



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 87105203

[51] Int.Cl⁴
C08L 27/12

[44] 审定公告日 1989年11月29日

[22] 申请日 87.6.30

[30] 优先权

[32] 86.6.30 [33] IT (31) 20973A/86

[71] 申请人 奥西蒙特公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 乔瓦尼·莫吉 詹纳·奇里洛

阿尔贝托·丰塔纳

西尔瓦纳·莫·代纳

拉法埃莱·费罗

C08L 27/08 C08L 27/20 C08L 23/14

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 罗才希

说明书页数:

附图页数:

[54] 发明名称 以过氧化物硫化的氟弹性体为基础的
的可硫化组合物

[57] 摘要

过氧化物硫化的氟弹性体组合物中加入一类添加剂, 则有助于改善工艺性和相容性, 以及提高低温性能。该类添加剂为偏氟乙烯 (即 1, 1-二氟乙烯) 的共调聚物, 具有通式结构为:



式中:

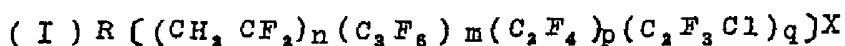
X=Br, I;

R是可卤化的烷基

n, m, p, q是整数;

m, p, q也可能是零。

1. 以过氧化物或以过氧化物和离子型混合的硫化体系可硫化的具有改进加工性能的氟弹性组合物，该组合物包含添加剂，其加入量对每 100 份重量的氟弹性体为 0.5 至 5 份（重量），上述添加剂具有如下的一般通式



式中 X 可以是溴或碘，带有 n, m, p, q 指数的链节是沿调聚物链任意分布的，R 是一个 C₁—C₂₀ 的线性烷基或带有卤素基团的线性烷基，这里

n 是从 1 到 30 的整数；

m 是从 0 到 10 的整数；

p 和 q 是在从 0 到 20 范围内的整数。

2、按照权利要求 1 所述的以过氧化物可硫化的氟弹性体组合物，其中添加剂的平均分子量在 600 至 2500 范围。

3、按照权利要求 2 所述的 以过氧化物可硫化的氟弹性体组合物，其中添加剂的加入量对每 100 份重量的氟弹性体为 1 至 3 份（重量）。

4、按照权利要求 1 所述的可硫化氟弹性体组合物，其中弹性体选自下列各种弹性体：

a) CH₂=CF₂ 和 C₃F₆，可能含有 C₂F₄ 的氟弹性体共聚物；

b) CH₂=CF₂ 和三氟氯乙烯，甚至含有 C₂F₄ 的氟弹性体共聚物；

c) C₃F₆、CH₂=CF₂ 和全氟烷基乙烯醚的氟弹性体三元共聚物；

d) C_2F_4 / C_3H_6 的氟弹性体共聚物。

上述弹性体包含过氧化物硫化点。

5、按照权利要求 1 所述的氟弹性体组合物，其中弹性体是一个基于 $CH_2 = CF_2$ 氟弹性体和一个基于 C_2F_4 / C_3F_6 弹性体共聚物的共混物。

以过氧化物硫化的氟弹性体为基础的可硫化

组合物

本发明涉及使用包含至少一端为溴或碘原子的偏氟乙烯（即 1.1-二氟乙烯）调聚物和共调聚物，作为以过氧化物或以过氧化物与离子型混合的硫化体系硫化的氟弹性体组合物的添加剂。

氟弹性组合物中必须添加配合剂，因为胶料的压出性差，会出现粘膜现象以及由此而带来的污染。

用现有技术制备的氟弹性体组合物，通常采用下述典型材料作为产品的增塑剂与润滑剂：植物腊、低分子量聚乙烯、复合硬脂酸盐、聚酯、十八烷基胺等。

现有技术的加工配合剂，在某些情况下会引起干扰过氧化物硫化体系的一些问题以及出现模压件表面质量欠佳的一些问题。此外，对氟弹性体的特殊情况，为了使它们具有良好的耐热性和耐化学试剂和溶剂的性能，在从 200°C 到 250°C 温度下进行 10 小时到 30 小时的“热稳定化”处理（后硫化）是十分必要的。在这一过程中，普通的增塑剂（聚乙二醇、硬脂酸盐、有机磷酸酯、油酸酯、邻苯二甲酸酯等）可能挥发和/或分解，从而导致最终产品的力学性能相当严重的损坏；尤其表现在：

- 硬度过于增加
- 压缩永久变形性变坏
- 弹性特性降低（低的延伸率和高模量值）

— 差的耐热性，这就限制了产品在温度大于 180°C 的严酷使用条件下的应用。

总之，在加工过程中得到的益处与最终产品中存在的不可接受的缺点相互关连。

其结果就要将增塑剂或润滑剂的使用限制在低量（1～2份／百份橡胶），这样虽然不会明显地影响硫化制品的最终性能，但是从另一方面而言，就不能足以满足上述要求。

尤其明显的是全氟硅油的使用，使硬度降低4～5点；然而，由于两种聚合物系统的互不相容，表现出要将这种油混进氟弹性体内是有其困难的。此外，还可以观察到降低了硫化速率以及压缩永久变形和耐热性能的变坏。

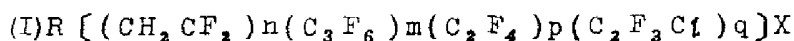
众所周知使用低分子量的偏氟乙烯的含氟共聚物，甚至与上述的增塑剂一起使用，将赋予胶料在混炼和成型阶段中具有较低的门尼粘度值和较好的流变特性（见杜邦的氟橡胶VITON[®]）。

然而，这种类型的增塑剂仅适用于具有离子型硫化机理的硫化体系，在存在有促进剂的情况下，硫化剂使用二胺或双酚型的衍生物（美国专利3,712,872, 3M公司）。

采用这种硫化体系，低分子量的增塑剂聚合物在硫化过程中被结合到氟弹性体中。

相反，如果用过氧化物体系硫化的氟弹性体，即使用相同的增塑剂（型号：VITOM[®] LM）也不会形成化学结合。由此引起对酸、对蒸气、对热和在极性溶剂中以及对SF₆-型调配润滑油（例如BP Olex）的稳定性下降。而这些特性正是用过氧化物硫化的氟弹性体的典型要求。（*）（见WITON data sheet VT 240 LM(R₁））。

业已惊奇地发现，采用具有下述通式的调聚物和共调聚物作为添加剂：



式中 X 是溴或碘；带有 $\underline{n}$, $\underline{m}$, $\underline{p}$, $\underline{q}$ 指数的链节是沿调聚物链任意分布的；R 是一线性或枝化的 C_1-C_{20} 烷基，其中也可能含卤素原子甚至酯或醚基团，这里：

$\underline{n}$ = 从 1 到 30 的整数；

$\underline{m}$ = 从 0 到 10 的整数；

$\underline{p}$ 和 $\underline{q}$ 是从 0 到 20 范围内的整数。作为添加剂，其用量为每 100 份重量的橡胶加 0.5 至 10 份 (p. h. r.)，最佳值为 1~3 p. h. r.，上述添加剂最佳平均分子量应在 600 至 2500 范围。所获得的胶料与以往的工艺配方虽然具有相同的配方和组份（橡胶、交链剂、酸性接受体），然而却显示出较好的工艺性，并明显地观察到降低了的或最小的扭矩，压出性（伽弗 (Garvey) 试验）以及弹性力学性能和硫化后的制件与金属衬底相粘连的问题均获得了明显的改善。

采用适当量的本发明的添加剂，不会明显地干扰硫化体系，实际上根据 ASTM D2084 标准、用孟山都振荡盘式流变仪进行的硫化试验表明：对硫化速度和硫化产率均无任何明显的影响。

相反，却观察到在含有弹性体混合物情况下，交联速度增加。该共混物除了上述提到的弹性体类型，还有一个有含氢烯烃的弹性体，例如四氟乙烯/丙烯共聚物 (AFLAS^(R)) 或乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚体 (EPDM)。

在任何情况下，最小扭矩是胶料较好工艺性的一个标志，其降低是显著的。

此外，在硫化过程中，含溴和碘的添加剂将与弹性体链形成化学键。

实际上，当用适当的溶剂萃取包含添加剂的胶料时，就可从萃取溶液中发现添加剂。反之，当包含添加剂的共混物硫化时，仍以同种溶剂随后作萃取也不会从萃取液中发现添加剂。

通过偏氟乙烯单独调聚反应或它与一种或多种由上述通式表示的氟代烯烃的混合物进行调聚反应，可制备本发明一般通式表示的添加剂。调聚反应在游离基聚合引发剂和一种通式为 RX 的调聚体存在的条件下，这里 X 是溴或碘； R 是通式(I)指出的基团类型，温度是在 0° 到 200°C 的范围内进行。调聚是在由含有单体的调聚体组成的液相中进行的，可以有也可以没有惰性溶剂。

显然，调聚产物实际上也可以是由各种个别的、具有不同的 n 、 m 、 p 、 q 指数的共调聚体混合物组成。在实例中报道了这些指数的平均值。

由同一受让人同时提出的正在审理的意大利专利（申请号：20972A/86）中公开了这些共调聚物和调聚物，其中的 $m+n+p$ 至少等于 1。

作为常用调聚体，可用二溴二氟甲烷、1,2-二溴四氟乙烷、三氟甲烷碘化物、溴代三氟甲烷、1-溴代全氟丁烷、2-溴代丙烷、叔丁基溴化物。

作为游离基引发剂，以往人们熟知的游离基聚合中所采用的全部引发剂都是适用的，例如：常用的有过氧化物和偶氮化合物。在过氧化物中，尤其是双叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯、双-过氧化氨基甲酸酯和双-过氧化碳酸酯等常被采用。

游离基引发剂的用量，相对于全部氟代烯烃总量之和，为 0.01 ~ 10%（摩尔），择优范围 1% ~ 5%。

当产物的平均分子量在600至2500范围内时，则尤为适用。

本发明的添加剂，其用量按每100份重量的下文所述类型的氟弹性体计，一般范围为0.5至10份，择优范围为1~3份。

这些添加剂赋予氟弹性体组合物如下的特性：

- 良好的工艺性，特别适合于压出加工；
- 改善了硫化胶的低温性能（低的 T_g ）；
- 提高了氟弹性体与非氟弹性体的相容性，从而加快了这类共混物的硫化速率；
- 改进了硫化制品的弹性性能；
- 硫化制品具有良好的热和化学稳定性。

在本发明中典型的过氧化物硫化的氟弹性体举例如下： $\text{CH}_2=\text{CF}_2/\text{C}_3\text{F}_6$ ，含有过氧化物硫化点的偏氟乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯三元共聚物；甚至含有四氟乙烯的偏氟乙烯/三氟氯乙烯共聚物；含有过氧化物硫化点的氟硅橡胶；由含有至少一种能以过氧化物或以混合硫化体系硫化的橡胶共混物，特别是基于 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 的氟弹性体和以基于 $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ 弹性共聚物（型号AFLAS^(R)）的共混物；具有全氟烷基乙烯基醚（Kalrez^(R)）的 C_2F_4 和基于 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 的氟弹性体与三元乙丙橡胶的共混物。

作为获得上述氟弹性体可硫化的组合物的一些添加物，如下面提到的这些材料，技术上是熟知的，已被使用。

过氧化物硫化剂

它是由一种有机过氧化物组成的，例如过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双-(叔丁基过氧化)己烷， α 、 α' -双-(叔丁基过氧化)-二异丙苯、脂肪族或脂环族双-过氧化氨基

甲酸酯。

硫化活性助剂

它是由一种不饱和的二一，三一或多官能团的化合物组成的，例如：氰尿酸、三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、二乙烯基苯、间一五苯基一双一（马来酰亚胺）。

增强剂

炭黑、二氧化硅等

酸性接受体

例如：铅、锌、钙、镁的氧化物。

下述的实例仅用于说明应用本发明的可能性。

例 1—12

按照常用的共混技术，制备出橡胶共混物，所包含的组份见表 1、2、3。对已制备的化合物按表 1、2、3 所列的项目进行试验和测定。

用于共混物料中的组份

弹性体 1

以摩尔比为 2:1:1 的 $\text{CH}_2=\text{CF}_2/\text{C}_3\text{F}_6/\text{C}_2\text{F}_4$ 三元共聚体，含有作为硫化点的溴化烯烃单体，该共聚体在 100°C 时门尼粘度 $\text{ML}(1+4)=104$ ，总的溴含量为 3500ppm(VITON^(R)GF)。

弹性体 2

以摩尔比为 1:1 的 $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ 的共聚体，于 100°C 下其门尼粘度 $\text{ML}(1+4)=130$ (AFLAS^(R))。

弹性体 3

以摩尔比为 79/21 的 $\text{CH}_2=\text{CF}_2/\text{C}_3\text{F}_6$ 共聚体，于 100°C 下其门尼粘度 $\text{ML}(1+4)$ 为 65，并由端基分析法测定，含有 0.2% (重量)

的溴。

LuPerCo(R) 101XL

由45% (重量) 的3,5-二甲基-2,5-双-(叔丁基过氧化)-己烷和55%的惰性填料组成。

TAIC

异氰尿酸三烯丙酯

MT 炭黑

橡胶用炭黑 (ASTM N 990)。

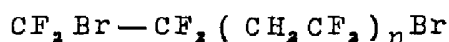
促进剂

1-氯-1-苄基-1,1-二苯基-N-二乙基-磷酰胺
(phosphoramine)

添加剂 1. (调聚剂)

添加剂是把偏氟乙烯 (VDF), 在热压罐中, 有等摩尔的1,2-二溴四氟乙烷 ($\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$) 和作为游离基引发剂的双-过氧化叔丁基存在的情况下, 在130°C 2小时进行调聚反应而制备的。将反应混合物冷却到室温, 并将未反应的VDF和 $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ 以及残留的游离基引发剂蒸馏掉。

调聚体是用 ^{19}F -N. M. R. (同位素 ^{19}F 的核磁共振法) 的方法进行分析的, 并具有如下结构式:



式中n的平均值为8.2。

用渗透压法测出的平均分子量(M)为800, 玻璃化转变温度(T_g)为-90°C

添加剂 2 (VDF/ C_2F_6 共调聚体)

通过将摩尔比为70/30的VDF/C₃F₆的混合物，在存在有CF₂Br—CF₂Br（是VDF和C₃F₆烯烃总摩尔数的20%）和双—过氧化叔丁基的情况下共调聚制备这种产品。

从¹⁹F-N. M. R分析得到的它的平均表达式为：

CF₂Br—CF₂(VDF)_n(C₃F₆)_mBr，这里 $\frac{n}{m} = 4.5$ ，Mn = 2,200和Tg = -60°C。

用如在添加剂1所述的方法分离产物，制备VDF和C₃F₆的共调聚物可按与本申请同一天提出并以同一申请人申请的专利所述的方法进行。

添加剂3（VDF/TFE 共调聚体）

采用与添加剂2一样的方法制备本添加剂，通过把摩尔比为90/10的VDF/C₂F₄的混合物，在存在有与VDF和C₂F₄等摩尔数的CF₃(CF₂)₆Br（调聚剂）的情况下，在热压罐中130°C处理1小时进行共调聚而制得。从¹⁹F-N. M. R. 分析共调聚物的结果表明，它具有的平均表达式为：

CF₃(CF₂)₆(VDF)_n(TFE)_pBr
 $\frac{n}{p}$ 为7.1，用渗透压法测出的平均分子量为2100。

例 13

共混物按表1例3配制。然后将共混物的一部分与1,2,2-三氯三氟乙烷（FC113）在室温下处理2小时。对萃取物进行纯化，除去存在的固体粒子，然后提交I. R.（红外）和N. M. R.（核磁共振）分析。谱图指出本产物是添加剂1。

共混物的另一部分在170°C下加压硫化10分钟，然后在炉子里250°C进行后硫化16小时。

冷却后，硫化的氟弹性体组合物用 FC113 在室温下处理 2 小时。但实际上未萃取出化合物；这个结果证明添加剂 1 在硫化过程中与橡胶形成了化学键。

表 1

实 例	1	2	3	4	5
弹性体 1	100	100	100	100	100
添加剂 1	—	1	2	—	—
添加剂 2	—	—	—	1	2
LuPERCO XL101	3	3	3	3	3
T A I C	3	3	3	3	3
P b O	3	3	3	3	3
M T 炭黑	30	30	30	30	30
热 机 械 特 性					
180°C O D R (1)	23	20.5	19	20	18.5
最小扭力矩 (吋·磅)	1 分 6 秒	1 分 6 秒	1 分 10 秒	1 分 8 秒	1 分 11 秒
t S 10 (分)	2 分	2 分 13 秒	2 分 18 秒	2 分 15 秒	2 分 20 秒
t S 50 (分)	104	92	88	98	94
最大扭力矩 (吋·磅)					
135°C 时的门尼粘度 (2)					
——最 小 值	39	36	34	35	33
——提高 15 点 (t15) 所需时间	1 2 分 30 秒	1 3 分 10 秒	1 3 分 30 秒	1 3 分 30 秒	1 4 分

表 1 (续)

实 例	1	2	3	4	5
硫 化					
平板硫化 170°C × 10分					
烘箱硫化 250°C × 10小时					
100%定伸模量 (MPa) (3)	6.5	5.5	5.0	5.4	5.1
拉伸强度 (MPa) (8)	20.0	18.5	18.0	18.7	17.8
断裂伸长 (%) (8)	214	231	240	230	245
IRHD 硬度 (4)	74	73	72	72	71
硫 化 制 品					
工 艺 性 (5)					
流动速率 (a) (克/分)	30	32	35	33	36
G A R V E Y 等级 (b)	6	8	9	8	9
低 温 特 性					
脆 点 (°C) (b)	-35/40	-37/42	-39/44	-37/42	-40/45
(1)按照 ASTM D-2084	(4)按照 ASTM D-1415 试样厚度取6毫米				
(2)按照 ASTM D-1646	(5)按照 ASTM D-2230-78 (a) 方法 (B),				
(3)按照 ASTM D-412	(b) 方法 A 系列 B				
	(6)按照 ASTM D-746				

表 2

实 例	6	7	8	9
弹性体 1	重量分数 70	70	70	70
弹性体 2 (AFLAS)	重量分数 30	30	30	30
添加剂 3	—	1	2	3
LupEROO XL 101	重量分数 3	3	3	3
TAIC	重量分数 3	3	3	3
PbO	重量分数 3	3	3	3
MT 炭黑	重量分数 30	30	30	30
热 机 械 特 性				
180°C ODR	(1)			
最小扭力矩 (吋·磅)	20	18	17	16
tS 10 (分)	1分7秒	1分12秒	1分18秒	1分20秒
tS 50 (分)	2分16秒	2分36秒	2分42秒	2分46秒
最大扭力矩 (吋·磅)	95	87	85	83
门 尼 粘 度 (135°C)	(2)			
——最小值	36	34	33	32
——提高15点 (t15) 所需时间	18分15秒	19分25秒	19分40秒	20分

表 2 (续)

实 例	6	7	8	9
硫化				
平板硫化 170°C×10分				
烘箱硫化 250°C×10小时				
100%定伸模量 (MPa)	(8)	6.8	6.0	5.9
拉伸强度 (MPa)	(8)	201	204	200
断裂伸长 (%)	(8)	220	250	240
IRHD 硬度	(4)	73	72	71
压缩永久变形, O形圈	(5)			
($\varnothing 25.4 \times 3.53$ 毫米), 200°C×70小时		42	39	36
工 艺 性	(6)			
流动速率 (a.) (克/分)		30	32	36
GARVEY 等级 (b)		8	10	11
(1)按照 ASTM D-2084	(5)按照 ASTM D-395 方法B			
(2)按照 ASTM D-1646	(6)按照 ASTM D-2230-78(a)方法B,			
(3)按照 ASTM D-412	(b)方法A 系列B。			
(4)按照 ASTM D-1415, 试样厚度取6毫米				

表 3

实 例	10	11	12
弹性体 3			
弹性体 2 (AFIAS)	70	70	70
添加剂 2	30	30	30
添加剂 3	—	1.5	—
双酚 A F	—	—	1.5
促进剂	1.1	1.1	1.1
LUPERCO XL 101	0.5	0.5	0.5
TAIC	2	2	2
二十四烷	2	2	2
热 机 械 特 性			
180°CODR			
最小扭力矩(吋·磅)	14	12	12
t S 10(分)	1分33秒	1分45秒	1分50秒
t S 50(分)	3分45秒	4分30秒	7分42秒
最大扭力矩(吋·磅)	120	113	89
门 尼 粘 度 (135°C)			
最小值	26	23	23
提高15点(t15)所需时间	15分15秒	18分15秒	24分

表 3 (续)

实 例	10	11	12
硫化			
平板硫化 170°C×10分			
烘箱硫化 250°C×10小时			
100%定伸模量 (MPa)	(8)		
拉伸强度 (MPa)	7.6	7.5	7.2
断裂伸长 (%)	15.5	16.5	17.0
IRHD硬度	175	195	200
工 艺 性	75	75	76
流动性 (克/分)	(6)		
GARVEY 等级	(a)	33	35
	(b)	13	14

(1)按照 ASTM D-2084

(2)按照 ASTM D-1646

(8)按照 ASTM D-412

(4)按照 ASTM D-1415, 试样厚度取 6 毫米

(5)按照 ASTM D-395 方法 B

(6)按照 ASTM D-2230-78 (a) 方法 B, (b) 方法 A 系列 B。