

专家论坛 SPECIAL REPORT

我国氟橡胶发展现状及存在的问题

张在利, 曾子敏, 李 嘉

(中昊晨光化工研究院, 四川 富顺 643201)

氟橡胶是特种合成弹性体, 其主链或侧链上的碳原子上接有电负性极强的氟原子, 由于 C—F, 键能大 (每摩尔 485kJ), 且氟原子共价半径为 0.064nm, 相当于 C—C 键长的一半, 因此氟原子可以把 C—C 主链很好地屏蔽起来, 保证了 C—C 链的稳定性, 使其具有其它橡胶不可比拟的优异性能, 如耐高温、耐油、耐化学药品性能, 良好的物理机械性能和耐候性、电绝缘性和抗辐射性等, 在所有合成橡胶中其综合性能最佳, 俗称“橡胶王”。主要用于制作耐高温、耐油、耐介质的橡胶制品, 如各种密封件、隔膜、胶管、胶布等, 也可用作电线外皮, 防腐衬里等。在航空、汽车、石油、化工等领域得到了广泛的应用。在军事工业上, 氟橡胶主要用于航天、航空及运载火箭、卫星、战斗机、新型坦克的密封件、油管和电气线路护套等方面, 是国防尖端工业中无法替代的关键材料。

1 氟橡胶的主要性能及应用

从主链结构上看, 氟橡胶可以分为三种基本类型: 即氟碳橡胶、氟硅橡胶、氟化磷腈橡胶。其中以氟碳橡胶为主, 而其中又以偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚 (1[#] 胶)、偏氟乙烯和六氟丙烯共聚 (2[#] 胶)、偏氟乙烯和六氟丙烯及四氟乙烯三元共聚 (3[#] 胶) 为主。

1.1 1[#] 氟橡胶

氟橡胶具有良好的物理机械性能及化学稳定性, 能在 200℃ 下长期使用, 250℃ 下短期使用; 脆点为 -20 ~ -40℃; 优良的耐介质性能, 对有机溶剂、无机酸、氧化剂作用的稳定性优良, 尤其耐酸性优异; 有极好的耐气候、耐臭氧性能, 在大气中暴露数年后, 物理机械性能变化甚微, 对微生物的作用亦较稳定。1[#] 氟橡胶目前国内仅晨光院生

产, 主要用于制备耐热、耐油、耐酸的橡胶制品。如密封件、胶管、胶垫、胶布、胶带、薄膜、油箱和浸渍制品等, 也可用作导线的外护套及设备防腐衬里等, 广泛应用于航空工业、石油工业、汽车工业、化学工业等领域。

1.2 2[#] 氟橡胶

2[#] 氟橡胶是用量最大的氟橡胶品种, 具有良好的贮存稳定性、电绝缘性和抗辐射性; 优良的耐油、耐介质性; 极好的真空性能, 可满足特殊场合的需要; 耐热性好, 通常可在 250℃ 下长期使用, 300℃ 下短期使用。

26 型氟橡胶主要用于耐热、耐油、耐酸的橡胶制品制备, 如密封件、胶管、胶垫等。产品可在 250℃ 下长期使用, 300℃ 下短期使用, 它的耐油性优于其它品种氟橡胶, 可用于需耐油场合的部件。

1. 用作“O”形圈, V 型密封圈, 带金属骨架的油封皮碗、阀门密封垫等。这些密封材料可在 200 ~ 250℃ 下长期工作和在 300℃ 下短期工作。

2. 在石油工业中, F26 密封件被用在钻井机械和炼油设备、天然气脱硫装置上, 可同时承受高温、高压、油类和强腐蚀介质等苛刻条件中的使用。

3. 在化学工业中, F26 密封件被用在泵、管接头、设备容器之中, 以密封无机酸、有机物等化学物质。

4. 在建筑材料制造方面, F26 可作水泥单仓泵密封胶圈, 比天然橡胶做的密封圈使用寿命延长 10 倍左右。

1.3 3[#] 氟橡胶

3[#] 氟橡胶具有突出的耐高温性能、耐油, 特别是耐双酯油类、耐化学药品以及良好的物理机械性能、满意的介电性能、不燃性、耐候性及优异

的真空性能、耐辐射性; 通常可在 275℃下长期使用, 在 320℃下短期使用; 耐油、耐酸性优于 1[#]胶; 耐气候、耐臭氧、耐辐射性、透气性及电性能和耐燃性能与 2[#]胶相近。广泛应用于宇航、汽车、机械、石油化工等领域。例如用作飞机的液压系统和润滑系统的动静密封材料; 用作油田的密封材料, 油田用的电缆输油管道以及钻井设备上; 化工行业用作设备、管道柔性连接、泵等的衬里或作耐腐蚀的密封材料, 制成管道, 用以输送或有机溶剂或其他有腐蚀性的介质等。

2 我国氟橡胶发展概况

氟橡胶自上世纪 50 年代中期间世以来, 就以其卓越的耐温、耐油、耐腐蚀及耐大气老化性能而显示了广阔的应用前景。美国杜邦公司于 1958 年建成了年产 1800t 的生产装置, 此后氟橡胶的发展十分迅速。上世纪 60 年代中后期, 年增长速度为 20%~30%, 70 年代的增长率为 10%, 80 年代以来仍保持 7%~8% 的增长速度, 而且这种趋势一直保持下来。到目前为止, 全世界氟橡胶的年生产能力已接近 4 万 t, 品种(包括配合胶)50 余种, 主要从事氟橡胶生产的国家有中国、美国、俄罗斯、日本、意大利等。

2004 年我国氟橡胶制品消费分布如下: 汽车工业 60%, 石油化工 15%, 航天航空及其他行业占 25%。随着汽车工业和高新技术产业的发展, 对氟橡胶的需求量增长很快, 平均年增长在 30% 以上。2001 年国内氟橡胶的消费量为 1500t 左右, 2005 年国内氟橡胶需求量约为 4000t 左右, 预计到 2010 年, 国内氟橡胶需求总量将达到 8000t 以上。

以汽车工业为例, 我国“十五”期间提出, 为拓宽消费领域和拉动国民经济增长, 将轿车、信息服务等列为新的经济增长点。未来 5 年是中国汽车工业发展的有利时机。我国 2000 年汽车产量为 206 万辆, 2005 年达到 552 万辆以上。

氟橡胶在汽车上主要用作发动机周围燃料软管、加油软管、燃料泵及喷射装置密封材料、动力活塞密封、气门杆密封、曲轴密封、空调装置“O”形环、汽车空调装置压缩机密封等, 平均每辆汽车用氟橡胶 0.2~0.25kg, 且随着技术的不断进步和汽车质量要求的提高, 使用量有进一步扩大的

趋势。我国目前用于汽车工业的氟橡胶大部分是从欧洲进口的制品或混炼胶, 每年需要量约为 1000t(折算为生胶量)。如以今后每年生产 500 万辆以上汽车计算, 中国每年汽车工业需要氟橡胶达 2000t 以上, 社会维修量的增大, 我国汽车工业对氟橡胶的消费总量增长较快(见表 1)。

表 1 2005 年、2010 年我国汽车工业对氟橡胶需求预测
万 t

品种	生产用量		社会维修量		总需求量	
	2005 年	2010 年	2005 年	2010 年	2005 年	2010 年
氟橡胶	0.19	0.27	0.29	0.42	0.48	0.69

随着国内氟橡胶工业的快速发展, 近几年中国的氟橡胶出口欧美势头较好, 1996 年出口仅 10t, 1997 年为 50 多 t, 1998 年为 120t, 1999 年为 160t 以上。2004 年仅晨光院就出口了 400t。

我国于 60 年代初期开始研制氟橡胶, 至 1967 年开始生产 23 型氟橡胶(俗称 1[#]胶)和 26 型氟橡胶(其中偏氟乙烯和六氟丙烯二元共聚的 26 氟橡胶俗称 2[#]胶, 偏氟乙烯和六氟丙烯及四氟乙烯三元共聚的 246 氟橡胶俗称 3[#]胶)。最早从事氟橡胶研制生产的单位有上海有机氟材料研究所(现为上海三爱富公司)和原化工部晨光化工研究院(现为中昊集团晨光化工研究院)。2001 年, 晨光院率先建成了当时国内最大的年产 500t 装置, 可生产不同分子量分布的高中低粘度 1[#]、2[#]、3[#]胶及特殊要求的军用氟橡胶, 2004 年扩产到 1500t。上海三爱富公司的年生产能力为 1000t, 江苏梅兰有限公司为 500t, 国内的每年总生产能力为 3000t(见表 2)。

表 2 2000~2004 年国内氟橡胶产量 t

年份	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年
氟橡胶产量	490	500	730	1133	1975

在品种规格方面, 目前国内几家生产企业的氟橡胶品种以传统的 23 型和 26、246 型氟橡胶为主。其中晨光院是从萤石开始生产多种含氟单体, 再经二元和多元共聚得到不同品种、牌号的氟橡胶。该院 1[#]胶为独家生产, 2[#]胶、3[#]胶的品种、规格齐全, 且能生产低门尼粘度的胶种。低门尼粘度氟橡胶具有硫化速度适中、弹性好、易加工、脱模性好等优点, 可以满足加工复杂的几何形状制品的需要。更重要的是, 低门尼氟橡胶能用于挤出加工(高、中门尼粘度的氟橡胶只能模压加

工), 提高氟橡胶加工效率。

此外, 晨光院在七八十年代研制的全氟醚橡胶(类似杜邦公司 Kalrez 胶)和羧基亚硝基氟橡胶等, 目前主要用于国防尖端工业。

生产技术方面, 总的说来国内与国际上基本同步, 如晨光院所采用的氟里昂稀释裂解制高纯单体、连续聚合生产不同氟含量的氟橡胶、宽分子量分布及控制技术、低门尼胶生产等工艺已达到或接近国际先进水平, 且通过不断优化生产工艺, 加强应用加工技术研究, 产品质量稳定, 加工性能已逐步与国际知名公司产品媲美。

3 存在问题及对策

尽管国产氟橡胶质量与国外产品差距在缩小, 但国内在产品品种、应用方面尚存在较大差距, 特别是加工应用技术的落后严重制约了氟橡胶工业的发展, 所以产生这种现象就不足为奇了: 一方面是国产生胶越来越多地挤进国际市场; 另一方面是中国的氟橡胶使用大户, 如汽车工业等大量进口混炼胶和氟橡胶制品。

值得欣慰的是, 国内氟橡胶行业对这些问题已有充分的认识, 特别是晨光院积极制定应对措施, 近年来在新建的氟橡胶生产装置工艺提高和稳定生产的基础上, 加大了科研开发力度, 在提高生胶质量的同时应用研究也取得初步成效。

3.1 针对产品品种少, 加工手段落后的现状加大新产品开发

杜邦公司拥有 30 多个不同品种的氟橡胶, 除固态胶品种外, 还开发出液体品种。我国目前氟橡胶品种不到 10 个, 高氟含量氟橡胶、耐低温氟橡胶和直接用过氧化物硫化的胶种还仅有试制品, 氟橡胶新产品如偏氟乙烯系橡胶、磷腈氟橡胶、不需二段硫化的氟橡胶和用于半导体工业的高纯氟橡胶也还未有正式产品, 这使加工应用推广在一定程度上受到限制。而在国外, 这些产品在 80~90 年代就商品化了。在应用方面, 国内主要还停留在高中粘度胶种上, 宽分子量胶应用量也不多, 基本上是采用模压加工, 制品难以稳定, 生产效率低。而国外低门尼粘度氟橡胶应用十分广泛, 基本全采用注射成型加工方法, 制品性能稳定, 生产效率高。

晨光院利用该院有机氟单体品种齐全、聚合

控制手段先进的优势, 新开发了三元高氟含量氟橡胶、低门尼粘度耐溶剂性能优越的氟橡胶、脆点在一 50℃以下的氟橡胶、低粘度不粘辊氟橡胶和液体氟橡胶等品种, 在满足军工用户需要的同时, 也得到了国内外客商的认可, 部分牌号产品性能全面达到国外同类产品先进水平, 连续 4 年出口量以成倍的速度增长。同时, 正加紧含全氟醚、硅氧烷等新型聚合单体的开发, 以进一步改善氟橡胶的耐低温性和加工性能, 开发氟橡胶新品种。

1. 高含量三元共聚氟橡胶。高氟含量三元胶与二元胶比较其耐溶剂(特别是耐甲醇)及耐热性更好, 其独特的性能是其他天然橡胶和合成橡胶无法替代的。

随着人们对环境保护意识不断加强和科学技术的进步, 目前国外有用三元胶取代二元胶的发展趋势。据氟橡胶客商介绍, 欧洲从 2003 年起, 将逐步用三元胶取代二元胶在汽车中的应用。每辆小汽车需要 0.1kg 三元胶, 因此与汽车配套是一个十分诱人的极大市场。而我国目前三元胶产量仅占氟橡胶产量的 10%, 而且胶的氟含量低, 耐溶剂性能差, 在三元胶结构中存在部分均聚的链段, 使其结晶度高, 硫化性能差。因此高性能、高品级的三元胶研制和应用研究颇具市场意义。

晨光院目前能生产门尼粘度 10~110 (121℃, 1+10), 氟含量 70%及以上的三元胶, 可以改变三元组分的比例并选择不同的聚合后处理工艺生产不同用途的产品以满足用户需求。试制的低门尼粘度三元胶, 其门尼粘度、MH、t₉₀、生胶密度、氟含量、耐热老化性能、机械性能、硫化性能均与国外大公司同类产品相当。

2. 全氟醚橡胶是以四氟乙烯、全氟醚为主要单体及少量可供硫化的全氟型的第二单体组成的共聚物, 它适用于要求耐 300℃左右的高温、耐液氧、耐液氢、耐各种介质(尤其是极强的氧化介质)等特殊苛刻要求的场合, 其应用领域已从最初为军工配套研制推广应用到民用各领域。在石油化学工业及化学工业中作 O 形环、V 形环用于机械密封、泵、压缩机、阀、连结件、仪表或其他设备上。

3. 低粘度不粘辊“T”型二元橡胶, 在炼胶时具有不粘辊、易混均匀等特点。其 MH 值较高, t₉₀ 可根据用户需要从 2~4min 可调。

4. 过氧化物可交联氟橡胶具有交联活性部

位,在聚合时增加了硫化点单体,如引进二氟乙烯、少量氟醚单体等聚合单元。其耐高低温性能好,特别是低温柔性突出,且生产成本低于只引入氟醚单体聚合的氟橡胶。

3.2 加强应用产品研究,努力形成配套供货的优势

国外既卖生胶,又有混炼胶或母炼胶供应市场,并可根据用户的需求提供不同配方的胶种,品级相当多,用户使用也十分方便。

我国目前生产企业多是供应生胶,应用研究开展较少,预混胶种类单调且水平不高,母炼胶质量与国外产品尚有差距,加之国内还没有具有一定技术水平和一定规模的配合胶生产专业厂家,难以形成配套供货的竞争优势。这在相当程度上影响了氟橡胶的应用,在很多场合需要使用氟橡胶时,由于加工单位未能有合适的配方,而使其不能用上氟橡胶。这在很大程度上影响了氟橡胶的应用,也制约着氟橡胶的出口,特别是向加工手段不发达的发展中国家出口氟橡胶。

为此,晨光院积极组织力量,开展预混胶、母炼胶等系列产品的研制工作,开发的预混胶已出口国外。在此基础上,该院将进一步加强应用研究,开发混炼胶和母炼胶系列品种、牌号,以生胶、混炼胶、母炼胶及助剂配套销售的形式向用户供货,并根据实际需求有针对性地改进配方。

3.3 加强技术服务和技术合作,积极开展应用配方研究

氟橡胶具有许多卓越的性能,但加工性能比普通橡胶差,特别是目前国内普遍使用的胶种加工粘度高,混炼和成型困难。其对硫化条件的要求较高,一般需要进行两段硫化,硫化温度高,时间长,操作繁琐。因此从事氟橡胶销售的人员要熟悉氟橡胶的生产、应用和加工关键技术问题,根据用户和使用方面的要求,指导用户选择和使用好氟橡胶。

国内目前氟橡胶配方研究主要停留在普通配方研究上,企业检验氟橡胶质量的标准仍以传统的3[#]硫化胶性能为准,难以满足高性能硫化体系(如双酚-AF)的要求。一些用户如大众汽车制造公司、通用汽车制造公司等都因检测不符合要求而不能使用国产胶,这在很大程度上不是生胶的问题,而是配方落后的原因。对此,晨光院一方

面补充和完善了氟橡胶检验标准,另一方面,加强了国内外的技术交流合作,通过各种方式开展应用研究,对氟橡胶应用于涂料工业、汽车工业等进行了探索,为进一步与使用单位共同开发应用配方,特别是汽车用氟橡胶制品的硫化配方奠定了基础。

此外,在应用配方研究过程中还发现,尽管国产胶(如晨光的PMF2601、PMF2603等)在国外测试其硫化性能与国外同类产品完全相同,但有时采用同样的配方和生胶,在国内做出的硫化胶性能往往比国外用户试验的结果要差,在排除检测误差原因后,最大的可能就是配方所采用的助剂质量难以满足要求。因此,开展配方研究,选择适宜的配套试剂是很重要的。

4 发展建议

氟橡胶是具有广阔市场前景的高新技术产品,国内几个生产厂家都制订了可观的发展规划,还有部分企业正在酝酿发展氟橡胶生产。由于国内应用加工技术的限制,目前我国氟橡胶实际生产能力已经超出市场需求,因此更重要的是提高现有生产企业技术水平和产品质量,开发新的品种,开发混炼胶、母炼胶等系列产品。政府要对企业进行正确引导并加强氟橡胶发展战略研究,加强宏观调控力度,避免造成恶性竞争的不良局面,做到总体规划科学,布局合理。通过“十一五”的发展,建立和形成以企业为主体,国家政策扶持、行业在政策上要向技术水平高、基础条件好的科研单位、生产企业倾斜,建立氟橡胶品种的研究、工程开发和加工应用的技术平台,同时加强行业基础管理,加快采用国际质量标准体系,加强清洁生产、环保综合利用。

氟橡胶由于性能卓越,在许多重要行业有着十分广阔的应用前景,是国防军工和国民经济急需的新材料。但国内氟橡胶产品品种及质量尚不能完全满足需求,特别是在系列产品如混炼胶、母炼胶开发和配套供货方式上较落后。由于发达国家一直垄断氟橡胶市场,对发展中国家实行技术封锁,所以国内科研生产单位和应用厂家应加强技术合作和应用研究,政府要制定相应的优惠政策并给予支持,促进我国民族氟橡胶产业尽快成长壮大,步入发展的快车道。