一定比例的促进剂和硫化剂中。

过氧化物硫化系统由控制硫化状态（硫化剂）的助剂和控制硫化速度（促进剂）的过氧化物组成。主要的助剂是异氰尿酸三烯丙酯（TAIC）。它有液体和分散体两种。通常使用的过氧化物是 2,5-二甲基 2,5-二（叔丁基过氧）己烷。

硫化系统取决于促进剂和硫化剂的比例，通过改变这一比例，可以改善胶料的流动时间、焦烧安全性和硫化时间。

4 加工助剂

4.1 加工助剂可改善轧机脱模效果，使预型件光滑，并有助于脱模。

以下是推荐用于氟橡胶共混的加工助剂：

- VPA No.1
- VPA No.2
- VPA No.3
- Struktol WS280
- Struktol HT 290*
- Tecnoflon FPA
- 棕榈蜡
- 聚酯薄膜 777
- Armeen 18D*

带星号（*）的产品建议用于过氧化物硫化体系。

4.2 选择加工助剂时应考虑以下因素

- （1）棕榈蜡等加工助剂的熔点较高（~84℃）。过高的熔点可能使其在成型过程中造成分散。
- （2）建议使用熔点较低的蜡或粉末状加工助剂。
- （3）加工助剂的用量取决于填料的用量和类型（高负载胶料和矿物填料可能需要更多的加工助剂）。
- （4）高剪切模塑工艺（如转移成型成型法和注射成型）可能会使加工助剂更容易迁移到表面，造成模塑问题。
- （5）低浓度的加工助剂组合可能效果更好。

5 金属氧化物

高活性氧化镁（3份）和氢氧化钙（6份）用于双酚硫化物中，以帮助创建硫化位点并作为酸接受体。改变这些金属氧化物的含量可加快或减慢硫化时间。这些金属氧化物的含量越高，越容易黏模和结垢。

根据聚合物本身的硫化位点技术，过氧化物硫化配方中可能需要也可能不需要氧化锌。氧化锌可以与氧化镁一起使用，以帮助提高耐热性。

6 填充剂

填料用于加强或提高胶料的机械和物理特性。它们可以是炭黑、矿物填料或其他特殊类型的材料。

7 成型前

一旦确定了配方，就必须对胶料进行混炼。使用双辊开炼机或密炼机进行混炼的目的是使胶料中的每种成分在整个批次中均匀分散和分布：

- （1）为减少变化，应使用优质材料。
- （2）所有材料必须妥善储存。尤其小心吸水材料，如金属氧化物。
- （3）准确称量配料。

混炼后，应尽快冷却胶料，以减少批次的热历史。热历史的变化会导致胶料黏度、硫化速率和硫化状态的变化。

8 胶料测试

可以对胶料进行几种测试，以确定其流动性和硫化特性：

- （1）ASTM D1646 门尼黏度测定胶料的黏度。
- （2）ASTM D2084 硫化（振荡盘流变仪）有助于确定加工时间、硫化开始时间、硫化时间和硫化状态。
- （3）ASTM D5289 硫化法（移动盘流变仪）同上。
- （4）ASTM D5099 毛细管流变仪测量流速和剪切特性。

门尼黏度计可帮助检测胶料的流动性。摆动盘流变仪和移动盘流变仪有助于检测焦烧安全性和硫化特性。毛细管流变仪测量不同剪切速率和温度下的黏度变化。这些数据有助于预测胶料在不同成型操作中的表现。

9 模压成型

模压成型是最古老、最简单的氟橡胶制品成型方法（图2）。将特定重量和形状的胶料放入加热的型腔中。在加热和加压的情况下保持模具不动直至制品硫化。打开模具，取出零件进行最后的加工。

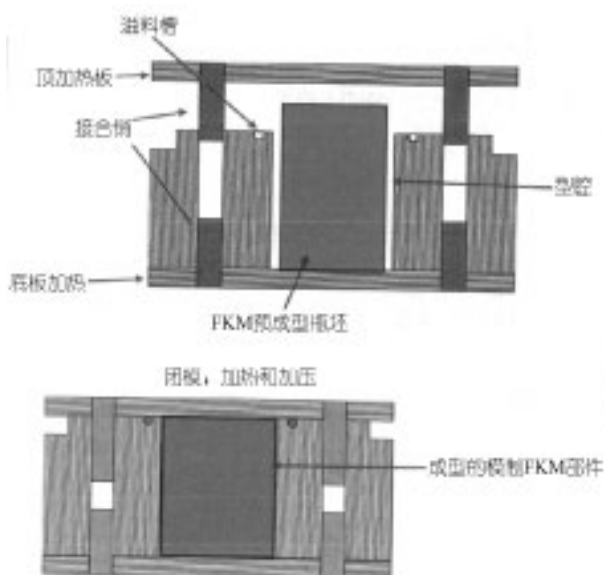


图2 模压成型

硫化时间和温度取决于成型零件的尺寸和形状。典型的硫化温度范围为 162 ~ 177 °C。硫化时间为5~25 min（截面很厚的制品可能需要几个小时才能硫化好）。

模压成型的配方取决于成型制品的类型。模压成型允许使用中等黏度到高黏度的聚合物。胶料的黏度取决于制品的尺寸和硫化前流入型腔的情况。

预型件的制备对获得良好的成型件至关重要，预型件的重量应略高于成品（约 5%），以确保模具型腔的适当填充；预型件还应符合型腔的大致形状，以帮助流动；预型件应无气孔。

如果零件形状复杂或有凹痕，则可能需要使用配方来提高耐热撕裂性，以帮助脱模。这可以通过降低胶料的硫化状态和使用不同的填料来提高抗撕裂性或降低硫化温度来实现。

模压成型过程中需要监控的两个因素包括模具温度和闭模压力。

模压成型是一项劳动密集型操作，包括瓶坯制备、瓶坯装载和硫化制品卸载。模具的温度会因开模时间的长短而变化，从而影响制品的硫化速度和硫化状态。

有必要确保在整个硫化周期中对闭合模具施加恒定的压力。在周期开始时，冷模坯被压入热模具中。随着橡胶变软并流入型腔，施加在闭模上的压力可能会发生偏移。

模具温度和闭模压力这两个因素都会影响制品的尺寸和性能，并导致批次间的差异（表2）。

表2 模压成型胶料的典型配方/特性

成分	100	-
氟橡胶A601C	100	-
氟橡胶A401C	-	100
高活性氧化镁	3	3
氢氧化钙	6	6
N990炭黑	30	30
巴西棕榈蜡	1	1
门尼焦烧 (121°C下MS)		
最小值 (MU)	49.5	41.5
上升2点 (min)	22.1	23.7
上升5点 (min)	>30	>30
ODR, 1177°C, 3°arc, 12min		
M _L (dNm)	18.1	14.2
Ts ₂ (min)	1.3	1.5
Tc ₉₀ (min)	2.9	2.9
Mc ₉₀ (dNm)	134.6	130.7
M _H (dNm)	147.7	143.6

10 转移成型法

转移成型（图3）比组合模塑更复杂一些。转移成型由模体、模板和柱塞组成。预先称重的胶料试样被放入转移罐中。当向柱塞施加压力时，胶料通过浇口被推入封闭的模具，填满型腔。硫化后，打开模具，取出零件进行最终精加工。硫化的浇口材料和剩余的硫化转移垫将被丢弃。

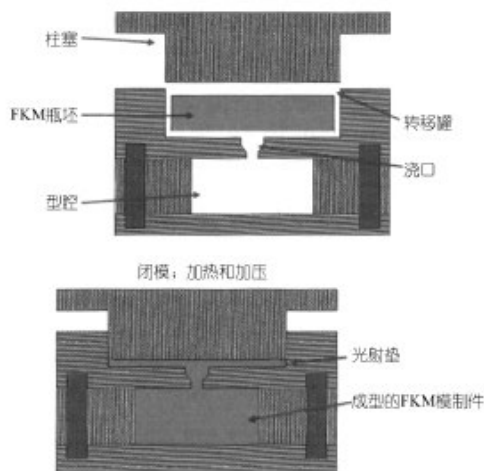


图3 转移成型

为转移成型配制配方更依赖于胶料黏度（流动性）和焦烧安全性（ODR/MDR 中更长的 ts1、ts2）之间的平衡。当胶料流经浇口进入型腔时会产生摩擦热

(剪切热)。虽然产生的剪切热有助于缩短硫化时间和降低硫化温度,但必须注意防止过早焦烧。

注塑试品的形状和密度应均匀一致,以防止在转移过程中出现任何问题。传递注塑的周期取决于需要传递的材料量、胶料的黏度、浇口尺寸、施加在柱塞上的压力以及模具中的型腔数量。

尽管转移成型比模压成型能更好地控制零件的尺寸和一致性,但仍需在循环时间内保持恒压,以防止出现问题。表3 提供了典型的配方和特性。

表3 转移成型胶料的典型配方/性能

氟橡胶 A-200	65
氟橡胶 A-500	35
高活性氧化镁	3
氢氧化钙	4
N762 炭黑	15
棕榈蜡	1
氟橡胶硫化剂 50	1.3
门尼焦烧 (121°C 时的 MS)	
最小值 (MU)	9.7
2 点上升 (min)	>30
ODR, 177°C, 3°arc, 12 min	
ML (dNm)	5.1
T _{S2} (i) (min)	1.7
T _{C90D} (min)	4.1
Mc ₉₀ (dNm)	50.6
M _H (dNm)	55.7

11 注射成型

注射成型是在受控条件下将一定量的加热胶料注入封闭加热的模具中进行硫化的过程。

注射成型机有两种类型,包括往复式螺杆和螺杆/机架组合。

在往复式螺杆中(图4),胶料像挤出机一样被送入加热的料筒。在向前输送的过程中,其黏度会降低。在机筒前端积聚一定量的胶料后,螺杆作为柱塞将胶料注入模具。

在螺杆/柱塞机中(图5),胶料被送入一个加热的机筒中,螺杆将其向前推进。机器顶端的阀门将橡胶送入加热的柱塞筒。当一定量的胶料在柱塞筒中积聚后,阀门的流向发生改变,胶料被注入模具中。

与传递注塑一样,注射成型的主要关注点是胶料黏度(流动性)和焦烧安全。当胶料流经注塑筒、注塑喷嘴、模具中的流道,最后进入型腔的浇口时,会产生更多的剪切力(热量)。

注射成型 FKM 胶料时需要监控的一般操作条件包括:

- (1) 注射筒温度: 60~80°C。

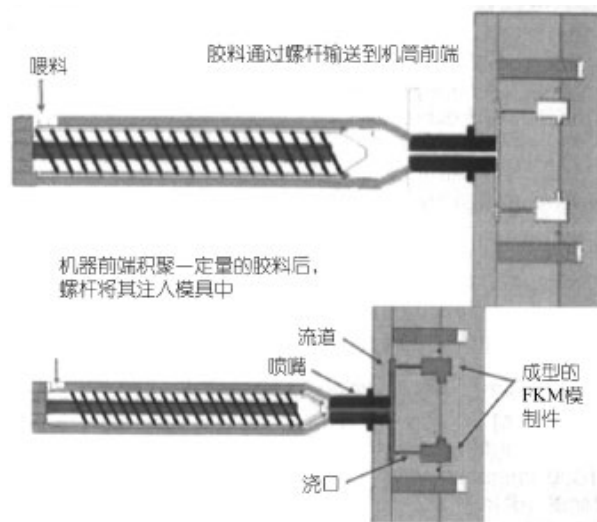


图4 往复式螺杆



胶料通过螺杆经阀门进入加热的柱塞筒



将一定量的胶料送入柱塞筒后,改变阀门流量,将胶料注入模具

图5 螺杆/柱塞机

- (2) 螺杆转速: 25~50 r/min。
- (3) 注射压力: 3 000~15 000 psi。
- (4) 注塑时间: 最多10 s, 取决于制品尺寸和体积。
- (5) 模具温度: 177~200 °C。
- (6) 硫化时间: 15s至数min, 取决于制品尺寸。

图6和图7显示了由16腔对称o型圈模具制成的模具和零件。在这种设计中, 从喷嘴、流道和浇口注入的材料都硫化了。这是为了手动拆卸零件(由于注射尺寸较短, 模具的四分之一部分没有完全填充)。



图6 16-腔对称O形圈模具

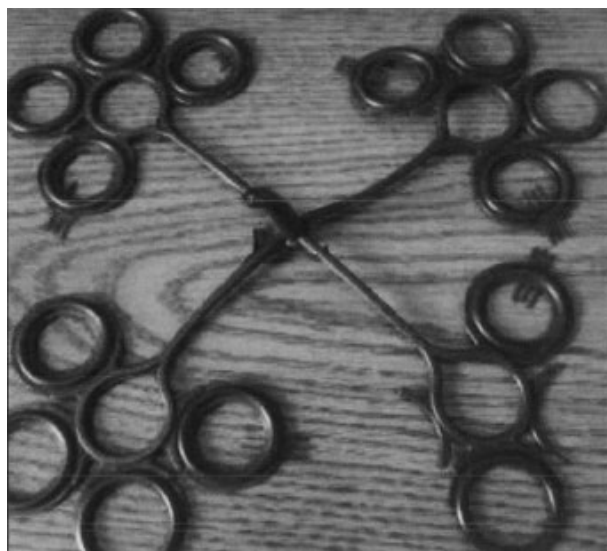


图7 由16腔对称O形圈模具制成的制品

系统的设计使喷嘴、流道和浇口中的胶料具有足够高的热量, 以获得良好的流动性能, 但低于预硫化的开始温度。

与模压成型和传递成型相比, 注射成型允许对零件进行更复杂的设计。材料在接近硫化温度时进入封闭的模具, 再加上压力机的锁模力, 使零件公差更小, 飞边更少。表4 提供了典型的配方和特性。

表4 注射胶料的典型配方/性能

氟橡胶A-200	85
氟橡胶A-500	15
高活性氧化镁	3
氢氧化钙	4
N762炭黑	15
巴西棕榈蜡	1
氟橡胶治疗剂50	1.3
门尼焦烧 (121°C下的MS)	
最小值 (MU)	57.2
上升2点 (min)	12.6
上升5点 (min)	>30
ODR, 177C, 3arc, 12min	
M _L (dNm)	16.6
T _{S2} (min)	2.3
T _{C90} (min)	4.7
M _{C90} (dNm)	112.4
M _H (dNm)	123.1

12 制品的后硫化

氟橡胶制品可能需要二次硫化, 以优化其物理性能。这个二次步骤称为后硫化, 是在空气循环烘箱中完成。后硫化应在脱模制品上进行。

后硫化时间和温度取决于涂料配方、硫化系统和应用。一些采用新技术的过氧化物硫化氟橡胶只需少量后硫化或无需后硫化。

后硫化周期时间为2~24 h。温度范围为 162°C 至 260°C。

截面较厚的制品需要分步后硫化。开始时温度为 90°C, 持续 2至4小时, 然后每小时升高25°C, 直至达到最终硫化温度。建议在配方中使用氧化钙。

建议被黏接的金属制品的后硫化温度不要超过 200°C, 以保持黏接效果。

13 疑难解答

下面列出了在注射成型氟橡胶胶料时可能出现的问题, 并说明了各种常见的成型缺陷和纠正方法:

(1) 滞留空气: 瓶坯质量差或重量不足。这是由于模具锁定不当, 合模前应“撞模”。

(2) 漏气(注射成型): 模具排气, 在流道系统中抽真空。

(3) 不填充: 瓶坯重量不足, 需增加瓶坯重量。胶料焦化导致模具流动性差, 需降低模具温度, 增加浇口安全性, 改善填充模具压力不足的问题。

(4) 不填充(注射成型): 胶料射出距离短, 这是由于胶料焦化导致流动性差, 压力不足, 需增大注射量。

(5) 注塑压力：外部脱模过度。需减少使用量，清洁模具。

(6) 内部加工助剂过多：降低加工助剂含量，或尽可能使用不同的加工助剂。如因焦烧安全而导致流动性差，则需降低模具温度以提高焦烧安全性。

(7) 起泡：成分分散不良。需改进混合料。

(8) 硫化不足。提高模具温度或胶料的硫化率。

(9) 污染。检查称重混合和研磨程序。

(10) 脱模时出现撕裂：抗热撕裂性差。降低模具温度或胶料的硫化状态。如果可能，使用分子量更高的聚合物，或使用不同的填料来提高抗撕裂性。

(11) 背磨：开模时在制品上的模具线处发现刮痕。模具流动性差。降低模具温度或提高胶料焦烧安全性。使用黏度较低的聚合物。

(12) 模具飞边过多：模具重量过重。检查模具

对齐情况，增加合模压力。

(13) 硫化周期长（用于转移/注射成型）：要提高胶料硫化率，提高胶料硫化速度。需要提高进入模具的胶料温度（提高胶料黏度；提高料筒温度；提高注塑压力；减小喷嘴或浇口尺寸）。

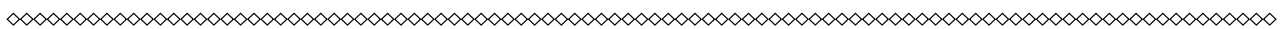
(14) 模具收缩率：低硬度胶料>3%；75邵A硬度计胶料~3%；更高硬度胶料<3%。

14 氟橡胶零件的成型：回顾

在计划模制氟橡胶零件时，需要了解其应用、环境和零件尺寸。这将有助于确定聚合物选择、硫化体系和其他成分如硫化剂、填料以及压缩、转移或注射成型所需的加工性能。

译者：章羽

原文：RUBBER WORLD No.12/2023, by William Stahl, WMS Technologies, LLC



（上接第2页）

照急用先行原则，聚焦电力、燃油、钢铁、电解铝、水泥、化肥、氢、石灰、玻璃、乙烯、合成氨、电石、甲醇、煤化工、动力电池、光伏、新能源汽车、电子电器等重点产品，组织相关行业协会、企业、科研单位等制定发布产品碳足迹核算行业标准或团体标准。

(14) 加强碳足迹背景数据库建设。加快建设全国温室气体排放因子数据库，建立定期更新发布机制，为地方、企业开展产品碳足迹核算提供基准数据。行业主管部门和有条件的地区可以根据需要建设重点行业碳足迹背景数据库，鼓励相关行业协会、企业、科研单位探索建设细分行业领域产品碳足迹背景数据库。

(15) 建立产品碳标识认证制度。制定产品碳标

识认证管理办法，研制碳标识相关国家标准，组织有条件的城市聚焦重点产品开展先行先试，鼓励企业按照市场化原则开展产品碳标识认证。

8 组织实施

各地区、各有关部门要深入贯彻落实党中央、国务院决策部署，加快构建碳排放双控制度体系，结合实际细化落实方案，按照职责分工扎实推进各项重点任务，持续夯实工作基础。国家发展改革委要切实履行“双碳”有关协调职责，强化调度督促和推进落实，加强前瞻性政策研究，及时优化有关任务举措，抓紧补齐制度短板，并会同有关部门加强宣传解读和教育培训。重大事项及时请示报告。

摘编自“国务院办公厅”

