

氟橡胶配合技术的最新进展

刘爱堂, 蒋建娣

(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

摘要: 通过选择适宜的配合体系、硫化体系和采用与其他橡胶共混等手段, 可有效地改善和提高 FKM 的低温特性、压缩永久变形性、耐碱性、耐含甲醇汽油性、耐强氧化剂性、低毒性。本文从配合技术的角度, 介绍了具有这些特性的 FKM 胶料研究的最新进展。

关键词: FKM; 特性; 配合技术

氟橡胶(FKM)因具有耐油、耐高温、耐溶剂、耐强酸、耐强氧化剂、阻燃、耐老化等一系列优良特性, 所以在国防军工、航空航天、电子通信、车辆船舶、石油化工等尖端技术领域获得了广泛应用。特别是近几年来, 随着上述相关行业的高速发展和技术进步, FKM 作为一种不可替代的高性能弹性体材料, 不仅在需求上有了大幅度增加, 而且其用途也正在不断扩大。

从技术角度来讲, 尽管 FKM 从基础研究到应用研究都取得了很大进展, 但在一些特殊使用场合, 目前人们更为关注的还是 FKM 的低温特性、压缩永久变形性、耐碱性、耐含甲醇汽油性、耐强氧化剂性、低抽出性、低毒性等问题。因此, 本文将针对上述问题, 就具有这些特性的 FKM 胶料的配合技术作一介绍。

1 FKM 的种类、结构和特点

具有代表性的 FKM 的种类、结构和特点见表 2 所示。对 FKM 来讲, 因其聚合物结构和所用硫化体系不同, 所以硫化胶的性能也各有差异。为了使 FKM 能够满足各种苛刻条件下的使用要求, 所以除选择适宜的品级外, 在胶料的配合上加改善也是十分必要的。

目前, 构成市场主导品种的是偏氟乙烯(VDF)与六氟丙烯(HFP)共聚的二元类 FKM, 其组成为: VDF 摩尔分数 80%, 氟质量分数约 66%, T_g 为 -20°C 。近年来, 共聚入四氟乙烯

(TFE), 减少 VDF 含量(提高氟含量)的三元类 FKM 的需求明显有所增加。对三元类 FKM 来讲, 氟含量愈高, 耐药品性、耐腐蚀性、耐油性、耐燃油渗透性就愈好, 但低温特性会变差。现在, 市售的 FKM 各品级的低温特性见表 1 所示。作为改善低温特性的品种, 除共聚了全氟乙烯醚的 FKM 外, 还有含氟硅类(FVMQ)和主链中含有六氟丙烯氧化物单元的 FKM。

表 1 FKM 主要品级的低温特性

制造公司	品级	脆性温度/ $^\circ\text{C}$
三爱富	2463	-28
	2462	-25
	2603	-25
晨光	2463	-26
	FC-2174	-25
3M	FEC-16241A	-42
	FEC-16227A	-40
杜邦	GFLT-301, 601, 501	-24(TR)
	GFLT-305, 505, 506	-30(TR)
大金	G716, G723	-24~-25

由于 VDF 单元遇碱性化合物后容易引起脱氟酸反应, 所以三元类 FKM 的耐碱性是有限的。在接触有机胺化合物或强碱性水溶液的场所, 最适用的是 TFE/丙烯(Pr)共聚的四丙氟橡胶或 TFE/全氟乙烯醚共聚的 FKM。在含有 VDF 的品级中, 耐碱性较好的是分子中不含 HFP 而含有乙烯醚的 FKM。其次, 则是 VDF 含量低、氟含量高的三元类 FKM。不过, 通过四丙氟橡胶与

三元乙丙橡胶(EPDM)共混来改善耐碱性也是十分有效的。在接触强氧化剂(N₂O₄、发烟硝酸等)

的场合,则可选用羧基亚硝基 FKM 或全氟醚型的 FKM。

表 2 FKM 的种类、结构和特点

种 类	结 构	特 点	用 途
二元类 FKM	$CF_2-CH_2 \rightarrow_m \left(CF_2-CF \right)_m$ CF ₃	耐热性	油封、衬垫、软管
三元类 FKM	$CF_2-CH_2 \rightarrow_m \left(CF_2-CF \right)_m \left(CF-CF_2 \right)_1$ CF ₃	耐油性	
含有全氟乙烯醚的 FKM	$CF_2-CH_2 \rightarrow_m \left(CF_2-CF_2 \right)_m \left(CF_2-CF \right)_1$ ORf	耐药品性、低温特性	
全氟醚 FKM(FFKM)	$CF_2-CF_2 \rightarrow_m \left(CF_2-CF \right)_m$ ORf	耐药品性、耐热性、低温特性、 氧化稳定性、低渗透性	“O”形圈、衬垫 (半导体、化工、航空航天)
TFE-丙烯类 FKM	$CF_2-CF_2 \rightarrow_m \left(CF_2-CH \right)_m$ CH ₃	耐药品性(无机酸碱)、耐热性	油封(耐添加剂)
氟类热塑性弹性体	$HS \rightarrow_m \left(FKM \right)_m HS$ HS: 硬链段=ETFE	热塑性、低抽出性和透明性	“O”形圈、胶管(医疗、食品)
氟硅橡胶(FMVQ)	$\begin{matrix} CH_2CH_2CF_3 \\ \\ O-Si \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	低温性、耐油性	密封件、膜片
氟类液体橡胶	$\left(-Si-O-CF_2-CF \right)_n Si-$ CF ₃	低温性、耐油性	密封件、膜片
羧基亚硝基 FKM	$N-O-CF_2-CF_2 \rightarrow_m$ CF ₃ $N-O-CF_2-CF_2 \rightarrow_1$ CF ₂ COOH	低温性、耐强氧化剂性(N ₂ O ₄ 等)	密封制品
全氟三嗪橡胶	$\left[(CF_2)_m - \begin{matrix} N \\ // \\ C \\ // \\ N \end{matrix} - \begin{matrix} N \\ // \\ C \\ // \\ N \end{matrix} \right]_m \left[(CF_2)_m - \begin{matrix} N \\ // \\ C \\ // \\ N \end{matrix} - \begin{matrix} N \\ // \\ C \\ // \\ N \end{matrix} \right]_n$ (CF ₂) _n R ₁ (CF ₂) ₃ R ₂	热稳定性最优(长期使用温度 300℃), 但低温性较差,对浓酸稳定,耐碱性很差	密封制品
氟化膦腈橡胶	$\left(N=P(OCH_2CF_3)_2-N=P(OCH_2C_3F_7)_2 \right)_n$	低温性、耐油性、耐溶剂性、耐碱性	密封制品
聚二氟硫醚橡胶	$\left(CF_2-S \right)_n$	耐磨性(相当 NR 的 16 倍)低温性	

2 FKM 用配合剂的选择

2.1 吸酸剂

对胺硫化及多元醇硫化来讲,吸酸剂是必需的配合剂。当吸酸剂与氟酸反应并生成氟化物时,即使使用任何一种金属氧化物(MgO、Ca(OH)₂、CaO、ZnO、PbO等)都没关系,但在要求耐热性和低压缩永久变形的胶料中,最好是用高活性的MgO。对于厚制品,可在胶料中使用一定数量的Ca(OH)₂。CaO的配合可消除胶料中产生的气泡,同样也具低压缩永久变形这一特点。

在要求耐酸性、耐水性的场合,则需要配合一定数量的PbO,但出于环保方面的考虑,近年来有禁用铅化物的趋势,这对要求耐酸性、耐水性的制品来讲,采用过氧化物硫化体系是解决这一问题的有效方法之一。在多元醇硫化体系中,当使用PbO时不仅制品表面无光泽,而且在溶胀、蒸汽条件下的压缩永久变形也比较大。

对多元醇硫化体系来讲,当含有Ca(OH)₂吸酸剂的胶料在空气中放置时,就有可能吸收水分和CO₂会降低吸酸剂的反应性,而水分则会提高

其反应性, 这样就会进一步地影响到硫化速度。另外, 有时也会因聚集而出现分散不良的现象, 因此最好使用充分干燥或表面处理过的材料, 这样就可防止辊筒的污染(吸酸剂附着在辊筒表面)。

2.2 填充剂

FKM 用填充剂的主要目的不是为了补强, 而是为了调节硬度、降低成本等。对高耐磨炭黑(HAF)这样的补强性炭黑来讲, 因对硬度的提高幅度较大, 不宜高填充, 所以通常主要使用的是大粒径的非补强性炭黑(例如: 喷雾炭黑、中粒子热裂法炭黑)。在要求耐磨性、着色或考虑成本的场合, 则可使用白炭黑、硅酸钙、硅酸镁、硅酸铝、碳酸钙、滑石粉、聚四氟乙烯、碳纤维、石墨、二硫化钼、氮化硅、硫酸钡、氟化钙等。特别是对于注重色泽的制品, 多数是在以硫酸钡为基础的混合物(配有 5 份覆盖力强的 TiO₂)中添加颜料后制造的。就硫化体系而言, 由于多元醇及胺硫化体系在硫化时可使橡胶本身着色, 所以对要求色泽明亮的制品最好是用过氧化物硫化体系的 FKM。在上述填料中, 二硫化钼、碳纤维、滑石粉、石墨、聚四氟乙烯、氮化硅、氮化硼对提高耐热性、减小摩擦系数是有效的, 但在一定程度上均会降低硫化胶的物性(5%左右)。对于碳酸钙、硫酸钡、硅酸钙、氟化钙等无机填料, 挤出、模压、耐热性较好的是氟化钙, 但压缩永久变形较差。硅酸钙的耐热老化性优于氟化钙, 硫酸钡的综合性能也不错。

2.3 增塑剂和加工助剂

一般来讲, 在 FKM 胶料中是不用增塑剂和加工助剂的。因为 FKM 制品的使用条件极为苛刻, 能够使用的增塑剂和加工助剂十分有限, 这也是注重物性比注重加工性能的主要原因。当在 FKM 中使用加工助剂时, 不仅会使压缩永久变形增大, 而且还会导致耐热性下降。此外, 因低分子聚乙烯与过氧化物具有反应性, 所以在过氧化物硫化体系的 FKM 中配合是不适宜的。就脱模剂而言, 除可用有机硅类和氟类脱模剂外, 作为内脱模剂也可在胶料中配合少量的脂肪族胺或脂肪酸酰胺化合物, 但同时也会带来与加工助剂同样的结果(压缩永久变形增大, 耐热性下降)。而且, 因内脱模剂在硫化时会迁移到橡胶表面, 所以对硫化体系与加工助剂的协同效果也会产生一定的影响。

3 FKM 的各硫化体系及其特点

FKM 的硫化, 通常可分为: 胺硫化、多元醇(双酚)硫化和过氧化物硫化三种类型。胺硫化体系和多元醇硫化体系是以胺或镍盐(铵盐等)为催化剂, 通过二胺或双酚化合物与脱氟酸(氟化氢)反应形成的双键加成进行硫化的。但无论是哪一种硫化体系都要中和产生的氟酸, 因此配合吸酸剂(金属氧化物)是十分必要的。其各硫化体系的特点见表 3 所示。

表 3 FKM 各硫化体系的特点

	胺硫化	双酚硫化	过氧化物硫化
硫化剂	二胺	双酚 AF	TAIC
促进剂	不需要	四价铵盐	有机过氧化物
必需的配合剂	金属氧化物(MgO)	金属氧化物(MgO)及 Ca(OH) ₂	不需要(当交联点为 Br 时添加金属氧化物有时会加快硫化速度)
氟含量与硫化特性	提高氟含量会降低硫化性能		与氟含量无关
硫化胶特点	硫化速度快, 机械强度高, 粘性优良, 压缩永久变形大	压缩永久变形小, 焦烧稳定性好, 脱模性好, 模具污染性小, 耐热性良好	耐药品品、耐蒸汽性优良, 金属洗提成分少(无吸酸剂时), 机械强度高, 抗屈挠性好, 不需二段硫化
主要用途	油封、膜片、涂料、厚制品	“O”形圈、衬垫、软管、胶板、油封	膜片、油封、耐酸和耐蒸汽用密封件
基本配合	生胶 100, MT 炭黑 20, MgO(低活性) 15, 硫化剂 V-3 ¹ 3	生胶(含硫化剂) 100, MT 炭黑 20, MgO(低活性) 3, Ca(OH) ₂ 6	生胶 100, MT 炭黑 20, TAIC 4, 过氧化物 ² 1.5

注: 1. N, N'-双肉桂叉-1, 6-己二胺; 2. 2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧化己烷; 3. MT 炭黑即中粒子热裂解炭黑, TAIC 为异氰尿酸三烯丙酯。

3.1 胺硫化与多元醇硫化

就胺硫化体系而言, 为了赋与硫化剂在混炼

时的焦烧稳定性, 在配合体系中可以以胺盐的方式使用。实际上, 从加工稳定性与硫化胶物性的

均衡性来讲,己二胺氨基甲酸盐、乙二胺氨基甲酸盐、环己二胺氨基甲酸盐等都可以使用。由于二胺硫化剂具有脱氟酸催化剂的作用,所以不需要使用特殊的催化剂。但在多元醇硫化体系中,因硫化剂本身不具有催化剂的作用。所以作为与镍盐的共催化剂配合一定数量的氢氧化钙是十分必要的。

作为硫化剂,也可使用对苯二酚、双酚 A 等双酚化合物,但从耐热性考虑,双酚 AF 是较为理想的一种硫化剂。特别是双酚 AF/苄基三苯基氯化磷这一硫化体系,对改善 FKM 硫化胶的压缩永久变形是非常有效的。不过,目前多数 FKM 制造厂是将其镍盐及双酚 AF 与 FKM 以预混物的方式提供用户的。

3.2 过氧化物硫化

对过氧化物硫化来讲,目前主要的品级是在分子中作为交联点预先导入碘或溴的FKM,但各公司的品级其构成是不同的。关于硫化机理,作

为助硫化剂的多官能不饱和化合物(TAIC)与FKM的交联点是通过有机过氧化物产生的自由基进行反应、硫化的。因不需要吸酸剂,所以是耐水性、耐酸性优良的硫化体系。而且由于不会因吸酸剂而促进脱氟酸反应,所以耐碱性也优于多元醇硫化体系,并可解决多元醇硫化体系有时会出现的龟裂等问题。

在半导体制造装置用密封材料的用途中,洗提金属的问题正在不断增加,而过氧化物硫化体系硫化的FKM将成为解决这一问题的方法之一。另外,即使配合吸酸剂也不会影响硫化特性,所以为赋与粘性和耐热性,也可配合适量的氧化锌、氢氧化钙等配合剂。

目前,在国产FKM的胶料中主要使用的是N,N'-双肉桂叉-1,6-己二胺(3#),双酚AF和过氧化物三种硫化剂,其各品级适用的硫化剂见表4所示。

表4 国产FKM各品级适用的硫化剂

品级	门尼粘度	硫化剂	加工方法
FE 2601	45~75[ML(1+10)121℃]	3#、双酚AF	模压、挤出
FE 2602	130~180[ML(1+10)121℃]	3#、双酚AF	模压
FE 2603	60~100[ML(5+4)100℃]	双酚AF	模压、挤出
FE 2604	101~129[ML(5+4)100℃]	3#、双酚AF	胶浆涂刷
FE 2605	20~40[ML(1+4)121℃]	双酚AF	注射成型
FE 2461	50~70[ML(1+4)121℃]	双酚AF	注射成型
FE 2462	80~100[ML(5+4)100℃]	3#、双酚AF	模压
FE 2463	50~80[ML(5+4)100℃]	双酚AF	模压、挤出
FE 2701	70~110[ML(5+4)100℃]	有机过氧化物	模压、挤出
FE 2311	—	—	模压
FE 246D	—	3#	胶浆、涂刷

4 结语

本文就FKM配合技术的最新进展进行了介绍。尽管涉及到的问题主要是与生胶本身的结构和特性有关,但通过与其他橡胶(NBR、VMQ、ACM等)共混及选用新型功能性材料等手段,在配合上加加以改善也是非常有效的。

FKM是极具市场发展潜力的一种高性能弹性体材料,但在技术上,国内从基础研究到应用研究都与国外相比还有较大的差距。其主要表现在以下几个方面:

1. 生胶品种少。特别是耐低温、耐碱性、耐强

氧化剂、耐含甲醇汽油性、可有机过氧化物硫化、低粘度等胶种的开发少;

2. 配合技术落后。由于原材料品种单一,可选择的余地较小,所以定型的胶料配方并不多;

3. 加工技术及设备亟待改进。由于难以实现注射成型加工,所以产品质量稳定性差、生产效率也比较低;

4. 科研经费不足。FKM有不少重要的课题亟待研究和开发,但遗憾得是因经费问题而许多高级专业技术人员只能无奈地从事着与操作工同样的搬模具的工作;

(下转第24页)

4 生产工艺

高温耐热带生产工艺与普通耐热带生产工艺基本相同。采用普通耐热带生产线,硫化过程的工艺参数采用微机控制。硫化温度与硫化时间是相对应的参数,温度越高,时间越短,否则反之。硫化时间是根据胶料在此温度下的焦烧时间、正硫化点、过硫时间及带体的厚度来确定,时间随厚度增加而延长,一般为 20~30min。由于耐热带带体比一般布层带的带体厚,硫化压力以 2.5~3.5MPa 为好。因为压力高可以防止硫化过程中产生气泡,提高胶料的致密性,有助于提高硫化胶的物理机械性能,延长带的使用寿命。

5 产品的物理机械性能

产品经“辽宁省橡胶制品监督检验站”检测和出厂检验,均达到了 HG 2297-92《耐热输送带》标准中 3 型的要求,如表 3、表 4、表 5。

6 结论

研制的高温耐热带,产品性能符合 HG 2297-92《耐热输送带》标准,产品所用原材料立足国内,生产工艺先进,工装设备水平较高。产品具有国内同类产品的先进水平。该产品投产可获得较好的经济效益和社会效益。

(上接第 17 页)

表 5 硫化胶的动态性能

胶种		无规 SIBR	嵌段 SIBR	SSBR 2305	
轮胎性能	期望方向				
耐磨性	低	T_g / °C	-16.1	-25.1	-25.4
湿牵引性、湿操纵性	高	0°C $\text{tg}\delta$	0.393	0.249	0.199
滚动阻力	低	60°C $\text{tg}\delta$	0.119	0.111	0.109
生热和高速性	低	80°C $\text{tg}\delta$	0.117	0.089	0.101
干牵引性	高	25°C $\text{tg}\delta$	0.157	0.197	0.123

3 结论

1. 无规 SIBR 和嵌段 SIBR 的加工性能优异,排胶结团性优,下片平整,光泽度好,包辊性好,在

一定的剪切速率范围内,表观粘度变化与 SSBR 相似,而剪切应力较 SSBR 低。

2. 无规 SIBR 和嵌段 SIBR 具有较好的拉伸强度、300%定伸应力、耐老化性能,其中 SIBR 胶的 100%定伸应力、扯断永久变形、压缩生热、压缩永久变形均优于 SSBR。

3. SIBR 有良好的干牵引性、干操纵性、转向性、湿牵引性、湿操纵性,滚动阻力小、生热低和高速性能好,耐磨性能良好,完全可以满足高性能轮胎对胎面胶料性能的要求。

参考文献:略

(上接第 21 页)

5. 人才断层。随着科研体制、分配体制的变化,自 1985 年以后,就已经出现了脱节、断层的现象。特别是近几年,这一问题尤为突出,甚至有不少年青的、高学历的技术人员,目前还在重复着 20 世纪 70~80 年代已经完成的基础性研究课题的工作,这样不仅造成了人力、财力和资源的极大浪费,而且对人才培养、技术创新都是不利的。

因此,期望管理层或有识之士能够关注我国有机氟工业的发展,尽快缩小与国外公司(杜邦、3M、大金等)在技术上的差距,因为我们必须拥有自己的技术和材料,特别是在国防高科技领域应用的技术和材料。当然,FKM 的制造厂家、加工厂家与用户的密切配合也是非常重要的。

参考文献:略