

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809943.5

[51] Int. Cl.

C08L 27/12 (2006.01)

C08L 29/10 (2006.01)

C08L 27/14 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

C08F 214/24 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250642C

[22] 申请日 2002.5.15 [21] 申请号 02809943.5

[30] 优先权

[32] 2001.5.15 [33] US [31] 60/290,905

[32] 2002.5.2 [33] US [31] 10/138,069

[86] 国际申请 PCT/US2002/015371 2002.5.15

[87] 国际公布 WO2002/092687 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 P·L·唐

审查员 李茂家

[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 16 页

[54] 发明名称

可硫化耐碱氟弹性体

[57] 摘要

一种耐碱、基本无定形氟弹性体，包含（1）10~40mol% 乙烯单元，（2）32~60mol% 四氟乙烯单元，（3）20~40mol% 选自全氟（烷基乙烯基醚）、全氟（烷基链烯基醚）和全氟（烷氧基链烯基醚）的全氟醚单元和（4）0.1~15mol% 硫化部位单体，选自 i) 3,3,3-三氟-1-丙烯，ii) 三氟乙烯，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。这类氟弹性体可用多羟基硫化剂进行硫化。所制成的硫化氟弹性体组合物耐胺、强碱和硫化氢的侵蚀并兼具有良好低温和高温性能，而且它们耐油溶胀。

1. 一种氟弹性体，包含下列共聚单元：10~40 mol% 乙烯；
20~40 mol% 全氟醚，选自全氟（烷基乙烯基醚）、全氟（烷基
5 链烯基醚）和全氟（烷氧基链烯基醚）；32~60 mol% 四氟乙烯；
和 0.1~15 mol% 硫化部位单体，选自 i) 3,3,3-三氟-1-丙烯，ii)
三氟乙烯，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。

2. 权利要求 1 的氟弹性体，其中所述硫化部位单体是
10 3,3,3-三氟-1-丙烯。

3. 权利要求 1 的氟弹性体，其中所述全氟醚是全氟（甲
基乙烯基醚）。

4. 一种可硫化氟弹性体组合物，包含

A) 一种氟弹性体，包含下列共聚单元：10~40 mol% 乙烯；
15 20~40 mol% 全氟醚，选自全氟（烷基乙烯基醚）、全
氟（烷基链烯基醚）和全氟（烷氧基链烯基醚）；32~
60 mol% 四氟乙烯；和 0.1~15 mol% 硫化部位单体，选
自 i) 3,3,3-三氟-1-丙烯，ii) 三氟乙烯，iii)
1,2,3,3,3-五氟丙烯，iv) 1,1,3,3,3-五氟丙烯，以
20 及 v) 2,3,3,3-四氟丙烯；

B) 在每 100 份氟弹性体中占 0.1~20 重量份的多羟基硫
化剂；

C) 在每 100 份氟弹性体中占 1~30 重量份的酸受体；以
及

25 D) 在每 100 份氟弹性体中占 0.1~20 重量份的硫化促进
剂。

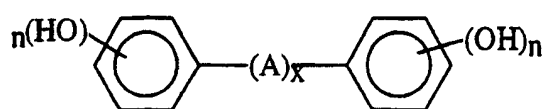
5. 权利要求 4 的可硫化氟弹性体组合物，其中所述硫化
部位单体是 3,3,3-三氟-1-丙烯。

6. 权利要求 4 的可硫化氟弹性体组合物，其中所述氟弹
30 性体中的所述全氟醚是全氟（甲基乙烯基醚）。

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

8. 权利要求 4 的可硫化氟弹性体组合物, 其中所述多羟基硫化剂 B 是选自下列的硫化剂: i) 二羟基、三羟基和四羟基-苯、-萘和-蒽;

ii) 下列通式的双酚



其中 A 是稳定二价基团; x 是 0 或 1; 并且 n 是 1 或 2;

iii) 双酚阴离子的碱金属盐, iv) 双酚阴离子的季铵盐和季磷鎓盐, v) 双酚阴离子的叔铯盐, 和 vi) 酚的酯。

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 选自季铵盐、叔铯盐和季磷鎓盐。

10. 权利要求 9 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 (B) 的叔铯盐。

11. 一种可硫化氟弹性体组合物, 包含

- A) 一种氟弹性体, 包含下列共聚单元: 10~40 mol% 乙烯; 20~40 mol% 全氟醚, 选自全氟(烷基乙烯基醚)、全氟(烷基链烯基醚)和全氟(烷氧基链烯基醚); 32~60 mol% 四氟乙烯; 和 0.1~15 mol% 硫化部位单体, 选自 i) 3,3,3-三氟-1-丙烯, ii) 三氟乙烯, 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) 选自 i) 双酚的季铵盐, ii) 双酚的季磷鎓盐和 iii) 双酚的叔铯盐的化合物;

C) 酸受体。

12. 权利要求 11 的可硫化氟弹性体组合物, 还包含 E) 占每 100 份氟弹性体 0.2~7 重量份的有机过氧化物以及 F) 占每 100 份氟弹性体 0.1~10 重量份的多官能活性助剂。

5 13. 权利要求 11 的可硫化氟弹性体组合物, 其中所述双酚的季铵盐是通式 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 季铵离子与 六氟异丙叉-双(4-羟基苯) 的 1:1 摩尔比盐。

10 14. 权利要求 13 的可硫化氟弹性体组合物, 其中所述六氟异丙叉-双(4-羟基苯) 的季铵盐选自 a) 四丙基铵/六氟异丙叉-双(4-羟基苯) 盐, b) 甲基三丁基铵/六氟异丙叉-双(4-羟基苯) 盐, 和 c) 四丁基铵/六氟异丙叉-双(4-羟基苯) 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，包含下列共聚单元：1) 乙烯，2) 全氟醚如全氟(烷基乙烯基醚)或全氟(烷基或烷氧基链烯基醚)，3) 四氟乙烯，以及4) 硫化部位单体，选自基团i) 3,3,3-三氟-1-丙烯，ii) 三氟乙烯，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。

10 背景技术

由乙烯(E)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、四氟乙烯(TFE)和硫化部位单体的共聚物制成的耐碱特种氟弹性体在本领域中是已知的(美国专利4,694,045)。除了耐强碱侵蚀之外，此类氟弹性体还具有在低温和高温良好的密封性能并且在油中表现为低溶胀。

15 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加热所形成的混合物，借此促使硫化剂与沿聚合物主链或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连接导致具有三维网状结构的交联聚合物组合物形成。氟弹性体通常使用的硫化剂包括二官能亲核反应物，如多羟基化合物或二胺。替代地，含有有机过氧化物和不饱和活性助剂如多官能异氰脲酸酯的过氧硫化体系也可使用。

25 美国专利4,694,045公开了几种可结合到E/PAVE/TFE特种氟弹性体中去的硫化部位单体。这些单体包括溴化或碘化的 α -烯烃，以及各种卤代乙烯基醚。此类氟弹性体可用过氧化物或锡化合物硫化，但不用多羟基硫化剂。然而，在许多最终用途中，若能用多羟基化合物来硫化E/PAVE/TFE氟弹性体却是有利的，因为此种类型交联体系能改善脱模性能并提高超耐压缩永久形变(即压缩永久变形较低)。

30 因此，特别希望能有一种改进的专用E/PAVE/TFE氟弹性体，它能够耐碱性流体和油溶胀并且容易用多羟基硫化体系交联形成具有优良抗张性能和耐压缩永久变形的硫化制品。

发明概述

现已惊奇地发现, 在乙烯/全氟醚/四氟乙烯共聚物中引入选自 i) 3, 3, 3-三氟-1-丙烯, ii) 三氟乙烯, 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将改进此类特种氟弹性体的多羟基硫化, 同时又不显著降低此类氟弹性体耐碱性流体或油的性能且不显著改变此类氟弹性体的低和高温密封能力。制成的硫化氟弹性体制品具有优异的耐压缩永久变形和抗张性能。

据此, 本发明的一个方面是一种特种氟弹性体, 包含下列共聚单元: 10~40 mol% 乙烯; 20~40 mol% 全氟醚, 选自全氟(烷基乙烯基醚)、全氟(烷基链烯基醚)和全氟(烷氧基链烯基醚); 32~60 mol% 四氟乙烯; 和 0.1~15 mol% 硫化部位单体, 选自 i) 3, 3, 3-三氟-1-丙烯, ii) 三氟乙烯, 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。

本发明另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: 10~40 mol% 乙烯; 20~40 mol% 全氟醚, 选自全氟(烷基乙烯基醚)、全氟(烷基链烯基醚)和全氟(烷氧基链烯基醚); 32~60 mol% 四氟乙烯; 和 0.1~15 mol% 硫化部位单体, 选自 i) 3, 3, 3-三氟-1-丙烯, ii) 三氟乙烯, 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) 在每 100 份氟弹性体中占 0.1~20 重量份的多羟基硫化剂;
- C) 在每 100 份氟弹性体中占 1~30 重量份的酸受体; 以及
- D) 在每 100 份氟弹性体中占 0.1~20 重量份的硫化促进剂。

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。

发明详述

本发明氟弹性体包含下列共聚单元: 1) 乙烯 (E), 2) 选自全氟(烷基乙烯基醚) (PAVE)、全氟(烷基链烯基醚)和全氟(烷氧基链烯基醚)的全氟醚, 3) 四氟乙烯 (TFE), 以及 4) 硫化部位单体, 选自基团 i) 3, 3, 3-三氟-1-丙烯 (TFP), ii) 三氟乙烯 (TrFE), 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。

少量(即少于总量的约 20 mol%)其他可共聚单体也可存在于本发明氟弹性体中。此类单体的例子包括但不限于, 氯三氟乙烯; 氟乙烯; 丙烯; 异丁烯; 和含溴或含碘硫化部位单体, 例如,
 5 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$; 1-溴-2, 2-二氟乙烯; 溴三氟乙烯; 4-溴-3, 3, 4, 4-四氟-1-丁烯; 4-溴-1, 1, 2-三氟-1-丁烯; 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-1-丁烯。替代地, 溴或碘硫化部位可任选地通过在聚合期间采用碘化或
 10 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。溴化或碘化基团的存在使得本发明氟弹性体能够除了以多羟基硫化剂之外也可以有机过氧化物实现硫化。

一般而言, 以共聚的单体总摩尔数为基准计, 本发明氟弹性体包含 10~40(优选 20~40) mol%共聚乙烯单元。乙烯含量过少, 对氟弹性体的低温密封性能产生不利影响, 而乙烯过多, 则对氟弹性体的
 15 耐碱和耐油溶胀性能有不利影响。

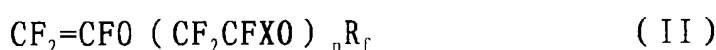
以共聚单体的总摩尔数为基准计, 本发明氟弹性体通常包含 20~40(优选 20~30) mol%共聚全氟醚单元, 选自全氟(烷基乙烯基醚)、全氟(烷基链烯基醚)和全氟(烷氧基链烯基醚)。全氟醚过少, 将对本发明氟弹性体的低温密封性能产生负面影响, 而全氟醚过多, 则
 20 导致聚合物生产成本过高。

适合用作单体的全氟(烷基乙烯基醚)包括以下通式的那些



其中 R_f 和 $\text{R}_{f'}$ 是不同的 2~6 个碳原子的线型或支链全氟亚烷基基团, m 和 n 独立地是 0~10, 并且 R_f 是 1~6 个碳原子的全氟烷基
 25 基团。

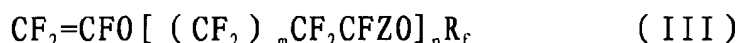
一类优选的全氟(烷基乙烯基醚)包括下列通式的组合物



其中 X 是 F 或 CF_3 , n 是 0~5, 且 R_f 是 1~6 个碳原子的全氟烷基基团。

30 最优选的一类全氟(烷基乙烯基醚)包括那些式中 n 是 0 或 1 且 R_f 包含 1~3 个碳原子者。此类全氟代醚的例子包括全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)和全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)。其他有用的单体包

括下列通式的化合物

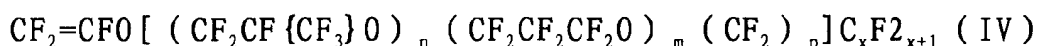


其中 R_f 是 1~6 个碳原子的全氟烷基基团,

$m=0$ 或 1, $n=0\sim5$, 并且 $Z=\text{F}$ 或 CF_3 。

- 5 此类当中优选是式中 R_f 为 C_3F_7 , $m=0$ 并且 $n=1$ 的那些。

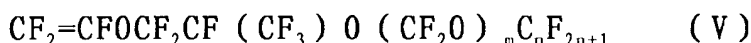
另外的全氟(烷基乙烯基醚)单体包括下列通式的化合物



其中 m 和 n 独立地 $=0\sim10$, $p=0\sim3$, 且 $x=1\sim5$ 。

这类当中优选的包括式中 $n=0\sim1$, $m=0\sim1$ 且 $x=1$ 的化合物。

- 10 另外的有用全氟(烷基乙烯基醚)的例子包括



其中 $n=1\sim5$, $m=1\sim3$, 且其中, 优选的是, $n=?$

适合用作单体的全氟(烷基链烯基醚)包括通式VI的那些



- 15 其中 R_f 是全氟线型或支链脂族基团, 包含 1~20, 优选 1~10, 最优选 1~4 个碳原子, 并且 n 是 1~4 的整数。具体例子包括但不限于全氟(丙氧基烯丙基醚)和全氟(丙氧基丁烯基醚)。

- 全氟(烷氧基链烯基醚)不同于全氟(烷基链烯基醚)之处在于, 通式VI中的 R_f 在其脂族链中包含至少一个氧原子。具体例子包括但不限于全氟(甲氧基乙氧基烯丙基醚)。

以共聚单体总摩尔数为基准计, 本发明氟弹性体中还包含 32~60 (优选 40~50) mol% 共聚四氟乙烯单元。TFE 过少, 对于耐油溶胀性将产生不利影响, 然而 TFE 含量过高, 有可能引入结晶, 从而对诸如伸长率和压缩永久变形之类的弹性体性能产生负面影响。

- 25 本发明氟弹性体还包含 0.1~15 (优选 2~10, 最优选 2~6) mol% (以共聚单体总摩尔数为基准计) 共聚硫化部位单体单元。硫化部位单体选自 i) 3,3,3-三氟-1-丙烯, ii) 三氟乙烯, 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。

- 30 据信, 在多羟基硫化过程期间, 位于和氟弹性体聚合物链中四氟乙烯单元相邻位置的某些共聚硫化部位单体单元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于与多羟基硫化剂起反应形成交联。含有少于 0.1 mol% 这些硫化部位单体之一单元

的氟弹性体不能形成足以产生具有大多数最终用途所要求抗张性能的硫化产品的交联数目。含有大于 15 mol% 这些硫化部位单体的氟弹性体也不理想, 因为 i) 聚合速率下降, 并且 ii) 氟弹性体的耐碱性能降低。

5 本发明氟弹性体一般通过自由基乳液或悬浮聚合来制备。优选聚合按照本领域熟知的连续、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。

在半连续乳液聚合方法中, 将具有要求组成的气态单体混合物(初始单体装料) 引入到装有水溶液的反应器中。一般地, 该水溶液的 pH 10 值控制在 1~8 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, 例如预先制备的氟弹性体晶种聚合物, 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、E、全氟醚和硫化部位单体。初 15 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 20 ℃。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, 以控制的速率加入另外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。聚合压力控制在 0.5~10 MPa, 优选 1~6.2 MPa 之间。

25 该半连续聚合方法所采用的典型聚合时间介于 2~30 h。

合适的连续乳液聚合方法在以下方面不同于半连续方法。在连续方法中, 气态单体和其他成分, 例如水溶性单体、链转移剂、缓冲剂、碱、聚合引发剂、表面活性剂等溶液, 以分开的流股形式和恒定流率喂入到反应器中。连续方法反应混合物的温度维持在 25℃~130℃, 30 优选 80℃~120℃。

本发明可硫化组合物包含本发明氟弹性体、多羟基硫化剂、酸受体以及硫化(或固化)促进剂。在氟弹性体包含溴或碘原子硫化部位

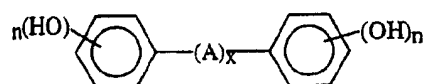
的情况下, 本发明可硫化组合物也可任选地包含有机过氧化物和多官能硫化活性助剂。后一种组合物产生的硫化制品含有由于多羟基和过氧化物硫化体系二者而产生的交联, 因此有时在本领域中被称为双硫化弹性体。

5 本发明可硫化氟弹性体组合物可包含:

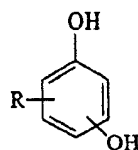
A) 一种特种氟弹性体, 包含下列共聚单元: 10~40 mol% 乙烯; 20~40 mol% 全氟醚, 选自全氟(烷基乙烯基醚)、全氟(烷基链烯基醚)和全氟(烷氧基链烯基醚); 32~60 mol% 四氟乙烯; 和 0.1~15 mol% 硫化部位单体, 选自 i) 3, 3, 3-三氟-1-丙烯, ii) 三氟乙烯, iii) 1, 2, 3, 3, 3-五氟丙烯, iv) 1, 1, 3, 3, 3-五氟丙烯, 以及 v) 2, 3, 3, 3-四氟丙烯;

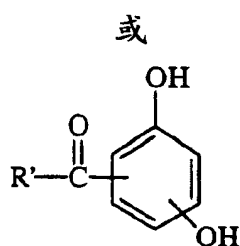
B) 选自 i) 双酚的季铵盐, ii) 双酚的季磷盐和 iii) 双酚的叔铈盐的化合物;

15 C) 酸受体。本发明可硫化组合物在每 100 份氟弹性体中包含 0.1~20 重量份(优选 1~3 份)多羟基交联剂。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



其中 A 是 1~13 个碳原子的双官能脂族、环脂族或芳族基团, 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 基团或羰基或酰基基团。酚盐也可以是活性交联剂, 例如双酚 AF 的二钾盐。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); 4, 4'-异丙叉双酚(即双酚 A); 4, 4'-二羟基二苯砷; 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)、七氟丁叉、七氟丁叉、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 还可以是亚芳基基团, 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也可作为有效交联剂使用:





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。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。

另外的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及其制备方法在美国专利 4,957,975 和 5,648,429 中做了讨论。优选双酚 AF 与通式 $R_1R_2R_3R_4N^+$ 季铵离子 (1:1 摩尔比) 的盐，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。替代地，可首先用等摩尔当量的碱（例如甲醇钠）中和双酚 AF 的甲醇溶液。随后加入季铵盐，从而使无机盐沉淀。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。在另一种制备硫化剂/促进剂盐的方法中，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甲醇蒸发前必须除掉它（沉淀）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。具体地说，酚的酯可以作为多羟基硫化剂。此类组合物的例子包括酚的二酯，例如双酚 AF 的二乙酸酯、磺酰二酚的二乙酸酯以及氢醌的二乙酸酯。

本发明可硫化组合物在每 100 份氟弹性体中也可包含 1~30 重量

份(优选1~15份)酸受体。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,或者两种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。

可用于本发明可硫化组合物中的硫化促进剂包括叔铯盐如 $[(C_6H_5)_2S^+(C_6H_{13})][Cl]^-$, 和 $[(C_6H_{13})_2S(C_6H_5)]^+[CH_3CO_2]^-$, 以及通式 $R_5R_6R_7R_8Y^+X^-$ 的季铵盐、季磷𨾏盐、季砷𨾏盐和季锑𨾏盐, 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、烷氧基及其氯、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、芳烷基和链烯基的羧酸根和二羧酸根。特别优选的是苄基三苯基氯化磷、苄基三苯基溴化磷、四丁基硫酸氢铵、四丁基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基溴化铵、三丁基烯丙基氯化磷、三丁基-2-甲氧基丙基氯化磷、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一烯和苄基二苯基(二甲氨基)氯化磷。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、苄基三辛基氯化磷、甲基三辛基乙酸磷、四辛基溴化磷、甲基三苯基砷𨾏的四氟硼酸盐、四苯基溴化锑𨾏、4-氯苄基三苯基氯化磷、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-(undecenonium)十一烯氯化𨾏、二苯基甲基三苯基氯化磷、烯丙基三苯基氯化磷、四丁基溴化磷、间三氟甲基苄基三辛基氯化磷, 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 中的四取代化合物。在每100份氟弹性体中促进剂的用量介于0.1~20重量份。优选在每100份氟弹性体中采用0.5~3.0份促进剂。

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,

将优选使用含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(过氧叔丁基)-3-己炔和 2,5-
二甲基-2,5-二(过氧叔丁基)己烷。其他过氧化物可选自诸如二枯
基过氧化物、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯和二[1,3-二甲基-3-
5 (过氧叔丁基)丁基]的碳酸酯。可与此类过氧化物合用以提供硫化
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'-
10 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化合物中，
则有机过氧化物的用量在每 100 份氟弹性体中通常介于 0.2~7 重量
份(优选 1~3 份)；并且活性助剂以在每 100 份氟弹性体中 0.1~10
15 (优选 2~5)重量份的水平存在。

本发明可硫化组合物可包含弹性体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应的具体最终用途。填
20 料，例如碳黑、粘土、硫酸钡、碳酸钙、硅酸镁和氟代聚合物通常以
占每 100 份氟弹性体 5~100 重量份的用量加入。在每 100 份氟弹性
体中增塑剂的用量通常介于 0.5~5.0 重量份。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。在每 100 份氟弹性体中加工
助剂的一般用量介于 0.1~2.0 重量份。合适的加工助剂包括十八胺、
25 环丁砜、对氯苯基砜，以及蜡，例如巴西棕榈蜡，它们有助于组合物的
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结合到本发明可硫化组合物中去的。
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
30 150℃~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。同样，为达到最高耐热和尺寸稳
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。

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、抗张性能和耐压缩永久变形。此类制品可用作垫圈、密封件和管材，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方案进一步说明，其中所有份数一律指重量而言，除非另行指出。

实施例

10 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
圆盘振荡流变仪 (ODR)	ASTM D2084
活动圆盘流变仪 (MDR)	ASTM D5289
15 抗张强度 (T_B)	ASTM D412
模量 (M_{100})	ASTM D412
断裂伸长 (E_B)	ASTM D412
硬度	ASTM D2240
压缩永久变形-B	ASTM D395

20

实例 1

本发明聚合物 (聚合物 1) 按照连续乳液聚合方法制成，过程是在 110℃、充分搅拌的 4.0 L 不锈钢充满液体的反应容器中进行的。由 2.7 g/h 过硫酸铵、22.2 g/h 磷酸氢二钠七水合物以及 22.2 g/h 全氟辛酸铵组成的水溶液，以 2 L/h 的速率喂入到反应器中。借助流出管
25 线中的背压控制阀，反应器维持在满液位、6.2 MPa 压力下。30 min 后，通过隔膜压缩机引入由 6.1 重量% 乙烯 (E)、36.9 重量% 四氟乙烯 (TFE)、51.3 wt% 全氟 (甲基乙烯基醚) (PMVE) 和 5.8 wt% 1, 1, 3, 3, 3-五氟丙烯 (2H-PFP) 组成的气态单体混合物，引发聚合反应。2.0 h 后，开始收集流出分散体并持续 6 h。流出的聚合物分散体，此时具有 4.4
30 的 pH 值并含有 26 wt% 固体，在脱气容器中、大气压压力下分离出其中的残余单体。制成的氟弹性体胶乳通过加入硝酸钙水溶液而凝固，

过滤并随后以去离子水洗涤氟弹性体。湿胶粉在空气烘箱内在大约 50 °C ~ 65 °C 干燥至含湿低于 1 wt%。回收到约 4 kg 聚合物, 折合 77.6% 的总转化率。产物由 7.8 wt% 乙烯、44.2 wt% TFE、47.0 wt% PMVE 和 1.0 wt% 2H-PFP 单元构成, 是一种玻璃化转变温度 (按差示扫描量热法测定, 加热模式为 10 °C/min, 转变的拐点) 为 -10 °C 的无定形氟弹性体。门尼粘度, ML-10 (121 °C) 是 50。

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、80 °C 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 全氟辛酸铵和 100 g 磷酸氢二钠七水合物。反应器加热到 80 °C, 然后以 14.5 wt% TFE、85.3 wt% PMVE 和 0.2 wt% 3,3,3-三氟-1-丙烯 (TFP) 的混合物充压到 2.07 MPa。随后加入 35 mL 10 wt% 过硫酸铵引发剂水溶液的样品。在整个聚合反应期间向反应器供应 7.7 wt% 乙烯、42.3 wt% TFE、47.0 wt% PMVE 和 3.0 wt% TFP 的混合物, 以保持压力在 2.07 MPa。引发剂溶液以 15 mL/h 的速率连续喂入直至反应时间的终点。在向反应器中加入了总共 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 12 h。形成的氟弹性体胶乳通过加入硝酸钙水溶液而凝固, 过滤并用去离子水洗涤氟弹性体。聚合物粉末在 60 °C 下干燥 2 天。产物由 7.7 wt% 乙烯、42.3 wt% TFE、47.0 wt% PMVE 和 3.0 wt% TFP 构成, 是一种玻璃化转变温度 (按差示扫描量热法测定, 加热模式为 10 °C/min, 转变的拐点) 为 -10 °C 的无定形氟弹性体。门尼粘度, ML-10 (121 °C) 是 99。

实例 3

本发明聚合物 (聚合物 3) 按照连续乳液聚合方法制成, 过程是在 90 °C、充分搅拌的 4.0 L 不锈钢充满液体的反应容器中进行的。由 1.94 g/h 过硫酸铵、16.0 g/h 磷酸氢二钠七水合物, 以及 7.0 g/h 全氟辛酸铵组成的水溶液, 以 1.2 L/h 的速率喂入到反应器中。借助流出管线中的背压控制阀, 反应器维持在满液位、6.2 MPa 压力下。60 min 后, 通过隔膜压缩机引入由 6.3 wt% 乙烯、36.6 wt% TFE、55.9 wt% PMVE 和 1.2 wt% TFP 组成的气态单体混合物来引发聚合反应。4.0 h

后, 开始收集流出分散体并持续 20 h。流出的聚合物分散体, 此时 pH 值为 6 并含有 26 wt% 固体, 在脱气容器中、大气压压力下分离出其中的残余单体。制成的氟弹性体胶乳通过加入硝酸钙水溶液而凝固, 过滤并随后以去离子水洗涤氟弹性体。湿胶粉在空气烘箱内在大约 50 °C ~ 65 °C 干燥至含湿低于 1 wt%。回收到约 8 kg 聚合物, 折合 77% 的总转化率。产物由 8.4 wt% 乙烯、43.2 wt% TFE、46.6 wt% PMVE 和 1.8 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, 加热模式为 10 °C/min, 转变的拐点) 为 -9 °C 的无定形氟弹性体。门尼粘度, ML-10 (121 °C) 是 76。

10

对照例 A

现有技术对照聚合物 (对照聚合物 A) 基本上按照实例 1 中用于制备聚合物 1 的方法进行制备, 不同的是, 单体混合物由 6 wt% 乙烯、38 wt% TFE、55 wt% PMVE 和 1 wt% 4-溴-3, 3, 4, 4-四氟-1-丁烯 (BTFB) 组成。制成的氟弹性体的组成是: 约 8 wt% E, 44 wt% PMVE, 47 wt% TFE 和 1 wt% BTFB, 其 ML-10 (121 °C) 为约 50。

15

实例 4

一种本发明可硫化组合物 (样品 1) 通过上面制备的聚合物 1 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采用的标准混炼技术进行混炼而制成。又按照类似程序制成一种对比可硫化组合物 (对比样品 A), 不同的是, i) 采用现有技术氟弹性体 (上面制备的对照聚合物 A), 包含 BTFB 硫化部位单体而不是本发明氟弹性体中使用的硫化部位单体, 以及 ii) 对比组合物以过氧化物硫化体系进行交联。配方示于表 I。

20

硫化特性、抗张性能和耐压缩永久变形按照上述试验方法做了测定。ODR 测定是针对厚胶片在 177 °C-3° 弧度, 24 分钟马达的条件下实施的。抗张和压缩永久变形是在厚胶片上测试的该厚胶片预先在平板硫化机上于 177 °C 下硫化 10 min, 随后在 200 °C 空气中后硫化 24 h。结果也示于表 I。由本发明双酚可硫化组合物制成的硫化厚胶片 (样品 1) 的压缩永久变形比由现有技术过氧化物可硫化组合物制成的厚胶片 (对比样品 A) 好得多。

30

表I

成分, phr ¹	组成, 样品 A	样品 1
对照聚合物 A	100	0
聚合物 1	0	100
Diak 7 ²	2.25	0
Luperco® 101XL ³	2.25	0
TBAHS ⁴	0	2.5
双酚 AF	0	2.5
氧化锌	6	0
氧化镁	0	3
氢氧化钙	0	6
MT 炭黑	30	30
硫化特性		
M _L , dN · m	27.1	22.3
M _H , dN · m	74.2	108
t _{s2} , minutes	1.2	1.4
tc90, minutes	9.5	8.5
抗张性能		
M ₁₀₀ , MPa	5.0	4.3
T _B , MPa	9.7	6.9
E _B , %	235	230
硬度, 邵尔 A	74	76
压缩永久变形		
@150℃, 70 hours, %	57	23
@200℃, 70 hours, %	63	39

¹ phr 是每 100 重量份橡胶 (即弹性体) 中的重量份数

² 异氰脲酸三烯丙酯, DuPont Dow Elastomers 供应

³ 45%2,5-二甲基-2,5-二 (过氧叔丁基) 己烷和 55%惰性填料, 由 ATOFINA 供应

⁴ 四丁基硫酸氢铵

实例 5

一种本发明可硫化组合物（样品 2）通过上面制备的聚合物 3 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采用的标准混炼技术进行混炼而制成。又按照同一程序制成一种对比可硫化组合物（对比样品 B），不同的是采用现有技术氟弹性体（上面制备的对照聚合物 A），包含 BTFB 硫化部位单体。配方示于表II。

硫化特性（MDR，200℃，24 min）按照上述试验方法做了测定。结果也示于表II。样品 2（本发明组合物）硫化速度对比样品 B 快（tc90:4.32 min 对 16.7 min）并达到较高的硫化状态（M_H-M_L:9.07 对 1.74）

表II

成分, phr ¹	组成, 样品 B	样品 2
对照聚合物 A	100	0
聚合物 3	0	100
TBAHS ²	1.96	1.96
双酚 AF	1.5	1.5
Maglite D ³	5.0	5.0
氢氧化钙	3.0	3.0
硫化特性		
M _L , dN·m	0.70	0.75
M _H , dN·m	2.44	9.82
tc50, minutes	6.0	2.4
tc90, minutes	16.7	4.3

¹ phr 是每 100 重量份橡胶（即弹性体）中的重量份数

² 四丁基硫酸氢铵

³ 氧化镁, C.P. Hall 公司供应

实例 6

一种本发明可硫化组合物（样品 3）通过上面制备的聚合物 2 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采用的标准混炼技术进行混炼而制成。又按照类似程序制成一种对比可硫化组合物（对比样品 C），不同的是，i）采用现有技术氟弹性体（上面制备的对照聚合物 A），包含 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯（BTFB）硫化部位单体，而不是本发明氟弹性体中使用的硫化部位单体，以及ii）对比组合物以过氧化物硫化体系进行交联。配方载示表III。

硫化特性、抗张性能和耐压缩永久变形按照上述试验方法做了测定。ODR 测定是针对厚胶片在 177℃-3°弧度，24 分钟马达的条件下实施的。抗张和压缩永久变形是在厚胶片上测试的，该厚胶片预先在平板硫化机上、177℃硫化 10 min，随后在 232℃空气中后硫化 24 h。结果也示于表III。由本发明双酚可硫化组合物制成的硫化厚胶片（样品 1）的压缩永久变形比由现有技术过氧化物可硫化组合物制成的厚胶片（对比样品 A）好得多。

表III

成分, phr ¹	组成, 样品 C	样品 3
对照聚合物 A	100	0
聚合物 2	0	100
Diak 7 ²	2.50	0
Luperco® 101XL ³	2.50	0
双酚 AF 盐 ⁴	0	3.15
氧化锌	6	0
氧化镁	0	3
氢氧化钙	0	6
MT 碳黑	30	30
<u>硫化特性</u>		
M _L , dN · m	26.2	47.1
M _H , dN · m	76.7	128.8
t _{s2} , minutes	1.3	0.8
tc90, minutes	9.7	3.1
<u>抗张性能</u>		
M ₁₀₀ , MPa	5.6	9.0
T _B , MPa	15	13
E _B , %	275	165
硬度, 邵尔 A	73	77
<u>压缩永久变形</u>		
@150°C, 70 hours, %	48	34
@200°C, 70 hours, %	53	47

¹ phr 是每 100 重量份橡胶 (即弹性体) 中的重量份数

² 异氰脲酸三烯丙酯, DuPont Dow Elastomers 供应

³ 45%2,5-二甲基-2,5-二(过氧叔丁基)己烷和 55%惰性填料, 由 ATOFINA 供应

⁴ 甲基三丁基铵与 BPAF 的 1:1 摩尔比盐