



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103080215 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201180040051. 1 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2011. 08. 25 *C08L 27/12* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08K 3/04* (2006. 01)
61/377, 009 2010. 08. 25 US *C08K 5/17* (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2013. 02. 18
(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2011/069228 2011. 08. 25
(87) PCT申请的公布数据
W02012/026552 JA 2012. 03. 01
(71) 申请人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市
(72) 发明人 太田大助 植田丰 北市雅纪
福冈昌二
(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰 张志楠

权利要求书1页 说明书29页

(54) 发明名称

氟橡胶组合物的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供氟橡胶组合物的制造方法, 所制造出的氟橡胶组合物可带来不仅具有耐热性、而且高温时的机械物性也优异的交联物。本发明的氟橡胶组合物的制造方法为制造氟橡胶组合物的方法, 其中, 该制造方法包括在有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的存在下将氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 混炼的工序, 在该工序中, 混炼时混炼物的最高温度 T_m 以及排出时混炼物的最高温度分别为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 。

1. 一种氟橡胶组合物的制造方法,其为制造氟橡胶组合物的方法,其特征在于:
该制造方法包括在有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的存在下将氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 混炼的工序;
在该工序中,混炼时的混炼物的最高温度 T_m 以及排出时的混炼物的最高温度分别为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 。
2. 如权利要求 1 所述的制造方法,其中,相对于氟橡胶 (A) 100 质量份,含有 5 质量份 \sim 50 质量份的炭黑 (B)。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中,所述炭黑 (B) 是氮吸附比表面积 ($N_2\text{SA}$) 为 $5\text{m}^2/\text{g} \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸油量为 $40\text{ml}/100\text{g} \sim 180\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑。
4. 如权利要求 1 \sim 3 的任一项所述的制造方法,其中,所述氟橡胶 (A) 为偏二氟乙烯系共聚物橡胶、四氟乙烯 / 全氟 (烷基乙烯基醚) 系共聚物橡胶或四氟乙烯 / 丙烯系共聚物橡胶。
5. 如权利要求 1 \sim 4 的任一项所述的制造方法,其中,相对于氟橡胶 (A) 100 质量份,含有 0.1 质量份 \sim 10 质量份的有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2)。
6. 如权利要求 1 \sim 5 的任一项所述的制造方法,其中,在利用橡胶加工分析仪 (RPA) 进行的动态粘弹性试验中,在测定频率为 1Hz、测定温度为 100°C 的条件下,未交联时的氟橡胶组合物在动态应变为 1% 时的剪切模量 $G' (1\%)$ 与动态应变为 100% 时的剪切模量 $G' (100\%)$ 之差 $\delta G'$ 即 $G' (1\%) - G' (100\%)$ 为 120kPa 以上且为 3,000kPa 以下。
7. 一种氟橡胶交联物,其中,该氟橡胶交联物是将通过权利要求 1 \sim 6 的任一项所述的制造方法得到的氟橡胶组合物交联而得到的。
8. 如权利要求 7 所述的氟橡胶交联物,其中,在动态粘弹性试验中,在测定温度为 160°C 、拉伸应变为 1%、初始载荷为 157cN、频率为 10Hz 的条件下,损耗模量 E'' 为 400kPa 以上且为 6000kPa 以下。
9. 如权利要求 7 或 8 所述的氟橡胶交联物,其中,在动态粘弹性试验中,在测定温度为 160°C 、拉伸应变为 1%、初始载荷为 157cN、频率为 10Hz 的条件下,储能模量 E' 为 1500kPa 以上且为 20000kPa 以下。

氟橡胶组合物的制造方法

【技术领域】

[0001] (关连申请的相互参照)

[0002] 本申请要求2010年8月25日提交的美国临时专利申请第61/377,009号基于35U.S.C. § 119(e)的利益,该申请的全部内容以参照的形式并入到本说明书中。

[0003] 本发明涉及氟橡胶组合物的制造方法,该氟橡胶组合物可带来高温时的机械物性优异的交联物。

【背景技术】

[0004] 已知氟橡胶的耐化学药品性、耐油性、耐热性优异,在高温下具有良好的耐压缩永久变形性,但近年来希望其高温时的机械物性(例如高温(热时)强度、高温伸长率等)的提高,例如在超过100℃的高温环境下使用氟橡胶交联物的情况下,要求其不仅具有耐热性,而且高温时的机械特性也优异、富于耐久性。

[0005] 例如,从改善压缩永久变形的方面出发,有人提出了如专利文献1所述的组合物,但由于其室温伸长率小,因而预计其高温伸长率更小。另外,在专利文献2中示出了高温伸长率的改善,但其并非可耐受更苛刻的使用环境的物性。作为高温时强度的改善,如专利文献3所示,示例出了氟橡胶与含氟热塑性弹性体的组合,但由于其室温伸长率小,因而预计其高温伸长率会更小。

[0006] 【现有技术文献】

[0007] 【专利文献】

[0008] 专利文献1:日本特开昭60-55050号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2008-184496公报

[0010] 专利文献3:日本特开平06-25500号公报

【发明内容】

[0011] 【发明所要解决的课题】

[0012] 本发明的目的在于提供氟橡胶组合物的制造方法,该制造方法提供不仅具有耐热性、而且高温时的机械物性也优异的交联物。

[0013] 【解决课题的手段】

[0014] 即,本发明涉及氟橡胶组合物的制造方法,在该方法中,在有机胺化合物(C1)和/或吸酸剂(C2)的存在下,在混炼时混炼物的最高温度 T_m 为80℃~220℃并且以该温度排出的条件下,预先进行氟橡胶(A)和炭黑(B)的混炼。

[0015] 换言之,本发明涉及氟橡胶组合物的制造方法,其为制造氟橡胶组合物的方法,其特征在于,该制造方法包括在有机胺化合物(C1)和/或吸酸剂(C2)的存在下将氟橡胶(A)和炭黑(B)混炼的工序,在该工序中,混炼时混炼物的最高温度 T_m 以及排出时混炼物的最高温度分别为80℃~220℃。

[0016] 作为炭黑(B),优选氮吸附比表面积(N_2SA)为 $5m^2/g \sim 180m^2/g$ 、邻苯二甲酸二丁

酯 (DBP) 吸油量为 40ml/100g ~ 180ml/100g 的炭黑。

[0017] 作为氟橡胶 (A), 从耐热性 (耐热老化性)、耐油性良好的方面考虑, 优选偏二氟乙烯系共聚物橡胶、四氟乙烯 / 全氟 (烷基乙烯基醚) 系共聚物橡胶或四氟乙烯 / 丙烯系共聚物橡胶。

[0018] 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份, 优选炭黑 (B) 的混合量为 5 质量份 ~ 50 质量份。

[0019] 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份, 优选有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的混合量为 0.01 质量份 ~ 10 质量份。

[0020] 对于氟橡胶组合物来说, 在利用橡胶加工分析仪 (RPA) 进行的动态粘弹性试验 (测定频率: 1Hz、测定温度: 100℃) 中, 未交联时, 在动态应变为 1% 时的剪切模量 G' (1%) 与动态应变为 100% 时的剪切模量 G' (100%) 之差 $\delta G'$ (G' (1%) - G' (100%)) 优选为 120kPa 以上 3,000kPa 以下。

[0021] 【发明的效果】

[0022] 根据本发明, 可以提供氟橡胶组合物的制造方法, 该制造方法提供不仅具有耐热性、而且高温时的机械物性也优异的交联物。

【具体实施方式】

[0023] 在本发明氟橡胶组合物的制造方法中, 在有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的存在下, 在混炼时混炼物的最高温度 T_m 为 80℃ ~ 220℃ 并且以该温度排出的条件下, 预先进行氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 的混炼, 得到氟橡胶组合物。即, 在有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的存在下, 经过将氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 混炼的工序, 得到氟橡胶组合物。在该工序中, 将混炼时混炼物的最高温度 T_m 控制为 80℃ ~ 220℃, 在进行混炼物的排出时, 也将最高温度控制为 80℃ ~ 220℃。另外, 本申请发明的制造方法中, 只要包括这样的、在有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的存在下将氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 混炼且在混炼时混炼物的最高温度 T_m 和排出时的混炼物的最高温度分别为 80℃ ~ 220℃ 的工序, 也可以进一步包括其它工序。

[0024] 首先对各成分进行说明。

[0025] (A) 氟橡胶

[0026] 作为本发明中所用的氟橡胶 (A), 优选含有来源于选自由例如四氟乙烯 (TFE)、偏二氟乙烯 (VdF) 和式 (1):

[0027] $CF_2=CF-R_f^a$ (1)

[0028] (式中, R_f^a 是 $-CF_3$ 或 $-OR_f^b$ (R_f^b 是碳原子数为 1 ~ 5 的全氟烷基)) 所表示的全氟烯键式不饱和化合物 (例如六氟丙烯 (HFP)、全氟 (烷基乙烯基醚) (PAVE) 等) 组成的组中的至少一种单体的结构单元。

[0029] 从其它方面出发, 作为氟橡胶优选非全氟氟橡胶和全氟氟橡胶。

[0030] 作为非全氟氟橡胶, 可以举出偏二氟乙烯 (VdF) 系氟橡胶、四氟乙烯 (TFE) / 丙烯 (Pr) 系氟橡胶、四氟乙烯 (TFE) / 丙烯 (Pr) / 偏二氟乙烯 (VdF) 系氟橡胶、乙烯 / 六氟丙烯 (HFP) 系氟橡胶、乙烯 (Et) / 六氟丙烯 (HFP) / 偏二氟乙烯 (VdF) 系氟橡胶、乙烯 (Et) / 六氟丙烯 (HFP) / 四氟乙烯 (TFE) 系氟橡胶、氟硅酮系氟橡胶或氟磷腈系氟橡胶等, 它们可以分别单独使用或在无损于本发明效果的范围内任意组合使用。这些之中, 从耐热老化性、耐油

性良好的方面考虑, VdF 系氟橡胶、TFE/Pr 系橡胶、TFE/Pr/VdF 系橡胶是更为适宜的。

[0031] 上述 VdF 系橡胶中, VdF 重复单元优选为 VdF 重复单元与来源于其它共聚单体的重复单元的合计摩尔数的 20 摩尔 % 以上、90 摩尔 % 以下, 进一步优选为 40 摩尔 % 以上、85 摩尔 % 以下。更优选的下限为 45 摩尔 %、特别优选的下限为 50 摩尔 %, 更优选的上限为 80 摩尔 %。

[0032] 另外, 作为上述 VdF 系橡胶中的共聚单体, 只要能够与 VdF 共聚就没有特别限定, 可以举出例如: TFE、HFP、PAVE、三氟氯乙烯 (CTFE)、三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、氟化乙烯、含碘氟化乙烯基醚、通式 (2):

[0033] $\text{CH}_2=\text{CFR}_f$ (2)

[0034] (式中, R_f 是碳原子数为 1 ~ 12 的直链或带支链的氟代烷基) 所表示的含氟单体等含氟单体; 乙烯 (Et)、丙烯 (Pr)、烷基乙烯基醚等非含氟单体; 可提供交联性基团 (硫化点) 的单体; 以及反应性乳化剂等, 可以使用这些单体或化合物中的 1 种或组合使用 2 种以上。

[0035] 作为上述 PAVE, 更优选全氟 (甲基乙烯基醚) (PMVE)、全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE), 特别优选 PMVE。

[0036] 另外, 作为上述 PAVE, 可以使用式: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}_f^c$

[0037] (式中, R_f^c 是碳原子数为 1 ~ 6 的直链或支链状全氟烷基、碳原子数为 5 ~ 6 的环式全氟烷基、含有 1 ~ 3 个氧原子的碳原子数为 2 ~ 6 的直链或支链状全氟烷氧基) 所表示的全氟乙烯基醚, 优选使用 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

[0038] 作为上述式 (2) 所表示的含氟单体, 优选 R_f 为直链氟代烷基的单体, 更优选 R_f 为直链全氟烷基的单体。 R_f 的碳原子数优选为 1 ~ 6。作为上述式 (2) 所表示的含氟单体, 可以举出 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等, 其中优选 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 所表示的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯。

[0039] 作为上述 VdF 系橡胶, 优选为选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/TFE/HFP 共聚物、VdF/CTFE 共聚物、VdF/CTFE/TFE 共聚物、VdF/PAVE 共聚物、VdF/TFE/PAVE 共聚物、VdF/HFP/PAVE 共聚物、VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物、VdF/TFE/ 丙烯 (Pr) 共聚物、VdF/ 乙烯 (Et)/HFP 共聚物以及 VdF/ 式 (2) 所示含氟单体的共聚物组成的组中的至少一种共聚物, 另外, 更优选具有选自由 TFE、HFP 和 PAVE 组成的组中的至少一种共聚单体作为 VdF 以外的其它共聚单体。其中优选选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/TFE/HFP 共聚物、VdF/ 式 (2) 所示含氟单体的共聚物、VdF/PAVE 共聚物、VdF/TFE/PAVE 共聚物、VdF/HFP/PAVE 共聚物、以及 VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物组成的组中的至少一种共聚物, 更优选选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/HFP/TFE 共聚物、VdF/ 式 (2) 所示含氟单体的共聚物、以及 VdF/PAVE 共聚物组成的组中的至少一种共聚物, 特别优选选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/ 式 (2) 所示含氟单体的共聚物以及 VdF/PAVE 共聚物组成的组中的至少一种共聚物。

[0040] 对于 VdF/HFP 共聚物, VdF/HFP 的组成优选为 (45 ~ 85)/(55 ~ 15) (摩尔 %)、更优选为 (50 ~ 80)/(50 ~ 20) (摩尔 %)、进一步优选为 (60 ~ 80)/(40 ~ 20) (摩尔 %)。

[0041] 对于 VdF/TFE/HFP 共聚物, 优选 VdF/TFE/HFP 的组成为 (30 ~ 80)/(4 ~ 35)/(10 ~ 35) (摩尔 %)。

[0042] 作为 VdF/PAVE 共聚物, 优选 VdF/PAVE 的组成为 (65 ~ 90)/(35 ~ 10) (摩尔 %)。

[0043] 作为 VdF/TFE/PAVE 共聚物, 优选 VdF/TFE/PAVE 的组成为 (40 ~ 80)/(3 ~ 40)/(15 ~ 35) (摩尔%)。

[0044] 作为 VdF/HFP/PAVE 共聚物, 优选 VdF/HFP/PAVE 的组成为 (65 ~ 90)/(3 ~ 25)/(3 ~ 25) (摩尔%)。

[0045] 作为 VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物, 优选 VdF/HFP/TFE/PAVE 的组成为 (40 ~ 90)/(0 ~ 25)/(0 ~ 40)/(3 ~ 35) (摩尔%), 该组成更优选为 (40 ~ 80)/(3 ~ 25)/(3 ~ 40)/(3 ~ 25) (摩尔%)。

[0046] 作为 VdF/式(2)所示含氟单体(2)系共聚物, 优选 VdF/含氟单体(2)单元的摩尔%比为 85/15 ~ 20/80、VdF 和含氟单体(2)以外的其它单体单元为全部单体单元的 0 ~ 50 摩尔%, 更优选 VdF/含氟单体(2)单元的摩尔%比为 80/20 ~ 20/80。另外还优选 VdF/含氟单体(2)单元的摩尔%比为 85/15 ~ 50/50、VdF 和含氟单体(2)以外的其它单体单元为全部单体单元的 1 摩尔% ~ 50 摩尔%。作为 VdF 和含氟单体(2)以外的其它单体, 优选 TFE、HFP、PMVE、全氟乙基乙烯基醚 (PEVE)、PPVE、CTFE、三氟乙烯、六氟异丁烯、氟化乙烯、乙烯 (Et)、丙烯 (Pr)、烷基乙烯基醚、可提供交联性基团的单体、以及反应性乳化剂等作为上述 VdF 的共聚单体所示例出的单体, 其中更优选 PMVE、CTFE、HFP、TFE。

[0047] 所谓 TFE/丙烯 (Pr) 系氟橡胶指的是含有 45 摩尔% ~ 70 摩尔% TFE、55 摩尔% ~ 30 摩尔% 丙烯 (Pr) 的含氟共聚物。除了这 2 种成分以外, 也可以含有 0 ~ 40 摩尔% 特定的第 3 种成分 (例如 PAVE)。

[0048] 作为乙烯 (Et)/HFP 共聚物, Et/HFP 的组成优选为 (35 ~ 80)/(65 ~ 20) (摩尔%)、更优选为 (40 ~ 75)/(60 ~ 25) (摩尔%)。

[0049] 对于 Et/HFP/TFE 共聚物, Et/HFP/TFE 的组成优选为 (35 ~ 75)/(25 ~ 50)/(0 ~ 15) (摩尔%)、更优选为 (45 ~ 75)/(25 ~ 45)/(0 ~ 10) (摩尔%)。

[0050] 作为全氟氟橡胶, 可以举出含有 TFE/PAVE 的全氟氟橡胶等。TFE/PAVE 的组成优选为 (50 ~ 90)/(50 ~ 10) (摩尔%)、更优选为 (50 ~ 80)/(50 ~ 20) (摩尔%)、进一步优选为 (55 ~ 75)/(45 ~ 25) (摩尔%)。

[0051] 作为这种情况下的 PAVE, 可以举出例如 PMVE、PPVE 等, 它们可以分别单独使用或任意组合使用。

[0052] 氟橡胶 (A) 的数均分子量 Mn 优选为 5000 ~ 500000、更优选为 10000 ~ 500000、特别优选为 20000 ~ 500000。

[0053] 另外, 对于例如欲降低氟橡胶组合物的粘度的情况等, 可以在上述氟橡胶 (A) 中混合其它氟橡胶。作为其它氟橡胶, 可以举出低分子量液态氟橡胶 (数均分子量为 1000 以上)、数均分子量为 10000 左右的低分子量氟橡胶, 进一步可以举出数均分子量为 100000 ~ 200000 左右的氟橡胶等。

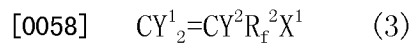
[0054] 从加工性的方面出发, 氟橡胶 (A) 在 100°C 下的门尼粘度优选处于 20 ~ 200、进一步优选处于 30 ~ 180 的范围。门尼粘度以 ASTM-D1646 和 JIS K6300 为基准进行测定。

[0055] 以上说明的非全氟氟橡胶和全氟氟橡胶可以通过乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合等常规方法进行制造。特别是若利用被称为碘 (溴) 转移聚合的、使用碘 (溴) 化合物的聚合法, 则可制造分子量分布狭窄的氟橡胶。

[0056] 作为上述非全氟氟橡胶或全氟氟橡胶示例的单体为橡胶的主单体的实例, 主单体

也可以与提供交联性基团的单体共聚来适当使用。作为可提供交联性基团的单体,只要可根据制造方法或交联体系来导入适当的交联性基团即可,可以举出例如含有碘原子、溴原子、碳-碳双键、氰基、羧基、羟基、氨基、酯基等的公知的聚合性化合物、链转移剂等。

[0057] 作为优选的可提供交联性基团的单体,可以举出通式(3)所表示的化合物:

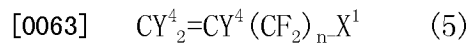


[0059] (式中, Y^1 、 Y^2 为氟原子、氢原子或 $-\text{CH}_3$; R_f^2 为直链状或支链状的含氟亚烷基,该含氟亚烷基可以具有 1 个以上的醚键性氧原子,可以具有芳香环,并且部分或全部氢原子被氟原子所取代; X^1 为碘原子或溴原子)。

[0060] 具体地说,可以举出例如通式(4)所表示的含碘单体、含溴单体;通式(5)~(22)所表示的含碘单体、含溴单体等,它们可以分别单独使用或任意组合使用;



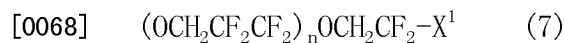
[0062] (式中, Y^1 、 Y^2 、 X^1 与上述相同; R_f^3 为具有或不具有 1 个以上醚键性氧原子的、部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟亚烷基,即为部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟亚烷基、部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟氧化亚烷基、或部分或全部氢原子被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟多氧化亚烷基; R^1 为氢原子或甲基)



[0064] (式中, Y^4 相同或不同,为氢原子或氟原子; n 为 1~8 的整数)



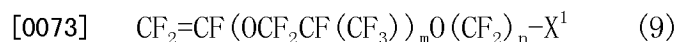
[0066] (式中, R_f^4 为 $-(\text{OCF}_2)_n-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_n-$, n 为 0~5 的整数)



[0069] (式中, m 为 0~5 的整数、 n 为 0~5 的整数)



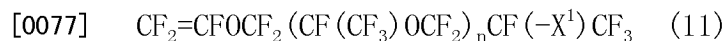
[0072] (式中, m 为 0~5 的整数、 n 为 0~5 的整数)



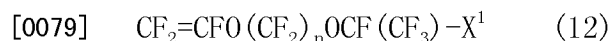
[0074] (式中, m 为 0~5 的整数、 n 为 1~8 的整数)



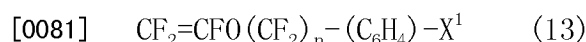
[0076] (式中, m 为 1~5 的整数)



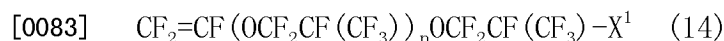
[0078] (式中, n 为 1~4 的整数)



[0080] (式中, n 为 2~5 的整数)



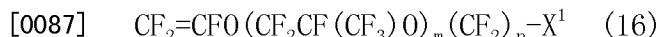
[0082] (式中, n 为 1~6 的整数)



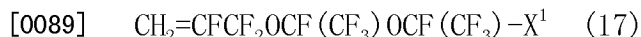
[0084] (式中, n 为 1~2 的整数)



[0086] (式中, n 为 0 ~ 5 的整数)、



[0088] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数、n 为 1 ~ 3 的整数)



[0092] (式中, m 为 0 以上的整数)



[0094] (式中, n 为 1 以上的整数)



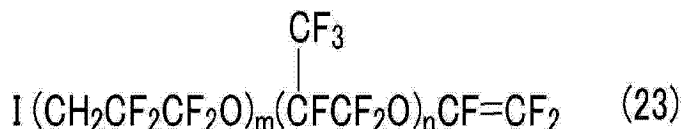
[0097] (式中, n 为 2 ~ 8 的整数)

[0098] (通式 (5) ~ (22) 中, X^1 与上述相同)。

[0099] 作为通式 (4) 所表示的含碘单体或含溴单体, 优选可以举出通式 (23) 所表示的含碘氟化乙烯基醚:

[0100] 【化 2】

[0101]



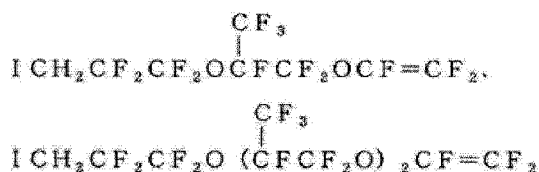
[0102] (式中, m 为 1 ~ 5 的整数、n 为 0 ~ 3 的整数),

[0103] 更具体地说, 可以举出:

[0104] 【化 3】



[0107]



[0108] 等, 这些之中, 优选 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

[0109] 作为通式 (5) 所表示的含碘单体或含溴单体, 更具体地说, 优选可以举出 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

[0110] 作为通式 (9) 所表示的含碘单体或含溴单体, 更具体地说, 优选可以举出 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

[0111] 作为通式 (22) 所表示的含碘单体或含溴单体, 更具体地说, 优选可以举出 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

[0112] 另外, 式: $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4-\text{Z}-\text{CR}^5=\text{CR}^6\text{R}^7$ (式中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 相同或不同, 均为 H、或碳原子数为 1 ~ 5 的烷基; Z 为直链或者支链状的含有或不含有氧原子的、优选至少部分氟

化的碳原子数为 1 ~ 18 的亚烷基或者环亚烷基或(全)氟代多氧化亚烷基)所表示的二烯烃化合物也优选作为提供交联性基团的单体。需要说明的是,在本说明书中,所谓“(全)氟代多氧化亚烷基”意味着“氟代多氧化亚烷基或全氟代多氧化亚烷基”。

[0113] Z 优选为碳原子数 4 ~ 12 的(全)氟代亚烷基, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 优选为氢原子。

[0114] Z 为(全)氟代多氧化亚烷基的情况下,优选为式:

[0115] $-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

[0116] (式中, Q 是碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数为 2 ~ 10 的氧化亚烷基; p 为 0 或 1; m 和 n 是整数, m/n 比为 0.2 ~ 5 且 m 和 n 使该(全)氟代多氧化亚烷基的分子量为 500 ~ 10000、优选 1000 ~ 4000 的范围。)所表示的(全)氟代多氧化亚烷基。在该式中,优选 Q 从 $-CH_2OCH_2-$ 和 $-CH_2O(CH_2CH_2O)_sCH_2-$ ($s=1 \sim 3$) 中选择。

[0117] 优选的二烯烃可以举出:

[0118] $CH_2=CH-(CF_2)_4-CH=CH_2$ 、

[0119] $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ 、

[0120] 式: $CH_2=CH-Z^1-CH=CH_2$

[0121] (式中, Z^1 为 $-CH_2OCH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-CH_2OCH_2-$

[0122] (m/n 为 0.5)) 等。

[0123] 其中优选 $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ 所表示的 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十二氟-1,9-癸二烯。

[0124] (B) 炭黑

[0125] 本发明的氟橡胶组合物中,对于炭黑(B)没有限定,只要炭黑使本发明的氟橡胶组合物在将氟橡胶(A)与有机胺化合物(C1)和/或吸酸剂(C2)以及与交联剂(D)和/或交联促进剂(E)混合的形态下进行交联,由此提供不仅具有耐热性、而且高温时的机械物性也优异的氟橡胶交联物即可。

[0126] 作为这样的炭黑,可以举出炉黑、乙炔黑、热裂法炭黑、槽法炭黑、石墨,具体地说,可以举出例如:SAF-HS(N_2SA :142 m^2/g 、DBP:130ml/100g)、SAF(N_2SA :142 m^2/g 、DBP:115ml/100g)、N234(N_2SA :126 m^2/g 、DBP:125ml/100g)、ISAF(N_2SA :119 m^2/g 、DBP:114ml/100g)、ISAF-LS(N_2SA :106 m^2/g 、DBP:75ml/100g)、ISAF-HS(N_2SA :99 m^2/g 、DBP:129ml/100g)、N339(N_2SA :93 m^2/g 、DBP:119ml/100g)、HAF-LS(N_2SA :84 m^2/g 、DBP:75ml/100g)、HAS-HS(N_2SA :82 m^2/g 、DBP:126ml/100g)、HAF(N_2SA :79 m^2/g 、DBP:101ml/100g)、N351(N_2SA :74 m^2/g 、DBP:127ml/100g)、LI-HAF(N_2SA :74 m^2/g 、DBP:101ml/100g)、MAF-HS(N_2SA :56 m^2/g 、DBP:158ml/100g)、MAF(N_2SA :49 m^2/g 、DBP:133ml/100g)、FEF-HS(N_2SA :42 m^2/g 、DBP:160ml/100g)、FEF(N_2SA :42 m^2/g 、DBP:115ml/100g)、SRF-HS(N_2SA :32 m^2/g 、DBP:140ml/100g)、SRF(N_2SA :29 m^2/g 、DBP:152ml/100g)、GPF(N_2SA :27 m^2/g 、DBP:87ml/100g)、SRF(N_2SA :27 m^2/g 、DBP:68ml/100g)、SRF-LS(N_2SA :23 m^2/g 、DBP:51ml/100g)、FT(N_2SA :19 m^2/g 、DBP:42ml/100g)、MT(N_2SA :8 m^2/g 、DBP:43ml/100g)等。这些炭黑可以单独使用,并且也可 2 种以上合用。

[0127] 其中,作为炭黑的优选物,可以举出氮吸附比表面积(N_2SA)为 5 m^2/g ~ 180 m^2/g 、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量为 40ml/100g ~ 180ml/100g 的炭黑。需要说明的是,作为炭

黑使用 N_2SA 、DBP 值高的物质时,后述的损耗模量 E'' 、储能模量 E' 的值增高。

[0128] 氮吸附比表面积 (N_2SA) 若小于 $5m^2/g$,则在混合入橡胶的情况下机械物性有降低的倾向,从该方面出发,氮吸附比表面积 (N_2SA) 优选为 $10m^2/g$ 以上、更优选为 $20m^2/g$ 以上、特别优选为 $25m^2/g$ 以上。从容易获得的方面考虑,上限通常优选为 $180m^2/g$ 。

[0129] 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸油量若小于 $40ml/100g$,则在混合入橡胶的情况下机械物性有降低的倾向,从该方面出发,该吸油量优选为 $50ml/100g$ 以上、更优选为 $60ml/100g$ 以上、特别优选为 $80ml/100g$ 以上。从容易获得的方面考虑,上限通常为 $175ml/100g$ 、进一步优选为 $170ml/100g$ 。

[0130] 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份,炭黑 (B) 的混合量优选为 5 质量份~50 质量份。炭黑 (B) 若过多,则有机械物性降低的倾向;另外,若其过少,则有机械物性降低的倾向。从物性平衡良好的方面考虑,相对于氟橡胶 (A) 100 质量份,更优选的混合量优选为 6 质量份以上、更优选为 10 质量份以上,从物性平衡良好的方面考虑,优选为 49 质量份以下、更优选为 45 质量份以下。

[0131] (C1) 有机胺化合物

[0132] 通过在有机胺化合物 (C1) 的存在下,在混炼时混炼物的最高温度 T_m 为 $80^\circ C \sim 220^\circ C$ 并且以该温度排出的条件下,预先进行氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 的混炼,即,通过进行氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 的混炼以及使该混炼时混炼物的最高温度 T_m 以及排出时混炼物的最高温度分别为 $80^\circ C \sim 220^\circ C$,可在高温时机械特性的提高、高温时疲劳特性(例如反复使用时的耐疲劳性)的提高这一方面发挥出优异的效果。在将氟橡胶与交联剂等一同进行混炼时,将烷基胺化合物仅作为加工助剂进行混合是已知的。但从现有烷基胺化合物的混合目的考虑,在上述那样的温度范围进行有机胺化合物的混炼是未被人们预计到的。

[0133] 进行有机胺化合物 (C1) 的混炼时,若最高温度 T_m 低于 $80^\circ C$,则补强性降低,不优选。优选温度 T_m 的下限为 $90^\circ C$ 、更优选为 $95^\circ C$ 、特别优选为 $100^\circ C$ 。上限为 $220^\circ C$,若超过该温度,则有机胺化合物挥发,不优选。优选的上限温度 T_m 为 $215^\circ C$ 、更优选为 $210^\circ C$ 、特别优选为 $200^\circ C$ 。

[0134] 作为本发明中所用的有机胺化合物 (C1),优选可以举出 R^1NH_2 所表示的伯胺、 R^1R^2NH 所表示的仲胺、 $R^1R^2R^3N$ 所表示的叔胺。 R^1 、 R^2 、 R^3 相同或不同,均优选碳原子数为 1~50 的烷基,烷基可以具有苯环作为官能团,也可以具有双键、共轭双键。另外,烷基可以为直链型,也可以为支链型。

[0135] 作为伯胺,可以举出例如椰子胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、油胺、牛脂胺、17-苯基-十七烷基胺、十八碳-7,11-二烯胺、十八碳-7,9-二烯胺、十八碳-9-烯胺、7-甲基-十八碳-7-烯胺等;作为仲胺,可以举出例如二硬脂胺等;作为叔胺,可以举出例如二甲基辛胺、二甲基癸胺、二甲基月桂胺、二甲基肉豆蔻胺、二甲基棕榈胺、二甲基硬脂胺、二甲基二十二烷基胺等。其中,从获得的容易性或补强性增大的方面考虑,优选碳原子数为 20 个左右的胺、特别是伯胺。

[0136] 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份,有机胺化合物 (C1) 的混合量优选为 0.01 质量份~10 质量份、更优选为 0.01 质量份~5 质量份。有机胺化合物 (C1) 若过多,则有不易混炼的倾向;并且若过少,则有补强性降低的倾向。从补强性的方面出发,相对于氟橡胶 (A) 100 质量份,更优选的混合量为 0.1 质量份以上;从补强性的观点以及混炼容易性的方面出发,

更优选的混合量为 4 质量份以下。

[0137] (C2) 吸酸剂

[0138] 通过在吸酸剂 (C2) 的存在下,在混炼时混炼物的最高温度 T_m 为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 并且以该温度排出的条件下预先进行氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 的混炼,即,通过进行氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 的混炼以及使该混炼时混炼物的最高温度 T_m 以及排出时混炼物的最高温度分别为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$,可在高温时机械特性的提高、高温时疲劳特性(例如反复使用时的耐疲劳性)的提高这一方面发挥出优异的效果。氢氧化钙或氧化镁、水滑石等作为吸酸剂在交联时共存是已知的,但从现有吸酸剂的混合目的考虑,在上述那样的温度范围进行吸酸剂的混炼是未被人们预计到的。

[0139] 进行吸酸剂 (C2) 的混炼时,若最高温度 T_m 低于 80°C ,则补强性降低,不优选。优选温度 T_m 的下限为 90°C 、更优选为 95°C 、特别优选为 100°C 。上限为 220°C ,若超过该温度,则从物性降低的方面出发不优选。优选的上限温度 T_m 为 215°C 、更优选为 210°C 、特别优选为 200°C 。

[0140] 作为本发明中所用的吸酸剂 (C2),可以举出氧化钙、氧化镁、氧化铅、氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、水滑石等,它们可以单独使用或 2 种以上适当混合。从补强性的方面出发,吸酸剂 (C2) 优选为氢氧化钙等金属氢氧化物;氧化镁、氧化锌等金属氧化物;水滑石等,特别优选氧化锌。

[0141] 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份,吸酸剂 (C2) 的混合量优选为 0.01 质量份 \sim 10 质量份。吸酸剂 (C2) 若过多,则有不易混炼的倾向;另外,若过少,则有补强性降低的倾向。从补强性的方面出发,相对于氟橡胶 (A) 100 质量份,更优选的混合量为 0.1 质量份以上;从物性的角度与混炼容易性的角度出发,优选为 8 质量份以下、更优选为 5 质量份以下。

[0142] 在本发明中,在使氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 在最高温度 T_m 为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 下进行混炼时,并非在使氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 暂且混炼后再进行有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的添加混炼,而优选在有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的存在下进行氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 的混炼,即优选使有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 与氟橡胶 (A) 以及炭黑 (B) 在 1 次工序中进行混炼。由此,对于所得到的橡胶组合物的交联物,可在高温时机械特性的提高、高温时疲劳特性(例如反复使用时的耐疲劳性)的提高这一方面期待更为优异的效果。

[0143] 有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 中,从高温时的疲劳特性(例如反复使用时的耐疲劳性)的方面考虑,优选有机胺化合物 (C1),尤其是特别优选烷基胺化合物。

[0144] 在本发明氟橡胶组合物的制造方法中,只要在有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2) 的存在下,在混炼时混炼物的最高温度 T_m 为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 并且以该温度排出的条件下进行氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 的混炼即可,即,只要进行氟橡胶 (A) 和炭黑 (B) 的混炼、且使该混炼时混炼物的最高温度 T_m 以及排出时混炼物的最高温度分别为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 即可,对其它成分的混炼顺序及混炼次数并无特别限制,可利用通常的橡胶混合方法进行制备。

[0145] 更具体地说,可以举出下述各方法,但并不限于这些方法。

[0146] (1) 向密炼机中投入规定量的氟橡胶 (A) 与炭黑 (B)、有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2),将转子的平均剪切速度调整为 $50 \sim 1000$ (1/秒)、优选为 $100 \sim 1000$ (1/秒)、进一步优选为 $200 \sim 1000$ (1/秒),在使最高温度 T_m 为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行混炼的

方法。另外,密炼机可以举出加压捏合机、班伯里混炼机、单螺杆混炼机、双螺杆混炼机等。

[0147] (2) 向辊炼机中投入规定量的氟橡胶 (A) 与炭黑 (B)、有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2), 在使转子的平均剪切速度为 50 (1/秒) 以上、使最高温度 T_m 为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行混炼的方法。

[0148] 利用上述 (1)、(2) 的方法得到的氟橡胶组合物未含有交联剂 (和 / 或交联助剂)、交联促进剂等。并且,上述 (1)、(2) 的方法中的混炼可以进行 2 次以上。在进行多次的情况下,除使最高温度 T_m 为 140°C 以下之外,第 2 次以后的混炼条件可与上述 (1)、(2) 的方法为相同条件。

[0149] 将氟橡胶组合物制备为交联性氟橡胶组合物的方法之一例如为在通过上述 (1)、(2) 的方法得到的或者反复进行 2 次以上的上述 (1)、(2) 的方法得到的氟橡胶组合物中进一步混合交联剂 (D) (和 / 或交联助剂 (F)) 和交联促进剂 (E) 进行混炼的方法。

[0150] 可以同时混合交联剂 (D) (和 / 或交联助剂 (F)) 与交联促进剂 (E) 进行混炼,也可以先混合交联促进剂 (E) 进行混炼,接着混合交联剂 (D) (和 / 或交联助剂 (F)) 进行混炼。交联剂 (D) (和 / 或交联助剂 (F)) 与交联促进剂 (E) 的混炼条件中的最高温度 T_m 为 130°C 以下,除此之外,与上述 (1)、(2) 的方法为相同条件。

[0151] 对于交联性氟橡胶组合物的其它制备方法,可以举出例如下述方法:以适当的顺序向辊炼机中投入规定量的氟橡胶 (A)、炭黑 (B)、有机胺化合物 (C1) 和 / 或吸酸剂 (C2)、以及交联剂 (D) (和 / 或交联助剂 (F)) 和交联促进剂 (E),在转子 (rotor) 的平均剪切速度为 50 (1/秒) 以上的条件下进行混炼,使最高温度 T_m 为 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

[0152] 另外,在多元醇交联体系的情况下,可以预先将氟橡胶 (A) 与交联剂 (D) 及交联促进剂 (E) 混合,制成均匀分散体进行使用。例如可以举出下述方法:首先进行氟橡胶 (A) 与多元醇系交联剂及交联促进剂的混炼,接着混合炭黑 (B) 与有机胺化合物 (C1) 进行混炼,使最高温度 T_m 为 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 。最后混合吸酸剂进行混炼,使最高温度 T_m 为 130°C 以下。另外,在混炼时,更优选采用在平均剪切速度为 50 (1/秒) 以上进行混炼的方法。

[0153] 关于本发明的优选橡胶组合物,在利用橡胶加工分析仪进行的动态粘弹性试验 (测定频率:1Hz、测定温度: 100°C) 中,在未交联时在动态应变为 1% 时的剪切模量 G' (1%) 与动态应变为 100% 时的剪切模量 G' (100%) 之差 $\delta G'$ (G' (1%) - G' (100%)) 为 120kPa 以上 3,000kPa 以下。需要说明的是,在进行上述预混炼 (上述 (1)、(2) 的混炼等) 的情况下,更优选所得到的预混炼物具有上述差 $\delta G'$ 。

[0154] 差 $\delta G'$ 用作橡胶组合物的补强性这一性质的评价指标,利用橡胶加工分析仪通过动态粘弹性试验进行测定计算。

[0155] 从常态物性和高温时的机械物性、高温时的疲劳特性等方面考虑,差 $\delta G'$ 处于 120kPa 以上 3,000kPa 以下的范围的氟橡胶组合物是有利的。

[0156] 从常态物性和高温时的机械物性、高温时的疲劳特性等良好的方面考虑,差 $\delta G'$ 优选为 150kPa 以上、更优选为 160kPa 以上;从常态物性和高温时的机械物性、高温时的疲劳特性等良好的方面考虑,差 $\delta G'$ 优选为 2800kPa 以下、进一步优选为 2500kPa 以下。

[0157] 另外,从可形成良好的碳凝胶网络增强结构、可得到具有后述特定的差 $\delta G'$ 的氟橡胶组合物或得到具有后述特定的损耗模量 E'' 及储能模量 E' 的交联物这样的方面考虑,优选以 50 (1/秒) 以上的平均剪切速度进行混炼。

[0158] 平均剪切速度 (1/秒) 通过下式计算出。

[0159] 平均剪切速度 (1/秒) = $(\pi \times D \times R) / (60(\text{秒}) \times c)$

[0160] (式中,

[0161] D: 转子径或辊径 (cm)

[0162] R: 旋转速度 (rpm)

[0163] c: 外径间隙 ((tip clearance), cm, 为转子与外壳的间隙距离、或辊之间的间隙距离)

[0164] 作为构成交联性橡胶组合物的交联剂 (D)、交联促进剂 (E), 例如可示例出下述物质。

[0165] (D) 交联剂

[0166] 对于交联剂 (D), 可根据交联体系、所交联的氟橡胶 (A) 的种类 (例如共聚组成、交联性基团的有无或种类等)、所得到的交联物的具体用途或使用形态、其它混炼条件等来适宜选择。

[0167] 作为交联体系, 例如可采用过氧化物交联体系、多元醇交联体系、多元胺交联体系、噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系、三嗪交联体系等。

[0168] (过氧化物交联体系)

[0169] 在通过过氧化物交联体系进行交联的情况下, 由于在交联点具有碳-碳键, 因而与在交联点具有碳-氧键的多元醇交联体系以及具有碳-氮双键的多元胺交联体系相比, 其具有耐化学药品性和耐蒸气性优异这样的特征。

[0170] 作为过氧化物交联体系的交联剂, 只要为在热或氧化还原系的存在下可容易地产生过氧化自由基的过氧化物即可, 具体地说, 可以举出例如: 1, 1-双(叔丁基过氧基)-3, 5, 5-三甲基环己烷、2, 5-二甲基己烷-2, 5-二过氧化氢、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α, α -双(叔丁基过氧基)-对二异丙基苯、 α, α -双(叔丁基过氧基)-间二异丙基苯、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧化)己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧化)-3-己炔、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯等有机过氧化物。这些之中, 优选 2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧化)己烷或 2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧化)-3-己炔。

[0171] 另外, 在过氧化物交联体系中, 通常优选含有交联促进剂 (E1)。作为过氧化物系交联剂、特别是有机过氧化物系交联剂的交联促进剂, 可以举出例如: 三聚氰酸三烯丙酯、三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC)、1, 3, 5-三丙烯酰基六氢-1, 3, 5-三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、马来酰亚胺、N-亚苯基马来酰亚胺、N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺、对醌二肟、p, p'-二苯甲酰基醌二肟、对苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙基对苯二甲酰胺、三烯丙基磷酸酯、双马来酰亚胺、氟化三烯丙基异氰脲酸酯 (1, 3, 5-三(2, 3, 3-三氟-2-丙烯基)-1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6-三酮)、三(二烯丙基胺)-s-三嗪、亚磷酸三烯丙酯 (亜リン酸トリアリル)、N, N-二烯丙基丙烯酰胺、1, 6-二乙基十二氟己烷、六烯丙基磷酰胺、N, N, N', N'-四烯丙基邻苯二甲酰胺、N, N, N', N'-四烯丙基丙二酰胺、三乙基异氰脲酸酯、2, 4, 6-三乙基甲基三硅氧烷、三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯、三烯丙基亚磷酸酯 (トリアリルホスファイト)、三甲代烯丙基异氰脲酸酯 (TMAIC)、

3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8- 十二氟 -1, 9- 癸二烯等。这些之中, 从交联性、交联物物性的方面考虑, 优选三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC)、三甲代烯丙基异氰脲酸酯 (TMAIC)、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8- 十二氟 -1, 9- 癸二烯、马来酰亚胺、N, N' - 间亚苯基双马来酰亚胺、对醌二肟、p, p' - 二苯甲酰基醌二肟。

[0172] 作为适于过氧化物交联体系的氟橡胶 (A), 可以使用至少含有 TFE 单元、VdF 单元或式 (1) 的含氟单体单元的全氟氟橡胶和非全氟氟橡胶中的任意一种, 但特别优选为选自自由 VdF 系橡胶和 TFE/Pr 系橡胶组成的组中的至少一种橡胶。

[0173] 另外, 从交联性的方面出发, 作为适于过氧化物交联体系的氟橡胶 (A), 优选含有碘原子和 / 或溴原子作为交联点的氟橡胶。作为碘原子和 / 或溴原子的含量, 优选为 0.001 质量 % ~ 10 质量 %、进一步优选为 0.01 质量 % ~ 5 质量 %、特别优选为 0.01 质量 % ~ 3 质量 %。

[0174] 作为过氧化物交联剂的混合量, 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份优选为 0.01 质量份 ~ 10 质量份、更优选为 0.1 质量份 ~ 9 质量份。过氧化物交联剂若小于 0.01 质量份, 则有氟橡胶 (A) 的交联不充分进行的倾向; 若超过 10 质量份, 则有物性平衡降低的倾向。

[0175] 另外, 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份, 交联促进剂 (E1) 的混合量为 0.01 质量份 ~ 10 质量份、优选为 0.1 质量份 ~ 5 质量份。交联促进剂若少于 0.01 质量份, 则有交联时间过长、不耐实用的倾向; 若超过 10 质量份, 则有交联时间过短、并且物性平衡降低的倾向。交联促进剂 (E1) 的优选上限为 9 质量份、进一步优选为 8 质量份, 并且小于 8 质量份, 特别为 7 质量份。

[0176] (多元醇交联体系)

[0177] 在通过多元醇交联体系进行交联的情况下, 其在交联点具有碳 - 氧键、压缩永久变形小, 具有成型性优异这样的特征。从这方面出发, 多元醇交联体系是优选的。

[0178] 作为多元醇交联剂, 可以使用以往被称为氟橡胶交联剂的化合物, 例如可以适当使用多羟基化合物, 从耐热性优异的方面考虑, 特别适于使用多羟基芳香族化合物。

[0179] 作为上述多羟基芳香族化合物没有特别限定, 可以举出例如 2, 2- 双 (4- 羟苯基) 丙烷 (下文称为双酚 A)、2, 2- 双 (4- 羟苯基) 全氟丙烷 (下文称为双酚 AF)、间苯二酚、1, 3- 二羟基苯、1, 7- 二羟基萘、2, 7- 二羟基萘、1, 6- 二羟基萘、4, 4' - 二羟基联苯、二苯乙烯 -4, 4' - 二醇、2, 6- 二羟基蒽、对苯二酚、邻苯二酚、2, 2- 双 (4- 羟苯基) 丁烷 (下文称为双酚 B)、4, 4- 双 (4- 羟苯基) 戊酸、2, 2- 双 (4- 羟苯基) 四氟二氯丙烷、4, 4' - 二羟基二苯砜、4, 4' - 二羟基二苯基甲酮、三 (4- 羟苯基) 甲烷、3, 3', 5, 5' - 四氯双酚 A、3, 3', 5, 5' - 四溴双酚 A 等。这些多羟基芳香族化合物可以为碱金属盐、碱土金属盐等, 但在使用酸进行共聚物沉析的情况下, 优选不使用上述金属盐。

[0180] 这些之中, 从所得到的交联物等的压缩永久变形小、成型性也优异的方面考虑, 优选多羟基化合物; 出于耐热性优异的原因更优选多羟基芳香族化合物, 进一步优选双酚 AF。

[0181] 另外, 在多元醇交联体系中, 优选通常含有交联促进剂 (E2)。若使用交联促进剂, 则可促进在氟橡胶主链的脱氢氟酸反应中分子内双键的生成、以及促进多羟基化合物向所生成的双键上的加成, 从而可促进交联反应。

[0182] 作为多元醇交联体系的交联促进剂 (E2), 一般使用鎘化合物。作为鎘化合物没有

特别限定,可以举出例如季铵盐等铵化合物、季磷盐等磷鎓化合物、氧鎓化合物、铈化合物、环状胺、1 官能性胺化合物等,这些之中,优选季铵盐、季磷盐。

[0183] 作为季铵盐没有特别限定,可以举出例如:8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓碘化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氢氧化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓甲基硫酸盐、8-乙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓溴化物、8-丙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-二十烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-二十四烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物(下文称为 DBU-B)、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氢氧化物、8-苄乙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-(3-苄基丙基)-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物等。这些之中,从交联性、交联物物性的方面考虑优选 DBU-B。

[0184] 另外,作为季磷盐没有特别限定,可以举出例如四丁基氯化磷、苄基三苯基氯化磷(下文称为 BTPPC)、苄基三甲基氯化磷、苄基三丁基氯化磷、三丁基烯丙基氯化磷、三丁基-2-甲氧基丙基氯化磷、苄基苯基(二甲氨基)氯化磷等,这些之中,从交联性、交联物的物性的方面考虑,优选苄基三苯基氯化磷(BTPPC)。

[0185] 另外,作为交联促进剂(E2),也可以使用:季铵盐、季磷盐与双酚 AF 的固溶体;日本特开平 11-147891 号公报中公开的无氯交联促进剂。

[0186] 作为适于多元醇交联体系的氟橡胶(A),可以使用至少含有 TFE 单元、VdF 单元或式(1)的含氟单体单元的全氟氟橡胶和非全氟氟橡胶中的任意一种,特别优选 VdF 系橡胶、TFE/Pr 系橡胶。

[0187] 作为多元醇交联剂的混合量,相对于氟橡胶(A)100 质量份优选为 0.01 质量份~10 质量份、更优选为 0.1 质量份~7 质量份。多元醇交联剂若小于 0.01 质量份,则有氟橡胶(A)的交联不充分进行的倾向;若超过 10 质量份,则有物性平衡降低的倾向。

[0188] 另外,相对于氟橡胶(A)100 质量份,交联促进剂(E2)的混合量优选为 0.01 质量份~8 质量份、更优选为 0.02 质量份~5 质量份。交联促进剂若小于 0.01 质量份,则有氟橡胶(A)的交联不充分进行的倾向;若超过 8 质量份,则有物性平衡降低的倾向。

[0189] (多元胺交联体系)

[0190] 在通过多元胺交联进行交联的情况下,其在交联点具有碳-氮双键,具有动态机械特性优异的特征。但是,与使用多元醇交联体系或过氧化物交联体系交联剂进行交联的情况相比,其具有压缩永久变形增大的倾向。

[0191] 作为多元胺系交联剂,可以举出例如 1,6-己二胺氨基甲酸酯、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺、4,4'-双(氨基环己基)甲烷氨基甲酸酯等多元胺化合物。这些之中,优选 N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺。

[0192] 作为适于多元胺交联体系的氟橡胶(A),可以使用至少含有 TFE 单元、VdF 单元或式(1)的含氟单体单元的全氟氟橡胶和非全氟氟橡胶中的任意一种,特别优选 VdF 系橡胶、TFE/Pr 系橡胶。

[0193] 作为多元胺系交联剂的混合量,相对于氟橡胶(A)100质量份优选为0.01质量份~10质量份、更优选为0.2质量份~7质量份。多元胺系交联剂若小于0.01质量份,则有氟橡胶(A)的交联不充分进行的倾向;若超过10质量份,则有物性平衡降低的倾向。

[0194] (噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系)

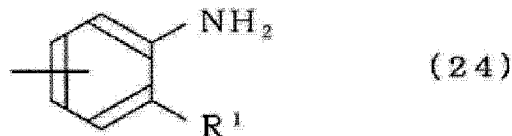
[0195] 噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系为压缩永久变形小、耐热性优异的交联体系。

[0196] 作为用于噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系的交联剂,可以示例出如下化合物:

[0197] 至少含有2个式(24)所表示的交联性反应基的化合物:

[0198] 【化4】

[0199]

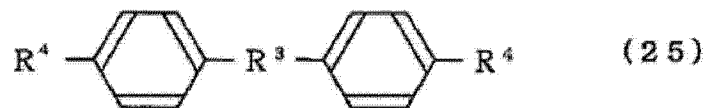


[0200] (式中, R^1 相同或不同, 为 $-NH_2$ 、 $-NHR^2$ 、 $-OH$ 或 $-SH$; R^2 为氟原子或1价有机基团);

[0201] 式(25)所表示的化合物:

[0202] 【化5】

[0203]



[0204] (R^3 为 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、碳原子数为1~6的亚烷基、碳原子数为1~10的全氟亚烷基、或单键,

[0205] R^4 为 $\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHNH}_2 \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$);

[0206] 式(26)所表示的化合物:

[0207] 【化6】

[0208]

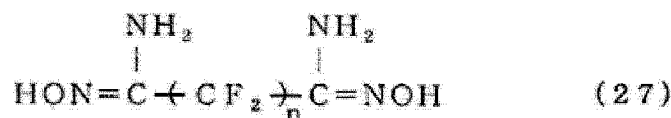


[0209] (式中, R_f^1 是碳原子数为1~10的全氟亚烷基);

[0210] 以及式(27)所表示的化合物:

[0211] 【化7】

[0212]



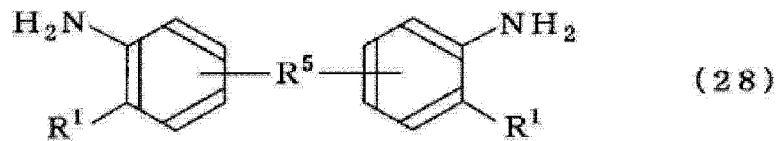
[0213] (式中, n 为1~10的整数);等等。

[0214] 【0112】

[0215] 作为具体的交联剂,可以举出具有 2 个式 (24) 所表示的交联性反应基的、通式 (28) 所表示的化合物:

[0216] 【化 8】

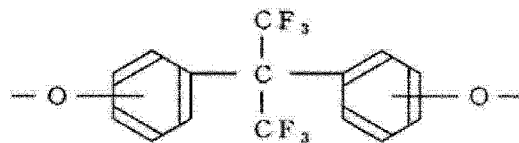
[0217]



[0218] (式中, R^1 与上述相同, R^5 为 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、碳原子数为 1 ~ 6 的亚烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的全氟亚烷基、单键、或

[0219] 【化 9】

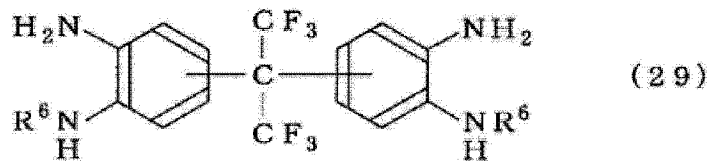
[0220]



[0221] 所表示的基团)、或 2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷等,以及式 (29) 所表示的化合物:

[0222] 【化 10】

[0223]



[0224] (式中, R^6 相同或不同,均是碳原子数为 1 ~ 10 的烷基;含有氟原子的碳原子数为 1 ~ 10 的烷基;苄基;苄基;1 ~ 5 个氢原子被氟原子和 / 或 $-CF_3$ 所取代的苯基或苄基)。

[0225] 作为它们的具体例并无限定,可以举出例如 2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-甲基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-乙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-丙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-全氟苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苄基氨基)苯基]六氟丙烷等二氨基苯酚系交联剂等。

[0226] 上述交联剂中,从耐热性优异、交联反应性特别良好的方面考虑,更优选 2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)六氟丙烷(OH-AF)、2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷(Nph-AF)、2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷(TA-AF)。

[0227] 另外,从大幅改善交联速度的方面考虑,优选在这些噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系中合用交联助剂(F)。

[0228] 作为在噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系中合用的交联助剂(F),可以示例出例如:(F1)在 $40^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 产生氨的化合物、或(F2)无机氮化物颗粒。

[0229] (F1)在 $40^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 产生氨的化合物(产氨化合物)

[0230] 产氨化合物(F1)在交联反应温度($40^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$)下产生的氨引起交联,从而产生固化,同时还利用交联剂促进固化。并且还有与微量的水发生反应而产生氨的化合物。

[0231] 作为产氮化合物 (F1), 可以举出脲或其衍生物、铵盐, 作为铵盐, 可以为有机铵盐、也可以为无机铵盐。

[0232] 作为脲的衍生物, 包括二脲、硫脲、脲盐酸盐、缩二脲等, 此外还包括脲。

[0233] 作为有机铵盐, 可以示例出: 日本特开平 9-111081 号公报、国际公开第 00/09603 号小册子、国际公开第 98/23675 号小册子所记载的化合物, 例如全氟己酸铵、全氟辛酸铵等多氟代羧酸的铵盐; 全氟己烷磺酸铵、全氟辛烷磺酸铵等多氟磺酸的铵盐; 全氟己烷磷酸铵、全氟辛烷磷酸铵等含多氟代烷基的磷酸、膦酸的铵盐; 苯甲酸铵、己二酸铵、邻苯二甲酸铵等非氟羧酸或磺酸的铵盐。其中, 从分散性的方面出发, 优选氟系羧酸、磺酸或磷酸的铵盐; 另一方面, 从低成本的方面考虑, 优选非氟系羧酸、磺酸或磷酸的铵盐。

[0234] 作为无机铵盐, 可以示例出日本特开平 9-111081 号公报所记载的化合物, 例如硫酸铵、碳酸铵、硝酸铵、磷酸铵等, 其中若考虑到硫化特性, 则优选磷酸铵。

[0235] 此外, 还可以使用乙醛氨、六亚甲基四胺、甲脒、甲脒盐酸盐、甲脒乙酸盐、叔丁基氨基甲酸酯、苄基氨基甲酸酯、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ 、邻苯二甲酰胺等。

[0236] 这些产氮化合物 (F1) 可以单独使用或将 2 种以上合用。

[0237] (F2) 无机氮化物颗粒

[0238] 作为无机氮化物颗粒 (F2) 没有特别限定, 可以举出氮化硅 (Si_3N_4)、氮化锂、氮化钛、氮化铝、氮化硼、氮化钒、氮化锆等。这些之中, 优选氮化硅颗粒, 这是因为其可提供纳米尺寸微粒。另外, 这些氮化物颗粒也可以 2 种以上混合使用。

[0239] 作为无机氮化物颗粒 (F2) 的粒径没有特别限定, 优选为 1000nm 以下、更优选为 300nm 以下、进一步优选为 100nm 以下。下限值没有特别限定。

[0240] 另外, 这些无机氮化物颗粒 (F2) 可以与产氮化合物 (F1) 合用。

[0241] 这些噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系的对象为如下具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶以及具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶。

[0242] (具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶)

[0243] 特定 VdF 系橡胶是作为下述共聚物的 VdF 系橡胶, 该共聚物为 VdF、选自由 TFE、HFP 和 (全) 氟 (乙烯基醚) 组成的组中的至少一种 (全) 氟代烯烃与含有氰基、羧基或烷氧羰基的单体这三者的共聚物。

[0244] 其中, 为了改善低温下的脆弱性, VdF 的共聚比例大于 20 摩尔 % 为重要的。

[0245] 作为 (全) 氟 (乙烯基醚), 可以使用通式 (30) 或通式 (31) 所示物质中的 1 种或组合使用 2 种以上;

[0246] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{CFY}^2\text{O})_p-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q-\text{R}_f^5$ (30)

[0247] (式中, Y^2 表示氟原子或 $-\text{CF}_3$, R_f^5 表示碳原子数为 1 ~ 5 的全氟烷基。 p 表示 0 ~ 5 的整数, q 表示 0 ~ 5 的整数。)

[0248] $\text{CFX}=\text{CXOCF}_2\text{OR}$ (31)

[0249] (式中, X 是 F 或 H; R 是碳原子数为 1 ~ 6 的直链状或者支链状的氟代烷基、碳原子数为 5 ~ 6 的环状的氟代烷基、或氟烷氧基。其中可以含有选自 H、Cl、Br、I 中的 1 ~ 2 个原子)。

[0250] 通式 (30)、通式 (31) 所示物质中, 优选全氟 (甲基乙烯基醚)、全氟 (丙基乙烯基醚), 特别优选全氟 (甲基乙烯基醚)。

[0251] 这些物质可以分别单独使用、或任意组合使用。

[0252] 对于 VdF 与特定全氟烯烃的共聚比例,只要 VdF 超过 20 摩尔 % 即可,其中优选含有 VdF45 摩尔 % ~ 85 摩尔 % 与特定全氟烯烃 55 摩尔 % ~ 15 摩尔 % 的 VdF 系橡胶,更优选含有 VdF50 摩尔 % ~ 80 摩尔 % 与特定全氟烯烃 50 摩尔 % ~ 20 摩尔 % 的 VdF 系橡胶。

[0253] 作为 VdF 与特定全氟烯烃的具体组合,具体地说,优选为选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/HFP/TFE 共聚物、VdF/PAVE 共聚物、VdF/TFE/PAVE 共聚物、VdF/HFP/PAVE 共聚物和 VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物组成的组中的至少一种。

[0254] 关于 VdF/HFP 共聚物,VdF/HFP 的组成优选为 45 ~ 85/55 ~ 15 摩尔 %、更优选为 50 ~ 80/50 ~ 20 摩尔 %、进一步优选为 60 ~ 80/40 ~ 20 摩尔 %。

[0255] 关于 VdF/TFE/HFP 共聚物,VdF/TFE/HFP 的组成优选为 40 ~ 80/10 ~ 35/10 ~ 35 摩尔 %。

[0256] 作为 VdF/PAVE 共聚物,VdF/PAVE 的组成优选为 65 ~ 90/35 ~ 10 摩尔 %。

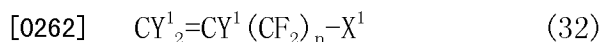
[0257] 作为 VdF/TFE/PAVE 共聚物,VdF/TFE/PAVE 的组成优选为 40 ~ 80/3 ~ 40/15 ~ 35 摩尔 %。

[0258] 作为 VdF/HFP/PAVE 共聚物,VdF/HFP/PAVE 的组成优选为 65 ~ 90/325/3 ~ 25 摩尔 %。

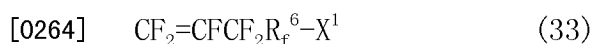
[0259] 作为 VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物,VdF/HFP/TFE/PAVE 的组成优选为 40 ~ 90/0 ~ 25/0 ~ 40/3 ~ 35、更优选为 40 ~ 80/3 ~ 25/3 ~ 40/3 ~ 25 摩尔 %。

[0260] 从良好的交联特性和耐热性的方面出发,相对于 VdF 与特定全氟烯烃的总量,含有氰基、羧基或烷氧羰基的单体优选为 0.1 摩尔 % ~ 5 摩尔 %、更优选为 0.3 摩尔 % ~ 3 摩尔 %。

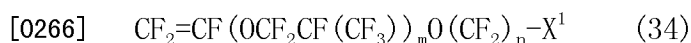
[0261] 作为含有氰基、羧基或烷氧羰基的单体,可以举出例如式 (32) ~ (35) 所示的单体等:



[0263] (式中, Y¹ 相同或不同,为氢原子或氟原子;n 为 1 ~ 8 的整数)



[0265] (式中, R_f⁶ 为 -(OCF₂)_n-、-(OCF(CF₃))_n-、n 为 0 ~ 5 的整数)



[0267] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数、n 为 1 ~ 8 的整数)



[0269] (式中, m 为 1 ~ 5 的整数)

[0270] (式 (32) ~ (35) 中, X¹ 为氰基 (-CN 基)、羧基 (-COOH 基) 或烷氧羰基 (-COOR 基, R 是碳原子数为 1 ~ 10 的含有或不含有氟原子的烷基),它们可以分别单独使用、或任意组合使用。

[0271] 这些具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶可通过常规方法进行制造。

[0272] 另外,作为这些交联性基团的导入方法,也可以使用国际公开第 00/05959 号小册子所记载的方法。

[0273] 并且,从加工性良好的方面考虑,具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶的门尼粘度 (ML₁₊₁₀(121℃)) 优选为 5 ~ 140、进一步优选为 5 ~ 120、特别优选为 5 ~ 100。

[0274] (具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶)

[0275] 具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶为具有下述单体单元的非全氟橡胶:40 摩尔%~70 摩尔%的 TFE 单元、30 摩尔%~60 摩尔%的 Pr 单元以及具有氰基、羧基或烷氧羰基的单体单元。

[0276] 另外,也可以根据需要含有 VdF 单元 0~15 摩尔%和 / 或 PAVE 单元 0~15 摩尔%。

[0277] TFE 单元为 40 摩尔%~70 摩尔%、优选为 50 摩尔%~65 摩尔%,TFE 单元在该范围内可与 Pr 获得弹性体特性。

[0278] Pr 单元为 30 摩尔%~60 摩尔%、优选为 35 摩尔%~50 摩尔%,Pr 单元在该范围内可与 TFE 获得弹性体特性。

[0279] 作为具有氰基、羧基或烷氧羰基的单体,也包括在具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶中所优选说明的单体,它们也可用于具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶。

[0280] 属于任意单元的 VdF 单元或 PAVE 单元至多为 15 摩尔%,进而至多为 10 摩尔%,若超过该范围,则从耐胺性方面考虑,前者不优选;从高成本的方面考虑,后者不优选。

[0281] 另外,具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶的门尼粘度 ($ML_{1+10}(121^{\circ}C)$) 为 5~100。门尼粘度若低于 5,则硫化性降低,硫化橡胶 (cross-linked rubber) 表现不出充分的物理特性;若超过 100,则流动性降低,成型加工性有变差的倾向。优选的门尼粘度 ($ML_{1+10}(121^{\circ}C)$) 为 10~80。

[0282] 具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶利用通常的乳液聚合法即可制造,但由于 TFE 与 Pr 的聚合速度比较缓慢,因而例如在利用两步聚合法(种子聚合法)进行制造时,可效率良好地进行制造。

[0283] 相对于上述特定氟橡胶 100 质量份,这些噁唑体系、噻唑体系、咪唑体系交联剂的添加量优选为 0.1 质量份~20 质量份、更优选为 0.5 质量份~10 质量份。交联剂若小于 0.1 质量份,则有在实用上得不到充分的机械强度、耐热性、耐化学药品性的倾向;若超过 20 质量份,则交联需要花费长时间,并且有交联物变硬、无柔软性的倾向。

[0284] 在这些噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系中合用交联助剂 (F) 的情况下,相对于上述特定氟橡胶 100 质量份,交联助剂 (F) 的添加量通常为 0.01 质量份~10 质量份、优选为 0.02 质量份~5 质量份、更优选为 0.05 质量份~3 质量份。

[0285] (三嗪交联体系)

[0286] 三嗪交联体系为压缩永久变形小、耐热性优异的交联体系。在三嗪交联体系中,仅使用引发交联反应的交联助剂 (F)。

[0287] 作为三嗪交联体系中所用的交联助剂 (F),可以示例出例如在上述噁唑交联体系、噻唑交联体系和咪唑交联体系中作为可与交联剂合用的交联助剂——(F1) 在 $40^{\circ}C\sim 330^{\circ}C$ 产生氨的化合物或 (F2) 无机氮化物颗粒。

[0288] 在上述噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系的对象——具有特定交联性基团的氟橡胶之中,三嗪交联体系的优选对象乃交联性基团的至少 1 种为氰基的氟橡胶。

[0289] 产氨化合物 (F1) 的添加量根据所产生的氨量适宜选择即可,相对于上述含氰基氟橡胶 100 质量份,其添加量通常为 0.05 质量份~10 质量份、优选为 0.1 质量份~5 质量份、更优选为 0.2 质量份~3 质量份。产氨化合物若过少,则交联密度降低,因而有在实用

上无法表现出充分的耐热性、耐化学药品性的倾向；若过多，则有焦化的可能性，保存稳定性有变差的倾向。

[0290] 相对于上述含氰基氟橡胶 100 质量份，无机氮化物颗粒 (F2) 的添加量为 0.1 质量份～20 质量份、优选为 0.2 质量份～5 质量份、更优选为 0.2 质量份～1 质量份。无机氮化物颗粒 (F2) 若小于 0.1 质量份，则硫化密度降低，因而有在实用上无法表现出充分的耐热性、耐化学药品性的倾向；若超过 20 质量份，则有焦化的可能性，保存稳定性有变差的倾向。

[0291] 在本发明中，作为交联体系优选过氧化物交联体系、多元醇交联体系、噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系或三嗪交联体系，优选使用适于各交联体系的交联剂 (D)、交联促进剂 (E) 或交联助剂 (F)。其中，更优选使用过氧化物交联体系、噁唑交联体系、噻唑交联体系和咪唑交联体系交联剂或三嗪交联体系交联助剂。

[0292] 本发明中，在无损于本发明效果的范围内，可以根据需要在氟橡胶组合物中混合通常的橡胶添加剂，例如填充材料、加工助剂、增塑剂、着色剂、粘接助剂、吸酸剂、颜料、阻燃剂、润滑剂、光稳定剂、耐候稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、防粘剂、发泡剂、香料、油、柔软剂以及其它聚合物（诸如聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、聚氨酯等）等。

[0293] 作为填充材料，可以示例出：氧化钙、氧化镁、二氧化钛、氧化铝等金属氧化物；氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钙等金属氢氧化物；碳酸镁、碳酸铝、碳酸钙、碳酸钡等碳酸盐；硅酸镁、硅酸钙、硅酸钠、硅酸铝等硅酸盐；硫酸铝、硫酸钙、硫酸钡等硫酸盐；合成水滑石；二硫化钼、硫化铁、硫化铜等金属硫化物；硅藻土、石棉、锌钡白（硫化锌 / 硫化钡）、石墨、氟化碳、氟化钙、焦炭、石英微粉、滑石、云母粉末、硅灰石、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、各种晶须、玻璃纤维、有机增强剂、有机填充材料、聚四氟乙烯、云母、二氧化硅、硅藻土、粘土等。

[0294] 作为加工助剂，可以示例出：硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸等高级脂肪酸；硬脂酸钠、硬脂酸锌等高级脂肪酸盐；硬脂酰胺、油酸酰胺等高级脂肪酰胺；油酸乙酯等高级脂肪酸酯；巴西棕榈蜡、地蜡等石油系蜡；乙二醇、甘油、二甘醇等聚二醇；凡士林、链烷烃等脂肪族烃；硅酮系油、硅酮系聚合物、低分子量聚乙烯、邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类、松香、（卤化）二烷基胺、表面活性剂、砷化合物、氟类助剂等。

[0295] 另外，在经上述 (1)、(2) 的方法制备的氟橡胶组合物中，在混合交联剂等的情况下，可以进一步混合烷基胺化合物和 / 或吸酸剂。在该交联剂等的混炼工序中混合的烷基胺化合物可以与上述 (1)、(2) 的方法中混合的有机胺化合物 (C1) 相同，也可以不同。相对于氟橡胶 (A) 100 质量份，混合量优选为 0.1 质量份～3 质量份。另外，在混合吸酸剂的情况下，可以与上述 (1)、(2) 的方法中混合的吸酸剂 (C2) 相同，也可以不同。相对于氟橡胶 (A) 100 质量份，混合量优选为 0.1 质量份～3 质量份。

[0296] 经本发明的制造方法得到的氟橡胶组合物的交联方法可以适宜选择，例如可以采用挤出法、模压法、注射法等通常的交联方法。另外，在交联诸如软管等管状的情况下，采用的是使用了硫化锅等的交联方法等。并且，也可采用挤出成型、卷蒸成型 (wrapped cure) 等成型方法。另外，在根据交联物的使用目的需要二次交联的情况下，可以进一步施以烘箱交联。

[0297] 另外，对于所得到的氟橡胶交联物来说，在动态粘弹性试验（测定模式：拉伸、夹头间距离：20mm、拉伸应变：1%、测定频率：10Hz、初始载荷：157cN、测定温度：160℃）中，在

损耗模量 E'' 为 400kPa 以上 6000kPa 以下时,其常态物性和高温时的机械物性等特别优异。

[0298] 损耗模量 E'' 为上述范围时,常态物性和高温时的机械物性等特别优异。作为下限优选为 420kPa、更优选为 430kPa,作为上限优选为 5900kPa、更优选为 5800kPa。

[0299] 另外,对于所得到的氟橡胶交联物来说,从提高高温时的机械物性的方面考虑,更优选动态粘弹性试验(测定模式:拉伸、夹头间距离:20mm、测定温度:160℃、拉伸应变:1%、初始载荷:157cN、频率:10Hz)中的储能模量 E' 为 1500kPa 以上 20000kPa 以下。作为下限优选为 1600kPa、更优选为 1800kPa,作为上限优选为 19000kPa、更优选为 18000kPa。

[0300] 另外,对于氟橡胶交联物来说,出于适于在高温环境下使用等原因,在 160℃ 优选具有 100%~700%、进一步优选为 110% 以上、特别优选为 120% 以上、并且为 680% 以下、特别优选为 650% 以下的拉伸断裂伸长率。

[0301] 此外,对于氟橡胶交联物来说,出于适于在高温环境下使用等原因,在 160℃ 优选具有 1MPa 以上、进一步优选为 1.5MPa 以上、特别优选为 2MPa 以上、并且为 30MPa 以下、特别优选为 28MPa 以下的拉伸断裂强度。

[0302] 另外,对于氟橡胶交联物来说,出于适于在高温环境下使用等原因,在 160℃ 优选具有 3kN/m~30kN/m、更优选为 4kN/m 以上、特别优选为 5kN/m 以上、并且为 29kN/m 以下、特别优选为 28kN/m 以下的撕裂强度。

[0303] 另外,对于氟橡胶交联物来说,出于适于在高温环境下使用等原因,在 200℃ 优选具有 100%~700%、更优选为 110% 以上、特别优选为 120% 以上、并且为 680% 以下、特别优选为 650% 以下的拉伸断裂伸长率。

[0304] 另外,对于氟橡胶交联物来说,出于适于在高温环境下使用等原因,在 200℃ 优选具有 1MPa~30MPa、更优选为 1.5MPa 以上、特别优选为 2MPa 以上、并且为 29MPa 以下、特别优选为 28MPa 以下的拉伸断裂强度。拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率以 JIS-K6251 为基准使用 6 号哑铃进行测定。

[0305] 另外,对于氟橡胶交联物来说,出于适于在高温环境下使用等原因,在 200℃ 优选具有 3kN/m~30kN/m、更优选为 4kN/m 以上、特别优选为 5kN/m 以上、并且为 29kN/m 以下、特别优选为 28kN/m 以下的撕裂强度。

[0306] 具有这样特性的氟橡胶交联物例如可在下述的各种用途中适当使用。

[0307] (1) 软管

[0308] 作为软管,可以为仅由对本发明氟橡胶组合物进行交联而得到的氟橡胶交联物构成的单层结构的软管,也可以为与其它层的层积结构的多层软管。

[0309] 作为单层结构的软管,可示例出例如尾气软管、EGR 软管、涡轮增压器软管、燃料软管、制动软管、油用软管等。

[0310] 作为多层结构的软管,也可示例出例如尾气软管、EGR 软管、涡轮增压器软管、燃料软管、制动软管、油用软管等。

[0311] 增压系统(turbo system)多装备于柴油发动机。在增压系统中,通过将发动机中排出的尾气送至涡轮,以使涡轮旋转,从而驱动与涡轮连结的压缩机运转,以增加供给至发动机中的空气的压缩比,提高输出功率。利用发动机的尾气且获得高输出功率的该增压系统也有助于发动机的小型化、汽车的低油耗定额化和尾气净化。

[0312] 涡轮增压器软管作为用于将压缩空气送入到发动机中的软管而用于增压系统中。

为了有效利用狭窄的发动机舱空间,可挠性及柔软性优异的橡胶制软管是有利的,典型采用的是以耐热老化性及耐油性优异的橡胶(特别是氟橡胶)层为内层、以硅酮橡胶或丙烯酸类橡胶为外层的多层结构的软管。但是,发动机舱等发动机周边是处于暴露于高温、且还承受振动的苛刻环境中,因而需要不仅耐热老化性,而且需要高温时的机械特性也优异。

[0313] 软管通过使用将本发明氟橡胶组合物交联而得到的交联氟橡胶层作为单层和多层结构的橡胶层,可以高水准地满足这些要求特性,从而可提供具有优异特性的涡轮增压器软管。

[0314] 在涡轮增压器软管以外的多层结构软管中,作为由其它材料形成的层,可以举出由其它橡胶形成的层或由热塑性树脂形成的层、各种纤维增强层、金属箔层等。

[0315] 作为其它橡胶,在特别要求耐化学药品性或柔软性的情况下,优选包括选自由丁腈橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯两者的共混橡胶、氟橡胶、环氧氯丙烷橡胶、EPDM 和丙烯酸类橡胶组成的组中的至少一种,更优选包括选自由丁腈橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯两者的共混橡胶、氟橡胶、环氧氯丙烷橡胶组成的组中的至少一种。

[0316] 另外,作为热塑性树脂,优选为含有选自由氟树脂、聚酰胺系树脂、聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚苯硫醚系树脂组成的组中的至少一种的热塑性树脂,更优选为含有选自由氟树脂、聚酰胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚苯硫醚系树脂组成的组中的至少一种的热塑性树脂。

[0317] 另外,在制作多层结构的软管的情况下,可以根据需要进行表面处理。作为该表面处理,只要为可进行粘接的处理方法即可,对其种类并无特别限制,可以举出例如等离子体放电处理和电晕放电处理等放电处理、属于湿式法的金属钠/萘溶液处理等。另外,将底层处理(プライマー处理)作为表面处理也是优选的。底层处理可按照常规方法进行。实施底层处理的情况下,尽管对未进行表面处理的氟橡胶表面也可进行处理,但若预先施以等离子体放电处理、电晕放电处理、金属钠/萘溶液处理等,之后进一步进行底层处理,则效果更佳。

[0318] 采用本发明的交联物的软管还可适当用于以下所示的领域中。

[0319] 在半导体制造装置、液晶面板制造装置、等离子体面板制造装置、等离子体寻址液晶面板、场发射显示屏面板、太阳能电池基板等半导体制造相关领域中,可用于暴露于高温环境下的 CVD 装置、干蚀刻装置、湿蚀刻装置、氧化扩散装置、溅射装置、灰化装置、清洗装置、离子注入装置、排气装置等的软管。

[0320] 在汽车领域中,可用于发动机以及自动变速器的周边装置中,除涡轮增压器软管外,还可作为 EGR 软管、尾气软管、燃料软管、油用软管、制动软管等来使用。

[0321] 此外,还可用于航空器领域、火箭领域和船舶领域、化学设备领域、分析·物理化学器械领域、食品工厂器械领域、原子能发电站器械领域等的软管。

[0322] (2) 密封材料

[0323] 作为密封材料,可以适当用于以下所示的领域中。

[0324] 可以举出例如:汽车用发动机的发动机主体、主驱动系统、阀动系统、润滑·冷却系统、燃料系统、吸气·排气系统;驱动系统的传动装置系统;底盘的操纵系统;制动装置系统;电器设备的基本电子部件、控制系统电子部件、配件电子部件等的要求耐热性·耐油性·耐燃料油性·耐发动机冷却用不冻液性·耐蒸气性的垫圈或非接触型和接触型的密封

垫类（自紧密封、活塞环、开口环形密封垫、机械密封、油封装置等）等密封材料等。

[0325] 作为用于汽车用发动机的发动机主体中的密封材料没有特别限定，可以举出例如汽缸盖垫圈、气缸盖罩垫圈、油盘密封垫、一般垫圈等垫圈；O型圈、密封垫、正时皮带盖（timing belt cover）垫圈等密封材料等。

[0326] 作为用于汽车用发动机的主传动系中的密封材料没有特别限定，可以举出例如曲轴密封件、凸轮轴封等的轴封装置等。

[0327] 作为用于汽车用发动机的阀动系中的密封材料没有特别限定，可以举出例如发动机阀的阀杆油封装置、蝶形阀的阀座等。

[0328] 作为用于汽车用发动机的滑剂·冷却系中的密封材料没有特别限定，可以举出例如机油冷却器的密封垫圈等。

[0329] 作为用于汽车用发动机燃料系统中的密封材料没有特别限定，可以举出例如：燃料泵的密封装置；燃料箱的填料密封件、罐密封垫（タンクパッキン）等；燃料管的连接器O型圈等；燃料喷射装置的喷射器垫圈、喷射器密封圈、喷射器O型圈等；汽化器的法兰垫圈等；EGR的密封材料等。

[0330] 作为用于汽车用发动机的吸气·排气系统中的密封材料没有特别限定，可以举出例如歧管的吸气歧管密封垫、排气歧管密封垫、节流阀的节气门密封垫、涡轮增压器的涡轮轴封装置等。

[0331] 作为用于汽车用传动装置系统中的密封材料没有特别限定，可以举出例如传动装置关联的轴承密封件、油封装置、O型圈、密封垫等；自动变速箱的O型圈、密封垫类等。

[0332] 作为用于汽车用制动装置系统中的密封材料没有特别限定，可以举出例如：油封装置、O型圈、密封垫等；主气缸的活塞皮碗（胶碗）等；内径密封件、防护罩类等。

[0333] 作为用于汽车用的配件电子部件中的密封材料没有特别限定，可以举出例如汽车空调机的O型圈、密封垫等。

[0334] 作为密封材料，特别适于传感器用密封材料（衬套），进一步适于氧传感器用密封材料、氧化氮传感器用密封材料、二氧化硫传感器用密封材料等。O型圈也可以为方形圈。

[0335] 作为汽车领域以外的用途没有特别限定，可以在航空器领域、火箭领域、船舶领域、油田钻井领域（例如封隔器密封、MWD用密封件、LWD用密封件等）、工厂器械等化学品领域、医药品等化学药品领域、显影机等照片领域、印刷机械等印刷领域、涂布设备等涂布领域、分析·物理化学机领域、食品工厂器械领域、原子能发电站器械领域、铁板加工设备等领域、一般工业领域、电气领域、燃料电池领域、电子部件领域、现场施工型成型等领域中广泛应用。

[0336] 例如可以举出：船舶、航空器等的传输机构中的耐油、耐化学药品、耐热、耐蒸气或耐候用密封垫、O型圈、其它密封材料；油田掘进中的同样的密封垫、O型圈、密封材料；化学设备中的同样的密封垫、O型圈、密封材料；食品工厂器械和食品器械（包含家庭用品）中的同样的密封垫、O型圈、密封材料；原子能发电站器械中的同样的密封垫、O型圈、密封材料；一般工业部件中的同样的密封垫、O型圈、密封材料等。

[0337] (3) 带材（ベルト）

[0338] 本发明的氟橡胶交联物可适当用于以下所示的带材中。

[0339] 可用于动力传递带（包括平带、V带、V多楔带、同步带等）或传送用带（传送带）

的带材（ベルト材）。另外，在半导体制造装置、液晶面板制造装置、等离子体面板制造装置、等离子体寻址液晶面板、场发射显示屏面板、太阳能电池基板等半导体制造相关领域中，可用于暴露在高温环境下的 CVD 装置、干蚀刻装置、湿蚀刻装置、氧化扩散装置、溅射装置、灰化装置、清洗装置、离子注入装置、排气装置等的带材。

[0340] 作为平带，可以举出例如在农业用机械、工作机械、工业用机械等的发动机周边等各种处于高温的部位中使用的平带。作为传送带，可以举出例如：在高温环境下进行煤炭、碎石、土砂、矿石、木材芯片等的松散物（バラ物）或粒状物的传送所用的传送带；高炉等炼钢厂等所使用的传送带；在精密机器组装工厂、食品工厂等中暴露于高温环境下的用途中的传送带。作为 V 带和 V 多楔带，可以举出例如农业用机械、一般机器（OA 机器、印刷机械、商业用干燥机等）、汽车用等的 V 带、V 多楔带。作为同步带，例如可以举出传送机器人的传动带、食品机械、工作机械的传动带等同步带；可以举出汽车用、OA 机器、医疗用、印刷机械等所使用的同步带。特别是作为汽车用同步带，可以举出正时皮带。

[0341] 另外，在多层结构的带材中，作为由其它材料形成的层，可以举出：由其它橡胶形成的层、由热塑性树脂形成的层、各种纤维增强层、帆布、金属箔层等。

[0342] 作为其它橡胶，在特别要求耐化学药品性、柔软性的情况下，优选包括选自丁腈橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯两者的共混橡胶、氟橡胶、环氧氯丙烷橡胶、EPDM 和丙烯酸类橡胶组成的组中的至少一种，更优选包括丁腈橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯两者的共混橡胶、氟橡胶、环氧氯丙烷橡胶组成的组中的至少一种。

[0343] 另外，作为热塑性树脂，优选为含有选自氟树脂、聚酰胺系树脂、聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚苯硫醚系树脂组成的组中的至少一种的热塑性树脂，更优选为含有选自氟树脂、聚酰胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚苯硫醚系树脂组成的组中的至少一种的热塑性树脂。

[0344] 另外，在制作多层结构的带材的情况下，可以根据需要进行表面处理。作为该表面处理，只要为可进行粘接的处理方法即可，对其种类并无特别限制，可以举出例如等离子体放电处理和电晕放电处理等放电处理、属于湿式法的金属钠 / 萘溶液处理等。另外，将底层处理作为表面处理也是优选的。底层处理可按照常规方法进行。实施底层处理的情况下，尽管对未进行表面处理的氟橡胶表面也可进行处理，但若预先施以等离子体放电处理、电晕放电处理、金属钠 / 萘溶液处理等，之后进一步进行底层处理，则效果更佳。

[0345] (4) 防振橡胶

[0346] 本发明的氟橡胶交联物作为防振橡胶中的单层和多层结构的橡胶层使用，从而可高水平地满足防振橡胶中的要求特性，可以提供具有优异特性的汽车用防振橡胶。

[0347] 在汽车用防振橡胶以外的多层结构的防振橡胶中，作为由其它材料形成的层，可以举出：由其它橡胶形成的层、由热塑性树脂形成的层；各种纤维增强层、金属箔层等。

[0348] 作为其它橡胶，在特别要求耐化学药品性或柔软性的情况下，优选含有选自丁腈橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯两者的共混橡胶、氟橡胶、环氧氯丙烷橡胶、EPDM 和丙烯酸类橡胶组成的组中的至少一种的橡胶，更优选含有选自丁腈橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯两者的共混橡胶、氟橡胶、环氧氯丙烷橡胶组成的组中的至少一种橡胶。

[0349] 另外，作为热塑性树脂，优选为含有选自氟树脂、聚酰胺系树脂、聚烯烃系树脂、

聚酯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚苯硫醚系树脂组成的组中的至少一种的热塑性树脂,更优选为含有选自氟树脂、聚酰胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚苯硫醚系树脂组成的组中的至少一种的热塑性树脂。

[0350] 另外,在制作多层结构的防振橡胶的情况下,可以根据需要进行表面处理。作为该表面处理,只要为可进行粘接的处理方法即可,对其种类并无特别限制,可以举出例如等离子体放电处理和电晕放电处理等放电处理、属于湿式法的金属钠/萘溶液处理等。另外,将底层处理作为表面处理也是优选的。底层处理可按照常规方法进行。实施底层处理的情况下,尽管对未进行表面处理的氟橡胶表面也可进行处理,但若预先施以等离子体放电处理、电晕放电处理、金属钠/萘溶液处理等,之后进一步进行底层处理,则效果更佳。

[0351] (5) 隔膜

[0352] 本发明的氟橡胶交联物可适用于以下所示的隔膜中。

[0353] 例如,作为汽车发动机的用途,可以举出要求耐热性、耐氧化性、耐燃料性、低气体透过性等的用于燃料系统、排气系统、制动装置系统、驱动系统、点火系统等隔膜。

[0354] 作为汽车发动机的燃料系统中所用的隔膜,可以举出例如燃料泵用隔膜、汽化器用隔膜、压力调节器用隔膜、脉冲阻尼器用隔膜、ORVR 用隔膜、罐用隔膜、自动燃油开关(オートフューエルコック)用隔膜等。

[0355] 作为汽车发动机的排气系统中所用的隔膜,可以举出例如排气泄压阀(ウエイストゲート)用隔膜、致动器用隔膜、EGR 用隔膜等。

[0356] 作为汽车发动机的制动装置系统中所用的隔膜,可以举出例如空气制动装置用隔膜等。

[0357] 作为汽车发动机的驱动系统中所用的隔膜,可以举出例如油压用隔膜等。

[0358] 作为汽车发动机的点火系统中所用的隔膜,可以举出例如配电器用隔膜等。

[0359] 作为汽车发动机以外的用途,可以举出要求耐热性、耐油性、耐化学药品性、耐蒸气性、低气体透过性等的下述用途:一般泵用隔膜、阀用隔膜、压滤机用隔膜、鼓风机用隔膜、空调器械用隔膜、控制器械用隔膜、给水用隔膜、热水供应用的热水输送泵等所用的隔膜、高温蒸气用隔膜、半导体装置用隔膜(例如制造工序等中所使用的试剂输送用隔膜)、食品加工处理装置用隔膜、液体储藏罐用隔膜、压力开关用隔膜、石油勘探·石油钻井用途中所使用的隔膜(例如石油钻头等的润滑油供给用隔膜)、快速燃气热水器或燃气表等的气体器具用隔膜、蓄电池用隔膜、吊架(サスペンション)等气垫用隔膜、船舶用螺旋输送机用隔膜(diaphragms for screw feeders for ships and boats)、医疗用人工心脏用隔膜等。

[0360] 【实施例】

[0361] 下面举出实施例说明本发明,但本发明并不限定于所述实施例。

[0362] 本发明中采用的各种物性的测定方法如下所述。

[0363] (1) 动态粘弹性试验

[0364] (A) 未交联时动态粘弹性测定(剪切模量 G')

[0365] 动态应变为 1% 时的剪切模量 $G'(1\%)$ 与动态应变为 100% 时的剪切模量 $G'(100\%)$ 之差 $\delta G'$ 的测定方法

[0366] 使用 Alpha Technology 社制造的橡胶加工分析仪(型号:RPA2000),在 100°C、1Hz

下测定动态粘弹性。

[0367] (B) 交联物的动态粘弹性测定 (储能模量 E' 和损耗模量 E'')

[0368] 测定装置: IT 计测控制株式会社制造的动态粘弹性测定装置 DVA-220

[0369] 测定条件

[0370] 试验片: 宽度 3mm × 厚度 2mm 尺寸的长方体状的交联后橡胶

[0371] 测定模式: 拉伸

[0372] 夹头间距离: 20mm

[0373] 测定温度: 160℃

[0374] 拉伸应变: 1%

[0375] 初始载荷: 157cN

[0376] 频率: 10Hz

[0377] (2) 拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率

[0378] 试验机使用 ORIENTEC 社制造的 RTA-1T、(株) 岛津制作所制造的 AG-I。以 JIS-K6251 为基准, 将夹头间设定为 50mm, 在 500mm/min 的拉伸速度下, 使用 6 号哑铃形测定拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率。测定温度为 25℃、160℃。

[0379] (3) 高温反复拉伸试验

[0380] 试验机使用 (株) 岛津制作所制造的 AG-I。拉伸条件如下: 以 JIS-K6251 为基准, 使用 6 号哑铃形, 将夹头间设为 50mm、将夹头移动速度设为 500mm/min。温度为 160℃。反复进行 300% 拉伸, 测定至断裂为止的循环数。

[0381] (4) 门尼粘度 ($ML_{1+10}(100^\circ\text{C})$)

[0382] 门尼粘度以 ASTM-D1646 和 JIS K6300 为基准进行测定。测定温度为 100℃。

[0383] 在实施例以及比较例中, 使用下述的氟橡胶、炭黑、有机胺化合物、过氧化物交联剂和交联促进剂。

[0384] (氟橡胶)

[0385] A1: 将纯水 44L、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 的 50% 水溶液 8.8g、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{COONH}_4$ 的 50% 水溶液 176g 投入到 82L 的不锈钢制高压釜中, 利用氮气对体系内进行充分置换。一边在 230rpm 进行搅拌一边升温至 80℃ 后, 压入单体以使初期槽内单体组成为 $\text{VdF/HFP}=50/50$ 摩尔%, 压力为 1.52MPa。接着将 APS1.0g 溶解在 220ml 的纯水中, 利用氮气压入所得到的聚合引发剂溶液, 引发反应。在随着聚合的进行内压降低至 1.42MPa 的时刻压入作为追加单体的 $\text{VdF/HFP}=78/22$ 摩尔% 的混合单体, 直至内压为 1.52MPa。此时压入二碘化合物 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 73g。反复进行升压、降压, 同时每 3 小时用氮气压入 APS1.0g/ 纯水 220ml 的水溶液, 继续聚合反应。在追加了混合单体 14000g 的时刻, 放出未反应单体, 冷却高压釜, 得到固体成分浓度为 23.1 质量% 的氟橡胶分散体。通过 NMR 分析研究该氟橡胶的共聚组成, 结果为 $\text{VdF/HFP}=78/22$ (摩尔%), 门尼粘度 ($ML_{1+10}(100^\circ\text{C})$) 为 55。将该氟橡胶作为氟橡胶 A1。

[0386] (炭黑)

[0387] (B1): 东海碳株式会社制造的 SEAST6 (ISAF) ($N_2\text{SA}=119\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量 = 114ml/100g)

[0388] (有机胺化合物)

- [0389] (C1) :硬脂胺 (FARMIN 86T) (花王株式会社制造)
- [0390] (交联剂)
- [0391] (D1) :PERHEXA 25B (日油株式会社制造)
- [0392] (交联促进剂)
- [0393] (E1) 三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) (日本化成株式会社制造)
- [0394] (吸酸剂)
- [0395] (F1) 氧化锌 (#1) (堺化学工业株式会社制造)
- [0396] 实施例 1
- [0397] 使用混炼机 ((株)Moriyama 制造的 MixLabo0.5L、转子直径 :6.6cm、外径间隙 :0.05cm), 在前转子转速 :60rpm、后转子转速 :50rpm 的混炼条件下, 在氟橡胶 (A1) 100 质量份中混炼炭黑 (B1) 20 质量份、硬脂胺 (C1) 0.5 质量份、氧化锌 (F1) 1.0 质量份, 制备氟橡胶预混胶 (NP)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 175℃。
- [0398] 对于所得到的氟橡胶预混胶 (NP), 使用橡胶加工分析仪 (RPA2000) 实施动态粘弹性试验, 结果差 $\delta G'$ 为 602kPa。
- [0399] 使用 8 英寸开炼机 (关西辊株式会社制造), 使前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm, 在所得到的氟橡胶预混胶 (NP) 121.5 质量份中混炼 PERHEXA25B(D1) 0.75 质量份、TAIC(E1) 0.5 质量份、硬脂胺 (C1) 0.5 质量份, 氟橡胶终炼胶 (PR, 终炼胶 :フルコンパウンド)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 71℃。
- [0400] 在 170℃ 下对实施例 1 中制备的氟橡胶终炼胶进行 30 分钟模压来进行交联, 进一步在 200℃ 进行 1 小时烘箱交联, 制作出作为交联物的厚度为 2mm 的片状试验片。
- [0401] 对于所得到的交联试验片测定 25℃ 的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率。另外测定 160℃ 的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率, 并进行高温反复拉伸试验。结果列于表 1。
- [0402] 进一步对所得到的交联物进行动态粘弹性测定。结果列于表 1。
- [0403] 实施例 2
- [0404] 使用混炼机 ((株)Moriyama 制造的 MixLabo0.5L、转子直径 :6.6cm、外径间隙 :0.05cm), 在前转子转速 :60rpm、后转子转速 :50rpm 的混炼条件下, 在氟橡胶 (A1) 100 质量份混炼炭黑 (B1) 20 质量份、硬脂胺 (C1) 2.0 质量份、氧化锌 (F1) 1.0 质量份, 制备氟橡胶预混胶 (NP)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 163℃。
- [0405] 对于所得到的氟橡胶预混胶 (NP), 使用橡胶加工分析仪 (RPA2000) 实施动态粘弹性试验, 结果差 $\delta G'$ 为 525kPa。
- [0406] 使用 8 英寸开炼机 (关西辊株式会社制造), 使前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm, 在所得到的氟橡胶预混胶 (NP) 123.0 质量份中混炼 PERHEXA25B(D1) 0.75 质量份、TAIC(E1) 0.5 质量份, 制备氟橡胶终炼胶 (PR)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 70℃。
- [0407] 在 170℃ 下对实施例 2 中制备的氟橡胶终炼胶进行 30 分钟模压来进行交联, 进一步在 200℃ 进行 1 小时烘箱交联, 制作出作为交联物的厚度为 2mm 的片状试验片。
- [0408] 对于所得到的交联试验片测定 25℃ 的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率。另外测定 160℃ 的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率, 并进行高温反复拉伸试验。结果列于表 1。
- [0409] 进一步对所得到的交联物进行动态粘弹性测定。结果列于表 1。

[0410] 实施例 3

[0411] 使用混炼机((株)Moriyama 制造的 MixLabo0.5L、转子直径:6.6cm、外径间隙:0.05cm),在前转子转速:60rpm、后转子转速:50rpm 的混炼条件下,在氟橡胶(A1)100 质量份中混炼炭黑(B1)20 质量份、硬脂胺(C1)0.5 质量份、氧化锌(F1)2.0 质量份,制备氟橡胶预混胶(NP)。另外,所排出的混炼物的最高温度为 162℃。

[0412] 对于所得到的氟橡胶预混胶(NP),使用橡胶加工分析仪(RPA2000)实施动态粘弹性试验,结果差 $\delta G'$ 为 628kPa。

[0413] 使用 8 英寸开炼机(关西辊株式会社制造),使前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm,在所得到的氟橡胶预混胶(NP)122.5 质量份中混炼 PERHEXA25B(D1)0.75 质量份、TAIC(E1)0.5 质量份、硬脂胺(C1)0.5 质量份,制备氟橡胶终炼胶(PR)。另外,所排出的混炼物的最高温度为 67℃。

[0414] 在 170℃下对实施例 3 中制备的氟橡胶终炼胶进行 30 分钟模压来进行交联,进一步在 200℃进行 1 小时烘箱交联,制作出作为交联物的厚度为 2mm 的片状试验片。

[0415] 对于所得到的交联试验片测定 25℃的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率。另外测定 160℃的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率,并进行高温反复拉伸试验。结果列于表 1。

[0416] 进一步对所得到的交联物进行动态粘弹性测定。结果列于表 1。

[0417] 实施例 4

[0418] 使用混炼机((株)Moriyama 制造的 MixLabo0.5L、转子直径:6.6cm、外径间隙:0.05cm),在前转子转速:60rpm、后转子转速:50rpm 的混炼条件下,在氟橡胶(A1)100 质量份中混炼炭黑(B1)20 质量份、硬脂胺(C1)0.5 质量份,制备氟橡胶预混胶(NP)。另外,所排出的混炼物的最高温度为 160℃。

[0419] 对于所得到的氟橡胶预混胶(NP),使用橡胶加工分析仪(RPA2000)实施动态粘弹性试验,结果差 $\delta G'$ 为 554kPa。

[0420] 使用 8 英寸开炼机(关西辊株式会社制造),使前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm,在所得到的氟橡胶预混胶(NP)120.5 质量份中混炼 PERHEXA25B(D1)0.75 质量份、TAIC(E1)0.5 质量份,制备氟橡胶终炼胶(PR)。另外,所排出的混炼物的最高温度为 72℃。

[0421] 在 170℃下对实施例 4 中制备的氟橡胶终炼胶进行 30 分钟模压来进行交联,进一步在 200℃进行 1 小时烘箱交联,制作出作为交联物的厚度为 2mm 的片状试验片。

[0422] 对于所得到的交联试验片测定 25℃的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率。另外测定 160℃的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率,并进行高温反复拉伸试验。结果列于表 1。

[0423] 进一步对所得到的交联物进行动态粘弹性测定。结果列于表 1。

[0424] 实施例 5

[0425] 使用混炼机((株)Moriyama 制造的 MixLabo0.5L、转子直径:6.6cm、外径间隙:0.05cm),在前转子转速:60rpm、后转子转速:50rpm 的混炼条件下,在氟橡胶(A1)100 质量份中混炼炭黑(B1)30 质量份、氧化锌(F1)1.0 质量份、硬脂胺(C1)0.5 质量份,制备氟橡胶预混胶(NP)。另外,所排出的混炼物的最高温度为 208℃。

[0426] 对于所得到的氟橡胶预混胶(NP),使用橡胶加工分析仪(RPA2000)实施动态粘弹性试验,结果差 $\delta G'$ 为 1416kPa。

[0427] 使用 8 英寸开炼机 (关西辊株式会社制造), 使前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm, 在所得到的氟橡胶预混胶 (NP) 131.5 质量份中混炼 PERHEXA25B(D1) 0.75 质量份、TAIC(E1) 0.5 质量份、硬脂胺 (C1) 0.5 质量份, 制备氟橡胶终炼胶 (PR)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 76℃。

[0428] 在 160℃ 下对实施例 5 中制备的氟橡胶终炼胶进行 60 分钟模压来进行交联, 制作出作为交联物的厚度为 2mm 的片状试验片。

[0429] 对于所得到的交联试验片测定 25℃ 的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率。另外测定 160℃ 的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率, 并进行高温反复拉伸试验。结果列于表 1。

[0430] 进一步对所得到的交联物进行动态粘弹性测定。结果列于表 1。

[0431] 实施例 6

[0432] 在实施例 1 中, 在氟橡胶预混胶 (NP) 的制备中不混合硬脂胺 (C1), 除此之外, 在与实施例 1 相同的条件下进行混炼, 制备氟橡胶预混胶 (NP)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 168℃。

[0433] 对于所得到的氟橡胶预混胶 (NP), 使用橡胶加工分析仪 (RPA2000) 实施动态粘弹性试验, 结果差 $\delta G'$ 为 405kPa。

[0434] 使用 8 英寸开炼机 (关西辊株式会社制造), 使前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm, 在所得到的氟橡胶预混胶 (NP) 121.0 质量份中混炼 PERHEXA25B(D1) 0.75 质量份、TAIC(E1) 0.5 质量份、硬脂胺 (C1) 0.5 质量份, 制备氟橡胶终炼胶 (PR)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 70℃。

[0435] 在 170℃ 下对实施例 6 中制备的氟橡胶终炼胶进行 30 分钟来进行交联, 进一步在 200℃ 进行 1 小时烘箱交联, 制作出作为交联物的厚度为 2mm 的片状试验片。

[0436] 对于所得到的交联试验片测定 25℃ 的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率。另外测定 160℃ 的拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率, 并进行高温反复拉伸试验。结果列于表 1。

[0437] 进一步对所得到的交联物进行动态粘弹性测定。结果列于表 1。

[0438] 比较例 1

[0439] 使用混炼机 ((株)Moriyama 制造的 MixLabo0.5L、转子直径: 6.6cm、外径间隙: 0.05cm), 在前转子转速: 60rpm、后转子转速: 50rpm 的混炼条件下, 在氟橡胶 (A1) 100 质量份中混炼炭黑 (B1) 20 质量份, 制备氟橡胶预混胶 (NP)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 174℃。

[0440] 对于所得到的氟橡胶预混胶 (NP), 使用橡胶加工分析仪 (RPA2000) 实施动态粘弹性试验, 结果差 $\delta G'$ 为 453kPa。

[0441] 使用 8 英寸开炼机 (关西辊株式会社制造), 使前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm, 在所得到的氟橡胶预混胶 (NP) 120.0 质量份中混炼 PERHEXA25B(D1) 0.75 质量份、TAIC(E1) 0.5 质量份, 制备氟橡胶终炼胶 (PR)。另外, 所排出的混炼物的最高温度为 70℃。

[0442] 对于比较例 1 中制备的氟橡胶终炼胶在 170℃ 下进行 30 分钟模压来进行交联, 但由于欠硫化 (アンダーキュア), 无法进行片材成型。

[0443] 【表 1】

[0444]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1
预混胶配方(质量份)							
氟橡胶(AI)	100	100	100	100	100	100	100
炭黑(BI)	20	20	20	20	30	20	20
硬脂胶	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5	—	—
氧化锌	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
所排出的混炼物的最高温度(°C)	175	163	162	160	208	168	174
动态粘性试验δG' (kPa)	602	525	628	554	1416	405	453
终炼胶配方(质量份)							
预混胶	121.5	123.0	122.5	120.5	131.5	121.0	120.0
TAIC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
交联剂	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
硬脂胶	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
氧化锌	71	70	67	72	76	70	70
所排出的混炼物的最高温度(°C)	170°C、30分钟	170°C、30分钟	170°C、30分钟	170°C、30分钟	160°C、60分钟	170°C、30分钟	170°C、30分钟
模压交联条件	200°C、1小时	200°C、1小时	200°C、1小时	200°C、1小时	200°C、1小时	200°C、1小时	200°C、1小时
烘箱交联条件							
交联物的机械物性							
测定温度25°C							
拉伸断裂强度(MPa)	22.3	21.0	22.0	22.7	16.9	22.6	—
拉伸断裂伸长率(%)	660	615	647	653	585	650	—
测定温度160°C							
拉伸断裂强度(MPa)	5.2	3.9	3.2	3.8	5.9	4.3	—
拉伸断裂伸长率(%)	460	430	360	350	436	370	—
高温反复试验(160°C)							
至断裂为止的循环数	20	23	17	18	12	7	—
储能模量E' (kPa)	7155	6721	7299	7043	10806	6695	—
损耗模量E'' (kPa)	1600	1425	1638	1519	3030	1426	—