

全氟醚橡胶的研究进展与市场趋势

崔静涛（衢州智造新城高新企业社区服务中心，浙江 衢州 324000）

杨建敏 陈 伟（衢州环新氟材料有限公司，浙江 衢州 324000）

摘 要：全氟醚橡胶是一种新兴的高性能特种橡胶材料，具有卓越的耐高低温、耐腐蚀、阻燃、绝缘等综合性能。本文系统回顾了全氟醚橡胶的研究进展，重点阐述了其合成方法、结构-性能关系、市场前景及经济影响。在合成方法方面，传统的自由基引发剂法和新兴的活性自由基聚合技术均有介绍。结构设计是实现优异性能的关键，通过对主链和侧基的精细调控可以赋予材料卓越的耐热、耐化学品性能，并实现柔顺性与强度的平衡。复合改性是拓展性能的重要路径。全氟醚橡胶在延长使用寿命、提高可靠性和降低维护成本等方面为下游产业创造了巨大经济价值。全球市场前景广阔，但仍面临可持续发展、降低成本和提高经济性等诸多挑战。未来需在性能提升、应用拓展和环境影响等方面取得新突破。

关键词：全氟醚橡胶；合成方法；结构与性能；应用市场；经济影响

全氟醚橡胶（perfluoroether elastomer, PFER）作为一种新兴的特种高分子材料，因其卓越的耐高低温、耐化学腐蚀、耐辐射、阻燃、电绝缘及低摩擦等性能，在航空航天、石油化工、电子电气、汽车制造等领域具有广泛的应用前景。近年来，随着合成技术的进步和性能优势的凸显，全氟醚橡胶及其制品受到越来越多的关注。本文拟系统性地回顾全氟醚橡胶的研究进展，重点阐述其合成方法、结构-性能关系以及改性复合技术的新进展，并深入分析其在各应用领域的市场趋势及经济影响，及其该领域面临的机遇与挑战。

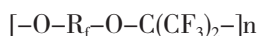
1 全氟醚橡胶的研究进展

1.1 全氟醚橡胶的合成方法

全氟醚橡胶的合成主要采用自由基聚合方法。传统的自由基引发剂法使用高温和高压条件，需要特殊的反应设备。近年来，发展了多种新型的控制/活性自由基聚合技术，为制备结构均一、分子量可控的全氟醚橡胶提供了新途径。

1.1.1 全氟醚橡胶的分子结构设计

全氟醚橡胶的主体是全氟聚合物，分子链上含有大量 $-O-CF_2-CF_3$ 、 $-O-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-(CF_2)_2-O-CF_2-$ 等过氟醚基团。分子式可表示为：



全氟醚橡胶的分子结构是赋予其卓越综合性能的关键所在。主链骨架由全氟烷基（ $-C_nF_{2n+1}-$ ）和含氧的全氟醚单元（ $-O-C_mF_{2m}-$ ）交替构成，独特的“硬-软”链节序列结构决定了其优异的热稳定性、化学稳定性和耐环境应力开裂性能。

主链上的侧基种类和含量也是影响材料性能的重要因素。通常情况下，引入更多的三氟甲基（ $-CF_3$ ）侧基有利于提高材料的耐热性和化学稳定性，但柔顺性会相应降低；而含有更多的全氟烷基（ $-C_nF_{2n+1}-$ ）侧基则会增加材料的柔顺性，但抗热性能相对较差。因此在设计分子结构时，需合理调控主链骨架和侧基组成，权衡取舍，以实现耐热性、耐腐蚀性和耐候性等性能与柔顺性、加工性之间的最佳平衡。

1.1.2 全氟醚橡胶的生胶制备

全氟醚橡胶生胶的制备主要采用自由基引发剂或控制/活性自由基聚合技术。传统的自由基引发剂法如过氧化物（ $R-O-O-R'$ ）、过氧酸盐等工艺成熟、操作简单，但存在分子量分布较宽、不可控、要求高温高压等缺陷。新兴的可控/活性自由基聚合技术如原子转移自由基聚合（ATRP）、可逆加成-氧化还原链传递（RAFT）等则能精准控制分子量、分子量分布和拓扑结构，为制备高性能全氟醚橡胶提供了新途径。

1.1.3 混炼胶制备

生胶需与其他配合剂如交联剂（如双氨基化合物 $H_2N-R-NH_2$ ）、促进剂、填料（如碳黑）等进行混炼，以制备具有特定性能指标的混炼胶。混炼工艺是实现均匀分散各组分、调控交联密度和赋予材料所需物理机械性能的关键。

通常采用两阶段混炼工艺。第一阶段在较低温度下先混炼生胶与部分填料，形成低剪切粘度的预混炼胶；第二阶段在更高温度下继续加入其余固体配合剂及交联剂等，充分混炼到均匀相溶态，制得达到所

需性能指标的混炼胶。混炼温度、时间、剪切强度等工艺参数的精细控制都直接影响最终混炼胶的交联程度、物性和加工性能。

合理设计分子结构、优化聚合制备路线、优化混炼工艺是实现全氟醚橡胶性能优异化的关键。未来可期待新型分子结构设计理念 and 新型合成制备技术的出现,为开发全氟醚橡胶新品种、拓展应用领域奠定基础。

1.2 全氟醚橡胶的结构与性能

全氟醚橡胶主链和侧基的结构对其热稳定性、化学耐性和力学性能等产生直接影响,因此结构设计对材料性能的调控至关重要。

1.2.1 分子结构对热稳定性的影响

全氟醚橡胶由于主链和侧基都只含有 C-C、C-O 和 C-F 这些较强的化学键,故具有极高的热稳定性。研究表明,芳香族侧基和含氟量对耐热性有正面影响。例如添加四氟苯基可使热分解温度提高 50℃ 以上。引入多芳环侧基,如 2,2-双(三氟甲基)-4-三氟甲基戊基等,也能显著提高热稳定性。此外,引入对称性侧基和增加分子量也有助于提高耐热性。

1.2.2 分子结构对化学耐性的影响

全氟醚橡胶富含 C-F 键和 C-O-C 链节,使其对大多数化学试剂如酸、碱、氧化剂等具有出色的耐性。此外,通过调节侧基种类和含量,可进一步提高特定化学品的耐性。例如,引入三氟甲基侧基可增强对酯和醋酸的抗性;引入全氟环戊基可提高抗芳香族溶剂的能力。另外,分子量的增大和结构规整度的提高都有利于提升化学稳定性。

1.2.3 分子结构对力学性能的影响

全氟醚橡胶主链的柔顺性和结晶度是影响其力学性能的两个关键因素。柔顺主链有利于低温柔顺性和拉伸性能,而合适的结晶度则有利于提高模量和强度。通过对主链和侧基进行精细设计,可实现柔性和强度的平衡。例如,引入短侧基如 -CF₃ 可提高结晶度;引入较长柔顺侧基则可增加非晶相含量,从而调控材料的综合力学性能。

2 全氟醚橡胶的市场趋势及应用领域

2.1 全球全氟醚橡胶的市场规模

根据市场研究公司 Facto 的数据,2021 年全球全氟醚橡胶的市场规模约为 3.2 亿美元。受益于在石油化工、航空航天、机械制造等领域应用需求的持续增长,预计到 2028 年,全球市场规模将超过 6 亿美元,年复合增长率达到 9.8%。从区域市场份额来看,目前北美是最大的消费市场,约占 40% 的份额。其次

是欧洲和亚太地区,分别占 27% 和 25% 左右。中国作为亚太地区最大的单一市场,需求量快速增长。预计到 2028 年,亚太地区将超过北美,成为最大的全氟醚橡胶消费市场。

2.2 全氟醚橡胶的应用领域

全氟醚橡胶以其出众的耐热、耐化学腐蚀、耐环境老化等综合性能,在诸多极端环境下均有广泛应用,尤其在航天航空、半导体、油气开采、化学工业、制药工业等领域发挥着不可或缺的作用。随着下游需求的持续增长,全氟醚橡胶市场前景广阔,预计未来几年将保持两位数增长。

2.2.1 航天航空领域

全氟醚橡胶是航天器和飞机上不可或缺的关键材料。它广泛应用于燃料箱、发动机部件、液压系统等,满足了航空产品对耐高温、耐燃油腐蚀、低温柔顺性的苛刻要求。随着商业航天时代来临及全球航空市场持续回暖,全氟醚橡胶在这一领域的需求将进一步扩大。

2.2.2 半导体领域

半导体制造设备和环境对材料的耐腐蚀性和纯净度有严格要求。全氟醚橡胶具有优异的耐等离子体腐蚀性和低粉尘颗粒污染特性,被广泛应用于制造设备的密封圈、阀门、管路等部件。未来,全球半导体产业持续向中国等新兴市场转移,将推动对全氟醚橡胶的需求快速增长。

2.2.3 油气开采领域

在石油勘探开采的极端高温高压环境中,全氟醚橡胶表现出极佳的耐热抗老化性能。它被广泛用于油井管线、阀门密封件、泵浦叶轮等关键部件,有效延长了使用寿命,降低了维护成本。随着世界能源需求持续增长,全氟醚橡胶在该领域的应用潜力巨大。

2.2.4 化学工业领域

在腐蚀性介质及高温条件下,全氟醚橡胶能够保持出色的耐腐蚀和密封性能,因此被大量应用于化工装备的阀门垫、管道衬里等部件。此外,它还广泛用于制造化学品输送管道和贮罐的防护层,确保管道和贮罐的使用安全性。

2.2.5 制药工业领域

全氟醚橡胶既耐酸碱腐蚀,又不会释放有害物质,且无粉尘颗粒污染,满足了制药工艺对材料的高洁净度要求。当前,它已被广泛应用于制药生产设备的阀门密封件、泵浦叶轮等部件,在生物制药、基因工程等新兴领域也有广阔应用前景。

总的来说,全氟醚橡胶独特的耐极端环境性能使

其在航天、半导体、石油、化工、制药等高端制造业有着不可替代的应用。伴随着下游行业需求的持续旺盛,以及材料性能的不断提升,全氟醚橡胶的市场前景十分光明。

3 全氟醚橡胶发展的机遇与挑战

3.1 全氟醚橡胶研究的机遇

3.1.1 新型合成方法的潜力

合成方法方面,近年来生胶和混炼胶制备技术取得重大进展。在生胶制备上,新兴的可控/活性自由基聚合技术如 ATRP、RAFT 等能够精准控制分子量、分子量分布和拓扑结构,为制备高性能全氟醚橡胶提供了新途径。在混炼胶制备上,采用两阶段精细混炼工艺,可实现各组分的均匀分散和交联密度的调控,赋予材料所需物理机械性能。这些进展有望推动全氟醚橡胶综合性能的进一步提升。

与传统的氟橡胶和氟硅橡胶相比,全氟醚橡胶具有更加优异的耐热性、耐化学腐蚀性和耐环境应力开裂性。例如在 350℃ 的高温下,全氟醚橡胶仍能保持良好的物理机械性能,而氟橡胶和氟硅橡胶的使用温度普遍不超过 300℃。全氟醚橡胶也展现出更好的抗酸碱腐蚀能力和更长的使用寿命。这些独特优势使其在极端恶劣环境下的应用潜力巨大。

3.1.2 高性能复合材料的需求

全氟醚橡胶本身就具有优异的综合性能,但在某些特定应用场景下,仍需进一步提升力学强度、耐磨性、导热导电性等。通过与高性能无机填料(如纳米碳管、石墨烯、陶瓷纤维等)或有机改性剂复合,可显著拓展其性能上限,开辟新的应用空间。例如,在航天航空领域对材料导热性和阻燃性有极高要求,全氟醚橡胶/碳纳米管复合材料可以满足这一需求。又如,在高压电力系统中,全氟醚橡胶需要与金属卤化物等进行复合以提高介电强度。因此,高性能复合是今后全氟醚橡胶研究的一个重要方向。

3.2 全氟醚橡胶发展的挑战

目前,全氟醚橡胶的研发主要集中在美国、日本等发达国家。例如,美国杜邦公司拥有多项全氟醚橡胶产品技术专利,并在大型航空航天工程上建立了广泛应用;日本住友电气工业公司则拥有先进的合成制备工艺,其生产的全氟醚橡胶产品广泛用于半导体、化工等领域。相比之下,我国在全氟醚橡胶基础研究、关键技术和产业化方面与国际先进水平仍有一定差距。加快突破 core 技术,实现产业自主可控,是我国全氟醚橡胶发展亟需解决的关键问题。

3.2.1 原材料和生产成本的压力

全氟醚橡胶的合成原料主要是全氟烃化合物,而这类物质的制备工艺复杂、成本高昂。此外,由于对反应设备的严格要求,全氟醚橡胶产品的生产成本也相当可观,这在一定程度上制约了其在大宗领域的广泛应用。因此,寻找低成本原料替代品、优化工艺流程、开发连续化生产技术等,将是降低全氟醚橡胶成本的关键。

3.2.2 新兴替代材料的竞争

近年来,一些新型高分子材料如液晶聚合物、聚芳族醚酮等也展现出优异的耐热和耐化学腐蚀性能,在某些应用领域与全氟醚橡胶形成了直接竞争。相比之下,这些材料的原料来源更广、合成工艺更简单、生产成本更低,因此在性价比方面占据一定优势。如何在保持全氟醚橡胶独特性能优势的同时,进一步提高其经济性,以确保其在重点应用领域的绝对竞争力,是该领域面临的又一挑战。

4 结束语

全氟醚橡胶作为一种新兴的高性能特种橡胶材料,凭借其卓越的耐高低温、耐化学腐蚀、耐辐射、阻燃、电绝缘和低摩擦等综合性能,在石油化工、航空航天、电子电器、汽车制造等领域展现出广阔的应用前景。本文系统回顾了全氟醚橡胶的研究进展,重点阐述了其合成方法、结构-性能关系、应用市场及经济影响,并深入分析了该领域面临的机遇与挑战。

展望未来,全氟醚橡胶在实现可持续发展、降低生产成本和提高经济性等方面仍面临诸多挑战。发展绿色无污染的合成路线,建立产品回收再利用体系,优化工艺减少污染排放,都是亟待解决的重点课题。与此同时,来自新兴高性能高分子材料的竞争压力也不容忽视。我们有必要在巩固全氟醚橡胶独特性能优势的基础上,进一步提高其性价比,确保在重点领域的竞争力。相信在产学研协同攻关的努力下,全氟醚橡胶必将在性能提升、应用拓展、环境影响等多方面取得新的突破,为构建高端化工新材料产业贡献更大力量。

参考文献:

- [1] Drobny J G. Fluoroelastomers and their applications[M]. Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2014.
- [2] 林海,付强,张廷贵. 全氟聚醚橡胶 [M]. 北京:化学工业出版社, 2014.
- [3] 刘培英,董炎明,王义凯. 全氟聚醚的研究进展 [J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(01): 34-38.