

氟化聚磷腈的合成及其机械性能与耐油性研究

杜明欣¹ 苗振威² 宫志欣¹ 张双琨² 武德珍² 杜华太¹ 吴战鹏^{2*}

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031;
2. 北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要 以开环聚合的方法合成了聚二氯磷腈, 通过一系列优化的合成取代工艺, 成功批量化制备了高分子量氟化聚磷腈弹性体。其侧基结构主要是以氟代烷氧基为主, 同时引入少量含双键基团的侧基结构以提供硫化交联点。研究表明: 制备的氟化聚磷腈橡胶分子量达到 38 万, 其拉伸强度可达 8.4 MPa, 断裂伸长率 162%; 且具有优异的阻燃自熄性, 其 UL-94 阻燃测试达到 V-0 级, 极限氧指数 (LOI) 为 59%, 并具有很好的耐油性, 在 10 号、15 号液压油中 150℃ 浸泡 72h 条件下的体积变化率均 < 10%。

关键词 氟化聚磷腈, 机械性能, 阻燃材料, 耐油性

Synthesis of fluorinated polyphosphazene and its mechanical and oil resistance properties

Du Mingxin¹ Miao Zhenwei² Gong Zhixin¹ Zhang Shuangkun² Wu Dezhen²
Du Huatai¹ Wu Zhanpeng²

(1. The Fifth Third Institute, Norinco Group China North Material Science and Engineering Technology Group Corporation, Jinan 250031; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract High molecular weight polydichlorophosphazene (PDCP) was synthesized via ring-opening polymerization. Then fluorinated polyphosphazene elastomers were successfully prepared through optimized substitution reaction between PDCP and nucleophiles. The side groups were fluoroalkoxy groups and organic groups with unsaturated double bonds which were introduced to bring curing properties to elastomers. The molecular weight of product was 38×10^4 Da. The tensile strength and elongation at break of cured product could reach to 8.4 MPa and 162%, respectively. Fluorinated polyphosphazene showed excellent flame resistance properties; the result of UL-94 test was V-0 classification and the LOI value was 59%. In addition, the product showed excellent oil resistance properties: when swelling the samples in No. 10 and No. 15 hydraulic oil (72h, 150℃), the volume change rate were less than 10% respectively.

Key words fluorinated polyphosphazene, mechanical property, flame resistance material, oil resistance

聚磷腈是一种由磷、氮单双键交替而成的无机主链聚合物, 通过引入不同的侧基可制备出不同功能的高分子材料。氟化聚磷腈具有化学稳定性好、耐溶剂性、耐油、耐低温、阻燃和热稳定好等性能, 是磷腈聚合物的一个重要类别^[1-6]。自从 Allcock 和 Kugel 在 1965 年发现氟代烷氧基聚磷腈后, 部分结构的产品由 Firestone、Ethyl 公司和 NASA 等机构实现了产品化, 氟代烷氧基聚磷腈可作为油箱密封圈、燃油软管、垫圈及阻燃耐烧蚀材料等在极端的极

地、航空航天领域得到了相应的运用。在 20 世纪 70 年代, 耐油耐低温特性的聚磷腈弹性体在 M1 主战坦克的涡轮增压发动机中获得应用, 正是基于聚磷腈的高性能, 才避免了 M1 主战坦克的推迟服役^[7]。

高性能化的氟代烷氧基聚磷腈弹性体的化学结构并不十分明确, 本研究对已产业化的 20~100 kg 氟化聚磷腈弹性体的化学结构及性能进行评价研究, 主要考察其机械性能、阻燃性及疏水、耐油性方面的相关性能, 对氟化聚磷腈橡胶在耐油密封的高

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51773010, 51273018)

作者简介: 杜明欣 (1979-), 男, 工程师, 主要从事橡胶材料的合成及性能研究。

联系人: 吴战鹏 (1968-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料及其复合材料研究。

新技术领域的应用基础性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氢呋喃、二甲苯、乙醇,均为分析纯,北京化学试剂厂;六氯环三磷腈(HCCP)、含双键酚或醇、含氟醇、金属钠、白炭黑,国药集团化学试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;双辊开炼机[X(S)K-106 型],苏桥佳迈机械设备有限公司;平板硫化机(XLB-D400 型),常州市第一塑料设备有限公司;核磁共振仪(^1H -NMR, AVANCE III TM 600MHz 型),德国布鲁克公司;核磁共振仪(^{31}P -NMR, Bruker A RX-300NMR 型),美国布鲁克道尔顿公司;静滴接触角测量仪(OCA40-Micro 型),德国 DATAPHYSICS 仪器公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC204F1 型),德国 Netzsch 公司;体积变化率测试仪(JT-300ER 型),中国台湾玛芝哈克仪器仪表有限公司;微机控制电子万能试验机(CMT6503 型),美特斯工业系统有限公司;氧指数仪(LOI, JF-3 型)、垂直燃烧仪(UL-94, CZF-3 型)、建材烟密度仪(JCY-2 型),南京江宁区分析仪器厂。

1.2 样品的制备

1.2.1 氟化聚磷腈的制备

依据参考文献[8-10]制备氟化聚磷腈。首先采用 HCCP 以开环聚合的方式制备一定量的聚二氯磷腈(PDCP)中间体,随后将 PDCP 溶解在二甲苯与四氢呋喃的混合溶剂中,将 PDCP 溶液与含双键钠盐、氟代烷氧基钠盐溶液(钠盐通过对应的酚或醇与金属钠反应制得)充分反应后,调节温度提高取代率,将得到的产物进行洗涤分离,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)真空干燥,即制得氟代烷氧基聚磷腈弹性体(以下简称氟化聚磷腈)。

1.2.2 氟化聚磷腈橡胶的制备

称取氟化聚磷腈(100 份)采用双辊开炼机[X(S)K-106 型,苏桥佳迈机械设备有限公司]进行塑炼 10min,然后依次加入一定量的白炭黑、助剂和硫化剂。混炼均匀后,将得到的混炼胶料采用平板硫化机(XLB-D400 型,常州市第一塑料设备有限公司)硫化,硫化条件为 160°C , 0.5h,即制得硫化交联后的氟化聚磷腈橡胶。

1.3 样品的测试

采用核磁共振仪(^1H -NMR, AVANCE III TM

600MHz 型,德国布鲁克公司)、核磁共振仪(^{31}P -NMR, Bruker A RX-300NMR 型,美国布鲁克道尔顿公司)对样品的分子结构进行测试。采用微机控制电子万能试验机(CMT6503 型,美特斯工业系统有限公司)根据 GB/T 52—1998,对样品进行拉伸强度测试,拉伸速率为 500mm/min;根据 GB/T 529—2008 对样品进行撕裂强度测试,加载速度为 500mm/min。采用氧指数仪(LOI, JF-3 型,南京江宁区分析仪器厂)对样品进行氧指数(LOI)测试。采用垂直燃烧仪(UL-94, CZF-3 型,南京江宁区分析仪器厂)根据 ASTM D3801 对样品进行垂直燃烧测试,样品尺寸为 $125\text{mm}\times 13\text{mm}\times 3.2\text{mm}$ 。采用建材烟密度仪(JCY-2 型,南京江宁区分析仪器厂)根据 GB/T 8627—2007 对样品的烟雾进行测试。采用静滴接触角测量仪(OCA40-Micro 型,德国 DATAPHYSICS 仪器公司)对样品的接触角进行测试。采用体积变化率测试仪(JT-300ER 型,中国台湾玛芝哈克仪器仪表有限公司)根据 GB/T 1690—2010 对样品进行体积变化率测试,在甲苯中 25°C 平衡溶胀 48h;同时对样品的耐液压油性能进行测试, 150°C 浸泡 72h。

2 结果与讨论

2.1 氟化聚磷腈的结构分析

氟化聚磷腈的 ^{31}P -NMR 谱图(a)和 ^1H -NMR 谱图(b)见图 1。从图 1(a)可以看出,氟化聚磷腈在 $\delta = -7.1\times 10^{-6}$ 处出现含氟取代基主峰,对应图中“b”处的磷原子化学环境,这与参考文献[8-10]报道

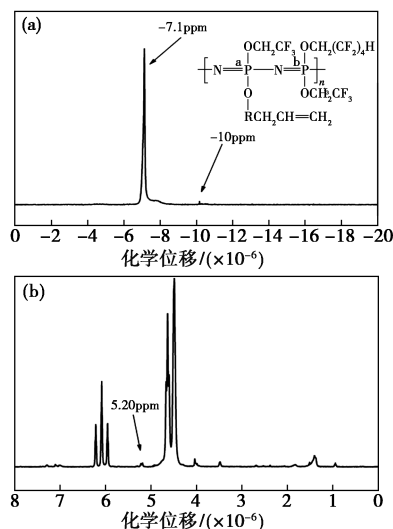


图 1 氟化聚磷腈的 ^{31}P -NMR 谱图(a)和 ^1H -NMR 谱图(b)

的结果相匹配,说明氟代烷氧基类氟化聚磷腈成功合成;在 $\delta = -10 \times 10^{-6}$ 左右还出现 1 个小峰,代表图中“a”处的磷原子化学环境,即磷原子同时接有氟代烷氧基和含双键侧基,这证明了可硫化含双键侧基的成功引入^[8]。从图 1(b)可以看出,氟化聚磷腈在 $\delta = 5.20 \times 10^{-6}$ 处出现了含双键结构的特征峰,也印证了可硫化双键侧基的成功引入。根据积分面积可以计算出产物中含双键侧基的含量为 0.5%,引入的双键结构可以赋予氟化聚磷腈硫化能力^[8]。

氟化聚磷腈的基本性能见表 1。从表 1 可知,氟化聚磷腈的重均分子量达到 38 万,玻璃化转变温度为 -64.8°C ,说明其具有很好的耐低温性能,通过调整侧基取代基的含量,玻璃化转变温度还可以进一步降低,密度值为 1.73g/mL ,其较高的密度值反映了氟化聚磷腈具有较高的含氟量。

表 1 氟化聚磷腈的基本性能

样品	氟化聚磷腈	参考文献报道值 ^[11-13]
重均分子量	38×10^4	$10 \sim 300 \times 10^4$
数均分子量	15×10^4	$1 \sim 150 \times 10^4$
分子量分布	2.53	< 2.20
玻璃化转变温度/ $^\circ\text{C}$	-64.8	$-70.0 \sim -63.0$
密度/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	1.73	$1.72 \sim 1.77$

2.2 氟化聚磷腈橡胶的力学及阻燃性能分析

气相白炭黑用量对氟化聚磷腈橡胶力学性能的影响见图 2。氟化聚磷腈橡胶的力学性能参数和极限氧指数见表 2。从图 2 和表 2 可知,随着气相白炭黑用量的增加,氟化聚磷腈橡胶的拉伸强度呈显著增长趋势,断裂伸长率也呈增长趋势;在气相白炭黑用量为 25 份条件下,氟化聚磷腈橡胶的力学性能达到最佳,其抗拉强度达到 8.4MPa ,断裂伸长率达到 162%,抗撕裂强度为 31kN/m ,邵氏硬度为 79,氧指数可达到 59%左右,达到了一些实际应用的水平。由于白炭黑用量的增加,高比表面积的无机颗

粒大大增加了补强填料与基体的接触面积,使分子间相互作用力和滑移能力增强,从而达到更好的补强效果;继续提高白炭黑用量至 30 份条件下,氟化聚磷腈橡胶的拉伸强度略有下降,这是因为高含量白炭黑无机填料在基体中发生了团聚且与基体分相,从而导致了氟化聚磷腈橡胶力学性能的下降。对氟化聚磷腈橡胶的结构精细化和配方的优化,氟化聚磷腈橡胶的力学性能还有较大的提升空间。

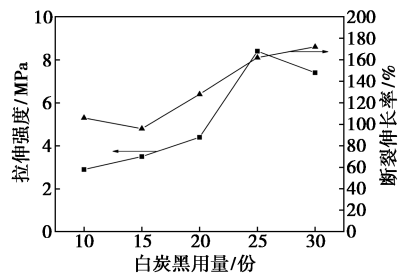


图 2 气相白炭黑用量对氟化聚磷腈橡胶力学性能的影响

表 2 氟化聚磷腈橡胶的力学性能和极限氧指数参数

样品	25 份白炭黑的氟化聚磷腈硫化胶	参考文献报道的氟化聚磷腈硫化胶 ^[11-13]
拉伸强度/ MPa	8.4	$7.0 \sim 13.5$
断裂伸长率/%	162	$50 \sim 300$
抗撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	31.0	$5.3 \sim 53.0$
邵氏硬度 A	79	$40 \sim 85$
极限氧指数/%	59	> 50

氟化聚磷腈橡胶的垂直燃烧测试过程图见图 3。从图可以看出,氟化聚磷腈橡胶在垂直燃烧测试中,无滴落现象而且离火自熄,UL-94 测试达到 V-0 级别。说明磷氮主链加上侧基引入的高含量氟元素使基体材料具有优异的阻燃性,氟化聚磷腈橡胶燃烧后炭层不发生卷曲膨胀,但相对较为疏松,说明材料阻燃主要依靠燃烧时释放的含有阻燃元素的不可燃气体,这些气体释放可带走材料燃烧大量的热,可

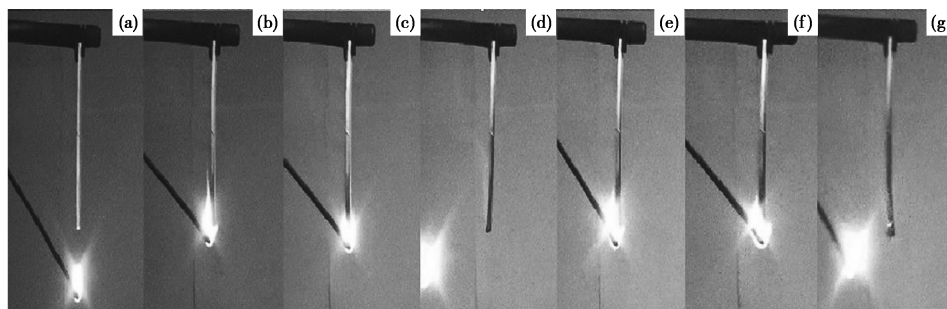


图 3 氟化聚磷腈橡胶的垂直燃烧测试过程图

[(a)点火前 1s;(b)点火 5s;(c)点火 10s;(d)离火 1s;(e)第二次点火 5s;(f)第二次点火 10s;(g)第二次离火 1s]

以有效阻隔材料受到进一步的热氧分解,符合气相阻燃机理^[3-5]。对氟化聚磷腈橡胶发烟性能进行研究发现,在燃烧时的发烟量较少,烟密度等级(SDR)为 39.42,其发烟等级低于三元乙丙橡胶(EPDM)的烟密度等级(SDR=47.89)。其机理可能是磷氮主链燃烧时产生磷酸类物质,而这些磷化合物有利于热分解产物形成炭层,从而起到抑烟作用,氟化聚磷腈橡胶具有优异的热稳定性和阻燃特性。

2.3 氟化聚磷腈橡胶的疏水、耐油性分析

制得的氟化聚磷腈橡胶的疏水性能较好,与水的接触角为 108°,说明氟化聚磷腈橡胶由于含有超过 50%的低表面能的氟元素,且整体分子链的柔性较高有利于氟原子的表面富集,从而具有很好的疏水性能。

氟化聚磷腈橡胶与其他橡胶耐温、耐油性对比见表 3。从表 3 可知,氟化聚磷腈橡胶耐低温为-64.8℃,耐高温为 180℃,在 10 号与 15 号液压油中 150℃浸泡 72h 的体积变化率均<10%,达到 A 级,在耐高低温、耐油性方面比其他常用耐油橡胶有更优异的综合性能。氟化聚磷腈结构上含有不同链长的氟代烷氧基,内聚能密度较高、极性大,而极性的氟代烷氧基基团使得氟化聚磷腈橡胶对非极性油类具有优异的耐腐蚀性。同时,其耐低温性能由于磷氮主链的超高柔顺性并没有明显地降低。因此,氟化聚磷腈是兼具耐油性能和耐高低温性能等综合优异性能的优选橡胶基体材料。正是基于氟化聚磷腈优异的耐油和耐高低温特性,使得氟化聚磷腈成为美国 M1 主战坦克发动机的耐油密封的唯一可选的耐油密封材料^[7]。

表 3 氟化聚磷腈橡胶与其他橡胶耐温、耐油性^①对比

样品	氟化聚 磷腈橡胶	氟硅橡胶 ^[14]	氟橡胶 ^[15-16]	硅橡胶 ^[16]	氢化丁腈 橡胶 ^[17]
耐低温/℃	-64.8	-60	-15	-70~ -50	-40~ -25
耐高温/℃	180	200	200	200	150
甲苯	A	B	B	D	D
10 号液压油	A	B	A	D	B
15 号液压油	A	B	B	D	B
硝酸酯	A	C	B	C	D
二甲苯胺	B	D	D	B	D

注:①在 10 号、15 号液压油中 150℃浸泡 72h 条件下,A、B、C、D 分别代表耐油性不同级别:A 体积膨胀率<10%,B 体积膨胀率 10%~30%,C 体积膨胀率 30%~100%,D 体积膨胀率>100%。

3 结论

(1)成功制得含不饱和双键侧基的氟化聚磷腈橡胶,其分子量达到 38 万,双键含量 0.5%,玻璃化转变温度-64.8℃。

(2)硫化后的产物氟化聚磷腈橡胶具有良好的力学性能,拉伸强度可达 8.4MPa,断裂伸长率 162%,具有极大的实际应用价值。

(3)氟化聚磷腈橡胶的阻燃性能优异,UL-94 为 V-0 等级,LOI 高达 59%,并具有低发烟量的特点。

(4)氟化聚磷腈橡胶具有良好的疏水能力和优异的耐油特性,与水的接触角为 108°,耐低温为-64.8℃,耐高温为 180℃,在 10 号、15 号液压油中 150℃浸泡 72h 条件下的体积变化率均<10%,相比常用的耐油橡胶其在耐高低温、耐油性方面具有更优异的综合性能。

氟化聚磷腈橡胶可以作为新一代高效耐油、耐多种苛刻介质,多工况条件下使用的耐油密封材料。

参考文献

- [1] Liu R, Wang X D. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin[J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94(4): 617-624.
- [2] Wang X D, Zhang Q. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance[J]. Eur Polym J, 2004, 40: 385-395.
- [3] Liu H, Wang X D, Wu D Z. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems; synthesis, curing behaviors, and flame retardancy[J]. Polym Degrad Stab, 2014, 103: 96-112.
- [4] Sun J, Wang X D, Wu D Z. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance; synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(8): 4047-4061.
- [5] Liu J, Tang J Y, Wang X D, et al. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance[J]. RSC Adv, 2012, 2: 5789-5799.
- [6] Sun J, Yu Z Y, Wang X D, et al. Synthesis and performance of cyclomatrix polyphosphazene derived from trispiro-cyclotriphosphazene as a halogen-free nonflammable material[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2014, 2: 231-238.
- [7] Singler R E. Historical Overview of the army contributions to phosphazene chemistry[J]. Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials, 2006, 16(4): 307-309.
- [8] 葛徐涛, 张双琨, 吴战鹏, 等. 氟代烷氧基聚磷腈弹性体的合成及性能研究[J]. 固体火箭技术, 2017, 39(1): 95-99.

(下转第 232 页)