

高性能含氟聚合物研究应用进展

卿凤翎

(中国科学院上海有机化学研究所,上海 200032)

文 摘 简要论述含氟聚合物合成方法、耐低温氟醚橡胶、含氟特种油和环境友好含氟聚合物的近期进展,同时介绍了我国含氟聚合物的研究和生产现状,并对我国含氟聚合物的发展提出一些建议。

关键词 含氟聚合物,应用,进展

Recent Advances of Fluorinated Polymers

Qing Fengling

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Fluorinated polymers exhibit a range of outstanding properties such as chemical resistance, high-temperature stability and low surface energy. The fluorinated polymers developments have always been closely linked to military and strategic applications. In view of the author's research interest, this review takes a critical look at recent advances in synthesis of fluorinated polymers, fluorinated elastomers, fluorinated oil and environmental friendly fluorinated polymers.

Key words Fluorinated polymers, Application, Advance

0 引言

含氟聚合物具有耐热、耐腐蚀(酸碱、氧化剂和溶剂等)、低表面能、电绝缘以及极小的摩擦因数等特性,因此含氟聚合物在国防军工和高新技术产业起到不可替代的作用^[1-5]。进入21世纪以来,含氟聚合物展现出新的发展活力,市场占有率越来越大,成为了新的热点和前沿研究领域。据统计全世界含氟聚合物的市场销售额逐年增加:1994年15亿美元,2000年20亿美元,2010年58亿美元。目前,含氟聚合物的研究从主要集中于PTFE的制备和应用研究拓展到研制出一系列新型的高性能含氟有机材料,并且深入地开展了这些材料在高新技术产业的应用研究^[6]。本文阐述含氟聚合物的合成方法及其在高新技术产业的应用和环境友好的含氟聚合物的近期进展,同时介绍我国含氟聚合物的研究和生产现状,并对我国含氟聚合物的发展提出一些建议。

1 含氟聚合物的合成方法

含氟聚合物的合成是含氟材料研究的基石。新型含氟单体的制备、含氟单体聚合方法的研究、氟聚合物的化学修饰和在非含氟聚合物引入氟基团是含氟聚合物合成方法研究的四大主要研究课题。近年来在耐低温氟醚橡胶、光学透明材料和含氟离子交换

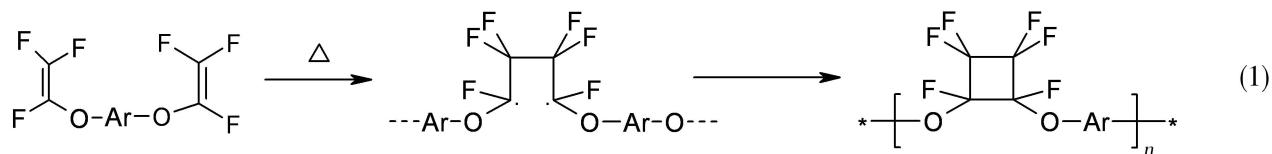
膜等领域发展出一些新型的单体。如:Solvay 研制出全氟烯醚单体 MOVE ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$)^[7], Dyneon 发展了全氟烯醚单体 MV 31 ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$)^[8], 这二种单体分别用于生产耐低温的氟醚橡胶。

含氟单体主要是采用自由基聚合得到含氟聚合物。近年来在可控自由基聚合和阳离子聚合方面取得一些进展。由于全氟聚合物的高结晶态或高的熔融黏度,而导致成形加工上的困难,因而限制了更广泛的应用。为了解决含氟聚合物加工性的问题,科学家开展了部分氟化聚合物的研制。部分氟化聚合物是在高分子主链或枝链引入部分全氟基团的聚合物。科学家期望得到的部分氟化聚合物既具有全氟高聚物的特性(低介电常数、抗湿性、低表面能、热稳定性与热氧化稳定性以及对化学物质的抵抗性),同时具有优异的加工性能(易于通过溶解或熔融进行成型加工)。20世纪90年代出现的含全氟环丁基结构的部分氟化聚合物(PFCB)引起了人们的广泛兴趣^[9]。PFCB是由含有三氟乙烯基醚基团(TFVE)的单体加热聚合得到的[式(1)]。含TFVE结构的单体是受热活化的,氟烯烃易进行环化二聚反应,这是因为与类似结构的碳氢烯烃相比,TFVE中的双键有更大应

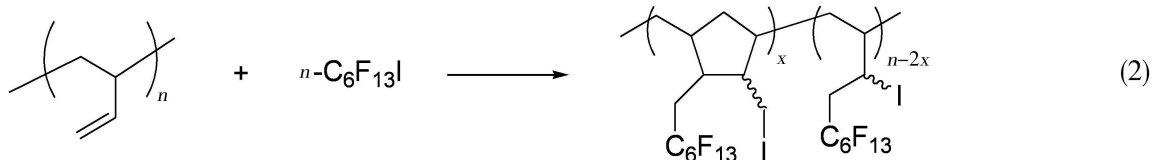
收稿日期:2012-11-05

作者简介:卿凤翎,1964年出生,研究员,主要从事有机氟化物的合成方法学和有机含氟材料的研究工作。E-mail:flq@mail.sioc.ac.cn

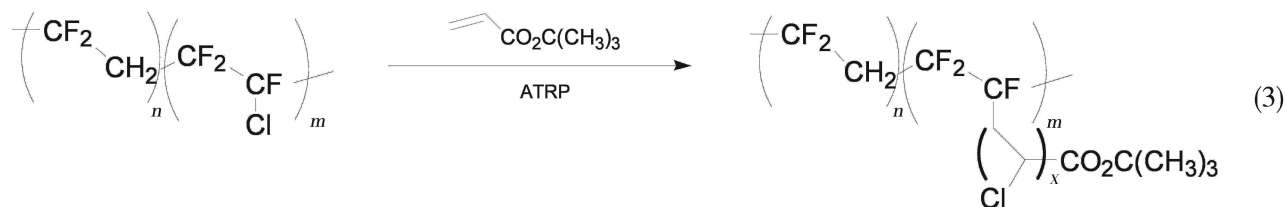
力,更低的 π 键能量,环加成后的 C—C 单键因氟化而得到加强。含有 TFVE 结构的单体加热产生双自由基,然后环化聚合可得到一类含有全氟环丁基芳醚链节的聚合物(PFCB)。TFVE 型单体的聚合反应条件简单,只需简单受热即可发生,不需任何引发剂;反应过程中几乎没有副反应发生,聚合产物单一;在单体分子的聚合过程中,没有小分子放出。PFCB 全氟环丁基结构赋予该聚合物一般含氟聚合物所具有的优异性能,即出色的电绝缘性能、热稳定性、化学稳定



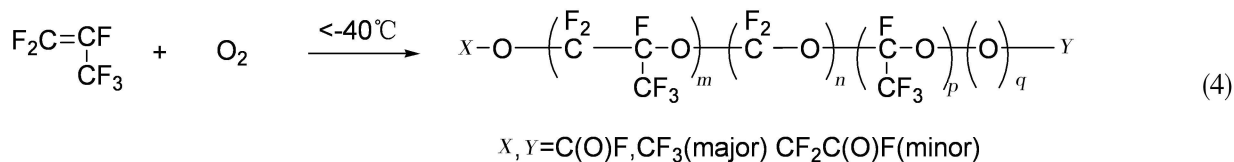
氟化不饱和聚合物是合成含氟聚合物的一种方法。如全氟烷基碘化物通过自由基加成反应对聚丁二烯进行氟烷基化反应[式(2)]^[10]。该反应由三乙基硼在温和的条件下引发全氟烷基碘与聚丁二烯进行加成反应,聚丁二烯中 95% 的双键发生转化。运用这一相当成功的自由基氟化方法,可以合成一系列



对含氟聚合物进行功能化后处理,可以在不影响其性能的同时大大提高含氟聚合物的可加工性和与其他材料的相容性。目前主要是将活性聚合方法引入到含氟聚合物的功能化后处理中。如:通过原子



含氟聚合物主要采用以氟氯烃为溶剂的溶液聚合和水相聚合(乳液和悬浮聚合)方法合成,由于氟氯烃对大气臭氧层有破坏作用,如今已被列为禁止使用的产品。因此,研究氟氯烃的替代品作为含氟单体聚合反应的溶剂是目前有机氟材料研究的重要内容。在超临界态 CO_2 (scCO_2) 中进行自由基聚合反应,由



2 含氟聚合物在高新技术产业的应用

国防军工需求推动了含氟聚合物的发展,拓展了在国民经济建设中的应用,如:20 世纪 40 年代美国

性和光学透明等。同时,该类聚合物主链上还含有芳醚基团,这种结构使得 PFCB 型热塑性聚合物和热固性预聚物能溶解于多种有机溶剂中,因而具有良好的加工性能。PFCB 型聚合物优异的性能,使得该类聚合物已被尝试用作高性能的建筑涂料、隔层绝缘材料、线路板层压材料、信息功能材料以及航天器涂层等领域。但目前遇到的困难是:通过含有三氟乙烯基醚基团(TFVE)的单体加热聚合[式(1)]制备 PFCB 型聚合物很难得到分子量高的聚合物。

不同结构的新型氟烷基取代和碘取代的聚合物。在除去碘后,这些新型含氟聚合物的耐热性平均提高了 100°C , T_g 平均提高了 75°C 。这一方法的另一优点在于可选择性氟化共聚物的含双键片段并以此来改变聚合物性质。

转移自由基聚合方法将聚丙烯酸接支到偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物上 [P(VDF-co-CTFE)] [式(3)]^[11]。

于没有自由基转移副反应,使得这一方法在含氟单体自由基聚合方面具有很大的应用潜力。以 scCO_2 作为溶剂,用光氧化反应合成全氟聚醚已取得成功[式(4)]。由于链转移副反应的减少,这种合成方法比传统方法更经济^[12]。

曼哈顿工程(原子弹)对含氟油的需求,大大地促进了美国大学和工业部门对有机氟化学(材料)的系统研究,从而产生了在有机氟材料研制和生产处于国际

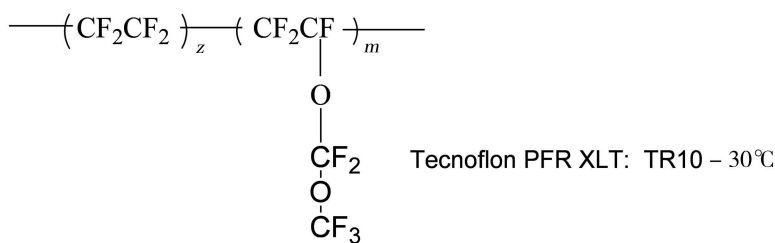
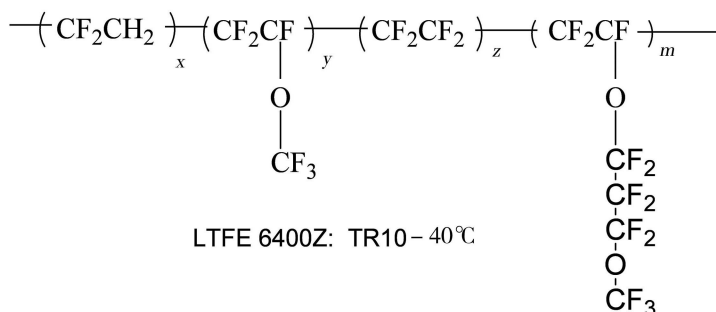
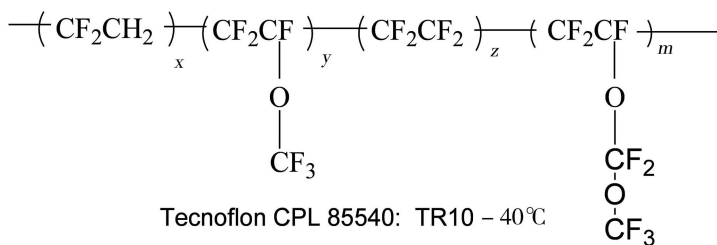
领先的大公司(如:杜邦和3M等)。近十年来,韩国和印度为了本国军事和高新技术产业发展的需求,把有机氟材料作为重点领域开展研究。

2.1 耐低温氟醚橡胶

高性能密封材料是军工和高新技术产业装备不可或缺的关键材料。如:飞机液压和燃油系统密封性能的优劣决定着飞机的飞行安全、可靠性和寿命,尤其是燃油系统,即使是少量的泄露都可能导致灾难性的后果。据不完全统计,造成全世界所有飞行事故60%左右的原因都与密封有关。其中1986年1月28日“挑战者”号航天飞机发生的悲剧,直接原因是橡胶密封圈在冷空气下变硬失效,结果造成机上7名宇航员全部罹难的空前悲剧。后来在航天飞机中使用

耐低温性能优异的氟醚橡胶作为密封圈就再也没有发生该问题,这也带动了氟醚橡胶在波音和空客等航空器、汽车工业和石化工业中的广泛使用。

氟醚橡胶是在氟碳大分子上引入了含醚结构单体,有效地提高了其分子链段的低温柔顺性,从而从根本上克服了氟橡胶耐低温性差的缺点,同时又保留了氟橡胶耐高温、耐介质、耐老化性能优异的特点。近年来 Solvay 和 Dyneon 公司由于分别制备出全氟烯醚单体 MOVE 和 MV 31,因此这两家公司研制出 TR10 达到 -40°C 的氟醚橡胶^[7-8],更为突出的是: Solvay 已在市场推出 TR10 达到 -30°C 的全氟醚橡胶[式(5)]^[13]。这些耐低温氟醚橡胶已在航天和航空领域得到应用。



2.2 含氟特种油

含氟特种油是一类合成油,它是分子中的氢全部或部分被氟取代的聚合物或调聚物(分子量较低的聚合物)。含氟特种油有许多特性:如密度大、耐高温、耐酸碱、耐氧化、优异的电绝缘性和极佳的润滑性能等。含氟特种油从分子组成可分为氟醚油、氟氯(溴)油和氟硅油等。

氟醚油具有很低的倾点、耐极压和优良的黏温性,可在宽温域($-100 \sim 400^{\circ}\text{C}$)内使用,常用作航天等尖端科学领域的润滑剂。尤其是氟醚油与航天常用的液体燃料偏二甲肼的不相溶,对发烟硫酸和 N_2O_4 等强氧化剂的化学惰性,使得氟醚油特别适合

作为润滑和密封剂用于火箭发动机的液体燃料和氧化剂系统^[14]。氟醚油也可用于喷气引擎、燃气轮机、接触氧和暴露于太空的航天机械系统。

氟氯(溴)油具有密度大、高黏度和内摩擦小等特性,它作为液浮陀螺仪的悬浮液应用于航天器的惯性导航系统,为导弹和运载火箭等航天器的定位起到重要作用^[15]。氟氯油也常作为液压油在航天器中使用。近年来,我国科研人员将有机氟化学的基础研究成果应用于高性能氟溴油的合成,成功研制出具有低凝固点、大密度、高黏度和高稳定的氟溴油。

3 环境友好的含氟聚合物

氟碳化合物具有极低的表面张力,特别是长全氟

烷基链(通常是全氟辛基)既具有疏水性同时又具有疏油性,从而由含长全氟烷基链的单体制备的含氟聚合物(包括含氟表面活性剂)具有“三高二憎”特性:高表面活性、高耐热稳定性、高化学惰性、憎水性和憎油性。这些特性使含长全氟烷基链的聚合物在表面科学研究和表面处理(如建筑物外墙的防污,钢制大桥的防腐蚀和纺织品的防水防油等)起着至关重要的作用。自20世纪90年代中期以来,研究发现含长全氟碳链的含氟表面活性剂如全氟辛酸(PFOA)和全氟辛基磺酸盐(PFOS)具有极强的持久性,在环境中具有非常长的半衰期。经推算全氟辛基磺酸钾在25℃下的半衰期长达41年,在生物体内具有很高的生物累积和生物放大的特性;PFOA、PFOS在老鼠和猴子体内的生物半衰期为100~200d,而在人体内则达数年,并且分布广泛,目前从北极冰川到新生婴儿体内,都能检测到PFOA、PFOS及相关物质。毒性和毒理学研究显示PFOS具有遗传毒性、雄性生殖毒性、神经毒性、发育毒性和内分泌干扰作用等多种毒性;动物实验表明PFOA有致癌作用并会影响肝脏、新生儿发育、免疫系统和激素水平。PFOS和PFOA成为继多氯联苯、有机氯农药和二噁英之后的新的持久性环境污染物。

目前环境中存在的PFOA来源主要有两大类:一个是全氟辛酸类化合物作为表面活性剂在工业中的直接应用,而作为纺织品、地毯和纸张等疏水疏油的表面处理剂的含氟调聚物和含氟调聚醇则是更为重要的来源。这些含氟整理剂主要是支链上含有全氟辛基的聚(甲基)丙烯酸酯。这些整理剂在被处理表面形成的保护层在使用过程中缓慢地部分降解,在环境中被氧化生成PFOA,同时这些整理剂制造过程中残留的含氟调聚醇在环境中被氧化成PFOA。因此世界各国纷纷对含全氟烷基(主要是全氟辛基)化合物的应用进行了限制。美国环境保护署(EPA)于2006年启动了一项计划,要求在2010年以前减少95%的PFOA及其相关化合物的排放和在最终产品中的出现;在2015年前消除PFOA的来源。同年10月,欧盟议会正式通过决议,规定欧盟市场制品中全氟辛基类化合物(PFOA)的含量不能超过质量的0.005%,这标志着欧盟正式全面禁止PFOA在商品中的使用。由于PFOA作为分散剂在含氟烯烃聚合(如四氟乙烯聚合成聚四氟乙烯)起到关键作用,全氟辛酸的禁用将对有机氟材料的生产带来重大的挑战。目前世界各国(学术界和工业界)正致力于研制含有小于6个碳全氟链且具有全氟辛酸性能的新一代环境友好的含氟表面活性剂和短氟烷基链的聚合物,美国3M和Du Pont公司已有短氟烷基链的表面处理剂进入市场。有关这方面的研究进展,美国《化学与工程新闻》周刊在2010年2月1日发表了题目

为“氟碳化合物迈向短氟碳链时代”的封面文章^[16]。

4 我国含氟聚合物现状及发展建议

我国是一个“氟”资源大国,萤石(CaF₂)的储量占到世界的1/3,从20世纪50年代末,我国开始对含氟聚合物进行研究。进入新世纪后,我国含氟聚合物进入全新的发展时期。我国生产的含氟聚合物主要有聚四氟乙烯、聚全氟乙丙烯、聚偏氟乙烯、聚三氟氯乙烯和氟橡胶等。其中,以聚四氟乙烯生产能力最大,氟橡胶以偏氟-四氟乙烯-六氟丙烯的246类氟橡胶为主。我国与美国、日本、欧盟形成了国际上含氟聚合物的四大产地及消费地。但我国含氟聚合物的研制与生产与美、日等国有很大的差距。技术含量高的民用含氟材料大部分需从国外进口,即使是最普通的聚四氟乙烯,高端产品也依赖国外公司。总体而言,目前我国含氟聚合物出现“通用级产品过剩、高端产品依赖进口、国家高技术发展急需的特种含氟聚合物不能满足应用需求”的状况。根据我国含氟聚合物研制和生产现状,建议:(1)加强含氟聚合物的制备、结构与性能、成型加工等方面的基础研究;(2)有机含氟聚合物生产企业必须建立系统的研发队伍,企业根据自身优势,选择技术难度大和应用领域广的含氟聚合物作为研发目标,与研究院所联合攻关,在项目实施过程中培养具有创新能力的氟聚合物研究人才。

参考文献

- [1] Scheirs J. Modern Fluoropolymers [M]. Wiley: New York, 1997
- [2] Houghma H, Cassidy P E, Johns K, et al. Fluoropolymer [M]. Kluwer Academic/Plenum: New York, 1999
- [3] Castner D W, Stewart C W. Fluorinated surfaces, coatings and films [M]. American Chemical Society: Washington, DC, 2001
- [4] Kissa E. Fluorinated surfactant & repellents [M]. Marcel Dekker: New York, 2001
- [5] Ameduri B, Boutevin B. Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications [M]. Elsevier: Amsterdam, 2004
- [6] Smith Jr D W, Iacono S T, Boday D J, et al. Advances in fluorine-containing polymers [M]. American Chemical Society: Washington, DC, 2012
- [7] Albano M, Stanga M, Triulzi F. Fluoroelastomers [P]. WO 2007/085545, 2007-08-02
- [8] Kaspar H, Hintzer K, Van Gool G, et al. Fluoroelastomers having low temperature characteristic and solvent resistance [P]. WO 2004/024786, 2004-03-25
- [9] Iacono S T, Budy S M, Jin J, et al. Science and technology of perfluorocyclobutyl aryl ether polymers [J]. J Polymer. Sci. Part A: Polym. Chem., 2007, 45:5705-5721

(下转第19页)