

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 214/26 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99804335.4

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441605C

[22] 申请日 1999.2.18 [21] 申请号 99804335.4

[30] 优先权

[32] 1998.3.23 [33] US [31] 60/079,061

[86] 国际申请 PCT/US1999/003490 1999.2.18

[87] 国际公布 WO1999/048939 英 1999.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.22

[73] 专利权人 德弘公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 W·M·格罗托尔特

[56] 参考文献

US4035565A 1977.7.12

US5639837A 1997.6.17

CN1119870A 1996.4.3

审查员 王 轶

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

可过氧化物硫化的全氟弹性体胶料和含它的
成形制品

[57] 摘要

一种具有改进加工性的全氟弹性体胶料，它包含全氟烯烃、全氟乙烯基醚和含卤硫化部位组分，其中该聚合物基本上不含可离子化的部分；和制备这种共聚物的方法；以及由其制得的制品。

1. 一种易于加工的可过氧化物硫化的全氟弹性体胶料，它包含：

A)基本上不含可离子化的端基的全氟弹性体，所述全氟弹性体包含得自下述1)、2)和3)的共聚单元，1)全氟烯烃，2)选自全氟(烷基乙烯基)醚、全氟(烷氧基乙烯基)醚和它们混合物的全氟乙烯基醚，和3)能参与过氧化物硫化反应的含卤素基团的硫化部位组分，所述卤素是碘或溴，所述硫化部位组分选自含至少一个这种卤素基团的氟化烯烃、含至少一个这种卤素基团的氟化乙烯基醚、含至少一个这种卤素基团的链转移剂和含至少一个这种卤素基团的引发剂，和它们的混合物；条件是硫化部位组分基本上不含腈基，和

B)过氧化物硫化剂。

2. 如权利要求1所述的过氧化物硫化的全氟弹性体胶料，其中全氟乙烯基醚选自全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚和全氟丙基乙烯基醚。

3. 如权利要求1所述的过氧化物硫化的全氟弹性体胶料，其中全氟弹性体基本上不含可离子化的端基，所述端基选自羧酸盐或羧酸端基和磺酸盐或磺酸端基。

4. 如权利要求1所述的过氧化物硫化的全氟弹性体胶料，其中所述全氟弹性体经下述方法制备，所述方法包括在自由基条件下将包含下列组分的可聚合混合物的水性乳液或悬浮液进行聚合：全氟烯烃和全氟烷基乙烯基醚或全氟烷氧基乙烯基醚及其混合物；能参与过氧化物硫化反应的含卤素的硫化部位组分，所述卤素是碘或溴；含氟脂族基团的亚磺酸盐和能将所述亚磺酸盐氧化成磺酰基的氧化剂，条件是硫化部位组分基本上不含腈基。

5. 一种成形制品，它包含如权利要求1所述的过氧化物硫化的全氟弹性体胶料。

6. 如权利要求1所述的过氧化物硫化的全氟弹性体胶料，其中全氟烯烃是四氟乙烯，全氟乙烯基醚是全氟甲基乙烯基醚。

7. 如权利要求1所述的过氧化物硫化的全氟弹性体胶料，其中硫化部位组分是所述链转移剂。

8. 如权利要求1所述的过氧化物硫化的全氟弹性体胶料，其中硫化部位组分是所述引发剂。

可过氧化物硫化的全氟弹性体胶料和含它的成形制品

发明的领域

本发明涉及具有优良的加工性并且在硫化时具有优良的物理性能的可过氧化物硫化的全氟弹性体组合物。

发明的背景

全氟弹性体（弹性全氟聚合物）是具有突出的高温耐用性和耐化学性的聚合材料。因此，这种组合物特别适用作会遇到高温和/或腐蚀性化学品的体系中的密封和垫圈。它们可用于诸如化学加工、半导体、航空航天、石油等工业领域。

全氟聚合物的突出性能大部分可归因于构成大部分聚合物主链（如四氟乙烯和全氟（烷基乙烯基）醚）的共聚合全氟单体单元的稳定性和惰性。为了完全达到弹性，一般如经硫化使全氟聚合物交联。为此，将少量的硫化部位单体（cure site monomer）与全氟单体单元共聚合。含至少一个溴代或碘代基团的硫化部位单体是已知的。当这种硫化部位单体与过氧化物和活性助剂组合时，它能提供适当硫化的组合物。

全氟弹性体是非常昂贵的材料，因而它仅在没有其它材料可完成上述工作的情况下才使用。由于原料的费用非常高，故必须将模塑操作过程中的边角料率保持最小。然而，已知全氟弹性体由于混炼、流动特性和脱模而非常难以加工。当使用常规的引发剂来制备聚合物（如过硫酸盐）时，聚合物的端基一般具有离子和/或酸的特征。这些一般存在的可离子化的聚合物端基易于与某些常用的添加剂（如酸接受体）发生不希望的反应。常用的酸接受体的例子是氧化锌、氢氧化钙、碳酸钙、氧化镁等。它们用于配料配方以束缚在全氟弹性体必须起作用的高温下可能产生的任何 HF 或其它酸。

WO-A-97/02300 描述了一种制备含氟聚合物的方法，该方法包括聚合含氟烯烃的水性乳液或悬浮液，其中引发剂是含氟脂族亚磺酸盐或亚磺酸和选自氯酸根离子、溴酸根离子和次氯酸根离子的氧化剂的混合物，条件是所述含氟脂族亚磺酸盐或含氟脂族亚磺酸和所述氧化剂是水溶性的。

FR-A-2 305 462 披露了通过将少量的溴三氟乙烯或溴四氟丁烯与某些选自含氟化合物的单体混合物共聚合制得的含氟聚合物。用于制造硫化含氟聚合物制品的含氟聚合物组合物可以通过将所得含氟聚合物或密切相关的含氟聚合物与有机过氧化物如过氧化二烷基混合，较好也加入二价金属氧化物和/或氢氧化物和合适的活性助剂如异氰脲酸三烯丙酯而制得。

US-A-5, 285, 002 披露了一种制备含氟聚合物的方法，它包括在自由基条件下将包含含氟脂族基团的亚磺酸盐和能将所述亚磺酸盐氧化成磺酰基的氧化剂的可聚合混合物

的水性乳液或悬浮液进行聚合。

非常需要具有很好的加工性能的全氟弹性体胶料。由于这些聚合物的许多应用也要求良好的密封能力，所以改进加工性的步骤最好不会对关键物理性能如抗压缩变定 (compression set resistance) 有不利影响。

发明的概述

本发明的全氟弹性体胶料采用一种全氟弹性体，该弹性体是使用氧化剂和 R_fSO_2Na 型全氟烷基亚磺酸盐的引发剂混合物制得。以这种方式制得的共聚物令人惊奇地可以象其它弹性体胶一样进行加工。它们易于在常规的开炼机或在混合设备即不需要加热至高于室温的开炼机或混合设备中加工。当加入酸接受体如 $Ca(OH)_2$ 时，它们的胶料粘度 (compound viscosity) 不会提高。这种全氟弹性体也具有改进的物理性能 (如抗压缩变定)。

本发明的一个实例提供一种易于加工并且基本上不含可离子化端基的可过氧化物硫化的全氟弹性体胶料。较好的是全氟弹性体基本上不含可离子化的端基，所述端基选自羧酸盐或羧酸端基和磺酸盐或磺酸端基。“基本上不含”这种端基是指这些端基中小于 10% 是可离子化的基团。此实例的胶料包含：

A) 包含得自下述 1)、2) 和 3) 的共聚单元的全氟弹性体，1) 全氟烯烃，2) 选自全氟 (烷基乙烯基) 醚、全氟 (烷氧基乙烯基) 醚和它们混合物的全氟乙烯基醚，和 3) 能参与过氧化物硫化反应的含卤素基团的硫化部位组分 (cure site component)，该组分选自含至少一个这种卤素基团的氟化烯烃、含至少一个这种卤素基团的氟化乙烯基醚、含至少一个这种卤素基团的链转移剂和含至少一个这种卤素基团的引发剂，和它们的混合物；条件是硫化部位组分基本上不含腈基，和

B) 过氧化物硫化剂。

在另一个实例中，本发明提供一种易于加工的可过氧化物硫化的全氟弹性体胶料，它包含：

A) 基本上不含可离子化的端基的全氟弹性体，其中该全氟弹性体包含得自下述 1)、2) 和 3) 的共聚单元，1) 全氟烯烃，2) 选自全氟 (烷基乙烯基) 醚、全氟 (烷氧基乙烯基) 醚和它们混合物的全氟乙烯基醚，和 3) 能参与过氧化物硫化反应的含溴或碘原子的硫化部位组分，该组分选自含至少一个这种原子的溴化或碘化烯烃、含至少一个这种原子的溴化或碘化乙烯基醚、溴化或碘化链转移剂、溴化或碘化引发剂，和它们的混合物；和

B) 过氧化物硫化剂。

本发明也提供一种改进全氟弹性体的加工性的方法，该方法包括在自由基条件下将包含全氟烯烃和全氟烷基乙烯基醚或全氟烷氧基乙烯基醚及其混合物、能参与过氧化物硫化反应的含卤硫化部位组分、含氟脂族基团的亚磺酸盐和能将所述亚磺酸盐氧化成磺酰基的氧化剂的可聚合混合物的水性乳液或悬浮液进行聚

合,条件是硫化部位组分基本上不含腈基。

本发明也提供一种改进全氟弹性体的加工性的方法,该方法包括在自由基条件下将包含全氟烯烃和全氟烷基乙烯基醚或全氟烷氧基乙烯基醚及其混合物、含溴或含碘的硫化部位组分、含氟脂族基团的亚磺酸盐和能将所述亚磺酸盐氧化成磺酰基的氧化剂的可聚合混合物的水性乳液或悬浮液进行聚合。

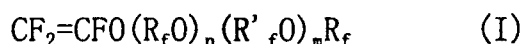
本发明还涉及由这种可硫化胶料制成的硫化和未硫化的制品。

详细描述

本发明的组合物包含可过氧化物硫化的全氟弹性体,该弹性体的特征在于具有改进的加工性和较小的与碱的反应性。这些组合物包含 a) 全氟弹性体,它包含全氟烯烃、全氟乙烯基醚和含有至少一个含溴或碘部分的硫化部位组分的共聚单元,和 b) 用作全氟弹性体的硫化剂的化合物。全氟弹性体基本上不含可离子化的端基,如那些可与碱反应的端基。这并不排除在全氟弹性体中存在交联所需的硫化部位。

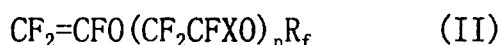
本发明有用的合适的全氟烯烃的例子包括四氟乙烯和六氟丙烯。

合适的全氟乙烯基醚的例子是那些下述结构式的醚:



其中 R_f 和 R'_f 是不同的含 2—6 个碳原子的线型或支化全氟亚烷基, m 和 n 独立地为 0—10, R_f 是含 1—6 个碳原子的全氟烷基。

较好种类的全氟(烷基乙烯基)醚包括下式组成:



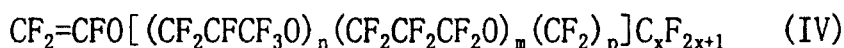
其中 X 是 F 或 CF_3 , n 是 0—5, R_f 是含 1—6 个碳原子的全氟烷基。

最好的全氟(烷基乙烯基)醚是那些其中 n 为 0 或 1 并且 R_f 含 1—3 个碳原子的醚。这种全氟醚的例子包括全氟(甲基乙烯基)醚、全氟(乙基乙烯基)醚和全氟(丙基乙烯基)醚。其它有用的单体包括下式化合物:



其中 R_f 是含 1—6 个碳原子的全氟烷基, $m=0$ 或 1, $n=0—5$, $\text{Z}=\text{F}$ 或 CF_3 。

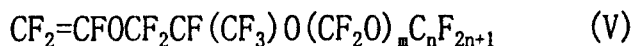
这种类型醚的较好例子是其中的 R_f 为 C_3F_7 、 $m=0$ 并且 $n=1$ 的醚。本发明有用的其它全氟(烷基乙烯基)醚单体包括下式化合物:



其中 m 和 $n=1-10$, $p=0-3$, 以及 $x=1-5$ 。

这种类型醚的较好例子包括其中 $n=0-1$, $m=0-1$ 并且 $x=1$ 的化合物。

本发明有用的全氟(烷氧基乙烯基)醚的例子包括:



其中 $n=1-5$, $m=1-3$, 并且较好的是 $n=1$ 。

本发明有用的全氟乙烯基醚的具体例子包括 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

也可以使用全氟(烷基乙烯基)醚和全氟(烷氧基乙烯基)醚的混合物。

较好的共聚物由四氟乙烯和至少一种全氟(烷基乙烯基)醚作为主要单体单元组成。在这种共聚物中, 共聚合全氟醚单元占聚合物中单体单元总量的约 15—50 摩尔%。

本发明所用的硫化部位组分是能参与过氧化物硫化反应的含卤物质。卤素典型的是溴或碘。合适的硫化部位组分包括含 2—4 个碳原子的末端不饱和单烯烃如溴二氟乙烯、溴三氟乙烯、碘三氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1。其它合适的硫化部位组分的例子包括 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 。较好的是所有或基本上所有这些组分都是烯属不饱和单体。

其它有用的硫化部位组分是溴化或碘化链转移剂和引发剂。有用的链转移剂的例子包括全氟烷基溴或全氟烷基碘。有用的引发剂的例子包括 $\text{NaO}_2\text{SC}_2\text{F}_4\text{OF}_4\text{X}$ (其中 X 是 Br 或 I)。

本发明所用的合适的过氧化物硫化剂是那些在硫化温度下能产生自由基的硫化剂。在高于 50°C 的温度下分解的过氧化二烷基或双(过氧化二烷基)是特别好的。在许多情况下, 宜使用含有连接到过氧基的氧上的叔碳原子的过氧化二叔丁基。这种类型的最有用的过氧化物是 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3 和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。其它过氧化物可以选自下述这些化合物, 如过氧化二枯基、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、 α, α' -二(叔丁基过氧基)-二异丙苯)和二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)-丁基]碳酸酯。一般来说, 每 100 份全氟弹性体使用约 1—3 份过氧化物。

通常与作为硫化剂体系一部分的组合物共混的另一种物质是活性助剂, 该活性助剂由能与过氧化物一起提供有用硫化的多不饱和化合物组成。每 100 份全氟弹性体, 这些活性助剂的加入量可为 0.1—10 份, 较好是每 100 份全氟弹性体,

所述加入量为 2—5 份。有用的活性助剂的例子包括氰脲酸三烯丙酯；异氰脲酸三烯丙酯；异氰脲酸三(甲基烯丙)酯；三(二烯丙胺)-s-三嗪；亚磷酸三烯丙酯；N, N-二烯丙基丙烯酰胺；六烯丙基磷酰胺；N, N, N', N'-四烷基四邻苯二酰胺；N, N, N', N'-四烯丙基丙二酰胺；异氰脲酸三乙酯；2, 4, 6-三乙烯基甲基三硅氧烷；和三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰脲酸酯。特别有用的是异氰脲酸三烯丙酯。

其它有用的活性助剂包括在 EPA 0 661 304 A1、EPA 0 784 064 A1 和 EPA 0 769 521 A1 中披露的二烯烃类。

一般在全氟弹性体混炼中使用的添加剂如炭黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料和加工助剂可以加到本发明的组合物中，只要它们对所需应用的条件有合适的稳定性。尤其是通过加入全氟聚醚可以提高低温性能（参看美国专利 5, 268, 405）。

炭黑填料可用于弹性体中作为一种平衡组合物的模量、拉伸强度、伸长率、硬度、耐磨性、电导率和加工性的手段。合适的例子包括牌号为 N-991、N-990、N-908 和 N-907 的 MT 炭黑（中粒子热裂炭黑），和大粒度的炉法炭黑。当使用这种大粒度炭黑时，其量为 1—70 phr 时通常就足够了。

另外，在组合物中也可以存在含氟聚合物填料。一般来说，每 100 份全氟弹性体，含氟聚合物填料的用量为 1—50 份。含氟聚合物填料可以是细微、易于分散的塑料含氟聚合物，它在制备和硫化全氟弹性体组合物所用的最高温度下是固体。固体意味着含氟塑料（若部分结晶的话）具有高于全氟弹性体的加工温度的结晶熔化温度。这种细微、易于分散的含氟塑料通常称为细粉或含氟添加剂。细粉通常是部分结晶的聚合物。

本发明的方法包括在自由基聚合过程中使用全氟亚磺酸盐和氧化剂。聚合过程包括各单体单独或以在有机溶剂或水中的溶液、乳液或分散体的形式进行自由基聚合。由于快速和几乎完全的单体转化、易于除去聚合热并且容易分离聚合物的原因，所以在水性乳液或悬浮液中聚合通常是较好的。乳液或悬浮聚合一般包括在无机自由基引发剂体系和表面活性剂或悬浮剂存在下在水性介质中聚合单体。

水性乳液聚合可以在稳态的条件下连续地进行，例如在最佳的压力和温度条件下将单体、水、表面活性剂、缓冲剂和催化剂连续地送入搅拌反应器中，同时连续地排出所得的乳液或悬浮液。另一种方法是分批或半分批聚合，它是将各组分送入搅拌反应器中，使它们在设定的温度下反应规定的时间，或者将各组分加

到反应器中，再将单体加入反应器中，以保持恒定的压力直到形成所需量的聚合物。

本发明一种有用的含氟脂族亚硫酸盐披露于美国专利 5,285,002 中，该专利的内容在此参考引用，该亚硫酸盐可用下述通式表示：



或



其中 R^3_f 代表含如 1—20 个碳原子，较好含 4—10 个碳原子的一价含氟脂族基团， R^2_f 代表含如 1—20 个碳原子，较好含 2—10 个碳原子的多价，较好是二价的含氟脂族基团，M 代表氢或化合价为 x 的阳离子，所述 x 为 1—2，较好为 1，n 为 1—4，较好为 1 或 2。

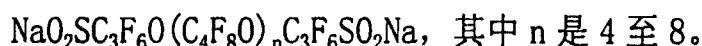
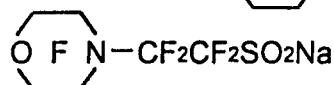
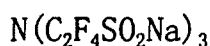
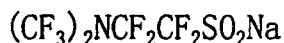
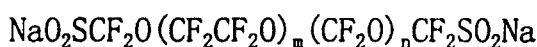
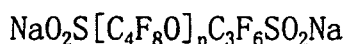
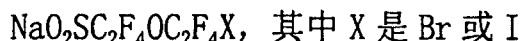
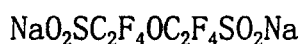
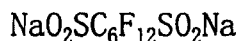
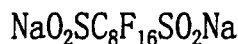
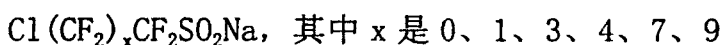
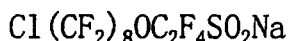
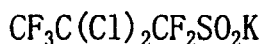
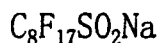
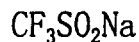
一价含氟脂族基团 R^3_f 是氟化、稳定、惰性、非极性的饱和部分。它可以是直链、支链，并且它若足够大，则可以是环状或其组合，如烷基环脂族基团。一般来说， R^3_f 包含 1—20 个碳原子，较好含 4—10 个碳原子，并且它包含 40—83 重量%，较好为 50—78 重量%的氟。较好的化合物是那些其中 R^3_f 基团全部或基本上完全氟化的化合物，在这种情况下其中的 R^3_f 为全氟烷基，即 $C_n F_{2n+1}$ ，其中 n 为 1—20。

多价，较好是二价的含氟脂族基团 R^2_f 是氟化、稳定、惰性、非极性的饱和部分。它可以是直链、支链，并且它若足够大，则可以是环状或其组合，如烷基环脂族二基团。一般来说， R^2_f 包含 1—20 个碳原子，较好含 2—10 个碳原子。较好的化合物是那些其中 R^2_f 基团是全氟亚烷基，即 $C_n F_{2n}$ （其中 n 为 1—20），或者是全氟环烷基，即 $C_n F_{2n}$ （其中 n 为 5—20）的化合物。

关于 R^3_f 或 R^2_f ，碳原子的骨架链中可以插入二价氧、六价硫或三价氮杂原子，各杂原子只连接到碳原子上，但较好是当存在这种杂原子时，这种骨架链中每两个碳原子上不含多于一个的所述杂原子。可以存在一个偶然的连接在碳上的氢原子、碘原子、溴原子或氯原子；然而，当存在这些原子时，它们在链中每两个碳原子上的存在量宜不多于一个。当 R^3_f 或 R^2_f 是或包含环状结构时，这种结构较好包含 6 元环原子，其中的 1 个或 2 个原子可以是所述杂原子，如氧和/或氮原子。 R^3_f 基团的例子是氟化烷基，如 $C_4 F_9$ —、 $C_6 F_{13}$ —、 $C_8 F_{17}$ —，烷氧基烷基如 $C_3 F_7 OCF_2$ —。 R^2_f 的例子是氟化亚烷基，如— $C_4 F_8$ —、— $C_8 F_{16}$ —。当指明 R^3_f 是特定的基团如

C_8F_{17} --时, 应明白的是这种基团可以代表诸如 C_6F_{13} --至 $C_{10}F_{21}$ --的混合基团的平均结构, 所述混合基团也可以包括支化结构。

本发明方法有用的代表性含氟脂族亚磺酸盐化合物包括下述各物质:



视是否需要使用亚磺酸盐作为引发剂、单体或既作为引发剂又作为单体, 可以使用一亚磺酸盐、二亚磺酸盐和三亚磺酸盐的混合物。当使用多价亚磺酸盐如那些由式 VII 表示的亚磺酸盐时, 亚磺酸盐是单体, 并将氟化部分加到聚合物主链上。当使用一亚磺酸盐时, 加入氟化部分作为聚合物端基。

本发明方法所用的含氟脂族亚磺酸盐的量例如可以视所需聚合物的分子量而变。含氟脂族亚磺酸盐的量较好是以单体总量计 0.01—50 摩尔%, 最好 0.05—10 摩尔%的亚磺酸盐化合物。

除了亚磺酸盐外, 可以存在其它还原剂, 如亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、偏亚硫

酸氢盐、连二亚硫酸盐、硫代亚硫酸盐、亚磷酸盐中的钠盐、钾盐或铵盐，甲醛合次硫酸氢盐或次磷酸盐中的钠盐或钾盐。也可以存在活化剂如亚铁盐、亚铜盐和银盐。

本发明方法所用的氧化剂是水溶性的，它可将亚磺酸盐转变成磺酰基部分。确信本发明方法制得的磺酰基能消除 SO_2 ，并形成能引发烯属不饱和单体进行聚合的氟化基团。

许多有用的氧化剂是已知的，它们在美国专利 5,285,002 中披露。这种有用氧化剂的代表性例子是过硫酸、过磷酸、过硼酸、过碳酸、溴酸、氯酸和次氯酸的钠盐、钾盐和铵盐。其它有用的氧化剂包括铈(IV)化合物，如 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 。应明白的是这些氧化剂一览表仅仅是举例之用。本领域的普通技术人员将明白基于上述内容本发明还有其它有用的氧化剂。

氧化剂的用量可视所用的具体的氧化剂和亚磺酸盐而变。一般使用等摩尔量或更少（以亚磺酸盐的量为基准计）。

本发明的可硫化组合物可通过将全氟弹性体、过氧化物硫化剂和其它添加剂在常规橡胶加工设备中混合而制得。这种设备包括橡胶开炼机、密炼机如班伯里密炼机，和混合挤出机。

在本发明之前，人们难以制备含全氟弹性体的组合物。一般来说，这种组合物需要使用加热的加工设备，防止组合物形成易碎的物质。本发明的全氟弹性体胶料在混炼过程中不需要使用加热的辊或加工设备。它们可以在环境温度下制备，而不会形成易碎的物质。在全氟弹性体上基本上不存在反应性端基至少是造成这种情况的部分原因。基本上不存在这些基团可最大限度地减少反应性问题，如在加入酸接受体的过程中所发生的放热或粘度明显提高。胶料粘度不会提高能防止流动和填充模腔的问题。在较低温度下混炼的能力使过早开始硫化或交联反应的问题降至最小。

本发明的可硫化组合物可用于制造诸如垫圈、软管和密封之类的制品。这种制品经下述方法制得，在加压下将可硫化组合物与各种添加剂的配料配方进行模塑，硫化该部件，然后将其进行后硫化循环。在模塑步骤的过程中，本发明的全氟弹性体还显示出其它的优点。填模较快或所需压力较低，表明粘度较小。当从模具上去除模压部件（press cured part）或注塑部件时，明显看到脱模改进。硫化组合物具有优良的热稳定性和耐化学性。它们特别可用于下述用途，例如制造半导体设备用的密封和垫圈以及用于高温汽车应用的密封。

下述实施例将进一步说明本发明。在这些实施例中，按下述方法测试性能。

用 ASTM D 1646-96（在 121℃时 ML 1+10）测定门尼粘度。结果以门尼单位记录。

按 ASTM D 5289-95 在 177℃时，不预热，过程时间为 12 分钟（除非另有说明外）和 0.5° 弧度下，使用 Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) 型号为 2000 对混炼的混合物进行硫化流变性试验。测定最小扭矩（ML）、最大扭矩（MH）值，即在规定的没有平顶或最大值的时间内达到的最高扭矩。也记录： t_{s2} （扭矩提高到高于 ML 2 个单位的时间）， t'_{50} （扭矩达到 $ML + 0.5[MH-ML]$ 的时间）和 t'_{90} （扭矩达到 $ML + 0.9[MH-ML]$ 的时间）。扭矩以分牛顿米（dNm）表示。

以约 6.9 兆帕斯卡（MPa）压制指定的时间和温度来制备测定物理性能的模压样品（除非另有说明外均为 150×150×2.0 mm 的片）。

将模压样品放在循环空气烘箱内来制备后硫化样品。使烘箱保持在指定的温度，对样品处理指定的时间。

以兆帕斯卡（MPa）来记录每单位面积上的力。

按 ASTM D-412 来测定物理性能，按 ASTM D2240 来测定硬度。

按 ASTM D 395-89 方法 B 在 200℃时用 0.139 英寸（3.5 毫米）的 O 形圈压 70 小时来测定压缩变定。结果以 % 来表示。

实施例 1

除了所用的单体和其它组分以重量为克表示如下外，其余均按美国专利 5,285,002 中实施例 1 相类似的方式来制备若干含氟聚合物。所用的单体是四氟乙烯（TFE）、全氟甲基乙烯基醚（PMVE）和溴三氟乙烯（BTFE）。将 $(NH_4)_2S_2O_8$ 记为 APS。按美国专利 5,285,002 中所述的方法制备氟化物亚磺酸盐（ $C_4F_9SO_2Na$ ）。

	对比聚合物 A	聚合物 A
去离子 (DI) 水	2,777	2,774
$C_7F_{15}COONH_4$:	15.9	15.9
K_2HPO_4 :	10	10
$C_4F_9SO_2Na$:	-----	4
预加入单体:		
TFE:	142	140
PMVE:	342	331
BTFE:	3.9	3
注入的 APS:	2	3
反应时间内送入的单体		
TFE:	662	664
PMVE:	496	497
BTFE:	9.7	9.9

对于对比聚合物 A, 在 60℃ 时聚合 651 分钟, 对于聚合物 A, 在 71℃ 时聚合 262 分钟。两种聚合都在压力为 16 巴下进行。

在两种情况下都获得水澄清的透明聚合物胶乳。使用在 1000 毫升 DI 水中的 30 克 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 使胶乳凝结。过滤聚合物, 用热 DI 水洗涤若干次, 在 100℃ 的循环空气烘箱内干燥过夜, 获得聚合物胶。

对比聚合物 A 的门尼粘度 (在 121℃ 时 ML 1+10) 为 76, 而聚合物 A 为 96。

混炼 100 重量份各聚合物胶, 其办法是在各聚合物胶中加入 15 重量份 (phr) N990 炭黑、5 phr 氧化锌、1.5 phr 购自 Atochem 的 Luperco™ 101 XL 有机过氧化物和 2 phr 购自 Harwick 的异氰酸三烯丙酯-干液体提浓物 (TAIC-DLC; 72% 活性)。

聚合物 A 在开炼机上以常规方式进行混炼。对比聚合物 A 必须在加热的 (50—70℃) 开炼机上进行混炼, 因为若以常规方式 (即使用标准或不加热的条件) 混炼的话它会变脆并变成粉末。

表 1 列出了从 MDR 测试获得的流变性数据。

表 1

MDR (177°C)	对比胶料 A	胶料 A
ML (dNm):	5.1	3.0
MH (dNm):	26	20
t _{s2} (分钟):	0.44	0.48
t' 50 (分钟):	0.65	0.68
t' 90 (分钟):	1.51	1.76

从 MDR 数据可以看出, 与胶料 A 相比, 对比胶料 A 的 ML (胶料粘度的一种度量) 明显提高, 即使对比聚合物 A 的门尼粘度比聚合物 A 的低。换句话说, 即使对比聚合物 A 的原料聚合物粘度比聚合物 A 的低, 加入填料、酸接受体和硫化剂也使对比胶料 A 的胶料粘度提高到高于胶料 A 的胶料粘度。

胶料硫化后, 获得表 2 所列的数据。在 150°C 时平板硫化机硫化对比胶料 A 10 分钟, 随后在 150°C 时后硫化 16 小时, 再在 200°C 时进一步后硫化 8 小时。在 177°C 时平板硫化机硫化胶料 A 10 分钟, 随后在 200°C 时后硫化 20 小时。试图按胶料 A 相同的方式硫化和后硫化对比胶料 A, 但这种尝试是失败的, 因为在试验样品中产生翘曲并形成裂纹。

表 2

	对比胶料 A	胶料 A
拉伸强度 (MPa)	24.5	19.6
断裂伸长 (%)	165	136
100%模量 (MPa)	14.1	12.7
硬度 (肖氏 A)	87	80
压缩变定 O 形圈, 在 200°C 时 70 小时	42%	30%

胶料 A 的抗压缩变定明显好于对比胶料 A 的抗压缩变定。对比胶料 A 也需要热辊混炼、较低的平板硫化机硫化温度和两步后硫化。

实施例 2

制备这些样品, 用来说明当与碱或酸接受体混炼时聚合物的反应性。

除了不使用 BTFE，而使用 4 克 APS 和 5.4 克 $C_4F_9SO_2Na$ 并且在 11.6 巴的压力下进行聚合外，其余均按聚合物 A 类似的方式制备聚合物 B。

除了不使用亚磺酸盐，仅使用 1 克 APS 并且在 11.0 巴的压力下进行聚合外，其余均按聚合物 B 类似的方式制备对比聚合物 B。

聚合物 B 的门尼粘度（在 121°C 时 ML 1+10）为 38，而对比聚合物 B 为 73。

对比聚合物 B 与 15 phr 的 MT N990 炭黑和 6 phr 的 $Ca(OH)_2$ 混炼。在混炼过程中，各组分混合开始放热，并形成易脆的胶料。当在 177°C 时经 MDR 测试所得的对比化合物 B 时，易脆胶料的扭矩在 30 秒钟内从开始的 3.4 dNm 提高到 17 dNm，并在 10 分钟内持续升高到 20 dNm。

聚合物 B 用与对比胶料 B 相同的添加剂进行混炼。各组分混合在开炼机上保持为粘性片状，其在 177°C 的 MDR 上在 8 分钟内扭矩升高小于 1.1 dNm。

这些结果表明当加入碱性组分如酸接受体时本发明胶料的反应性明显较低。这种差异即使在胶料中不存在硫化部位组分时也显而易见。