

FKM和FFKM交联方法及其对密封件使用温度的影响

氟弹性体（FKM）于50多年前被首次引入市场，以满足航空航天行业的性能需求。与碳氢胶料橡胶材料相比，它们提高了热稳定性和耐化学性，并具有相近的机械性能，从而提供了显著的性能优势。毫不奇怪，FKM胶料很快就被广泛应用于汽车、石油和天然气、半导体和制药/食品加工行业的许多其他应用的密封件和垫圈中，在这些行业中，胶料的耐用性和可靠性至关重要。

全氟弹性体（FFKM）为高温材料提供了下一个发展方向。聚四氟乙烯（PTFE）是一种耐热且化学惰性的氟塑料，随后发现了具有改进的熔体加工性能的全氟烷氧基（PFA）共聚物，从而为专业应用提供了全氟管道、管件和薄膜。将硫化位点单体掺入聚合物骨架中可实现交联和弹性聚体性能。

FFKM 弹性体胶料在所有橡胶材料中具有最高的耐温性和最广泛的耐化学性，可用于腐蚀性最强的环境中的密封，包括航空发动机中的燃气轮机、化工厂中的加工泵、石油和天然气勘探中的井下钻探设备以及半导体生产设备中的腔体密封。尽管成本较高，但FFKM 的价值体现在最大限度地减少设备停机时间和促进新技术开发。

在油砂的蒸汽辅助重力泄油装置（SAG-D）中使用电潜泵（ESP）就是一个很好的例子，说明了FFKM 的高温性能如何通过缩短故障间隔时间为客户创造价值。在这种应用中，静电除尘器的工作温度为135°C至220°C，最高工作温度约为250°C。根据公开报道的数据进行的内部分析表明，将静电除尘器内的关键部件（如密封件）升级为FFKM 等高温材料，可将故障间隔时间延长一倍。通过延长静电除尘器的使用寿命，运营商避免了非生产性停机时间和将静电除尘器从油井中取出进行定期维护的费用。然而，确定一种材料是否能在这种应用中可靠运行的关键步骤是确定适当的高温范围。

在本文中，我们研究了一组FKM和FFKM弹性

体胶料的最高使用温度与其交联化学（过氧化物或腈）和硫化类型的函数关系。

1 实验

本文所述胶料的具体配方为专利配方，但它们都含有至少20份的炭黑，并使用主要含氟聚合物供应商（如3M、大金和苏威）提供的基础聚合物。2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧）己烷购自Arkema（Luperox 101）或Vanderbilt（Varox DBPH-50）。所有胶料在成型和硫化前均在双辊开炼机或密炼机中混合。物理特性值是根据ASTM D1414标准在AS568A-214 O形圈上测量的。AS568A-214 O形圈（ASTM D1414）的压缩永久变形测试是根据ASTM D395方法B“空气中恒定变形下的压缩永久变形”进行的。

2 背景

检查含氟弹性体和全氟弹性体的聚合物组成和交联结构有助于了解这些材料的性质和性能。所有FKM弹性体都含有偏二氟乙烯（VDF）和至少一种额外的单体类型。这些单体包括四氟乙烯（TFE）、六氟丙烯（HFP）、全氟甲基乙烯基醚（PMVE）和任选的硫化位点单体（CSM）。这些单体的结构如图1所示。

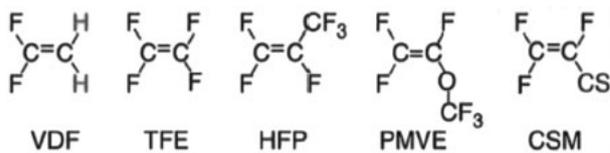


图1 FKM和FFKM聚合物的单体

FKM的交联通常通过双酚或过氧化物机制来实现。双酚交联不需要硫化位点单体的存在，而过氧化物法需要。过氧化物硫化的FKM材料比双酚类材料具有更高的耐化学性，但热性能较低。

FFKM弹性体主要由TFE和PMVE以及少量CSM组

成，以实现交联。FFKM弹性体的全氟化碳骨架是其优异的耐化学性和高热稳定性的主要原因。碳-氟键的高强度（约116 kcal/mol，而类似的碳-氢键约100 kcal/mol）是这些特性的基础。此外，全氟聚合物的后骨架中的碳-碳键明显比同等碳氢胶料中的强。

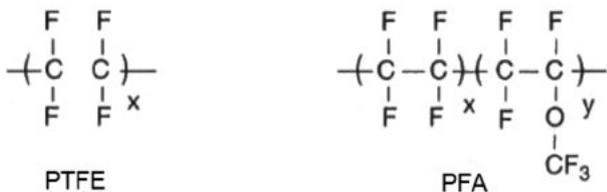


图2 常见氟塑料的结构

如前所述，PTFE和PFA是具有优异热性能的全氟塑料，其一般结构如图2所示。由于缺乏交联，PTFE和PFA都没有弹性，在250℃以上会明显软化。事实上，这两种材料在300℃以上的温度下都会融化。硫化位点单体的掺入和随后全氟聚合物链的交联（或硫化）赋予弹性，并允许材料在压缩后恢复到接近其原始形状。这与上述在类似条件下会发生永久变形的塑料形成鲜明对比。

图3显示了含有硫化位点单体的代表性FKM和FFKM基础聚合物结构。请注意，这些通用结构为供应商提供了许多定制其材料供应的机会。单体比例和硫化位点单体的选择对化合物的性能都有很大的影响。例如，乙烯基醚类新单体（结构未显示）的开发提供了获得新的低温化合物的途径。

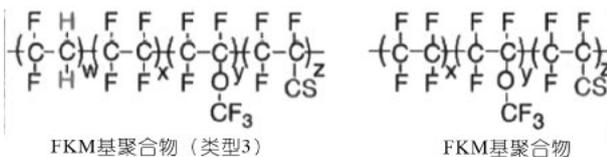


图3 FKM和FFKM弹性体的常见结构

FKM的硫化一般分为两类，包括过氧化物硫化和腈硫化。如果基础聚合物中含有适当的硫化部位单体，FKM也可以过氧化物硫化。如前所述，FKM也可以通过双酚或二胺机制硫化，这种机制不需要硫化位点单体，但本文不会进一步讨论这些方法。

过氧化物硫化类的硫化位点单体含有一个活性溴或碘基团。碳-溴或碳-碘键提供了一个键裂和自由基形成的位点，从而开始了交联过程。腈硫化目前仅限于FFKM，因此硫化位点单体包含一个末端腈基。过氧化物硫化和腈硫化的硫化位点单体的代表性结构如

图4所示。过氧化物硫化和腈硫化类的硫化过程都是通过硫化位点单体与硫化剂和/或催化剂之间发生的反应将单个聚合物链连接起来。硫化剂是一种独立成分，通常在混料过程中加入。除了基础聚合物的选择外，硫化剂的选择也是实现最佳材料性能的关键。

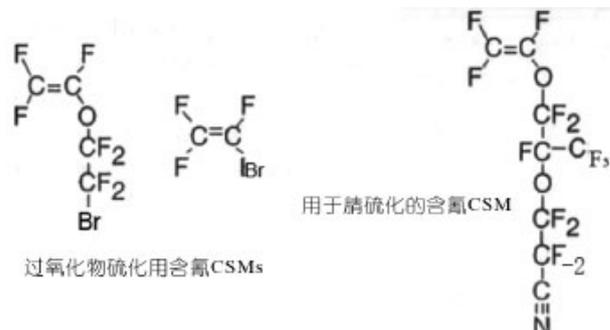


图4 硫化位点单体的代表性结构

过氧化物硫化胶料的交联机理与FKM和FFKM弹性体相同。过氧化物引发剂，如2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧）己烷，是产生开始交联过程的自由基所必需的（图5）。这是通过过氧化物的不稳定氧-氧键的均裂裂解产生以氧为中心的自由基而发生的。这些可以进行加成或提取反应，以及进一步分解为以碳为中心的甲基。

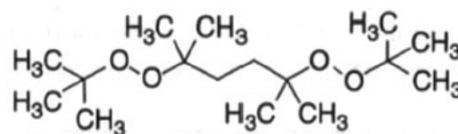


图5 过氧化物引发剂（2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基过氧）己烷

最终，如前所述，在硫化位点单体上的碳-溴键位点产生自由基。然后，这种自由基可以与硫化剂上的侧链双键基团反应。三烯丙基异氰脲酸酯（TAIC）（图6）是FKM和FFKM过氧化物硫化聚合物的一种非常常见的硫化方法。其低成本和易操作性使其成为大规模生产过程中具有吸引力的硫化剂。此外，三个反应性双键的存在提供了形成强大交联网络的潜力。

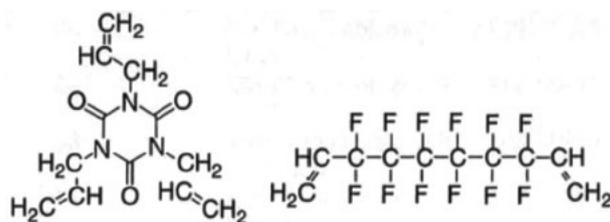


图6 过氧化物硫化剂三烯丙基异氰脲酸酯/TAIC（左）和双烯烃（右）

尽管有这些好处，但使用TAIC作为一种硫化方法也有一些显著的劣势。首先，由TAIC衍生的交联必然含有烷基碳-氢键，这些键不如聚合物主链上的碳-氟键牢固。其次，TAIC的环状尿素核结构也比聚合物骨架更容易热降解。最后，由于缺乏氟化，TAIC不容易与基础聚合物混合，并且可能在硫化过程之前聚集，这可能导致硫化过程中的均聚，并在弹性体网络中形成集中的弱点。

为了克服其中的一些不足，开发了图6所示的双烯烃硫化剂。在大多数情况下，双烯烃被预掺入聚合物骨架中，其中一个双键仍可用于交联。这排除了对卤代（溴或碘）硫化位点单体的需要，并且仅在添加过氧化物引发剂的情况下就可以发生交联。虽然双烯烃中的双键确实含有成为交联结构一部分的碳-氢键，但其数量明显少于TAIC中的双键。此外，双键之间的全氟烷基连接体非常坚固，并且比TAIC中的杂环连接体在热和化学上更稳定。

腈硫化FFKM_s通过硫化剂与硫化位点单体上的腈基反应交联。其中一种硫化方法，二氨基双酚AF (BOAP)，如图7所示。在硫化过程中，分子两端的氨基酚基团都与硫化位点单体上的腈基反应，形成单独的苯并恶唑芳环。因此，交联结构是不含任何烷基碳氢键的双苯并恶唑。腈硫化位点单体交联的另一种方法是使用促进腈环三聚生成三嗪结构的催化剂。在这种情况下，催化剂本身不成为交联的一部分，而是在每次硫化反应后再生。典型的催化剂包括产生氨的分子和磷盐（结构未示出）。

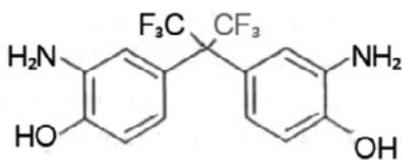


图7 BOAP用于腈硫化FFKM弹性体的硫化剂

长期压缩永久变形试验是确定材料最高使用温度的一种方法。压缩永久变形表示弹性体在温度下承受压缩载荷时发生永久变形的趋势。因此，在去除压缩载荷后，抵抗压缩永久变形的材料能够恢复到接近其原始横截面。这是弹性体胶料的一个重要特性，目的是在其使用过程中保持密封力。

在应用中，温度是弹性体压缩永久变形增加的最重要因素。随着时间的推移，胶料中的化学键会降

解，材料将开始失去弹性。这一过程随着温度的升高而加速。通过在多个时间点上测量弹性体在不同温度下的压缩永久变形，可以估计上限使用温度。上限温度定义为密封件在1000小时后将具有80%压缩永久变形的温度。

估计弹性体上限使用温度的其他方法包括等温热重分析 (TGA)、压缩应力松弛 (CSR) 等。等温TGA严格来说是对材料热氧化稳定性的衡量，而CSR提供了关于密封力保持率随温度和时间变化的信息。最后，基于规范SAE J2236的方法描述了在1000小时的热老化后保持50%的原始伸长率和拉伸强度作为上限使用温度的测量。

3 结果和讨论

对先前描述的四种胶料中的每一种进行长期压缩永久变形测试。这一过程用FFKM 678来说明，它是一种使用TAIC硫化剂，通过过氧化物硫化的FFKM。根据ASTM D395 (方法B) 对AS568A-214 o型环样品在25%挠度下进行压缩永久变形测试。图8显示了FFKM 678在150°C、200°C和250°C下70至1000小时多个时间点的压缩永久变形结果图。每个数据点表示三个压缩集确定值的中值。然后计算在三种温度下达到80%压缩永久变形的时间，并根据该结果生成单独的曲线图 (图9)。

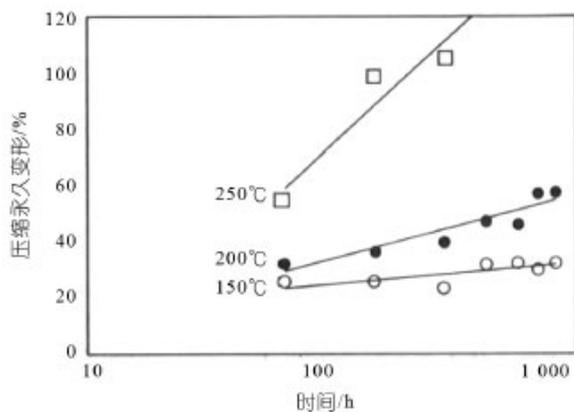


图8 三种温度下FFKM 678压缩永久变形试验的原始数据图

使用对数回归模型来确定最佳拟合线，之后可以计算1 000 h后将达到80%压缩永久变形的温度。根据该方法，FFKM 678的最高使用温度为229 °C。重要的是，压缩永久性试验所选的温度应包括最终的上限使用温度计算。聚合物供应商通常会提供一些关于其原

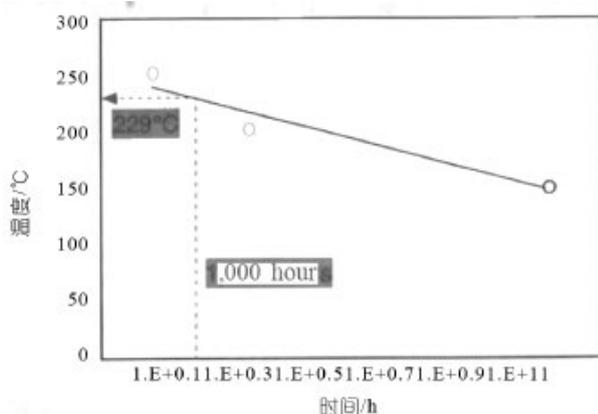


图9 FFKM 678达到80%压缩永久变形的温度与时间的关系图

$$\ln(\text{速率}) = -Ea/RT + \ln(A)$$

图10 阿伦尼斯方程

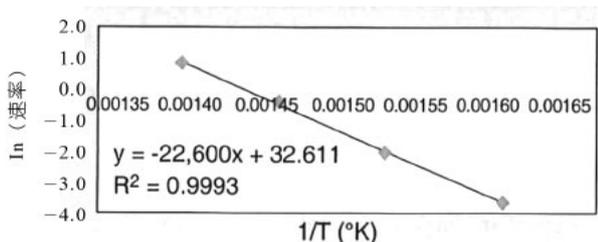


图11 基于等温TGA数据的阿伦尼斯图

材料温度能力的指导，然后可以使用这些信息来选择合适的温度，用于感兴趣的弹性体化合物的压缩永久变形测试。

表1 胶料特性和原始物理性质

胶料	描述	硬度/(邵 A)	拉伸强度/(psi)	伸长率/(%)	100%模量
FKM X3231	过氧化物硫化FKM TAIC	82	2 280	139	1 479
FFKM 678	过氧化物硫化FFKM TAIC	90	1 940	120	1 590
FFKM 562	过氧化物硫化FFKM双烯烃	80	3 175	165	1 565
FFKM 676	腈硫化FFKM BOAP	74	2 667	148	1 443

表2 基于长期压缩永久变形试验的上限使用温度汇总

胶料	最高使用温度	弹性体类别	硫化系统	硫化剂
FKM X3231	203°C	FKM	过氧化物	TAIC
FFKM 678	229°C	FFKM	过氧化物	TAIC
FFKM 562	269°C	FFKM	过氧化物	双烯烃
FFKM 676	304°C	FFKM	腈	双烯烃

[基于 1,000 小时后达到 80% 压缩设定值的计算温度]

对表1中引入的三种额外胶料重复FFKM 678所述

的过程。表2总结了所有四种胶料的最高使用温度结果，以及每种胶料的弹性体类型和硫化特性。最高使用温度与弹性体类别、硫化系统和硫化剂选择有明显的关系。不出所料，FKM胶料的结果最低，而腈硫化的FFKM胶料的最高使用温度为304 °C。在过氧化物硫化的FFKM类别中，双烯烃硫化被证明优于TAIC，因为 FFKM 562 的最高使用温度为 269 °C，比 FFKM 678 高 40 °C。

表2中的结果可以根据每种材料的化学结构进行合理化。含有最多碳-氢键的材料（比碳-氟键弱）将具有最低的最高使用温度。通过具有TAIC硫化剂的过氧化物硫化的FKM X3231不仅在交联结构中含有碳氢键，而且由于VDF单体的存在，在聚合物骨架中以规则的间隔含有碳氢键。

在温度范围的高端，使用 BOAP 硫化剂的腈硫化 FFKM 676 不含任何烷基碳氢键，苯并恶唑交联剂的芳香性质提供了额外的热稳定性。与使用双烯烃硫化剂的过氧化物硫化 FFKM 562 相比，使用 TAIC 硫化剂的过氧化物硫化 FFKM 678 的碳氢键含量更高，这也是其使用温度上限较低的原因。应该注意的是，弹性体胶料的结构特征并不是影响压缩永久变形值从而影响上限使用温度计算的唯一特征。例如，填料类型和填料含量等变量也会影响压缩永久变形。本文所述的胶料都含有相同的填料（炭黑）和相似的含量（最小 20 份），因此比较长期压缩永久变形的结果应能为它们的热性能排序提供有意义的方法。

长期压缩测试方法的缺点是耗时（1000 小时的测试需要六周时间），并且需要大量的 AS568A-214 O 形圈样品才能完成。因此，我们对 FFKM 678 的等温 TGA 进行了研究，作为确定上限使用温度的补充方法。该技术测量重量损失与时间和温度的函数关系，反映了材料的热氧化稳定性。这种方法的优点是测试时间短，所需样品量少。阿伦尼斯方程（图 10）被用来表示降解率与温度之间的关系。

表3 等温TGA：FFKM 678 在四种温度下达到 5% 重量损失的时间

时间/min	速率/(%.min ⁻¹)	ln(rate)	温度/°C	温度/K	1/温度/K ⁻¹
196	0.026	-3.669	350	623	0.001 61
38.1	0.131	-2.029	380	653	0.001 53
7.5	0.668	-0.403	410	683	0.001 46
2.1	2.392	0.872	440	713	0.001 4

表4 所选分解速率的FFKM 678计算温度

重量损失/%	时间/h	温度/°C
0.5	1000	237
1	1000	245
5	1000	265

在空气中进行FFKM 678的等温TGA测试，并测量在四种不同温度下达到5%重量损失的时间（表3）。根据阿伦尼斯方程， $\ln(\text{速率})$ 与 $1/T$ 的关系图表示了辐射速率（每分钟重量损失%）与温度之间的关系（图11）。然后，使用代表曲线图最佳拟合线的速率方程来计算温度，该温度将产生特定的分解速率（代表最高使用温度）（表4）。在237°C的计算温度下，将在1000小时内产生0.5%的重量损失，这与通过长期压缩永久变形测试确定的229°C的上限使用温度最为一致。目前正在努力将这一测试扩展到本文描述的其他胶料中。

压缩应力松弛（CSR）早些时候被引入，作为一种在感兴趣的温度分布下测量材料在恒定变形下的密封力保持率的技术。这是材料在应力下密封力的直接测量，温度循环和/或流体暴露的可能性使CSR成为模拟实际应用条件的潜在有价值的工具。CSR的力量在于测试过程中的实时密封力响应。相反，压缩永久变形测试仅在测试协议完成后测量弹性恢复。压缩永久变形当然是弹性体胶料开发实验室更常规的测试，因为它不需要任何专业设备，但企业社会责任的结果最终可能在现实世界条件下转化得更好。Greene Tweed公司目前正与一位合作伙伴合作开发一种基于CSR的方法，该方法不仅适用于最高使用温度的测定，还适用于密封寿命的预测。

Greene Tweed公司开发的用于提高石油采收率的FFKM 胶料 694 将出色的耐化学性和耐热性结合在一起，满足了苛刻的密封需求，这是一个很好的例子。EPDM、FEPDM、FKM甚至现有的FFKM密封件都不能满足客户的需求，这些密封件具有广泛的耐化学性和

蒸汽老化后更好的物理性能保持性。Greene Tweed与客户一起，在260 °C下进行了一周的剧烈蒸汽老化试验后，为一种新胶料确定了可接受的性能变化，其中包括30%最大损耗下的拉伸、伸长率和模量，以及低硬度和体积变化。Greene Tweed当时最好的耐蒸汽高温过氧化物硫化 FFKM 胶料是 FFKM 562，该胶料在使用 AS568-214 O形圈进行一周蒸汽老化试验后，拉伸和模量损失超过 50%，在蒸汽老化试验后其硬度和体积变化较低。

开发过程包括评估来自4个不同供应商的基于FFKM的聚合物，并审查可用的FFKM硫化系统，然后评估20多种不同的填料，以在蒸汽老化测试中获得一致的合格分数。然后如上所述进行长期（1 000 h）压缩永久变形试验，并计算出AS568A-214 O型环在1 000 h后在空气中达到80%永久变形的温度为258 °C。

FFKM 694 带有经过审核的硫化系统和选定的填料包，随后被商业化，用于高温蒸汽应用中的静电除尘器等设备，包括 SAG-D、循环蒸汽模拟、地热和重油完井。本文引用的 FFKM 562、676、678 和 694 是以 Chemraz 品牌名称进行商业化的。

4 结论

在长期压缩永久变形测试中评估了4种来自不同弹性体类别、具有不同硫化体系和硫化剂的胶料，以估计上限使用温度。与已知的使用性能一致，腈硫化的FFKM材料表现出最高的温度能力，而过氧化物硫化的FKM表现出最低的温度能力。在过氧化物硫化FFKM类别中，双烯烃硫化剂被证明优于TAIC 3，这可能是由于与TAIC的交联结构中引入了大量的烷基碳氢键。等温TGA的结果证明了其作为测定上限使用温度的加速测试的潜力，同时压缩应力松弛测试也正在这方面进行探索。

摘编自《Rubber World》No.8/2021

章羽

