



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103038266 A

(43) 申请公布日 2013.04.10

(21) 申请号 201180037287.X (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2011.07.26 C08F 214/18(2006.01)
(30) 优先权数据 C08F 214/22(2006.01)
1012944.3 2010.08.02 GB C08F 214/26(2006.01)
C08F 214/28(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2013.01.29
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2011/045296 2011.07.26
(87) PCT申请的公布数据
W02012/018603 EN 2012.02.09
(71) 申请人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72) 发明人 凯·赫尔穆特·洛哈斯
克劳斯·欣策 迈克尔·尤尔根斯
哈拉尔德·卡斯帕
阿兰·维赫斯楚埃赫
(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112
代理人 丁业平 金小芳

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

包含改性剂和碘或溴端基的可过氧化物固化的含氟弹性体

(57) 摘要

本发明提供了可固化含氟弹性体。本发明还提供了制备可固化弹性体的方法、可固化含氟弹性体组合物以及制备它们的方法,以及由所述可固化含氟弹性体组合物制成的成型制品。

1. 一种可固化含氟弹性体,其包含衍生自选自以下的氟化烯烃的重复单元:
四氟乙烯 (TFE) 和 1, 1- 二氟乙烯 (偏二氟乙烯, VDF),
TFE 和六氟丙烯 (HFP),
VDF 和 HFP 和 TFE, 或
VDF 和 HFP,
并且在主链的末端碳原子处具有至少一个选自碘和溴的卤素原子,并且还包含衍生自选自全氟化双烯醚中的一种或多种改性剂的单元。
2. 根据权利要求 1 所述的可固化含氟弹性体,包含至少 20 摩尔 % 或至少 30 摩尔 % 的衍生自 VDF 或 HFP 的单元。
3. 根据权利要求 1 所述的可固化含氟弹性体,包含最多 10 重量 % 或最多 1 重量 % 的衍生自一种或多种改性剂的单元。
4. 根据权利要求 1 所述的可固化含氟弹性体,其中所述改性剂对应于通式
$$\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{Rf})-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}=\text{CF}_2,$$
其中 n 和 m 彼此独立地为 1 或 0, 并且其中 Rf 表示可以被一个或多个氧原子间隔并且包含最多 30 个碳原子的全氟化的直链或支链的、环状或无环的脂肪族或芳香族烃残基。
5. 根据权利要求 1 所述的可固化含氟弹性体,其中所述改性剂对应于通式
$$\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{Rf})-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}=\text{CF}_2,$$
其中 n 和 m 彼此独立地为 1 或 0, 并且其中 Rf 表示可以被一个或多个氧原子间隔并且包含最多 30 个碳原子的全氟化的直链或支链的无环脂肪族烃残基。
6. 根据权利要求 1 所述的可固化含氟弹性体,其中所述改性剂对应于通式
$$\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}=\text{CF}_2,$$
其中 n 和 m 彼此独立地表示 1 或 0, 并且 p 表示 1 至 10 的整数。
7. 根据权利要求 1 所述的可固化含氟弹性体,其中所述改性剂对应于通式
$$\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{Rf})-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}=\text{CF}_2,$$
其中 n 和 m 彼此独立地为 1 或 0, 并且其中 Rf 表示可以被一个或多个氧原子间隔并且包含最多 30 个碳原子的芳香族残基。
8. 根据权利要求 1 所述的可固化含氟弹性体,还包含衍生自选自氟化单烯属乙烯基醚、氟化单烯属烯丙基醚、丙烯、乙烯以及它们的组合的基团的重复单元。
9. 一种可固化含氟弹性体组合物,其包含根据权利要求 1 所述的含氟弹性体,并且还包含过氧化物固化体系。
10. 一种固化的含氟弹性体组合物,其包含根据权利要求 9 所述的含氟弹性体与所述过氧化物固化体系的固化反应的反应产物。
11. 根据权利要求 10 所述的固化的含氟弹性体组合物,其具有下列特性中的至少一个:
拉伸强度为至少 15MPa,肖氏硬度 A 为至少 40,断裂伸长率为至少 160%。
12. 一种成型制品,其包含根据权利要求 10 所述的固化的含氟弹性体组合物。
13. 根据权利要求 12 所述的成型制品,其选自软管、管道和 O 形环。
14. 制备成型制品的方法,其包括在模具中固化根据权利要求 1 所述的组合物。
15. 制备可固化含氟弹性体的方法,所述可固化含氟弹性体包含衍生自选自以下的单

体的重复单元：

TFE 和 VDF，

TFE 和 HFP，

VDF、HFP 和 TFE，或

VDF 和 HFP，

所述方法包括在水性介质中聚合所述单体，所述水性介质包含一种或多种反应引发剂、选自全氟化双烯醚中的一种或多种改性剂、以及包含一个或多个选自碘、溴或它们的组合中的卤素的一种或多种链转移剂。

包含改性剂和碘或溴端基的可过氧化物固化的含氟弹性体

技术领域

[0001] 本公开涉及可过氧化物固化的含氟弹性体及包含它们的组合物,具体地讲,涉及包含改性剂并具有碘和/或溴端基的含氟弹性体。本发明还涉及固化此类组合物的方法以及通过固化此类组合物获得的成型制品。

背景技术

[0002] 含氟弹性体具有热稳定性并且能抵抗各种不同的化学试剂。因此,含氟弹性体通常用于制备 O 形环、垫圈、油封、隔膜、软管、管道、卷材和片材,具体地讲用于汽车工业和化学工业。

[0003] 含氟弹性体通常通过固化(交联)基本上无定形的含氟聚合物而获得。为实现充分交联,无定形含氟聚合物包含固化部位,这些固化部位为在存在合适的交联剂的情况下可发生交联反应的活性基团。

[0004] 常用的固化体系基于过氧化物固化反应,该反应使用具有或形成过氧化物的适当固化化合物,据信其继而生成自由基。适用于过氧化物固化体系的含氟弹性体(可过氧化物固化的含氟弹性体)包含活性部位,其包括卤素,例如溴和/或碘。通常认为,溴或碘原子在自由基过氧化物固化反应中分离出来,从而导致含氟聚合物分子交联并形成三维网络。

[0005] 例如,可以通过共聚合包含固化部位的共聚单体或通过使用包含固化部位的链转移剂而引入活性固化部位。该方法的例子在 US5,717,036 中有所描述。然而,在基于溶剂的聚合反应的情况下,此类方法需要使用有机溶剂。然而,使用溶剂是不利的。必须除去并回收溶剂,这增加了聚合反应的成本。作为另外一种选择,可在水相中通过水性乳液聚合进行聚合反应。已知的是这些方法需要使用乳化剂或氟化添加剂。期望的是将乳化剂从产物中除去,这导致处理步骤增加和成本增大。

发明内容

[0006] 需要用于制备可过氧化物固化的含氟弹性体的方法,该方法不需要氟化乳化剂和/或氟化添加剂。还需要具有合适组分的可过氧化物固化的含氟弹性体,其可通过聚合反应(不需要氟化乳化剂或氟化添加剂)得到。有利地是,可固化含氟弹性体可被固化以具有如本文所述的良好机械性能。

[0007] 因此,下文提供了可固化含氟弹性体,其包含衍生自选自以下的氟化烯烃的重复单元:

[0008] 四氟乙烯(TFE)和 1,1-二氟乙烯(偏二氟乙烯(VDF)),

[0009] TFE 和六氟丙烯(HFP),

[0010] VDF 和 HFP 和 TFE,或

[0011] VDF 和 HFP,

[0012] 并且在主链的末端碳原子处具有至少一个选自碘和溴的卤素原子,并且还包含衍生自选自全氟化双烯醚中的一种或多种改性剂的单元。

[0013] 在另一个方面,提供了可固化含氟弹性体组合物,其包含上述含氟弹性体并且还包含过氧化物固化体系。

[0014] 在又一个方面,提供了固化的含氟弹性体组合物,其包含上述含氟弹性体与过氧化物固化体系的固化反应的反应产物。

[0015] 在又一个方面,提供了成型制品,其包含上述固化的含氟弹性体组合物。

[0016] 在再一个方面,提供了制备成型制品的方法,该方法包括固化上述组合物。

[0017] 在还有一个方面,提供了制备可固化含氟弹性体的方法,该可固化含氟弹性体包含衍生自选自以下的单体的重复单元:

[0018] TFE 和 VDF,

[0019] TFE 和 HFP,

[0020] VDF、HFP 和 TFE,或

[0021] VDF 和 HFP,

[0022] 所述方法包括:

[0023] 在水性介质中聚合单体,所述水性介质包含一种或多种反应引发剂、选自全氟化双烯醚中的一种或多种改性剂以及包含一个或多个选自碘、溴或它们的组合中的卤素的一种或多种链转移剂。

具体实施方式

[0024] 在详细解释本公开的任何实施例前,应当理解,本申请的公开内容并不限于下列描述中给出的组成和组分安排的细节。本发明可具有其他实施例,并且能够以多种方式实践或实施。另外还应理解,本文中所用的用语和术语的目的是为了进行说明,不应被认为是限制性的。使用“包括”、“包含”或“具有”及它们的变体意指广泛的范围并且意指涵盖后面列举的项目及其等同物,以及其他项目。词语“由组成”意指限制性的范围并意在仅涵盖后面列举的项目及其等同物而不涵盖任何其他项目。

[0025] “一个(种)”的使用意指涵盖“一个(种)或多个(种)”。本文所描述的任何数值范围旨在包括从该范围的下限值到上限值的所有值。例如,从 1% 至 50% 的浓度范围意为缩写,并明确地包含在 1% 和 50% 之间所有的值,例如,2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9% 等等。

[0026] 如上文和下文所用,术语“共聚物”是指包含衍生自所述单体(共聚单体)的重复单元的聚合物,不排除存在衍生自未明确描述的其他单体(共聚单体)的其他重复单元的选项。

[0027] 如上文和下文所用,术语聚合物的“端基”用于指示位于聚合物主链末端位置的基团。术语聚合物的“侧基”用于指示悬垂于聚合物主链上的基团。

[0028] 如上文和下文所用,术语“全氟化的”是指衍生自其中所有氢原子已被氟原子替代的烃的基团或化合物。然而,全氟化化合物还可以包含除氟原子和碳原子之外的其他原子,如氧原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0029] 如本文所用,部分氟化的化合物是衍生自烃的化合物,在所述烃中并非所有氢原子都被氟原子替代、使得至少还存在一个氢原子。部分氟化的化合物还可以包含除 F、C 和 H 原子之外的其他原子,如 O 原子和其他卤素原子。例如, F_3C- 基团为全氟化甲基。 F_2HC- 或 FH_2C- 基团为部分氟化的甲基。 F_3C-O-F_2C- 残基为全氟化残基,而 $F_2HC-O-CF_2-$ 残基为部分

氟化的残基。结合全氟化聚合物,其意指具有全氟化主链的聚合物,即由全氟化单体制备的聚合物。

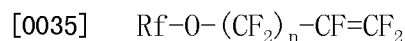
[0030] 含氟弹性体

[0031] 本文提供的含氟弹性体具有部分氟化或全氟化的主链。含氟弹性体优选地包含至少 30 重量 % 的氟,更优选地至少 50 重量 % 的氟,最优选地至少 65 重量 % 的氟。含氟弹性体可为固化(交联)的或未固化(未交联)的。通常,含氟弹性体为无定形聚合物。通常,它们不具有熔融峰。一般来讲,它们的玻璃化转变温度(T_g)为最高 25℃。

[0032] 本文提供的含氟弹性体为共聚物并且通常包含衍生自四氟乙烯(TFE)和 1,1-二氟乙烯(偏二氟乙烯(VDF))或衍生自 VDF 和六氟丙烯(HFP)或衍生自 TFE、VDF 和 HFP 的重复单元。TFE、HFP 和 VDF 在下文中被称为“氟化单体”。

[0033] 除这些氟化单体外,含氟弹性体还可以包含衍生自其他单体的单元,所述其他单体在下文中被称为“共聚单体”。此类共聚单体选自氟化、全氟化或非氟化烯烃。此类烯烃通常包含 2 至 20 个碳原子。除 F 以及视情况而定的 H 外,烯烃还可以包含 Cl 原子和 / 或氧醚原子。

[0034] 全氟化烯烃的具体例子包括但不限于氯三氟乙烯(CTFE)和 2-氯五氟丙烯。全氟化共聚单体的其他例子包括氟化和全氟化乙烯基醚和烯丙基醚,其可为烷基醚、烷氧基醚或聚氧烷基醚。本文还将这些烯丙基醚和乙烯基醚称为“单烯醚”。此类醚通常具有根据下式的通式结构



[0036] 其中 n 为 1 或 0,并且 Rf 表示可以被或可以不被一个或不止一个氧原子间隔的烷基残基。此类醚的例子包括但不限于全氟化乙烯基醚(PVE),例如全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)、全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)、全氟(正丙基乙烯基)醚(PPVE-1)、全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚(PPVE-2)、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚和 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 。

[0037] 衍生自全氟化共聚单体的单元(存在时)通常以介于 5 和 45 摩尔 %、优选地介于 10 和 40 摩尔 % 之间的量存在于含氟弹性体中。

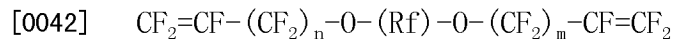
[0038] 代替上述全氟化烯烃或除上述全氟化烯烃外,含氟弹性体还可以包含衍生自非氟化烯烃(“非氟化共聚单体”)的单元。例子包括包含 2 至 8 个碳原子的烯烃,并且包括但不限于氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯(E)和丙烯(P)。含氟弹性体中非氟化共聚单体(存在时)的量通常为大于 0 和最多 50 摩尔 % 之间,优选地为 1 和 30 摩尔 % 之间。

[0039] 在具体实施例中,含氟弹性体为包含衍生自氟化单体的重复单元的共聚物,所述氟化单体选自偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯以及任选地一种或多种如上所述的氟化乙烯基醚或烯丙基醚。单体和共聚单体的其他示例性组合包括但不限于:偏二氟乙烯和六氟丙烯;偏二氟乙烯和四氟乙烯,偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯;四氟乙烯和丙烯;四氟乙烯、丙烯和偏二氟乙烯;四氟乙烯、丙烯和乙烯;以及四氟乙烯和全氟化乙烯基醚。单体以可形成无定形聚合物的量使用。

[0040] 本文提供的含氟弹性体还包含衍生自至少一种改性剂的单元。本文所指改性剂为全氟化双烯醚。据信,改性剂形成聚合物结构,该结构有利地影响机械性能和含氟弹性体的固化行为。这可通过(尤其是在以较小的量使用时)生成支链聚合物进行。还据信,改性剂

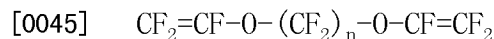
的全氟化性质使得可以在不向乳液聚合体系添加任何氟化乳化剂或惰性氟化添加剂的情况下制备聚合物。

[0041] 合适的全氟化双烯醚包括由下列通式表示的那些：



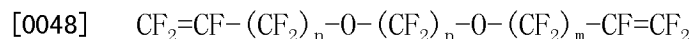
[0043] 其中 n 和 m 彼此独立地为 1 或 0, 并且其中 Rf 表示可以被一个或多个氧原子间隔并且包含最多 30 个碳原子的全氟化的直链或支链的、环状或无环的脂肪族或芳香族烃残基。

[0044] 具体的合适的全氟化双烯醚为由下式表示的二乙烯基醚：



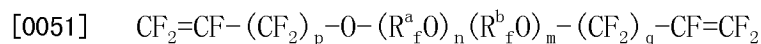
[0046] 其中 n 为介于 1 和 10 之间、优选地 3 至 6 之间的整数。

[0047] 其他具体的例子包括根据下列通式的双烯醚



[0049] 其中 n 和 m 独立地为 1 或 0, p 为 1 至 10 或 3 至 6 的整数。

[0050] 其他合适的全氟化双烯醚可由下式表示



[0052] 其中 R_f^a 和 R_f^b 为具有 1 至 10 个碳原子、具体地讲 2 至 6 个碳原子且可以被或可以不被一个或多个氧原子间隔的不同的直链或支链全氟亚烷基。 R_f^a 和 / 或 R_f^b 还可以是全氟化的苯基或取代苯基; n 为 1 和 10 之间的整数, m 为 0 和 10 之间的整数, 优选地 m 为 0。 p 和 q 彼此独立地为 1 或 0。

[0053] 此类改性剂可通过本领域已知的方法制备, 并且可(例如)从俄罗斯圣彼得堡 Anles 股份有限公司 (Anles Ltd, St. Petersburg, Russia) 商购获得。

[0054] 优选地, 改性剂以较低含量(例如以低于上述单体和 / 或共聚单体中任一者的含量的含量)存在。更优选地, 改性剂以按含氟弹性体的总重量计大于 0 和最多 1.0 重量% 或最多 5 重量% 或最多 10 重量%、或从 0.1 重量% 至 0.8 重量% 或从 0.3 重量% 至 0.6 重量% 的含量存在。

[0055] 本文提供的含氟弹性体还包含至少一个固化部位。合适的固化部位为能够参与过氧化物固化反应的卤素原子。能够参与过氧化物固化反应的卤素可为溴或碘。优选地, 卤素为碘。能够参与过氧化物固化反应的卤素原子位于主链的末端位置。然而, 还可以存在另外的活性固化部位。通常, 相对于含氟聚合物的总重量, 含氟弹性体中碘、溴或它们的组合的含量介于 0.001 重量% 和 5 重量% 之间、优选地介于 0.01 重量% 和 2.5 重量% 之间、或 0.1 重量% 至 1 重量% 之间或 0.2 重量% 至 0.6 重量% 之间。

[0056] 通过在聚合反应中使用包含至少 I 或 Br 原子的链转移剂, 可将能够参与过氧化物固化反应的卤素引入聚合物链的末端位置。链转移剂为能够与增长的聚合物链反应并且终止链增长的化合物。合适的链转移剂的例子包括具有式 RP_x 的那些, 其中 P 为 Br 或 I, 优选地为 I, R 为具有 1 至 12 个碳原子的 x 价烷基, 其任选地还可以包含氯原子。Rf 为具有 1 至 12 个碳原子的 x 价含氟烷基或全氟烷基, 其任选地还可以包含氯原子。通常, x 为 1 或 2。具体的例子包括 CF_2Br_2 、 $\text{Br}(\text{CF}_2)_2\text{Br}$ 、 $\text{Br}(\text{CF}_2)_4\text{Br}$ 、 CF_2ClBr 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 。

[0057] 链转移剂的其他例子包括非氟化链转移剂, 例如二碘代烷, 具体地讲 1, ω -二碘代烷、碘代-溴代烷、二溴代烷等。具体例子包括碘甲烷、二碘甲烷、二溴甲烷和 1, ω -二碘

全氟烷烃。

[0058] 除适当官能化的链转移剂外,可通过使用合适的氧化还原引发剂体系将卤素原子引入末端位置。可用的引发剂体系的例子包括自由基引发剂和卤代盐等,例如但不限于 $X(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{M}$, 此时 $n=1$ 至 10 (其中 X 为 Br 或 I)。M 表示一价金属,例如 Na。另外,引发和 / 或聚合可在存在卤化物盐的情况下进行,从而在氟化聚合物的末端碳原子处引入卤离子,所述卤化物盐例如金属卤化物或卤化铵,包括(例如)溴化钾、溴化铵和碘化钾或碘化钠。

[0059] 除末端位置处的固化部位外,固化部位还可以(例如)通过掺入合适的固化部位单体而沿聚合物链分布,然而这可能不是必需的。事实上,在一个实施例中,含氟弹性体不包含任何固化部位单体。固化部位单体为包含一个或多个可充当固化部位的官能团的单体。

[0060] 固化部位共聚单体包括(例如):

[0061] (a) 具有下式的溴代或碘代(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚:

[0062] ZRf-O-CX=CX_2

[0063] 其中每个 X 可以相同或不同,并且表示 H 或 F, Z 为 Br 或 I, Rf 为(全)氟亚烷基 C1-C12,其可任选地包含氯和 / 或醚氧原子。合适的例子包括 $\text{ZCF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 、 $\text{ZCF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 、 $\text{ZCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFZCF}_2\text{-O-CF=CF}_2$, 其中 Z 表示 Br 或 I; 以及

[0064] (b) 溴代或碘代全氟烯烃,例如具有下式的那些:

[0065] $\text{Z}'-(\text{Rf}')_r\text{-CX=CX}_2$

[0066] 其中每个 X 独立地表示 H 或 F, Z' 为 Br 或 I, Rf' 为全氟亚烷基 C1-C12,其可任选地包含氯原子,并且 r 为 0 或 1。

[0067] 例子包括:溴代或碘代三氟乙烯、4-溴-全氟丁烯-1、4-碘-全氟丁烯-1、或溴代或碘代氟烯烃,例如 1-碘-2,2-二氟乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1 和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1;

[0068] (c) 非氟化溴代和碘代烯烃,例如溴乙烯、碘乙烯、4-溴-1-丁烯和 4-碘-1-丁烯。

[0069] 除上述固化部位外,含氟弹性体还可以包含另外的固化部位,所述其他固化部位可与过氧化物固化体系反应或可与例如但不限于双酚固化体系或三嗪固化体系的其他固化体系反应。在后一种情况下,含氟弹性体可通过双重固化体系或多重固化体系固化。此类另外的固化部位的例子包括腈,例如从包含腈的单体引入聚合物中的腈。可用的包含腈的单体的例子对应于下式: $\text{CF}_2=\text{CF-CF}_2\text{-O-Rf-CN}$; $\text{CF}_2=\text{CF}_0(\text{CF}_2)_r\text{CN}$; $\text{CF}_2=\text{CF}_0[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_p(\text{CF}_2)_v\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$; $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_k\text{O}(\text{CF}_2)_u\text{CN}$ 其中, r 表示 2 至 12 的整数; p 表示 0 至 4 的整数; k 表示 1 或 2; v 表示 0 至 6 的整数; u 表示 1 至 6 的整数, Rf 为全氟亚烷基或二价全氟醚基。包含腈的氟化单体的具体例子包括全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、 $\text{CF}_2=\text{CF}_0(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CF}_0(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 。

[0070] 含氟弹性体的门尼粘度(121°C下 ML1+10)通常为 1 至 150 单位,合适地为 2 至 100 单位或 10 至 60 单位。可例如根据 ASTM D-1646 测定门尼粘度。含氟弹性体可具有单峰或双峰或多峰重量分布。

[0071] 含氟弹性体为可固化的。可在存在过氧化物固化体系的情况下对可固化含氟弹性体进行固化,以提供具有良好机械性能的含氟弹性体,意即它们具有下列特性中的至少一个或全部:

[0072] (i) 至少 100%、优选地至少 150% 或甚至至少 200% 的断裂伸长率;

[0073] (ii) 至少 12 或至少 15MPa、优选地至少 18MPa 的拉伸强度；

[0074] (iii) 至少 30、优选地至少 40 的肖氏硬度 A。

[0075] 典型的实施例的拉伸强度为至少 12 或至少 15MPa，肖氏硬度 A 为至少 40，断裂伸长率为至少 160%。

[0076] 含氟弹性体的制备

[0077] 可根据用于制备含氟聚合物的任何已知聚合方法制备结合本公开使用的氟化聚合物。此类方法包括但不限于乳液聚合法、悬浮聚合法和溶剂聚合法。然而，本文提供的聚合物的具体优点在于，它们可通过水性乳液聚合法得到，但不需要添加氟化乳化剂或任何惰性的氟化添加剂，例如饱和的聚氧化烯。因此，含氟弹性体优选地通过水相中的聚合反应制备，优选地通过乳液聚合反应制备。乳液聚合反应导致形成稳定的含水分散体。这意味着，反应完成并停止搅拌后，形成的含氟弹性体仍然分散于水相中。要从分散体中收集聚合物，通常使它们经历凝聚步骤，例如通过添加促凝剂和 / 或通过施加高剪切力。在温和搅拌下进行乳液聚合反应，以避免发生凝聚。在这一点上乳液聚合反应与悬浮聚合反应不同，在悬浮聚合反应中，一旦停止搅拌，聚合物就发生凝聚和 / 或沉淀。

[0078] 水溶液聚合反应涉及单体、共聚单体和改性剂在存在包含一种或多种反应引发剂的水性介质的情况下反应。在存在包含待引入聚合物作为固化部位的卤素原子的一种或多种链转移剂的情况下进行聚合。

[0079] 还可以存在(例如)助剂，如缓冲剂、抗氧化剂、另外的单体和固化部位单体以及其他链转移剂，例如醚、醇和酯。为制备本公开的含氟弹性体，可在不添加任何氟化乳化剂的情况下进行聚合，添加所述氟化乳化剂通常是为了稳定水相中的聚合物或使得聚合反应能够以所需的速度进行。为制备本公开的含氟弹性体，还可在不添加任何惰性氟化化合物(例如氟化或全氟化聚氧烯烃)的情况下进行聚合，所述惰性氟化化合物可用于(尤其是与氟化乳化剂结合)制备微乳液。

[0080] 要制备本文提供的含氟弹性体，使上述单体和共聚单体(如果存在)在水性介质中聚合，所述水性介质包含一种或多种反应引发剂、一种或多种上述改性剂以及一种或多种链转移剂，所述链转移剂包含选自上述碘、溴或它们的组合的一种或多种卤素。

[0081] 可使用标准引发剂作为含氟聚合物的水性乳液聚合反应的反应引发剂。通常，引发剂为在反应条件下分解产生自由基的化合物。例子包括但不限于过氧化化合物。具体例子包括但不限于过二硫酸铵、过二硫酸钾或它们的组合。

[0082] 上述单体和共聚单体以可形成无定形聚合物的量使用。

[0083] 例如，聚合物可以包含至少 20 摩尔 % 或至少 30 摩尔 % 的衍生自 HFP 的单元，并且余下部分由衍生自 VDF 或 TFE (具有或不具有其他共聚单体) 的单元或衍生自 VDF 和 TFE (具有或不具有其他共聚单体) 的单元组成。例如，聚合物可以包含至少 20 摩尔 % 或至少 30 摩尔 % 的衍生自 VDF 的单元，并且余下部分由衍生自 HFP 或 TFE (具有或不具有其他共聚单体) 的单元或衍生自 HFP 和 TFE (具有或不具有其他共聚单体) 的单元组成。

[0084] 弹性体通常可以包含最多 85 摩尔 % 的衍生自 VDF 的单元和至少 30 摩尔 % 的衍生自 HFP 的单元。

[0085] 按聚合反应中所用单体的总重量计，改性剂通常可以如上所述(例如)大于 0 和最多 10 重量 % 或最多 5 重量 % 或最多 1.0 重量 % 的量使用。

[0086] 按聚合反应中所用单体的总量计,包含碘和 / 或溴原子的链转移剂通常可以如上所述(例如)约 0.001 重量 % 至 5 重量 % 的量使用。

[0087] 含氟弹性体组合物

[0088] 可通过上述方法获得的可固化含氟弹性体可用于制备含氟弹性体组合物。含氟弹性体组合物包含含氟弹性体和一种或多种过氧化物固化体系。过氧化物固化体系通常包含有机过氧化物。过氧化物被激活时将导致氟化聚合物固化并形成交联(固化的)含氟弹性体。合适的有机过氧化物是固化温度时产生自由基的那些。特别优选的是在 50°C 以上的温度下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,优选使用叔碳原子与过氧基氧连接的二叔丁基过氧化物。最适用的此类过氧化物是 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3 和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。其他过氧化物可选自如下化合物:例如但不限于过氧化二枯基、过氧化二苯甲酸、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。一般来讲,每 100 份含氟聚合物中可以使用约 1 至 5 份过氧化物。

[0089] 固化剂可存在于载体上,例如包含二氧化硅的载体。

[0090] 过氧化物固化体系还可以包含一种或多种活性助剂。通常,活性助剂包括多不饱和化合物,其能够与过氧化物共同作用以提供有用的固化。这些活性助剂的加入量可以是每 100 份含氟聚合物介于 0.1 和 10 份之间,优选地为每 100 份含氟聚合物介于 2 和 5 份之间。可用的活性助剂的例子包括氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙基酯、异氰尿酸三(甲基烯丙基)酯、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、六烯丙基磷酰胺、N,N,N',N'-四烷基四邻苯二甲酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺(N,N,N',N'-tetraallyl inalonamide)、异氰尿酸三乙基酯、2,4,6-三乙基甲基三硅氧烷、N,N'-间苯撑双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯和三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯。特别有用的是异氰尿酸三烯丙酯。

[0091] 可固化含氟弹性体组合物还可以包含酸受体。此类酸受体可以是无机酸受体或者是无机酸受体与有机酸受体的共混物。无机受体的例子包括氧化镁、氧化铅、氧化钙、氢氧化钙、二碱式磷酸铅、氧化锌、碳酸钡、氢氧化锶、碳酸钙、水滑石等。有机受体包括环氧化物、硬脂酸钠和草酸镁。尤其合适的酸受体包括氧化镁和氧化锌。还可以使用酸受体的共混物。酸受体的量通常将取决于所用酸受体的性质。通常,酸受体的用量为每 100 份氟化聚合物介于 0.5 和 5 份之间。

[0092] 可固化含氟弹性体组合物可以包含另外的添加剂,例如稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料以及通常用于含氟聚合物配混的加工助剂,前提是它们在预期的使用条件下具有足够的稳定性。添加剂的具体例子包括碳粒子,如炭黑、石墨、煤烟。

[0093] 可以通过如下方法制备可固化含氟弹性体组合物:在常规的橡胶加工设备中混合氟化聚合物、过氧化物固化组合物以及任选的添加剂,从而得到固体混合物,即包含另外的成分的固体聚合物,在本领域中也称为“配混物”。这种混合成分以生成此类包含其他成分的固体聚合物组合物的方法通常被称为“配混”。此类设备包括橡胶磨、密炼机(例如班伯里(Banbury)密炼机)和混合挤出机。混合过程中混合物的温度通常不会上升到高于约 120°C。混合过程中,组分和添加剂均匀分布在整个所得的氟化聚合物“配混物”或聚合物片中。然后,可将“配混物”挤出或压入模具(如,腔体或传递模)中,随后进行烘箱固化。在

可供选择的实施例中,固化可在高压釜中完成。

[0094] 固化通常通过对可固化含氟弹性体组合物进行热处理而实现。在有效温度和有效时间条件下进行热处理,以形成固化的含氟弹性体。可通过检查含氟弹性体的机械性能和物理特性来测试最佳条件。通常在大于 120°C 或大于 150°C 的温度下进行固化。典型的固化条件包括在 160°C 和 210°C 之间或 160°C 和 190°C 之间的温度下进行固化。典型的固化周期包括 3 至 90 分钟。优选地在压力下实施固化。例如,可以施加 10 至 100 巴的压力。可以应用后固化周期,以确保固化过程充分完成。可以在 170°C 和 250°C 之间的温度下进行后固化,周期为 1 至 24 小时。

[0095] 在 180°C 下含氟弹性体的固化起始时间 (T_{s2}) 通常小于 1 分钟。

[0096] 上述方法使得可以提供具有良好机械性能的固化的含氟弹性体。固化的含氟弹性体是本文所述的可固化含氟弹性体与过氧化物固化体系的反应产物。此类交联聚合物可通过在存在固化过氧化物体系的情况下固化可固化的含氟弹性体而获得。固化的含氟弹性体可具有良好的机械性能,这意味着它们可以具有以下特性的一个或多个或全部:

[0097] (i) 至少 100%、优选地至少 150% 或甚至至少 200% 的断裂伸长率;

[0098] (ii) 至少 12 或至少 15MPa、优选地至少 18MPa 的拉伸强度;

[0099] (iii) 至少 30、优选地至少 40 的肖氏硬度 A。

[0100] 典型的实施例的拉伸强度为至少 12 或至少 15MPa,肖氏硬度 A 为至少 40,断裂伸长率为至少 160%。

[0101] 含氟弹性体可用于制备成型制品。此类制品可通过提供可固化含氟弹性体组合物并向可固化组合物中添加另外的成分(例如填料、颜料、增塑剂、润滑剂等)来制备。典型的填料包括(例如)包含二氧化硅的材料或碳粒子如炭黑、石墨、煤烟等。或者,所述成分在配混步骤中可能已添加,并被引入配混物。例如,可以通过在成型模具中固化组合物或通过本领域已知的方法(例如通过切割冲模切割等)使固化的组合物成型而将所述组合物成型为成型制品。

[0102] 成型制品包括(例如)管道、管线、软管、密封圈、阻塞物、垫圈、垫片或 O 形环等。

[0103] 本发明将通过以下实例和具体实施例列表进一步阐述。这些实例和实施例只是为了进行示意性的说明而提供,并且不意味着将本发明限制在其中。除非另外指明,否则上文和下文提供的重量%在每种情况下在视情况而定的最终聚合物或聚合物组合物中将合计达 100 重量%。如果上文和下文成分的百分比以摩尔%给出,则应当理解,所有成分的总和将合计达 100 摩尔%。

[0104] 具体实施例列表:

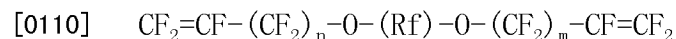
[0105] 1. 一种可固化含氟弹性体,其包含衍生自氟化烯烃的重复单元,所述氟化烯烃选自四氟乙烯 (TFE) 和 1,1-二氟乙烯(偏二氟乙烯 (VDF))、TFE 和六氟丙烯 (HFP)、VDF 和 HFP 以及 TFE、VDF 和 HFP 并且在主链的末端碳原子处具有至少一个选自碘和溴的卤素原子,并且还包含衍生自选自全氟化双烯醚中的一种或多种改性剂的单元。

[0106] 2. 根据 1 所述的可固化含氟弹性体,其中改性剂选自全氟化二乙烯基醚、全氟化二烯丙基醚、全氟化烯丙基乙烯基醚或它们的组合。

[0107] 3. 根据 1 或 2 所述的可固化含氟弹性体,包含至少 30 摩尔%的衍生自 VDF 或 HFP 的单元。

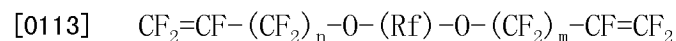
[0108] 4. 根据 1 至 3 中任一项所述的可固化含氟弹性体, 包含最多 1.0 重量 % 的衍生自一种或多种改性剂的单元。

[0109] 5. 根据前述任一项实施例所述的可固化含氟弹性体, 其中改性剂对应于通式:



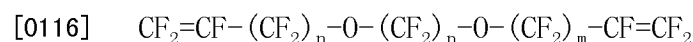
[0111] 其中 n 和 m 彼此独立地为 1 或 0, 并且其中 Rf 表示可以被一个或多个氧原子间隔并且包含最多 30 个碳原子的全氟化的直链或支链的、环状或无环的脂肪族或芳香族烃残基。

[0112] 6. 可固化含氟弹性体, 其中改性剂对应于通式:



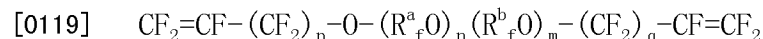
[0114] 其中 n 和 m 彼此独立地为 1 或 0, 并且其中 Rf 表示可以被一个或多个氧原子间隔并且包含最多 30 个碳原子的全氟化的直链或支链的无环脂肪族烃残基。

[0115] 7. 根据前述任一项实施例所述的可固化含氟弹性体, 其中改性剂对应于通式:



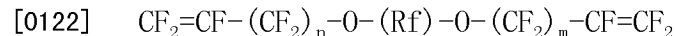
[0117] 其中 n 和 m 彼此独立地表示 1 或 0, 并且 p 表示 1 至 10 的整数。

[0118] 8. 根据实施例 1 至 6 中任一项所述的可固化含氟弹性体其中改性剂由下式表示



[0120] 其中 R_f^a 和 R_f^b 为不同的直链或支链全氟亚烷基, 其具有 1 至 10 个碳原子, 具体地讲 2 至 6 个碳原子, 并且其可以被或可以不被一个或多个氧原子间隔, n 为介于 1 和 10 之间的整数并且 m 为介于 0 和 10 之间的整数, 并且 p 和 q 彼此独立地为 1 或 0。

[0121] 9. 根据前述任一项实施例所述的可固化含氟弹性体, 其中改性剂对应于通式:



[0123] 其中 n 和 m 彼此独立地为 1 或 0, 并且其中 Rf 表示可以被一个或多个氧原子间隔并且包含最多 30 个碳原子的芳香烃残基。

[0124] 10. 根据前述任一项实施例所述的可固化含氟弹性体, 其中氟化聚合物包含介于 50 重量 % 和 80 重量 % 之间的氟。

[0125] 11. 根据前述任一项实施例所述的可固化含氟弹性体, 其中氟化聚合物包含大于 0 和最多 5 重量 % 的卤素, 所述卤素选自碘、溴或它们的组合。

[0126] 12. 根据前述任一项实施例所述的可固化含氟弹性体, 还包含衍生自选自六氟丙烯、氟化单烯属乙烯基醚、氟化单烯属烯丙基醚、丙烯、乙烯以及它们的组合的基团的重复单元。

[0127] 13. 一种可固化含氟弹性体组合物, 其包含根据前述实施例中任一项的含氟弹性体, 并且还包含过氧化物固化体系。

[0128] 14. 一种固化的含氟弹性体组合物, 其包含根据 1 至 12 中任一项所述的含氟弹性体与过氧化物固化体系的固化反应的反应产物。

[0129] 15. 根据 14 所述的固化的含氟弹性体组合物, 其具有下列特性中的至少一个:

[0130] 拉伸强度为至少 15MPa, 肖氏硬度 A 为至少 40, 断裂伸长率为至少 160%。

[0131] 16. 一种成型制品, 其包含根据 14 和 15 中任一项所述的固化的含氟弹性体组合物。

[0132] 17. 根据 16 所述的成型制品, 其选自软管、管道和 O 形环。

- [0133] 18. 制备成型制品的方法,包括在模具中固化根据 13 所述的组合物。
- [0134] 19. 制备可固化含氟弹性体的方法,所述可固化含氟弹性体包含衍生自 TFE、HFP 和 / 或 VDF 的重复单元,所述方法包括:
- [0135] 在水性介质中聚合 TFE、HFP 和 / 或 VDF 单体,该水性介质包含一种或多种反应引发剂、选自全氟化双烯醚中的一种或多种改性剂、以及包含一个或多个选自碘、溴或它们的组合中的卤素的一种或多种链转移剂。
- [0136] 20. 根据 19 所述的方法,其中 HFP 和 / 或 VDF 的用量按单体的总量计为至少 20 摩尔 % 或至少 30 摩尔 %。
- [0137] 21. 根据 19 和 20 中任一项所述的方法,其中改性剂的用量按单体的总重量计为大于 0 和最多 1.0 重量 %。
- [0138] 22. 根据 19 至 21 中任一项所述的方法,其中链转移剂选自二碘代烷、二碘代氟代烷或二碘代全氟烷烃。
- [0139] 23. 根据 19 至 22 中任一项所述的方法,其中链转移剂选自二碘代甲烷或 α, ω -二碘代全氟烷烃。
- [0140] 24. 根据 19 至 23 中任一项所述的方法,其中链转移剂的用量按单体的总量计为约 0.001 重量 % 至 5 重量 %。
- [0141] 25. 根据权利要求 19 至 24 中任一项所述的方法,其中聚合反应在不添加乳化剂或饱和聚氧化烯的情况下进行。
- [0142] 实例和测试方法
- [0143] 单体含量:
- [0144] 通过 ^1H 和 ^{19}F NMR 测定单体含量。通过聚合反应中所用单体的量来计算 F 含量。
- [0145] I 含量:
- [0146] 通过经受威克波尔德 (Wickbold) 燃烧的样品的光发射光谱 (ICP OES) 来测定碘含量。
- [0147] 玻璃化转变温度 (Tg):
- [0148] 可通过差示扫描量热法(例如使用 TA Instruments Q200 调制式 DSC)测量 TG。
- [0149] 平均粒度:
- [0150] 根据 ISO13321 使用 Malvern Autosizer2c 通过电子光散射测定聚合态的聚合物粒子的平均粒度。平均粒度表示为 Z-均。
- [0151] 固体含量:
- [0152] 根据 ISO12086 重量分析测定固体含量(含氟聚合物含量)。未对非挥发性盐进行校正。
- [0153] 加压固化:
- [0154] 制备尺寸为 $150 \times 150 \times 2.0\text{mm}$ 的样品片材,用于通过在 180°C 和约 100 巴下加压 15 分钟而测定物理特性。
- [0155] 后固化:
- [0156] 将加压固化的样品片材暴露于 180°C 的热空气中 2 小时。在测试前,使样品回复到环境温度。
- [0157] 固化性质:

[0158] 采用孟山都流变仪 (Monsanto Rheometer) 测量固化性质(根据 ASTM D 5289-93a 在 180°C 下进行), 记录最小扭矩 (ML)、最大扭矩 (MH) 和 δ 扭矩(其为 MH 和 ML 之间的差值)。扭矩值以英寸-磅记录。也要记录 ML 下的 $\text{tg } \delta$ 和 MH 下的 $\text{tg } \delta$ 。还要记录指示固化速度的参数, 例如 Ts2 (使扭矩增大到比 ML 大两个单位所需的时间); Tc50 (使扭矩增大到比 ML 大 δ 扭矩的 50% 的时间) 和 Tc90 (使扭矩增大到比 ML 大 δ 扭矩的 90% 的时间), 这些参数均以分钟记录。

[0159] 硬度 :

[0160] 根据 ASTM D2240-85 方法 A 采用 A2 型肖氏硬度测验器测量样品。肖氏硬度 A 等级的记录单位为分。

[0161] 撕裂强度 :

[0162] 根据 DIN53507 测定裤形撕裂强度。记录单位为 kN/m。

[0163] 断裂拉伸强度、断裂伸长率、100% 伸长率时的弹性模量 :

[0164] 根据 DIN53504 (S2DIE), 采用具有 1kN 负荷传感器的 Instron™ 机械检测仪测定断裂拉伸强度、断裂伸长率和 100% 伸长率时的弹性模量。所有试验均在 200mm/min 的恒定十字头位移速率下进行。每项试验均进行三次。所记录的值为三次试验的平均值。

[0165] 100% 伸长率时的应力、断裂伸长率和断裂拉伸强度分别以单位兆帕斯卡 (MPa)、% 和 MPa 来记录。

[0166] 扣状物的压缩变定 :

[0167] 对可固化组合物进行加压固化和后固化, 以形成厚度为 0.24 英寸 (6mm) 的扣状物。根据 ASTM395 方法 B, 测量扣状物样本的压缩变定。将结果记录为永久变形百分比, 并且该结果是在 25% 挠曲时测定的。

[0168] VDA 压缩变定 :

[0169] 根据 VDA675218 测量 VDA。将 2mm 圆盘放在不锈钢夹具中, 在 150°C 下以 50% 变形率压缩 22 小时, 然后在不解除压缩的情况下冷却 2 至 3 小时, 直至达到室温。从不锈钢夹具取下圆盘, 测量压缩变定。记录值为三个圆盘的压缩变定平均百分比。

[0170] 氟化聚合物的合成

[0171] 氟化聚合物 1 (FP-1)

[0172] 在无氧条件下, 向 40L 罐中装入 27.9L 去离子水。加热到 70°C 后, 装入 200g TFE、200g VDF、2,000g HFP 和 40g PPVE-2。加入溶于 360mL 去离子水中的 40g 过氧二硫酸铵 (APS), 引发反应。在 16 巴压力和 70°C 下, 在 320 分钟的周期内加入 3,000g TFE、4,000g VDF、4,000g HFP、50g PPVE-2 (全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚) 和 30g PDVE ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$)。连续加入溶于 200g 叔丁醇的 70g 二碘甲烷, 在此过程中 3% 的 VDF 发生转化直到 95% 的 VDF 发生转化。所得乳胶的固体含量为 28%, 将其用 400g MgCl_2 凝结。将所得的 10.4kg 聚合物在 110°C 下干燥。

[0173] 获得的氟化聚合物的门尼粘度 (1+10', 121°C) 为 15; 氟含量为 69.6 重量%, 碘含量为 0.42 重量%。

[0174] 氟化聚合物 FP-2 至 FP-4

[0175] 根据上述的一般程序制备若干其他氟化聚合物。用各种量的改性剂和链转移剂制备氟化聚合物 FP-2 和 FP-3: 在 FP-2 的情况下, 使用了 12g PDVE 和 30g CH_2I_2 。在 FP-3 的情

况下,使用了 18g PDVE 和 60g CH_2I_2 。氟化聚合物 FP-4 的制备方法如针对 FP-1 所述,但使用 60g PDVE-6 ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}(\text{CF}_2)_6-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$) 替代 PDVE,使用 110g $\text{I}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{I}_2$ 替代 CH_2I_2 并且不使用任何 PPVE-2。

[0176] 表 1:氟化聚合物的组成

聚合物组成 (重量%*)	FP-1	FP-2	FP-3	FP-4
VDF	38.2	35.5	37.0	36.4
TFE	26.4	20.8	26.2	27.9
HFP	35.1	43.5	36.4	35.7
PPVE-2	0.3	0.3	0.4	0
%氟	69.42	69.95	69.54	69.95
%碘	0.42	0.34	0.66	0.46

[0178] 实例 1 至 4

[0179] 在实例 1 至 4 中,通过如下方法在双辊式开炼机上制备可固化组合物:混合 100 份氟化聚合物 FP-1 至 FP-4、30 份 MT990、1 份酸受体 (ZnO)、2.5 份 Trigonox101-50D(得自 AKZO 的有机过氧化物)、4.3 份 Luvomaxx TAIC DL70(位于得自莱曼沃斯公司 (Lehmann&Voss) 的二氧化硅载体上的 70% 三烯丙基异氰脲酸酯)和 0.8 份 Struktol WS280 (基于得自希伦赛勒赫公司 (Schill+Seilacher) 的有机硅的加工助剂)。对可固化组合物进行加压固化,然后进行后固化。在后固化后测量固化的样品的物理特性。结果示于表 2 中。

[0180] 表 2:固化的含氟弹性体组合物的性质

[0181]

性质	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4
门尼粘度 ($1+10'$, 121°C)	15	28	5	4
ML (英寸-磅)	0.4	0.8	0.1	
MH (英寸-磅)	22.9	15.2	21.7	24.0
MH-ML (英寸-磅)	22.6	14.5	21.6	24.0
在 ML 下的 $\text{tg } \delta$	1.389	0.961	2.0	4.5
在 MH 下的 $\text{tg } \delta$	0.088	0.123	0.093	0.089
Ts2 (分钟)	0.5	0.5	0.5	0.4
Tc50 (分钟)	0.6	0.6	0.6	0.6
Tc90 (分钟)	1.0	1.0	1.1	0.9
肖氏硬度 A (2")	75	76	76	73

弹性模量 100%(MPa)	4.9	5.2	6.4	5.2
拉伸强度 (MPa)	19.2	16.4	17	17.3
断裂伸长率 (%)	222	223	180	217
撕裂强度 (kN/m)	3.2	2.8	2.3	4.0
加压 CS70/200°C	27	43	28	29
后 CS70/200°C	25	42	27	27
CS22h/150°C	54	78	61	58