

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 5/49

C08L 27/12



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95108540.9

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100821C

[22] 申请日 1995.5.27 [21] 申请号 95108540.9

[30] 优先权

[32] 1994. 5.27 [33] IT [31] MI94A001080

[71] 专利权人 奥西蒙特公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 G·奇奥丁尼 V·阿塞拉

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 可硫化的含氟弹性体组合物及其用途

[57] 摘要

用于制备燃料管或注射器用 O 形圈的可硫化含氟弹性体组合物, 它包含: A) 100 重量份共聚物或三元共聚物, 它以含氟量至少比 67% 重量的 1, 1 - 二氟乙烯为基础, 含有 30 - 50% 重量的 1, 1 - 二氟乙烯, 20 - 60% 重量的六氟丙烯, 可选择的由烯不饱和单体衍生的其它单体单元, 共聚用单体总和为 100; B) 1 至 5 重量份促进剂和硫化剂之间摩尔比为 1 : 2 至 1 : 5 的加合物; 加合物由熔化促进剂和硫化剂的指定摩尔比的反应产物, 或熔化添加过量硫化剂的摩尔比为 1 : 1 加合物混合物。

ISSN 1008-4274

1. 可硫化的氟弹性体组合物, 含有:

A) 每 100 重量份共聚物或三元聚合物, 它以含氟量至少 67% 重量的 1, 1-氟乙烯为基础, 含有 30-50% 重量的 1, 1-二氟乙烯的, 20-60% 重量的六氟丙烯, 可选择的, 由烯不饱和的单体衍生的其它单体单元; 共聚用单体的总和为 100; ;

B) 1 至 5 重量份促进剂和硫化剂间摩尔比为 1:2 至 1:5 的加合物, 加合物由熔化促进剂和硫化剂间指定摩尔比的反应产物, 或熔化添加过量硫化剂的摩尔比为 1:1 的加合物混合物以得到 1:3 至 1:5 的摩尔比: ;

可选择性地选取

C) 0.05-0.5 重量份的 B)所指的促进剂, 其中 B) 和 C) 中所述的促进剂是选自下列种类:

I) 氨基磷  $[P(NR'R'')(R^1R^2R^3)_{4-n}]^+$

其中 n 是 1 至 3 的整数;

$R'$ ,  $R''$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各自相同或互不相同, 为烷基, 环烷基, 芳基, 芳烷基, 烷氧基或具有自由或酯化末端-OH 官能团的聚氧烷基, 且  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  含 1-18 个碳原子;

$R'$  和  $R''$  含 1 至 7 个碳原子且可以相互连结以形成带氮的杂环;

II) 下列化合物

$Q^+(R^aR^bR^cR^d)_4$

其中 Q 选自氮、磷、砷、锑;

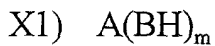
III) 下式的化合物

$S^+(R^aR^bR^c)_3$

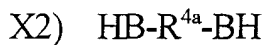
其中 II) 和 III) 中,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  选自烷基, 芳基, 烷芳基或其

组合, 所述自由基的两个可以相互连结, Q 或 S 原子可形成杂环,  
和

其中所述硫化剂是选自下列种类的多羟基或多巯基的化合物:

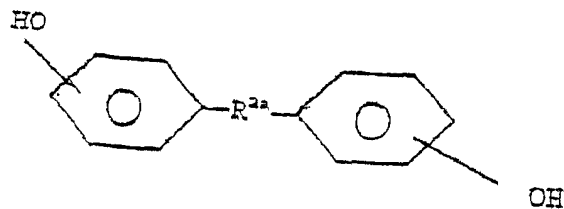


其中 A 为由具有 6-14 个碳原子的烷基任选地取代的亚芳基, B 为氧或硫, 且 m 是 2 或 3;

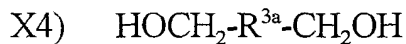


其中  $R^{4a}$  为的由具有 6-18 个碳原子的烷基任选地取代的亚烷基或亚环烷基, B 是氧或硫;

X3)



其中  $R^{2a}$  是  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$  或含 1 至 9 个碳原子的直链或支链亚烷基, 且其中 H 原子可以部分或全部由 F 原子取代;



其中  $R^{3a}$  为全氟聚醚或聚氟醚链, 数均分子量 Mn 为 360 至 2000。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中 B) 为 2-4.5 重量份, 加合物摩尔比为 1:2 或 1:3。

3. 按权利要求 1 的组合物, 它还包含:

组分 a): 一种或多种选自 1, 1-二氟乙烯共聚物的离子硫化中已知的无机酸受体, 对 100 重量份的组分 A), 其量为 1-40 重量份;

组分 b): 一种或多种选自 1, 1-二氟乙烯共聚物的离子硫化中已知的碱化合物, 对 100 重量份组分 A), 其量为 0.5-10 重量份。

4. 按权利要求 1 的组合物, 其中还存在 0-25% 重量的烯作为

烯不饱和单体。

5. 按权利要求 1-3 中任一项的组合物, 其中单体组分的重量百分比为:

1, 1-二氟乙烯 40 - 50 %

六氟丙烯 50 - 60 %

6. 按权利要求 1-3 中任一项的组合物, 其中单体组分的重量百分比为:

1, 1-二氟乙烯 30 - 50 %

六氟丙烯 20 - 60 %

四氟乙烯 10 - 30 %

7. 按权利要求 1-3 中任一项的组合物, 其中单体组分的重量百分比为:

1, 1-二氟乙烯 30 - 47 %

六氟丙烯 20 - 40 %

全氟烷基乙烯醚 3 - 20 %

四氟乙烯 10 - 30 %

8. 按权利要求 4 的组合物, 其中单体组分的重量百分比为:

1, 1-二氟乙烯 30 - 50 %

六氟丙烯 20 - 58 %

全氟烷基乙烯醚 0 - 40 %

乙烯 2 - 15 %

四氟乙烯 0 - 30 %

9. 权利要求 1 - 8 中任一项的组合物在制备燃料管和轴封的用途。

10. 权利要求 1 - 8 中任一项的组合物在制备用于注射器的 O 形圈中的用途。

### 可硫化的含氟弹性体组合物及其用途

本发明涉及可硫化的具有高含氟量的1, 1-二氟乙烯共聚物, 另一共聚用单体由不饱和烯氟化单体衍生。

详细地说, 本发明具体涉及以1, 1-二氟乙烯(VDF), 六氟丙烯(HFP)为基础的, 可选择地存在一或多种烯不饱和共聚用单体, F含量高于重量比为67%的含氟弹性体共聚物。

更具体地说, 本发明涉及以VDF为基础的适合制备燃料管和轴封的含氟弹性体共聚物。

已知制备上述物件, 含氟弹性体聚合物需要对含极性物质(特别是醇类)的机油和/或石油具备良好的耐腐蚀性。

上述性能必须同良好的弹性性能如压缩变定和良好的机械性能和由压缩, 注射和挤压铸模时的良好的加工性能相结合。

该共聚物也可用来制备与含极性物质的石油和/或油类接触的注射器的O形圈。

采用过氧化硫化制作以VDF、HFP和四氟乙烯为基础, 可选择地存在全氟烷基乙烯醚(PAVE)的物件是已知的。缺陷是所得的压缩变定差且从模上移出不令人满意。

由先前的专利申请EP-A-525687还知道用已知的促进剂和硫化剂进行离子硫化。缺点是其产品显示的机械性能低于用过氧化物硫化的产品。

为避免上述缺陷，现有技术中已知还采用加工助剂如砒或亚砒。其缺点是，加入上述产品，虽然它们改善了橡胶加工，却恶化了机械性能且依赖于该促进体系也恶化了压缩变定。

而且业已知悉，由于有高含氟量的弹性聚合物的高粘度，使得它显示出差的加工性能。

如上所述，以低含氟量(低于重量比67%)的VDF为基础的共聚物的所有缺陷，在有高含氟量的VDF共聚物中甚至更为突出。

的确，就有高含氟量的共聚物或三元聚合物而言，交联更困难且因而物件的机械和弹性性能和加工性能变差。

业已惊奇地意外发现，可以制备以VDF为基础的具有下列优良性能组合的含氟弹性体聚合物：

- 好的机械性能，
- 低的压缩变定，
- 低的化合物粘度，使得容易进行压缩，注射和挤压加工。
- 高的对含有极性物质如醇类或醚类的油和石油的耐腐性。

用本文所定义的一特定的促进/硫化体系离子硫化业已使上述成为现实。

本发明的目的是可硫化含氟弹性体组合物，其含有

A) 100份共聚物或三元聚合物，它以含氟量至少占重量比67%的VDF为基础，含有重量比30至50%的VDF，重量比20至60%的HFP，可选择的，由烯不饱和单体衍生的其它单体单元；共聚用单体总和为100。就共聚物而言，VDF占重量比40至50%，HFP占重量比50至60%。其它共聚用单体优选0至30%的TFE和0至40%的全氟烷基乙烯醚，优选0-20%；

B) 1至5份, 优选2至4.5份, 促进剂和硫化剂之间摩尔比为1:2至1:5, 优选1:2至1:3的加合物。促进剂为具有正电荷的磷有机化合物, 硫化剂为二或多羟基或者二或多巯基化合物。加合物由熔化指定摩尔比的促进剂和硫化剂的反应产物, 或熔化1:1的加合物加上硫化剂的量到1:2至1:5的加合物而得到;

可选择的

C) 0.05至0.5份 B)中所述的促进剂。

B)和C)中用作促进剂的和形成加合物阳离子的磷类化合物一般选自下列种类:

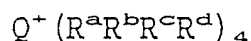
I) 氨基磷  $[P(NR'R'')_n(R^1R^2R^3)_{4-n}]^+$

其中n为1至3的整数;

$R'$ ,  $R''$ 和 $R^1R^2R^3$ , 相同或互不相同, 为烷基, 环烷基, 芳基, 芳烷基, 烷氧基或聚氧烷基, 具有自由或酯化末端-OH官能团,

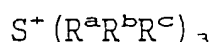
$R'$ 和 $R''$ 含有1至7个碳原子且可以相互连接而成带氮杂环, $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 则相同或相互不同含有1至18个碳原子;

II) 下式化合物



其中Q选自氮、磷、砷、锑;

III) 下式化合物



其中II)和III)中 $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ 选自烷基、芳基、烷芳基或其组合, 所述的自由基中的两个可以相互连接且Q或S原子可形成杂环。优选化合物为季磷化合物, 它含有至少一个磷原子, 由四个共价单键与四个有机基团连接, 有机基团一般含有1至30个碳原子, 优

选2至8个。该直链或支链的有机基团可含杂原子。优选的化合物为三苯基苄基磷、四丁基磷。

促进剂也可以是单一的种类I)至III)的化合物的混合物,或是相同种类的多种化合物的混合物。

形成加合物的阴离子必须是硫化剂且一般选自包含下列种类的多羟基或多巯基化合物:

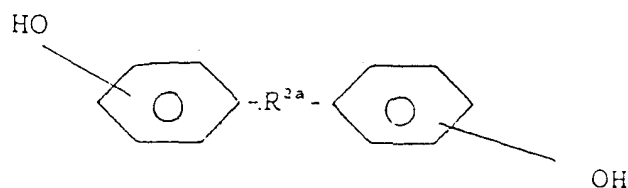
X1)  $A(BH)_m$

其中A为可选择的由烷基取代的亚芳基,该亚芳基,包括可选择的烷基,具有6至14个碳原子,B为氧或硫且m等于2或3;

X2)  $HB-R^{4a}-BH$

其中 $R^{4a}$ 为可选择的由烷基取代的亚烷基或亚环烷基,它包括可选择的烷基,具有6至18个碳原子,且B为氧或硫;

X3)



其中 $R^{2a}$ 为 $-SO-$ ,  $SO_2-$ ,  $-CO-$ 或含有1至9个碳原子的直链或支链亚烷基,且其中H原子可以部分或全部由F原子取代;

X4)  $HOCH_2-R^{3a}-CH_2OH$

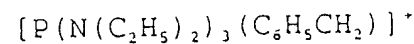
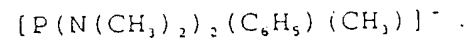
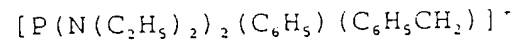
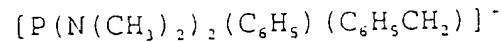
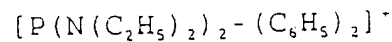
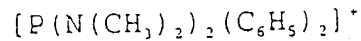
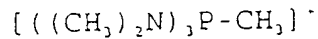
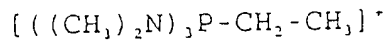
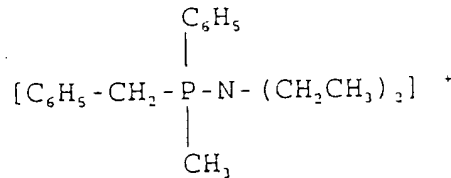
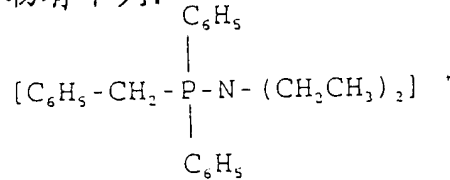
其中 $R^{3a}$ 为全氟聚醚或多氟醚链,数均分子量 $M_n$ 为360至2,000。



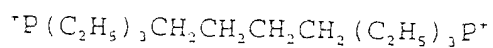
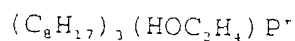
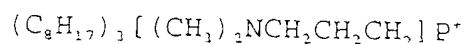
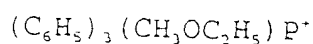
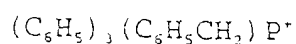
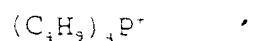
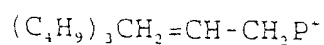
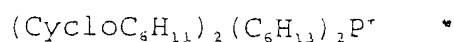
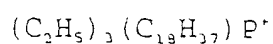
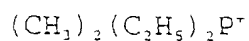
形成阳离子的促进剂在现有技术中已经公开,例如:氨基磷描述于USP 4259463,季磷盐描述于USP 3712877,季铵盐描述于USP 3655727,种类III)描述于EP 337705中。

优选的阳离子为由氨基磷衍生物,其中磷原子连接一个氮原子,另三个共价键由有机基团构成,其中碳与磷相连。

可引述的化合物有下列:



特别优选1, 1-二苯基-1-苄基-N-二乙基磷胺。季磷化合物之中, 可引述的有:



优选四丁基磷。

阴离子之中, 优选双酚化合物(种类X3), 其中R<sup>2a</sup>基为3至7个碳原子的全氟烷基, 且其OH为对位。最优选的为R<sup>2a</sup>=-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-。

加合物可按如下方法制备。

第一步，将多羟基或多巯基化合物，在可溶解促进剂的水溶液或适合的溶剂如甲醇中，与碱性物质反应。碱性物质，例如NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{tBuO}^- \text{K}^+$ ，通常采用相对于促进剂摩尔数为1的等量的克数。第二步将反应产物与促进剂盐如氯化物反应。所需之盐沉淀。过滤和干燥之后，将产物熔化，经冷却，固化成片状或丸状，给出本发明中使用的加合物。这种固体形式特别适合于混合物中的处理和组合。

采用的多羟基或多巯基化合物以摩尔比计相对于促进剂为2:1至5:1。

不受任何理论的束缚，IR谱表明，当多羟基化合物产物相对于化学数量多余时，多余的产物也与阳离子相连，根据本发明它正是如此。

申请人进行的试验表明，如果在行将把含过量硫化剂的反应混合物熔化之前，在加合物制备期间或得到以促进剂和硫化剂摩尔比1:1的加合物之后，添加过量的硫化剂，则该带有相对于促进剂过量的双酚加合物显示出优越的性能。

事实上，如果制备摩尔比1:1的加合物且将反应产物熔化，仅在此之后添加所需量的硫化剂，则不会得到根据本发明的改善结果。

经加热为获得硫化产品，硫化混合物还包含：

- a) 一或多种选自1, 1-二氟乙烯共聚物的离子硫化中已知的无机酸受体，对100份含氟弹性体共聚物，其量为1-40份；
- b) 一或多种选自1, 1-二氟乙烯共聚物离子硫化中已知的碱化合

物，对100份含氟弹性体共聚物，  
其量为0.5至10份。

另外还知道，b)点的碱性化合物通常选自下列： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，弱酸的金属盐，例如碳酸，苯甲酸，草酸和亚磷酸的Ca，Sr，Ba，Na和K盐和上述金属盐的氢氧化物的混合物。

根据本发明的组合物通常包含其它已知成分，如填充剂，例如，碳黑，硅石和染料，一般为5至30份；和加工助剂，例如增塑剂，一般为0.1至5份。

然而，本发明的一个优点在于不采用加工助剂能获得理想的结果。加工助剂如砷通常导致依赖于所用促进体系的最后性能的恶化。

如上所述，含氟弹性体共聚物为带有一或多个烯不饱和的氟化单体的1,1-二氟乙烯共聚物。具体地，本发明共聚物为带六氟丙烯的VDF共聚物。

可以采用的其它的烯不饱和共聚用单体为乙烯醚(PAVE)，量为重量比0至40%，优选0-20%。优选的乙烯醚为全氟烷基全氟乙烯醚，特别是全氟甲基全氟乙烯醚(MVE)和全氟丙基全氟乙烯醚。可采用的全氟乙烯醚和全氟烷氧基乙烯醚描述于USP 3291843中。

可被采用的量为0至30%的其它共聚用单体有例如四氟乙烯和/或三氟氯乙烯。

具有可达4°C的烯单体有例如选自乙烯和丙烯，优选乙烯(Et)，用量为重量比0至25%，优选0至10%。

下列以单体单位重量计的优选组合物对构成本发明目的的优选共聚物作了特征描述：

	%重量比
VDF	40-50%
HFP	50-60%
或组合物	

	%重量比
VDF	30-50%
HFP	20-60%
TFE	10-30%
或组合物	

	%重量比
VDF	30-47%
HFP (六氟丙烯)	20-40%
PAVE	3-20%
TFE	10-20%

本发明共聚物具有良好的化学耐腐蚀性和高的硫化率以及转化技术如挤压铸模中必需的条件。

这类共聚物能满足越来越严格的上市条件，它需要对醇类和含醇特别是甲醇的石油有良好的耐腐蚀性。

由于对醇和对碱，特别是对含胺的油具有高的耐腐蚀性，特别适合的含烯的VDF共聚物，优选含有以下单体单元：

	%重量比
VDF	30-50%
HFP	20-58%
PAVE	0-40%
乙烯	2-15%
TFE	0-30%

根据本发明的含氟弹性体共聚物通过熟知技术乳液聚合而制备。制备时优选存在自由基引发剂如过硫酸盐, 过磷酸盐, 碱金属或铵的过硼酸或过碳酸盐, 可选择的与还原剂如碱金属或铵的亚硫酸盐, 亚硫酸氢盐, 硫代硫酸盐, 亚磷酸盐, 次磷酸盐组合, 或与亚铁, 亚铜或银盐, 或其它容易氧化的金属组合。这些方法描述于Kirk Othmer 的Encyclopaedia of Chemical Technology, 第8卷第500页(1979)中。聚合方法可采用的有, 具体地说, 在有机溶剂和在乳液或水悬液中的本体聚合法。

表面活性剂, 例如全氟辛酸铵或其它适于制备含氟弹性体的表面活性剂可以存在于聚合介质中, 例如全氟辛酸铵。

链转移剂通常可用作分子量调节剂。其中有乙酸乙酯, 丙二酸乙酯, 碘化和/或溴化链转移剂, 如具有通式 $R_f(I)_x(Br)_y$ 的化合物, 其中 $R_f$ =含1至8个碳原子的全氟化烷基,  $x, y$ 为0和2间的整数, 且至少 $x$ 或 $y=1$ 和 $x+y$ 最多为2。亦可采用全氟烃的F位为一些I或Br的化合物。这些化合物为已知的多碘或多溴化合物。并且可以采用EP-A-407937中描述的碱或碱土金属的碘化合物和/或溴化物。

聚合结束时，用已知的方法将含氟弹性体从聚合胶乳中分离出来，如加电解质或冷却凝聚。

聚合反应通常在25°C至150°，达10MPa的压力下进行。

本发明的弹性聚合物的制备可以根据EP-A-250767中描述的方法，在一或多种全氟聚氧化烯和水形成的微乳液中进行聚合。

聚合也可以根据USP4789717中描述的方法，在全氟聚氧化烯和水的乳液或分散液中进行，而不是在微乳液中进行。

为此目的，亦可采用描述于EP-A 196904，280312和360292中的全氟氧化烯乳液和分散液。

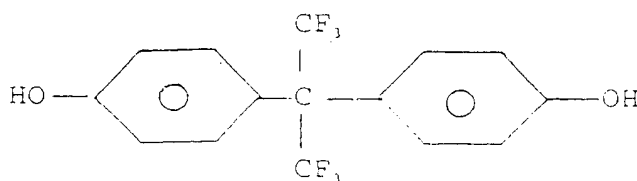
为硫化本发明的聚合物，该弹性组合体必须在压力下加热，温度为130°C至230°C，优选160°C至200°C，加压0.5至60分钟，优选1至15分钟。之后，所得的物件方可在炉或烘箱中，在大气压下，温度为130°C至300°C，优选200至275°C，后硫化5至48小时，优选10至24小时。

给出下列实施例仅作说明目的，不用于限制本发明的范围。

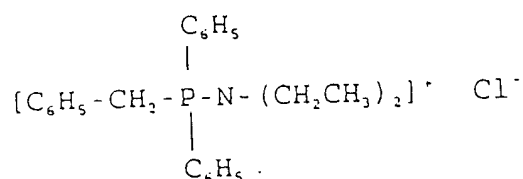
## 实施例

### 加合物的制备

由双酚AF (BAF)



和由下式的促进剂



为原料制备本发明的两种加合物。

由1摩尔促进剂和5(或1:2时为2摩尔, 1:3时为3摩尔, 和1:4时为4摩尔)摩尔的双酚AF为原料制备加合物, 给出上述摩尔比率的加合物。

在一带有滴液漏斗和搅拌器的10L玻璃反应器中, 搅拌下将352.8g (1.05摩尔)双酚AF分散于5L水中。然后快速将8.4g (0.21摩尔)NaOH的500cc水溶液滴入反应器。室温下反应器保持搅拌30分钟。然后搅拌下将80.5g (0.21摩尔)氨基磷溶于800cc水的溶液滴入反应器, 得一浓的悬浮液。在室温下保持搅拌2小时, 之后放置4小时。用布过滤之并用总量2L的水冲洗两次。在50-60°C的真空炉中干燥20小时, 然后将反应混合物在100-120°C加热融化, 并使之冷却, 得根据本发明的1:5加合物。

### 实施例1-3

表1中报道了3种化合物的配方, 化合物1为不采用根据本发明加合物, 而是分别采用促进剂和双酚AF的组合。

化合物2和3中采用了根据本发明制备的加合物。



含氟弹性体为Ausimont的TECNOFLON<sup>(R)</sup> TH340,一种具有121°C  
下门尼粘度ML(1+10)等于58的1, 1-二氟乙烯, 六氟丙烯和四氟乙  
烯三元聚合物, 其组成为

VDF                    37%重量比

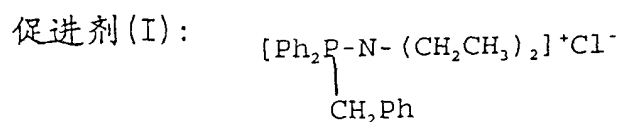
HFP                    37%重量比

TFP                    26%重量比

(氟: 70%重量比)

表1 化合物配方

	实施例1 (对照) (份)	实施例2 (份)	实施例3 (份)
含氟弹性体TH340	100	100	100
双酚AF	2.7	-	-
促进剂(I)	1.35	-	-
加合物(II)	-	4.5	-
加合物(II)	-	-	3
MgO	3	3	3
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6	6
MT Black	30	30	30



加合物(II): 促进剂/双酚摩尔比为: 1:3, 由熔化反应混合物得到

加合物(III): 1:5, 由熔化反应混合物得到

### 表1A化合物的特征

将混合物在170°C加压下硫化, 然后于200°C至250°C间的空气炉中后硫化24小时。

硫化评价根据ASTM D 2084/81采用Monsanto 型的振荡盘式流变计(ODR)进行。

与混合物粘度, 硫化特点和机械性能相关的数据列于表1A中。

表1A: 表1化合物的特征

	实施例1 (对照)	实施例2	实施例3
流变性能			
121°C的门尼粘度 (ASTM D1646-82)			
ML (1+10) (门尼)	106	82	103
135°C门尼焦烧最小粘度 (门尼)	44	32	45
增加15个粘度值的时间 (分)	11' 45''	33' 20''	30'
ODR 12' 的177°C, Arc+/-30 (ASTM D2084-81)			
ML (磅力·英寸)	16	13	16
MH (磅力·英寸)	72	108	96
ts2 (秒)	123	141	168
t90 (秒)	249	270	333
Vmax (磅力·英寸/秒)	0.8	1.8	1.2
机械性能 (ASTM D412-83)			
后硫化 @ 250°C x 8+16 小时			
模量100% (兆帕)	6.6	7.9	6.9
抗拉强度 (兆帕)	13.5	16	15.5
扯断伸长率 (%)	228	181	219
肖氏硬度A	82	82	85
200°C 70小时 压缩变定 (ASTM D 395 方法 B)			
O-形圈 214 (%)	66	31	32

由上述结果可注意到，粘度降低表明改善了加工性能，焦烧增加表明较大化合物安全性；硫化(ODR)表示较大的交联收率(MH)和较大的硫化率(Vmax)。机械性能的平衡出乎意外的令人满意：得到较高的扯断强度/伸长率值。压缩变定意外地大幅度改善。

#### 实施例4-5

重复实施例1-3，采用Ausimont的含氟弹性体TECNOFLON<sup>(R)</sup> T428E：1, 1- 二氟乙烯， 六氟丙烯和四氟乙烯的三元聚合物，121°C的门尼ML(1+10)粘度为20，其组成为：

VDF 45%重量比

HFP 33%重量比

TFE 22%重量比

(氟：68.5%重量比)， $[\eta]_{\text{MEK}} 30^{\circ}\text{C}=55$ (特性粘度)。

表2中报道了配方，表2A中报道了特征。

表2 化合物配方

	实施例4 (对照) (份)	实施例5 (份)
含氟弹性体NMA <sup>2</sup>	100	100
双酚AF	1.5	-
促进剂(I)	0.6	-
加合物(II)	-	2
MgO	3	3
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6
MT Black	30	30

表2A 表2的化合物特征

	实施例4 (对照)	实施例5
流变性能		
121°C 的门尼粘度 (ASTM D 1646-82)		
ML(1+10) (门尼)	39	39
135°C门尼焦烧最小粘度(门尼)	14	13
增加15个粘度值的时间(分)	37'30''	40'30''
ODR 12' 的177°C Arc+/-3° (ASTM D2084-81)		
ML (磅力·英寸)	4	4
MH (磅力·英寸)	44	52
ts2 (秒)	195	168
t90 (秒)	285	237
Vmax(磅力·英寸/秒)	0.8	1.4
机械性能 (ASDTM D412-83)		
后硫化 @ 250°Cx8+16 小时		
模量100% (兆帕)	2.5	4.0
抗拉强度 (兆帕)	12	14
扯断伸长率 (%)	329	286
肖氏硬度A	63	62

200°C 70小时压缩变定		
(ASTM D 395 方法 B) O-形圈 214 (%)	54	34
23°C 70小时压缩变定		
O-形圈 214 (%)	44	30

结果显示与前述相同的趋势，特别是在硫化率(Vmax)，压缩变定和机械性能的改善平衡方面。

#### 实施例6-7

用下述含氟弹性体重复实施例1-3，表3中报道了配方，表3A中报道了特征。

高氟四元聚合物TECNOFLON<sup>®</sup> LX 5291具有组成：

VDF	32%重量比
HFP	30%重量比
MVP	7%重量比(全氟甲基乙烯醚)
TFE	31%重量比

(氟 70%重量比)，121°CML(1+10)=31。



表3 化合物配方

	实施例6 (对照) (份)	实施例7 (份)
含氟弹性体	100	100
双酚AF	2.7	-
促进剂(I)	1.35	0.3
加合物(III)	-	3.5
MgO	3	3
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6
MT Black	30	30

表3A 表3化合物的特征

	实施例6 (对照)	实施例7
流变性能		
121°C的门尼粘度 (ASTM D1646-82)		
ML (1+10) (门尼)	78	74
ODR 12' 的177°C, Arc+/-3° (ASTM D2084-81)		
ML (磅力·英寸)	10	9
MH (磅力·英寸)	54	77
ts2 (秒)	225	246
t90 (秒)	350	390
Vmax (磅力·英寸/秒)	0.5	1.1
机械性能 (ASDTM D412-83)		
后硫化 @ 250°C x 8+16 小时		
模量100% (兆帕)	5.3	6.0
抗拉强度 (兆帕)	11	13
扯断伸长率 (%)	220	203
肖氏硬度A	79	81
200°C 70小时 压缩变定 (ASTM D 395 方法 B)		
O-形圈 214 (%)	63	30

比较结果可注意到与前面实施例相同的趋势：改善的加工性能(较低的化合物门尼值)，改善的交联收率(MH)和交联率(Vmax)；机械和弹性性能平衡显著的改善。