

# 氟橡胶的硫化和粘合技术

李 栋

(天津扎一冷轧薄板有限公司, 天津 300270)

**摘要:**以A型和B型氟橡胶(FKM)为主,综述国内外FKM的硫化、粘合和胶浆抗凝胶配合技术特点;详介FKM快速硫化体系所用硫化剂、相转移催化剂、助交联剂、防焦剂以及硫化工艺;概述FKM与金属粘合的硅烷法、环氧树脂法、间-甲-白法和胶接层法;简述FKM胶浆抗凝胶特性。

**关键词:**氟橡胶;硫化技术;粘合技术;双酚硫化剂;粘合剂;相转移催化剂;胶浆;抗凝胶

氟橡胶(FKM)是20世纪50年代末为了满足航空工业的高密封性能要求而发展起来的。目前基于1,1-二氟乙烯(VDF)的FKM可分为4个类型:①A型(最初开发的品种),VDF和六氟丙烯(HFP)的共聚物;②B型,分子链由VDF、HFP和四氟乙烯(TFE)链节组成;③C型(高氟含量),单体除VDF,TFE和HFP外,还有溴三氟乙烯等,耐溶剂性能好;④D型(最新开发的品种),全氟烷基乙烯基醚(PAVE)代替HFP的二元和多元氟烯烃共聚物,耐低温性能好。A型和B型FKM采用离子化交联;C型FKM采用过氧化物交联;D型FKM可根据交联单体,采用离子化交联、双酚交联和三嗪类聚合物交联等。

对于A型和B型FKM,国内的产品一般为生胶,国外的产品一般为预混胶。预混胶中通常含有加工助剂、硫化体系和粘合体系等,国外预混胶价格一般是国产生胶价格的3~4倍。

从4种FKM的消耗量来看,A型和B型FKM在当前以及未来很长时间内占绝对主导地位。因此,本文以A型和B型FKM为主,介绍FKM的硫化和粘合技术。

## 1 概况

国外商业化的用于纯胶制品的FKM预混胶具有硫化速度快、不粘模具和压缩永久变形小的特点;

用于金属骨架制品的FKM预混胶具有易与金属粘合和抗撕裂性能好的特点,有的FKM预混胶甚至可用于金属骨架不预处理的制品。现将国内外常用的FKM硫化、粘合和胶浆抗凝胶配合技术汇总如下。

### 1.1 硫化配合技术

国内FKM(生胶)常用的硫化配合技术特点如下:①双酚AF/促进剂BPP硫化体系;②高氟含量B型胶,交联速度慢,压缩永久变形大;③减小双酚用量,提高抗撕裂性能,解决压缩永久变形大的问题。

国外FKM(预混胶)硫化配合技术的类型和特点如下。①快速硫化体系:双酚AF+络合物/有机砷,缩短40%硫化时间;②压缩永久变形小的FKM硫化体系:双酚AF+有机硅络合物/促进剂DBU/二苯基磷酸盐络合物;③强度高、耐热性能好的三元FKM硫化体系:促进剂DBU/有机砷,胶料硫化速度快,可长时间耐275℃高温;④不污染模具的FKM硫化体系:四丁基硫酸氢胺类季铵盐取代季磷盐;⑤交联速度快、压缩永久变形小的三元FKM硫化体系:添加相转移催化剂(品种达60多种);⑥防焦烧硫化体系:已开发3代防焦烧双酚硫化体系,最新一代防焦烧双酚硫化体系FKM在150℃下的焦烧时间长达3h,而在200℃下 $t_{c90}$ 仅1min,专用于快速注射模压硫化FKM;⑦无钙硫化体系:胶料中不用氢氧化钙作强碱性催化剂;⑧抗撕裂性能好、压缩永久变形小的FKM硫化体系:一段模压半

成品交联程度低,二段硫化时间长。

### 1.2 粘合配合技术

国内FKM(生胶)的粘合剂采用Chemlok粘合剂。

国外FKM(预混胶)粘合配合技术的类型和特点如下:①硅烷硫化粘合,不添加金属氧化物,粘合强度显著提高;②硅烷/双酚(胺类)复合硫化粘合,不添加金属氧化物,热空气常压硫化可使胶料与不锈钢等难粘金属粘合;③全氟烷基磺酰胺类粘合促进剂硫化粘合,粘合促进剂参与双酚硫化交联;④四丁基溴化胺粘合促进剂硫化粘合,配合相转移催化剂;⑤预涂层粘合技术,硅烷偶联剂与粘合性能好的FKM胶浆混合物用作骨架材料的预涂层涂料;⑥环氧树脂/预涂层粘合技术,解决难粘问题;⑦硅烷低聚物/有机金属盐粘合技术,提高粘合面耐介质性能。

### 1.3 胶浆抗凝胶技术

国内双酚硫化体系的FKM胶浆稳定存放时间不超过4 h。

国外FKM胶浆的抗凝胶技术类型和特点如下:①易挥发有机酸抑制技术,采用的有机酸为甲酸和乙酸等,胶浆凝胶时间超过60 d(胶浆中无氢氧化钙);②酸度因数(Pka)匹配技术,选用Pka匹配的相转移催化剂和金属氧化物配合,胶浆抗凝胶性能好;③螯合剂技术,采用水溶性螯合剂EDTA和DTPA的有机胺盐作抗凝胶剂,胶浆凝胶时间超过90 d;④防焦烧技术,一羟基苯甲酸等的Pka大于双酚AF,其与Pka匹配的相转移催化剂和金属氧化物并用,胶浆凝胶时间超过30 d,在硫化剂双酚AF和促进剂BPP等分子上接枝羧基基团。

## 2 快速硫化体系

快速硫化对FKM纯胶制品来说非常重要,是提高效率、降低成本的重要手段,但往往造成胶料焦烧和制品缺胶。注压硫化FKM硫化温度一般为190~200℃,这要求胶料150℃下的焦烧时间超过3 h,200℃下的正硫化时间不超过60 s,这样才能满足快速、安全、高效生产的目标。普通双酚FKM的硫化温度提高后,其焦烧性能远不能满足安全生

产要求。

对于O形圈,采用双酚AF/促进剂BPP(用量比2:0.5)硫化体系、氢氧化钙/氧化镁用量比为6:3的国产FKM(生胶)胶料在170℃下的 $t_{c90}$ 一般在200 s以上,而国外FKM(预混胶)胶料的 $t_{c90}$ 一般在120 s以内, $t_{c90}$ 与 $t_{s2}$ 的差值甚至仅30 s。FKM制品采用二段硫化,一段模压硫化时间一般为2 min左右,一段注压硫化时间一般为40 s左右。FKM制品的模压和注压硫化时间虽然非常短,但通过二段硫化,其性能仍能达到最佳,在二段硫化中不会发生扭曲变形等问题。

FKM硫化速度最主要的影响因素是相转移催化剂的用量和品种。PKa值越大的相转移催化剂反应活性越高,胶料硫化速度越快。此外,相转移催化剂的熔点和分散程度也会在一定程度上影响胶料硫化速度。通过对季铵盐、季磷盐、促进剂DBU及其复盐相转移催化剂进行复配,可以获得硫化速度较快的胶料。常用季磷盐包括:四苯基氯化磷、四苯基溴化磷、三苯基甲基溴化磷、三苯基乙基溴化磷、三苯基乙基碘化磷、三苯基丙基溴化磷、三苯基丁基溴化磷、苄基三苯基氯化磷(促进剂BPP)、苄基三苯基溴化磷、四丁基氯化磷、四丁基溴化磷、十六烷基三丁基溴化磷和甲氧甲基三苯基氯化磷。季铵盐包括:苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基三乙基溴化铵、苄基三丁基氯化铵、苄基三丁基溴化铵、三辛基甲基氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基溴化铵、四丙基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基硫酸氢铵、四丁基高氯酸铵、四丁基氟硼酸铵、十四烷基三甲基溴化铵、四甲基溴化铵、四乙基氯化铵、四丁基氟化铵、四乙基氟化铵、四乙基高氯酸铵、四丙基高氯酸铵、四乙基氟硼酸铵、四丙基氟硼酸铵、四丙基氟化铵和四丙基氯化铵等。相转移催化剂采用相对分子质量为500~1000的季铵盐和季磷盐时,FKM胶料的硫化特性和物理性能较好。

FKM常用的硫化剂为双酚AF、双酚S和双酚A,此外还有苯二酚、邻苯二酚、2-甲基间苯二酚、5-甲基间苯二酚、2-甲基对苯二酚、2,5-二甲基对苯二酚、2-叔丁基对苯二酚、1,5-二羟基

萘、9, 10-二羟基萘、1, 4, 9, 10-四羟基萘、2, 2', 4, 4'-四羟基二苯甲酮、2, 4-二羟基二苯甲酮、2, 4-二羟基苯甲酸、4, 4'-二苯亚甲基双酚(双酚BP)、2, 6-二羟基蒽醌、3, 6-二羟基咕吨酮、2, 4-二羟基苯乙酮、4, 4'-二羟基二苯甲酮、4, 4'-二羟基二苯亚砷、2, 4-二苯醌间苯二酚和2, 4-二羟基苯甲醛等。通过选用硫化剂, 可以控制胶料的硫化温度、硫化速度和硫化时间, 满足各种特殊需求。

FKM是典型的二段硫化胶种。其二段硫化条件一般是 $232\text{ }^{\circ}\text{C} \times 16\text{ h}$ , 也可是 $250\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$ 等。利用FKM二段硫化的特性, 缩短其一段模压硫化时间, 可以降低成本。但FKM一段模压硫化必须达到一定交联程度, 否则二段硫化过程中会出现鼓泡和扭曲变形。在双酚硫化体系中, 可以显著提高硫化速度常用的助交联剂是有机砷。常用的有机砷包括二甲砷、二甲亚砷、环丁砷、环丁亚砷、二丁砷、二丁亚砷、二氯苯砷和二氯苯亚砷等。杜邦公司商品名为VPA No.1和VPA No.3的加工助剂是含砷类化合物的加工助剂, 除具有优良的助交联特性外, 还可以显著改善FKM的挤出性能和制品硫化后脱模性能。改善脱模性能这一点非常重要, 胶料交联程度越高, 越有利于产品脱模。

在硫化体系中促进剂与防焦剂的作用是相反的, 但二者却常常同时使用。双酚硫化体系中加入防焦剂是为了满足FKM混炼、挤出、硫化及停放时的安全性能要求。防焦剂的发展大概经过了3代, 第1代防焦剂可以延长胶料的 $t_{S2}$ , 但会降低交联程度, 增大压缩永久变形; 第2代防焦剂可以显著延长胶料的 $t_{S2}$ , 对交联程度和压缩永久变形无影响; 第3代防焦剂可以延长胶料的 $t_{S2}$ , 同时缩短 $t_{C90}$ 与 $t_{S2}$ 的差值, 既有防焦烧作用, 又有硫化促进作用。

综上所述, 通过硫化剂、相转移催化剂、助交联剂和防焦剂的合理匹配, 可实现FKM加工安全、硫化速度快、物理性能优异和压缩永久变形小的目标。

### 3 与金属粘合

FKM的难粘性与其分子结构有关。氟原子的范

德华半径比氢原子大, 当碳氢聚合物C—C分子链上的氢原子被氟原子取代后, 分子的构象由平面、充分伸展而又曲折的形态变成了螺旋线圈状。聚四氟乙烯的分子外壳由氟原子构成, 其分子构象几乎是一个完整的圆柱。FKM的分子结构虽然不同于聚四氟乙烯, 但其C—C键的周围像聚四氟乙烯一样, 被大量氟原子包覆, 因此它的表面惰性比碳氢化合物大得多。这就是FKM自粘性和互粘性差的内在原因。FKM与金属粘合尤其困难, 用一般方法难以粘合。

FKM与金属的热硫化粘合(采用粘合剂)主要有4种方法, 如表1所示。其中, 胶接层法是较好的方法, 它可以与硅烷法或者环氧树脂法配合使用。典型的胶接层法胶浆配制包括3个步骤: 胶接层混炼胶制备, 混炼胶溶解在酯或酮类溶剂中制成胶浆, 胶浆中添加硅烷类或环氧树脂粘合剂。

FKM胶料组分对其粘合性能影响显著。加入适量的氢氧化钙和氧化镁可以显著改善双酚硫化体系胶料对金属的粘合性能, 而压缩永久变形性能可保持基本不变。对于含氧化铅的难粘胶料来说, 必须采用环氧树脂作粘合剂的胶接层法。对于采用胶接层法的FKM-金属复合制品如骨架油封来说, 与金属直接粘合的是胶接层, 因此对于胶接层胶应着重考虑其粘合性能, 对于唇口胶料可以不考虑其与金属的粘合性能, 而最大程度提高抗撕裂性能和脱模性能等, 这样可以在保证骨架油封最佳粘合性能的基础上实现最佳工艺性能。

对于胶接层法, 可以通过调整胶接层胶氢氧化钙/氧化镁配比以及添加四丁基溴化铵、全氟烷基磺酰胺等来提高其粘合性能。另外, 在胶接层胶浆中添加环氧树脂及固化剂是提高胶接层胶与金属骨架粘合性能的重要方法。其中, 固化剂既会影响胶接层的粘合强度, 又会影响粘合面的耐热性能、耐介质性能, 通常选用既能交联FKM, 又能固化环氧树脂的固化剂; 环氧树脂为双酚A型环氧树脂(828树脂)时, 选用的固化剂通常为脂肪胺、二氢二胺、六氢苯酐和纳迪克酸酐等。

对于硅烷法, 可以直接使用商业化的粘合剂, 也可以通过氨基硅烷和乙烯基硅烷水解、聚合, 然

表1 FKM与金属热硫化粘合方法比较

项目	硅烷法	环氧树脂法	间-甲-白法	胶接层法
粘合剂 (商业化)	洛德Chemlok5150和607; 罗门哈斯Thixon 310和32901-1; 汉高Chemisil 512	国外: 化学助剂Cilbond 30/31; 国内: 各类环氧树脂	粘合剂RA/粘合剂RS/白炭黑	含硅烷类或环氧树脂粘合剂的胶浆
优点	瞬干型, 不粘连, 粘合剂贮存寿命长(一般1年), 涂覆操作方便	粘合强度高	通用性强, 成本低	粘合强度高, 适用范围广
缺点		环氧树脂粘度高, 需消耗较多溶剂, 干燥速度慢, 涂覆后骨架相互粘连	操作繁琐, 耐水性能差	需配制胶浆, 消耗溶剂多, 干燥速度慢, 骨架粘连, 操作不便
粘合特点	对FKM粘合性能好, 对金属粘合性能差	对FKM和金属粘合性能均好	粘合面耐热、耐油性能好	对FKM和金属粘合性能均好
硫化压力	硫化压力大, 否则粘合不良	硫化压力较小	硫化压力较小	硫化压力较小
适用范围	适合大批量生产的小骨架和粘合难度较小的制品	需专用干燥设备方可批量生产, 适合较大规格、粘合难度较大的制品	适合小批量生产的难粘制品	适合粘合难度极大的大规格制品, 不能用环氧树脂法时可用该法

后再用醇类溶剂稀释制得粘合剂, 必要时可添加特定的粘合增进剂如乙酰丙酮肟等组分, 以进一步提高粘合剂的粘合性能和通用性能。

#### 4 胶浆抗凝胶特性

$P_{ka}$ 是决定FKM胶浆稳定性的主要因素。FKM的双酚交联是强碱催化下脱去氟化氢的反应, FKM胶浆常用的助剂中强碱氢氧化钙的 $P_{ka}$ 为13, 高活性氧化镁的 $P_{ka}$ 为11, 促进剂BPP的 $P_{ka}$ 为8, 促进剂DBU的 $P_{ka}$ 为11.5, 这易导致FKM胶浆产生凝胶。

选用特殊的固体碱(高温硫化过程中才释放出碱性活性中心, 以催化FKM交联)可实现FKM胶浆的无钙配方设计。在不含氢氧化钙的FKM胶浆中添加酸性物质, 如甲酸( $P_{ka}$ 为4)和乙酸等有机酸, 可实现常温下胶浆的长期(100 d以上)保存。当完成胶浆涂敷后, 这些低沸点的有机酸挥发掉, 不影响高温硫化反应的进行。这种胶浆体系对水的敏感性大大降低, 不易诱发FKM在室温下交联, 延长

胶浆出现凝胶的时间。

对于含氢氧化钙的FKM胶浆来说, 添加有机酸, 一方面, 有机酸与氢氧化钙反应而消耗掉, 同时胶浆干燥后没有强碱催化, 无法完成交联反应。

无钙FKM胶浆有一个显著的优点, 就是模压硫化后压缩永久变形较小, 只需要短时间(2~4 h)二段硫化即可达到最佳压缩永久变形性能。这一点对于不能二段硫化的制品如以帘布为骨架的FKM夹布油封、膜片等非常重要。

随着取代强碱氢氧化钙和氢氧化钠固体催化剂越来越多, 新型相转移催化剂不断出现, 通过这些材料的研究, 可进一步开发出物理性能优异、硫化速度快的抗凝胶无钙FKM胶浆配方。

#### 5 结语

FKM用于条件环境严苛、性能要求较高的橡胶制品, 其硫化、粘合和胶浆抗凝胶技术较复杂, 橡胶制品行业应加强FKM生产和应用的相关研究, 全面提高我国FKM的生产和应用技术水平。

## Vulcanization and Adhesion Technology of Fluororubber

Li Dong

(Tianjin Rolling-one Steel Co., Ltd., Tianjin 300270, China)

**Abstract:** The curing technology, bonding technology and anti-gelling technology of fluororubber (FKM)

both at home and abroad are reviewed mainly based on discussion of A-type and B-type FKM. The curing agents, phase transfer catalysts, co-agents, scorch retarder and curing process of the fast curing system for FKM are introduced in detail. The adhesion between FKM and metals can be increased by silane, epoxy resin, resorcinol-formaldehyde-silica system and adhesive layer. The anti-gelling property of FKM rubber cement is also briefly discussed.

**Keywords:** fluororubber; curing technology; bonding technology; bisphenol curing agent; adhesive; phase transfer catalyst; rubber cement; anti-gelling agent



## 信息·资讯

### 中国先进橡胶产业联盟启动 暨清华大学与海南橡胶项目合作签约仪式举行

中国先进橡胶产业联盟启动暨清华大学与海南橡胶项目合作签约仪式于日前在海口举行。

中国先进橡胶产业联盟是由海南天然橡胶产业集团股份有限公司联合清华大学、北京橡胶工业研究设计院、北京化工大学等发起成立的，由我国从事天然橡胶技术研究、开发、生产的知名企业、大学、科研院所自愿参加，首批成员单位24个。

该联盟是非营利性的天然橡胶产业链团体，是中国高科技产业化研究会（简称中高会，由王大珩、王淦昌、马宾等著名科学家和经济学家发起，于1993年成立）的7个联盟机构之一。近年来随着政府职能转换，国家越来越重视科技创新体系建设，产业联盟的作用也日益凸显。该联盟是今后中高会开展活动的重要团队，是巩固、发展我国先进天然橡胶事业的一支重要力量。

该联盟将以产学研相结合为抓手，主攻特种、特供（军工）制品和航天航空、高端民用材料的自主研发与创新，进而提升我国特种、特供橡胶制品的质量和可靠性，确保我国战略物资自主供给，引领我国先进天然橡胶产业技术创新，维护国家安全。

该联盟的宗旨是：遵照中央有关高科技产业化的方针、政策和中高会的部署，本着创

新、求实、协作、共赢的精神，组织成员单位企业家、科技工作者、管理者，围绕我国天然橡胶产业链的重大问题和核心技术，开展研究和攻关，确保我国天然橡胶产业安全、稳定发展，确保我国天然橡胶特供材料的自主保障供给，确保我国天然橡胶特种制品的技术领先、质量可靠。

该联盟的任务是：对我国天然橡胶、特种橡胶制品、高端橡胶制品以及天然橡胶产业发展的战略、方针、政策和建设中的重大问题进行战略研究，组织成员单位申报或承担重大课题，协调橡胶产业上、中、下游产业链合作，更好更快地实现科技成果产业化；推动成员单位的协助、合作、交流，建设产业信息平台；反映成员单位的意见和诉求，协助维护其合法权益。

在中国先进橡胶产业联盟启动现场，清华大学与海南橡胶正式签订了相关合作意向书，海南橡胶将借助高科技力量实现产品由单一向高端差异化转变的实施路径，清华大学则将科研范围扩大至天然橡胶等具有重大战略意义的领域，双方合作意义深远。双方首次合作推出的天然橡胶废弃生物质裂解制备燃油研究项目将促进海南省生物质制能产业的发展，为环保做出贡献。

伍江涛