

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 5/00
C08F214/26



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02809948.6

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日 [11] 授权公告号 CN 1223626C

[22] 申请日 2002.5.15 [21] 申请号 02809948.6 [30] 优先权 [32] 2001. 5. 15 [33] US [31] 60/290,900 [32] 2002. 5. 2 [33] US [31] 10/137,914 [86] 国际申请 PCT/US2002/015373 2002.5.15 [87] 国际公布 WO2002/092683 英 2002.11.21 [85] 进入国家阶段日期 2003.11.14 [71] 专利权人 杜邦唐弹性体公司 地址 美国特拉华州 [72] 发明人 W·W·施米格尔 J·G·鲍尔勒 审查员 曹赞华	[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 邵红 马崇德
权利要求书 3 页 说明书 18 页	

[54] 发明名称 可硫化耐碱氟弹性体

[57] 摘要

特种氟弹性体组合物，其中，氟弹性体包含下列共聚单元：四氟乙烯、丙烯、任选地偏二氟乙烯以及选自 i) 三氟乙烯， ii) 3, 3, 3 - 三氟丙烯 - 1, iii) 1, 2, 3, 3, 3 - 五氟丙烯， iv) 1, 1, 3, 3, 3 - 五氟丙烯，以及 v) 2, 3, 3, 3 - 四氟丙烯的硫化部位单体，能够采用多羟基硫化体系容易地进行硫化。所制成的硫化制品兼具优异耐碱性流体性能、卓越抗张性能和耐压缩永久变形性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种特种氟弹性体, 包含下列共聚单元: 45~80 wt%四氟乙烯; 10~40 wt%丙烯; 和 0.1~15 wt%3, 3, 3-三氟丙烯-1 硫化部位单体。

5 2. 权利要求1的特种氟弹性体, 其中所述四氟乙烯共聚单元以 65~78 wt%的数量存在; 所述丙烯共聚单元以 15~25 wt%的数量存在; 和所述 3, 3, 3-三氟丙烯-1 硫化部位单体共聚单元以 2~10 wt%的数量存在。

10 3. 权利要求2的特种氟弹性体, 还包含以 2~20 wt%数量存在的偏二氟乙烯共聚单元。

4. 一种可硫化氟弹性体组合物, 包含

15 a) 一种特种氟弹性体, 包含下列共聚单元: 45~80 wt%四氟乙烯; 10~40 wt%丙烯; 和 0.1~15 wt%硫化部位单体, 后者选自 i) 三氟乙烯, ii) 3, 3, 3-三氟丙烯-1, iii) 1, 2, 3, 3, 3-五氟丙烯, iv) 1, 1, 3, 3, 3-五氟丙烯, 以及 v) 2, 3, 3, 3-四氟丙烯;

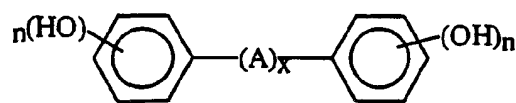
b) 0.1~20 重量份每 100 份氟弹性体, 多羟基硫化剂;

c) 1~30 重量份每 100 份氟弹性体, 酸受体; 以及

d) 0.1~20 重量份每 100 份氟弹性体, 硫化促进剂;

20 其中所述多羟基硫化剂 B 是选自下列的硫化剂: i) 二-、三-和四羟基苯、-萘和-蒽;

ii) 下列通式的双酚



25 其中是 1~13 个碳原子的双官能脂族、脂环族或芳族基团, 或者是硫代、氧基、羰基、亚磺酰或磺酰基团, 其被至少一个氯或氟原子取代或不被取代; x 是 0 或 1; 并且 n 是 1 或 2;

iii) 所述双酚的二碱金属盐, iv) 所述双酚的季铵和磷鎓盐, v) 所述双酚的叔铯盐, 和 vi) 酚的酯;

其中所述硫化促进剂 D 选自季铵盐、叔铈盐和季磷鎓盐；

其中所述酸受体是强有机碱或环氧乙烷，或者是选自金属氧化物、金属氢氧化物或者 2 或更多种后者的混合物的无机碱。

5 5. 权利要求 4 的可硫化氟弹性体组合物，其中所述特种氟弹性体包含：四氟乙烯共聚单元，以 65~78 wt% 的数量存在；丙烯共聚单元，以 15~25 wt% 的数量存在；硫化部位单体共聚单元，以 2~10 wt% 的数量存在。

6. 权利要求 5 的可硫化氟弹性体组合物，其中所述硫化部位单体是 3,3,3-三氟丙烯-1。

10 7. 权利要求 4 的可硫化氟弹性体组合物，其中所述特种氟弹性体还包含偏二氟乙烯共聚单元，以 2~20 wt% 的数量存在。

8. 权利要求 4 的可硫化氟弹性体组合物，还包含 E) 0.2~7 重量份每 100 份氟弹性体，有机过氧化物以及 F) 0.1~10 重量份每 100 份氟弹性体，多官能活性助剂。

15 9. 权利要求 4 的可硫化氟弹性体组合物，其中所述硫化促进剂 D 选自 i) 所述多羟基交联剂 (B) 的季铵盐，ii) 所述多羟基交联剂 (B) 的季磷鎓盐和 iii) 所述多羟基交联剂的叔铈盐。

10. 一种可硫化氟弹性体组合物，包含

20 a) 一种特种氟弹性体，包含下列共聚单元：45~80 wt% 四氟乙烯；10~40 wt% 丙烯；和 0.1~15 wt% 硫化部位单体，后者选自 i) 三氟乙烯，ii) 3,3,3-三氟丙烯-1，iii) 1,2,3,3,3-五氟丙烯，iv) 1,1,3,3,3-五氟丙烯，以及 v) 2,3,3,3-四氟丙烯；

25 b) 选自 i) 双酚的季铵盐，ii) 双酚的季磷鎓盐和 iii) 双酚的叔铈盐的化合物；

c) 酸受体，所述酸受体是强有机碱或环氧乙烷，或者是选自金属氧化物、金属氢氧化物或者 2 或更多种后者的混合物的无机碱。

30 11. 权利要求 10 的可硫化氟弹性体组合物，其中所述特种氟弹性体包含：四氟乙烯共聚单元，以 65~78 wt% 的数量存在；丙烯共聚单元，以 15~25 wt% 的数量存在；硫化部位单体共聚单元，以 2~10 wt% 的数量存在。

12. 权利要求 11 的可硫化氟弹性体组合物, 其中所述硫化部位单体是 3, 3, 3-三氟丙烯-1。

13. 权利要求 10 的可硫化氟弹性体组合物, 其中所述特种氟弹性体还包含偏二氟乙烯共聚单元, 以 2~20 wt%的数量存在。

5 14. 权利要求 10 的可硫化氟弹性体组合物, 还包含 E) 0.2~7 重量份每 100 份氟弹性体, 有机过氧化物以及 F) 0.1~10 重量份每 100 份氟弹性体, 多官能活性助剂。

15. 权利要求 10 的可硫化氟弹性体组合物, 其中所述双酚的季铵盐选自 a) 四丙基铵/双酚 AF 盐, b) 甲基三丁基铵/双酚 AF 盐, 和
10 c) 四丁基铵/双酚 AF 盐。

16. 权利要求 10 的可硫化氟弹性体组合物, 其中所述双酚的季铵盐是季铵盐化合物与双酚 AF 的 1:1 摩尔比盐。

可硫化耐碱氟弹性体

技术领域

- 5 本发明涉及多羟基可硫化氟弹性体组合物，其中氟弹性体包含下列共聚单元：四氟乙烯，丙烯，和硫化部位单体，后者选自基团 i) 三氟乙烯，ii) 3,3,3-三氟丙烯-1，iii) 1,2,3,3,3-五氟丙烯，iv) 1,1,3,3,3-五氟丙烯，以及v) 2,3,3,3-四氟丙烯。

背景技术

- 10 由四氟乙烯 (TFE)、丙烯 (P) 和任选地偏二氟乙烯 (VF₂) 的共聚物 (即，TFE/P 二元共聚物或 VF₂/TFE/P 三元共聚物) 制造的特种氟弹性体经常被用于高要求耐碱性流体和其他高 pH 化学品性能的领域。TFE/P 二元共聚物具有最佳耐碱性流体的能力。含有大于约 10 重量%偏二氟乙烯单元的三元共聚物一般并不具有明显好于由偏二氟乙烯、六氟丙烯和
15 四氟乙烯的共聚物制成的传统氟弹性体的耐碱性流体能力。

- 为充分形成诸如抗张强度、伸长和压缩永久变形之类的物理性能，弹性体必须进行硫化，即，交联。在氟弹性体的情况下，这通常是通过未硫化聚合物 (即，氟弹性体生胶) 与多官能硫化剂进行混合并在压力下加热所形成的混合物，借此促使硫化剂与沿聚合物主链或
20 侧链的活性部位发生化学反应来达到的。由于这些化学反应所产生的链间交联导致具有三维网状结构的交联聚合物组合物的形成。氟弹性体通常使用的硫化剂包括二官能亲核反应物，如多羟基化合物。替代地，含有机过氧化物和不饱和活性助剂如多官能异氰尿酸酯的过氧化物硫化体系也可使用。

- 25 在许多情况下，多羟基和过氧化物硫化方法或硫化剂制剂当用于交联此类特种氟弹性体时不令人满意。例如，已知弹性体 VF₂/TFE/P 三元共聚物用过氧化物 (美国专利 4,910,260) 或多羟基 (美国专利 4,882,390 和 4,912,171) 硫化体系进行硫化。然而当此类组合物采用多羟基化合物硫化时，硫化产品可能表现出不可心地高压缩永久变
30 形。事实上，此类特种氟弹性体，若含有低于约 10 wt%偏二氟乙烯共聚单元则对多羟基硫化制剂表现出很少甚至没有任何硫化响应。

美国专利 4,910,260 中公开的过氧化物硫化是不可心的，原因在

于最初形成的可硫化组合物极其容易焦烧，因此对许多工业方法都不适合。

因此，若能有一种改进的特种氟弹性体，能够耐碱性流体并且容易用多羟基硫化体系交联形成具有良好抗张性能和耐压缩永久变形的硫化制品，那将特别可心。

发明概述

现已惊奇地发现，选自 i) 三氟乙烯，ii) 3, 3, 3-三氟丙烯-1，iii) 1, 2, 3, 3, 3-五氟丙烯，iv) 1, 1, 3, 3, 3-五氟丙烯，以及 v) 2, 3, 3, 3-四氟丙烯的硫化部位单体在 TFE/P 二元共聚物或在 VF₂/TFE/P 三元共聚物中的引入将改进此类特种氟弹性体的多羟基硫化性能，同时又不显著降低此类氟弹性体的耐碱性流体性能。制成的硫化氟弹性体制品具有优异耐压缩永久变形和抗张性能。

据此，本发明一个方面是一种可硫化氟弹性体组合物，包含

- A) 一种特种氟弹性体，包含下列共聚单元：45~80 wt% 四氟乙烯；10~40 wt% 丙烯；和 0.1~15 wt% 硫化部位单体，后者选自 i) 三氟乙烯，ii) 3, 3, 3-三氟丙烯-1，iii) 1, 2, 3, 3, 3-五氟丙烯，iv) 1, 1, 3, 3, 3-五氟丙烯，以及 v) 2, 3, 3, 3-四氟丙烯；
- B) 0.1~20 重量份每 100 份氟弹性体，多羟基硫化剂；
- C) 1~30 重量份每 100 份氟弹性体，酸受体；以及
- D) 0.1~20 重量份每 100 份氟弹性体，硫化促进剂。

多羟基硫化剂和硫化促进剂可作为单独组分或作为硫化剂和促进剂的盐存在。

本发明另一个方面是一种特种氟弹性体，包含下列共聚单元：45~80 wt% 四氟乙烯；10~40 wt% 丙烯；和 0.1~15 wt% 3, 3, 3-三氟丙烯-1 硫化部位单体。

发明详述

可用于本发明可硫化组合物中的特种氟弹性体包括下列组分的三元共聚物：四氟乙烯 (TFE)，丙烯 (P) 和选自 i) 三氟乙烯 (TrFE)，ii) 3, 3, 3-三氟丙烯-1 (TFP)，iii) 1, 2, 3, 3, 3-五氟丙烯 (1-HPFP)，iv) 1, 1, 3, 3, 3-五氟丙烯 (2-HPFP)，以及 v) 2, 3, 3, 3-四氟丙烯的硫化部位单体。少量 (即，少于总量的约 20 wt%) 其他可共聚单体也

可存在于本发明较高阶 (order) 共聚物氟弹性体中。此类单体的例子包括但不限于, 氯三氟乙烯; 氟乙烯; 全氟 (烷基乙烯基) 醚、全氟 (烷氧基乙烯基) 醚、全氟 (烷氧基烷基乙烯基) 醚、全氟烷基-或全氟烷氧基-链烯基醚 (例如美国专利 5,891,965 中公开的那些)、乙烯、
5 异丁烯, 和含溴或含碘硫化部位单体, 例如,

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$; 1-溴-2,2-二氟乙烯; 溴三氟乙烯; 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1; 4-溴-1,1,2-三氟丁烯-1; 2-溴全氟 (乙基乙烯基) 醚; 3-溴全氟 (丙基乙烯基) 醚; 和 4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1。替代地, 溴或碘硫化部位可通过在聚合期间采用碘化或溴化链转移剂如二碘甲烷或 1,4-二碘全氟丁烷引入到氟弹性体聚合物链端上。
10 溴化或碘化基团的存在使得本发明氟弹性体能够通过除了以多羟基硫化剂之外也可以用有机过氧化物实现硫化。

一般而言, 本发明组合物中使用的特种氟弹性体含有 45~80 (优选 50~78, 最优选 65~78) wt% 四氟乙烯共聚单元, 以氟弹性体总重量为基准计。TFE 含量过低, 则聚合速率慢, 而 TFE 过多, 则制成的聚合物呈塑性, 而不是弹性体的。
15

本发明组合物中使用的氟弹性体通常包含 10~40 (优选 12~30, 最优选 15~25) wt% 共聚的丙烯单元, 以氟弹性体总重量为基准计。丙烯含量过少, 将使得聚合物变成塑性的, 而丙烯过多, 聚合速率又会变慢。
20

本发明组合物中使用的特种氟弹性体还包含 0.1~15 (优选 2~10, 最优选 3~6) wt% 共聚的硫化部位单体单元, 以氟弹性体总重量为基准计。硫化部位单体选自 i) 三氟乙烯, ii) 3,3,3-三氟丙烯-1, iii) 1,2,3,3,3-五氟丙烯, iv) 1,1,3,3,3-五氟丙烯, 以及 v) 2,3,3,3-四氟丙烯。尤其优选单体 3,3,3-三氟丙烯-1。
25

据信, 在多羟基硫化过程期间, 某些位于和氟弹性体聚合物链中四氟乙烯单元相邻的位置的共聚的硫化部位单体单元, 将发生脱氟化氢反应生成不饱和部位 (即, 碳碳双键)。这些不饱和部位于是便可用于与多羟基硫化剂起反应生成交联。含有少于 0.1 wt% 硫化部位单体单元的氟弹性体不能生成足以产生具有大多数最终用途所要求抗张性能
30 的硫化产品的交联数目。含有大于 15 wt% 硫化部位单体的氟弹性体也不可心, 因为聚合速率将下降, 并且氟弹性体的耐碱性流体和其

他高 pH 化学品的能力将降低。

特别优选的氟弹性体包含数量按上面规定的四氟乙烯、丙烯和 3,3,3-三氟丙烯-1 的共聚单元。

优选的是，本发明使用的氟弹性体不含任何偏二氟乙烯的共聚单元。然而，该氟弹性体可任选地含有最高 20 wt% 偏二氟乙烯 (VF₂) 的共聚单元，以氟弹性体总重量为基准计。如果氟弹性体含有偏二氟乙烯单元，则其含量优选介于 2~20 (最优选介于 10~20) wt%。一般而言，偏二氟乙烯含量越低，氟弹性体的耐碱性流体性能 (技术上亦称“耐碱”) 越好。然而，TFE 和 P 的共聚物若不含偏二氟乙烯单元，则一般耐烃类流体如油或燃料的能力差。VF₂ 在氟弹性体中的加入增加了氟原子的含量并从而改善耐烃类的能力，但同时却降低氟弹性体耐极性流体的能力。根据最终使用环境，氟弹性体的耐碱性与耐烃类流体性可通过调节共聚的偏二氟乙烯与四氟乙烯在氟弹性体中的含量求得兼顾。

本发明氟弹性体一般通过自由基乳液或悬浮聚合来制备。优选的是，聚合按照技术上熟知的间歇或半连续乳液方法实施。生成的氟弹性体胶乳通常借助加入电解质而凝固。沉淀的聚合物用水洗，随后干燥，例如在通风烘箱中，结果生成基本上干燥的氟弹性体生胶。

在本发明半连续乳液聚合方法中，要求组成的气态单体混合物 (初始单体装料) 被引入到装有水溶液的反应器中。水溶液含有诸如全氟辛酸铵或全氟己基乙基磺酸之类的表面活性剂。一般地，该水溶液的 pH 值控制在 1~7 之间 (优选 3~7)，取决于要制备的氟弹性体类型。另外，初始水溶液还可包含成核剂，例如以前制备的氟弹性体种子聚合物，以促进氟弹性体胶乳颗粒的形成并从而加速聚合过程。

初始单体装料包含一定数量 TFE、P 和硫化部位单体，以及任选地一种或多种附加单体如 VF₂。初始装料中包含的单体混合物的数量应设定在使反应器压力介于 0.5~10 MPa 的水平。

单体混合物被分散在水介质中，在此刻还可任选地加入链转移剂，其间反应混合物维持搅拌，通常采用机械搅拌。

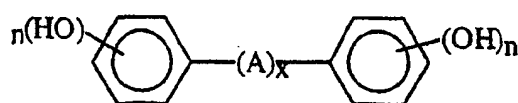
半连续反应混合物的温度维持在 25℃~130℃，优选 50℃~100℃。当引发剂遇热分解或者与还原剂起反应并且所生成的自由基与分散的单体起反应时，聚合反应就开始了。

在整个聚合反应期间，以控制的速率加入添加数量的气态主单体和硫化部位单体（递增进料），以便在控制的温度下维持恒定的反应器压力。

该半连续聚合方法所采用的典型聚合时间介于 2 ~ 60 h。

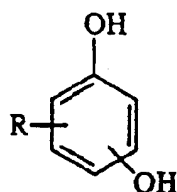
- 5 本发明可硫化组合物包含 1) 上面规定的特种氟弹性体（优选本发明氟弹性体），2) 多羟基硫化剂，3) 酸受体以及 4) 硫化（或固化）促进剂。在氟弹性体包含溴或碘原子硫化部位的情况下，本发明可硫化组合物可任选地还包含有机过氧化物和多官能硫化活性助剂。后一种组合物生产的硫化制品含有因多羟基和过氧化物硫化体系二者所产生的交联，因此在技术上有时被称为双重硫化的弹性体。

10 本发明可硫化组合物包含 0.1 ~ 20 重量份（优选 1 ~ 3 份）多羟基交联剂（或其衍生物）每 100 份氟弹性体。典型的多羟基交联剂包括二-、三-和四羟基苯、萘和蒽，以及下列通式的双酚

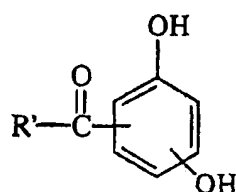


15

- 其中 A 是 1 ~ 13 个碳原子的双官能脂族、脂环族或芳族基团，或者是硫代、氧基、羰基、亚磺酰或磺酰基团；A 可任选地取代上至少一个氯或氟原子；x 是 0 或 1；n 是 1 或 2；且多羟基化合物的任何芳环可任选地取代上至少一个氯或氟原子、氨基基团、-CHO 基团、或羧基或酰基基团。优选的多羟基化合物包括六氟异丙叉-双（4-羟基苯）（即，双酚 AF 或 BPAF）；4,4'-异丙叉双酚（即，双酚 A）；4,4'-二羟基二苯砜；以及二氨基双酚 AF。关于上面所示双酚通式，当 A 是亚烷基时，它可以是，例如，亚甲基、亚乙基、氯代亚乙基、氟代亚乙基、二氟亚乙基、丙叉、异丙叉、三丁叉（tributylidene）、七氯丁叉、七氯丁叉、戊叉、己叉和 1,1-环己叉。当 A 是环亚烷基基团时，它可以是，例如，1,4-亚环己基、2-氯-1,4-亚环己基、亚环戊基或 2-氟-1,4-亚环己基。另外，A 还可以是亚芳基，例如，间亚苯基、对亚苯基、邻亚苯基、甲基亚苯基、二甲基亚苯基、1,4-亚萘基、3-氟-1,4-亚萘基和 2,6-亚萘基。下列通式的多羟基酚
- 20
- 25



或



5 其中 R 是氢或 1~4 个碳原子的烷基基团或者 6~10 个碳原子的芳基基团, 并且 R' 是 1~4 个碳原子的烷基基团, 也可作为有效交联剂使用。此类化合物的例子包括氢醌、儿茶酚、间苯二酚、2-甲基间苯二酚、5-甲基-间苯二酚、2-甲基氢醌、2, 5-二甲基氢醌、2-叔丁基氢醌; 以及诸如 1, 5-二羟基萘和 2, 6-二羟基萘之类的化合物。

10 另一些多羟基硫化剂包括双酚阴离子的碱金属盐、双酚阴离子的季铵盐、双酚阴离子的叔铯盐和双酚阴离子的季磷鎓盐。例如, 双酚 A 和双酚 AF 的盐。具体例子包括双酚 AF 的二钠盐、双酚 AF 的二钾盐、双酚 AF 的一钠一钾盐和双酚 AF 的苄基三苯基磷鎓盐。

双酚阴离子的季铵盐和磷鎓盐在美国专利 4, 957, 975 和
15 5, 648, 429 中做了讨论。优选具有通式 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 季铵离子的双酚 AF 的盐 (1:1 摩尔比), 其中 $R_1 \sim R_4$ 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基基团并且 $R_1 \sim R_4$ 当中至少 3 个是 C_3 或 C_4 烷基基团。这些优选组合物的具体例子包括四丙基铵-、甲基三丁基铵-和四丁基铵与双酚 AF 的 1:1 摩尔比盐。此类盐可通过各种各样方法制备。例如, 双酚 AF 的甲醇溶液可与季铵盐的甲醇溶液
20 进行混合, 随后, 以甲醇钠提高其 pH 值, 从而导致无机钠盐的沉淀。过滤后, 可通过蒸出甲醇使四烷基铵/BPAF 盐从溶液中离析出来。替代地, 可用氢氧化四烷基铵的甲醇溶液替代季铵盐溶液, 从而避免无机盐的沉淀和溶液蒸发前除掉它的需要。

另外, 衍生的多羟基化合物, 例如, 单-或二酯以及三甲基甲硅烷

基醚都是有用的交联剂。此类组合物的例子包括但不限于间苯二酚的单苯甲酸酯、双酚 AF 的二乙酸酯、磺酰二酚的二乙酸酯以及氢醌的二乙酸酯。

5 本发明可硫化组合物也可包含 1~30 重量份(优选 1~7 份)酸受体每 100 份氟弹性体。酸受体通常是强有机碱如 Proton Sponge®

(Aldrich 出品)或环氧乙烷,或者是无机碱如金属氧化物、金属氢氧化物,或者 2 或更多种后者的混合物。可用作酸受体的金属氧化物或氢氧化物包括氢氧化钙、氧化镁、氧化铅和氧化钙。氢氧化钙和氧化镁是优选的。

10 可用于本发明可硫化组合物中的硫化促进剂包括叔铈盐如 $[(C_6H_5)_2S^+(C_6H_{13})][Cl]^-$, 和 $[(C_6H_{13})_2S(C_6H_5)]^+[CH_3CO_2]^-$, 以及通式 $R_5R_6R_7R_8Y^+X^-$ 的季铵、磷鎓、砷鎓和锑鎓盐, 其中 Y 是磷、氮、砷或锑; R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳烷基、链烯基、及其氯、氟、溴、氰基、-OR 和 -COOR 取代的类似物, 其中 R 是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳烷基、链烯基且其中 X 是卤离子、氢氧根、硫酸根、亚硫酸根、碳酸根、五氟硫酸根、四氟硼酸根、六氟硅酸根、六氟磷酸根、二甲基磷酸根, 以及 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、芳基、芳烷基和链烯基羧酸根和二羧酸根。特别优选的是苄基三苯基氯化磷鎓、苄基三苯基溴化磷鎓、四丁基铵的硫酸氢盐、氢氧化四丁基铵、氢氧化四丙基铵、四丁基铵溴化、三丁基烯丙基氯化磷鎓、三丁基-2-甲氧基丙基氯化磷鎓、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯和苄基二苯基(二甲氨基)氯化磷鎓。其他有用的促进剂包括甲基三辛基氯化铵、甲基三丁基氯化铵、四丙基氯化铵、苄基三辛基溴化磷鎓、苄基三辛基氯化磷鎓、甲基三辛基磷鎓的乙酸盐、四辛基溴化磷鎓、甲基三苯基砷鎓的四氟硼酸盐、四苯基溴化锑鎓、4-氯苄基三苯基氯化磷鎓、8-苄基-1,8-二氮杂双环(5.4.0)-7-氯化 undecenonium(十一烯鎓)、二苯基甲基三苯基氯化磷鎓、烯丙基三苯基氯化磷鎓、四丁基溴化磷鎓、间-三氟甲基-苄基三辛基氯化磷鎓, 以及其他公开在美国专利 5,591,804; 4,912,171; 4,882,390; 4,259,463; 4,250,278 和 3,876,654 中的季化合物。促进剂的用量介于 0.1~20 重量份每 100 份氟弹性体。优选的是, 采用 0.5~3.0 份促进剂每 100 份使用的氟弹性体。

25 任选地, 本发明可硫化组合物可包含有机过氧化物与多官能(即,

30

多不饱和的)活性助剂化合物组合形式的第二硫化剂。作为氟弹性体用特别有效的硫化剂的有机过氧化物的例子包括当温度高于 50℃ 时发生分解的二烷基过氧化物或双(二烷基过氧化物)。在许多情况下,将优选使用具有连接过氧基的氧的叔碳原子的过氧化二叔丁基。在最有用的当中,有 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3 和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。其他过氧化物可选自诸如过氧化二枯基、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯和二[1,3-二甲基-3-(叔丁基-过氧)丁基]的碳酸酯。可与此类过氧化物合作以提供硫化体系的多官能活性助剂包括甲基丙烯酸酯、烯丙基化合物、二乙烯基化合物和聚丁二烯。活性助剂的具体例子包括下列化合物中的一种或多种:氰脲酸三烯丙酯;异氰脲酸三烯丙酯;三(二烯丙基胺-s-三嗪);亚磷酸三烯丙酯;六烯丙基磷酰胺;N,N-二烯丙基丙烯酰胺;N,N,N',N'-四烯丙基对苯二甲酰胺;N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺;异氰脲酸三乙烯基酯;2,4,6-三乙烯基甲基丙硅氧烷;以及三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰脲酸酯。如果过氧化物硫化体系存在于本发明胶料中,则有机过氧化物的用量通常介于 0.2~7 重量份(优选 1~3 份)每 100 份氟弹性体;并且活性助剂以 0.1~10(优选 2~5)重量份每 100 份氟弹性体的数量存在。

本发明可硫化组合物可包含橡胶混炼和加工中常用的其他添加剂。后者可在硫化剂加入之前,同时或其加入以后,加入到组合物中。典型添加剂包括填料、增塑剂、加工助剂、抗氧化剂、颜料等。此类成分的加入量将取决于该硫化组合物需要适用的具体最终用途。填料,例如,碳黑、粘土、硫酸钡、碳酸钙、硅酸镁和氟聚合物通常以 5~100 重量份每 100 份氟弹性体的用量加入。增塑剂的用量通常介于 0.5~5.0 重量份每 100 份氟弹性体。典型增塑剂包括酯类,例如,邻苯二甲酸二辛酯和癸二酸二丁酯。加工助剂的一般用量介于 0.1~2.0 重量份每 100 份氟弹性体。合适的加工助剂包括十八烷胺、环丁砜、对氯苯基砜,以及蜡,例如,巴西棕榈蜡,其有助于组合物的加工。

氟弹性体、多羟基硫化剂、酸受体、促进剂以及任何其他成分通常是借助密炼机或开放式炼胶机混合成本发明可硫化组合物。形成的组合物随后可成形(例如,模塑或挤出)并硫化。硫化通常在约 150℃~200℃ 进行 1~60 min。传统橡胶硫化机、模具、挤出机等备有适

当加热和硫化装置者均可使用。还有,为达到最佳物理性能和尺寸稳定性,优选实施“后硫化”操作,其中模塑或挤出的制品置于烘箱之类的设备中在通常约 180℃~275℃,一般在空气气氛中加热约 1~48 h 的附加时间。

- 5 本发明聚合物和本发明可硫化组合物所制成的硫化氟弹性体制品具有不寻常的良好耐碱性、抗张性能和耐压缩永久变形性。此类制品可用作垫圈、密封件和全胶管,特别是在汽车领域的最终用途中。

本发明将通过下面的实施例进一步说明,其中所有份数一律指重量而言,除非另行指出。

10

实施例

试验方法

实施例中描述的组合物物理性能按照以下试验程序进行测定。

	门尼焦烧	ASTM D1646
15	圆盘振荡流变仪 (ODR)	ASTM D2084
	活动圆盘流变仪 (MDR)	ASTM D5289
	抗张强度 (T_b)	ASTM D412
	模量 (M_{100})	ASTM D412
	断裂伸长 (E_b)	ASTM D412
20	硬度	ASTM D2240
	压缩永久变形-B	ASTM D395

实例 1

- 25 本发明聚合物(聚合物 1)按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中、60℃下进行制备。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 20 L 去离子脱氧水、150 g 全氟辛酸铵和 70 g 磷酸氢二钠合七水。反应器加热到 60℃,然后以 80.0 wt%四氟乙烯 (TFE)、10.0 wt%丙烯 (P) 和 10.0 wt%3,3,3-三氟丙烯-1 (TFP) 的混合物充压到 1.93 MPa。随后,等分加入 250 mL 的 10 wt%过硫酸铵引发剂水溶液。在整个聚合
- 30 反应期间向反应器供应 70.0 wt%TFE、20.0 wt%P 和 10.0 wt%TFP 的混合物,以保持压力在 1.93 MPa。引发剂溶液以 5 ml/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 6000 g 单体混合物之

后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。总反应时间是 60 h。形成的氟弹性体胶乳通过加入硫酸钾铝溶液而凝固，过滤并用去离子水洗涤。聚合物碎屑在 60℃ 下干燥 2 日。产物由 70 wt%TFE 单元、20 wt%P 单元和 10 wt%TFP 单元构成，是一种玻璃化转变温度，按差示扫描量热法测定（加热模式，10℃/min，转变的拐点），为 8℃ 的无定形弹性体。门尼粘度，ML-10（121℃），是 19。

实例 2

本发明聚合物（聚合物 2）按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中 60℃ 下进行制备。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 20 L 去离子、脱氧水、300 g 全氟辛酸铵和 70 g 磷酸氢二钠合七水。反应器加热到 60℃，然后以 90.0 wt% TFE、5.0 wt%P 和 5.0 wt%TFP 的混合物充压到 2.07 MPa。随后，等分加入 250 mL 的 10 wt%过硫酸铵引发剂水溶液。在整个聚合反应期间向反应器供应 73.0 wt%TFE、23.0 wt%P 和 4.0 wt%TFP 的混合物，以保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 5 ml/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 8000 g 单体混合物之后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。总反应时间是 36 h。形成的氟弹性体胶乳一部分留出作为实例 4 中的种子聚合物胶乳。其余胶乳通过加入硫酸钾铝溶液而凝固，然后用去离子水洗涤。聚合物碎屑在 60℃ 下干燥 2 日。产物含有 73 wt%TFE 单元、23 wt%P 单元和 4 wt%TFP 单元，是一种玻璃化转变温度，按差示扫描量热法测定（加热模式，10℃/min，转变的拐点），为 0.3℃ 的无定形氟弹性体。门尼粘度，ML-10（121℃），是 17。

实例 3

本发明聚合物（聚合物 3）按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中、60℃ 下进行制备。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 20 L 去离子脱氧水、200 g 全氟己基乙基磺酸和 20 g 氢氧化钠。反应器加热到 60℃，然后以 95.0 wt% TFE 和 5.0 wt%P 的混合物充压到 2.07 MPa。随后，等分加入 326 mL 的含 10 wt%过硫酸铵和 2.5 wt%氢氧化钠的引发剂水溶液。在整个聚合反应期间向反应器供应 70.0 wt%TFE、20.0 wt%P、5.0 wt%偏二氟乙烯（VF₂）和 5.0 wt%TFP 的混合物，以

保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 6 ml/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 8000 g 单体混合物之后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。总反应时间是 25 h。形成的氟弹性体胶乳通过加入硫酸钾铝溶液而凝固并随后用去离子水洗涤。聚合物碎屑在 60℃ 下干燥 2 日。产物含有 70 wt% TFE 单元、20 wt% P 单元、5 wt% VF₂ 和 5 wt% TFP 单元，门尼粘度，ML-10 (121℃)，是 21。

实例 4

本发明聚合物 (聚合物 4) 按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中、60℃ 下进行制备。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 17.4 L 去离子脱氧水、259 g 全氟辛酸铵和 70 g 磷酸氢二钠合七水和 4000 g 实例 2 中制备的种子聚合物胶乳。反应器加热到 60℃，然后以 95.0 wt% TFE 和 5.0 wt% P 的混合物充压到 2.07 MPa。随后，等分加入 225 mL 的 10 wt% 过硫酸铵引发剂水溶液。在整个聚合反应期间向反应器供应 73.0 wt% TFE、23.0 wt% P 和 4.0 wt% TFP 的混合物，以保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 5 ml/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 6800 g 单体混合物之后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。总反应时间是 19 h。形成的氟弹性体胶乳通过加入硫酸钾铝溶液而凝固，随后用去离子水洗涤。聚合物碎屑在 60℃ 下干燥 2 日。产物由 73 wt% TFE 单元、23 wt% P 单元和 4 wt% TFP 单元构成，是一种玻璃化转变温度，按差示扫描量热法测定 (加热模式，10℃ /min，转变的拐点)，为 3℃ 的无定形氟弹性体。门尼粘度，ML-10 (121℃)，是 23。

对照例 A

按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中、60℃ 下制备种子聚合物胶乳。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 20 L 去离子脱氧水、300 g 全氟辛酸铵和 90 g 磷酸氢二钠合七水。反应器加热到 60℃，然后以 75.0 wt% TFE、5.0 wt% P 和 20.0 wt% VF₂ 的混合物充压到 2.07 MPa。随后，等分加入 250 mL 的 10 wt% 过硫酸铵引发剂水溶液。在整个聚合反应期间向反应器供应 70.0 wt% TFE、20.0 wt% P 和 10.0 wt% VF₂ 的混合物，以保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 5 ml/h 的速率连

续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 8000 g 单体混合物之后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。总反应时间是 30 h。形成乳液的固体含量为 32.7%，作为种子用于制备对照聚合物（对照聚合物 A）。

- 5 对照聚合物 A 按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中、60℃下进行制备。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 16 L 去离子脱氧水、300 g 全氟辛酸铵和 90 g 磷酸氢二钠合七水和 4000 g 上面制备的种子聚合物胶乳。反应器加热到 60℃，然后以 75.0 wt% TFE、5.0 wt%P 和 20.0 wt%VF₂ 的混合物充压到 2.07 MPa。随后，等分加入 250
- 10 mL 的 10 wt%过硫酸铵引发剂水溶液。在整个聚合反应期间向反应器供应 70.0 wt%TFE、20.0 wt%P 和 10.0 wt%VF₂ 的混合物，以保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 5 ml/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 8000 g 单体混合物之后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。总反应时间是 20 h。形成的乳液通过加入硫
- 15 酸镁溶液而凝固，随后用去离子水洗涤。聚合物碎屑在 60℃下干燥 2 日。产物由 70 wt%TFE 单元、20 wt%P 单元和 10 wt%VF₂ 单元构成，是一种玻璃化转变温度，按差示扫描量热法测定（加热模式，10℃/min，转变的拐点），为 2℃的无定形弹性体。门尼粘度，ML-10（121℃），是 46。

20

实例 5

- 本发明可硫化组合物通过上面制备的本发明某些氟弹性体与多羟基硫化剂、酸受体、硫化促进剂以及其他成分在传统双辊开放式炼胶机上采用橡胶工业中使用的标准混炼技术进行混炼而制成。又按照同
- 25 一程序制成对比可硫化组合物，不同的是采用现有技术氟弹性体（对照聚合物 A），它不含 TFP 硫化部位单体。配方载于表 I。

硫化特性根据上述试验方法通过 ODR 进行测定（177℃，3°弧度，24 min）。结果一并载于表 I。

表 I

成分, phr ¹	样品 1	样品 2	对比样品 A	样品 3	样品 4	对比样品 B
聚合物 3	100	0	0	100	0	0
聚合物 4	0	100	0	0	100	0
对照 聚合物 A	0	0	100	0	0	100
Elastomag 170 ²	4	4	4	4	4	4
Ca(OH) ₂	8	8	8	8	8	8
MT 碳黑	30	30	30	30	30	30
TBAHAF ³	3.54	3.54	3.54			
TPAHAF ⁴	0	0	0	3.21	3.21	3.21
硫化特性						
M _L , dN·m	7.9	4.4	10.8	6.2	4.5	9.5
M _H , dN·m	53.8	51.2	34.4	88.8	82.9	56.2
t _{s2} , min	2.6	4.4	1.8	4.1	9.1	4.1
tc90, min	13.6	19.3	7.0	10.6	20.5	7.5

5 ¹ phr 是每 100 重量份橡胶 (即, 弹性体) 的重量份数

² 氧化镁, 由 Morton Performance 化学公司供应

³ 双酚 AF 硫化剂与氢氧化四丁基铵的盐 (1:1 摩尔比), 促进剂

⁴ 双酚 AF 硫化剂与氢氧化四丙基铵的盐 (1:1 摩尔比), 促进剂

10 实例 6

按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中、60℃下制备

本发明种子聚合物胶乳。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 20 L 去离子脱氧水、150 g 全氟辛酸铵和 70 g 磷酸氢二钠合七水。反应器加热到 60℃，然后以 90.0 wt% TFE、5.0 wt%P 和 5.0 wt%TFP 的混合物充压到 2.07 MPa。随后，等分加入 250 mL 的 10 wt%过硫酸铵引发剂水溶液。在整个聚合反应期间向反应器供应 73.0 wt%TFE、24.0 wt%P 和 3.0 wt% TFP 的混合物，以保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 5 ml/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 6000 g 单体混合物之后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。总反应时间是 46 h。形成乳液的固体含量为 19%，作为种子用于制备下面的聚合物（聚合物 5）。

本发明聚合物（聚合物 5）按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中、60℃下进行制备。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 16 L 去离子脱氧水、450 g 全氟辛酸铵和 90 g 磷酸氢二钠合七水和 4000 g 上面制备的种子聚合物胶乳。反应器加热到 60℃，然后以 95.0 wt% TFE 和 5.0 wt%P 的混合物充压到 2.07 MPa。随后，等分加入 250 mL 的 10 wt%过硫酸铵引发剂水溶液。在整个聚合反应期间向反应器供应 73.0 wt%TFE、23.0 wt%P 和 4.0 wt%TFP 的混合物，以保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 5 ml/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 6000 g 单体混合物之后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。总反应时间是 26 h。形成的氟弹性体胶乳通过加入硫酸钾铝溶液而凝固，随后用去离子水洗涤。聚合物碎屑在 60℃下干燥 2 日。产物由 73 wt%TFE 单元、23 wt%P 单元和 4 wt%TFP 单元构成，是一种玻璃化转变温度，按差示扫描量热法测定（加热模式，10℃/min，转变的拐点），为 3℃的无定形氟弹性体。门尼粘度，ML-10（121℃），是 48。

对照例 B

按照半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应容器中、60℃下制备现有技术对照聚合物（对照聚合物 B）。在 33 L 卧式搅拌反应器中装入 20 L 去离子脱氧水、200 g 全氟己基乙基磺酸和 18 g 氢氧化钠。反应器加热到 60℃，然后以 95.0 wt% TFE 和 5.0 wt%P 的混合物充压到 2.07 MPa。随后，等分加入 326 mL 引发剂水溶液。该溶液包含 10 wt%

- 过硫酸铵和 3.5 wt%氢氧化钠。在整个聚合反应期间向反应器供应 77.8 wt%TFE 和 22.2 wt%P 的混合物，以保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 6 ml/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。向反应器加入了总共 8000 g 单体混合物之后，停止加入单体，从反应器中吹除残余单体。
- 5 总反应时间是 14 h。形成的乳液通过加入硫酸钾铝溶液而凝固，随后用去离子水洗涤。聚合物碎屑在 60℃下干燥 2 日。产物由 78 wt%TFE 单元和 22 wt%P 单元构成，是一种玻璃化转变温度，按差示扫描量热法测定（加热模式，10℃/min，转变的拐点），为-0.9℃的无定形氟弹性体。门尼粘度，ML-10（121℃），是 32。

10

实例 7

- 一种本发明可硫化组合物（样品 5）通过本发明氟弹性体（上面制备的聚合物 5）与多羟基硫化剂、酸受体、硫化促进剂以及其他成分在传统双辊开放式炼胶机上采用橡胶工业中使用的标准混炼技术进行混
- 15 炼而制成。又按照同一程序制成一种对比可硫化组合物（对比样品 C），不同的是采用现有技术氟弹性体（对照聚合物 B），它不含 TFP 硫化部位单体。配方载于表II。

- 硫化特性按照上述试验方法通过 MDR（在 177℃，24 min）做了测定。结果也载于表II。1/2 英寸（1.3 cm）硫化（10 min，177℃）的
- 20 胶粒的压缩永久变形按照上述试验方法做了测定。结果载于表II。

- 对照聚合物 B，不含 TFP 硫化部位单体的共聚单元，在同样条件下未发生硫化，正如当对比样品 C 在 MDR 中测试时 S'测不出增加所表明
- 的。另一方面，样品 5，由于含有本发明聚合物，该聚合物中具有 TFP 共聚单元，硫化相当好，正如硫化胶粒 S'的提高及其优异的压缩永久
- 25 变形值所显示的。

表II

成分, phr	样品 5	对比样品 C
聚合物 5	100	0
对照聚合物 B	0	100
TBAOH ⁵	2.3	2.3
Maglite® D ⁶	6	6
双酚 AF	2	2
MT 炭黑	30	30
硫化特性		
S'min, dN·m	0.35	--
S'max, dN·m	10.1	--
tc90, min	5.06	--
压缩永久变形		
压缩永久变形 Set B, 70 hours @200°C, %	24	--

5 ⁵ 8.9 mL 1.0 M 氢氧化四丁基铵在甲醇中的溶液, 在 3.0 g Micro-Cel E 合成硅酸钙粉末惰性载体上, 由 World Minerals 公司供应。

⁶ 氧化镁, 由 C. P. Hall 供应

10 实例 8

本发明可硫化组合物(样品 6 和 7)通过本发明氟弹性体(基本上按照上面的聚合物 1 制备, 不同的是, 含有 76 wt%TFE 共聚单元、20 wt%P 单元和 4 wt%TFP 单元)与多羟基硫化剂的衍生物、酸受体、硫化促进剂以及其他成分在传统双辊开放式炼胶机上采用橡胶工业中使用的标准混炼技术进行混炼而制成。配方载于表 III。

硫化特性按照上述试验方法通过 MDR (在 177°C, 24 min) 做了测定。结果载于表 III

表III

成分, phr	样品 6	样品 7
聚合物	100	100
TBAHS ⁷	2.3	2.3
Maglite D	3.0	3.0
氢醌二乙酸酯	1.15	0
间苯二酚单苯甲酸酯	0	2.14
MT 碳黑	30	30
Ca(OH) ₂	6.0	6.0
硫化特性		
Tmin, dN·m	0.62	0.59
Tmax, dN·m	12.7	20.43
tc90, min	11.45	8.35

5 ⁷ 硫酸氢正四丁基铵

实例 9

本发明可硫化组合物(样品 8~12)通过本发明氟弹性体(基本上按照上面的聚合物 1 制备,不同的是,含有 73 wt%TFE 共聚单元、23 wt%P
 10 单元和 4 wt%TFP 单元)与双酚 AF 的各种不同季铵盐(1:1 摩尔比)、酸受体以及其他成分在传统双辊开放式炼胶机上采用橡胶工业中使用的标准混炼技术进行混炼而制成。配方载于表 IV。

硫化特性按照上述试验方法通过 ODR(在 177℃, 3°弧度, 12 min)做了测定。结果载于表 IV

表IV

成分, phr ¹	样品 8	样品 9	样品 10	样品 11	样品 12
聚合物	100	100	100	100	100
TMAHAF ⁸	2.54	0	0	0	0
TPrAHAF ⁹	0	3.21	0	0	0
MTBAHAF ¹⁰	0	0	3.15	0	0
TBAHAF ¹¹	0	0	0	3.45	0
TPeAHAF ¹²	0	0	0	0	3.78
Elastomag 170	3	3	3	3	3
Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6
MT 炭黑	30	30	30	30	30
硫化特性					
M _L , dN·m	7.5	4.4	3.6	4.4	3.8
M _H , dN·m	9.8	81.9	70.6	51.2	22.8
t _{s2} , min	--	4.0	3.8	4.4	--
tc90, min	--	13.7	7.6	19.3	--

5

⁸ 四甲基铵/BPAF 盐 (1:1 摩尔比)⁹ 四丙基铵/BPAF 盐 (1:1 摩尔比)¹⁰ 甲基三丁基铵/BPAF 盐 (1:1 摩尔比)¹¹ 四丁基铵/BPAF 盐 (1:1 摩尔比)¹² 四戊基铵/BPAF 盐 (1:1 摩尔比)