

综述·专论

高性能特种弹性体的拓展(四)
——氟橡胶(2)

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)02-0149-11
文献标志码: A **DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.02.0149

(接上期)

4.3 氟醚橡胶——耐低温氟橡胶

4.3.1 通用氟橡胶的耐低温性能差

通用氟橡胶(26和246型)一个很大的缺点是耐低温性能差,它们能保持橡胶弹性并起密封作用的极限温度为-15~-20℃。26型和246型氟橡胶的耐低温性能如表3所示。由表3可见,不同的表征方法得出的耐低温性能结果不尽相同。比较一致的观点是:应该用温度回缩试验测得的 T_{R10} 表征氟橡胶的耐低温密封能力,在此温度下,能保持橡胶的弹性和密封作用。对于静态密封氟橡胶制品,例如O形密封圈,由于有密封沟槽(有些密封装置还有抗挤出挡圈保护),在低于 T_{R10} 的温度下仍能起密封作用,在燃油中使用的O形密封圈和在

表3 26型和246型氟橡胶耐低温性能
Tab.3 Low temperature resistances of type 26 and type 246 fluoroelastomers

项 目	类 型				
	26型		246型		
组成	VF ₂ /HFP		VF ₂ /TFE/HFP		
氟质量分数	0.66	0.66	0.68	0.68	0.7
公司	杜邦 (美)	晨光 (中)	杜邦 (美)	晨光 (中)	杜邦 (美)
牌号	A-601C	2641	B-601C	246	F-605C
$T_g^{1)}$ (DSC法)/℃	-17.0	-21.0 ²⁾	-15.0	-17.7	-8.0
T_{R10} /℃	-16	-19	-13		-6
脆性温度/℃	-20	-23	-35	-33	
压缩耐寒因数 ³⁾			0.02	0.02	
静态O形密封圈					
密封温度 ⁴⁾ /℃	-32		-28		-22

注:1)玻璃化温度;2)热力学法;3)-20℃;4)采用杜邦静态O形密封圈试验装置测定^[35]。

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(2)[J].橡胶工业,2022,69(2):149-159.
Citation: XIE Zhonglin, MA Xiao, WU Shuhua. Expansion of high performance elastomers (Part 4) —Fluoroelastomer (2) [J]. China Rubber Industry, 2022, 69(2): 149-159.

润滑油中使用的油封的工作温度要比在空气中使用的密封制品低。我国航空和铁路部门,常采用前苏联使用的压缩耐寒因数从压缩恢复弹性角度反映橡胶的低温回弹性能。一般认为当压缩耐寒因数大于0.2时,橡胶具有足够的密封能力,其测试对应的温度接近 T_{R10} 。我国橡胶界还常用脆性温度来表征弹性体的耐低温性能,事实上脆性温度并不能真实反映弹性体用于低温密封件时的工作温度。例如,氯磺化聚乙烯(Hypalon 20)的 T_g 为 $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{R10} 为 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时压缩耐寒因数为0.015(几乎为零),脆性温度试验时却出现 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 正常、 $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才出现裂口的现象;23型氟橡胶在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的压缩耐寒因数为0.005(几乎为零), T_g 为 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$,而脆性温度为 $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$;又如四丙氟橡胶(Aflas 150)的 T_{R10} 为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的耐寒因数为0.09,而脆性温度为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此,用脆性温度表示氟橡胶的低温密封性能是不恰当的。

4.3.2 PMVE基氟醚橡胶

为了改善通用氟橡胶的耐低温性能,可采取3个途径:(1)改变共聚组成,提高氟橡胶中的 VF_2 含量;(2)引入耐低温改性单体,如全氟烷基乙烯基醚(perfluoroalkyl vinyl ether,简称PAVE),主要是PMVE;或全氟烷氧基烷基乙烯基醚(perfluoroalkoxy alkyl vinyl ether,简称PAAVE),主要是MOVE,在氟弹性体的侧链引入柔性的醚键以降低 T_g ;(3)在混炼胶中加入 T_g 较低的低相对分子质量的含氟聚合物。其中有效的方法是第2种。

世界上第1个商业化的 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 级耐低温氟橡胶是美国杜邦公司的Viton GLT,其耐低温性能比26型氟橡胶改善(所耐低温温度降低约 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$)。Viton GLT的共聚组成^[36]为 VF_2 、TFE、耐低温改性单体PMVE($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$)和硫化点单体BTFB。Viton GLT的分子结构如图9所示。

在氟橡胶分子中引入全氟烷基乙烯基醚类单体(如PMVE),在分子链骨架上存在氧原子,破坏了大分子化学结构的规整性,降低了分子结晶度,大分子柔顺性变好,氟橡胶的耐低温性能得到改

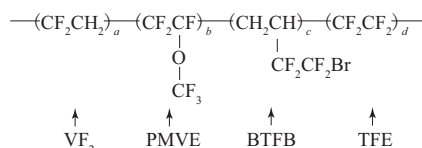


图9 Viton GLT的分子结构

Fig. 9 Molecular structure of Viton GLT

善。含有氟醚结构的氟橡胶称为氟醚橡胶(也叫偏氟醚橡胶)。改变共聚组成可以获得不同耐低温和耐介质性能的不同牌号氟醚橡胶^[37-38]。美国杜邦公司采用APA技术生产的氟醚橡胶牌号都加有后缀“S”。

随后,日本大金公司工业化生产了氟醚橡胶DAI-EL LT系列,其中硫化点单体具有含碘基团,为全氟烷基碘 $[\text{I}-(\text{CF}_2)_n-\text{I}]$ 。通过碘转移聚合(Iodine-transfer Polymerization)将含碘硫化点单体引入聚合物中,位于直链聚合物的两端,而不是侧位^[39]。此种氟醚橡胶具有很好的硫化能力,这是因为含碘基团的反应活性大于含溴基团,而且硫化点在聚合链的两端,这是硫化反应的最佳位置。对于密封性能要求较高的制品,需要提高交联密度,因此开发了支化型氟醚橡胶,即将碘基团也引入侧基,以增大硫化点的浓度。氟醚橡胶DAI-EL LT-302可以不用二段硫化,或在较低温度下进行短时间二段硫化,就能够获得良好的抗压缩永久变形性能。

美国3M公司和意大利苏威公司也以PMVE为耐低温改性单体生产 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 级耐低温氟橡胶。前苏联对耐低温氟橡胶的研发早于美国杜邦公司。

我国耐低温氟橡胶研发晚,近年进展较快。2008年晨光院发布含氟烷基乙烯基醚制备方面的专利^[40],为PVAE基耐低温氟橡胶的制造奠定了基础。2015年,晨光院完成“偏氟醚耐低温氟橡胶工程化技术开发”项目,以CFGLT-1牌号的 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 级耐低温氟橡胶供应市场^[41]。对比试验表明^[44],该产品接近国外同类产品水平。2015年以后我国在耐低温氟橡胶领域陆续有新的专利申请和发布。三爱富公司和山东东岳神舟新材料有限公司也在积极研发耐低温氟橡胶,三爱富公司的耐低温氟橡胶组成也是 $\text{VF}_2/\text{TFE}/\text{PMVE}/\text{CSM}$,其混炼

胶(FEM 2401-360)的脆性温度为-25℃^[42]。

目前PMVE基耐低温氟橡胶的牌号和特性参数见表4。

耐低温氟橡胶的主要特点为:①过氧化物硫化的耐低温氟橡胶Viton GLT-S,GBLT-S和GFLT-S表现出极好的耐低温性能,与双酚硫化、耐M15试验液溶胀性能相当的通用型氟橡胶相比,耐低温性能明显改善;②耐低温氟橡胶的燃油透过率比通用型氟橡胶大,氟含量大者渗透率低,氟含量最小的耐低温氟橡胶Viton GLT-S的渗透率最高,Viton GFLT-S和GBLT-S的燃油渗透性能比Viton GLT-S有明显改善;③具有优良的抗压缩永久变形性能和压缩应力松弛性能,长期(1 008 h)压缩应力松弛试验表明,耐低温氟橡胶的密封力保持率高于双酚硫化的通用型氟橡胶;④有些牌号无需二段硫化(如DAI-EL LT302)或极大地缩短二段硫化时间,即可实现良好的物理性能,特别

是抗压缩永久变形性能。

4.3.3 MOVE基氟醚橡胶

老一代PMVE基耐低温氟橡胶的动态耐低温温度较高(-30℃左右),而且化学稳定性不够理想。工业上希望新一代耐低温氟橡胶能够耐更低的温度(≤-40℃),化学稳定性可与现有高氟含量的氟橡胶媲美。意大利苏威公司研究认为,在现有的基于PMVE的耐低温氟橡胶基础上开发耐更低温度的氟橡胶已无太多余地,分子侧链上乙烯基醚的氧含量不足以使氟橡胶具有更好的耐低温性能,因此寻求到更有效的新的耐低温单体——PAAVE(CF₂=CF-OCF₂O-R),并采用其中的MOVE(CF₂=CF-OCF₂O-CF₃)开发出新一代耐低温(-40℃级)氟橡胶^[48]。MOVE具有以下特点:①MOVE均聚物的T_g比PMVE均聚物低得多(见图10^[49]),HFP均聚物的T_g非常高,所以耐低温氟醚橡胶不含HFP单体;②共聚物的T_g要比各

表4 PMVE基氟醚橡胶(生胶)的牌号和特性参数
Tab.4 Brands and characteristic parameters of PMVE-based fluoroether elastomers(raw rubbers)

公司和牌号	门尼粘度[ML (1+10) 120℃]	氟质量分 数×10 ²	T _{R10} /℃	T _g /℃	脆性温 度/℃	压缩耐 寒因数	组成
科慕(美) ^[43] (Viton)							
GLT-200S	25	64	-31				VF ₂ /TFE/PMVE/ICSM
GLT-600S	65	64	-31				
GBLT-600S	65	66	-27				
GFLT-200S	25	67	-24				
GFLT-600	65	67	-24				
3M(美) ^[44] (Dyneon)							
LTFE 6302Z	20	64.3		-32			VF ₂ /TFE/PMVE/CSM
LTFE 6305Z	50	64.2		-32			
大金(日) ^[45] (DAI-EL)							
LT-252	30	66.5	-25				VF ₂ /TFE/PMVE/CSM
LT-302	44	64.5	-31				
LT-303-L	14	65	-30				
LT-304	26	65	-30				
苏威(意) ^[46] (Tecnoflon)							
PL-458	29	66	-24				VF ₂ /TFE/PMVE/CSM
PL-958	53	66	-24				
PL-557	35	65.5	-29				
PL-455	19	64	-30				
PL-855	54	64	-30				
晨光院(中) ^[41] (CGFLT-1)	20/30/40/60	~65		-30			VF ₂ /TFE/PMVE/CSM
三爱富公司(中) ^[36] (FEM 2401-360)	80~100	67			-35		VF ₂ /TFE/PMVE/CSM
合成橡胶研究院(前苏联) ^[47] (CKΦ-260BPT)						0.2 ¹⁾	VF ₂ /PMVE/CSM

注:1)-30℃。

自的均聚物低,通过理论计算,VF₂与MOVE的共聚物的 T_g 最低可达-55℃(见图11^[49])。据此,意大利苏威公司加入MOVE耐低温改性单体,并调节其比例,生产了耐超低温Tecnoflon VPL系列氟橡胶。

HFP	PMVE	MOVE
$T_g=160\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_g=-8\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_g=-39\text{ }^{\circ}\text{C}$
$\text{CF}_2=\text{CF}$ CF_3	$\text{CF}_2=\text{CF}$ O CF_3	$\text{CF}_2=\text{CF}$ O CF_3 O CF_3 2个 氟醚基

图10 单体的分子结构及其均聚物的 T_g
Fig. 10 Monomer structures and its homopolymer T_g

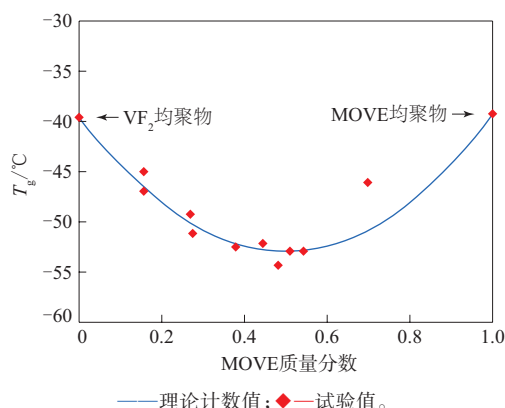


图11 MOVE对氟醚橡胶耐低温性能的贡献
Fig. 11 MOVE's contribution to low temperature resistance of fluoroether elastomer

意大利苏威公司的MOVE基耐超低温Tecnoflon VPL系列氟橡胶有-30℃级、-40℃级(2008年)、-45℃级(2016年)和-55℃级(2018年),单体组成为VF₂/TFE/PMVE/MOVE^[50],硫化点单体不详,生胶的牌号和参数见表5^[48-50]。

意大利苏威公司新一代MOVE基耐低温氟橡胶主要与低温型氢化丁腈橡胶(HNBR-LT)和四丙氟橡胶(TFE/P FEPM)争夺油、气田的市场,也与目前市场上的耐低温氟橡胶竞争,其耐超低温氟橡胶表现出优良的特性和极大的竞争力。

①耐低温性能。耐超低温氟醚橡胶的耐低温性能优于甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)、氟硅橡胶

表5 苏威公司MOVE基VPL系列氟醚橡胶(生胶)的牌号和特性参数

Tab. 5 Brands and characteristic parameters of Solvay's MOVE-based VPL series fluoroether elastomers (raw rubbers)

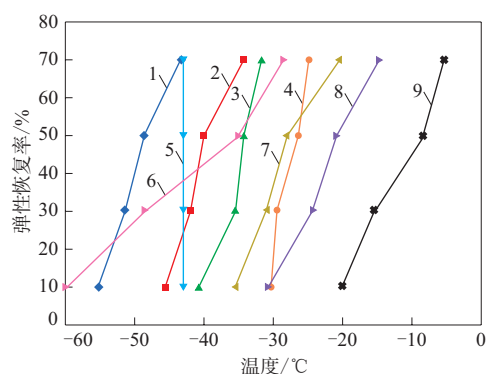
牌号(Tecnoflon)	门尼粘度 ¹⁾	氟质量分数×10 ²	$T_{R10}/^{\circ}\text{C}$
VPL 45730	25	67	-30
VPL 85730	45	67	-30
VPL 45535	25	65	-35
VPL 55540	25	65	-40
VPL 85540	45	65	-40
VPLX 75545	32	65	-45
VPLX 65455	30	65	-55

注:1) ML(1+10) 120℃。

(FVMQ)、氢化丁腈橡胶(HNBR)和乙烯-丙烯酸酯橡胶(AEM),也优于PMVE基耐低温氟橡胶(见图12^[50-52]和13^[50])。

②耐热性能。耐超低温氟橡胶的抗高温压缩永久变形性能和耐热老化性能优良(如表6所示^[50])。

③化学稳定性。耐超低温氟橡胶在许多腐蚀性介质中具有优良的稳定性,例如耐乙醇燃油性能(如图14^[52]所示)及耐甲醇燃油和生物柴油性能^[49]达到高氟含量氟橡胶(氟质量分数为0.7)的水平,对加有添加剂苄基胺的燃油C的抗耐性极大地优于HNBR, AEM-HT和ECO,也优于FVMQ,而耐ATF油(自动变速箱油)性能也可以与AEM和



1—VPLX 65455(-55℃级);2—VPLX 75545(-45℃级);3—VPL 85540(-40℃级);4—PL-455(-30℃级);5—VMQ;
6—FVMQ;7—HNBR-LT[丙烯腈(ACN)质量分数为0.19];
8—HNBR(ACN质量分数为0.34);9—AEM。

图12 几种橡胶的低温弹性恢复率对比

Fig. 12 Comparison of low temperature elastic recovery rates of several rubbers

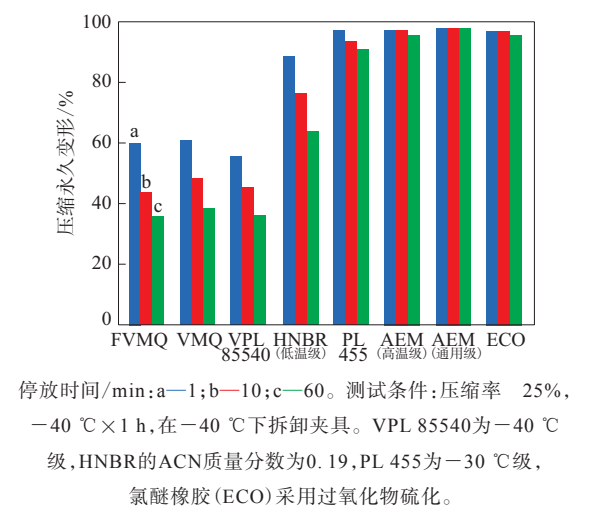


图13 几种橡胶的低温压缩永久变形对比
Fig. 13 Comparison of low temperature compression sets of several rubbers

HNBR一比(如表7^[50]所示), 这些特性使超低温氟醚橡胶在汽车应用方面具有强大的竞争力。从图15^[51]还可以看到, 耐超低温氟橡胶的耐甲苯性能优异。

国内尚未见到有关制备耐超低温-40~-55℃级氟橡胶的报道, 最近有少量涉及意大利苏威公司的-55℃级氟醚橡胶的试验报告^[53]和专利^[54]。

4.4 全氟醚橡胶——耐极端环境氟橡胶
4.4.1 生产公司和品牌

全氟醚橡胶(FFKM)是当今最耐高温(最高可达325℃)和最耐化学介质(1 800多种)的合成弹性体, 也是最昂贵(每千克数万元)的合成弹性体。最早研发全氟醚橡胶的公司是美国杜邦公

表6 几种橡胶的压缩永久变形和耐热老化性能对比									
Tab. 6 Comparison of compression sets and heat aging resistance of several rubbers									
项 目	VPL 85540	PL 455	FVMQ	VMQ	AEM		HNBR (低温级)	ECO	
					高温级	通用级		胺硫化	过氧化物硫化
压缩永久变形(200℃×70 h)/%	18	17	49	53	59	55	58	破坏	破坏
150℃×70 h热空气老化后									
邵尔A型硬度变化/度	0						3	4	13
拉伸强度变化率/%	-7.9						-8.2	-56.2	-25.6
拉伸伸长率变化率/%	+6						-11.4	-26.7	-51.8
200℃×70 h热空气老化后									
邵尔A型硬度变化/度	0		3		12				
拉伸强度变化率/%	-8.3		+11.5		-65.1				
拉伸伸长率变化率/%	-4.3		-8.5		-80.5				

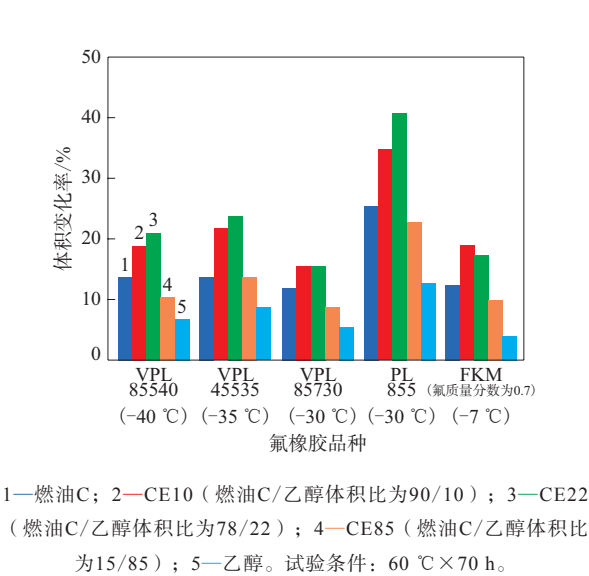


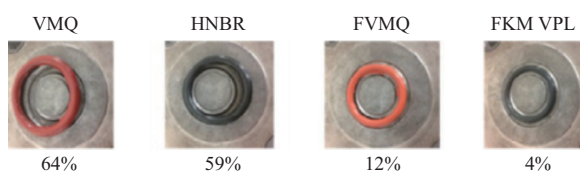
图14 氟橡胶的耐乙醇燃油性能
Fig. 14 Ethanol fuel resistances of fluoroelastomers

司, 全氟醚橡胶是该公司于20世纪60年代末为耐液体火箭燃料而开发的密封材料, 1968年研究成功, 该材料由TFE、PMVE和少量硫化点单体组成, 1975年起对外正式销售, 商品名为Kalrez。全球全氟醚橡胶市场上, 杜邦公司的全氟醚橡胶制品质量相对较好, 种类也较为齐全, 在中国占据较大的市场份额, 但是为了保护自己的技术专利, 杜邦公司目前只向外出售全氟醚橡胶制品, 不出售生胶和预混胶。2015年杜邦公司将Viton品牌的氟橡胶业务全部转给科慕公司, 但Kalrez品牌的全氟醚橡胶仍保留在杜邦公司自己手中。前苏联在航天科技的发展过程中为解决火箭推进剂中强氧化剂和高温气体的密封问题, 合成橡胶研究院也开发了一种三元共聚的全氟醚橡胶。1985年, 日本大金公司在购买俄罗斯全氟醚橡胶专利的基础

表7 几种橡胶的耐燃油C/苄基胺及ATF油性能
Tab. 7 Fuel C/benzylamine and ATF oil resistances of several rubbers

项 目	VPL		PL 455	FVMQ	HNBR		AEM -HT	ECO
	X 75545	85730			高ACN含量	低ACN含量		
燃油C/苄基胺(质量分数0.01) ¹⁾								
邵尔A型硬度变化/度	+3		0	+2	+12		-17	破坏
拉伸强度变化率/%	-4		-8	-7	-27		+12	
拉断伸长率变化率/%	-6		+8	-25	-62		-13	
奥迪ATF 052 ²⁾								
邵尔A型硬度变化/度		0				0	-1	
拉伸强度变化率/%		-11				-11	+3	
拉断伸长率变化率/%		+2				-13	+10	

注:1) 100 ℃×168 h浸渍后再在150 ℃下烘干;2) 150 ℃×96 h浸渍后再在150 ℃下烘干。



试验条件为23 ℃×24 h。

图15 甲苯浸渍橡胶试样的外观和质量变化率

Fig. 15 Appearances and mass change rates of toluene immersed rubber samples

上,通过二次开发合成了PMVE和TFE的二元全氟醚橡胶。随后意大利苏威公司和美国3M公司开发成功全氟醚橡胶,2017年ACG公司(原日本旭化成公司)也开发成功全氟醚橡胶。

我国晨光院早在20世纪70年代就开始全氟醚橡胶的研究工作,但试验进展缓慢,到80年代初才合成出样品,后来由于种种原因该项工作完全停止,直到2000年才重新启动。2006年完成了PMVE^[40]和硫化点单体的合成以及全氟醚橡胶聚合技术研究^[55],建立了批量生产装置,产品供应国家急需用户。在晨光院之后,三爱富公司也开发了全氟醚橡胶^[56],现已有少量产品供应市场。2019年国家自然科学基金会将全氟醚橡胶列入“十三五”重大项目^[57],可以预期全氟醚橡胶将有更大进展。

当前各公司的全氟醚橡胶的牌号和性能如表8—12所示。

4.4.2 组成和硫化

全氟醚橡胶的组成主要是硫化点单体、TFE与PAVE或与PAAVE的共聚物。通常的PAVE是PMVE,PAAVE是MOVE。硫化点单体主要有

表8 大金公司全氟醚橡胶DAI-EL PERFLUOR的生胶牌号及性能^[58-59]

Tab. 8 Raw rubber brands and properties of Daikin's DAI-EL PERFLUOR perfluoroether elastomers^[58-59]

项 目	生胶牌号		
	GA-15 ¹⁾	GA-105 ²⁾	GA-500 ³⁾
最高使用温度/℃			
连续使用	200	200	300
短时使用	220	220	320
低温性能/℃			
T_{R10}	-17	-2	
T_g (DSC法)			-3
密度/(Mg·m ⁻³)	2.00	2.06	2.00
门尼粘度[ML(1+10) 100 ℃]	25	65	80
硫化胶性能			
邵尔A型硬度/度 ⁴⁾	68	76	74
100%定伸应力/MPa	10	12	8
拉伸强度/MPa	12	20	19
拉断伸长率/%	120	130	200
压缩永久变形/%			
200 ℃×70 h	25	15	
300 ℃×70 h			15
316 ℃×70 h			31

注:1) 配方组分及用量为全氟醚橡胶GA-15 100,炭黑N990 8,半补强炉法炭黑 7,硫化剂双2,5 1,助交联剂TAIC 3;一段硫化条件为160 ℃×10 min,二段硫化条件为180 ℃×4 h。2) 配方组分及用量为全氟醚橡胶GA-105 100,炭黑N990 15,硫化剂双2,5 1,助交联剂TAIC 3;一段硫化条件为160 ℃×10 min,二段硫化条件为180 ℃×4 h。3) 配方组分及用量为全氟醚橡胶GA-500 100,炭黑N990 20,硫化剂VC-6M(成分不详) 0.8;一段硫化条件为160 ℃×15 min,二段硫化条件为290 ℃×18 h。4) 3 s测试。

3种:①含全氟苯氧基的硫化点单体(简称FPh-CSM),例如全氟苯氧基异丙基乙烯基醚($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFO}-\text{F}$);②含溴或碘的硫化点单

表9 杜邦公司全氟醚橡胶Kalrez的预混胶牌号及性能^[60]
Tab.9 Premix brands and properties of DuPont's Kalrez perfluoroether elastomers^[60]

项 目	标准型			特殊型				
	6375	7075	4079	6380	7090	0090	0040	1050LF
最高使用温度/℃	275	327	316	225	325	250	220	288
邵尔A型硬度(±5度)/度	75	75	75	80	90	95	70	82
100%定伸应力/MPa	7.24	7.58	7.24	6.89	15.51 ¹⁾	15.51 ¹⁾	6.61	12.40
拉伸强度/MPa	15.16	17.91	16.88	15.86	22.75	19.51	13.72	18.60
拉断伸长率/%	160	160	150	160	75	80	180	125
压缩永久变形(204℃×70h)/%	25	12	25	38	12	40	38	35
T _{R10} /℃	—3	—4	—2	—5	—5	—7	—17	—4

注:1)50%定伸应力。杜邦公司仅销售氟醚橡胶制品。

表10 苏威公司全氟醚橡胶Tecnoloflon PFR的生胶和预混胶牌号及性能^[46,61-62]
Tab.10 Raw rubber and premix brands and properties of Solvey's Tecnoloflon PFR perfluoroether elastomers^[41,61-62]

项 目	生胶牌号					预混胶牌号					
	94 ¹⁾	06HC ¹⁾	95 ²⁾	95HT ³⁾	LT ⁴⁾	A系列			X系列		L系列
						70-BA1	70-WA1	70-BA4	75-BX2	70-WX1	75-BL1
最高使用温度/℃	230	230	280	300	230	230	230	230	300	300	230
最低使用温度/℃	—10	—10	—10	—10	—40	—10	—10	—10	—10	—10	—40
密度/(Mg·m ⁻³)	2.06	2.05	2.03	2.05	2.00	1.99	2.40	2.23	2.00	2.44	2.00
门尼粘度[ML(1+10)100℃]	35	75	36	76	25	35	45	39	110	93	
硫化胶性能											
邵尔A型硬度/度	71	70	69	69	77	71	73	70	76	70	78
100%定伸应力/MPa					7.2	8.5	7.4	6.0	11.3	5.6	5.9
拉伸强度/MPa	20.0	19.0	16.5	16.0	18.4	19.4	13.8	16.0	18.5	15.6	17.8
拉断伸长率/%	155	190	175	200	200	156	175	180	175	280	219
压缩永久变形/%											
200℃×70h	18	20	18	19	27	20	22	35	20	20	27
300℃×70h									46	65	
T _{R10} /℃	—2	—2	—1	—1	—30	—2	—2	—2	—1	—1	—30
生胶牌号						94	94	94	95HT	95HT	LT

注:生胶试验配方及用量1)全氟醚橡胶94或全氟醚橡胶06HC 100,炭黑N990 15,硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45) 2,助交联剂TAIC(有效成分质量分数为0.75) 2;2)全氟醚橡胶95 100,炭黑N990 7,灯烟炭黑(Austin Black) 8,硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45) 4;3)全氟醚橡胶95HT 100,炭黑N990 7,灯烟炭黑(Austin Black) 8,硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45) 1.5;4)全氟醚橡胶LT 100,炭黑N990 25,硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45) 2.5,助交联剂TAIC(有效成分质量分数为0.75) 4。

体(简称Br-CSM或I-CSM),例如BTFB(CH₂=CHCF₂CF₂Br);③含腈基的硫化点单体(简称CN-CSM),例如全氟-8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯(CF₂=CFOCF₂CFOCF₂CF₂CN,简称8-CNVE)。

图16所示为全氟醚橡胶的分子结构^[20,49]。

含不同的硫化点单体的全氟醚橡胶硫化体系和硫化机理不同。FPh-CSM全氟醚橡胶采用双酚AF/BPP硫化,硫化点是羟苯基,交联剂是双

酚AF,属于亲核交联反应。Br-CSM或I-CSM全氟醚橡胶采用过氧化物/助交联剂(例如硫化剂双2,5/助交联剂TAIC)硫化,硫化点是溴或碘,属自由基交联反应。CN-CSM全氟醚橡胶采用四苯基锡、18-冠醚-6(又名18-冠-6、王冠醚,化学名称为六氧环十八烷)作催化剂,硫化点是腈基(—CN),交联反应形成三嗪,属环化交联反应。图17是3种不同硫化点单体的交联反应和形成的交联键^[20,49]。

表11 3M公司全氟醚橡胶Dyneon PFE的生胶牌号及性能^[44]

Tab. 11 Raw rubber brands and properties of 3M's Dyneon PFE perfluoroether elastomers^[44]

项 目	生胶牌号				
	131 TZ ¹⁾	132 TBZ ²⁾	133 TBZ ²⁾	40Z ³⁾	80Z ⁴⁾
氟质量分数				~0.72	
密度/(Mg·m ⁻³)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
最高使用温度/℃	315	315	315	220	200
T _{R10} /℃	-2	-2	-2	-6	-2
脆性温度/℃	-35	-35	-35	-40	-35
门尼粘度[ML(1+10) 100℃]	80	100	110	40	80
硫化胶性能					
邵尔A型硬度/度	77	79	79	72	72
100%定伸应力/MPa	9.1	6.9	9.1	10.4	4.8
拉伸强度/MPa	15.9	15.6	16.0	19.0	11.0
拉伸伸长率/%	165	241	102	144	230
压缩永久变形/%					
200℃×70 h				15	49
220℃×168 h				28	69
232℃×70 h	20	36	26		
232℃×168 h	25		39		
300℃×70 h	43	73	60		
300℃×168 h	62				

注:1) 配方组分及用量为全氟醚橡胶131TZ 94, 炭黑N550

15, 疏水气相法白炭黑(Aerosil R972) 1.5, 专用硫化剂PFE 01CZ (成分不详) 7.5; 一段硫化条件为188℃×15 min, 二段硫化条件为250℃×24 h。2) 配方组分及用量为全氟醚橡胶132TBZ或133TBZ 94, 疏水气相法白炭黑R972 1.5, 专用硫化剂PFE 01CZ

7.5, 二氧化钛 5; 硫化条件同1)。3) 配方组分及用量为全氟醚橡胶40Z 100, 炭黑N990 20, 硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.5) 1.5, 助交联剂TAIC(有效成分质量分数为0.7) 2.5; 一段硫化条件为177℃×10 min, 二段硫化条件为200℃×8 h。4) 配方组分及用量为全氟醚橡胶80Z 100, 炭黑N990 15, 硫化剂双2,5(有效成分质量分数为1) 0.75, 助交联剂TAIC(有效成分质量分数为1) 1.5; 一段硫化条件为177℃×10 min, 二段硫化条件为200℃×16 h。

表12 三爱富公司全氟醚橡胶的性能^[63]

Tab. 12 Properties of 3F's perfluoroether elastomer^[63]

项 目	实测值
门尼粘度[ML(1+10) 100℃]	28
密度/(Mg·m ⁻³)	2.06
邵尔A型硬度/度	78
拉伸强度/MPa	20.7
拉伸伸长率/%	131

注:生胶牌号为PFE 4013; 配方组分及用量为全氟醚橡胶

100, 炭黑N990 20, 硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45) 1.6, 助交联剂TAIC(有效成分质量分数为0.6) 2.9; 一段硫化条件为177℃×15 min, 二段硫化条件为200℃×8 h。

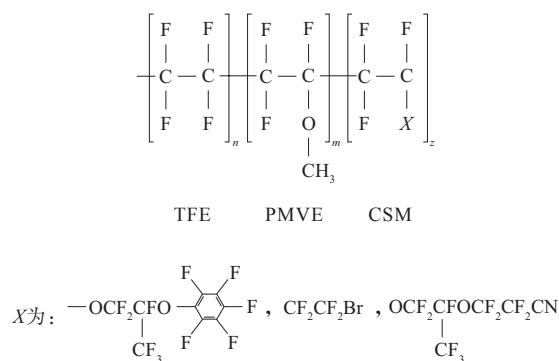


图16 全氟醚橡胶的分子结构

Fig. 16 Molecular structure of perfluoroether elastomers

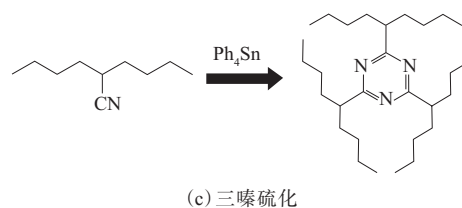
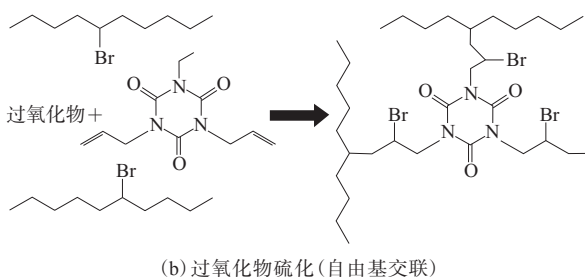
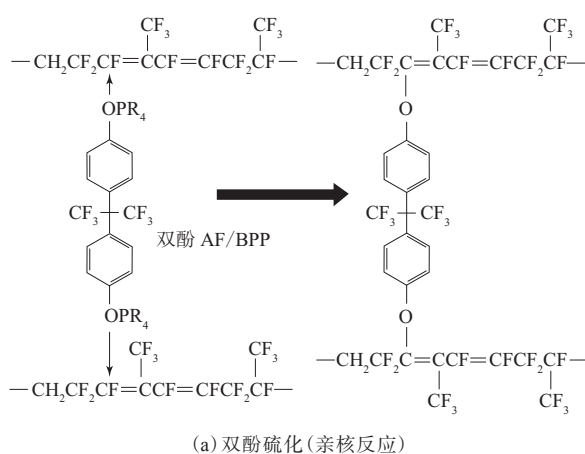


图17 3种硫化点的全氟醚橡胶的交联反应

Fig. 17 Cross-linking reactions of perfluoroether elastomers with 3 kinds of cure site monomers

采用3种交联方式的全氟醚橡胶性能具有较大差异(见表13^[49])。杜邦公司只供应全氟醚橡胶制品, 不出售生胶和预混胶, 客户无从知道生胶组

成和硫化剂品种。有些公司仅提供成分不详的专用硫化剂。

表13 采用3种交联方式的全氟醚硫化胶的性能比较

Tab.13 Property comparison of perfluoroether elastomers cured by 3 kinds of cross-linking modes

项 目	交联方式		
	过氧化物硫化	双酚硫化	三嗪硫化
耐热温度/℃	230	280	315
典型压缩永久变形 (200 ℃×70 h)/%	15 ¹⁾	50	35
耐液体性能			
碱、胺、热水、水蒸气	优	良	差
酮、溶剂、酯、醚	优	优	优
酸	良	差	优

注:1)I-CSM全氟醚橡胶。

4.4.3 -30℃级耐低温全氟醚橡胶

由TFE与PMVE共聚的全氟醚橡胶硫化后的 T_g 大约为0℃。PMVE含量越高,全氟醚橡胶的 T_g 越低,然而缺点是聚合速度会变得越来越慢,且很难获得满意的高相对分子质量。耐低温全氟醚橡胶还不能进行大批量商业化生产。商业化耐低温全氟醚橡胶只有杜邦公司的Kalrez 0040和大金公司的DAI-EL GA-15两个牌号,硫化后的 T_g 为-17℃。由于石油和天然气全球化的勘探和生产,低温密封能力成为密封制品的一个重要设计指标,需要更耐低温全氟醚橡胶来满足低温密封要求。

意大利苏威公司开发出耐低温改性单体MOVE高效的生产工艺,并成功生产出-40℃级超耐低温氟醚橡胶之后,采用TFE和MOVE两种单体及含碘链转移剂的微乳液共聚方法开发成功新型-30℃级耐低温全氟醚橡胶Tecnoflon PFR LT (2010年)^[64]。近几年,我国晨光院也申请了有关耐低温全氟醚橡胶的专利^[65-66]。

不同牌号全氟醚橡胶的性能对比如表14^[64]所示。由表14可见,新型全氟醚橡胶(Tecnoflon PFR LT)达到-30℃级耐低温氟醚橡胶(Tecnoflon PL855)的耐低温水平,与之前的-17℃级耐低温全氟醚橡胶(杜邦公司Kalrez 0040预混胶)相比,耐低温性能得到进一步的改善。同时全氟醚橡胶Tecnoflon PFR LT还具有可与全氟醚橡胶

表14 不同牌号全氟醚橡胶的性能对比
Tab.14 Property comparison of perfluoroether elastomers with different brands

项 目	牌 号			
	PFR LT ¹⁾	PFR 94 ²⁾	PL 855 ³⁾	Kalrez 0040
低温性能/℃				
T_{R10}	-30	-2	-30	-17
T_g (DSC法)	-32	0	-30	-17
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	75	71	69	69
100%定伸应力/MPa	4.3	9.2	5.5	10.0
拉伸强度/MPa	16.7	20.3	20.8	12.2
拉伸伸长率/%	257	150	230	119
压缩永久变形(200℃×70 h)/%	30	19	25	24
液体浸泡后体积变化率/%				
甲醇(23℃×168 h)	+0.8	+0.9		
乙二醇(100℃×72 h)	+11	+18		
氨气(100℃×336 h)	+6.7	+9.5		
质量分数为0.65的硝酸(80℃×72 h)	+7	+5		
甲酸钾 ⁴⁾ /氢氧化钾 ⁵⁾ (150℃×336 h)	+0.6	+0.5		

注:1)配方组分及用量为全氟醚橡胶PFR LT 100,炭黑N550 25,硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45) 2.5,助交联剂TAIC(有效成分质量分数为0.75) 4;2)配方组分及用量为全氟醚橡胶PFR 94 100,炭黑N990 15,硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45) 1.5,助交联剂TAIC(有效成分质量分数为0.75) 2;3)配方组分及用量为全氟醚橡胶PL 855 100,炭黑N990 30,硫化剂双2,5(有效成分质量分数为0.45) 1.5,助交联剂TAIC(有效成分质量分数为0.75) 4;4)物质的量浓度为3 mol·L⁻¹;5)物质的量浓度为0.5 mol·L⁻¹。

TecnoflonPFR相比的极好的耐油田常用介质,如甲醇、水蒸气、乙二醇、氨气、甲酸钾和硝酸等性能,因此可应用于各种不同工作环境和介质中使用的设备密封。

虽然全氟醚橡胶价格昂贵,但是由于工业发展对在极端环境下使用的橡胶制品(特别是O形密封圈)的迫切需求以及随着我国全氟醚橡胶的商品化,全氟醚橡胶制品的生产会有增长。

参考文献:

[35] STEVENS R D, THOMAS E W. Low temperature sealing capabilities of fluoroelastomers[R].The United States of America: SAE,1990.

[36] 张冰冰.耐低温氟弹性体的研究进展[J].新型化工材料,2007,35(7):90-92.

- ZHANG B B. Trends in low temperature fluoroelastomers[J]. New Chemical Materials, 2007, 35 (7) : 90-92.
- [37] 张建新, 李斌, 兰军, 等. 各种单体对耐低温氟醚橡胶性能的影响[J]. 化工新型材料, 2011, 39 (1) : 122-124.
- ZHANG J X, LI B, LAN J, et al. The effect of various comonomer on character of the fluoroether rubber having resistance to low temperatures[J]. New Chemical Materials, 2011, 39 (1) : 122-124.
- [38] 赵媛媛, 白鲸, 伍永强, 等. 全氟甲基乙烯基醚(PMVE)含量对氟醚橡胶性能的影响[J]. 化工新型材料, 2015, 43 (6) : 94-97.
- ZHAO Y Y, BAI J, WU Y Q, et al. Effect of perfluoromethyl vinyl ether (PMVE) content on property of fluoroether rubber[J]. New Chemical Materials, 2015, 43 (6) : 94-97.
- [39] MASAYOSH T, TAKESHI S, YASUYOSHI F, et al. Cross linkable fluorine-containing polymer and its production[P]. USA: USP 4 243 770, 1981-01-06.
- [40] 张鸣, 孙凌云, 杨旭仓. 一种含氟乙基醚的制备方法[P]. 中国: CN 101659602B, 2012-06-13.
- ZHANG M, SUN L Y, YANG X C. A preparation method of fluorine-containing vinyl ether[P]. China: CN 101659602B, 2012-06-13.
- [41] 中昊晨光化工研究院有限公司. 氟橡胶产品系列[Z]. 成都: 中昊晨光化工研究院有限公司, 2019.
- Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd. Fluoroelastomer product series[Z]. Chengdu: Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd, 2019.
- [42] 3F. 氟醚橡胶混炼胶(FEM2401-360)[DB/OL]. (2008-10-14). <https://www.docin.com/p-4854248.html>.
- 3F. Fluoroether rubber compounds (FEM2401-360) [DB/OL]. (2008-10-14). <https://www.docin.com/p-4854248.html>.
- [43] 晨光-科慕氟材料(上海)有限公司. Viton氟橡胶选用指南[Z]. 上海: 晨光-科慕氟材料(上海)有限公司, 2016.
- The Chemours Chenguang Fluoromaterials (Shanghai) Co., Ltd. Viton fluoroelastomers selection guide[Z]. Shanghai: The Chemours Chenguang Fluoromaterials (Shanghai) Co., Ltd, 2016.
- [44] Dynatech Chemical Co., Ltd. FKM & FFKM[DB/OL]. (2018-06-01). <http://www.dynatech-kr.com/en/sub/product/bull.asp>.
- [45] Daikin Industries Ltd. DAI-EL low temperature grades[DB/OL]. (2021-06-18) <https://www.daikinchemicals.com/solutions/products/dai-el-fluoroelastomers/low-temperature.html>.
- [46] Solvay Specialty Polymers. Tecnoflon FKM/FFKM fluoro-elastomers & perfluoroelastomers materials guide[Z]. Bollate (MI), Italy: Solvay Specialty Polymers, 2016.
- [47] 栗付平, 边俊峰, 张洪雁. 耐低温氟醚橡胶的现状和进展[J]. 弹性体, 1997, 7 (3) : 42-45.
- LI F P, BIAN J F, ZHANG H Y. The present and development of fluororubber improved low temperature flexibility[J]. China Elastomerics, 1997, 7 (3) : 42-45.
- [48] JAGELS S, FARROW P, MERLI F, et al. New low temperature fluoroelastomers with novel monomer compositions characterized for oilfield service[C]. Oilfield Engineering with Polymers 2008, London, 2008: 7-8.
- [49] VILLA R. Technoflon FKM and FFKM portfolio: An overview on standard grades and specialties[Z]. Bollate (MI), Italy: Solvay Solexis, 2009.
- [50] NICOLA RANIERI. Benchmark of elastomers with very low temperature flexibility: Tecnoflon VPL grade vs alternatives[Z]. Bollate (MI), Italy: Solvay Specialty Polymers, 2018.
- [51] LUCA VALENTINI, MIGUEL ANGE LOPEL MANCHADO. High performance elastomeric materials reinforced by nano-carbons multifunctional properties and industrial applications[M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020: 15-41.
- [52] Solvay Specialty Polymers. Tecnoflon VPL FKM A unique combination of very low temperature and high chemical resistance[Z]. Bollate (MI), Italy: Solvay Specialty Polymers, 2013.
- [53] 刘金岭, 赵文博, 胡鹏飞, 等. 氟醚橡胶性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49 (5) : 16-20.
- LIU J L, ZHAO W B, HU P F, et al. Study on properties of low-temperature fluoroelastomer[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49 (5) : 16-20.
- [54] 刘丽. 一种耐硫化氢腐蚀的氟橡胶组合物及其应用[P]. 中国: CN 110218405A, 2019-09-10.
- LIU L. Fluororubber composition resistant to hydrogen sulfide corrosion and application thereof[P]. China: CN 110218405A, 2019-09-10.
- [55] 曾波, 汪仲权, 张建新, 等. 一种全氟醚弹性体的制备方法及其所得的全氟醚弹性体[P]. 中国: CN 106317290B, 2018-05-29.
- ZENG B, WANG Z Q, ZHANG J X, et al. Perfluoroether elastomer and preparation method thereof[P]. China: CN 106317290B, 2018-05-29.
- [56] 张冰冰, 徐刚, 张叶彬, 等. 全氟弹性体及其制备方法[P]. 中国: CN 103724512B, 2016-08-17.
- ZHANG B B, XU G, ZHANG Y B, et al. Perfluoroelastomer and preparation method thereof[P]. China: CN 103724512B, 2016-08-17.
- [57] 国家自然科学基金委员会化学科学部. 耐极端环境高性能氟醚橡胶的制备科学[Z]. 北京: 国家自然科学基金委员会化学科学部, 2019.
- Chemical Science Department of National Natural Science foundation of China. Preparation science of high-performance fluoroether rubber resistant to extreme environments[Z]. Beijing: Chemical Science Department of National Natural Science foundation of China, 2019.

- [58] Daikin America. DAI-EL perfluor GA-15[DB/OL]. (2019-11-26). https://www.daikinchemicals.com/library/pb_common/pdf/tds/Fluoroelastomers/DAI-EL_PERFLUOR/tds-ga-15-E_ver01_Nov_2019.pdf.
- [59] Daikin America. DAI-EL perfluor GA-500[DB/OL]. (2017-04-15). <https://daikin-america.com/wp-content/uploads/2017/04/DAI-EL-GA-500-TDS.pdf>.
- [60] DuPont. Dupont Kalrez perfluoroelastomer parts phical properties and product comparisions[Z]. Wilmington, USA: DuPont, 2012.
- [61] Solvay Specialty Polymers. Tecnoflon PFR LT low temperature perfluoro-elastomer[Z]. Bollate (MI), Italy: Solvay Specialty Polymers, 2014.
- [62] Solvey Specoalty Elastomers. High performance premixed compounds Technoflon PFR FFKM compounds[Z]. Bollate (MI), Italy: Solvey Specoalty Elastomers, 2017.
- [63] 三爱富(常熟)新材料有限公司. 产品质量检验报告单 No. PFR-20-A0-1[Z]. 常熟: 三爱富(常熟)新材料有限公司, 2020-09-25.
- 3F Changshu New Materials Co., Ltd. Certiycate of analysis No. PFR-20-A0-1[Z]. Changshu: 3F Changshu New Materials Co., Ltd, 2020-09-25.
- [64] ARRIGONI S, MERLI F. New perfluoroelastomer for sealing at low temperatures[J]. Sealing Technology, 2010(9): 9-13.
- [65] 兰军, 张建新, 李斌, 等. 一种耐低温全氟醚橡胶及其合成方法[P]. 中国: CN 304510292B, 2016-08-24.
- LAN J, ZHANG J X, LI B, et al. Low-temperature-resistant perfluoroether rubber and synthesis method thereof[P]. China: CN 304530292B, 2016-08-24.
- [66] 曾波, 汪仲权, 王先荣, 等. 一种耐低温全氟醚弹性体及其制备方法[P]. 中国: CN 107868163B, 2018-04-03.
- ZENG B, WANG Z Q, WANG X R, et al. Perfluoroether elastomer with low-temperature resistance and preparation method thereof[P]. China: CN 107868163B, 2018-04-03.

(未完待续)

Expansion of High Performance Elastomers (Part 4) —Fluoroelastomer (2)

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/propylene copolymer (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