



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106103572 B

(45)授权公告日 2019.09.27

(21)申请号 201580012313.1

(73)专利权人 3M创新有限公司

(22)申请日 2015.03.03

地址 美国明尼苏达州

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 克劳斯·辛策

申请公布号 CN 106103572 A

弗洛里安·D·约胡姆

(43)申请公布日 2016.11.09

哈拉尔德·卡斯帕

(30)优先权数据

卡伊·H·洛哈斯

61/949,204 2014.03.06 US

蒂尔曼·C·兹普利斯 福士达夫

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司

2016.09.06

11219

(86)PCT国际申请的申请数据

代理人 王潜 郭国清

PCT/US2015/018402 2015.03.03

(51)Int.Cl.

C08L 15/02(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C08L 23/28(2006.01)

W02015/134435 EN 2015.09.11

审查员 宛朋

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

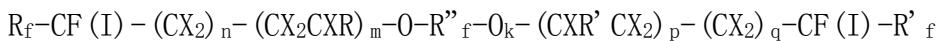
高度氟化弹性体

(57)摘要

本文描述了可过氧化物固化的高度氟化弹性体,所述过氧化物可固化的高度氟化弹性体来源于(a)下式I的氟化二碘代醚化合物:R_f-CF(I)-(CX₂)_n-(CX₂CXR)_m-O-R" f-O_k-(CXR'CX₂)_p-(CX₂)_q-CF(I)-R' f其中X独立地选自F、H和C1;R_f和R' f独立地选自F和具有1至3个碳的一价全氟烷烃;R为F或者包含1至3个碳的部分氟化或全氟化烷烃;R" f为具有1至5个碳的二价氟代亚烷基或者具有1至8个碳以及至少一个醚键的二价氟化亚烷基醚;k为0或1;并且n、m和p独立地选自0至5的整数,条件是,当k为0时,n+m为至少1并且p+q为至少1;以及(b)氟化单体。

1. 一种包含高度氟化弹性体胶的组合物, 其中所述高度氟化弹性体胶来源于

(a) 下式I的氟化二碘代醚化合物, 其中相对于单体的总重量, 所述氟化二碘代醚化合物的量为至少0.01重量%并且最多2重量%:



其中

X独立地选自F、H和Cl;

R_f 和 R'_f 独立地选自F和具有1至3个碳的一价全氟烷烃;

R和R' 独立地选自F、包含1至3个碳的部分氟化的烷烃和包含1至3个碳的全氟化烷烃;

R''_f 为具有1至5个碳的二价氟代亚烷基或者具有1至8个碳以及至少一个醚键的二价氟化亚烷基醚;

k为0或1; 并且n、m、q和p独立地选自0至5的整数, 条件是, 当k为0时, n+m为至少1并且p+q为至少1; 以及

(b) 氟化单体, 其中所述氟化单体包含如下中的至少一种: 六氟丙烯, 四氟乙烯, 以及三氟氯乙烯, 氟化乙烯基醚, 氟化烯丙基醚, 乙烯基氟化物, 偏二氟乙烯, 五氟丙烯, 三氟乙烯, 以及它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中式I的所述氟化二碘代醚化合物包含小于1重量%的氢。

3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述氟化二碘代醚化合物为全氟化的。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述高度氟化弹性体胶来源于0.1重量%至1重量%的式I的所述氟化二碘代醚化合物。

5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述氟化乙烯基醚选自全氟(甲基乙烯基)醚、全氟(乙基乙烯基)醚、全氟(正丙基乙烯基)醚、全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚以及 $CF_3-(CF_2)_2-0-CF(CF_3)-CF_2-0-CF(CF_3)-CF_2-0-CF=CF_2$ 或它们的组合。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述氟化烯丙基醚选自全氟(甲基烯丙基)醚、全氟(乙基烯丙基)醚、全氟(正丙基烯丙基)醚、全氟-2-丙氧基丙基烯丙基醚、全氟-3-甲氧基-正丙基烯丙基醚、全氟-2-甲氧基-乙基烯丙基醚以及 $CF_3-(CF_2)_2-0-CF(CF_3)-CF_2-0-CF(CF_3)-CF_2-0-CF=CF_2$ 或它们的组合。

7. 根据权利要求1所述的组合物, 所述组合物还包含非氟化单体。

8. 根据权利要求7所述的组合物, 其中所述非氟化单体为乙烯、丙烯或它们的组合。

9. 根据权利要求1所述的组合物, 所述组合物还包含固化位点单体, 其中所述固化位点单体包含(a) Br、(b) I、(c) 脂端基和(d) 两个碳-碳双键中的至少一种。

10. 一种固化含氟弹性体组合物, 所述固化含氟弹性体组合物包含根据权利要求1所述的组合物与过氧化物固化体系的固化反应的反应产物。

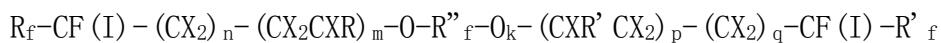
11. 一种成型制品, 所述成型制品包含根据权利要求10所述的固化含氟弹性体组合物。

12. 根据权利要求11所述的成型制品, 所述成型制品选自软管、管件和O形环中的至少一种。

13. 一种聚合高度氟化聚合物的方法, 所述方法包括:

(a) 提供

(i) 下式I的氟化二碘代醚化合物,其中相对于单体的总重量,所述氟化二碘代醚化合物的量为至少0.01重量%并且最多2重量%:



其中

X独立地选自F、H和Cl;

R_f 和 R'_f 独立地选自F和具有1至3个碳的一价全氟烷烃;

R 和 R' 独立地选自F、包含1至3个碳的部分氟化的烷烃和包含1至3个碳的全氟化烷烃;

R''_f 为具有1至5个碳的二价氟代亚烷基或者具有1至8个碳以及至少一个醚键的二价氟化亚烷基醚;

k 为0或1;并且n、m、q和p独立地选自0至5的整数,条件是,当 k 为0时,n+m为至少1并且p+q为至少1;以及

(ii) 氟化单体;以及

(b) 在水存在下使所述氟化二碘代醚化合物和所述氟化单体与自由基引发剂接触。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中相对于聚合混合物的总重量,所述聚合包含小于0.1重量%的氟化乳化剂。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述聚合包含小于1重量%的溶剂。

高度氟化弹性体

技术领域

[0001] 本文描述了高度氟化弹性体组合物。

背景技术

[0002] 全氟弹性体(弹性全氟聚合物)在固化和未固化两种状态下都表现出出色的耐高温性和耐化学活性。这些性能可归因于共聚全氟化单体单元的稳定性和惰性,该共聚全氟化单体单元形成聚合物主链的主要部分,例如四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、全氟(丙基乙烯基)醚以及公开于美国专利3,467,638;3,682,872;4,035,565;4,281,092和4,972,038中的其它物质。然而,全氟弹性体也不可避免地包含少量较不稳定的共聚固化位点单体,并且另外,许多全氟弹性体包含在聚合期间通过使用链转移剂或分子量调节剂所引入的反应性端基。此类部分必须具有高度反应性,以便促进有效交联以及固化化学,但这种反应性固有地使得聚合物更容易受到降解化学反应的影响,诸如氧化。因此,聚合物的某些物理性能受到不利影响,尤其是压缩形变和高温应力/应变性能。

发明内容

[0003] 期望鉴别制备含氟聚合物的另选的方法,该另选的方法更容易和/或降低制造成本,同时提供足够的碘引入到含氟聚合物中。期望鉴别制造含氟聚合物的另选的方法,该另选的方法为所得的含氟聚合物提供独特的特性。

[0004] 在一个方面,提供了包含高度氟化弹性体胶的组合物,其中高度氟化弹性体胶来源于

[0005] (a) 下式I的氟化二碘代醚化合物:

[0006] $R_f-CF(I)-(CX_2)_n-(CX_2CXR)_m-0-R''_f-0_k-(CXR' CX_2)_p-(CX_2)_q-CF(I)-R'_f$

[0007] 其中

[0008] X独立地选自F、H和Cl;

[0009] R为F或者包含1至3个碳的部分氟化或全氟化烷烃;

[0010] R_f 和 R'_f 独立地选自F和具有1至3个碳的一价全氟烷烃;

[0011] R''_f 为具有1至5个碳的二价氟代亚烷基或具有1至8个碳以及至少一个醚键的二价氟化亚烷基醚;

[0012] k为0或1;并且n、m、q和p独立地选自0至5的整数,条件是,当k为0时,n加m为至少1并且p加q为至少1;以及

[0013] (b) 氟化单体。

[0014] 在另一方面,提供了包含高度氟化弹性体胶的组合物,其中高度氟化弹性体胶的聚合物主链包含下式II的至少一个链段:

[0015] $-CF(R_f)-(CX_2)_n-(CX_2CXR)_m-0-R''_f-0_k-(CXR' CX_2)_p-(CX_2)_q-CF(R'_f)-$

[0016] 其中

[0017] X独立地选自F、H和Cl;

- [0018] R_f 和 R'_f 独立地选自 F 和具有 1 至 3 个碳的一价全氟烷烃；
- [0019] R 为 F 或者包含 1 至 3 个碳的部分氟化或全氟化烷烃；
- [0020] R''_f 为具有 1 至 5 个碳的二价氟代亚烷基或具有 1 至 8 个碳以及至少一个醚键的二价氟化亚烷基醚；
- [0021] k 为 0 或 1；并且 n、m、q 和 p 独立地选自 0 至 5 的整数，条件是，当 k 为 0 时，n 加 m 为至少 1 并且 p 加 q 为至少 1。
- [0022] 在又一方面，提供了聚合高度氟化聚合物的方法，该方法包括：
- [0023] (a) 提供
- [0024] (i) 下式 I 的氟化二碘代醚化合物：
- [0025] $R_f-CF(I)-(CX_2)_n-(CX_2CXR)_m-O-R''_f-O_k-(CXR' CX_2)_p-(CX_2)_q-CF(I)-R'_f$
- [0026] 其中
- [0027] X 独立地选自 F、H 和 Cl；
- [0028] R_f 和 R'_f 独立地选自 F 和具有 1 至 3 个碳的一价全氟烷烃；
- [0029] R 为 F 或者包含 1 至 3 个碳的部分氟化或全氟化烷烃；
- [0030] R''_f 为具有 1 至 5 个碳的二价氟代亚烷基或具有 1 至 8 个碳以及至少一个醚键的二价氟化亚烷基醚；
- [0031] k 为 0 或 1；并且 n、m、q 和 p 独立地选自 0 至 5 的整数，条件是，当 k 为 0 时，n 加 m 为至少 1 并且 p 加 q 为至少 1；以及
- [0032] (ii) 氟化单体；以及
- [0033] (b) 在水存在下使氟化二碘代醚化合物和氟化单体与引发剂接触。
- [0034] 以上发明内容并非旨在描述每个实施方案。在下面的说明书中也列出了本发明的一个或多个实施方案的细节。根据本说明书并且根据权利要求，其它特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

- [0035] 如本文所用，术语
- [0036] “一个”、“一种”和“所述”可互换使用并意指一个或多个；并且
- [0037] “和/或”用于表示所陈述的情况的一者或两者均可发生，例如，A 和/或 B 包括 (A 和 B) 与 (A 或 B)。
- [0038] “主链”是指聚合物的主要连续链；
- [0039] “交联”是指使用化学键或化学基团连接两个预成形的聚合物链；
- [0040] “固化位点”是指可参与交联的官能团；
- [0041] “单体”为可经受聚合的分子，该分子随后形成聚合物的基本结构的一部分；并且
- [0042] “聚合物”是指数均分子量 (M_n) 为至少 50,000 道尔顿、至少 100,000 道尔顿、至少 300,000 道尔顿、至少 500,000 道尔顿、至少 750,000 道尔顿、至少 1,000,000 道尔顿或甚至至少 1,500,000 道尔顿并且分子量不能高到引起聚合物过早胶凝的宏观结构。
- [0043] 而且在本文，由端点表述的范围包括该范围内所包括的所有数值（例如，1 至 10 包括 1.4、1.9、2.33、5.75、9.98 等）。
- [0044] 而且在本文，表述“至少一个”包括一个及大于一的所有数字（例如，至少 2、至少 4、

至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0045] 本申请针对含氟聚合物的聚合,具体地针对高度氟化弹性体胶。

[0046] 含氟弹性体为热稳定的并且耐受各种不同化学试剂。因此,含氟弹性体通常用于制备O形环、垫圈、油封、隔膜、软管(hose)、管材(tubing)、卷材和压片材料,尤其是用于机动车工业和化学工业。

[0047] 含氟弹性体通常通过固化(交联)总体上非晶态的含氟聚合物来获得。为实现充分交联,非晶态含氟聚合物包含固化位点,该固化位点为在合适的交联剂存在下可发生交联反应的反应性基团。

[0048] 常用的固化体系基于过氧化物固化反应,该过氧化物固化反应使用具有或产生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)包含反应性位点,其包括卤素,诸如溴和/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,从而引起含氟聚合物分子交联并形成三维网络。

[0049] 在聚合期间可使用例如有机链转移剂(诸如CF₂I₂或ICF₂CF₂CF₂I)和/或氟化固化位点单体(这两者都趋于将足够量的碘引入含氟聚合物中)将端部碘基团引入聚合物中。然而,这些氟化化合物有时是昂贵的。此外,因为它们通常不是非常易溶于水的,所以当进行水相聚合时,可采取某些步骤以改善它们的结合。例如,在聚合期间共溶剂、氟化乳化剂,和/或氟化链转移剂和/或氟化固化位点单体的预制乳状液可用于帮助解决氟化链转移剂和/或氟化固化位点单体的溶解度问题。又如,氟化链转移剂和/或氟化固化位点单体可被喷射为小滴进入到反应容器中,以更快地使氟化链转移剂和/或氟化固化位点单体在水中增溶。这造成制造上的缺点,这是因为必须去除和再循环溶剂并且期望将乳化剂从所得的含氟聚合物中去除,去除和再循环溶剂增加了聚合的成本,将乳化剂从所得的含氟聚合物中去除导致处理步骤和成本同样增加。

[0050] 在本公开中,已发现,通过在氟化单体的聚合期间使用氟化二碘代醚化合物可解决上述问题,即,与具有相同碳数目但没有氧的材料相比,氟化二碘代醚化合物在水中具有更高的溶解度,这消除或降低了对有机溶剂和/或氟化乳化剂的需求,同时促使足够量的碘结合到含氟聚合物中。另外,虽然不希望受理论限制,但因为这些氟化二碘代醚化合物可通过两端聚合并且包含醚键,所以这些化合物可促使聚合物主链的柔韧性,这可影响T_g(玻璃化转变温度)和/或在聚合物的伸长期间阻止结晶。

[0051] 氟化二碘代醚化合物

[0052] 本公开中的氟化二碘代醚化合物具有根据式I的结构:

[0053] R_f-CF(I)-(CX₂)_n-(CX₂CXR)_m-O-R''_f-O_k-(CXR' CX₂)_p-(CX₂)_q-CF(I)-R'_f

[0054] 其中

[0055] X独立地选自F、H和Cl;

[0056] R_f和R'_f独立地选自F和具有1至3个碳的一价全氟烷烃;

[0057] R为F或者包含1至3个碳的部分氟化或全氟化烷烃;

[0058] R''_f为具有1至5个碳的二价氟代亚烷基或具有1至8个碳以及至少一个醚键的二价氟化亚烷基醚;

[0059] k为0或1;并且n、m、q和p独立地选自0至5的整数,条件是,当k为0时,n+m为至少1并

且p+q为至少1。

[0060] 在一个实施方案中, R_f 和/或 R'_f 为F。在另一个实施方案中, R_f 和/或 R'_f 独立地为全氟化烷烃, 全氟化烷烃可为包含1至3个碳原子的直链或支链。示例性链段包括: $-CF_3$ 以及 $-CF_2CF_3$,

[0061] 在一个实施方案中R为F。在另一个实施方案中, R为部分氟化或全氟化烷烃, 其可为包含1至3个碳原子的直链或支链。示例性R链段包括: $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 和 $-CF_2-CF_2H$

[0062] 在一个实施方案中 R''_f 为具有1至5个碳的二价直链或支链氟代亚烷基。在另一个实施方案中, R''_f 为具有1至8个碳原子和至少一个内部(即, 不在端部)的醚键的二价直链或支链氟化亚烷基醚, (换句话讲, 在式I中不存在彼此挨着的两个氧原子, 例如 $-O-O-$)。示例性 R''_f 链段包括: $-CF_2-$; $-CF_2-CF_2-$; $-CF_2-CF_2-CF_2-$; $-(CF_2)_n-$, 其中n为1至5的整数; $-CFH-$; $-CFH-CF_2-$; $-CH_2-CF_2-$; $-CF_2-CF(CF_3)-$; $-CH_2-CF_2-CF_2-$; $-CF_2-CHF-CF_2-$; $-CF_2-CH_2-CF_2-$; $-CF_2-(OCF_2)_n-$, 其中n为0至5的整数; $-CF_2-(OCF_2)_n-OCF_2-$, 其中n为0至5的整数; $-CF_2-(0-[CF_2]_n)z-$, 其中n为0至5的整数, 并且z为1至4的整数; $-CF_2-(0-[CF_2]_n)-CF_2-$, 其中n为0至5; $-(CF_2-CF)_n-$, 其中n为0至3的整数; $-CX_1 \bullet X_2 - (0-[CFX_3])_n-CX_4 \bullet X_5-$, 其中n为0至5并且 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 和 X_5 独立地选自H、F或Cl; $-(CF_2)_n-(OCF_2-CF(CF_3))_p-0-(CF_2)_z-$, 其中n为1至5的整数, p为0至5的整数并且z为1至5的整数; 以及 $-(CF_2-CF(CF_3)-0)_m-0-(CF_2)_n-0-(CF_2-CF(CF_3))_0)_p-(CF_2)_z-$, 其中m为1至3的整数, n为1至5的整数, p为0至3的整数并且z为1至5的整数。

[0063] 在含氟聚合物聚合中, 期望氟化二碘代醚化合物为全氟化的(包含C-F键并且不包含C-H键)或高度氟化的, 包含小于1重量%、0.5重量%或甚至0.25重量%的氢。

[0064] 示例性氟化二碘代醚化合物包括:

[0065] $I-CF_2-CF_2-0-CF_2-CF_2-I$; $I-CF_2-CF_2-0-(CF_2)_b-I$, 其中b为3至10的整数;

[0066] $I-(CF_2)_c-0-(CF_2)_b-I$, 其中c为3至10的整数并且b为3至10的整数; $ICF_2-CF_2-0-CF_2-0-CF_2-CF_2-I$;

[0067] $ICF_2-CF_2-0-CF_2-(CF_2)_b-0-CF_2-CF_2I$, 其中b为1至5的整数;

[0068] $ICF_2-CF_2-[0-CF_2-(CF_2)_b]z-0-CF_2-CF_2I$, 其中b为1至5的整数, z为1至4的整数;

[0069] $I-CF_2-CH_2-0-CF_2-CF_2-CF_2I$; $I-CF_2-CH_2-CF_2-0-CF_2-CF_2-CF_2I$;

[0070] $I-CF_2-CHF-CF_2-0-CF_2-CF_2-CF_2I$; $ICF_2-CF_2-0-CF_2-CFI-CF_3$

[0071] $ICF_2-CF_2-(CF_2)_a-[0-CF-CF_2]_b-(0-[CF_2]_c)_z-0[-CF_2]_d-CF_2-CF_2I$, 其中a为0至6的整数, b为0至5的整数, c为1至6的整数, d为0至6的整数并且z为0至6的整数;

[0072] $ICF_2-(CF_2)_a-(0-CF_2CF(CF_3))_b-0-(CF_2)_c-0-(CF_2-CF-0)_d-(CF_2)_z-0-CF_2CF_2-I$, 其中a为0至6的整数, b为0至5的整数, c为1至6的整数, d为0至5的整数, 并且z为0至5的整数; 以及 $I-CF_2-(CF_2)_a-0-(CF_2)_b-0-CF_2-CF(CF_3)-I$, 其中a为1至5的整数并且b为1至5的整数。

[0073] 此类材料可例如从安莱斯公司(Anles)(俄罗斯圣彼得堡(St.Petersburg-Russia))购买, 或者通过已知合成法例如通过将IF添加到双烯烃, 或例如通过使含碘的酸氟化物与烷基氟-硫酸盐反应接着进行IF添加来制备。另一个方法将为亚磺酸盐与碘盐的反应。

[0074] 上述二碘化合物可作为单独的化合物或作为不同二碘化合物的混合物添加/使用。

[0075] 聚合

[0076] 在本公开中,单体在氟化二碘代醚化合物存在下聚合以形成高度氟化弹性体胶。在本公开中,单体为氟化单体中的至少一种,然而,也可添加另外的单体,诸如非氟化单体或固化位点单体。

[0077] 氟化单体为具有碳-碳双键并且包含至少一个氟原子的单体。氟化单体可全氟化(或完全氟化)或部分氟化(包含至少一个碳-氢键和至少一个碳-氟键)。

[0078] 示例性全氟化单体包括:全卤化烯烃,诸如六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)和三氟氯乙烯(CTFE),以及全氟化氧化烯,诸如全氟乙烯基醚单体、全氟烯丙基醚单体,或者包括全氟乙烯基醚单体和全氟烯丙基醚单体的组合。示例性全氟醚单体可具有下式:

[0079] $CF_2=CF(CF_2)_bO(R_f''O)_n(R_f'O)_mR_f$

[0080] 其中 R_f'' 和 R_f' 独立地为包含2、3、4、5或6个碳原子的直链或支链全氟亚烷基基团, m 和 n 独立地为选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9以及10的整数,并且 R_f 为包含1、2、3、4、5或6个碳原子的全氟烷基基团;其中 b 为0或1; n 为0或1;并且 m 为0、1、2、3、4或5。

[0081] 示例性全氟乙烯基醚单体包括: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、全氟-甲氧基-甲基乙烯基醚($CF_3-0-CF_2-0-CF=CF_2$)和 $CF_3-(CF_2)_2-0-CF(CF_3)-CF_2-0-CF(CF_3)-CF_2-0-CF=CF_2$ 、全氟(甲基烯丙基)醚($CF_2=CF-CF_2-0-CF_3$)、全氟(乙基烯丙基)醚、全氟(正丙基烯丙基)醚、全氟-2-丙氧基丙基烯丙基醚、全氟-3-甲氧基-正丙基烯丙基醚、全氟-2-甲氧基-乙基烯丙基醚、全氟-甲氧基-甲基烯丙基醚以及 $CF_3-(CF_2)_2-0-CF(CF_3)-CF_2-0-CF(CF_3)-CF_2-0-CF_2CF=CF_2$ 以及它们的组合。

[0082] 示例性部分氟化单体包括:乙烯基氟化物(VF)、偏二氟乙烯(VDF)、五氟丙烯(例如,2-氢五氟丙烯)、三氟乙烯以及它们的组合。

[0083] 在一个实施方案中,本公开的高度氟化弹性体胶进一步来源于由下式表示的氟化双烯烃化合物:

[0084] $CY_2=CX-(CF_2)_a-(0-CF(Z)-CF_2)_b-0-(CF_2)_c-(0-CF(Z)-CF_2)_d-(0)_e-(CF(A))_f-CX=CY_2$

[0085] 其中 a 为选自0、1和2的整数; b 为选自0、1和2的整数; c 为选自0、1、2、3、4、5、6、7和8的整数; d 为选自0、1和2的整数; e 为0或1; f 为选自0,1,2,3,4,5,和6的整数; Z 独立地选自F和 CF_3 ; A 为F或全氟化烷基基团; X 独立地为H或F;并且 Y 独立地选自H、F和 CF_3 。在优选的实施方案中,高度氟化双烯烃化合物为全氟化的,意指 X 和 Y 独立地选自F和 CF_3 。

[0086] 氟化双烯烃化合物的示例性化合物包括: $CF_2=CF-0-(CF_2)_2-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-0-(CF_2)_3-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-0-(CF_2)_4-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-0-(CF_2)_5-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-0-(CF_2)_6-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_2-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_3-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_4-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_5-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_6-0-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_2-0-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_3-0-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_4-0-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_5-0-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-0-(CF_2)_6-0-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF-CF_2-CH=CH_2$ 、 $CF_2=CF-(OCF(CF_3)CF_2)-0-CF_2CF_2-CH=CH_2$ 、 $CF_2=CF-(OCF(CF_3)CF_2)_2-0-CF_2CF_2-CH=CH_2$ 、 $CF_2=CFCF_2-0-CF_2CF_2-CH=CH_2$ 、 $CF_2=CFCF_2-(OCF(CF_3)CF_2)-0-CF_2CF_2-CH=CH_2$ 、 $CF_2=$

CFCF₂-(OCF(CF₃)CF₂)₂-0-CF₂CF₂-CH=CH₂、CF₂=CF-CF₂-CH=CH₂、CF₂=CF-0-(CF₂)_c-0-CF₂-CF₂-CH=CH₂, 其中c为选自2至6的整数, CF₂=CFCF₂-0-(CF₂)_c-0-CF₂-CF₂-CH=CH₂, 其中c为选自2至6的整数, CF₂=CF-(OCF(CF₃)CF₂)_b-0-CF(CF₃)-CH=CH₂, 其中b为0、1或2, CF₂=CF-CF₂-(OCF(CF₃)CF₂)_b-0-CF(CF₃)-CH=CH₂, 其中b为0、1或2, CH₂=CH-(CF₂)_n-0-CH=CH₂, 其中n为1至10的整数, 以及CF₂=CF-(CF₂)_a-(0-CF(CF₃)CF₂)_b-0-(CF₂)_c-(OCF(CF₃)CF₂)_f-0-CF=CF₂, 其中a为0或1, b为0、1或2, c为1、2、3、4、5或6, 并且f为0、1或2。

[0087] 在一个实施方案中, 氟化双烯烃化合物的优选化合物包括: CF₂=CF-0-(CF₂)_n-0-CF=CF₂, 其中n为2至6的整数; CF₂=CF-(CF₂)_a-0-(CF₂)_n-0-(CF₂)_b-CF=CF₂, 其中n为2至6的整数, 并且a和b为0或1; 以及包括全氟化乙烯基醚和全氟化烯丙基醚的全氟化化合物。

[0088] 在本公开中, 基于所结合的单体的总摩尔数, 可使用0.01mol%至1mol%的氟化双烯烃化合物的化合物。在一些实施方案中, 基于结合到高度氟化聚合物中的单体的总摩尔数, 使用至少0.02mol%、0.05mol%或甚至0.1mol%的氟化双烯烃化合物, 并且使用最多0.5mol%、0.75mol%或甚至0.9mol%的氟化双烯烃化合物的化合物。

[0089] 本公开的高度氟化聚合物可包含至少一种、至少两种或甚至至少三种不同的氟化单体。

[0090] 除氟化单体之外, 可添加非氟化单体。示例性非氟化单体包括: 丙烯、乙烯、异丁烯以及它们的组合。一般来讲, 这些附加的单体将以小于高度氟化聚合物的40摩尔%、30摩尔%、25摩尔%、20摩尔%、10摩尔%、5摩尔%或甚至3摩尔%使用。

[0091] 在一个实施方案中, 使用氟化单体的组合, 其中单体选自: TFE和丙烯; TFE、丙烯和VDF; VDF和HFP; TFE、VDF和HFP; TFE和全氟乙基乙烯基醚; TFE和全氟化丁基乙基基醚; TFE、全氟乙基乙基基醚和全氟化丁基乙基基醚; 以及VDF和CF₂=CFOC₃F₇; 乙烯和HFP; CTFE和VDF; TFE和VDF; TFE、VDF、PMVE和乙烯; TFE和乙烯; TFE、乙烯和HFP; TFE、乙烯和PPVE; TFE、乙烯、HFP和PPVE; 以及TFE、VDF和CF₂=CFO(CF₂)₃OCF₃。

[0092] 在一个实施方案中, 固化位点单体可用于聚合。此类固化位点包括能够自由基聚合的那些单体。在一个实施方案中, 固化位点单体包含能够参与过氧化物固化反应的碘, 其中, 例如能够参与过氧化物固化反应的碘原子位于主链的末端位置处。另外, 固化位点单体可被全氟化以确保所得的弹性体具有足够的热稳定性。

[0093] 在本公开的一个实施方案中, 可使用的氟化含碘固化位点单体由下式表示:

[0094] CY₂=CX-(CF₂)_g-(0-CF(CF₃)-CF₂)_h-0-(CF₂)_i-(0)_j-(CF₂)_k-CF(I)-X(III)

[0095] 其中X和Y独立地选自H、F和CF₃; g为0或1; h为选自0、2和3的整数; i为选自0、1、2、3、4和5的整数; j为0或1; 并且k为选自0, 1, 2, 3, 4, 5和6的整数。在一个实施方案中, 氟化含碘固化位点单体为全氟化的。

[0096] 式(III)的示例性化合物包括: CF₂=CFOC₄F₈I(MV4I)、CF₂=CFOC₂F₄I、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄I、CF₂=CF-(OCF₂CF(CF₃))₂-0-C₂F₄I、CF₂=CF-0-CF₂CFI-CF₃、CF₂=CF-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂CFI-CF₃、CF₂=CF-0-(CF₂)₂-0-C₂F₄I、CF₂=CF-0-(CF₂)₃-0-C₂F₄I、CF₂=CF-0-(CF₂)₄-0-C₂F₄I、CF₂=CF-0-(CF₂)₅-0-C₂F₄I、CF₂=CF-0-(CF₂)₆-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-CF₂-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-(CF₂)₂-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-(CF₂)₃-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-(CF₂)₄-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-(CF₂)₅-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-(CF₂)₆-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-C₄F₈I、CF₂=CF-CF₂-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-CF₂CF(CF₃)-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-

(OCF₂CF(CF₃))₂-0-C₂F₄I、CF₂=CF-CF₂-0-CF₂CFI-CF₃、CF₂=CF-CF₂-0-CF₂CF(CF₃)-0-CF₂CFI-CF₃以及它们的组合。在一个实施方案中,式(III)的优选的化合物包括:CF₂=CF0C₄F₈I;CF₂=CFCF₂OC₄F₈I;CF₂=CFOC₂F₄I;CF₂=CFCF₂OC₂F₄I;CF₂=CF-0-(CF₂)_n-0-CF₂-CF₂I和CF₂=CFCF₂-0-(CF₂)_n-0-CF₂-CF₂I,其中n为选自2、3、4或6的整数;以及它们的组合。

[0097] 在一个实施方式中,基于所结合的单体的总摩尔数,可使用0.01mol%至1mol%的式(III)的化合物。在一些实施方案中,基于结合到含氟聚合物中的单体的总摩尔数,使用至少0.02mol%、0.05mol%或甚至0.1mol%的化合物式(III),并且使用最多0.5mol%、0.75mol%或甚至0.9mol%的式(III)的化合物。

[0098] 在另一个实施方案中,固化位点单体可包括例如

[0099] (a) 具有下式的溴代-(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚或碘代-(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚:

[0100] ZRf-0-CX=CX₂

[0101] 其中每个X可相同或不同,并且表示H或F,Z为Br或I,Rf为(全)氟C1-C12亚烷基,其任选地包含氯和/或醚氧原子。合适的示例包括ZCF₂-0-CF=CF₂、ZCF₂CF₂-0-CF=CF₂、ZCF₂CF₂CF₂-0-CF=CF₂、CF₃CFZCF₂-0-CF=CF₂,其中Z表示Br或I;以及

[0102] (b) 溴代-(全)氟代烯烃或碘代-(全)氟代烯烃,诸如具有下式的那些:

[0103] Z'- (Rf')_r-CX=CX₂

[0104] 其中每个X独立地表示H或F,Z'为Br或I,Rf'为全氟C1-C12亚烷基,其任选地含有氯原子并且r为0或1(示例包括:溴代-三氟乙烯或碘代-三氟乙烯,4-溴-全氟丁烯-1、4-碘-全氟丁烯-1,或者溴代-氟代烯烃或碘代-氟代烯烃,诸如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;以及

[0105] (c) 非氟化溴代烯烃和非氟化碘代烯烃,诸如溴乙烯、碘乙烯、4-溴-1-丁烯和4-碘-1-丁烯。通常如果使用这些固化位点单体,那么基于结合到含氟聚合物中的单体的总摩尔数,其使用量为至少0.01mol%、0.02mol%、0.05mol%或甚至0.1mol%,并且最多0.5mol%、0.75mol%、0.9mol%或甚至1mol%。

[0106] 除以上所述固化位点单体外,本公开的高度氟化弹性体还可包含其它固化位点,该其它固化位点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它固化体系反应。在后者情况下,高度氟化弹性体将可通过双重固化体系或多重固化体系固化。

[0107] 此类另外的固化位点的示例包括腈,例如从含腈单体引入聚合物中的腈。可使用的含腈单体的示例对应于下式:CF₂=CF-CF₂-0-Rf-CN;CF₂=CF0(CF₂)_rCN;CF₂=CF0[CF₂CF(CF₃)₀]_p(CF₂)_vOCF(CF₃)CN;CF₂=CF[OCF₂CF(CF₃)]_k0(CF₂)_uCN,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乙醚基。含腈氟化单体的具体示例包括全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、CF₂=CF0(CF₂)₅CN和CF₂=CF0(CF₂)₃OCF(CF₃)CN。

[0108] 可使用包括乳液聚合(其中聚合发生在分散于水中的聚合物颗粒中,水可为静电稳定的)的已知水相聚合技术。

[0109] 在本公开的聚合过程中使用的反应容器通常为能够承受聚合反应期间内部压力的可加压容器。通常,反应容器将包括将使反应器内容物彻底混合的机械搅拌器和热交换

系统。可将任何量的氟化单体和附加单体装入到反应容器。可分批或以连续或半连续的方式装入单体。所谓半连续意指在聚合过程中将多批单体装入到容器。向釜添加单体的独立速率将取决于特定单体随时间的消耗速率。优选地,单体添加速率将等于单体消耗速率,即单体转化成聚合物的速率。

[0110] 用水装反应釜,其量不是关键性的。通常也向水相添加氟化表面活性剂,通常为非调聚氟化表面活性剂,但是也可实施未添加氟化表面活性剂的水性乳液聚合反应。合适的氟化表面活性剂包括任何常用于水性乳液聚合反应的氟化表面活性剂。

[0111] 在一个实施方案中,可使用对应于如下通式的氟化表面活性剂:

[0112] $Y-Rf-Z-M$

[0113] 其中Y表示氢、Cl或F;Rf表示具有4至10个碳原子的直链或支链的全氟化亚烷基;Z表示 COO^- 或 SO_3^- 并且M表示碱金属离子或铵离子。此类氟化表面活性剂包括氟化链烷酸和氟化链烷磺酸以及它们的盐,诸如全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的铵盐。另外设想在制备本文所述的聚合物中使用以下通式的氟化表面活性剂:

[0114] $[Rf-O-L-COO^-]_i X^{i+}$

[0115] 其中L表示直链的部分或完全氟化的亚烷基基团或脂族烃基,Rf表示直链的部分或完全氟化的脂族基团或直链的部分或完全氟化的掺杂有一个或多个氧原子的基团,Xⁱ⁺表示具有化合价i且i为1、2和3的阳离子。在一个实施方案中,乳化剂选自 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CHF-CF_2-C(O)OH$ 以及其盐。具体示例在US2007/0015937中有所描述,其以引用方式并入本文。示例性乳化剂包括: $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $CHF_2(CF_2)_5COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_6COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CH_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2CH_2(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF(CF_3)CF_2)OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF_2CF_2)_4OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2COOH$ 以及它们的盐。

[0116] 另外设想在制备本文所述的高度氟化聚合物中使用氟化聚醚表面活性剂,诸如在美国专利号6,429,258中所述的。

[0117] 在又一实施方案中,在制备本文所述的聚合物中可使用根据下式的可聚合氟化乳化剂

[0118] $X_2C=CX(CF_2)_m(CH_2)_n[0-(CX_2)_p]_q-[0-(CX_2)_r]_s-[0-(CX_2-CX_2)]_t-[0-(CX_2)_u]_v-[CH_2]_z-Y$

[0119] 其中X独立地选自H、F或CF₃;Y为COOM或SO₃M;其中可聚合氟化乳化剂包含至少1个氟原子。M为H、碱金属(例如,Na、Ca等)或NH₄。下标m为0至6、0至5、0至4;0至3或甚至0至2。下标n为0至6、0至5、0至4;0至3或甚至0至2。下标p为至少1、2、3、4或甚至5;并且不超过20、10、8或甚至6。下标q为0至6、0至5、0至4、0至3或甚至0至2。下标r为0至6、0至5、0至4、0至3或甚至0至2。下标s为0至6、0至5、0至4、0至3或甚至0至2。下标t为0至6、0至5、0至4、0至3或甚至0至2。下标u为0至6、0至5、0至4、0至3或甚至0至2。下标v为0至6、0至5、0至4、0至3或甚至0至2。下标w为0或1。下标z为0至6、0至5、0至4、0至3或甚至0至2。m、n、q、s、t、u、v和z中的至少一者为至少1。这些氟化乳化剂能在聚合期间被聚合到聚合物中。

[0120] 示例性乳化剂包括氟化烯丙基和乙烯基醚,乙烯基醚包括:

[0121] $CF_2=CF-(CF_2)_m-O-(CF_2)_p-O-(CF_2)_r-Y$; $CF_2=CF-(CF_2)_m-O-(CF_2)_p-CH_2-Y$;

- [0122] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{(CF}_2\text{)}_m-\text{O}-\text{(CF}_2\text{)}_p-\text{[O-CF[CF}_3\text{]-CF}_2\text{]}_t-\text{O-CF(CF}_3\text{)-Y}$;
- [0123] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{(CF}_2\text{)}_m-\text{O}-\text{(CF}_2\text{)}_p-\text{O-CHF-CF}_2\text{-Y}$; 以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{(CF}_2\text{)}_m-\text{O}-\text{(CF}_2\text{)}_p-\text{O-CHF-Y}$ 。
- [0124] 其中Y为COOM或SO3M。M为H、碱金属或NH4。下标m为0至6的整数。下标r为0至6的整数。下标t为0至6的整数。下标p为1至6的整数。示例性乳化剂也包括氟化烯烃, 诸如:
- [0125] $\text{CX}_2=\text{CX}-\text{(CF}_2\text{)}_m\text{-Y}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{(CF}_2\text{)}_m\text{-Y}$
- [0126] 其中X独立地选自H、F或CF3并且Y为COOM或SO3M。M为H、碱金属或NH4。下标m为1至6的整数。在一个实施方案中, 氟化烯烃中的X中的至少一个为H。在一个实施方案中, 氟化烯烃中的X中的至少一个包含F原子。这些乳化剂在2012年12月4日提交的美国专利申请号61/732966和61/732967中有所描述, 这些专利申请以引用方式并入本文。
- [0127] 可单独地或以它们中的两种或更多种的混合物的组合使用这些氟化表面活性剂。基于待用水的质量, 表面活性剂的量一般在250ppm至5,000ppm(每百万份)的范围内, 优选在250ppm至2000ppm的范围内、更优选在300ppm至1000ppm的范围内。
- [0128] 在一个实施方案中, 聚合基本上不含包含酸和盐的乳化剂。此类乳化剂包括氟化链烷酸及其盐; 氟化链烷磺酸及其盐; 含氟乙氧基链烷酸及其盐; 以及它们的组合。如本文所用, 基本上不含乳化剂意指存在的乳化剂对分散体的总重量小于0.1重量%、0.05重量%、0.01重量%或甚至0.001重量%, 或者在所得的分散体中甚至检测不到乳化剂。
- [0129] 可在聚合期间以连续或半连续的方式将本公开的氟化二碘代醚化合物初始装入到反应釜和/或随后添加到反应釜。通常, 相对于供料到反应釜中的单体的总重量, 式I的氟化二碘代醚化合物的量将为至少0.01重量%、0.05重量%或甚至0.1重量%并且最多0.5重量%、0.75重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、或甚至5重量%。
- [0130] 在一个实施方案中, 也可将固化位点单体添加到反应釜, 该固化位点单体在聚合期间结合到聚合物中并且然后用作位点以随后交联聚合物链。
- [0131] 在一个实施方案中, 另外的链转移剂可用于控制含氟聚合物的分子量, 以便获得期望的零剪切速率黏度, 和/或以便在聚合物链的末端位置处引入卤素(I或Br)。除式I的那些之外, 合适的链转移剂的示例包括具有式RfPx的那些, 其中P为Br或I, 优选地为I, Rf为具有1至12个碳原子的x价烷基基团, 其任选地也可包含氯原子。通常, x为1或2。可用的链转移剂包括全氟化烷基一碘化物、全氟化烷基二碘化物、全氟化烷基一溴化物、全氟化烷基二溴化物、全氟化烷基一溴化物一碘化物以及它们的组合。具体的示例包括CF2Br2、Br(CF2)2Br、Br(CF2)4Br、CF2ClBr、CF3CFBrCF2Br、I(CF2)nI, 其中n为1至10的整数(例如I(CF2)4I)、Br(CF2)nI, 其中n为1至10的整数(例如Br(CF2)2I)以及它们的组合。
- [0132] 聚合通常是通过在初始装入单体后将引发剂或引发剂体系添加到水相中来引发。例如, 过氧化物可用作自由基引发剂。过氧化物引发剂的具体示例包括: 过氧化氢、诸如二乙酰基过氧化物、二丙酰基过氧化物、二丁酰基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、苯甲酰基乙酰基过氧化物的二酰基过氧化物、二戊二酸过氧化物和二月桂基过氧化物, 以及另外的水溶性过酸和它们的水溶性盐诸如铵盐、钠盐或钾盐。过酸的示例包括过乙酸。也可使用过酸的酯, 并且其示例包括过氧乙酸叔丁酯和过氧新戊酸叔丁酯。可用的另一类引发剂是水溶性偶氮化合物。适合用作引发剂的氧化还原体系包括例如过二硫酸盐与亚硫酸氢盐的组合, 或过二硫酸盐与酸式亚硫酸盐的组合、硫代硫酸盐与过二硫酸盐的组合, 或过二硫酸盐与肼的组合。另外可用的引发剂为过硫酸、高锰酸或锰酸或多种锰酸的铵盐、碱金属盐或碱

土金属盐。基于聚合混合物的总重量,所用的引发剂的量通常介于0.001重量%和2重量%之间,优选介于0.005重量%和1重量%之间。可在聚合反应开始时添加全部量的引发剂,或可在聚合反应期间以连续方式将引发剂添加到聚合反应直到70%至80%的转化为止。也可以在聚合反应开始时添加部分引发剂,其余的引发剂在聚合反应期间一次添加或独立附加多份添加。也可添加促进剂,诸如例如铁、铜和银的水溶性盐。

[0133] 在聚合反应的引发期间,便利地将密封的反应釜及其内容物预热至反应温度。聚合温度可始于20°C、始于30°C或甚至始于40°C,并且还可高达100°C、高达110°C或甚至高达150°C。聚合压力的范围可以例如为4巴至30巴,具体地从8巴至20巴。水性乳液聚合体系还可包含助剂,诸如缓冲剂和复合物形成剂。

[0134] 在一个实施方案中,例如在使用预制乳液或热气溶胶喷雾下,可使用共溶剂生成二碘化合物的小滴。共溶剂通常为具有至少10°C、20°C或甚至30°C的沸点的氟化有机液体。然而,如先前所提及的,因为氟化二碘代醚化合物与其氟化烃类似物相比更可溶于水,所以当使用本公开的二碘代化合物时可能不需要共溶剂。因此,在一个实施方案中,聚合在不存在有机溶剂的情况下进行。

[0135] 在聚合结束时可获得的聚合物固体的量通常为至少10重量%、或甚至至少20重量%,和高达40重量%,以及甚至高达45重量%;并且所得的含氟聚合物的平均粒度通常在介于50nm和500nm之间,优选在介于80nm至250nm之间。

[0136] 在一个实施方案中,所得的包含高度氟化聚合物的分散体基本上不含溶剂,意指基于分散体的总重量计存在小于1重量%的溶剂。

[0137] 在一个实施方案中,所得的包含高度氟化聚合物的分散体基本上不含氟化乳化剂,意指基于分散体的总重量计存在的氟化乳化剂小于0.1重量%、0.05重量%、0.01重量%或甚至0.001重量%或甚至不存在。

[0138] 在聚合之后,包含高度氟化聚合物的分散体可凝聚并且被冲洗以形成聚合物胶,如本领域中所公知的。

[0139] 本公开的所得的聚合物为高度氟化聚合物,其中聚合物为具有至少10000g/mol的分子量的大分子。聚合物为高度氟化的,意指与聚合物的总重量相比,基于重量,聚合物包含至少50%、至少60%或甚至至少70%并且最高76%的氟。

[0140] 本公开的高度氟化聚合物包含末端基团。如本文所用,聚合物的术语“末端基团”包含端基(即,在聚合物链的端部位置处的基团)以及侧基(即,悬在聚合物的主链上的基团)两者。聚合物链将最低限度包含一个末端基团(即,两个端基)。如果聚合物链包含分支,那么聚合物链将包含多于两个末端基团。

[0141] 当使用本公开的二碘代化合物制备的氟化聚合物来源于含氢单体(例如,VDF、乙烯、丙烯等)时,发现氟化聚合物包含至少一个-CH₂I末端基团(例如,至少2个、至少4个、至少6个、至少8个或甚至至少10个)。-CH₂I末端基团的存在可通过标准¹⁹F NMR技术来检测,该标准¹⁹F NMR技术使用C¹⁹FCl₃基准在-38ppm到-40ppm的区域中搜索,如由Boyer等人在大分子(Macromolecules),2005年,第38卷,10353-10362中所述。

[0142] 在本公开的一个实施方案中,本文所公开的高度氟化聚合物的每个聚合物链包含一个或多个碘原子(例如,每个聚合物链包含2个、3个、4个、5个或甚至更多个碘原子),这表示碘在聚合期间结合到含氟聚合物中。

[0143] 当讨论高度氟化聚合物的交联时,在聚合期间将溴原子或碘原子结合到聚合物链中,以允许用于交联的后续点。在本公开中,虽然不希望受理论限制,但据信碘原子通过式I的氟化二碘代醚化合物结合到高度氟化聚合物中,式I的氟化二碘代醚化合物起到链转移剂的作用。另外的碘原子也可使用含碘固化位点单体来结合。

[0144] 在一个实施方案中,所得的高度氟化聚合物包含0.01重量%至3重量%的碘。在一个实施方案中,相对于聚合物胶的总重量,本公开的高度氟化聚合物包含至少0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%或甚至0.3重量%的碘。在一个实施方案中,相对于高度氟化聚合物胶的总重量,本公开的高度氟化聚合物胶包含最多0.4重量%、0.5重量%或甚至0.75重量%的碘。这些碘基团被认为是来自碘化链转移剂所产生的末端基团和/或来自含碘固化位点单体的端基。然后这些碘基团可用于交联高度氟化弹性体胶。在一个实施方案中,即使在制造含氟弹性组合物时,也可不需要固化位点单体。然而,在其它实施方案中,可期望包括固化位点单体以增加含氟聚合物中固化位点的量。

[0145] 本公开的高度氟化聚合物的门尼粘度(ML 1+10,在121°C下)通常大于5个单位、10个单位、15个单位、20个单位、30个单位、40个单位、50个单位、60个单位、80个单位或甚至100单位,并且不大于150个单位。可例如根据ASTM D-1646-07 (2012) 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。

[0146] 已发现通过使用单体与聚合条件的特定组合,可实现具有有利结果的本公开的高度氟化弹性体胶。例如,已发现使用特定的单体及聚合条件,产生具有特别良好的压缩形变的高度氟化弹性体组合物。

[0147] 在一个实施方案中,高度氟化弹性体胶尤其具有低羰基含量。

[0148] 可通过基于傅立叶变换红外线分析(FTIR)的积分吸光度方法来测定高度氟化弹性体胶的羰基含量。

[0149] 这种方法也可用于测定羧基、羧酸酯以及酰胺基团,并且依据高度氟化弹性体胶的压膜的FT-IR光谱的主峰下经基线校正的积分吸收而定。具体地,测量在约1620cm⁻¹至1840cm⁻¹之间的大部分主峰的积分吸光度。这些峰对应于可归因于聚合物中存在的羰基部分的吸光度。将在1620cm⁻¹和1840cm⁻¹范围内的最强峰下经基线校正的积分吸光度除以在2220cm⁻¹和2740cm⁻¹之间的经基线校正的C-F拉伸谐波的积分吸光度,这表示样品的厚度。这给出表征聚合物的羧基、羧酸酯以及酰胺含量的羰基吸光度比。可用于本公开的聚合物的积分吸光度比率小于0.07、小于0.04或甚至小于0.03。此类测量技术在美国专利6,114,452 (Schmiegel) 和8,604,137 (Grootaet等人) 中有所描述,其以引用方式并入本文。

[0150] 已知酸性端基的存在不利于含氟聚合物的某些性能。因此,先前使用加热技术以使羧酸酯端基转化成非离子端基。虽然这些羧酸酯端基被转化成非离子酸性氟化物端基,但这些酸性氟化物端基仍可通过环境中的环境水缓慢水解并且照此转化回羧基端基。因此,虽然含氟聚合物在热处理后可具有低积分吸光度比率,但积分吸光度比率可随着时间增加。由于选择的单体及所采用的聚合方法,本公开的含氟弹性体在一个实施方案中具有极少量的离子端基,并且因此不需要热处理步骤来实现本文所公开的低积分吸光度比率。

[0151] 据信在一个实施方案中,高度氟化弹性体胶具有聚合物构造,该聚合物构造通过生成支链聚合物尤其是在少量使用时有利地影响高度氟化弹性体的机械性能和/或固化行为。

[0152] 支化或非线性水平可通过长链支化指数(LCBI)来表征。LCBI可如在R.N.Shroff、H.Mavridis;高分子(Macromol.) ,32,8464-8464 (1999) &34,7362-7367 (2001) 中所述根据以下公式测定:

$$[0153] LCBI = \frac{\eta_{0,br.}^{1/a}}{[\eta]_{br.}} \cdot \frac{1}{k^{1/a}} - 1 \quad \text{公式 1}$$

[0154] 在以上的公式中, $\eta_{0,br.}$ 为在温度T下所测量的支链聚合物的零剪切黏度(单位 $\text{Pa}^* \text{s}$), 并且 $[\eta]_{br.}$ 为支链聚合物在可溶解该支链聚合物的溶剂中于温度T'下的本征黏度(单位 mL/g), 并且a和k为常数。这些常数根据下列公式确定:

$$[0155] \eta_{0,lin} = k \cdot [\eta]_{lin}^a \quad \text{公式 2}$$

[0156] 其中 $\eta_{0,lin}$ 和 $[\eta]_{lin}$ 分别表示相应的直链聚合物在各自的相同温度T和T'下且在相同溶剂中所测量的零剪切粘度和本征粘度。因此, LCBI与所选的测量温度和溶剂的选择无关, 当然前提条件是在公式1和公式2中使用相同的溶剂和温度。零剪切粘度和本征粘度通常在冷冻凝聚的聚合物上测定。

[0157] 使用的含氟聚合物的LCBI应具有至少0.2的值。然而, 当支化水平(并且因此LCBI值)变得过高时, 聚合物可具有不溶于有机溶剂中的凝胶部分。本领域的技术人员通过常规实验可容易地测定适当的LCBI值。一般来讲, LCBI将在介于0.2和5之间, 优选在介于0.5和1.5之间。在一个实施方案中, LCBI大于0.2、0.5、1、1.5、2、2.5、4或甚至6。

[0158] 在本公开的一个实施方案中, 本公开的组合物包含比用交替支化剂诸如卤化烯烃制备的相同聚合物高的LCBI值。

[0159] 本文所提供的弹性体为高度氟化的。换句话说, 聚合物主链的所有C-H键都被C-F键置换, 但端基可被氟化或未被氟化。在一个实施方案中, 本公开的聚合物为高度氟化的意指, 聚合物主链中80%、90%、95%、99%或甚至是100%的C-H键被C-F键或C-I键置换。含氟弹性体胶可为固化(交联)或未固化(未交联)的。通常, 含氟弹性体为非晶态的。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)为至多25°C, 并且优选低于0°C。

[0160] 固化

[0161] 以上所述高度氟化弹性体胶可用于制备可固化高度氟化弹性体组合物。可固化高度氟化弹性体组合物包含可固化高度氟化弹性体胶以及一种或多种过氧化物固化体系。过氧化物固化体系通常包括有机过氧化物。过氧化物在活化时将引起高度氟化弹性体固化以形成交联(固化)含氟弹性体。合适的有机过氧化物为在固化温度下产生自由基的那些。特别优选在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, 优选使用具有连接到过氧态氧的叔碳原子的二叔丁基过氧化物。在这种类型中最有用的过氧化物为2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。其它过氧化物可选自化合物诸如但不限于二枯基过氧化物、过氧化二苯甲酰、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, 可使用每100份约1至5份过氧化物的高度氟化弹性体。

[0162] 固化剂可存在于载体上, 例如包含二氧化硅的载体。

[0163] 过氧化物固化体系还可包含一种或多种助剂。通常, 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可用的固化。这些助剂可以每百份含氟聚合物介于0.1份

和10份之间、优选每百份含氟聚合物介于2份和5份之间的量添加。可用的助剂的示例包括氰尿酸三烯丙酯；异氰脲酸三烯丙酯；偏苯三酸三烯丙基酯；异氰脲酸三(甲基烯丙基)酯；三(二烯丙基胺)-s-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'-四烷基邻苯二甲酰胺(N,N,N',N'-tetraalkyl tetraphthalamide)；N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺；异氰脲酸三乙烯基酯；2,4,6-三乙烯基甲基三硅氧烷；N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺；邻苯二甲酸二烯丙酯和氰尿酸三(5-降冰片烯-2-亚甲基)酯。特别可用的为异氰脲酸三烯丙酯。

[0164] 可固化高度氟化弹性体组合物还可包含酸受体。可添加酸受体以改善含氟弹性体的抗蒸汽性和抗水性。此类酸受体可为无机酸受体或无机酸受体与有机酸受体的共混物。无机受体的示例包括氧化镁、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。特别合适的酸受体包括氧化镁和氧化锌。还可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。

[0165] 在一个实施方案中，每100份的高度氟化弹性体使用介于0.5份和5份之间的酸受体。在本公开的一个实施方案中，不需要酸受体，并且高度氟化弹性体组合物基本上不含酸受体。在本公开的一个实施方案中，不需要含金属酸受体，并且可固化高度氟化弹性体组合物基本上不含含金属酸受体。如本文所用，基本上不含酸受体或基本上不含含金属酸受体意指，每100份高度氟化弹性体小于0.01份、0.005份或甚至0.001份，或甚至是不存在。

[0166] 可固化高度氟化弹性体组合物可通过在常规的橡胶加工设备中混合高度氟化聚合物、过氧化物固化剂以及任选添加剂来制备，以提供固体混合物，即含有另外的成分的固体聚合物，在本领域也被称为“化合物”。这种混合成分以制备此类包含其它成分的固体聚合物组合物的方法通常被叫做“配混”。此类设备包括橡胶磨、密炼机诸如班伯里密炼机和混合挤出机。在混合期间混合物的温度通常将不上升在约120°C之上。在混合期间将组分和添加剂均匀地分布于所有所得的氟化聚合物“化合物”或聚合物片材中。然后，可将“化合物”挤出或压入模具例如腔体或转印模中，并且随后被烘箱固化。在另选的实施方案中，固化可在高压釜中进行。

[0167] 固化通常是通过热处理可固化高度氟化弹性体组合物来实现。在有效温度和有效时间下进行热处理，以产生固化含氟弹性体。通过检测固化高度氟化弹性体的机械和物理性能可测试出最佳条件。通常，固化在大于120°C或大于150°C的温度下进行。典型的固化条件包括在介于160°C和210°C之间或在介于160°C和190°C之间的温度下固化。典型的固化周期包括3分钟至90分钟。优选在压力下进行固化。例如，可施加10巴至100巴的压力。可施加后固化循环，以确保固化过程完全完成。可在介于170°C和250°C之间的温度下进行后固化，周期为1小时至24小时。过氧化物固化剂包括有机过氧化物。在许多情况下，优选使用具有连接到过氧态氧的叔碳原子的叔丁基过氧化物。

[0168] 示例性过氧化物包括：2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧基)己烷；过氧化二枯基；二(2-叔丁基过氧异丙基)苯；过氧化二烷基；双(二烷基过氧化物)；2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)3-己炔；过氧化二苯甲酰；2,4-二氯过氧化苯甲酰；过苯甲酸叔丁酯；二(叔丁基过氧基异丙基)苯；叔丁基过氧基异丙基碳酸酯，叔丁基过氧基2-乙基己基碳酸酯，叔戊基过氧基2-乙基己基碳酸酯，叔己基过氧基异丙基碳酸酯，二[1,3-二甲基-3-(叔丁过氧基)

丁基]碳酸酯, 碳过氧酸, 0,0'-1,3-丙烷二基00,00'-双(1,1-二甲基乙基)酯以及它们的组合。

[0169] 所使用的过氧化物固化剂的量通常将为每100份含氟聚合物至少0.1重量份、0.2重量份、0.4重量份、0.6重量份、0.8重量份、1重量份、1.2重量份或甚至1.5重量份; 最多2重量份、2.25重量份、2.5重量份、2.75重量份、3重量份、3.5重量份、4重量份、4.5重量份、5重量份或甚至5.5重量份。

[0170] 在过氧化物固化体系中, 提出期望包含助剂。本领域的技术人员能够基于期望的物理性能选择常规助剂。示例性助剂包括: 异氰尿酸三(甲基)烯丙酯(TMAIC)、异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、氰尿酸三(甲基)烯丙酯、聚异氰尿酸三烯丙酯(聚TAIC)、氰尿酸三烯丙酯(TAC)、苯二甲基-双(异氰尿酸二烯丙酯)(XBD)、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯、三(二烯丙基胺)-s-三嗪、亚磷酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯以及它们的组合。另一种可用的助剂可由式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}_1-\text{CH}=\text{CH}_2$ 表示, 其中Rf₁可为1至8个碳原子的全氟亚烷基。此类助剂对最终固化弹性体提供增强的机械强度。它们通常以每100份含氟聚合物至少0.5重量份、1重量份、1.5重量份、2重量份、2.5重量份、3重量份、4重量份、4.5重量份、5重量份、5.5重量份或甚至6重量份; 最多4重量份、4.5重量份、5重量份、5.5重量份、6重量份、7重量份、8重量份、9重量份、10重量份、10.5重量份或甚至11重量份的量使用。

[0171] 高度氟化聚合物组合物也可包含通常用于制备弹性体组合物诸如颜料、填料(诸如炭黑)、造孔剂和本领域中已知的那些的多种类型的添加剂。

[0172] 金属氧化物传统上用于过氧化物固化。示例性金属氧化物包括: Ca(OH)₂、CaO、MgO、ZnO和PbO。在一个实施方案中, 可固化含氟聚合物基本上不含金属氧化物(即, 每100份含氟弹性体中, 所述组合物占少于1份、0.5份、0.25份、0.1份或甚至少于0.05份)。在一个实施方案中, 可固化含氟聚合物包含金属氧化物。例如, 每100份含氟聚合物至少1.5份、2份、4份、5份或甚至6份金属氧化物。

[0173] 在本固化过程中, 通过常规装置诸如双辊磨机在升高的温度下配混高度氟化弹性体胶和所需量的过氧化物、助剂和其他组分(诸如填料、颜料、增塑剂、润滑剂等)。然后含氟聚合物胶被加工并成型(例如, 以软管或软管衬里的形状)或模制(例如, 以O形环的形式)。然后可加热成型制品, 以固化胶组合物并形成固化弹性体制品。

[0174] 在暴露于升高的高温和/或腐蚀材料的系统中, 诸如在机动车、化学处理、半导体、航天以及石油工业还有其它应用中, 其中固化高度氟化弹性体作为密封件、垫片以及模制部件特别有用。因为含氟弹性体可用于密封应用中, 所以重要的是弹性体在压缩下表现良好。压缩密封基于弹性体容易地被压缩并产生反推配对表面的合力的能力。材料在一系列环境条件下作为时间的函数保持这种合力的能力对于长期稳定性是重要的。由于热膨胀、应力弛豫和热老化, 初始的密封力随时间推移将衰退。通过测定保持的密封力, 可评估弹性体材料在一系列条件下特别是在高温条件下诸如200°C、225°C、250°C和甚至275°C的密封力保持程度。

[0175] 实施例

[0176] 通过下列实施例另外示出了本公开的优点和实施方案, 但是这些实施例中所列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为对本发明的不当限制。在这些实施例

中,除非另外指明,否则所有百分比、比例和比率按重量计。

[0177] 所有材料全都得自或购自一般化学供应商,诸如例如密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri)、或俄罗斯圣彼得堡的安莱斯公司(Anles, St. Petersburg, Russia),或者可通过常规方法合成。

[0178] 这些缩写用于以下实施例中:phr=每百份橡胶份数;g=克,min=分钟,mol=摩尔;mmol=毫摩尔,hr或h=小时,℃=摄氏度,mL=毫升,L=升,psi=磅每平方英寸,psig=磅每平方英寸表压;MPa=百万帕,GCMS=气相色谱质谱仪,NMR=核磁共振,以及N·m=牛顿米。

[0179] 碘含量的测定:碘含量通过元素分析测定,使用得自德国杜塞尔多夫的环境科学公司(Enviroscience (Düsseldorf/Germany))的ASC-240S自动取样器、Enviroscience AQF-2100F燃烧单元(软件:“NSX-2100,版本1.9.8”;三菱化学分析株式会社(Mitsubishi Chemical Analytech Co., LTD.))、Enviroscience GA-210气体吸收单元以及Metrohm“881 compac IC pro”液相色谱分析仪(软件:万通公司(Metrohm)“Magic IC Net 2.3”,佛罗里达州河景镇(Riverview,FL))。碘含量报告为相对于含氟聚合物的重量的重量%。

[0180] 聚合物组合物的测定:用Bruker Avance 400(400.13MHz)仪器(马萨诸塞州比勒利卡(Billerica, MA))记录¹⁹F核磁共振(NMR)波谱。通常以50mg/ml的浓度使部分氟化聚合物溶解于丙酮-d6中并且使全氟化聚合物溶解于六氟苯中,一般每次测量施加3000次扫描。

[0181] 积分吸光度比率方法:通过计算在傅里叶变换红外光谱仪上测量的在1620cm⁻¹至1840cm⁻¹的范围内的积分峰强度与在2220cm⁻¹至2740cm⁻¹的范围内的积分峰强度的比来测定积分吸光度比率。

[0182] 门尼黏度方法:以与ASTM D 1646-06Type A类似的方式,在121℃下使用大转子(ML 1+10)通过MV2000仪器(可购自俄亥俄州的阿尔法技术公司(Alpha Technologies, Ohio))测量门尼黏度值。结果以门尼单位报告。

[0183] 测定玻璃化转变温度:ASTM D 4591,“用于通过差示扫描量热法测定含氟聚合物的转变的温度和热的标准测试方法”。

[0184] 比较例(Comp.Ex.)

[0185] 在无氧条件下,向40升釜装入28L去离子水。添加180g CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄作为乳化剂。在加热到80℃之后,添加570g四氟乙烯(TFE)、2160g全氟甲基乙烯基醚(PMVE)以及43g 1,4-二碘八氟丁烷。通过连续进料,以添加溶解于50mL去离子水中的5g过二硫酸铵(APS)引发反应。在17巴压力和80℃下,在185min期间进料5850g TFE、6560g PMVE以及64g全氟-[(6-碘-4-氧杂-己基)-乙烯基]-醚(MV32-I)。所得的胶乳的固体含量为30%,并且使用MgSO₄凝聚。将所得的12kg聚合物在120℃下干燥。

[0186] 所得的聚合物的组成基于NMR为62.3摩尔% TFE和37.7摩尔% PMVE,基于离子色谱法为0.37重量%碘。碘由含碘链转移剂和/或含碘固化位点单体(CSM)产生。碘化CSM MV32-I的计算量为0.11摩尔%,这对应于0.13重量%碘。所得的聚合物的积分吸光度比率为0.047,并且门尼黏度(1+10', 121℃)为36。玻璃化转变温度(Tg)为-4℃。

[0187] 实施例1

[0188] 在无氧条件下,向40升釜装入28L去离子水。添加540g CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄作为乳化剂。在加热到80℃之后,添加430g四氟乙烯(TFE)、2370g全氟甲基乙烯基醚

(PMVE) 以及 113g 1,9-二碘-3,7-二氧杂-十四氟壬烷。通过连续进料,以添加溶解于 50mL 去离子水中的 5g 过二硫酸铵 (APS) 引发反应。在 17 巴压力和 80℃ 下,在 540min 期间进料 5850g TFE、6570g PMVE 以及 64g 全氟-[(6-碘-4-氧杂-己基)-乙烯基]-醚 (MV32-I)。所得的胶乳的固体含量为 30%, 并且使用 MgSO₄ 凝聚。将所得的 11kg 聚合物在 120℃ 下干燥。

[0189] 所得聚合物的组成为 61.4 摩尔% TFE、38.6 摩尔% PMVE 和 0.32 重量% 碘。碘由含碘链转移剂和/或含碘固化位点单体 (CSM) 产生。碘化 CSM MV32-I 的计算量为 0.13 摩尔%, 这对应于相对于总含氟聚合物的 0.11 重量% 碘。端基比率为 0.036, 并且门尼粘度 (1+10', 121℃) 为 79。玻璃化转变温度 (Tg) 为 -7℃。

[0190] 实施例 2

[0191] 在无氧条件下, 向 40 升釜装入 28L 去离子水。添加 180g CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 作为乳化剂。在加热到 80℃ 之后, 添加 450g 四氟乙烯 (TFE)、2430g 全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 以及 74g 1,9-二碘-3,7-二氧杂-十四氟壬烷。通过连续进料, 以添加溶解于 50mL 去离子水中的 5g 过二硫酸铵 (APS) 引发反应。在 17 巴压力和 80℃ 下, 在 180min 期间进料 5850g TFE、6560g PMVE 以及 64g 全氟-[(6-碘-4-氧杂-己基)-乙烯基]-醚 (MV32-I)。所得的胶乳的固体含量为 30%, 并且使用 MgSO₄ 凝聚。将所得的 11kg 聚合物在 120℃ 下干燥。

[0192] 所得聚合物的组成为 61.6 摩尔% TFE、38.4 摩尔% PMVE 和 0.23 重量% 碘。碘由含碘链转移剂和/或含碘固化位点单体 (CSM) 产生。碘化 CSM MV32-I 的计算量为 0.13 摩尔%, 这对应于相对于总含氟聚合物的 0.11 重量% 碘。端基比率为 0.026, 并且门尼粘度 (1+10', 121℃) 为 90。玻璃化转变温度 (Tg) 为 -5℃。

[0193] 实施例 3

[0194] 在无氧条件下, 向 40 升釜装入 28L 去离子水。添加 180g CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 作为乳化剂。在加热到 80℃ 之后, 添加 460g 四氟乙烯 (TFE)、2460g 全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)、75g 1,9-二碘-3,7-二氧杂-十四氟壬烷 以及 76g CF₃CF₂CF₂O[CF(CF₃)CF₂O]₄-CFH-CF₃。通过连续进料, 以添加溶解于 50mL 去离子水中的 5g 过二硫酸铵 (APS) 引发反应。在 17 巴压力和 80℃ 下, 在 260min 期间进料 5850g TFE、6560g PMVE 以及 64g 全氟-[(6-碘-4-氧杂-己基)-乙烯基]-醚 (MV32-I)。所得的胶乳的固体含量为 30%, 并且使用 MgSO₄ 凝聚。将所得的 11kg 聚合物在 120℃ 下干燥。

[0195] 所得聚合物的组成为 61.9 摩尔% TFE、38.1 摩尔% PMVE 和 0.31 重量% 碘。碘由含碘链转移剂和/或含碘固化位点单体 (CSM) 产生。碘化 CSM MV32-I 的计算量为 0.13 摩尔%, 这对应于相对于总含氟聚合物的 0.11 重量% 碘。端基比率为 0.031, 并且门尼粘度 (1+10', 121℃) 为 61。玻璃化转变温度 (Tg) 为 -7℃。

[0196] 实施例 4

[0197] 在无氧条件下, 向 40 升釜装入 28L 去离子水。添加 180g CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄ 作为乳化剂。在加热到 90℃ 之后, 添加 420g 四氟乙烯 (TFE)、2280g 全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 以及 74g 1,9-二碘-3,7-二氧杂-十四氟壬烷。通过连续进料, 以添加溶解于 50mL 去离子水中的 1g 过二硫酸铵 (APS) 引发反应。在 17 巴压力和 90℃ 下, 在 245min 期间进料 5850g TFE、6560g PMVE、64g 全氟-[(6-碘-4-氧杂-己基)-乙烯基]-醚 (MV32-I) 以及 溶解于 50ml 去离子水中的 3.7g APS。所得的胶乳的固体含量为 30%, 并且使用 MgSO₄ 凝聚。将所得的 11kg 聚合物在 120℃ 下干燥。

[0198] 所得聚合物的组成为61.5摩尔% TFE、38.5摩尔% PMVE和0.27重量% 碘。碘由含碘链转移剂和/或含碘固化位点单体 (CSM) 产生。碘化CSM MV32-I的计算量为0.13摩尔%，这对应于相对于总含氟聚合物的0.11重量% 碘。端基比率为0.032，并且门尼粘度 (1+10', 121°C) 为49。玻璃化转变温度 (Tg) 为-6°C。

[0199] 化合物制剂

[0200] 如以下所述，使用过氧化物固化包装加压固化每个样品的聚合物，并且测量各物理性质。在各情况中，来自以上实施例的100份聚合物在双辊磨机上与25份碳黑N-990、2.5份过氧化物以及3份TAIC (异氰酸三烯丙基酯(70%)) 混合，碳黑N-990以商品名“THERMAX FLOFORM MEDIUM THERMAL CARBON BLACK N990”、ASTM N990，得自加拿大亚伯达省梅蒂逊哈特市的坎卡博有限公司 (Cancarb Ltd., Medicine Hat, Alberta, Canada)，过氧化物由伊利诺斯州芝加哥的阿克苏诺贝尔高分子化工有限责任公司 (AkzoNobel Polymer Chemicals LLC, Chicago, IL) 以商品名“TRIGONOX 101-50pd”出售，TAIC (异氰酸三烯丙基酯(70%)) 可以商品名“TAIC”购自日本化成株式会社 (Nippon Kasei, Japan)。向每个样品中添加5份ZnO (购自德国勒沃库森的朗盛公司 (Lanxess, Leverkusen, Germany)) 并且这些样品在下文以字母A命名。在一些样品中未添加ZnO并且这些样品以字母B命名。

[0201] 加压固化: 通过在177°C下以约10百万帕 (MPa) 压制7分钟来制备用于物理性能测定的150×100×2.0mm片材。

[0202] 后固化: 加压固化的片材通过在烘箱中在230°C下暴露于热16小时来后固化。

[0203] 固化流变特性: 根据ASTM D 5289，使用流变仪 (例如得自阿尔法技术公司 (Alpha Technologies) 的Rubber Process Analyzer (RPA) Model 2000) 在177°C、无预热、12分钟实耗时间以及0.5度弧下，使用未固化的经配混的样品以每分钟100个循环来进行测试。在当未获得平台或最大扭矩时的指定时间周期内测量达到的最小扭矩 (M_L) 和最高扭矩 (M_H) 两者。另外测量扭矩增加超过 M_L 2个单位的时间 (t_{s2})、扭矩达到等于 $M_L+0.5(M_H-M_L)$ 的值的时间 ($t' 50$) 以及扭矩达到 $M_L+0.9(M_H-M_L)$ 的时间 ($t' 90$)。结果报告于表1中。

[0204] 可固化组合物的后固化片材 (参见上述过程) 用于物理性能测定。所有试样在测试前恢复到室温。

[0205] 物理性能

[0206] 根据ASTM D 412，使用根据ASTM D 412的冲床Die D从对应的后固化片材切割的样品测定断裂拉伸强度、断裂伸长率以及100%伸长率下的模量。

[0207] 使用ISO 7619-1以A-2型肖氏硬度计测量肖氏A硬度。

[0208] O形环模制和压缩形变

[0209] 由配混的样品模制 (在177°C下固化12分钟) 横截面厚度为0.139英寸 (3.5mm) 的O形环，之后在230°C下在空气中后固化16小时。沿循如在ASTM 395-89方法B (平行测定三次进行分析) 中所述的类似方法使O形环经受压缩形变测试70小时，其中在按照表1的可变时间和温度下具有25%的初始挠曲。

[0210] 表1

[0211]

样品	比较例		实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
M _L [in-lb]	1.19	0.90	3.33	2.00	2.72	2.46	1.84	1.86	1.47	1.39
M _H [in-lb]	33.60	32.52	33.11	26.91	29.91	28.34	29.26	28.79	28.21	28.84
在 M _L 处的 Tanδ	1.159	1.234	0.660	0.825	0.755	0.755	0.856	0.848	0.990	1.035
在 M _H 处的 Tanδ	0.057	0.046	0.066	0.052	0.065	0.055	0.067	0.06	0.067	0.06
ts2 [min]	0.28	0.28	0.28	0.29	0.29	0.30	0.29	0.30	0.31	0.29
t'50 [min]	0.38	0.39	0.40	0.40	0.39	0.41	0.40	0.41	0.42	0.40
t'90 [min]	0.56	0.64	0.61	0.61	0.62	0.67	0.60	0.64	0.66	0.66
物理性能										
拉伸强度 [MPa]	17.3	17.2	19.4	19.2	18.3	18.5	17.1	16.6	18.4	17.0
伸长%	116	129	139	157	153	160	122	135	148	153
模量 [MPa]	14.4	12.5	12.8	10.3	10.7	10.3	13.2	11.3	11.4	10.3
肖氏 A 硬度	77	78	77	75	77	76	78	77	77	78
设定在 232°C 下 的比较例	32	39	35	44	27	35	33	40	42	46
设定在 200°C 下 的比较例	12	12	17	15	14	15	16	15	18	14

[0212] 在不脱离本发明的范围和实质下,本发明的可预知的变型和更改对于本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了例示性目的所列出的实施方案。