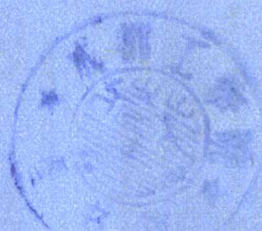


345
56277:1

893445



国外含氟和含硼高分子 发展概况



上海科学技术情报研究所

45
6277:1

•
国外含氟和含硼高分子发展概况
•

上海科学技术情报研究所出版

总发行所上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷
•

开本: 787×1092 1/16 印张: 3 字数: 72,000

1972年11月出版

代号: 1634081 定价: 0.40元

(只限国内发行)

前 言

含氟聚合物的发现是在三十年代末,至第二次大战中投入工业化生产,近二十多年来又有很大的发展。与其他聚合物相比较,由于含氟聚合物中的氟碳键的键能较大和氟原子的屏蔽作用,因而它具有特别好的稳定性。它能耐高温,耐低温,耐化学介质,耐大气老化,而且具有极低的摩擦系数和优越的电性能,所以含氟聚合物已成为原子能、航空、宇航、电气、化学、机械等工业上所必需的重要材料之一。

含硼聚合物具有耐高温耐辐射的特点,五十年代开始对它进行研究,但是含硼聚合物取得较显著的成就是在六十年代,自1963年发现了耐高温、耐氧化耐水解毒性小的碳硼烷($B_{10}C_2H_{12}$)后,含硼聚合物就受到人们的注意了。如耐 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的硅硼弹性体已作了产品试销。

由于现代科学技术的迅速发展,特别是宇航技术的需要,要求材料能在更苛刻的特殊条件下工作。目前,世界上许多国家都在含氟、含硼聚合物方面进行工作,希望能获得性能更好的新型材料。遵照毛主席“洋为中用”的教导,本书对这些材料的国外发展现状进行简单的介绍,供我国从事这方面工作的同志参考。限于水平,错误之处,望读者指正。

中 国 科 学 院

上海有机化学研究所

1972.8.

目 录

I. 国外含氟弹性体发展概况	(1)
一、引言	(1)
二、含氟弹性体发展概况	(3)
1. 含氟加聚弹性体	(4)
A. 含氟烯烃共聚物	(4)
B. 全氟乙烯基醚共聚物	(5)
C. 聚丙烯酸酯弹性体	(8)
D. 羧基亚硝基橡胶	(9)
2. 含氟缩聚弹性体	(12)
A. 含氟聚氨酯弹性体	(12)
B. 含氟聚三嗪弹性体	(14)
C. 含氟聚酯弹性体	(15)
3. 含氟开环聚合弹性体	(16)
A. 含氟腈腈橡胶	(16)
B. 氟硅弹性体	(16)
三、结语	(17)
II. 氟塑料发展近况	(19)
一、聚四氟乙烯塑料	(19)
二、四氟乙烯共聚物	(21)
三、其他含氟塑料	(22)
III. 含硼高分子发展概况及趋势	(25)
一、硼氧高分子	(25)
二、硼氮高分子	(27)
1. 含硼氮六环高分子	(27)
2. 含硼氮杂环高分子	(30)
3. 梯形聚合物	(31)
4. 线型硼氮聚合物	(31)
三、硼磷高分子	(31)
四、硼碳高分子	(33)
五、碳硼烷高分子	(34)
1. 概况	(34)
2. SiB 聚合物	(38)
3. 发展趋势	(40)
六、结束语	(42)

I. 国外含氟弹性体发展概况

一、引言

由于尖端技术的发展,含氟高分子材料作为耐高温、耐化学、耐氧化、耐溶剂、耐燃料的特种材料,从四十年代开始,有了很大的发展。含氟弹性体,是含氟高分子材料的一个重要领域。第一个含氟弹性体,聚-2 氟丁二烯,早在 1948 年就出现了,但由于它与聚-2 氯丁二烯的性能无显著差别,所以当时没有得到发展,更未投入生产。以后,由于高氟或全氟聚合物发现具有特别优异的耐热、耐化学、耐氧化的性能,高含氟弹性体就有了很大的发展。从五十年代开始,相继有一系列含氟弹性体研制成功,并投入生产。

由于含氟弹性体分子链绝大部分为氟原子所屏蔽, C—F 键键能高达 100~120 千卡/克分子,又具有很大的亲电性,所以含氟弹性体具有优异的耐热、耐化学、耐氧化、耐溶剂、耐燃料等性能,由于分子中含有大量卤素,所以具有不燃性。它的综合性能是优于任何其他合成橡胶的。虽然如此,由于价格昂贵(比任何一种合成橡胶都要贵数十倍),所以生产量为合成橡胶中最低的(1961 年在美国的生产量为 400 长吨,而其他合成橡胶产量超过 120 万长吨),它的应用范围也很集中,美国 1962 年 80~90% 的氟橡胶用于 O 形环和密封剂^[1]。

氟橡胶也存在着耐寒性差(合成橡胶中最差者), 200°C 以上高温物机性能差的缺点。此外,尖端技术的发展,向弹性体提出了耐高低温、耐强氧化剂等更苛刻的要求,所以,对弹性体性能的提高工作从未间断过,一方面,不断改性老品种,另一方面,继续探索合成新型的含氟弹性体。

最早商品化的氟橡胶有 Viton, Kel-F 弹性体。这是综合性能良好的弹性体,耐热、耐化学介质、耐氧化、耐燃料,物机性能也较好,但耐寒性差, 200°C 以上物机性能差。国外在这方面进行了不少改性工作。

由于 Viton 橡胶能把耐热和耐液体性能结合起来,这为军事上和工业上解决了不少困难的密封问题,如用作 O 形环和油封。抗压缩形变是密封材料最重要的性质之一,最初的 Viton 橡胶是用二胺(如己二胺氨基甲酸盐 HMDA-C)硫化的,那时, Viton A 的抗压缩形变为 47;分子量较高的 Viton A-HV 有所改善,抗压缩形变为 35。许多年来,这个数值一直未能降下来。只是在最近三、四年才得到了显著的改善。抗压缩形变值是用 1 吋×0.139 吋 O 形环,经 200°C、70 小时热老化试验后测得的。这个数值在 1968 年有了突破,即当时发展的 Viton D-80,改用对苯二酚作硫化剂后,抗压缩形变值降到了 32, Viton A-HV 也采用该硫化剂后,该值降到 24。1969 年又生产了 Viton E-60, 1970 年发展了 Viton E-60 C,把抗压缩形变值降至 13(表 1)。在 1970 年为 Viton E-60 发展了一种新的硫化系统,将它并入聚合物内,就成了 Viton E-60 C^[2]。

如果用新的标准来测定 Viton A, E-60, E-60 C 的高温抗压缩形变性能,即把时间延长至 1,000 小时,从图 1 中可以看到, Viton A(硫化剂 HMDA-C), 200°C 600 小时后,压缩形变值达 100%, Viton E-60 为 88%, 而 Viton E-60 C 在 1,000 小时后,才达到 50%。

表 1 Viton O 形环的抗压缩形变值

Viton 型号	硫 化 系 统	压缩形变, 200°C 70 小时
A	HMDA-C	47
A-HV	HMDA-C	35
D-80	对苯二酚	32
A	对苯二酚/Super	35
A-HV	对苯二酚/Super	24
E-60	对苯二酚/Super	24
E-60C	—	13

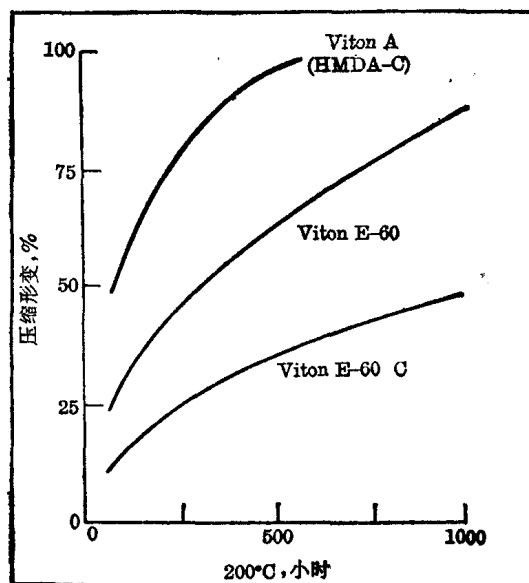


图 1 Viton E-60C 长期抗压缩形变

对 Viton A 来讲, 70 小时就达到 50% 了。

Viton E-60C 的配方见表 2, 它的比重为 1.81(与其他氟橡胶非常接近), 100°C 时的孟纳粘度为 50~60, 它是不透明, 淡灰色材料, 溶于一系列酮和酯内。虽然 Viton E-60C 包含硫化系统, 该聚合物非常稳定, 于 38°C, 在 100% 相对湿度的环境下, 放置三个月, 其性能无明显变化。

表 2 Viton E-60 和 Viton E-60C 的配方

化 合 物	Viton E-60	Viton E-60C
MgO(高活性)	3	3
MT 炭黑	30	30
Ca(OH) ₂	6	6
DIAK Super 6	1.1	—
对苯二酚	0.8	—

从表 2 中看到, Viton E-60C 不包括 DIAK Super 6 和对苯二酚, 因为它里面已经包含有硫化系统了。除表 2 所列配方, 还试用过其他无机填料, Viton E-60C 对 MgO 很敏感, 用低活性和高活性 MgO 都可很好地硫化, 完全不加 MgO 也可以。

表3 Viton 的低温抗压缩形变值(1"×0.139" O 形环)

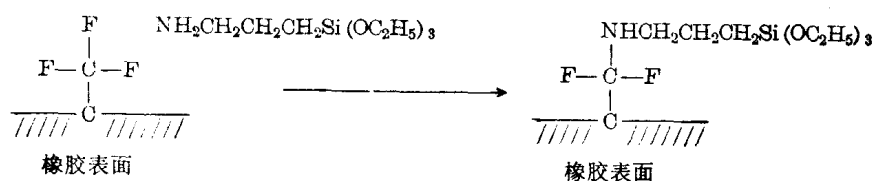
	Viton A (HMDA-C)	Viton E-60	Viton E-60C
70 小时/23.9°C	15	6	10
70 小时/0°C	50	40	24
70 小时/-10°C	66	59	45

表3是 Viton E-60C 和 Viton E-60 的低温抗压缩形变,时间都是 70 小时。

Viton E-60C 最佳的抗压缩形变值是在 232°C 经后硫化得到的,并且不需要分步硫化或在后硫化过程中采取逐步升温的办法。虽然, Viton E-60C 的脆点,耐温性与 Viton A, E-60 非常接近,由于 Viton E-60C 的低压缩形变性,因而有较好的低温密封性。Viton E-60C 的综合性能比其他 Viton 型橡胶大为改善。

苏联橡胶工业部研究所为了克服 CKΦ-26 胶(相当于 Viton A),在 200°C 以上强度低的缺点,把结晶型氟塑料(四氟乙烯与偏氟乙烯或三氟乙烯的共聚物),在 110°C 时与 Viton 胶混和,然后再加其他硫化剂进行硫化。结果,氟橡胶的补强作用由“物理”填料氟塑料与氟橡胶的共交联所产生^[3]。氟塑料显著地增加了硫化胶的抗张强度,100% 定伸强力,伸长率,改善了 300°C×50 小时抗热老化性能。它们的增强原因,可能是形成原纤状结构和氟塑料与氟橡胶颗粒之间的物理作用^[4]。

为了改善氟橡胶的粘着性能,对氟橡胶表面作化学表面改性,可取得一些成效,据报道,氟橡胶表面涂上一层 γ-丙胺基三乙氧基硅,然后就可以用苯酚-橡胶胶水 BKP-17 牢固地粘合氟橡皮。如果表面先用金刚砂的水分散液作处理,氟橡皮可在室温粘合,其作用可能是这样的^[5]:



氟橡胶 CKΦ-26 用有机锡处理,可以提高氟橡胶硫化胶的机械强度^[6]。美国 3M 公司称,他们在 1970 年发展了一种 Fluorel FC-2160 含氟弹性体以后,在 1971 年又生产了 Fluorel KF-2140 和 Fluorel KF-2141 两种含氟弹性体。它们有优良的耐化学介质性能,Fluorel KF-2140 可以在腐蚀环境中作 O 形环、隔膜、阀门等用,Fluorel KF-2141 的耐腐蚀性能更优越^[7]。

从以上例举的,关于含氟弹性体老品种的改性工作,可以说明一个问题,即老品种有新内容。

二、含氟弹性体发展概况

Viton 和 Kel F 弹性体,由于它们具有强度高、耐热、耐介质等优良性能,是氟橡胶中得到广泛应用的品种,然而,却存在着耐寒性、高温物机性能差的缺点。有人认为, Viton 橡

胶有限的耐化学介质和耐溶剂性能,以及高温 260°C 使用寿命不长的原因,是由于不是所有的 C—H 键为 C—F 键所取代,所以应该减少弹性体分子中 C—H 键的数目或干脆合成全氟型弹性体,以改善氟橡胶的耐热、耐化学介质、抗氧化性能,例如,聚全氟烷撑三嗪具有卓越的抗氧化、耐热性,亚硝基橡胶则耐强氧化剂^[8, 9]。为了改善氟橡胶的耐寒性,则从增加弹性体分子侧链的柔性和长度着眼,如引入醚氧键^[10]。为了改善全氟化弹性体的交联性能,在弹性体共聚体系中引入少量含有交联点的单体,如羧基亚硝基橡胶^[11]。下面按弹性体不同的类型分述于后。

1. 含氟加聚弹性体

A. 含氟烯烃共聚物 在 1969 年第四届国际合成橡胶会议上,意大利蒙特凯梯尼公司 (Montecatini Edison) 的 A. Miglierina 和 G. Ceccato 报道说,他们制成一种耐热性和耐化学性更好的含氟弹性体,其商品名为“Tecnoflon”,该弹性体可以耐 200°C,甚至更高的温度,耐润滑油、燃料、液压油、大部分化学试剂,如酸、氯化溶剂等^[8]。

Tecnoflon 弹性体内的含氟量超过 60% (重量),其组成是 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ 的三元共聚物。上述报道中,主要讨论共聚物组成对热稳定性和玻璃化温度的影响。该弹性体的固有粘度 (0.8~1.5) 对它的玻璃化温度 T_g 不发生任何影响,在相应的分子量范围内,对伸长性能和硬度不产生明显的影响。

该弹性体的耐热性都用硫化胶的热老化性能来测定。首先,所有生胶 (不同组成) 样品都用相同配方硫化 (含氟弹性体 100 份, MgO 15 份,二胺硫化剂 Tecnocin A 3.5 份, MT 炭黑 20 份),然后,采用同样的硫化工艺硫化 (160°C 加压硫化 30 分钟;烘炉硫化:4 小时升温到 200°C, 200°C 保持 20 小时)。这样得到的硫化胶再经 260°C、120 小时空气循环炉的热老化试验,然后再作抗张强度,断裂伸长,模量和硬度测试,并根据这些数据来评价弹性体的耐热性。

在 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ 的二元共聚体系中,如果 C_3 含量低,塑性太大, C_3 含量高,低温时太硬,故选择 C_3 含量在 15~33% 克分子范围的共聚物作 T_g 和耐热性试验。 C_3 含量增高, T_g 升高,升高率为 0.95°C/克分子 $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$ 。共聚物耐热性,以 C_3 含量为 25~30% 克分子时为最好, C_3 含量继续增高,共聚物性能还是好的,但改进很小。

在 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ 的三元共聚体系中,为制得性能良好的弹性体,选择了下列单体比例。

$\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$	15~30% 克分子
C_2F_4	0~30% 克分子

在这样的三元体系中,当 C_3 含量固定为 17.5% 克分子时,每克分子 C_2F_4 使 T_g 升高 0.30°C;当 C_3 含量固定为 25.5% 克分子时,每克分子 C_2F_4 使 T_g 升高 0.15°C;当 C_2F_4 的含量为 25.5% 克分子时,每克分子 $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$,使 T_g 升高 0.75°C。表 4 综合了组成和 T_g 之间的关系。

在三元共聚体系中, C_3 含量固定为 17.5% 克分子时, C_2F_4 含量的增高,对三聚物耐热性能有显著的增益作用;当 C_3 含量固定为 25.5% 克分子时,即 C_3 含量增高后, C_2F_4 含量增高对三聚物耐热性能有改善,但作用减小。已经知道,在 $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2/\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$ 二元共聚体系中, C_3 含量增高,对耐热性有很大的增益作用;然而在三元共聚体系中,当 C_2F_4 含量高达 25.5% 克分子时, C_3 含量的增减,对聚合物性能影响很小,实际上等于零。

表4 共聚物组成与玻璃化温度 T_g 之间的关系

含氟弹性体	单 体	T_g 升 高	固 定 组 成	
			单 体	克分子%
二 聚 物	$C_2H_2F_2/C_3F_5H$	$0.95^{\circ}C/\text{克分子 } C_3F_5H$	—	—
三 聚 物	$C_2H_2F_2/C_3F_5H/C_2F_4$	$0.75^{\circ}C/\text{克分子 } C_3F_5H$	C_2F_4	25.5
三 聚 物	$C_2H_2F_2/C_3F_5H/C_2F_4$	$0.30^{\circ}C/\text{克分子 } C_2F_4$	C_3F_5H	17.5
三 聚 物	$C_2H_2F_2/C_3F_5H/C_2F_4$	$0.15^{\circ}C/\text{克分子 } C_2F_4$	C_3F_5H	25.5

综上所述,在所讨论的二元、三元共聚体系中, C_2F_4 和 C_3F_5H 对玻璃化温度 T_g 都有增高作用,其中每克分子 C_2F_4 对 T_g 的增高作用,远比 C_3F_5H 为小。这二个单体在共聚物中对改善耐热性都有增益作用,这是由于取代了耐热性较差的 $CF_2=CH_2$ 之故,在共聚物中引进 C_2F_4 ,一方面可以对聚合体起稳定作用,另一方面,它对 T_g 升高的影响较小^[8]。

B. 全氟乙烯基醚共聚物 全氟乙烯基醚共聚物弹性体的探索工作的目的是出于制取耐高温、耐低温,同时又耐化学、耐氧化的弹性体。目前,在实验室内取得了一些结果^[9, 10, 12~14],象由 $CF_2=CF_2$ 与 $CF_3OCF=CF_2$ 共聚得到的高性能弹性体已在实验室规模制备,并在试用之中^[9]。全氟乙烯基醚能够在自由基引发下聚合,但分子量不高,例如,全氟甲基乙烯基醚 $CF_3OCF=CF_2$ (以下简称 P_FMVE) 在自生压力下用 γ 射线引发或在 1,000 个大气压下用自由基催化剂引发,只能得到低分子量聚合物。但是它与其他烯烃可以很好地共聚,得到高分子量共聚物^[14]。研究得较多是 P_FMVE 与 $CF_2=CF_2$ 或 $CF_2=CH_2$ 的共聚反应。

Schuman 等人报道^[10], P_FMVE 与 $CF_2=CH_2$ 的共聚物,当含 8~10% 克分子 P_FMVE 时,是非常坚韧的弹性体,含 18% 克分子 P_FMVE 时,则得到软的弹性体。含 P_FMVE 16.7% 克分子时,该弹性体适用于液氧条件(根据 MSFC 106B “液氧系统材料适用性试验法”,将弹性体薄膜浸入液氧,然后用 10 公斤-米的力打击,碳氢聚合物在此条件下发生爆炸)。

1971 年 Фомичева 报道了 P_FMVE 与 $CF_2=CH_2$ 共聚物组成对物机性能的影响^[13]。该共聚物采用的硫化剂为过氧化苯甲酰,该弹性体在硫化罐中加压硫化,在 $-40^{\circ}C$ 时解压,并不生成裂痕。

表5 P_FMVE 与 $CF_2=CH_2$ 共聚物组成与性能之间的关系

$CF_3OCF=CF_2$ 单体含量 (% 克分子)	玻 璃 化 温 度 $T_g, ^{\circ}C$	硫 化 胶 物 机 性 能		
		抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸 长 率 (%)	永久变形 (%)
20	-39	233	210	6
30	-40	198	318	13
40	-40	133	360	23
49	-34	110	500	24

1972 年 Фомичева 等进一步报道了该共聚物与性能之间的关系^[15],并确定: 1) 当共聚物中, P_FMVE 含量在 50% 克分子以下时,共聚物玻璃化温度 T_g 为 $-40^{\circ}C$ 左右,当 P_FMVE 含量超过 50% 克分子时, T_g 则提高到 $-36 \sim -32^{\circ}C$; 2) 当共聚物内 P_FMVE 克分子含量高于 25% 时,硫化胶的机械强度和耐寒性变坏,含 23% 克分子 P_FMVE 的共聚物, 100% 定伸时的强度较高,作者把此现象解释为,在共聚物内存在着结晶相——偏氟乙烯链段“头

尾相结”的嵌段；3) 就热老化性能来讲, 这些共聚物的硫化胶不次于 Viton 胶。

表 6 $P_rMVE/CF_2=CH_2$ 硫化胶性能

指 标	老 化 前	250°C 热老化 20 昼夜后
100% 定伸时强度(公斤/厘米 ²)	55	80
抗张强度(公斤/厘米 ²)	174	81
相对伸长(%)	200	110
保留伸长(%)	12	10

在第四届国际合成橡胶会议上, A. L. Barney 等人报道了 P_rMVE 与 $CF_2=CF_2$ 的共聚, 以制备高性能氟碳弹性体的研制成果^[9]。 P_rMVE 与 $CF_2=CF_2$ 的共聚反应可在氟碳溶剂中或在水乳液系统中用自由基引发^[9], 如:

水乳液系统

全氟酸盐

引发剂

温 度

压 力

时 间

产 品

单体活性比

$CF_3(CF_2)_6COONH_4$

$S_2O_8^{2-}$ 或 $S_2O_8^{2-}/HSO_3^-$

40~100°C

约 50 公斤/厘米²

几小时达高收率

含 25~30% 固体聚合物的胶乳

1:1

对共聚物组成与 T_g 和在空气中 340°C 热稳定性之间关系的研究表明: 1) P_rMVE 含量在 20~50% 克分子范围内, 共聚物 T_g 变化小; 2) P_rMVE 含量增高, 共聚物热稳定性变坏(图 2, 3)。

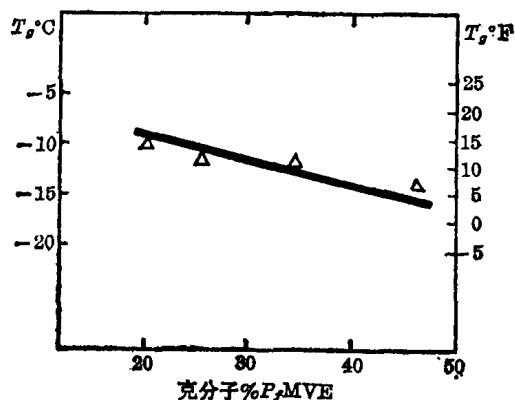


图 2 $CF_2=CF_2/CF_3OCF=CF_2$ 共聚物的 T_g

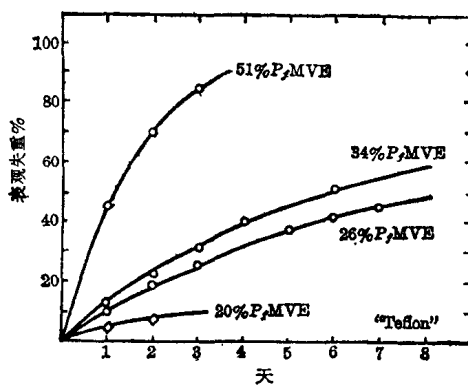


图 3 $CF_2=CF_2/CF_3OCF=CF_2$ 共聚物在 340°C 空气中的热稳定性

根据这些数据和其他物理测试的结果, 选择 P_rMVE 含量为 35% 克分子的共聚物作进一步的研究。聚合物从胶乳中沉淀出来的分离条件, 显著地影响聚合物的热稳定性, 其中以 $MgCl_2$ 作沉淀剂, 然后水洗、醇洗得到的聚合物热稳定性最佳。在最佳条件下得到的聚合物, 在 316°C 空气中加热几天, 失重 2~3%; 在这条件下继续加热一个月, 聚合物只有很少的失重。经这样处理的聚合物仍保持透明, 且溶解度和特性粘度完全没有变化。高于 343°C

时, 聚合物很快裂解, 主要分解为单体。

共聚物在热老化前后, 完全溶于高含氟量的氟碳液体内, 如全氟煤油、全氟四甲基-1, 3-二硫乙烷、全氟二异丙酮、全氟三丁胺和八氟二氯丁烷。而对其他所有液体, 共聚物完全稳定(体积增加少于 2%), 如强碱水溶液、浓硝酸、浓硫酸、肼、醇、酮、酯、酸、胺、酰胺、醚、脂肪族或芳香族碳氢化合物及其部分氯化衍生物。在高氯化溶剂中, 共聚物有些溶胀。在各种液体中, 聚合物具有很低的渗透性, 是很好的电绝缘材料。

共聚物可像一般橡胶那样加工处理(如压模), 容易添加无机填料, 其中炭黑有较好的增强特性。聚全氟醚的氟碳油“Krytox”可与共聚物混和, 其他高沸点氟碳液体也可混和若干, 说明它们可作增塑剂用。

聚四氟乙烯和 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 的共聚物容易和聚合物均匀混和, 该混和物随着不同组成, 可以从软的弹性体直到聚四氟乙烯硬塑料, 聚四氟乙烯是很好的增强填料。

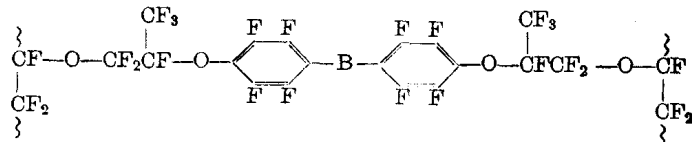
全氟弹性体在室温时, 具有机械强度, 直到 -51°C 还不变脆(在约 -6.7°C 时变硬)。像大部分未硫化的弹性体一样, 全氟弹性体的强度随着温度升高而很快下降。该共聚物只能在 250°C 时用二胺或多胺及活性金属(如碳基金属化合物的分解产物)来硫化, 但未获满意的硫化胶。

把含有交联点的单体引入聚合物可得到某些成效, 但目前得到的硫化胶性能还不是最佳的, 尚在继续提高它的高温氧化温定性。这种全氟弹性体可以在其他一般氟碳弹性体不能应用的温度条件下长期使用, 它的硫化胶保留着非硫化胶的耐化学、耐溶剂、耐氧化和不渗透性能。

Kalb 和 Barney 等人, 最近透露了所谓高性能弹性体中包含交联点的第三单体的一般结构^[12], 即为 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_t\text{X}$, 其中 X 可以是 COOR , CN 和 OC_6F_5 。这种含有交联点的第三单体, 与 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 和 PMVE 的共聚物硫化胶, 具有优异的高温抗氧化性和卓越的耐溶剂、耐化学介质性能。

全氟丁腈基乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 在共聚体中的交联作用, 在于腈基在四苯基锡或氧化银催化剂作用下可能形成三嗪环, 也可能在二个腈基与催化剂分子之间形成

络合物。全氟-2-苯酚丙基乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$ 在三聚体内的交联作用, 在于二官能团试剂, 如己二胺或双酚 A 的盐, 对全氟苯环的亲核进攻, 形成如下式的交联结构:



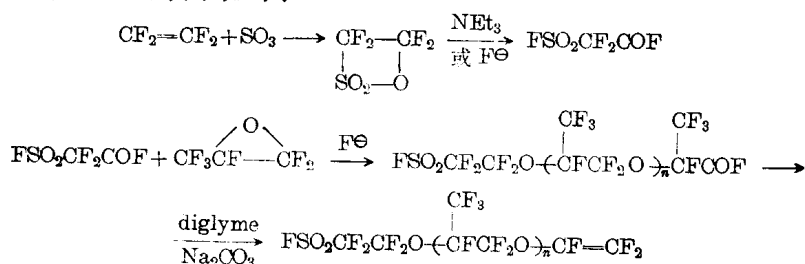
另一个第三单体是全氟- ω -甲酯基丁基乙烯基醚 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, 但它与己二胺形成的二酰胺交联点的耐热性并不好。

全氟三聚物硫化胶的脆点为 -38°C , 但硫化胶在稍低于 -38°C 直到 300°C 还是有用的。硫化胶实际上对大部分族类的液体惰性, 但在某些氟碳和氟氯碳液体内有溶胀。硫化胶在空气循环烘炉内, 经 288°C , 30 天热老化后, 断裂强度损失 30%, 100% 定伸时模量损失约 65%, 断裂伸长减少 200%。在高温和氮气(或其他惰性气体)中, 聚合物物理性能

丧失不显著。

这种类型的三元共聚全氟弹性体,已有商品牌号,称作 EC D-006^[12](杜邦公司)。CF₂=CFOCF₂F₆和 CF₂=CH₂的共聚物,用 MgO 和 己二胺 硫化后,在 -25°C 还保持柔软,288°C、200 小时仅失重 10%^[14]。还曾制得 CF₂=CFOCF₃F₇与 CF₂=CF₂的高分子量聚合物。

杜邦公司在很长的一段时间以来,一直在研究全氟乙烯基氟磺酰基醚类型的共聚物^[16],其单体制备的一般途径可表示如下:



$n=1$ 的全氟乙烯基醚与 CF₂=CH₂和 CF₃CF=CF₂,或与 CF₂=CF₂和 CF₂=CFOCF₃共聚,可以得到性能良好的弹性体,与 CF₂=CF₂共聚可得到塑料。由于这个单体中含有可供交联的 FSO₂-氟磺酰基,为合成新型含氟弹性体提供了新的途径。

有一种商品牌号为“XR”的耐化学腐蚀、耐高温氧化的导电离子交换树脂,可能是这种类型的共聚物。这种材料做成的 0.01 吋厚的薄膜,在 350 瓦氢氧燃料电池中用作固体电极^[17]。

此外,在双键上不含氟的多氟烷基乙烯基醚,例如, CH₂=CHOCH₂CF₃,也可用来合成有特种用途的橡胶。全氟丁二烯和多氟烷基乙烯基醚 R_fOCH=CH₂的共聚物硫化物(用炭黑作填料)是耐苯橡皮,它们对氧气和高温的稳定性优于丁腈橡胶。聚氯乙烯内含有 CF₃CH₂OCH=CH₂后,耐热、耐化学性便有提高。

C. 聚丙烯酸酯弹性体 酯基团 —COOR 在聚合物侧链的碳链聚酯,例如,丙烯酸酯的聚合物或共聚物,有很大的实际意义,在这方面进行了很多工作^[14]。丙烯酸氟代酯 CH₂=CHCOOCH₂R_f(R_f为全氟烷基)聚合物有很大的实用价值,这类单体容易自发地聚合,或者在自由基、紫外线、高能电子的引发下聚合。CH₂=CHCO₂CH₂R_f可以用本体、溶液、乳液聚合法制备聚合物,其中以乳液聚合法为最方便,这时,均聚物的分子量可以高达一千万。聚合物的低温性质和耐溶剂性质,与单体结构有关,聚丙烯酸氟代酯的 T_g与醇组份内的一CF₂—基团数目有关,当醇组份含有六个碳原子时, T_g值最低,为 -39°C。如果在醇组份内引入醚氧键,可以进一步降低聚丙烯酸氟代酯的 T_g,提高它的耐寒性,看来,醚氧键侧链起着增塑剂作用,提高聚合链的柔性,例如^[18, 19]:

单 体	聚合物玻璃 化温度, °C	单 体	聚合物玻璃 化温度, °C
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₃	-10	CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₈ CF ₃	100*
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₃	-26	CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ OOCF ₂ CF ₃	-49
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	-30	CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ CF ₂ OOCF ₃	-55
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃	-37	CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ CF ₂ OOCF ₂ CF ₂ CF ₃	-68
CH ₂ =CHCO ₂ CH ₂ (CF ₂) ₄ CF ₃	-39		

* 结晶温度。

这些聚合物的耐溶剂性能与醇组份内氟原子的数目有关,含氟量越高,它们的耐溶剂性能越好。

美国 3M 公司在五十年代中期,生产了两个牌号的聚丙烯酸氟代酯弹性体,即聚丙烯酸-1, 1-双氢七氟丁酯,商品名称为 Fluoro Rubber 1F4(或 Polymer 1F4, 或 Poly 1F4),和聚丙烯酸-3-三氟甲氧基-2, 2, 3, 3-四氟丁酯,商品名称为 Fluoro Rubber 2F4(或 Polymer 2F4)。这两种弹性体的性能类似,所有用来硫化聚酯橡胶的方法,都可适用于这些弹性体,硫化剂采用二价金属的盐、氧化物或氢氧化物时,硫化胶具有较高的机械强度,使用 MgO 可取得最佳效果,用多胺硫化时,硫化胶具有对高温、无机酸和氧气的稳定性。2F4 的耐寒性比 1F4 更好。

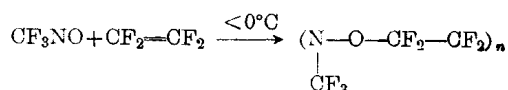
表 7 1F4 和 2F4 硫化胶的某些性能

性 能	1F4	2F4
抗张强度(公斤/厘米 ²)	84	70
300% 伸长时的模量(公斤/厘米 ²)	71	47
相对伸长率(%)	360	400
脆点(°C)	-13	-40

1F4 的工作温度为 $-13\sim 230^{\circ}\text{C}$, 2F4 为 $-38\sim 230^{\circ}\text{C}$ 。这两种弹性体特别耐酯型润滑油,对碱不稳定。由于它们对脂肪族、芳香族有机溶剂、氯烃、酮有较高的稳定性,可用于化学工业和飞机制造业。在燃料和润滑系统中,它们的工作温度可达 200°C ,而丁二烯与丙烯腈共聚物不能在这样的条件下使用。

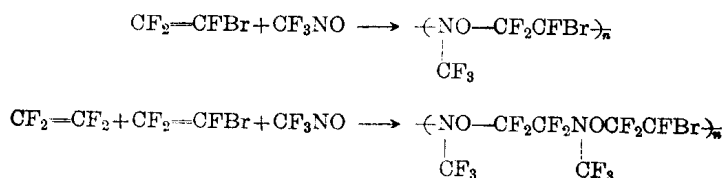
丙烯酸-1, 1-双氢全氟烷酯,与各种单体的共聚反应研究得相当多,它与丁二烯的共聚物的 T_g 可低达 -75°C ,但耐溶剂性能不好;它与丁二烯和丙烯酸的共聚物可用作火箭燃料的燃烧调节剂。

D. 羧基亚硝基橡胶 在五十年代中期,开始研究耐低温、耐强氧化剂的含氟亚硝基橡胶,最早的研究对象是三氟亚硝基甲烷 CF_3NO 与 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 的共聚物:

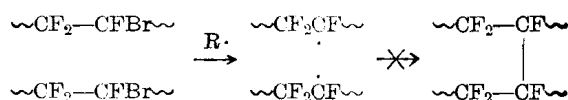


这种全氟化亚硝基橡胶,有极为优良的耐溶剂、耐氧化剂、耐低温(T_g 为 -51°C)和不燃性(甚至在纯氧中),也正由于它的极端化学惰性,只能用多胺来硫化它,而这种硫化剂却使硫化胶的抗氧化剂性能变坏了。为了改善亚硝基橡胶的硫化性能,研究了多种共聚反应,以使共聚物内含有能硫化的原子或原子基团^[20]。

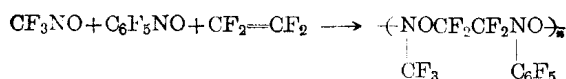
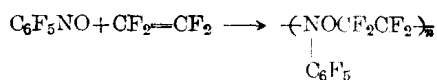
最初有人把 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 引入共聚体系中,并得到了它的二元或三元共聚物:



但是,用过氧化物来硫化这些共聚物时,未获成效:

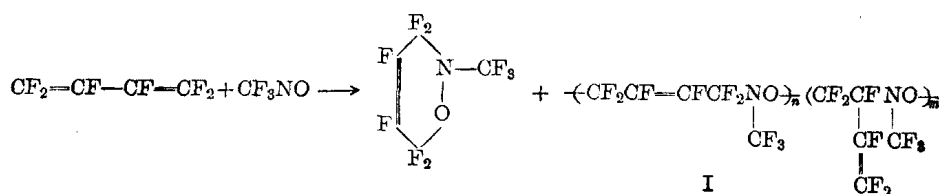


用 $\text{C}_6\text{F}_5\text{NO}$ 作了共聚反应:

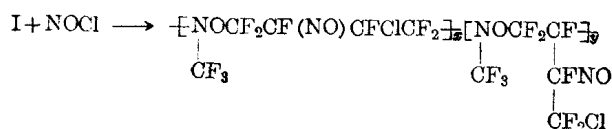
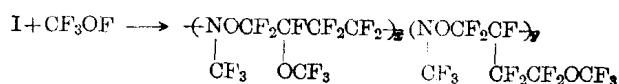


这些共聚物的耐热性降低,含 2.5% 克分子 $\text{C}_6\text{F}_5\text{NO}$ 的三元共聚物的分解温度,比 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_3\text{NO}$ 共聚物低 100°C ,且 T_g 也升高。

还作了 CF_3NO 与全氟丁二烯的共聚反应,在反应中有大量 AD 加成物生成:

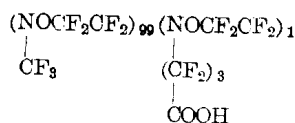


共聚物 I 上的双键还能与 CF_3OF 或 NOCl 继续反应:



但是,这些研究都未得到有实用价值的弹性体。

Thiokol 公司于 1967 年开始中间生产,商品名称为 CNR 的羧基亚硝基橡胶,是亚硝基橡胶研制工作中的一个突破^[11]。CNR 是一种 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 CF_3NO 和 $\text{NO}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ 的三元共聚物,其中 $\text{NO}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ 含量只占共聚物的 0.5~1.5% 克分子,因此,三元共聚体的结构与 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_3\text{NO}$ 二元共聚物差别不大,可用下式表示:



这个三元共聚物,既保留了二元共聚物优越的物化性能,然而少量的亚硝基全氟丁酸,却赋予三元共聚物良好的硫化性能。

表 8 列举了 CNR 树胶的性质。

表 8 CNR 树胶性质

颜 色	无色透明到淡黄色
结晶结构	无定形
分 子 量	~300,000
含 酸 量	0.5~1.5%克分子
比 重	1.9
溶 解 性	氟碳化合物
孟纳粘度	10~25(与分子量和含酸量有关)

CNR 用的硫化剂,有金属有机化合物(包括氟碳化合物及有机酸的盐)、金属氧化物、环氧化物和胺。三氟醋酸铬(CTA)是典型的金属有机硫化剂, CNR 用它硫化后,有极优良的化学稳定性,良好的机械性能和优异的低压缩变形性(约 15~25%)。双环戊二烯二氧化物(DPD)是环氧化物中最好的硫化剂,用它硫化后,硫化胶有良好的机械性能和化学稳定性,尤其是很低的压缩形变(约10%)。用 CTA 和 DPD 硫化的硫化胶结构及其性能表示如下:

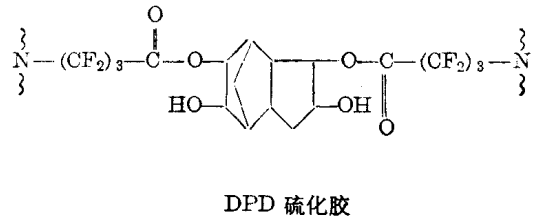
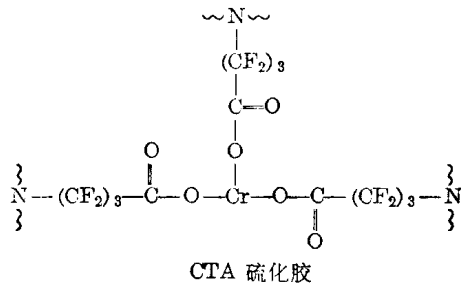


表 9 CNR 硫化胶性能

性 能	CTA 硫 化 胶	DPD 硫 化 胶
抗张强度(磅/吋 ²)	1,000~2,000	600~1,800
伸长(%)	250~800	150~1,200
硬度(肖氏 A)	35~80	35~80
抗压缩形变(%)	15~30	10~15

CNR 耐强氧化剂,在纯氧中完全不燃烧,有极好的低温柔软性,极耐溶剂、燃料和酸。CNR 是用于空间技术的氟碳弹性体之一。关于 CNR 的性质简略地分述于后。

不燃烧性——将 CNR 和聚四氟乙烯试样,分别置于玻璃氧气瓶中,瓶中氧气压力为 16.5 磅/吋²,在两个样品薄膜上均压上镍铬丝,通电到金属丝熔化,这时聚四氟乙烯样品燃烧发光,而 CNR 没有燃烧,只在金属丝接触处产生融槽。CNR 只是在 260°C 分解成不燃气体。

耐化学介质性——CNR 硫化胶耐 N₂O₄ 和浓硝酸是它最突出的性能,用 CTA 硫化的 CNR 硫化胶的化学稳定性最好,DPD 硫化胶次之。

CNR 硫化胶耐强氧化剂性能优于其他弹性体。CNR 的 DPD 硫化胶耐 90% 的 H₂O₂,它只引起 H₂O₂ 的少量分解;CTA 硫化胶与 21°C ClF₃ 接触,由于 CTA 的硫化键与 ClF₃ 作用,而逐渐变成树胶,但对聚合物骨架并无作用(其他大部分橡胶与液态 ClF₃ 接触要发生分解,有时甚至爆炸);甚至在液氟里作冲击试验,CaF₂ 作填料的 CNR 的 CTA 硫化胶

也不发生反应。

CNR 不仅有优异的耐氧化剂性能, 还具备优异的耐液体性能, 只有胺, 例如, 胂会使聚合物分解。

低温柔软性——低温柔软性是亚硝基橡胶的主要优点, CNR 在 $\sim -6.7^{\circ}\text{C}$ 还柔软, 优于 Viton 胶, 它的 T_g 为 -51°C 。CNR 涂层在液氮温度下还柔软 (CNR 涂层的玻璃纤维)。

此外, CNR 的高温性能也很好。差热分析结果说明, 在 177°C 时, 最初 15 分钟有 15% 的失重, 然后在 24 小时内不再有失重; 在 260°C 时, 1 小时内有 60% 的失重, 然后缓慢失重。热老化试验说明, 用 CTA 硫化的 CNR 可在 190°C 连续使用。

CNR 的电性能也是很好的, 可作电绝缘材料。

表 10 CTA 硫化的 CNR 树胶的电性能

性 能	CNR	PTFE
体积电阻(欧姆-厘米)	10^{15}	10^{19}
介电常数(60 周)	2.0	2.0
介电强度(伏/密耳)	500	400~500
衰耗因数(60 周)	0.005	0.0002

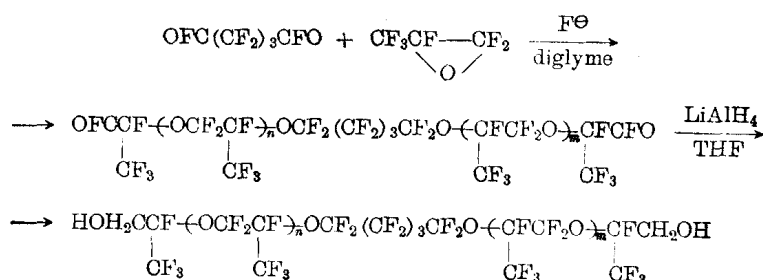
此外, CNR 还有液体聚合物, 分子量较低, 酸含量较高, 化学性能类同树胶, 其硫化胶强度较低。

2. 含氟缩聚弹性体

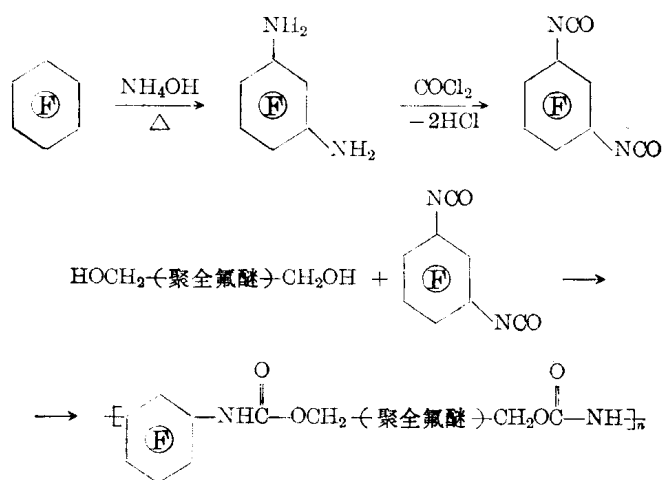
五十年代, 含氟高分子材料, 主要通过含氟烯烃的聚合反应或共聚反应获得。由于氟有机化学的发展, 由二、多官能团含氟化合物, 通过缩聚反应制备高分子材料获得了发展, 从而使高聚物的结构更为多样化, 提供了新的材料, 如聚全氟烷撑三嗪(或聚全氟烷醚撑三嗪)是热稳定性最好的弹性体之一, 含氟聚氨酯是耐低温弹性体, 聚己二酸六氟戊二酯(较老的品种)是特种耐油、耐低温橡胶^[20]。

A. 含氟聚氨酯弹性体 一般碳氢聚氨酯弹性体具有较好的低温性能, 但不耐化学介质和强氧化剂作用, 为了寻求能在低温下, 尤其在液氧或其他强氧化剂介质中稳定的弹性体和密封材料。美国 Narmco 公司、3M 公司等^[21, 22], 都进行了含氟聚氨酯的研究, 试图将氟碳结构的化学惰性与聚氨酯高分子的弹性结构结合在一起, 经过一系列的初筛表明, 含氟聚醚二醇(预聚物)和含氟苯基二异氰酸酯缩聚得到的产物是很有前途的。

在催化量的氟离子存在下, 全氟丙烯环氧化物与全氟二元酰氟加成而生成分子量为 10^3 左右的全氟聚醚二元酰氟, 将端基酰氟还原, 即可得聚醚二醇预聚体, 例如:



全氟苯基二异氰酸酯可通过相应的二胺与光气或光气吡啶盐作用而得:



不同分子量的预聚物和聚合条件,均影响产物的特性(表 11)。采用较高分子量的预聚物和稍过量的二异氰酸酯,缩合得到的是软性或韧性的弹性体,这类弹性体的主要特点,是可以与液氧共存,能经受液氧中的冲击试验,曾试图把它作为接触液氧用的金属结构胶粘

剂。但是,聚合物的耐热性能不理想,这主要是聚氨酯中 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 结构的热稳定性较差之故,聚合物强度随温度上升而显著下降,并在 290°C 下分解。

表 11 含氟聚氨酯

聚醚二醇预聚物分子量	二异氰酸酯	NCO/OH 比	交 联 剂	聚合产物特性
1,800	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{NCO}$	1.1	加 热	脆性固体
1,500	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{NCO}$	1.5	加 热	韧性固体
800	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{NCO}$	1.5	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{NH}_2$	脆性固体
1,500	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{NCO}$	1.25	加 热	软性固体
1,500	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{NCO}$	1.2	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{NH}_2$	韧性固体

以后, Narmco 公司^[23]又采用一氯三氟苯基二异氰酸酯 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{F}_3(\text{NCO})_2$ 与二醇缩合得到的

缩聚物,可作为耐液氧或不燃性结构胶粘剂,其室温粘合强度有所改进。这类聚氨酯也有可