

综述·专论

高性能特种弹性体的拓展(四) ——氟橡胶(1)

谢忠麟, 马 晓, 吴淑华

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:综述近年来在非轮胎橡胶制品领域拓展应用的具有特殊性能和特种用途、能在苛刻条件下使用的高性能特种弹性体。本综述第4部分介绍氟橡胶的发展历程和分类,详述在通用氟橡胶(1型和2型氟橡胶)基础上拓展的高性能氟橡胶的组成和特性。这些高性能氟橡胶包括高氟含量氟橡胶、过氧化物硫化氟橡胶、耐低温氟醚橡胶(3型氟橡胶)[全氟甲基乙烯基醚(PMVE)基氟醚橡胶和全氟甲氧基甲基乙烯基醚(MOVE)基氟醚橡胶]、耐极端环境全氟醚橡胶、耐碱氟橡胶[四氟乙烯/丙烯二元共聚氟橡胶(四丙氟橡胶)、四氟乙烯/乙烯/PMVE和四氟乙烯/丙烯/偏氟乙烯三元共聚氟橡胶(4型氟橡胶)、四氟乙烯/六氟丙烯/偏氟乙烯/乙烯/PMVE五元共聚氟橡胶(5型氟橡胶)、四氟乙烯/四氟丙烯二元共聚氟橡胶(6型氟橡胶)]。本文报道在高性能氟橡胶领域国内外的研发信息,重点介绍高性能氟橡胶在我国获得的新进展。

关键词:特种弹性体;氟橡胶;过氧化物硫化氟橡胶;氟醚橡胶;全氟醚橡胶;耐碱氟橡胶;氟含量;硫化点单体

中图分类号:TQ333.93

文章编号:1000-890X(2022)01-0064-08

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.01.0064

近年来,非轮胎橡胶制品用弹性体不断推出新品种、新牌号,以适应上游行业产品日益严苛的技术要求。本文介绍近年来高性能氟橡胶领域的一些研究和应用进展。

1 开发历程

1955年,F23型氟橡胶(偏氟乙烯/三氟氯乙烯二元共聚弹性体)由美国M. W. Kellogg公司和美国空军共同开发,牌号为凯尔-F(Kel-F)。之后,上海合成橡胶研究所[上海华谊三爱富新材料有限公司(简称三爱富公司)前身]和中昊晨光化工研究院有限公司(简称晨光院)分别于1965和1968年成功研发出F23型氟橡胶。

1956年,F26型氟橡胶(偏氟乙烯/六氟丙烯二元共聚弹性体)由美国杜邦公司研发成功,牌号为维通(Viton)A。之后,美国3M公司、前苏联、上海合成橡胶研究所和晨光院分别于1957,1959,1966

和1968年成功研发出该型氟橡胶,此外意大利苏威公司也生产该型氟橡胶。

1959年,F246型氟橡胶(偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯三元共聚弹性体)由美国杜邦公司开发成功,牌号为维通(Viton)B。之后,美国3M公司、前苏联、上海合成橡胶研究所、晨光院和日本大金公司分别于1957,1959,1966,1968和1970年成功研发出该型氟橡胶,此外意大利苏威公司也生产该型氟橡胶。

1966年,上海合成橡胶研究所氟橡胶项目内迁四川晨光院。

1967年,亚硝基氟橡胶(牌号Nitroso Rubber)和羧基亚硝基氟橡胶(牌号CNR)由美国Thiokol公司开发成功。晨光院于19世纪70年代开始研制上述型号氟橡胶,其间中止一段时间后,于2000年建成小批量生产装置。

1968年,全氟醚橡胶(四氟乙烯/全氟甲基乙

作者简介:谢忠麟(1941—),男,广东乐昌人,北京橡胶工业研究设计院有限公司教授级高级工程师(已退休),主要从事非轮胎橡胶制品研制及橡塑材料研究工作。

E-mail:7792xie@sina.com

引用本文:谢忠麟,马晓,吴淑华.高性能特种弹性体的拓展(四)——氟橡胶(1)[J].橡胶工业,2022,69(1):64-71.

Citation:XIE Zhonglin, MA Xiao, WU Shuhua. Expansion of high performance elastomers (Part 4) —Fluoroelastomer (1)[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(1): 64-71.

烯基醚二元共聚弹性体)由美国杜邦公司开发成功,牌号为Kalrez;日本大金公司于1986年开发出全氟醚橡胶,牌号为DAI-EL Perflo;意大利苏威公司和日本旭硝子公司也生产全氟醚橡胶,牌号分别为Tecnoflon PFR和Aflas PM,CP(2017年);2006年晨光院、2020年三爱富公司开发成功全氟醚橡胶。

1970年,意大利蒙特爱迪生(Montedison)公司出于专利约束生产F25型氟橡胶(偏氟乙烯/五氟丙烯二元共聚弹性体)。

1970年,美国杜邦公司研发出可过氧化物硫化氟橡胶(有硫化点单体的偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯三元共聚弹性体),牌号为Viton GH,GB和GF。

1970年年底,美国杜邦公司开发成功低压缩永久变形硫化体系——双酚硫化体系[六氟双酚A(双酚AF)/苄基三苯基氯化磷(BPP)硫化体系]。1980年,我国完成双酚AF和BPP的生产以及双酚硫化体系低压缩永久变形胶料的研究工作。

1975年,美国费尔斯通轮胎和橡胶公司开发成功氟化膦腈橡胶,牌号为PNF;1985年,美国Ethyl Corp公司开发成功牌号为Epyel-F的氟化膦腈橡胶;1988年,法国ATO Chemie公司开发成功牌号为Forafon的氟化膦腈橡胶;晨光院分别于1975和1978年合成了二元氟化膦腈橡胶和三元氟化膦腈橡胶。

1975年,日本旭硝子公司开发成功四丙氟橡胶(四氟乙烯/丙烯二元共聚弹性体),牌号为Aflas 100和150;1979年,原上海合成橡胶研究所开发出四丙氟橡胶(四氟乙烯/丙烯二元共聚弹性体)。日本旭硝子公司还开发成功牌号为Aflas 200的四丙氟橡胶(四氟乙烯/丙烯/偏氟乙烯三元共聚弹性体)。

1976年,氟醚橡胶(偏氟乙烯/四氟乙烯/全氟甲基乙烯基醚三元共聚弹性体)由美国杜邦公司研发并生产,牌号为Viton GLT,GFLT。随后,美国3M公司(牌号为Dyneon LTFE)、比利时苏威公司(牌号为PL955)和晨光院(2012年)分别研发成功氟醚橡胶。1994年日本大金公司开发成功牌号为DAI-EL LT-302的氟醚橡胶(偏氟乙烯/六氟丙烯/全氟甲基乙烯基醚三元共聚弹性体);比利时

苏威公司开发成功牌号为Tecnoflon VPL 55540和VPL85540的氟醚橡胶(偏氟乙烯/四氟乙烯/全氟甲基乙烯基醚三元共聚弹性体)。

1997年,美国杜邦公司开发成功牌号为Viton Extreme ETP-600S的ETP型氟橡胶(四氟乙烯/乙烯/偏氟乙烯三元共聚弹性体)。

2002年5月,意大利苏威集团收购了意大利蒙特爱迪生集团的分公司奥斯蒙(Ausimont)公司,成立了苏威苏莱克斯(Solvay Solexis)公司,仍生产销售原Tecnoflon牌号的氟橡胶。

由于我国氟橡胶原料萤石蕴藏量占世界的2/3,且近年来我国又严控萤石出口,促使国外公司“落户”中国,例如日本大金公司于2013年在常熟建立了 $3\,200\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 的氟橡胶生产装置,意大利苏威公司于2015年在常熟建立了 $3\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 的氟橡胶生产装置。

2014年,晨光院与美国杜邦公司联手成立氟橡胶合资公司——昊华晨光杜邦氟材料(上海)有限公司,后改名晨光科慕氟材料(上海)有限公司,科慕公司(美国杜邦公司旗下)向晨光科慕转让了成套的最新VitonTM氟橡胶生产技术。

2015年,美国杜邦公司将VitonTM氟橡胶业务剥离成立科慕(Chemours)公司。

2018年7月1日,日本旭硝子公司更名为AGC公司,新公司业务范围仍包含Aflas氟橡胶。

2020年,三爱富(常熟)新材料有限公司开始 $3\,500\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 氟橡胶项目建设。

2 分类

国际上,氟橡胶按ASTM D 1418分类,此标准最新版是2017年版^[1],分类见表1。与上一版ASTM D 1418—2010a(2016)相比,首次增加了6型氟橡胶(以往版本一直是1—5型氟橡胶),23型氟橡胶未被列入该标准。GB/T 30308—2013^[2]首次对国产氟橡胶的类型、牌号、技术指标和评价方法进行了规范。由表1可见,与国外氟橡胶相比,国产氟橡胶在种类方面有较大差距。

3 国内现状

(1)总产能已全球领先。目前我国通用氟橡胶已实现产业化,产业规模国际领先,性能与

表1 氟橡胶种类
Tab. 1 Types of fluororubbers

ASTM D 1418分类	典型组成	GB/T 30308命名	行业通称
FKM			氟橡胶
1型	VF ₂ /HFP	FKM26	26型氟橡胶
2型	VF ₂ /TFE/HFP	FKM246	246型氟橡胶
3型	VF ₂ /TFE/HFP+CSM VF ₂ /TFE/MVE+CSM VF ₂ /TFE/MVE/MOVE+CSM	FKM24	(偏)氟醚橡胶
4型	TFE/P/VF ₂		
5型	TFE/HFP/VF ₂ /E/PMVE		
6型	VF ₂ /TFP		
FEPM	TFE/P TFE/P+CSM TFE/P/TFP TFE/E/PMVE+ICSM	FEPM	四丙氟橡胶
FFKM	TFE/PMVE+CSM		全氟醚橡胶
AFMU	TFE/三氟亚硝基甲烷/ 亚硝基全氟丁酸		羧基亚硝基 氟橡胶
FZ	主链为—P(C ₆ H ₄)N—,且链中的磷原子连接氟烷基		氟化腈橡胶
PZ	主链为—P(C ₆ H ₄)N—,而且链中的磷原子连接芳氧基(苯氧基和取代苯氧基)		氟化腈橡胶
未分类	VF ₂ /CTFE	FKM23	23型氟橡胶

注:VF₂为偏氟乙烯(或缩写为VDF);HFP为六氟丙烯;TFE为四氟乙烯;CSM为硫化点单体(Cure Site Monomer);MVE为全氟甲基乙烯基醚(或称PMVE);MOVE为全氟甲氧基甲基乙烯基醚;P为丙烯;E为乙烯;TFP为3,3,3-三氟丙烯;ICSM为改进的硫化点单体;CTFE为三氟氯乙烯。

国外产品相当,特种氟橡胶也逐渐实现国产化,产品种类逐步完善。2017年全球氟橡胶总产能约为 $4.77 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$,其中我国氟橡胶产能超过 $2.34 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$,约占全球总产能的50%;我国氟橡胶需求量约为 $1 \times 10^4 \text{ t}$,全球氟橡胶需求量约为 $3.35 \times 10^4 \text{ t}$ 。预计“十四五”期间,我国氟橡胶需求量将达到 $1.5 \times 10^4 \text{ t}^{[3]}$ 。

(2)通用氟橡胶量大质优。我国26型氟橡胶产量最大,约占氟橡胶总产量的80%以上,其次是246型氟橡胶产量。晨光院和三爱富公司采用国产26和246型氟橡胶生产预混胶,质量不亚于国外同类产品^[4]。

(3)高性能氟橡胶研究虽然滞后,但研发成果喜人。我国对新型高性能氟橡胶的研究启动并不晚,对宽相对分子质量氟橡胶、高氟含量氟橡胶、四丙氟橡胶、氟醚橡胶、全氟醚橡胶、羧基亚硝基氟橡胶、氟化腈橡胶均有研究。特别是近年来

晨光院进行了一系列新型氟橡胶的研究,成果显著,并实现了产业化。

(4)世界知名企业抢占我国市场。氟化工产品的源头材料——萤石在我国的产量占世界的50%以上。国家对萤石采取出口配额以后,氟橡胶的新建或拟建项目主要集中在我国,特别是在常熟高科技氟化学工业园,例如日本大金公司建成 $3\,200 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 氟橡胶生产装置,意大利苏威公司建成 $3\,000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 氟橡胶生产装置,美国科慕公司与晨光院合作拟建 $5\,500 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 氟橡胶生产装置,加上三爱富公司在建的 $3\,500 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 氟橡胶生产装置,常熟高科技氟化学工业园将成为世界最大的氟橡胶生产基地。

(5)氟橡胶专用中粒子热裂解法炭黑N990国内还未生产,依靠进口,替代品喷雾炭黑与其有差距,而且质量参差不齐。氟橡胶专用的加工助剂、抗热撕裂剂以及液体氟橡胶等有待开发或提高质量。

4 高性能氟橡胶

4.1 高氟含量氟橡胶

随着汽车保有量的急剧增长,与汽车相关的有害物质的排放量也随之增大,尾气排放限制标准越来越严,排放物中的碳氢化合物主要来源于燃油胶管的渗漏以及管接头的泄露,目前广泛用渗透率低的氟橡胶替代丁腈橡胶作汽车燃油胶管内衬层。生物醇燃料(甲醇、甲醇汽油和乙醇汽油)的应用,对氟橡胶的抗耐性提出了更高的要求。研究^[5-6]表明,随着氟含量的增大,氟橡胶的耐甲醇性能明显改善,燃油透过率大幅降低,但耐低温性能也随之下降,如图1和2所示, T_{R10} 为回缩百分比为10%时对应的温度。

26型氟橡胶(如Viton A)的氟含量比246型氟橡胶(如Viton B)低。Viton A是偏氟乙烯/六氟丙烯二元共聚物,两者的质量比为78/22,氟质量分数为0.66;Viton B是偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯三元共聚物,三者的质量比为61/21.5/17.5,氟质量分数为0.68。美国杜邦公司从Viton B出发,调整3种单体的比例,降低偏氟乙烯含量、提高四氟乙烯和六氟丙烯含量,开发出了氟质量分数为0.7的高氟含量氟橡胶Viton F。Viton F与Viton B

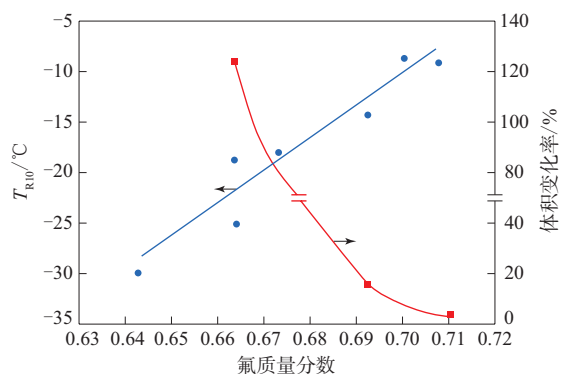


图1 氟含量对氟橡胶耐低温性能和耐甲醇性能的影响
Fig.1 Effect of fluorine contents on low temperature resistance and methanol resistance of fluoroelastomers

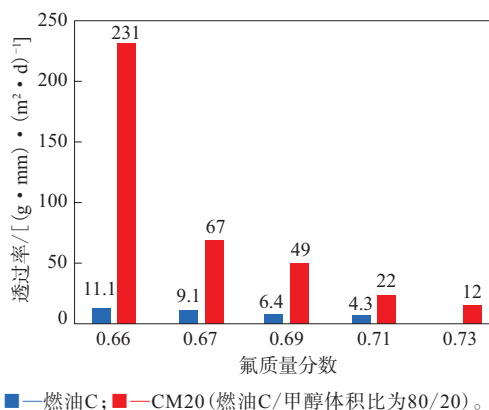
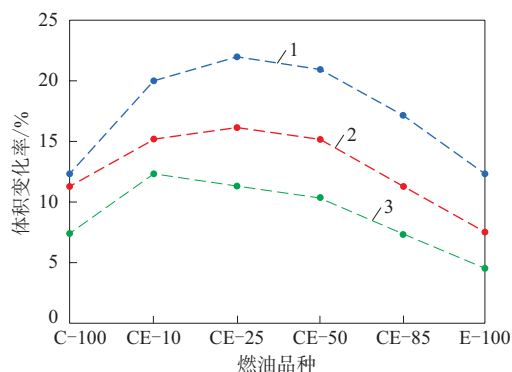


图2 氟含量对氟橡胶燃油透过率的影响
Fig.2 Effect of fluorine contents on fuel permeation rates of fluoroelastomers

一样使用双酚硫化体系。

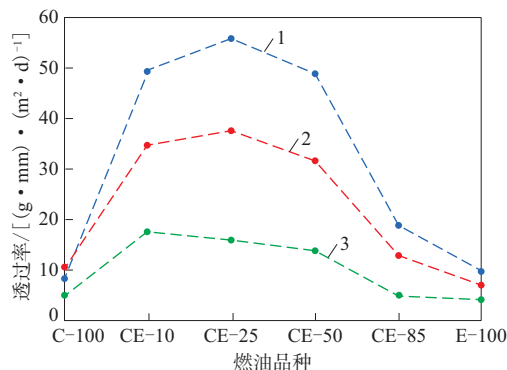
采用3种不同氟含量氟橡胶(预混胶) Viton A-601C(生胶Viton A的氟质量分数为0.66)、Viton B-651C(生胶Viton B的氟质量分数为0.685)、Viton F-605C(生胶Viton F的氟质量分数为0.7)进行对比试验(双酚硫化体系)^[7],结果表明,对于掺乙醇燃油,高氟含量246型氟橡胶Viton F-605C的抗耐性能最好,相应的体积变化率和透过率最低,低氟含量26型氟橡胶Viton A的抗耐性能最差,见图3和4^[7]。

不但美国杜邦公司,其他公司也开发了高氟含量氟橡胶,如比利时苏威公司的Technoflon FOR4391(氟质量分数为0.7)、美国3M公司的FE 5840Q(氟质量分数为0.701)、日本大金公司的DAI-EL G-621(氟质量分数为0.705),这些高氟含量氟橡胶在汽车燃油胶管领域得到了广泛应用。



1—Viton A-601C; 2—Viton B-651C; 3—Viton F-605C。
C-100—燃油C; CE-10—燃油C/乙醇(体积比90/10);
CE-25—燃油C/乙醇(体积比75/25); CE-50—
燃油C/乙醇(体积比50/50); CE-85—燃油C/
乙醇(体积比15/85); E-100—乙醇。

图3 氟含量对氟橡胶耐燃油浸泡性能的影响
Fig.3 Effect of fluorine contents on fuel immersion resistance of fluoroelastomers



注同图3。

图4 氟含量对氟橡胶燃油透过性能的影响
Fig.4 Effect of fluorine contents on fuel permeation of fluoroelastomers

三爱富公司开发的高氟含量氟橡胶——246型氟橡胶FE 2464G(氟质量分数为0.695),其硫化速率和强度性能与氟橡胶Vinton F-605C和DAI-EL G-621接近,耐甲醇性能与氟橡胶Viton F-605C相当^[8]。晨光院高氟含量氟橡胶产业化技术开发项目获得2019年度中国化工集团科学技术发明二等奖^[9]。该项目立足自有技术^[10-12],开发了两类高氟含量氟橡胶——高氟含量三元氟橡胶和高氟含量过氧化物硫化氟橡胶,开发了系列氟橡胶预混胶、混炼胶产品并实现批量化生产,产品满足汽车工业等领域的需求。

晨光院已有4个不同门尼粘度的高氟含量氟橡胶生胶投入市场,产品牌号/门尼粘度[ML

(1+10) 121 °C]分别为:FKM 502PL/20±5, FKM 503PL/30±5, FKM 504PL/40±5, FKM 506PL/>45; 氟质量分数均为0.7; 采用过氧化物硫化^[13]。将晨光院高氟含量新型过氧化物硫化氟橡胶与国外类似产品进行对比,由实测结果^[14]可知,晨光院的该类氟橡胶性能与国外类似产品相近,但抗压缩永久变形性能和耐甲醇性能略差。

市场反馈信息表明,国产化高氟含量氟橡胶满足用户的应用需求,有望打破高氟含量氟橡胶仅能依靠进口的局面。

4.2 过氧化物硫化氟橡胶

随着26型和246型氟橡胶应用的扩展,其缺陷逐渐显现,例如耐水蒸气性能不好,经水蒸气作用后拉伸强度和抗压缩永久变形性能明显降低,甚至破坏^[15-16]。通过研究^[17]发现,采用二胺硫化体系(如3号硫化剂)和双酚硫化体系硫化的氟橡胶都是离子型交联硫化胶,一段硫化时,在碱性化合物(如氧化镁、氢氧化钙)存在下脱氟化氢而在大分子链上生成双键,交联剂与双键发生亲核反应形成交联键C—N(二胺硫化体系)和C—O(双酚硫化体系),实现交联;二段硫化后主链上的双键仍有残留,与水蒸气接触时,这些双键易受羟基(—OH)攻击,在交联处或邻近的碳原子上发生亲核反应,产生异构化和交联键水解,从而导致硫化胶的强度和抗压缩永久变形性能降低。虽然C—O键的热稳定性与C—N键相比有较大提高,246型氟橡胶比26型氟橡胶的耐水蒸气性能好些,但采用双酚硫化体系的246型氟橡胶还是不耐高温水蒸气。

20世纪70年代中期,美国杜邦公司率先研发了过氧化物硫化氟橡胶,首先解决了氟橡胶不易被过氧化物硫化的缺点,采用的方法是在聚合体系中加入能使聚合物在一段硫化时具有硫化点的单体,此类提供硫化点的单体是含溴或含碘的含氟烯烃^[18-19],如美国杜邦公司公布的专利采用三氟溴乙烯(bromotrifluoroethylene,缩写BTFE)、4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯(4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene,缩写BTFB)^[7, 17, 20]和4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯(4-iodo-3,3,4,4-tetrafluorobutene,缩写ITFB)^[21];日本大金公司公布的专利采用全氟烷基碘,如二碘二氯全氟戊

烷或碘氯全氟戊烯^[22]。

美国杜邦公司推出的新一代Viton G型氟橡胶——过氧化物硫化氟橡胶(1976年Viton GH和GLT;1980年Viton GF),日本大金公司、美国3M公司和比利时苏威公司等先后跟进,开创了氟橡胶应用的新局面。与二胺硫化体系和双酚硫化体系氟橡胶相比,过氧化物硫化氟橡胶硫化速度快、交联程度高,耐化学性能和耐燃油性能好,特别是耐高温水蒸气性能有很大改善^[18, 23-25]。

图5示出了一例过氧化物硫化Viton G型氟橡胶的组成。G型氟橡胶的C—Br键的键能低,易脱溴形成自由基,使交联反应易于进行。

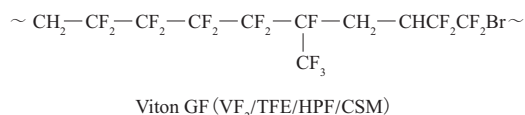
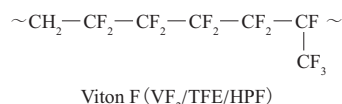
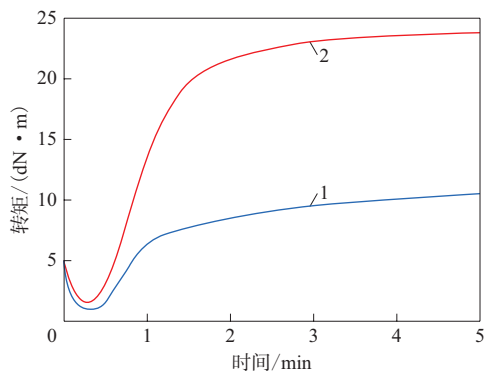


图5 Viton F和Viton GF的组成

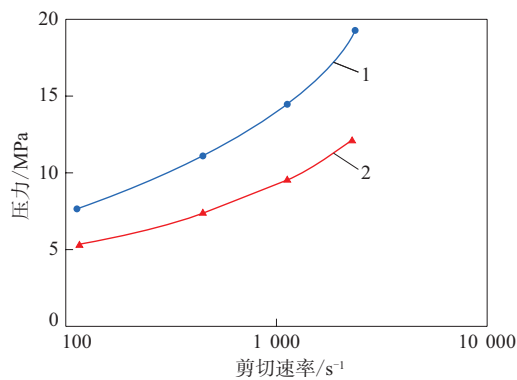
Fig. 5 Composition of Viton F and Viton GF

2001年,由美国杜邦公司开发的具有高级聚合物结构(Advanced Polymer Architecture,简称APA)的过氧化物硫化氟弹性体,开创了Viton氟橡胶加工和应用的新时代^[26]。过氧化物硫化的Viton氟橡胶,牌号均加有前缀字母“G”,如Viton GF;过氧化物硫化的氟橡胶APA Viton,增加后缀字母“S”,如Viton GF-S。已商业化APA系列氟橡胶包括246氟橡胶(Viton GF-S)、耐低温氟橡胶(Viton GBL-S, Viton GFLT-S和GLT-S)和耐碱氟橡胶(Viton EPT-S)。G型氟橡胶与G-S型氟橡胶的主要区别是使用不同的硫化点单体,G型氟橡胶采用的是CSM,G-S型氟橡胶采用的是ICSM(具体成分不详)。特有后缀“S”的新技术APA过氧化物硫化氟橡胶与老技术过氧化物硫化氟橡胶进行对比,前者主要有以下优点:即使在过氧化物硫化剂(如硫化剂双2,5)用量小的情况下,胶料的硫化速度仍然很快,硫化程度高[由图6^[27]硫化曲线(无转子硫化仪,180 °C×5 min,振幅0.5°)可见];加工性能改善[由图7^[28]Rosand毛细管流变仪(1.5 mm口模,长径比为0/1)和图8^[29]RPA橡胶加工分析仪(tanδ为损耗因子)测试结果可见],模型流动性好,剪



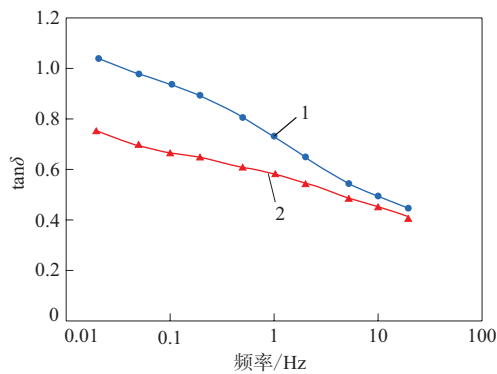
1—Viton GF, 硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45)为3份;
2—Viton GF-600S, 硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45)为1.25份。

图6 两种过氧化物硫化氟橡胶的硫化曲线对比
Fig. 6 Comparison of cure curves of two peroxide curable fluoroelastomers



注同图6。

图7 两种过氧化物硫化氟橡胶的流变性能对比
Fig. 7 Comparison of rheological properties of two peroxide curable fluoroelastomers



注同图6。

图8 两种过氧化物硫化氟橡胶的加工性能对比
Fig. 8 Comparison of processabilities of two peroxide curable fluoroelastomers

切敏感性低,挤出膨胀率低;易于脱模,模型污染低^[28,30](用2×60腔O形圈模具进行硫化试验,平均

粘膜率氟橡胶Viton GF-600S为19%,氟橡胶Viton GF为97%;保持了相当的耐热、耐寒、耐液体性能水平,物理性能(尤其是老化前后拉断伸长率变化率小)更好,特别是短时间二段硫化(2 h)或未进行二段硫化时均具有优良的抗压缩永久变形性能(见表2^[28])。因而原美国杜邦公司和现美国科慕公司的商供Viton品牌氟橡胶大多是APA过氧化物硫化氟橡胶。

表2 两种过氧化物硫化氟橡胶的物理性能对比
Tab. 2 Comparison of physical properties of two peroxide curable fluoroelastomers

项 目	氟橡胶牌号	
	Viton GF-600S	Viton GF
一段硫化胶(177 ℃×7 min)		
邵尔A型硬度/度	69	69
拉伸强度/MPa	13.8	9.0
拉断伸长率/%	285	343
压缩永久变形 ¹⁾ /%	19	69
二段硫化胶(232 ℃)		
硫化时间/h	2	16
邵尔A型硬度/度	72	72
拉伸强度/MPa	20.7	20.4
拉断伸长率/%	269	214
压缩永久变形 ¹⁾ /%	17	37

注:1) 200 ℃×22 h。

我国过氧化物硫化氟橡胶的研发工作起步比国外晚,但近几年有长足的进步,晨光院公布的专利^[31]显示,使用烷基碘化物(例如二碘乙烷)作为链转移剂,在过氧化物硫化氟橡胶聚合时在分子结构中引入碘原子,碘原子可在过氧化物硫化时起到交联点的作用,氟橡胶的性能得到明显提高。烷基碘化物比前述BTFB和ITFB成本低廉、来源广泛。使用链转移剂烷基碘化物的过氧化物硫化26型氟橡胶的压缩永久变形(200 ℃×70 h)为20%~24%,而过氧化物硫化246型氟橡胶的压缩永久变形(200 ℃×70 h)较大,为40%。将链转移剂烷基碘化合物与含溴硫化点单体配合使用,使得过氧化物硫化氟橡胶分子主链上生成了含溴和含碘端基,当大部分过氧化物分解时,生成的一CH₃基团与含溴和含碘橡胶进行快速交联,所得的硫化胶具有优良的力学、介电和耐热等性能,尤其是压缩永久变形明显减小。采用二碘乙烷/1,1-二氟-2-溴乙烯的过氧化物硫化26型氟橡胶的压缩永久变形(232 ℃×70 h)为24%^[32],采用二碘乙烷/1,1-二氟-2-溴乙烯的过氧化物硫化246型氟橡胶的压缩永久

变形(200℃×70h)为20%^[33],采用1,4-二碘全氟丁烷/三氟溴乙烯的过氧化物硫化246型氟橡胶的压缩永久变形(200℃×70h)为18%^[34]。

参考文献:

- [1] ASTM International. Standard practice for rubber and rubber latexes—nomenclature: ASTM D1418—2017[S]. United States: ASTM International, 2017.
- [2] 中国国家标准化管理委员会. 氟橡胶 通用规范和评价方法: GB/T 30308—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013. Standardization Administration of China. Fluoroelastomers—General specification and procedure evaluation: GB/T 30308—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [3] 徐林, 曾本忠, 王超, 等. 我国高性能合成橡胶材料发展现状与展望[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 128–136. XU L, ZENG B Z, WANG C, et al. Current status and prospects of high-performance synthetic rubber in China[J]. Strategic Study of Chinese Academy of Engineering, 2020, 22(5): 128–136.
- [4] 司徒琛, 赵铁华. 国内外氟橡胶预混胶现状及发展方向[C]. 第三届特种橡胶与制品市场技术研讨会论文集. 北京: 中国化工信息中心, 2010: 190–192. SITU C, ZHAO Y H. Current status and development direction of fluoroelastomer precompounds at home and abroad[C]. Proceedings of the 3rd special rubber and products market technology seminar. Beijing: China National Chemical Information Center, 2010: 190–192.
- [5] DAIKIN. Fluoroelastomers[DB/OL]. (2021-02-18). <https://www.daikinchemicals.com/solutions/products/dai-el-fluoroelastomers.html>.
- [6] 谢忠麟. 特种橡胶应用新进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(8): 1–7, 16. XIE Z L. New development of specialty rubber application[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(8): 1–7, 16.
- [7] Polycomp. FKM rubber compounds[DB/OL]. (2020-01-31). <https://www.polycomp.nl/products-solutions/hpe/fkm/>.
- [8] 张冰冰, 栗小理. 氟橡胶新品种的开发及其产业化[C]. 第一届特种化工材料技术交流会论文集. 北京: 中国化工学会特种化工专业委员会, 2009: 57–61. ZHANG B B, SU X L. Development and industrialization of new varieties of fluoroelastomer[C]. Proceedings of the 1st specialty chemical material conference. Beijing: Specialty Chemicals Committee of IESC, 2009: 57–61.
- [9] 中化新网. 中昊晨光3个氟化工相关项目获奖[DB/OL]. (2020-01-03). <http://www.chinaiol.com/fc/u/0103/58219159.html>. China Chemical Industry News Net. Three fluorine chemicals related projects of Zhonghao Chenguang won awards[DB/OL]. (2020-01-03). <http://www.chinaiol.com/fc/u/0103/58219159.html>.
- [10] 周晓斌, 张全, 张海波, 等. 高氟含量的弹性体及其制备方法[P]. 中国: CN 100406480C, 2008-07-30. ZHOU X B, ZHANG Q, ZHANG H B, et al. Fluororubber with high fluoline content and preparation process thereof[P]. China: CN 100406480C, 2008-07-30.
- [11] 兰军, 张建新, 李斌, 等. 低门尼高氟含量氟橡胶及其制备方法[P]. 中国: CN 104098730B, 2016-05-11. LAN J, ZHANG J X, LI B, et al. Low Mooney viscosity and high fluorine content fluororubber and preparation method thereof[P]. China: CN 104098730B, 2016-05-11.
- [12] 曾波, 汪仲权, 王先荣, 等. 一种低门尼粘度高氟含量过氧化物硫化氟橡胶[P]. 中国: CN 110684141A, 2020-01-14. ZENG B, WANG Z Q, WANG X R, et al. A peroxide curable fluororubber with low Mooney viscosity and high fluorine content[P]. China: CN 110684141A, 2020-01-14.
- [13] 中昊晨光化工研究院有限公司. 氟橡胶产品系列[DB/OL]. (2020-10-24). <http://www.chenguang.cn/zheg/cpyfw/ppysb/chjzyhxp/webinfo/2012/05/1337754080815834.htm>. Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd. Fluoroelastomer product series[DB/OL]. (2020-10-24). <http://www.chenguang.cn/zheg/cpyfw/ppysb/chjzyhxp/webinfo/2012/05/1337754080815834.htm>.
- [14] 邢华艳, 张建新, 蔡醇洋. 国内外新型氟橡胶研发现状及发展方向[J]. 有机氟工业, 2015(3): 61–64. XING H Y, ZHANG J X, CAI C Y. Present research situation and development direction of new type of fluororubber at home and abroad[J]. Organo-Fluorine Industry, 2015(3): 61–64.
- [15] 魏伯荣, 兰立文. 耐高温水蒸气氟橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 1994, 41(3): 144–147. WEI B R, LAN L W. Research on fluororubber resistant to high temperature vapor[J]. China Rubber Industry, 1994, 41(3): 144–147.
- [16] PELOSI L F, HACKETT E T. Improved steam-resistant fluoroelastomers[J]. Elastomerics, 1977, 109(7): 31–40.
- [17] 刘伯南. 26类氟橡胶技术讲座[J]. 有机氟工业, 2011(4): 57–64. LIU B N. Technical lectures on type 26 fluoroelastomers[J]. Organo-Fluorine Industry, 2011(4): 57–64.
- [18] APOTHEKER D, KRUSIC P J. Fluoropolymer containing a small amount of bromine-containing olefin unit[P]. USA: USP 4 035 565, 1977-07-12.
- [19] APOTHEKER D, KRUSIC P J. Fluoropolymer composition[P]. USA: USP 4 214 060, 1980-07-22.
- [20] 吕龙. 含氟功能材料[DB/OL]. (2014-10-26). <https://www.doc88.com/p-3827910657905.html>. LYU L. Fluorine-containing functional materials[DB/OL]. (2014-10-26). <https://www.doc88.com/p-3827910657905.html>.
- [21] 莱昂斯 D F. 可用过氧化物固化的含氟弹性体[P]. 中国: CN 1297578C, 2007-01-31. LYONS D F. Peroxide curable fluoroelastomers[P]. China: CN 1297578C, 2007-01-31.
- [22] TATEMOTO M Y, SUZUKI T, TOMODA M Y, et al. Cross linkable fluorine-containing polymer and its production[P]. USA: USP 4 243 770, 1981-01-06.

- [23] 段刚. 不同硫化体系氟橡胶硫化特性及物理性能对比[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31 (6) : 41-45.
DUAN G. Comparison of cure characteristics and physical properties of fluororubber with different cure systems[J]. Special Purpose Rubber Products, 2010, 31 (6) : 41-45.
- [24] Newman. Viton GF & Viton ETP technical information chemical ratings[DB/OL]. (2020-12-03) . <https://www.newmangasket.com/pdf%20files/GF%20&%20ETP%20Comparison18.pdf>.
- [25] Chemours. Chemical resistance of Viton-selection guide[DB/OL]. (2015-08-10) . http://chemours-site.force.com/CRG_VitonGuide.
- [26] DuPont Performance Elastomers. Eine neue ära der fluoroelastomere[J]. Gummi Fasern Kunststoffe, 2002 (11) : 704-706.
- [27] BOWERS S. New peroxide curable advanced polymer architecture Viton for plate heat exchanger gsasket (PHEG) applications[C]. Proceedings of 5th Journee Franco-Allemandes du Cautchouc. Strasbourg, France, 2002: 19-21.
- [28] DuPont. Viton APA technical literature library, Viton GF-S[DB/OL]. (2012-07-01) . http://www.viton-apa.co.uk/technical_information_apa/apa_technical_literature/.
- [29] FULLER R E. Fluoroelastomers made with advanced polymer architecture for oil & gas applications[C]. Oilfield Engineering with Polymers 2006.London: RAPRA, 2006: 29-30.
- [30] Chemours. Vitonfluoroelastomer with advanced polymer architecture expands performance in a variety of applications[DB/OL]. (2016-09-15) . <https://www.viton.de/-/media/files/viton/viton-apa-advanced-polymer-architecture.pdf>.
- [31] 曾波, 张建新, 李斌, 等. 一种可用过氧化物硫化的含氟弹性体的制备[P]. 中国: CN 103342772B, 2015-08-05.
ZENG B, ZHANG J X, LI B, et al. Preparation of a peroxide curable fluororubber[P]. China: CN 103342772B, 2015-08-05.
- [32] 曾波, 张建新, 李斌, 等. 一种可过氧化物硫化的氟橡胶的制备方法[P]. 中国: CN 104448095B, 2017-01-04.
ZENG B, ZHANG J X, LI B, et al. Preparation method of a peroxide curable fluororubber[P]. China: CN 104448095B, 2017-01-04.
- [33] 贾如华, 吴长根, 朱健全, 等. 一种过氧化物硫化氟橡胶及其聚合方法[P]. 中国: CN 106905461B, 2019-04-16.
JIA R H, WU C G, ZHU J Q, et al. A peroxide curable fluororubber and polymerizing method thereof[P]. China: CN 106905461B, 2019-04-16.
- [34] 王先荣, 汪仲权, 曾波, 等. 一种低压永久变形的过氧化物硫化氟橡胶及其制备方法[P]. 中国: CN 108017746B, 2020-03-20.
WANG X R, WANG Z Q, ZENG B, et al. A low compression set peroxide curable fluororubber and preparation method thereof[P]. China: CN 108017746B, 2020-03-20.

(未完待续)

Expansion of High Performance Elastomers (Part 4) —Fluoroelastomer (1)

XIE Zhonglin, MA Xiao, WU Shuhua

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: Several high performance specialty elastomers with special properties which can be applied in the field of non-tire rubber products and used under harsh environments in recent years are reviewed. Part 4 of this review introduces the developmental history and classification of fluoroelastomers, as well as describes in detail the composition and features of high performance fluoroelastomers derived from typical fluoroelastomers (type 1 and type 2 FKM). These high performance fluoroelastomers include fluoroelastomers with high fluorine content, peroxide curable fluoroelastomers, low temperature resistant fluoroether elastomers (type 3 FKM) [perfluoromethyl vinyl ether (PMVE) and perfluoromethoxy methyl vinyl ether (MOVE) elastomers], perfluoroether elastomers resistant to extreme environments, base-resistant fluoroelastomers—trifluoroethanol/propylenecopolymer (tetrapropylene fluoroelastomer), trifluoroethanol/ethylene/PMVE and trifluoroethanol/propylene/vinylidene chloride terpolymers (type 4 FKM), trifluoroethanol/hexafluoropropylene/vinylidene chloride/ethylene/PMVE pentapolymer (type 5 FKM) and trifluoroethanol/tetrafluoroethylene copolymer (type 6 FKM). This article reports domestic and foreign research and development information in the field of high performance fluoroelastomers, focusing on the recent progress of high performance fluoroelastomers in China.

Key words: specialty elastomer; fluoroelastomer; peroxide curable fluoroelastomer; fluoroether elastomer; perfluoroether elastomer; base-resistant fluoroelastomer; fluorine content; cure site monomer