



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110709465 B

(45) 授权公告日 2023.02.17

(21) 申请号 201880037051.8
(22) 申请日 2018.06.04
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110709465 A
(43) 申请公布日 2020.01.17
(30) 优先权数据
 2017-111997 2017.06.06 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.12.04
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2018/021361 2018.06.04
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/225682 JA 2018.12.13
(73) 专利权人 国立大学法人东京工业大学
 地址 日本东京都
 专利权人 大金工业株式会社
(72) 发明人 盐谷正俊 久保谦太 丸田真也
 野口刚
(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
 专利代理师 孟伟青 褚瑶杨
(51) Int.Cl.
 C08L 27/12 (2006.01)
 C08K 3/04 (2006.01)
(56) 对比文件
 JP 2010209275 A, 2010.09.24
 US 2013015409 A1, 2013.01.17
 审查员 刘捷

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

含氟弹性体组合物及其成型品

(57) 摘要

提供一种含氟弹性体组合物,其无需使用具有特定的表面特性的石墨烯,能够以工业上充分的速度进行交联,可得到在具有与现有的含氟弹性体成型品同等的拉伸弹性模量的同时、还具有更高的断裂强度和更优异的耐磨耗性的含氟弹性体成型品。一种含氟弹性体组合物,其特征在于,其含有包含含交联性基团的单体单元的含氟弹性体、以及细长的片状的石墨烯,上述石墨烯的最大长度(L)相对于宽度方向的长度(W)之比(L/W)为 $2\sim 10^5$,上述石墨烯的最大长度(L)相对于厚度(T)之比(L/T)为 $1\times 10^1\sim 1\times 10^7$ 。

1. 一种含氟弹性体组合物,其特征在于,其含有含氟弹性体以及细长的片状的石墨烯,该含氟弹性体含有含交联性基团的单体单元,所述石墨烯是氧化石墨烯,所述石墨烯的最大长度L相对于宽度方向的长度W之比L/W为4~8,所述石墨烯的最大长度L相对于厚度T之比L/T为100~200,所述交联性基团为选自由氰基、羧基、烷氧羰基以及酰卤基组成的组中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的含氟弹性体组合物,其中,所述含氟弹性体为全氟弹性体。

3. 如权利要求1或2所述的含氟弹性体组合物,其中,所述含氟弹性体组合物包含相对于所述含氟弹性体和所述石墨烯的总量为0.1质量%~20质量%的所述石墨烯。

4. 如权利要求1或2所述的含氟弹性体组合物,其中,所述含氟弹性体组合物进一步包含使三嗪环产生的催化剂,所述交联性基团为氰基。

5. 如权利要求1或2所述的含氟弹性体组合物,其中,所述含氟弹性体组合物进一步包含交联剂。

6. 如权利要求5所述的含氟弹性体组合物,其中,所述交联剂为选自由噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种。

7. 一种含氟弹性体成型品,其特征在于,其由权利要求1、2、3、4、5或6所述的含氟弹性体组合物形成。

含氟弹性体组合物及其成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟弹性体组合物及其成型品。

背景技术

[0002] 含氟弹性体作为耐热性、耐油性、耐化学药品性等各种特性优异的弹性体而为人所知。通过在上述含氟弹性体中添加炭黑等填充剂,能够改善上述含氟弹性体的特性。

[0003] 例如,专利文献1中记载了下述内容:通过使用将碳纳米纤维分散于全氟弹性体中而成的碳纤维复合材料,能够使耐热性和耐化学药品性优异。

[0004] 另外,非专利文献1中记载了在含氟弹性体(FKM)(偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯的共聚物)中混配两种以上的石墨烯纳米带。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2013-23575号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:Maryam Khajehpour、另3人、“Tuning the curing behavior of fluoroelastomer (FKM) by incorporation of nitrogen doped graphene nanoribbons (通过掺入氮掺杂石墨烯纳米带来调整含氟弹性体(FKM)的固化行为)(CN_x-GNRs)”、Polymer、Elsevier Ltd.、2014年、第55卷、第24号、6293-6302页

[0010] 非专利文献2:

[0011] 入泽寿平、另4人、“フィラー添加ポリアミド6繊維の耐摩耗性及び引張特性(添加填料的聚酰胺6纤维的耐磨耗性和拉伸特性)”、纤维学会志、2011年、第67卷、第5号、109-118页

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 但是,需要一种含氟弹性体组合物,其可得到具有与专利文献1中记载的碳纤维复合材料同等的拉伸弹性模量、并且具有更高的断裂强度和更优异的耐磨耗性的含氟弹性体成型品。

[0014] 另外,非专利文献1中记载了下述内容:经还原的氮掺杂石墨烯纳米带(reduced nitrogen doped graphene nanoribbon)虽然具有与纯FKM相同的交联行为,但是氧化石墨烯纳米带的交联速度比较慢。但是,石墨烯纳米带的种类没有限制的情况下,能够对含氟弹性体成型品赋予各种特性,故优选。

[0015] 鉴于上述现状,本发明的目的在于提供一种含氟弹性体组合物,其无需使用具有特定的表面特性的石墨烯,能够以工业上充分的速度进行交联,可得到在具有与现有的含氟弹性体成型品同等的拉伸弹性模量的同时、还具有更高的断裂强度和更优异的耐磨耗性的含氟弹性体成型品。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明人对用于解决上述课题的手段进行了深入研究, 结果发现, 通过使用包含含交联性基团的单体单元的含氟弹性体作为含氟弹性体, 并在上述含氟弹性体中混配具有特定形状的石墨烯, 无需使用具有特定的表面特性的石墨烯, 能够以工业上充分的速度进行交联, 具有与现有的含氟弹性体成型品同等的拉伸弹性模量, 并且所得到的含氟弹性体成型品具有更高的断裂强度和更优异的耐磨耗性, 由此完成了本发明。

[0018] 即, 本发明涉及一种含氟弹性体组合物, 其特征在于, 其含有包含含交联性基团的单体单元的含氟弹性体、以及细长的片状的石墨烯, 上述石墨烯的最大长度(L)相对于宽度方向的长度(W)之比(L/W)为 $2\sim 10^5$, 上述石墨烯的最大长度(L)相对于厚度(T)之比(L/T)为 $1\times 10^1\sim 1\times 10^7$ 。

[0019] 上述含氟弹性体优选为全氟弹性体。

[0020] 上述交联性基团优选为选自由氰基、羧基、烷氧羰基以及酰卤基组成的组中的至少一种。

[0021] 上述含氟弹性体组合物优选包含相对于上述含氟弹性体和上述石墨烯的总量为0.1质量%~20质量%的上述石墨烯。

[0022] 上述含氟弹性体组合物优选进一步包含使三嗪环产生的催化剂, 上述交联性基团为氰基。

[0023] 上述含氟弹性体组合物优选进一步包含交联剂。

[0024] 上述交联剂优选为选自由噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种。

[0025] 本发明还涉及一种含氟弹性体成型品, 其特征在于, 其由上述的含氟弹性体组合物构成。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明的含氟弹性体组合物无需使用具有特定的表面特性的石墨烯, 能够以工业上充分的速度进行交联, 能够得到耐磨耗性优异的含氟弹性体成型品。此外, 由本发明的含氟弹性体组合物能够得到尽管具有与现有的含氟弹性体成型品同等的拉伸弹性模量、但具有高断裂强度的含氟弹性体成型品。

[0028] 本发明的含氟弹性体成型品能够高效地进行生产, 具有高断裂强度, 耐磨耗性优异。

具体实施方式

[0029] 下面, 具体说明本发明。

[0030] 本发明的含氟弹性体组合物含有含氟弹性体和石墨烯。

[0031] 本说明书中, 上述含氟弹性体是指非晶态含氟聚合物。“非晶态”是指, 在含氟聚合物的差示扫描量热测定[DSC](升温温度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$)或差热分析[DTA](升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$)中出现的熔解峰(ΔH)的大小为 $4.5\text{J}/\text{g}$ 以下。上述含氟弹性体通过进行交联而显示出弹性体特性。弹性体特性是指下述特性: 能够拉伸聚合物, 在已不应用拉伸聚合物所需的力时, 能够保持其原本的长度。

[0032] 上述含氟弹性体包含含交联性基团的单体单元。上述含交联性基团的单体是指分

子内具有至少1个交联性基团的烯键式不饱和化合物。上述交联性基团是指形成三维网眼结构的基团。上述交联性基团彼此可以反应而形成交联结构,上述交联性基团和根据希望使用的交联剂所具有的官能团也可以反应而形成交联结构。

[0033] 作为上述交联性基团,由于无需使用具有特定的表面特性的石墨烯,能够以充分的速度进行交联反应,能够得到具有更高的断裂强度、且耐磨耗性更优异的含氟弹性体成型品,因而优选为选自由羟基(-OH)、碘原子(-I)、溴原子(-Br)、氰基(-CN基)、羧基(-COOH基)、烷氧羰基和酰卤基组成的组中的至少一种,更优选为选自由氰基、羧基、烷氧羰基以及酰卤基组成的组中的至少一种,进一步优选为选自由氰基和羧基组成的组中的至少一种,特别优选为氰基。

[0034] 上述烷氧羰基优选由式: $-COOR$ (R为一价有机基团)表示。上述酰卤基优选由式: $-COX$ (X为卤原子)表示。

[0035] 在上述含氟弹性体中,作为上述含交联性基团的单体单元的含量,由于无需使用具有特定的表面特性的石墨烯,能够以充分的速度进行交联反应,能够得到具有更高的断裂强度、且耐磨耗性更优异的含氟弹性体成型品,因而优选为0.01摩尔%~30摩尔%、更优选为0.1摩尔%~20摩尔%、进一步优选为0.1摩尔%~10摩尔%、特别优选为0.1摩尔%~5摩尔%、最优选为0.1摩尔%~3摩尔%。

[0036] 本说明书中,构成上述含氟弹性体的各单体的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当组合而算出。

[0037] 作为上述含交联性基团的单体,优选为选自由通式(1)所示的含氟单体、通式(2)所示的含氟单体、通式(3)所示的含氟单体、通式(4)所示的含氟单体、以及通式(5)所示的单体组成的组中的至少一种。

[0038] 通式(1): $CX^1_2=CX^1-R_f^1CHR^1X^2$

[0039] (式中, X^1 为氢原子、氟原子或 CH_3 , R_f^1 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代(多)氧化亚烷基或全氟(多)氧化亚烷基, R^1 为氢原子或 CH_3 , X^2 为碘原子或溴原子。)

[0040] 通式(2): $CX^1_2=CX^1-R_f^1X^2$

[0041] (式中, X^1 为氢原子、氟原子或 CH_3 , R_f^1 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代(多)氧化亚烷基或全氟(多)氧化亚烷基, X^2 为碘原子或溴原子。)

[0042] 通式(3): $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^3$

[0043] (式中,m为0~5的整数,n为1~3的整数, X^3 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子、或者 $-CH_2I$ 。)

[0044] 通式(4): $CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n-X^4$

[0045] (式中,m为0~5的整数,n为1~3的整数, X^4 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子、或者 $-CH_2OH$ 。)

[0046] 通式(5): $CR^2R^3=CR^4-Z-CR^5=CR^6R^7$

[0047] (式中, $R^2\sim R^7$ 相同或不同,是氢原子或碳原子数为1~5的烷基。Z是直链或支链状且具有或不具有氧原子的碳原子数为1~18的亚烷基、碳原子数为3~18的环亚烷基、至少部分发生氟化的碳原子数为1~10的亚烷基或氧化亚烷基、或者

[0048] $-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

[0049] (式中,Q为亚烷基或氧化亚烷基。p为0或1。m/n为0.2~5)表示的分子量为500~

10000的(全)氟代多氧化亚烷基。)

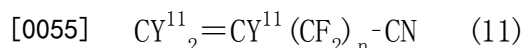
[0050] X^1 优选为氟原子。 R_f^1 优选为碳原子数为1~5的全氟亚烷基。 R^1 优选为氢原子。 X^3 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子、或者 $-CH_2I$ 。 X^4 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-CH_2OH$ 。

[0051] 作为上述含交联性基团的单体, 优选为选自 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$ 以及 $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$ 组成的组中的至少一种, 更优选为选自 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 和 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 组成的组中的至少一种。

[0052] 上述含交联性基团的单体还优选为含氰基(-CN基)的单体。包含含氰基的单体单元的含氟弹性体是氰基通过环化三聚能够形成三嗪环而进行交联的物质, 无需使用具有特定的表面特性的石墨烯, 能够以充分的速度进行交联反应, 能够得到具有更高的断裂强度、且耐磨耗性更优异的含氟弹性体成型品, 能够对成型品赋予优异的压缩永久变形和耐热性。

[0053] 作为上述含氰基的单体, 可以举出例如

[0054] 通式(11)~(27):



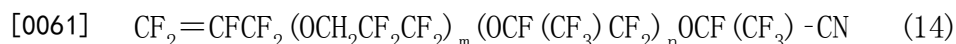
[0056] (式中, Y^{11} 为氢原子或氟原子, n 为1~8的整数)



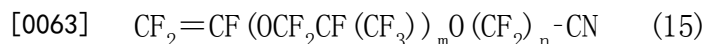
[0058] (式中, R_f^{12} 为 $-(OCF_2)_n-$ 或 $-(OCF(CF_3))_n-$, n 为0~5的整数)



[0060] (式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)



[0062] (式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)



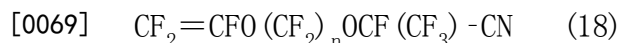
[0064] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~8的整数)



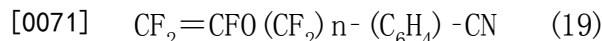
[0066] (式中, m 为1~5的整数)



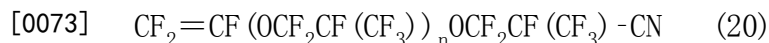
[0068] (式中, n 为1~4的整数)



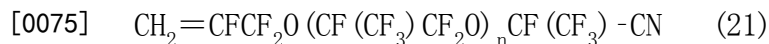
[0070] (式中, n 为2~5的整数)



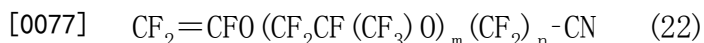
[0072] (式中, n 为1~6的整数)



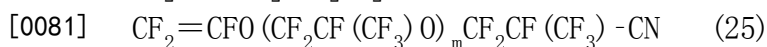
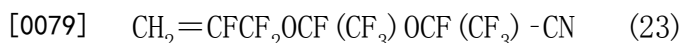
[0074] (式中, n 为1~2的整数)



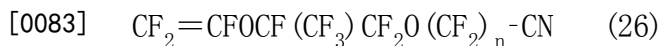
[0076] (式中, n 为0~5的整数)



[0078] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数)



[0082] (式中, m 为0以上的整数)



[0084] (式中, n 为1以上的整数)



[0086] 所示的单体等,它们可以分别单独使用,或者任意组合使用。

[0087] 上述之中,优选通式(15)或(22),更优选 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 。

[0088] 通式(11)~(27)所示的单体具有氰基,因此该氰基发生环化三聚反应,三嗪交联进行。

[0089] 作为上述含氟弹性体,可以为部分氟化弹性体,也可以为全氟弹性体,优选上述全氟弹性体。

[0090] 本说明书中,部分氟化弹性体是指下述含氟聚合物,该含氟聚合物包含含氟单体单元,相对于全部聚合单元的全氟单体单元的含量小于90摩尔%,该含氟聚合物具有20℃以下的玻璃化转变温度,具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)的大小。

[0091] 本说明书中,全氟弹性体是指下述聚合物,其是相对于全部聚合单元的全氟单体单元的含量为90摩尔%以上的含氟聚合物,该含氟聚合物具有20℃以下的玻璃化转变温度,具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)的大小,进而,含氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上。本说明书中,含氟聚合物中包含的氟原子的浓度是由构成含氟聚合物的各单体的种类和含量、通过计算求出含氟聚合物中包含的氟原子的浓度(质量%)。

[0092] 本说明书中,全氟单体是指分子中不含碳原子-氢原子键的单体。上述全氟单体可以是除了碳原子和氟原子以外、与碳原子键合的若干氟原子被氯原子取代的单体,也可以是除了碳原子以外具有氮原子、氧原子和硫原子的单体。作为上述全氟单体,优选为全部氢原子被氟原子取代的单体。上述全氟单体不包括上述含交联性基团的单体。

[0093] 作为上述部分氟化弹性体,可以举出偏二氟乙烯(VdF)/含交联性基团的单体系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯(Pr)/含交联性基团的单体系氟橡胶、TFE/Pr/VdF/含交联性基团的单体系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)/含交联性基团的单体系氟橡胶、乙烯/HFP/VdF/含交联性基团的单体系氟橡胶、乙烯/HFP/TFE/含交联性基团的单体系氟橡胶等。其中,优选为选自由偏二氟乙烯/含交联性基团的单体系氟橡胶、以及四氟乙烯/丙烯/含交联性基团的单体系氟橡胶组成的组中的至少一种。

[0094] 上述偏二氟乙烯/含交联性基团的单体系氟橡胶优选为由偏二氟乙烯45摩尔%~85摩尔%、能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体50摩尔%~14.9摩尔%、和含交联性基团的单体0.1摩尔%~5摩尔%构成的共聚物。优选为由偏二氟乙烯50摩尔%~80摩尔%、能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体52摩尔%~19.9摩尔%、和含交联性基团的单体0.1摩尔%~3摩尔%构成的共聚物。

[0095] 本说明书中,构成含氟弹性体的各单体的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、

元素分析、荧光X射线分析适当组合而算出。

[0096] 作为上述能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体,可以举出TFE、HFP、氟代烷基乙烯基醚、三氟氯乙烯[CTFE]、三氟乙烯、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、氟化乙烯、通式(36): $\text{CH}_2=\text{CFRf}^{36}$ (式中, Rf^{36} 是碳原子数为1~12的直链或带支链的氟代烷基)所示的含氟单体、通式(37): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}^{37}$ (式中, X^{37} 为H或F, n 为3~10的整数)所示的含氟单体、含交联性基团的单体等单体;乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等非氟代单体。它们可以分别单独使用或者任意组合使用。这些之中,优选使用选自TFE、HFP、氟代烷基乙烯基醚和CTFE组成的组中的至少一种。

[0097] 作为上述氟代烷基乙烯基醚,优选为选自通式(38)所示的含氟单体、通式(39)所示的含氟单体以及通式(40)所示的含氟单体组成的组中的至少一种,更优选为通式(38)所示的含氟单体。

[0098] 通式(38): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^{38}$

[0099] (式中, Rf^{38} 表示碳原子数为1~8的全氟烷基。)

[0100] 通式(39): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{39}$

[0101] (式中, Rf^{39} 是碳原子数为1~6的直链或支链状全氟烷基、碳原子数为5~6的环式全氟烷基、包含1~3个氧原子的碳原子数为2~6的直链或支链状全氟氧烷基。)

[0102] 通式(40): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{40})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

[0103] (式中, Y^{40} 表示氟原子或三氟甲基。 m 为1~4的整数。 n 为1~4的整数。)

[0104] 作为偏二氟乙烯/含交联性基团的单体系氟橡胶的具体例,可以举出VdF/HFP/含交联性基团的单体系橡胶、VdF/HFP/TFE/含交联性基团的单体系橡胶、VdF/CTFE/含交联性基团的单体系橡胶、VdF/CTFE/TFE/含交联性基团的单体系橡胶、VdF/通式(36)所示的含氟单体/含交联性基团的单体系橡胶、VdF/通式(36)所示的含氟单体/TFE/含交联性基团的单体系橡胶、VdF/全氟(甲基乙烯基醚)[PMVE]/含交联性基团的单体系橡胶、VdF/PMVE/TFE/含交联性基团的单体系橡胶、VdF/PMVE/TFE/HFP/含交联性基团的单体系橡胶等。作为VdF/通式(36)所示的含氟单体/含交联性基团的单体系橡胶,优选VdF/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ /含交联性基团的单体系橡胶,作为VdF/通式(36)所示的含氟单体/TFE/含交联性基团的单体系橡胶,优选VdF/TFE/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ /含交联性基团的单体系橡胶。

[0105] 上述VdF/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ /含交联性基团的单体系橡胶优选为由VdF40摩尔%~99.5摩尔%、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 0.4摩尔%~55摩尔%和含交联性基团的单体0.1摩尔%~5摩尔%构成的共聚物,更优选为由VdF50摩尔%~85摩尔%、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 14.9摩尔%~47摩尔%和含交联性基团的单体0.1摩尔%~3摩尔%构成的共聚物。

[0106] 上述四氟乙烯/丙烯/含交联性基团的单体系氟橡胶优选为由四氟乙烯45摩尔%~70摩尔%、丙烯50摩尔%~29.9摩尔%以及含交联性基团的含氟单体0.1摩尔%~5摩尔%构成的共聚物。

[0107] 上述含氟弹性体也可以为全氟弹性体。作为上述全氟弹性体,优选TFE/含交联性基团的单体共聚物,更优选TFE/通式(38)、(39)或(40)所示的含氟单体/含交联性基团的单体共聚物,进一步优选TFE/碳原子数为4~12的通式(38)、(39)或(40)所示的含氟单体/含交联性基团的单体共聚物。

[0108] 作为TFE/PMVE/含交联性基团的单体共聚物的组成,优选为45~89.9/10~54.9/

0.01~4(摩尔%)、更优选为55~77.9/20~49.9/0.1~3.5、进一步优选为55~69.8/30~44.8/0.2~3。

[0109] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(38)、(39)或(40)所示的含氟单体/含交联性基团的单体共聚物的情况下,优选为50~89.9/10~49.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为60~87.9/12~39.9/0.1~3.5、进一步优选为65~84.8/15~34.8/0.2~3。

[0110] 若不在这些组成的范围内,则作为弹性体的性质丧失,具有成为接近树脂的性质的倾向。

[0111] 作为上述全氟弹性体,优选为选自自由TFE/通式(40)所示的含氟单体/含交联性基团的含氟单体共聚物、以及TFE/通式(38)所示的含氟单体/含交联性基团的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0112] 作为上述全氟弹性体,还可以举出国际公开第97/24381号、日本特公昭61-57324号公报、日本特公平4-81608号公报、日本特公平5-13961号公报等中记载的全氟弹性体。

[0113] 作为上述全氟弹性体,特别优选包含含氰基的单体单元的全氟弹性体,更优选四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)/含氰基的单体共聚物。四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)的组成优选为50~90/10~50摩尔%、更优选为50~80/20~50摩尔%、进一步优选为55~75/25~45摩尔%。另外,从良好的交联特性和耐热性的方面出发,含氰基的单体相对于四氟乙烯与全氟(烷基乙烯基醚)的总量优选为0.1摩尔%~5摩尔%、更优选为0.3摩尔%~3摩尔%。

[0114] 作为此时的全氟(烷基乙烯基醚),可以举出例如全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)等,它们可以分别单独使用,或者任意组合使用。

[0115] 关于上述含氟弹性体,从高温下的压缩永久变形特性优异的方面考虑,玻璃化转变温度优选为-70℃以上、更优选为-60℃以上、进一步优选为-50℃以上。另外,从耐寒性良好的方面考虑,优选为5℃以下、更优选为0℃以下、进一步优选为-3℃以下。

[0116] 上述玻璃化转变温度可以如下求出:使用差示扫描量热计(Mettler Toledo公司制造、DSC822e),通过将试样10mg以10℃/min升温而得到DSC曲线,求出表示DSC曲线的二级相变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线相交的2个交点的中点的温度,将其作为玻璃化转变温度。

[0117] 关于上述含氟弹性体,从耐热性良好的方面出发,170℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为150以下、更优选为120以下、进一步优选为110以下。

[0118] 关于上述含氟弹性体,从耐热性良好的方面出发,140℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为180以下、更优选为150以下、进一步优选为110以下。

[0119] 关于上述含氟弹性体,从耐热性良好的方面出发,100℃的门尼粘度ML(1+10)优选为10以上、更优选为20以上、进一步优选为30以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为120以下、更优选为100以下、进一步优选为80以下。

[0120] 上述门尼粘度可以使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制造的门尼粘度计MV2000E型,在170℃或140℃、100℃根据JIS K6300进行测定。

[0121] 本发明的含氟弹性体组合物包含细长的片状的石墨烯。

[0122] 上述石墨烯具有细长的片状的形状,上述石墨烯的最大长度(L)相对于宽度方向的长度(W)之比(L/W)为 $2\sim 10^5$,上述石墨烯的最大长度(L)相对于厚度(T)之比(L/T)为 $1\times 10^1\sim 1\times 10^7$ 。另一方面,由于碳纳米管为圆筒状,与细长的片状的石墨烯不同。

[0123] 本发明的含氟弹性体组合物包含特征在于特定的比(L/W)和特定的比(L/T)的、细长的片状的石墨烯,因而与由包含圆筒状的碳纳米管的现有组合物得到的成型品相比,能够得到具有更高的断裂强度、且耐磨耗性优异的成型品。

[0124] 上述石墨烯也可以为石墨烯纳米带。上述石墨烯可以为1个碳原子的厚度的单层片,也可以为上述单一的片重合而成的多层片,优选为单层片。石墨烯也可以为氧化石墨烯。

[0125] 作为比(L/W),优选为3以上、更优选为4以上、进一步优选为5以上,优选为 10^4 以下、更优选为 10^3 以下。

[0126] 作为比(L/T),优选为 2×10^1 以上、更优选为 1×10^2 以上,优选为 2×10^6 以下、更优选为 1×10^6 以下、进一步优选为 1×10^5 以下。

[0127] 作为上述石墨烯的最大长度(L),优选为 $1\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 、更优选为 $2\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 。最大长度(L)也可以超过500nm。

[0128] 作为上述石墨烯的宽度方向的长度(W),优选为20nm~500nm、更优选为20nm~300nm。

[0129] 作为上述石墨烯的厚度(T),优选为1nm~50nm、更优选为1nm~20nm。

[0130] 上述石墨烯的最大长度(L)、宽度方向的长度(W)和厚度(T)可以通过使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)等对上述石墨烯进行观察而测定。所有的值均可以为平均值。

[0131] 作为上述石墨烯的比表面积,优选为 $200\text{m}^2/\text{g}\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 $400\text{m}^2/\text{g}\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0132] 上述石墨烯的比表面积可以利用氮气吸附法进行测定。上述氮气吸附法详细记载于非专利文献(Kosynkin, Dmitry V., et al. Nature 458.7240 (2009):872-876.)中。

[0133] 上述石墨烯例如可以通过作为上述石墨烯纳米带的制造方法而公知的方法进行制造。作为上述石墨烯纳米带的制造方法,可以举出机械剥离法、化学剥离法、SiC外延生长法、化学气相沉积法等。例如,使用氧化剂使碳纳米管在纵向开裂,由此得到上述石墨烯。

[0134] 本发明的含氟弹性体组合物以充分的速度进行交联反应,能够得到具有更高的断裂强度、且耐磨耗性更优异的含氟弹性体成型品,因而优选包含相对于上述含氟弹性体和上述石墨烯的总量为0.1质量%~20质量%的上述石墨烯。作为上述石墨烯的含量,由于可得到耐磨耗性更优异的含氟弹性体成型品,因而更优选为0.2质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上、更进一步优选为1质量%以上、特别优选为2质量%以上、最优选为3质量%以上,由于可得到保持了柔软性的弹性体成型品,因而更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0135] 本发明的含氟弹性体组合物优选含有能够与上述含氟弹性体含有的上述交联性基团发生交联反应的交联剂、或使上述交联性基团彼此通过反应而结合从而产生交联结构的催化剂。但是,本发明的含氟弹性体组合物中,上述交联剂和上述催化剂不是必要成分,即便在不使用它们的情况下,也能够得到具有更高的断裂强度、且耐磨耗性更优异的含氟

弹性体成型品。

[0136] 上述交联性基团为氰基的情况下,作为上述催化剂,优选通过3个氰基彼此的反应而产生三嗪环的催化剂。即,本发明的含氟弹性体组合物进一步包含使三嗪环产生的催化剂、上述交联性基团为氰基也是优选方式之一。

[0137] 作为使三嗪环产生的催化剂,优选有机、无机的锡化合物;日本特开平09-111081号公报中记载的有机、无机的铵盐;氨;吸附氨的载体;日本特表2007-502890号公报中记载的通过热发生分解而产生氨的化合物,作为通过热发生分解而产生氨的化合物,可以举出脲、硫脲等。

[0138] 作为上述有机锡化合物,可以举出四苯基锡、三苯基锡等,其混配量相对于上述含氟弹性体100质量份优选为0.05质量份~10质量份、更优选为1质量份~5质量份。上述有机锡化合物少于0.05质量份时,具有上述含氟弹性体未充分交联的倾向;超过10质量份时,具有使成型品的物性恶化的倾向。

[0139] 作为使三嗪环产生的催化剂,优选为选自由在40℃~330℃产生氨的化合物(其中,无机氮化物颗粒除外。以下有时称为产氨化合物)和无机氮化物颗粒组成的组中的至少一种。可以将氨和上述无机氮化物颗粒合用,也可以将上述产氨化合物和上述无机氮化物颗粒合用。

[0140] 在40℃~330℃产生氨的化合物具有下述催化作用,即,在交联反应温度(40℃~330℃)下所产生的氨引起上述含氟弹性体的交联,不同于在交联后作为结构单元引入成型品中的交联剂。另外,还包括与微量的水发生反应而产生氨的物质。将产生氨的温度设为40℃~330℃的理由在于,若小于40℃,则混合有产生氨的化合物的含氟弹性体组合物的保存稳定性有可能差;在超过330℃时,成型品在高温下使用时,有可能由成型品产生氨。

[0141] 作为上述产氨化合物,优选为选自由脲、脲的衍生物以及铵盐组成的组中的至少一种,更优选为选自由脲和铵盐组成的组中的至少一种。作为上述铵盐,可以为有机铵盐、也可以为无机铵盐。

[0142] 作为上述脲的衍生物,也包括二脲、硫脲、脲盐酸盐、缩二脲等脲衍生物。

[0143] 作为上述有机铵盐,可示例出:日本特开平9-111081号公报、国际公开第00/09603号、国际公开第98/23675号中记载的化合物、例如全氟己酸铵、全氟辛酸铵等多氟羧酸的铵盐;全氟己烷磺酸铵、全氟辛烷磺酸铵等多氟磺酸的铵盐;全氟己烷磷酸铵、全氟辛烷磷酸铵等含多氟代烷基的磷酸、磷酸的铵盐;苯甲酸铵、己二酸铵、邻苯二甲酸铵等非氟系的羧酸或磺酸的铵盐。其中,从分散性的方面出发,优选氟系的羧酸、磺酸或磷酸的铵盐,另一方面,从低成本的方面考虑,优选非氟系的羧酸、磺酸或磷酸的铵盐。

[0144] 作为上述无机铵盐,可示例出日本特开平9-111081号公报中记载的化合物、例如硫酸铵、碳酸铵、硝酸铵、磷酸铵等,其中若考虑交联特性,则优选磷酸铵。

[0145] 除此以外,也可以使用乙醛氨、六亚甲基四胺、甲脒、甲脒盐酸盐、甲脒乙酸盐、氨基甲酸叔丁酯、氨基甲酸苄酯、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ 、邻苯二甲酰胺等。

[0146] 上述产氨化合物可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0147] 上述产氨化合物的含量根据所产生的氨的量适当选择即可,通常,相对于上述含氟弹性体100质量份,为0.05质量份~10质量份、优选为0.1质量份~5质量份、更优选为0.2质量份~3质量份。上述产氨化合物过少时,交联密度降低,因此具有在实用上表现不出充

分的耐热性、耐化学药品性的倾向；过多时，存在焦化的担忧，具有保存稳定性变差的倾向。

[0148] 作为上述无机氮化物颗粒没有特别限定，可以举出氮化硅(Si_3N_4)颗粒、氮化锂颗粒、氮化钛颗粒、氮化铝颗粒、氮化硼颗粒、氮化钒颗粒、氮化锆颗粒等。其中，由于能够供给纳米尺寸的微粒，因而优选为氮化硅颗粒。另外，这些氮化物颗粒可以将2种以上混合使用。

[0149] 作为上述无机氮化物颗粒的粒径没有特别限定，优选为1000nm以下、更优选为300nm以下、进一步优选为100nm以下。下限值没有特别限定。

[0150] 上述无机氮化物颗粒的含量通常相对于上述含氟弹性体100质量份为0.1质量份~20质量份、优选为0.2质量份~5质量份、更优选为0.2质量份~1质量份。上述无机氮化物颗粒小于0.1质量份时，交联密度降低，具有在实用上表现不出充分的耐热性、耐化学药品性的倾向；超过20质量份时，存在焦化的担忧，具有保存稳定性变差的倾向。

[0151] 上述交联剂不是必要成分，但是，本发明的含氟弹性体组合物也可以进一步包含上述交联剂。作为上述交联剂，可以举出在过氧化物交联、多元醇交联、多元胺交联、噁唑交联、咪唑交联、或者噻唑交联中使用的交联剂。作为上述交联剂，优选为选自自由噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种，这些交联剂特别适合于上述含氟弹性体具有氟基作为交联性基团的情况。

[0152] 在过氧化物交联中使用的交联剂只要是在热或氧化还原体系的存在下能够容易地产生过氧化自由基的有机过氧化物即可，可以举出例如1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α,α -双(叔丁基过氧基)-对二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯等。通常考虑活性-0-0-的量、分解温度等来选择有机过氧化物的种类以及用量。

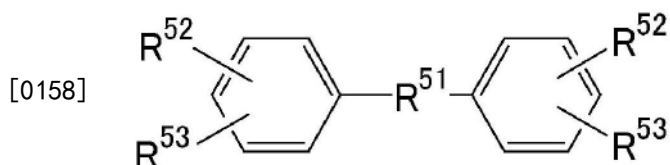
[0153] 另外，作为能够在这种情况下使用的交联助剂，只要是对过氧化自由基和聚合物自由基具有反应活性的化合物即可，可以举出例如具有 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$ 等官能团的多官能性化合物。具体而言，可以举出例如三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、 N,N' -n-亚苯基双马来酰亚胺、对苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙基对苯二甲酰胺、三烯丙基磷酸酯、双马来酰亚胺、氟化三烯丙基异氰尿酸酯(1,3,5-三(2,3,3-三氟-2-丙烯基)-1,3,5-三嗪2,4,6-三酮)、三(二烯丙基胺)-均三嗪、亚磷酸三烯丙酯、 N,N -二烯丙基丙烯酰胺、1,6-二乙基十二氟己烷等。

[0154] 作为多元醇交联中使用的交联剂，可以举出双酚A、双酚AF等多元醇化合物。

[0155] 作为多元胺交联中使用的交联剂，可以举出1,6-己二胺氨基甲酸酯、 N,N' -二亚肉桂基-1,6-己二胺、4,4'-双(氨基环己基)甲烷氨基甲酸酯等多元胺化合物。

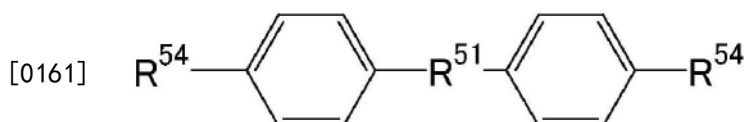
[0156] 作为噁唑交联、咪唑交联、噻唑交联中使用的交联剂，可以举出例如：通式(51)：

[0157] 【化1】



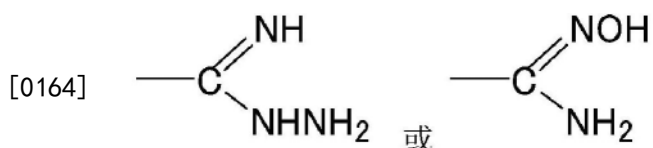
[0159] (式中, R^{51} 为 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、碳原子数为 1~6 的亚烷基、碳原子数为 1~10 的全氟亚烷基或单键, R^{52} 和 R^{53} 中的一者为 $-NH_2$ 、另一者为 $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-SH$, 优选 R^{52} 和 R^{53} 均为 $-NH_2$) 所示的双二氨基苯基系交联剂、二氨基苯酚系交联剂、双氨基苯硫酚系交联剂、通式 (52) :

[0160] 【化2】



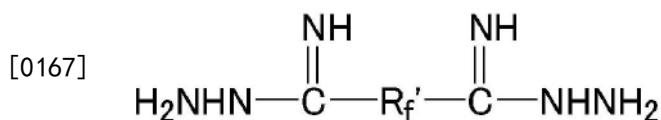
[0162] (式中, R^{51} 与上述相同。 R^{54} 为通式 (53) :

[0163] 【化3】



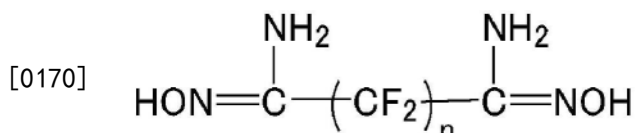
[0165] 所示的化合物) 所示的双氨基脲系交联剂或双酰胺脲系交联剂、通式 (54) :

[0166] 【化4】



[0168] (式中, R_f' 是碳原子数为 1~10 的全氟亚烷基)、或者通式 (55) :

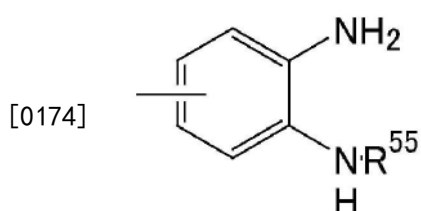
[0169] 【化5】



[0171] (式中, n 为 1~10 的整数) 所示的双氨基脲系交联剂或双酰胺脲系交联剂等。上述二氨基苯酚系交联剂、上述双氨基苯硫酚系交联剂、上述双二氨基苯基系交联剂等能够在以氰基为交联点的交联体系中使用, 但与羧基和烷氧羰基均反应, 形成噁唑环、噻唑环、咪唑环, 提供交联物。

[0172] 在上述交联剂中, 从耐热性特别优异、交联反应性良好、进而合成比较容易的方面出发, 作为更优选的交联剂, 是具有至少 2 个由通式 (56) :

[0173] 【化6】

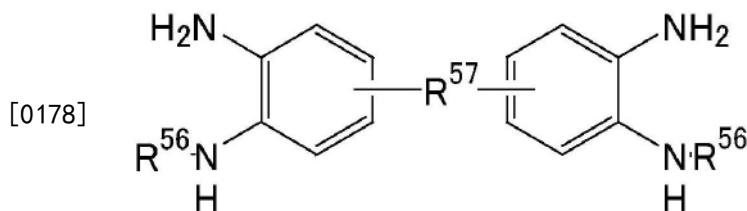


[0175] (式中, R^{55} 为氟原子或 1 价有机基团) 所示的双氨基交联性官能团的双二氨基苯基

系交联剂。作为能够与该交联性官能团反应的官能团,可以举出氰基、羧基、烷氧羰基等,通过反应而形成咪唑环。

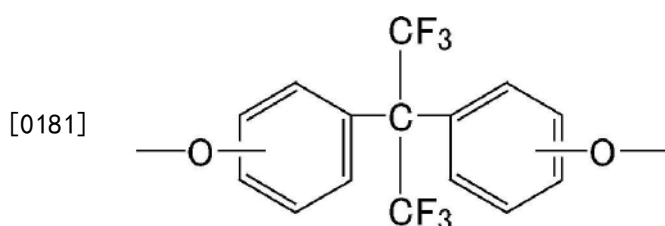
[0176] 更优选的交联剂是通式 (57) :

[0177] 【化7】



[0179] (式中, R^{56} 是氢以外的1价有机基团或氟原子。 R^{57} 是 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、具有或不具有取代基的亚烷基、通式 (58) :

[0180] 【化8】



[0182] 所示的基团、或者单键) 所示的化合物。

[0183] 上述 R^{56} 特别优选为形成具有高于 N-H 键的耐氧化性的 N- R^{56} 键的取代基。此处,“形成具有高于 N-H 键的耐氧化性的 N- R^{56} 键的取代基”是指,在形成咪唑环时,形成比具有 N-H 键的化合物难以氧化的化合物中存在的 N- R^{56} 键的取代基。

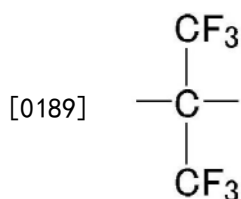
[0184] 作为这样的 R^{56} 没有限定,可以举出具有或不具有取代基的脂肪族烃基、具有或不具有取代基的苯基或苄基。

[0185] 作为具体例,可以举出例如 R^{56} 的至少1者为 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 等碳原子数为1~10、特别是为1~6的低级烷基; $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-CH_2F$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2C_2F_5$ 等碳原子数为1~10、特别是为1~6的含氟原子低级烷基; 苯基; 苄基; $-C_6F_5$ 、 $-CH_2C_6F_5$ 等的1~5个氢原子被氟原子取代的苯基或苄基; $-C_6H_{5-n}(CF_3)_n$ 、 $-CH_2C_6H_{5-n}(CF_3)_n$ (n 为1~5的整数) 等的1~5个氢原子被 $-CF_3$ 取代的苯基或苄基。

[0186] 这些之中,从耐热性特别优异、交联反应性良好、进而合成比较容易的方面考虑,优选苯基、 $-CH_3$ 。

[0187] 在通式 (57) 的化合物中,作为 R^{57} 的具有或不具有取代基的亚烷基的优选具体例,没有限定,是例如碳原子数为1~6的非取代亚烷基或碳原子数为1~10的全氟亚烷基等,作为全氟亚烷基,可以举出通式 (59) :

[0188] 【化9】



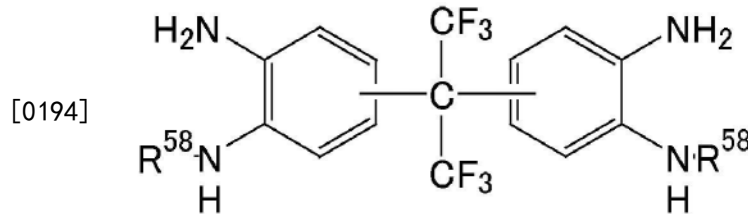
[0190] 所示的基团等。作为 R^{57} , 也可以使用日本特公平2-59177号公报、日本特开平8-

120146号公报等中作为双二氨基苯基化合物的例示而为人所知的基团。

[0191] R^{57} 可以键合于左右的苯环中的任意位置,由于合成容易、交联反应容易进行,优选按照 NH_2 基或 NHR^{56} 基中的任一者为对位的方式进行键合。

[0192] 特别优选的交联剂为通式(60):

[0193] 【化10】



[0195] (式中, R^{58} 相同或不同,均是碳原子数为1~10的烷基、含有氟原子的碳原子数为1~10的烷基、苯基、苄基、1~5个氢原子被氟原子或 $-CF_3$ 取代的苯基或苄基)所示的化合物。

[0196] 作为通式(60)所示的化合物,可以举出2,2-双[3-氨基-4-(N-甲基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-乙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-丙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苄基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-全氟苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苄基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(通用名:双(氨基苯酚)AF)、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷、四氨基苯、双-3,4-二氨基苯基甲烷、双-3,4-二氨基苯基醚、2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷等。

[0197] 上述交联剂的含量相对于上述含氟弹性体100质量份优选为0.05质量份~10质量份、更优选为0.5质量份~5质量份。上述交联剂少于0.05质量份时,具有上述含氟弹性体未充分交联的倾向;超过10质量份时,具有使成型品的物性变差的倾向。

[0198] 本发明的含氟弹性体组合物也可以不添加交联剂等而进行高能射线交联。作为交联源,使用X射线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线、电子束、质子束、氘核束、紫外线等。此时的照射量为0.1Mrad~50Mrad即可。另外,照射温度为 $-20^{\circ}C$ ~ $100^{\circ}C$ 即可。照射气氛可以为空气、氮、氩、氦的存在下,也可以为真空下。

[0199] 本发明的含氟弹性体组合物可以含有一般的填充剂。

[0200] 作为上述填充剂,可以举出:聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等具有酰亚胺结构的酰亚胺系填料;聚芳酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚氧苯甲酸酯等工程塑料制的有机填料;氧化铝、氧化硅、氧化钇等金属氧化物填料;碳化硅、碳化铝等金属碳化物;氮化硅、氮化铝等金属氮化物填料;氟化铝、氟化碳、炭黑等无机填料。

[0201] 这些之中,从各种等离子体的遮蔽效果的方面考虑,优选氧化铝、氧化钇、氧化硅、聚酰亚胺、氟化碳。

[0202] 另外,上述无机填料、有机填料可以单独使用,或者将2种以上组合混配。

[0203] 上述填充剂的混配量相对于上述含氟弹性体100质量份优选为0.5质量份~100质量份、更优选为5质量份~50质量份。

[0204] 在不特别要求高纯度且非污染性的领域中,根据需要可以混配在上述含氟弹性体中配合的通常的添加物、例如加工助剂、增塑剂、着色剂等,也可以混配1种或2种以上与上述物质不同的常用的交联剂或交联助剂。

[0205] 本发明的含氟弹性体组合物可以通过对上述含氟弹性体和上述石墨烯进行混炼而制造。上述混炼可以使用通常的聚合物用加工机械、例如开炼机、班伯里混炼机、捏合机、密闭式混合机等来实施。

[0206] 本发明的含氟弹性体组合物可以适合作为用于通过成型而获得成型品的成型材料使用。

[0207] 将本发明的含氟弹性体组合物成型而获得成型品的方法可以为通常的方法，可以利用以模具进行加热压缩的方法、压入经加热的模具中的方法、利用挤出机进行挤出的方法等公知的方法来进行。

[0208] 在由本发明的含氟弹性体组合物得到预成型体后将上述预成型体交联而得到成型品的方法可以为通常的方法，可以举出：以模具进行加热压缩的方法；压入经加热的模具中的方法；利用挤出机挤出，在挤出后进行一次交联，最后进行二次交联的方法。在软管、电线等挤出产品的情况下，通过在挤出后利用蒸气等进行加热交联，能够得到成型品。

[0209] 作为一次交联条件，优选在150℃～200℃下进行5分钟～120分钟，更优选在170℃～190℃下进行5分钟～60分钟。作为交联手段，只要使用公知的交联手段即可，可以举出例如压制交联等。

[0210] 作为二次交联条件，优选在250℃～320℃下进行2小时～24小时，更优选在280℃～310℃下进行5小时～20小时。作为交联手段，只要使用公知的交联手段即可，可以举出例如加热交联等。

[0211] 另外，本发明还涉及一种由上述含氟弹性体组合物构成的含氟弹性体成型品。

[0212] 本发明的含氟弹性体成型品能够适合用作特别要求高清洁度的半导体制造装置、特别是进行高密度等离子体照射的半导体制造装置的密封材料。作为上述密封材料，可以举出O型圈、方型圈、垫片、密封垫、油封装置、轴承密封件、唇型密封件等。

[0213] 除此以外，还可以用作在半导体制造装置中使用的各种聚合物制品、例如隔膜、管、软管、各种橡胶辊、带等。另外，还可以用作涂布用材料、衬层用材料。

[0214] 需要说明的是，本发明中所说的半导体制造装置不特别限于用于制造半导体的装置，广泛地包括用于制造液晶面板或等离子体面板的装置等要求高清洁度的半导体领域中所用的所有制造装置，例如可以举出下述装置。

[0215] (1) 蚀刻装置

[0216] 干蚀刻装置

[0217] 等离子体蚀刻装置

[0218] 反应性离子蚀刻装置

[0219] 反应性离子束蚀刻装置

[0220] 溅射蚀刻装置

[0221] 离子束蚀刻装置

[0222] 湿蚀刻装置

[0223] 灰化装置

[0224] (2) 清洗装置

[0225] 干式蚀刻清洗装置

[0226] UV/O₃清洗装置

- [0227] 离子束清洗装置
- [0228] 激光束清洗装置
- [0229] 等离子体清洗装置
- [0230] 气体蚀刻清洗装置
- [0231] 提取清洗装置
- [0232] 索氏提取清洗装置
- [0233] 高温高压提取清洗装置
- [0234] 微波提取清洗装置
- [0235] 超临界提取清洗装置
- [0236] (3) 曝光装置
- [0237] 光刻机
- [0238] 涂布机·显影机
- [0239] (4) 研磨装置
- [0240] CMP装置
- [0241] (5) 成膜装置
- [0242] CVD装置
- [0243] 溅射装置
- [0244] (6) 扩散·离子注入装置
- [0245] 氧化扩散装置
- [0246] 离子注入装置
- [0247] 本发明的含氟弹性体成型品作为例如CVD装置、等离子体蚀刻装置、反应性离子蚀刻装置、灰化装置或准分子激光曝光机的密封材料可发挥出优异的性能。
- [0248] 实施例
- [0249] 接着举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不限定于所述实施例。
- [0250] (1) 实施例1~3和比较例1~4的样品的制作
- [0251] 将多层碳纳米管(MWCNT、昭和电工公司制造、VGCF-H) 1.5g加入到浓硫酸60ml中并搅拌1小时,之后加入高锰酸钾7.5g并搅拌1小时。将该分散液升温至55℃并搅拌1小时,进而升温至70℃并搅拌30分钟后,冷却到室温。向包含用于预防不溶性的二氧化锰沉淀的双氧水30ml的冰水400ml中加入该分散液,之后利用孔尺寸为0.45μm的聚四氟乙烯制滤纸进行抽滤。将所得到的固体分散于150ml的水中,进行30分钟超声波处理。为了使固体凝集,向该分散液中加入0.5mol/l的盐酸100ml后,利用孔尺寸为0.45μm的聚四氟乙烯制滤纸进行抽滤。使所得到的固体分散于乙醇200ml中,进行30分钟超声波处理。向该分散液中加入己烷200ml后,利用孔尺寸为0.45μm的聚四氟乙烯制滤纸进行抽滤。将所得到的固体在真空烘箱中升温至60℃,使其干燥24小时,得到氧化石墨烯(GO)。
- [0252] 上述氧化石墨烯具有下述形状。
- [0253] 长度(L) = 1,000nm~2,000nm
- [0254] 宽度(W) = 470nm(最大值)、240nm(平均值)
- [0255] 厚度(T) = 10nm(利用相同方法的文献值(Kosynkin, Dmitry V., et al. Nature 458.7240 (2009) :872-876.))

[0256] 比表面积=440m²/g

[0257] L/W=4~8(平均值)

[0258] L/T=100~200

[0259] 向包含含氰基的单体单元的四氟乙烯-全氟(丙基乙烯基醚)弹性体的生橡胶10g中加入溶剂(3M公司制造的Fluorinert FC-770)100g后,搅拌24小时,由此使生橡胶溶胀。将与用于氧化石墨烯的原料的物质同样的多层碳纳米管0.1g和氧化石墨烯0.1g分别分散于溶剂(3M公司制造的Fluorinert FC-770)10ml中,进行2小时45kHz的超声波处理,解开凝集。按照为表1所示的实施例1~3和表2所示的比较例1~4的混配比的方式混合这些填料分散液和溶胀的生橡胶,之后利用混合器混炼20分钟。接着,为了除去混合物中的溶剂,利用自转公转混合器以开放状态搅拌2分钟后,在热风炉内升温至80℃并放置3小时。使用热压机以140℃、10MPa、20分钟的条件对所得到的填料分散未交联弹性体进行压制,得到厚度500μm的片。将这些片与氮化硅1g和氨水10ml一起装入干燥器内,升温至140℃并保持72小时,由此使其交联。

[0260] [表1]

	成分	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3
[0261] 配比	FFKM	wt%	99	95	90
	MWCNT	wt%	0	0	0
	GO	wt%	1	5	10

[0262] [表2]

	成分	单位	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
[0263] 配比	FFKM	wt%	100	99	95	90
	MWCNT	wt%	0	1	5	10
	GO	wt%	0	0	0	0

[0264] (2) 物理试验

[0265] 对于使用冲切刀由实施例1~3和比较例1~4的填料分散弹性体片制作的JIS7号形的哑铃形状试验片,使用拉伸试验机以拉伸速度50mm/min的条件进行拉伸试验。由所得到的应力-应变曲线求出拉伸弹性模量(MPa)、断裂强度(MPa)、断裂伸长率。

[0266] 对于由实施例1~3和比较例1~4的填料分散弹性体片切割出的长度80mm、宽度5mm的试验片进行摩擦磨耗试验。在摩擦磨耗试验中,使侧面包覆有320号砂纸的直径100mm的旋转鼓以500rpm旋转,使试样接触其侧面,由此按照非专利文献2中所示的方法进行。求出摩擦系数(μ)和磨耗率(Ws(Pa⁻¹))。磨耗率值越低,表示耐磨耗性越高。

[0267] 将由实施例1~3和比较例1~4的填料分散弹性体片切割成一边为20mm的正方形的试样浸渍到50ml的溶剂(3M公司制造的Fluorinert FC-770)中,以该状态放置7天后,观察试样形状,由此调查试样在溶剂中的溶解性。

[0268] 关于各测定结果,在表3~4中,拉伸弹性模量表示为“E(MPa)”,断裂强度表示为

“TS (MPa)”, 断裂伸长率表示为“Eb”, 摩擦系数表示为“ μ ”, 磨耗率表示为“ W_s (Pa^{-1})”。

[0269] [表3]

[0270]	单位	实施例1	实施例2	实施例3
E	MPa	3.61	—	—
TS	MPa	17.4	—	—
Eb		2.73	—	—
μ		0.48	0.41	0.39
W_s	10^{-11}Pa^{-1}	2.31	1.48	1.84

[0271] [表4]

[0272]	单位	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
E	MPa	1.10	3.64	—	—
TS	MPa	3.26	13.9	—	—
Eb		2.14	2.46	—	—
μ		0.64	0.47	0.48	0.44
W_s	10^{-11}Pa^{-1}	7.63	6.66	5.63	4.80

[0273] 根据表3~4, 断裂强度 (TS)、断裂伸长率 (Eb) 在比较例2中分别为13.9MPa、2.46, 与此相对, 在实施例1中分别为17.4MPa、2.73。另外, 拉伸弹性模量 (E) 在比较例2中为3.64MPa, 与此相对, 在实施例1中为3.61MPa, 几乎没有变化。由该结果可以确认: 通过使氧化石墨烯分散, 与使多层碳纳米管分散的情况相比, 不会损害弹性体特有的变容易性 (不增加拉伸弹性模量), 断裂强度增大25%。

[0274] 根据表3~4, 摩擦系数 (μ) 在比较例1~4中为0.44~0.64, 与此相对, 在实施例1~3中为0.39~0.48。另外, 磨耗率 (W_s) 在比较例1~4中为 $4.80 \times 10^{-11}\text{Pa}^{-1}$ ~ $7.63 \times 10^{-11}\text{Pa}^{-1}$, 与此相对, 在实施例1~3中为 $1.48 \times 10^{-11}\text{Pa}^{-1}$ ~ $2.31 \times 10^{-11}\text{Pa}^{-1}$ 。由该结果可以确认: 通过代替多层碳纳米管而分散氧化石墨烯, 耐磨耗性提高。

[0275] 在调查试样在溶剂中的溶解性的试验中, 在未交联的试样的情况下, 在溶剂中浸渍后20分钟左右确认到溶解, 1小时后完全溶解, 但在实施例1~3中未观察到试样形状的变化和填料向溶液中的溶出。由该结果可以确认: 即便使氧化石墨烯分散, 交联反应也不会被抑制。