

中国特种氟橡胶研究进展

杨晓勇*

(中蓝晨光化工研究设计院有限公司, 成都 610041)

摘要:特种氟橡胶是区别于 23 型氟橡胶(VDF 与 CTFE 的共聚物)、26 型氟橡胶(VDF 与 HFP 的共聚物)和 246 型氟橡胶(VDF、TFE 和 HFP 的三元共聚物)等通用型氟橡胶, 聚合物结构中含有 P、N、O、Si 等元素, 具有特殊性能的氟橡胶, 主要品种有全氟醚橡胶、羧基亚硝基氟橡胶、氟化磷腈橡胶、耐低温氟醚橡胶及氟硅橡胶等。本文回顾了我国特种氟橡胶的开发过程及最新研究进展, 简要介绍了几种国产特种氟橡胶的生产单位、合成方法、基本性能及主要应用领域。

关键词:氟橡胶; 全氟醚橡胶; 羧基亚硝基氟橡胶; 含氟磷腈橡胶; 氟硅橡胶

1 概况

氟橡胶是指分子主链或侧链的碳原子上连接有氟原子的一类合成高分子弹性体, 具有优异的耐热、耐候、耐油及耐化学介质性能, 并有优良的物理机械性能和电性能。氟橡胶是为了满足航空航天等军事用途而开发的高性能密封材料, 随后广泛用于汽车和石油化工等领域, 已成为现代工业尤其是高技术领域不可缺少的重要材料。汽车、石油化工和航空航天是氟橡胶的最大用户, 约占总消费量的 85%, 其中近九成用于汽车工业。

氟橡胶的品种繁多, 主要是以偏二氟乙烯(VDF)、四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)和三氟氯乙烯(CTFE)为原料的二元或三元共聚物, 随着氟含量的增加, 其耐热和耐介质性能更加优异。所谓特种氟橡胶是区别于 23 型氟橡胶(VDF 与 CTFE 的共聚物)、26 型氟橡胶(VDF 与 HFP 的共聚物)和 246 型氟橡胶(VDF、TFE 和 HFP 的三元共聚物)等通用型氟橡胶, 聚合物结构中含有 P、N、O、Si 等元素, 具有特殊性能的氟橡胶, 主要品种有全氟醚橡胶、羧基亚硝基氟橡胶、氟化磷腈橡胶、耐低温氟醚橡胶及氟硅橡胶等。

特种氟橡胶是氟橡胶中的特殊品种, 其开发和应用都具有很强的针对性, 西方国家不但对其研究情况十分保密, 而且将产品作为战略物质严加控制, 主要以混炼胶和制件的形式出售, 而且价格十分昂贵。各生产商对特种氟橡胶生胶的生产工艺、聚合物组成甚至产能、产量和价格等都严格保密, 因此很少有关于特种氟橡胶研究和生产方面的报道。本文回顾了我国特种氟橡胶的开发过程及研究进展, 并对几种国产特种氟橡胶的合成方法、基本性能及应用领域做简要介绍。

2 全氟醚橡胶

全氟醚橡胶(FFKM)是以四氟乙烯(TFE)、全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)为主要成分及少量硫化点单体(CSM)组成的共聚物, 是所有橡胶中耐高温和耐化学介质性能最为优异的品种^[1]。全氟醚橡胶由美国 DuPont 公司 1968 年发明, 1975 年正式对外销售, 商品名为 Kalrez, 目前仍是全球主要供应商, 欧洲 Solvay Solexis、日本 Daikin 和俄罗斯列别捷夫合成橡胶研究院也有批量生产。中蓝晨光化工研究设计院有限公司(以下简称中蓝晨光院)于上世纪 70 年代开始全氟醚橡胶的研制工作。由于缺乏技术资料, 原材料购买困难, 试验条件落后等原因, 试验工作进展较慢, 到 80 年代初方合成出样品。后来因种种原因, 研究工作完全停止。2000 年, 由于我国航天事业及民用领域对全氟醚橡胶的迫切需求, 中蓝晨光院

收稿: 2013-07-15; 修回: 2013-10-15;

作者简介: 杨晓勇(1955—), 男, 教授级高级工程师, 主要从事有机硅和有机氟材料研究;

* 通讯联系人, E-mail: yangxy2822@sina.com.

又重新开始了全氟醚橡胶的研究。2006 年完成了 PMVE 和 CSM 的合成以及橡胶聚合技术研究,建立了批量生产装置,使我国成为了世界上少数几个掌握全氟醚橡胶单体合成及橡胶聚合技术的国家之一。

PMVE 的工业化生产有两条技术路线,一条为六氟环氧丙烷(C_3F_6O)/氟光气(COF_2)路线,其基本原料为六氟环氧丙烷、无水氟化氢(HF)及一氧化碳(CO)^[2];另一条为二氯二氟乙烯($CFCl=CFCl$)/氟氧基三氟甲烷(CF_3OF)路线,起始原料为二氟四氯乙烷($F112$),HF 及 CO ^[3]。CSM 是合成全氟醚橡胶的关键单体,各生产商对其结构及合成方法都十分保密。一般来讲 CSM 有全氟苯氧基($-OC_6F_5$)、腈基($-CN$)和溴基($-Br$)几种类型。不同 CSM 的硫化机理不同,橡胶的性能也有差异。TFE、PMVE 及 CSM 在含表面活性剂、引发剂和其它助剂的水溶液中进行自由基乳液聚合,得到三元共聚体,其中 PMVE 含量约 20%~35%(mol),CSM 含量约 0.5%~3%(mol)。

全氟醚橡胶的分子主链为 C—C 键,而且 C 上的 H 全部被 F 取代,支链上有一 OCF_3 基团,其主链结构与聚四氟乙烯完全相同。全氟醚橡胶具有优异的综合性能,耐高温性能是所有橡胶中最好的,长期使用温度为 280℃,特殊品种可达 300℃以上;耐介质性能极为优异,能耐各种强氧化性、强腐蚀性介质、各种有机溶剂和油料;耐候性和气密性也非常好。全氟醚橡胶是一种适应性广泛的橡胶品种,主要用于石油、化工、农药、机械及半导体工业,作为“O”形圈、“V”形环用于机械密封、泵、阀、压缩机、连结件、仪表或其它设备上。凡是工作条件苛刻而其它密封材料不能胜任的场合,都可以采用全氟醚橡胶使问题得到解决^[1]。

国产全氟醚橡胶可采用两种硫化体系进行硫化,一是含全氟苯氧基的 CSM,基于亲核取代反应的硫化体系(简称 FPh-CSM);二是含溴基的 CSM,基于自由基加成反应的硫化体系(简称 Br-CSM),典型性能见表 1^[4]。

表 1 国产全氟醚氟橡胶的典型性能

Table 1 The typical characteristics of homemade perfluoroelastomers

硫化体系	FPh-CSM	Br-CSM
拉伸强度/MPa	19.0	22.0
扯断伸长率/%	170	168
扯断永久变形/%	10.4	7.0
硬度(邵尔 A)	79	77
压缩永久变形/(70℃,24h,压缩 30%)	25.3	14.9
热分解温度/℃	447	430

3 羧基亚硝基氟橡胶

羧基亚硝基氟橡胶(CNR)是从 20 世纪 50 年代发展起来的一种氟弹性体,由于其独特的耐强氧化剂和耐低温性能,引起了国内外宇航工业界的广泛关注,美国、英国和前苏联多家公司和大学都开展过相关研究。1963 年,美国 3M 公司的 George H. Crawford 等合成了具有羧基侧链的亚硝基三元共聚物并申请了专利。翌年,Thiokol 公司在伦敦召开的第三届国际合成橡胶会议上作了以 γ -亚硝基全氟丁酸为硫化点单体的羧基亚硝基氟橡胶的报告并于 1967 年开始生产羧基亚硝基氟橡胶,随后在运载火箭和阿波罗飞船的 N_2O_4 贮箱、输送系统、飞行器内壁及高压氧箱上得到应用^[5~11]。

上世纪 70 年代末,中蓝晨光院就研制成功 CNR,进行了小批量生产供航天部门使用,后因生产条件和推广应用等方面的原因停止了研究和生产。2000 年以后,随着 CNR 用量的增加及其在某些特殊场合的不可替代性,中蓝晨光院又恢复了 CNR 的研究,现已建成批量生产装置。

CNR 是由亚硝基三氟甲烷(CF_3NO)、四氟乙烯(TFE)及硫化点单体 γ -亚硝基全氟丁酸(CSM)三种单体在低温下聚合得到的三元共聚物。 CF_3NO 的合成以亚硝酸钠($NaNO_2$)和三氟乙酸(CF_3COOH)为主要原料,通过若干步骤制得三氟乙酸亚硝酰酯,再进行裂解和低温加压精馏得到 CF_3NO 。CSM 主要为含羧基或溴基的亚硝基化合物。CNR 可采用本体聚合、溶剂沉淀聚合等方式聚合,但由于聚合放热量大,采用溶剂沉淀聚合比较安全。三种单体在溶剂中无需引发剂就能发生聚合反应,生成的聚合物在溶剂中沉淀析出。生胶中三种单体的摩尔比约 50:49~49.5:0.5~1.0。

羧基亚硝基氟橡胶分子主链一半为—C—C—键,另一半为—N—O—键,且与碳原子相连的皆为氟原子,因此具有很好的化学稳定性;主链大量的氮氧键节赋予橡胶优异的耐低温性能,玻璃化转变温度为 -45°C ;CNR 氟含量高,又不含 C—H 键,高温裂解时放出的气体能熄灭火焰,因此即使在纯氧中也不会燃烧;由于 CNR 主链中 N—O 键的键能较低,易高温裂解,其耐热性不如一般氟橡胶,长期使用最高温度为 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。CNR 主要用于低温环境下各种有机和无机溶剂特别是强氧化剂系统的密封,还可作为固体推进剂燃料的粘合剂及耐化学介质的不燃涂层等。

羧基亚硝基氟橡胶可以用三氟醋酸铬(CTA)和异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)二种硫化体系进行硫化,前者的特点是扯断伸长率大、拉伸强度较高,但永久变形率较大;后者的特点是压缩永久变形率和扯断永久变形率都很低,但拉伸强度和扯断伸长率较差。两者各有优缺点,可根据使用情况选择硫化方式。国产羧基亚硝基氟橡胶的典型性能见表 2^[12]。

表 2 国产羧基亚硝基氟橡胶的典型性能

Table 2 Typical characteristics of homemade carboxylnitroso fluororubber

性能指标	CTA 体系	TGIC 体系
拉伸强度/MPa	9.9	7.8
扯断伸长率/%	551	229
扯断永久变形/%	28	4.5
硬度(邵尔 A)	66	60
TR10/ $^{\circ}\text{C}$	-42.9	
压缩永久变形/(70°C , 24h, 压缩 30%)	13.5	9.3

4 氟化磷腈橡胶

氟化磷腈橡胶(PNF)是氟代烷氧基磷腈弹性体的简称。1965 年, H. R. Allcock 报道了一种含双 OCH_2CF_3 基团的氟化磷腈橡胶^[13];1968 年美国 Horizons 公司研制出含 OCH_2CF_3 和 $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 基团的氟化磷腈橡胶,1972 年由美国 Firestone 公司进行中试生产,1983 年 Firestone 将该技术转让给 Ethyl 公司,于 1985 年开始商业化生产^[14],商品名为 Eypel-F。国内中蓝晨光院从 1971 年开始对 PNF 的三聚体合成,开环聚合及橡胶的加工应用进行了较为系统的研究,但基于当时的条件,PNF 未得到实际应用^[15]。

氟化磷腈橡胶的制备首先由五氯化磷与氯化铵反应合成氯化磷腈三聚体,然后将其加热开环聚合,再与氟代醇反应制得 PNF 弹性体。PNF 的主链为重复的氮磷键($\text{P}=\text{N}$),侧链上的氟代烷氧基不但对主链有很好的保护作用,赋予其化学稳定性,同时使聚合物分子具有极好的柔顺性,有优异的低温性能,生胶玻璃化温度小于 -60°C ,可在 -65°C 下保持弹性。虽然 PNF 的含氟量不高,只有约 50%,但由于其分子结构的特殊性,仍然对航空燃油、液压油、润滑油及有机溶剂具有非常好的稳定性,还具有很好的减振性和耐疲劳性,在高温条件下拉伸强度、伸长率等物理机械性能的保持率也大大优于其它氟橡胶和氟硅橡胶。

国产氟化磷腈橡胶的典型性能及 180°C 热空气老化性能见表 3,耐油性见表 4^[16]。

表 3 国产氟化磷腈橡胶的典型性能

Table 3 Typical characteristics of homemade phosphonitrile fluororubber

老化时间/h	0	144	240	504
拉伸强度/MPa	9.5	8.1	6.9	7.3
扯断伸长率/%	162	118	133	167
扯断永久变形/%	18	—	17	7
邵 A 硬度	81	—	83	86
压缩永久变形/(压缩 30%, $150^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$)	25			
脆性温度/ $^{\circ}\text{C}$	-70			

表 4 国产氟化磷腈橡胶的耐油性

Table 4 Oil resistance of homemade phosphonitrile fluororubber

介质	10# 红油	20# 红油	2# 煤油	4109 润滑油
浸泡条件	150℃×24h	150℃×24h	180℃×24h	180℃×24h
硬度变化率/%	-0.4	0	-10	-5.0
体积变化率/%	2.0	2.0	6.5	5.6
质量变化率/%	-0.3	-0.1	1.5	2.2

5 耐低温氟醚橡胶

以偏氟乙烯(VDF)、四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)为主要成分的通用氟橡胶(FKM)的使用温度范围为-20℃~250℃,耐高低温性能都不十分突出。虽然 CNR 和 PNF 都具有很好的耐低温和耐介质性能,但其耐高温性能又不如其它氟橡胶,而且生产工艺复杂,价格昂贵,在使用上受到了较大的限制。因此,近 20 年来,世界主要生产商都致力于改善氟橡胶的耐低温性能,开发了众多具有较好低温性能的氟醚橡胶品种。耐低温氟醚橡胶是在以 VDF 和 TFE 为主的共聚单体中加入一定量的 PMVE 或者具有更多碳氧链节的全氟醚单体,由于全氟醚单体的加入,破坏了橡胶结构的规整性,降低了橡胶的玻璃化转变温度,使其具有比普通氟橡胶更好的耐低温性能。其中最具代表性的是 DuPont 公司的 Viton® VTR8500,其玻璃化转变温度为-32.9℃^[17]。同类品种还有 Solvay Solexis 公司的 Tecnoflon® VPL85540^[18]和 3M Dyneon 公司的 LTFE 6400^[19],其玻璃化转变温度都低至-40℃。特别值得一提的是俄罗斯列别捷夫合成橡胶研究院(VNIISK)合成了一种低温性能极好的氟醚橡胶(SKF-260-MPAN),其玻璃化温度低至-50℃^[20],是目前世界上耐低温性能最好的氟醚橡胶。

随着我国国民经济的发展,对高性能密封材料的需求量越来越大,要求也越来越高,对耐低温氟醚橡胶的需求量逐年增加。外国公司对耐低温偏氟醚橡胶的控制虽不如全氟醚橡胶那样严格,但特殊品种对中国的出口仍然控制得很紧。因此,近年来,国内有关科研院所加紧了对耐低温氟醚橡胶的研究。中蓝晨光化工研究院在“十五”期间开展了合成耐低温氟醚橡胶所需的特种氟醚单体和可用过氧化物硫化的交联单体的研究,采用微乳液聚合工艺,合成出了具有较好低温性能的氟醚橡胶,玻璃化温度约-30℃,其它性能与普通氟橡胶相当。中昊晨光化工研究院和上海三爱富新材料股份有限公司也开展了耐低温偏氟醚橡胶的研究,取得了一些成果,部分试验产品在航空航天领域得到应用,但至今仍未形成生产能力和批量产品。

6 氟硅橡胶

氟硅橡胶(FVMQ)通常指以-Si-O-为主链,硅原子上带有甲基和 3,3,3-三氟丙基(CF₃CH₂CH₂-)以及少量甲基乙烯基硅氧烷链节的高分子聚合物。FVMQ 结合了硅橡胶耐热、耐寒、耐候和氟橡胶耐油和耐溶剂等优点,具有很好的高温下拉伸强度保持率和低温柔韧性,可在-50℃和 180℃间长期使用,是一种综合性能十分优异的合成橡胶。FVMQ 是航空航天、汽车、石油化工等领域不可缺少的高性能密封材料,尤其是飞机和汽车工业对耐温和耐油性要求越来越高,在与燃料油、润滑油接触的密封件、膜片、连接器、管类等制品中越来越多地选用 FVMQ,其重要性愈加突出。

氟硅橡胶一般是在碱性催化剂存在下,由 1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷(简称氟硅三环体)开环聚合而成,可以是氟硅三环体的均聚物,也可与二甲基硅氧烷环体共聚,生产不同氟含量的氟硅橡胶。FVMQ 按硫化温度可分为热硫化型和室温硫化型,室温硫化型又分为单组份型和双组份型。因此,无论是在生产方法、产品形态或硫化机理方面,FVMQ 都与普通硅橡胶非常类似。

上世纪 50 年代,美国 Dow Coming 公司根据空军的需要,研制出氟硅橡胶并很快应用在 T-38、DC-8 飞机上,前苏联也在 60 年代开发成功均聚和共聚氟硅橡胶(CKTFT-50 和 CKTFT-100),70 年代以后氟硅橡胶在西方大量用于各种飞机,成为航空领域非常重要的橡胶材料^[21]。几十年来,FVMQ 的性能也在

不断提高,例如 Dow Coming 公司的产品,从 50 年代的 LS-40 到 90 年代的 LS 5-2040,拉伸强度从 5.5MPa 提高到 12.1MPa,断裂伸长率从 271%提高到 528%^[22]。

我国在上世纪 60 年代初由中国科学院开发出氟硅单体,合成了氟硅橡胶样品;1966 年中科院和上海有机氟研究所协作制得相当于美国 LS-420 的氟硅橡胶生胶;70 年代中期试制成功 SF 系列氟硅橡胶^[22],并逐渐在航空、航天、汽车等领域得到应用。2000 年以后,我国氟硅橡胶的研究、生产及应用得到快速发展,目前我国氟硅橡胶的生产单位主要有上海三爱富新材料股份有限公司、河北硅谷化工有限公司、威海新元化工有限公司等,产品种类也从单一的热硫化氟硅橡胶,发展到单组分室温硫化氟硅橡胶、双组分室温硫化氟硅橡胶、双组分加成型液体氟硅橡胶等系列品种,成为用途十分广泛的特种氟硅橡胶。

参考文献:

- [1] Physical Properties and Compound Comparisons, DuPont Dow Elastomers Products Literature #E-94428-3,1994.
- [2] Durrell W S, Stump E C. J Polym Sci A, 1965, 3: 4065.
- [3] Charles Gerhard Fritz. USP 3 114 778A,1963.
- [4] 全氟醚橡胶研制报告. 中蓝晨光化工研究院内部资料,2006.
- [5] AFML-TR-67-118,1967.
- [6] Green J. Nitroso rubber research, development and production. AD-463 777, 1965.
- [7] Thomas D K. An evaluation of nitroso rubber vulcanisates, PB-169618, 1965.
- [8] Paustian John E, Green J. Process development program nitroso rubber terpolymer. AD-813939, 1967.
- [9] Levine N B. Carboxy nitroso rubbers. Rubber Age, 1969;(5): 45~52.
- [10] Padgett C D. Patton J R. Manufacturing methods for carboxy nitroso rubber. AD-904 683, 1972.
- [11] Baucon K B. New elastomeric polymers and specialty chemicals. AD-922 172, 1974.
- [12] 羧基亚硝基氟橡胶研制报告. 中蓝晨光化工研究院有限公司内部资料,2012.
- [13] Allcock H R, Kugel R L. Synthesis of high polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87: 4216~4217.
- [14] 张官臣. 中国橡胶,2005,(21)24:23~26.
- [15] 氟化磷腈橡胶研制报告. 晨光化工研究院一分院内部资料,1980.
- [16] 晨光化工研究院三室四组. 特种橡胶制品,1982,3:1.
- [17] DuPont Dow Elastomers. Viton® VTR-8500 Technical Information,2002.
- [18] SOLVAY SOLEXIS. Tecnoflon® VPL85540 Technical Information,2008.
- [19] 3M Dyneon. LTFE 6400 Technical Information,2007.
- [20] VNIISK. SKF-260-MPAN Technical Information,2003.
- [21] 刘君,苏正涛等. 有机硅材料及其应用,1999,13(6):13.
- [22] 廖骏. 道康宁新一代 Silastic® 氟硅橡胶极端环境下的汽车应用. 中国汽车技术论坛会议报告,2006.

The Development of Specific Fluoroelastomers in China

YANG Xiao-yong*

(China Bluestar Chengrand Chemical Co., Ltd., Chengdu 610041, China)

Abstract: Specific Fluoroelastomers are grades of fluoroelastomer with special properties and elements such as P, N, O in their polymeric structures, which differ from universal fluoroelastomers, for instance, Fluoroelastomer -23 (copolymer of VDF and CTFE), Fluoroelastomer -26 (copolymer of VDF and HFP), Fluoroelastomer -246 (copolymer of terpolymer of VDF, TFE and HFP), and so on. This article reviews processes of development and research advances for specific fluoroelastomers in China and at the same time, introduces several synergistic methods, basic properties and application field of several types of homemade Specific Fluoroelastomers.

Key words: Fluoroelastomers; Perfluoroelastomers; Carboxy nitroso fluororubber; Phosphonitrile fluororubber; Fluorosilicones