[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08F 14/18

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191565.4

[45]授权公告日 1998 年 12 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1041206C

[22]申请日 94.1.24 [24]颁证日 98.9.12

[21]申请号 94191565.4

[30]优先权

[32]93.3.23 [33]US[31]08/036,073

[73]专利权人 明尼苏达矿产制造公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 W·M·A·格卢特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 魏金玺

[56]参考文献

EP0048308A1	1982. 3.31	C08F210/06
EP0048308A1	1982. 3.31	C08F210/06
GB1316222	1973. 5. 9	C08F1/60

审查员 00 00

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含氟聚合物及其制备

[57]摘要

合成氟烷基亚磺酸盐，并作为氟烷基自由基引发剂用于水相乳液聚合中。所谓聚合物具有高含量的全氟烷基端基。当用氟烷基二亚磺酸盐时，氟烷基部分进入聚合物主链。这些二亚磺酸盐相当于单体，生成带来源于母体全氟二亚磺酸盐的特殊微观结构链段的含氟聚合物。因而制成了新型的含氟聚合物。

权 利 要 求 书

1.一种制备含氟聚合物的方法，所述方法包含在自由基的条件下，使包含下述(a)-(c)成分的可聚合混合物的水乳液或悬浮液聚合:

(a) 0.01～50mol%的式 $R_f(SO_2M_{1/x})_n$ 的含氟代脂族基团的亚磺酸盐，其中 R_f 是选自下列的氟代脂族基团：式 C_nF_{2n+1} 的氟烷基，其中 n 为 1-20；式 C_nF_{2n} 的氟亚烷基，其中 n 为 1-20；以及式 C_nF_{2n-2} 的氟环烷基，其中 n 为 5-20；M 是氢原子或 X 价的阳离子；且 n 为 1 或 2；

(b) 至少 5%(重量)的至少一种含氟烯类不饱和单体；和

(c) 能使所述亚磺酸盐氧化成为磺酰自由基的氧化剂；

其中所述 mol%和所述%(重量)按在所述可聚合混合物中单体的总量为准计。

2.权利要求 1 所述的方法，其中所述氧化剂是水溶性的，且选自过硫酸的钠、钾和铵盐。

3.一种含氟聚合物，该聚合物包含:

(a) 至少一种由式 $R_f(SO_2M_{1/x})_n$ 的氟代脂族亚磺酸盐衍生来的一、二或三价氟代脂族部分，其中 R_f 是选自下列的氟代脂族基团：式 C_nF_{2n+1} 的氟烷基，其中 n 为 1～20；式 C_nF_{2n} 的氟亚烷基，其中 n 为 1-20；以及式 C_nF_{2n-2} 的氟环烷基，其中 n 为 5～20；M 是氢原子或 X 价的阳离子；且 n 为 1 或 2；和

(b) 衍生自至少一种含氟烯类不饱和单体的共聚单元；

其中所述聚合物是按照权利要求 1 或 2 所述的方法制得的，其中按在所述可聚合混合物中单体的总量为准计，所述可聚合混合物包含 0.01～50mol%所述亚磺酸盐和至少 5%(重量)所述含氟烯类不饱和单体。

4.权利要求 3 的聚合物，其中所述氟代脂族部分选自式 C_nF_{2n+1} 的氟烷基，其中 n 为 1-20，和式 C_nF_{2n} 的氟亚烷基，其中 n 为 1-20。

5.权利要求 3 的聚合物，所述聚合物包含二价氟代脂族部分



或二价氟代脂族部分-$CF_2O(C_2F_4O)_m(CF_2O)_nCF_2$-，其中 m 和 n 为 1-20。

说　明　书

含氟聚合物及其制备

本发明涉及含氟聚合物及其制备和应用。另一方面，本发明涉及烯类不饱和单体的自由基聚合方法和所形成的聚合物及其成形制品。

含氟聚合物，或氟聚合物，是一类重要的聚合物，它包括例如氟橡胶和氟塑料。可在高温下使用的高热稳定性聚合物和在极低温下仍具有极好韧性和柔顺性的聚合物都属于这类聚合物。这些聚合物的大多数几乎完全不溶于各种有机溶剂，因而在化学上是惰性的。有一些聚合物具有极低的介电损耗及高的介电强度，大多数具有独特的不粘性和低摩擦性。可参见例如F.W.Billmeyer所著“Textbook of Polymer Science”（第三版，398－403页，John Wiley & Sons, New York（1984））。

氟橡胶，特别是偏氟乙烯与其它卤化烯类不饱和单体如六氟丙烯的共聚物在高温应用场合如密封件、垫片和衬垫特别有用－参见例如Brullo，R．A．的论文“Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications”（Automotive Elastomer & Design，1985年6月）、“Fluoroelastomer Seal Up Automotive Future”（Materials Engineering，1988年10月）和“Fluorinated Elastomers（氟化弹性体）”（Kirk－Othmer，Encyclopedia of Chemical Technology第8卷，500－515页，第3版，John Wiley & Sons，1979）。

氟塑料，特别是聚－氯三氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯和六氟

丙烯的共聚物和聚偏氟乙烯在电、机械和化学方面有很多应用。例如，氟塑料可用于电缆、电气元件、密封件、无缝内衬管和热电探测器。聚－氯三氟乙烯与液氧相容，并能在深冷温度下保持韧性。可参见例如“Organic Fluorine Compounds（有机氟化合物）”（Kirk-Othmer，Encyclopedia of Chemical Technology 第11卷，第20、21、32、33、40、41、48、50、52、62、70、71页，John Wiley & Sons（1980））。

含氟聚合物可以用一种或几种含氟的烯类不饱和单体通过自由基引发聚合制备。自由基通常是通过自由基引发剂的分解生成的。自由基引发剂可以通过光、热、高能辐射或氧化－还原反应的结果而分解。当自由基是在可自由基聚合的烯类不饱和单体的存在下产生时，就发生连锁反应生成聚合物。可以通过本体、溶液、乳液或悬浮聚合的方法将单体聚合成聚合物。氟橡胶和氟塑料优先采用水相的乳液或悬浮聚合的方法制备，因为这些方法反应快、单体转化率近乎完全、聚合热容易散出和聚合物易于分离。乳液或悬浮聚合通常是指在水相介质中并在无机自由基引发剂体系和表面活性剂或悬浮剂存在下使单体聚合。

低分子量聚合物可以通过在链转移剂的存在下使单体聚合而制备。链转移剂与增长的聚合物链反应。在这个反应中，增长的聚合物链被终止而链转移剂转变为自由基。这种新形成的自由基通常能立即与单体反应。由此引发新聚合物链的聚合。常规的链转移剂例子有四氯化碳、丙酮、丙二酸二乙酯和十二烷基硫醇。链转移剂的活性随溶剂和单体的不同而变化很大。

在含氟烯类不饱和单体的水相乳液或悬浮聚合时，常规的链转移

剂一般可以终止增长的聚合物链，但通常不立即与单体反应，引发新的聚合。结果，聚合反应通常较慢，由于被离子自由基引发剂如硫酸根离子自由基所引发，所以大多数聚合物链含有离子型端基。

离子或极性端基一般不希望有的，因为它们对流变性能产生不利的影响。美国专利4,524,197（Khan）指出：酸端基，特别是基于季鏻盐的酸端基的存在对氟橡胶的加工特性是有害的，因为这些基团会使聚合物粘度增加并影响硫化体系。

离子或极性端基也会降低某些含氟橡胶的热稳定性。美国专利4,743,658（Imbalzano等人）指出：带有某些端基，特别是－COF、$-CONH_2$ 和$-CF_2CH_2OH$的全氟化树脂是化学活泼但热不稳定的。这些端基通过氧化、水解和／或热分解可以释放出HF。

带非离子端基的聚合物可以用非离子自由基引发剂如偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰制备。但是，大多数非离子自由基引发剂通常不溶于水，所以不适用于水相乳液或悬浮聚合。要使用水不溶性引发剂就需要用有机共溶剂和／或水溶性引发剂产生的种子乳液。

Chang－Ming Hu、Feng－Ling Quing和Wei－Yuan Huang在“J. Org. Chem.”（1991，55，2801－2804）上曾报导：溶于有机溶剂如二甲基甲酰胺中的全氟烷基亚磺酸盐在氧化剂的存在下可以平稳地与烯丙基卤和炔丙基卤反应分别生成3－（全氟烷基）丙－1－烯或3－（全氟烷基）丙二烯，收率非常高。这个反应的机理据信是自由基加成－消除反应。

因为亚磺酸盐是众所周知的电子给体，所以一个适当的电子受体（氧化剂）将引发电子从$RfSO_2Na$上转移而产生$RfSO_2\cdot$自由基及随后的Rf·自由基。可参见例如Chang－Ming Hu等的上述论文。Hu 的

论文中所述的氧化剂是O_2、$Ce(SO_4)_2$和过硫酸铵。据称在用二甲基甲酰胺（DMF）作溶剂时，过硫酸铵是优选的氧化剂。

虽然普遍认为，具有全氟端基的氟聚合物比具有离子端基的氟聚合物热稳定性更好及显示的流变特性更有利，但是描述得到这些全氟端基仅有的方法是用氟化过氧化物作引发剂的方法，参见例如美国专利4,654,444和4,663,407（Oka 等）或对最终聚合物进行直接氟化的方法，参见例如欧洲专利申请EP 91107750. 1（Ihara 等）及这些所列的参考文献。

但是，全氟过氧化物是非常不稳定的物质，因而需要在低温下于卤化溶剂如Freon™113的稀溶液中进行处理。除了这些物质处理时危险性很大外，它们在聚合时也需要使用有机共溶剂（通常是Freon™113）。因为有可能消耗臭氧的问题，Freon™113是不希望用的。此外，由于这些全氟过氧化物的热稳定性差，聚合反应应该在低于室温的温度下进行。这就增加了冷却设备的费用。

通过最终聚合物的直接氟化来得到全氟化端基的方法是一种麻烦的方法，它需要高活性的氟气在高温下与含氢聚物细粉接触几小时。此外，除非主链是全氟化的，否则直接氟化也可能使不需要氟化的主链氟化。氟化度明显地取决于聚合物颗粒大小、温度、氟化气体的氟含量和接触时间，这些参数难于重复性控制。所以，很难得到均匀的氟化度产物，特别是在工厂装置上。

概括地说，一方面，本发明提供一种制备含氟聚合物的方法，它包括在自由基的条件下，使含有含氟代脂族基团的亚磺酸盐和能使所述亚磺酸盐氧化成为磺酰自由基的氧化剂的可聚合混合物的水乳液或水悬浮液聚合。　　所述的氧化剂最好是水溶性的。所述的可聚合混

合物最好包括含氟的烯类不饱和单体。

另一方面，本发明提供一种含有由含氟代脂族基团的亚磺酸盐衍生的氟代脂族基团如氟烷基或氟亚烷基的含氟聚合物。聚合物主链可以含有杂原子如氮原子。

本发明的聚合方法可以用于快速制备易于加工的含氟聚合物。优选的氧化剂是过硫酸盐，例如过磺酸铵。当含氟代脂族基团的亚磺酸盐与过硫酸铵组合使用时可以得到高收率的带全氟端基的含氟聚合物。

亚磺酸盐是稳定的盐，在室温下贮存几个月活性也不会有明显的损失。因为亚磺酸盐和过硫酸盐都极易溶于水，所以它们在乳液或悬浮液的水相中很容易相互反应。由这个反应所形成的全氟烷基自由基是憎水的，所以易于收缩或吸附到胶束或聚合物颗粒上，引起快速聚合。

本发明方法形成的聚合物端基大多数是氟代脂族基如C_nF_{2n+1}和（当用含氢单体时）氢化物如CF_2H和CH_3。在最终聚合物中可以测出（如果存在的话）极少量的CH_2OH端基。本文所用的术语“端基”是指在聚合物链端部或在或长或短支链端部的基团。

本发明所用的氟代脂族亚磺酸盐类化合物可用下面的通式表示：

$$R_fSO_2M_{1/x} \qquad I$$

或

$$R_f'\left[SO_2M_{1/x}\right]_n \qquad II$$

式中，R_f代表具有例如1－20个碳原子，优选4－10个碳原子

的一价氟代脂族基团；R_f'代表具有例如1－20个碳原子，优选2－10个碳原子的多价，优选二价的氟代脂族基团；M代表氢原子或X价的阳离子；X是1－2，优选为1；n为1－4，优选1或2。

一价氟代脂族基团R_f是氟化的、稳定、惰性、非极性饱和基团。它可以是直链的、支链的和（如果足够大）环状的或其组合的基团，如烷基脂环基。通常，Rf具有1－20个碳原子，优选4－10个碳原子，并含有40－83%（重量），优选50－78%（重量）的氟。优选的化合物是其中R_f基完全或基本完全氟化，如R_f是全氟烷基，C_nF_{2n+1}（n为1-20,优选3-12)的那些化合物。

多价，优选二价的氟代脂族基团R_f'是氟化的、稳定、惰性、非极性饱和基团。它可以是直链的、支链的和（如果足够大）环状的或其组合的基团，如烷基脂环双基。通常，R_f'具有1－20个碳原子，优选2－10个碳原子。优选的化合物是其中R_f'基是全氟亚烷基，C_nF_{2n} (n为1-20,优选4-12) 或全氟环烷基，C_nF_{2n-2}（n为5－20）的那些化合物。

无论是R_f或R_f'，其碳原子骨架链可被二价氧、六价硫或三价氮杂原子所隔开。这些杂原子中每个仅与碳原子键合，但是在有杂原子的这种骨架链上，最好每两个碳原子含所述杂原子数不大于1。偶而也存在有与碳相键合的氢原子、碘、溴或氯原子，但是最好在链上每两个碳原子含这些原子的数目不大于1。当R_f或R_f'是或含有环状结构时，这种结构最好是六元环，其中的1或2个原子是所述的杂原子，例如氧和/或氮。R_f基的例子是氟化烷基如C_4F_9-、$C_6F_{13}-$、$C_8F_{17}-$和烷氧基烷基如$C_3F_7OCF_2-$。R_f'的例子是氟化亚烷基如$-C_4F_8-$、$-C_8F_{16}-$。当R_f被指定为特定的基团如$C_8F_{17}-$

时，应当理解这个基团可以表示混合物如$C_6F_{13}-$至$C_{10}F_{21}-$的平均结构，这种混合物也可以包括支化结构。

实施本发明所用的有代表性的氟代脂族亚磺酸盐化合物包括如下化合物：

CF_3SO_2Na

$C_4F_9SO_2H$

$C_8F_{17}SO_2Na$

$CF_3C(Cl)_2CF_2SO_2K$

$Cl(CF_2)_8OC_2F_4SO_2Na$

$Cl(CF_2)_xCF_2SO_2Na$，其中X是　　0,1,3,4,7,9

$NaO_2SC_8F_{16}SO_2Na$

$NaO_2SC_6F_{12}SO_2Na$

$NaO_2SC_2F_4OC_2F_4SO_2Na$

$NaO_2SC_2F_4OC_2F_4X$，其中X是　　Br 或 I

$NaO_2S[C_4F_8O]_nC_3F_6SO_2Na$

$NaO_2SCF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2SO_2Na$　其中m和n是1-20

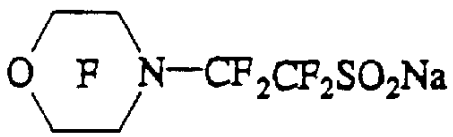
$(CF_3)_2NCF_2CF_2SO_2Na$

$(C_2F_5)_2NCF_2CF_2SO_2Na$

$N(C_2F_4SO_2Na)_3$

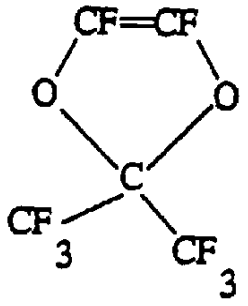
$NaO_2SC_8F_{16}SO_2F$





$NaO_2SC_3F_6O(C_4F_8O)_nC_3F_6SO_2Na$　其中n为4－8。

适用于本发明方法的烯类不饱和单体包括通常用于制备含氟聚合物的末端不饱和单烯烃如偏氟乙烯、六氟丙烯、一氯三氟乙烯、2－氢五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚如$CF_3OCF=CF_2$或$CF_3CF_2OCF=CF_2$、四氟乙烯、1－氢五氢丙烯、2－氢五氟丙烯、二氯二氟乙烯、三氟乙烯、1,1－二氯氟乙烯、氟乙烯及其混合物。也可以使用全氟－1,3－二氧杂环戊烯如



全氟－1，3－二氧杂环戊烯单体及其共聚物可参见例如美国专利4,558,141（Squire）。某些含氟二烯烃也是可用的，例如全氟二烯丙基醚和全氟－1,3－丁二烯。所述的含氟单体或氟单体，也可与无氟的末端不饱和单烯烃共聚单体如乙烯或丙烯共聚，在所述的可聚合混合物中，全部单体优选至少5％（重量），最优选至少50％，是含氟的。为了制备过氧化物可硫化的聚合物如氟橡胶，所述的含氟单体也可与含碘或溴的硫化点共聚单体共聚。适用的硫化点共聚单体包括2－4个碳原子的末端不饱和单烯烃，如一溴二氟乙烯、一溴三氟乙烯、一碘三氟乙烯和4－溴－3,3,4,4－四氟丁烯－1。最好在所述可聚合混合物中所有或基本上所有的共聚单体，都是烯类不饱和单体。

本发明的方法可包括在其它常规自由基聚合中采用全氟亚磺酸盐。

这种常规的聚合包括单体本体或以在有机溶剂或水中的溶液、乳液或分散体形式的自由基聚合。在水相乳液或悬浮液中的聚合常常是优选的，因为这种聚合速度快、单体转化几乎完全、聚合热容易散出，同时聚合物也易于分离。乳液或悬浮聚合通常包括在水相介质中，在无机自由基引发剂体系和表面活性剂或悬浮剂存在下使单体聚合。

一方面，本发明的方法包括应用作为还原剂的氟化亚磺酸盐和能将亚磺酸盐转变成磺酰自由基的水溶性氧化剂。优选的氧化剂是过硫酸、过磷酸、过硼酸和过碳酸的钠、钾或铵盐。特别优选的氧化剂是过硫酸的钠、钾和铵盐。如此产生的磺酰自由基被认为是消除SO_2后生成能引发烯类不饱和单体聚合的氟化自由基。

除了亚磺酸盐外，也可存在其它的还原剂如亚硫酸、酸式亚硫酸、酸式偏亚硫酸、次亚硫酸、硫代亚硫酸、亚磷酸的钠、钾或铵盐；甲醛合次亚硫酸氢钠或钾或次亚磷酸钠或钾。也可存在活化剂如亚铁盐、亚铜盐和银盐。

水相乳液聚合可以在常规的稳态条件下进行，例如在最佳的压力和温度条件下，将单体、水、表面活性剂、缓冲剂和催化剂连续地加到搅拌反应器中，同时又连续地移出产生的乳液或悬浮液。另一种方法是间歇或半间歇聚合法，它是将各种组分加到搅拌反应器中，让其在规定的温度下反应一定时间，或者将各组分加入到反应器中，再通入单体使反应器保持恒定的压力，直至生成的聚合物达到所需要的量。

氟代脂族亚磺酸盐的用量是可变的，取决于例如所要求的聚合物分子量。氟化脂族亚磺酸盐用量优先占单体总量有0.01－50%（摩尔），最优选为0.05－10%（摩尔）。

单亚磺酸盐、二亚磺酸盐和三亚磺酸盐可组合使用，这取决于是

希望用亚磺酸盐作为引发剂、单体或者两者均是。当用多价亚磺酸盐（如式II所示的那些）时，亚磺酸盐是一种单体，其氟化部分进入聚合物主链。当用单价亚磺酸盐时，氟化部分则成为聚合物端基。

用本发明方法制备的聚合物如氟橡胶生胶可用常规的方法配合和硫化。这些聚合物经常用亲核试剂如二胺或多羟基化合物硫化。例如，本发明的氟橡胶可用芳族多羟基化合物如双酚交联，它们与聚合物以及硫化促进剂如季鏻盐、酸受体如氧化镁和氢氧化钙一起配合。特别有用的多羟基化合物包括4,4′－二酚基硫醚、异亚丙基－双（4－羟基苯）和如美国专利4,233,421（Worm）所描述的六氟异亚丙基－双（4－羟基苯）（“双酚AF”）。这种交联方法在诸如美国专利4,287,320（Kolb）、4,882,390（Grootaert 等）、5,086,123（Guenthner等）和加拿大专利2056692（Kruger等）中都有描述。

某些聚合物可用过氧化物硫化。通常需要用易受自由基进攻的硫化点单体赋于聚合物的过氧化物可硫化性。例如，含有来自含碘或溴单体的共聚单元的聚合常常是能用过氧化物硫化的。这种硫化点单体描述于诸如美国专利4,035,565（Apotheker等）、4,450,263(West)、4,564,662（Albin）和加拿大专利2,056,692（Kruger等）中。

本发明的聚合物也可用加工助剂配合，例如通常用来帮助配合料模塑或挤出成形的那些助剂如巴西棕榈蜡或二氯二苯基砜和其它二有机硫氧化物如美国专利4,287,320（Kolb）所述那些化合物。

本发明的聚合物可与填料混合以改进模塑性和其它性能。当用填料时，加入量最高可为每100 重量份聚合物加约100 份，最好每100 重量份聚合物加约15－50份。可用的填料例子有热裂解级炭黑或低增强效果的填料如粘土和重晶石。

本发明应用亚磺酸盐化合物得到的聚合物是非极性和非离子端基的。这些非离子端基通常可以提高性能如提高热稳定性和改善流变性。在加工如注塑时，带非离子端基的聚合物在相同的剪切速率下比离子端基聚合物的表观粘度要低。最后得到的聚合物可以是橡胶或塑料。聚合物可成形制得各种有用的制品包括O形圈、燃料管线软管、轴封和电线绝缘层。

当二亚磺酸盐用于本发明的聚合方法时，形成的双自由基进入聚合物主链。这种方法可用来制备其它方法难以得到的具有新微观结构的各种新聚合物。

本发明的聚合物可以和其它的聚合物混合，例如与高或低分子量的聚合物混合得到双峰分子量的混合物。例如，本发明的低分子量聚合物可以和常规的含氟聚合物混合以改进其加工性能。

实施例

未硫化组合物的硫化特性和流变性按ASTM试验法D2084-75得到，条件是不预热，振荡器频率100cpm、3°弧，温度177℃。测定最小转矩（M_L）、在特定时间内当无平坦区或转矩最大时得到的最大转矩（M_H）、转矩在M_L以上增加0.2牛顿·米时的时间（t_s2）和转矩达到$M_L+0.9M_H-0.9M_L$时的时间（t_c'（90））。结果示于表1中。

配合后的聚合物组合物在177℃加压硫化10分钟，并在230℃后硫化16小时，再测定其物性。断裂拉伸强度、断裂伸长和100%伸长时的模量按ASTM方法D-412-80以用ASTM模D从1.8mm硫化聚合物片上切出的试样测定。硬度（邵氏A－2）根据ASTM方法D-2240-81用硫化试样在Shore仪器和制造公司的“A－2”硬度测定装置上于室

温下测定。压缩永久变形根据ASTM方法D-395-78，方法B，用在200℃下25%压缩70小时的硫化（177℃加压硫化10分钟，随后230℃后硫化16小时）O形圈测定。压缩永久变形以压缩残留变形量的百分数表示。

下面的实例描述了全氟烷基亚磺酸盐的制备和它们作为自由基引发剂在含氟单体聚合以制备本发明的含全氟烷基端基或全氟亚烷基链段的含氟聚合物中的应用。

亚磺酸盐的制备

氟化亚碘酸盐$C_8F_{17}SO_2Na$和$(CF_2)_6(SO_2Na)_2$（"FS-1"和"FS-2"）按照Hu等在J.Org.Chem.（56卷8期，1991年，第2803页）中所述的通用方法用$Na_2S_2O_4$将相应的碘化物（$C_8F_{17}I$和$I(CF_2)_6I$）脱碘亚磺酸化的方法制备。

氟化亚磺酸 $C_4F_9SO_2H$("FS-3")可用Na_2SO_3使相应的磺酰氟$C_4F_9SO_2F$还原的方法制备。这些氟化亚磺酸 的纯度通过^{19}F NMR的测定为约90%(在FS-1中,存在约9%的$HCF_2C_7F_{14}SO_2Na$)。

氟化亚磺酸N，N-双（2-亚磺基四氟乙基）全氟哌嗪（"FS-4"）通过用$NaBH_4$的四氢呋喃（THF）溶液还原N，N′-双[2-（氟化磺酰基）乙基]哌嗪（熔点73℃）的方法制备。蒸发THF后得到的固体反应产物溶于10%的硫酸水溶液中，亚磺酸产物，FS-4，用乙醚萃取回收。该亚磺酸（熔点115℃分解）的^{19}F NMR分析表明纯度为97%。N，N′-双[2-（氟化磺酰基）乙基]哌嗪是通过将2摩尔乙烯基磺酰氟加成到哌嗪上，随后将所得到的加 合物进行电化学氟化的方法制备。

聚合物的制备

用上述氟化单和二亚磺酸盐制备几种含氟聚合物。应用这些亚磺酸盐的水相乳液聚合用下列单体来进行，偏氟乙烯(VF_2 ,$CH_2=CF_2$)、六氟丙烯（HFP,$CF_3CF=CF_2$）、四氟乙烯（TFE，$CF_2=CF_2$）、溴代二氟乙烯硫化点单体(BDFE，$CF_2=CHBr$)和一氯三氟乙烯(CTFE)。

实施例 1

在4升不锈钢高压反应器中加入2.8升去离子水、12克K_2HPO_4、4克$(NH_4)_2S_2O_8$和9克FS－1（$C_8F_{17}SO_2Na$）。反应器抽空（用真空泵）后用氮气充压至0.17兆帕（25磅／英寸^2（表压））。这种抽空和充压连续重复四次。然后将反应器和内容物加热到71℃，并用VF_2（61.7%（重量））和HEP（38.3%（重量））的混合物充压至0.90兆帕（130磅／英寸^2（表压））。搅拌反应器内容物（650转／分），当聚合反应中的单体消耗时，用单体混合物保持0.90兆帕的压力。3小时以后（此间总共用掉860克单体混合物），将反应器冷却至室温。

将过量的单体排空，然后反应器出料。一部分白色胶乳（2.5千克）慢慢加入到18克$MgCl_2\cdot6H_2O$在800克水和25克正丁醇的溶液中。沉淀出的白色橡胶状聚合物用热的脱离子水洗涤几次，然后在100－120℃的循环热风烘箱中干燥过夜。聚合物的^{19}F NMR 分析（在全氯代丙酮溶液中，$CFCl_3$ 作参照物）显示在－80.5ppm（CF_3）和－120——126ppm（CF_2）处有共振峰，证明在聚合物中有C_8F_{17}端基存在。进一步分析表明，聚合物单元中存在（相对摩尔百分数）78.37%VF_2、20.98%HFP和下列端基：0.10% C_8F_{17}、0.46%HCF_2和0.09%CH_3CF_2。厚膜的傅立叶红外光谱揭示在1500和2000cm^{-1}之

间没有吸收，而未用氟化亚磺酸盐制备的对比VF_2／HFP共聚物（对比例C1）在1714和1753cm^{-1}有吸收峰，表明存在极性（羰基）端基。

对比实施例C1

对比实施例C1是用实施例1所述的常规乳液聚合配方（但无氟化亚磺酸盐）制备的VF_2和HFP（约80／20摩尔百分比）的共聚物。

实施例 2

重复实施例1所述的聚合反应，但引发剂量减半并加入氟化乳化剂。于是，在4升反应器中，加入2.8升去离子水、12克K_2HPO_4、2克$(NH_4)_2S_2O_8$及4.5克FS-1($C_8F_{17}SO_2Na$)和0.6克$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$乳化剂。随后的程序与实施例1相同，总共有870克单体混合物聚合。聚合进行5小时20分钟。所得聚合物的分析数据证明存在C_8F_{17}端基。

实施例 3

在本聚合中应用氟化亚磺酸，FS－3，$C_4F_9SO_2H$。将5克亚磺酸溶于100毫升去离子水中，并加入0.7克NaOH和2克K_2HPO_4，使它先转变成钠盐。将该溶液加入到含有10克K_2HPO_4、4克$(NH_4)_2S_2O_8$和0.6克$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$乳化剂的2.8升去离子水中。将该溶液加入到高压反应器中。1000克如实施例1所用相同的单体混合物在0.79兆帕（115磅／英寸^2（表压））压力和71℃下聚合4小时。所得的一部分乳液（2.0千克）进行凝聚，分离出白色的橡胶状聚合产物，如实施例1那样洗涤和干燥。橡胶的门尼粘度（ML 1+10 @ 121℃）为71。^{19}F NMR分析表明在－80.9、－123.9、125.5ppm有共振，证明聚合物链中存在C_4F_9端基。

实施例 4

除了使用不同的单体混合物外，重复实施例3。950克单体混合物取自含59.4%（重量）VF_2、40.3%HFP和0.40%BDFE硫化点单体混合物的8升高压钢瓶。单体混合物在0.79兆帕（115磅／英寸^{2}表压））压力和71℃下聚合6.5小时。将所得的一部分乳液凝聚，如实施例1所述那样将白色的聚合产物洗涤和干燥。聚合物的门尼粘度（ML 1+10 @ 121℃）为61。^{19}F NMR分析证明聚合物中存在C_4F_9端基。用X射线荧光法测定，聚合物含0.18%（重量）的溴。

实施例 5

本实施例描述用亚磺酸盐FS－1制备含VF_2、HFP和TFE的含氟聚合物。

在86升高压反应器中加入去离子水（45千克）、K_2HPO_4（160.7克）、$C_8F_{17}SO_2Na$（143.2克）、$(NH_4)_2S_2O_8$（64克）和$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$（9.6克）乳化剂。在连续4次抽真空和充氮循环后，用384克VF_2、853克HFP和175克TFE在71℃充压至0.76兆帕（110磅／英寸^2（表压））。开始搅拌（130转／分），只要一出现压力下降，就按一定速度加入三种单体以维持压力恒定，单体配比如下：44.9%（重量）VF_2、31.5%HFP和23.6%TFE。在总共15.76千克单体参与反应后，停止单体供料，反应继续到压力降至0.43兆帕（61磅／英寸^2（表压））为止。此时，使反应器及其内容物冷却至室温，将未反应的单体排空。然后反应器放料，使聚合物乳液凝聚，如实施例1所述那样将白色、橡胶状的聚合产物洗涤和干燥。聚合物的门尼粘度（ML 1+10 @ 121℃）为69。聚合物单元组成（用^{19}F NMR分析）为41.8%（重量）VF_2、32.8%HFP和25.2%TFE

以及0.23%的C_8F_{17}端基。

实施例 6

本实施例描述了用二亚磺酸盐作引发剂的含VF_2和HFP的氟聚合物的制备。

在4升不锈钢高压反应器中加入2.8升去离子水、12克K_2HPO_4和2克$(NH_4)_2S_2O_8$。反应器的抽真空、充氮循环重复4次。然后一起加入4.2克氟化二亚磺酸盐FS-2($(CF_2)_6SO_2Na)_2$)在100毫升水中的溶液和0.6克$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$乳化剂在100毫升水中的溶液。反应器用61.7%(重量)VF_2和38.3%HFP的单体混合物在71℃加压至0.90兆帕(130磅/英寸^2(表压))。搅拌(600转/分)反应器内容物,聚合延续6小时,直至总共360克单体聚合。将所得聚合物乳液凝聚,如实施例1所述那样将白色橡胶状聚合产物洗涤和干燥。^{19}F NMR分析显示在-119至-123ppm区有共振($CFCl_3$作内标),表明聚合物主链上的$-CF_2(CF_2)_xCF_2-$单元存在,计算得出$-(CF_2)_6-$单元占总共聚单元摩尔数的约0.06%(摩尔)。

实施例 7

本实施例描述了用另一种二亚磺酸盐作引发剂的含VF_2和HFP的氟聚合物的制备。

除了用4.9克FS-4(在用氢氧化钠水溶液转变成钠盐$NaO_2SC_2F_4N(CF_2CF_2)_2NC_2F_4SO_2Na$,以后)代替FS-2亚磺酸盐外,重复实施例6。反应器用61.7%(重量)VF_2和38.3%HFP的单体混合物在71℃加压至0.90兆帕(130磅/英寸^2(表压))。搅拌(600转/分)反应器内容物,聚合延续4.5小时,直至总共780克

单体聚合。将所得聚合物乳液凝聚，如实施例1所述那样将白色橡胶状聚合产物洗涤和干燥。^{19}F NMR分析（在全氘代DMF 溶剂中）表明由于CF_2-N-CF_2－结构而在90.7ppm出现共振，证明聚合物主链有$C_2F_4N(CF_2CF_2)NC_2F_4$－单元存在。

实施例 8

本实施例描述了在氟化亚磺酸钠存在下通过一氯三氟乙烯(CTFE)在室温下聚合制备氟塑料聚一氯三氟乙烯的方法。

在4升高压反应器中放入3.44千克去离子水、22.6克Na_2HPO_4、19.3克$C_7F_{15}COONH_4$乳化剂和16.0克$C_8F_{17}SO_2Na$。在依次用真空泵抽真空和氮气充压再最后抽真空后，开始以750转／分搅拌反应器内容物，并在0.0048兆帕（0.7磅／英寸^2（表压））压力下加热至27℃。然后在26℃于3小时内同时加入20.7克35%（重量）$(NH_4)_2S_2O_8$水溶液和1000克CTFE。在此期间，反应器压力从0.0048兆帕（0.7磅／英寸^2（表压））增至0.72兆帕（104磅／英寸^2（表压））反应器在26℃下保持62小时，在此期间压力降至0.12兆帕（17磅／英寸^2（表压））。反应器冷却至室温，排出白色乳液产物，将其冷冻凝聚过夜生成白色片状固体，通过吸气机将白色固体吸到亚麻布上收集，再用77%（重量）水和23%（重量）甲醇的溶液洗涤7次。^{19}F NMR分析证明聚合物中有C_8F_{17}端基存在。

实施例 9

本实施例描述组合使用全氟烷基亚磺酸盐(FS－1)，$C_8F_{17}SO_2Na$和作为还原剂的亚硫酸钾K_2SO_3在室温制备含VF_2和HFP的氟聚合物的方法。

在4升高压反应器中放入2.8升去离子水、12克K_2HPO_4、9克

$C_8F_{17}SO_2Na$、0.09克$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、0.6克$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$乳化剂和7.5g$(NH_4)_2S_2O_8$。反应器在15℃用61.7%（重量）$VF_2$和38.3%（重量）HFP的混合物充压至0.83兆帕（120磅／英寸²（表压））。开始搅拌（500转／分），并往反应器中加5%（重量）的K_2SO_3溶液。当这个溶液加入30克后，可观察到压力下降，这表明开始发生聚合。单体混合物按一定速度加入，以保持反应器的压力在0.83兆帕（120 磅／英寸² （表压）），同时亚硫酸钾溶液以20克／时的速度加入。3.5 小时以后，总数为1.02千克的单体混合物被消耗，总共用掉70克亚硫酸钾溶液。过量的单体混合物排空后反应器出料，使所得的乳液凝聚，如实施例1所述那样将白色橡胶状聚合产物洗涤和干燥。聚合物的门尼粘度（ML 1+10 @ 121℃）为53，聚合物单元组成（用^{19}F NMR分析）为61.2%（重量）来自VF_2，38.3%（重量）来自HFP，还有0.5%（重量）的C_8F_{17}端基。

本实施例证明了，即使在竞争的还原剂如亚硫酸钾存在下，也能形成全氟自由基。所以，本发明的全氟化亚磺酸盐可以与亚硫酸盐和其它已知的还原剂联用。

氟橡胶的硫化

下面的实施例进行聚合物的硫化和测试。

用本发明的三种含全氟烷基端基的氟聚合物（实施例1、4和5的聚合物）做硫化试验。硫化流变性和硫化特性与相似物，即对比例C2、C3和C4进行比较，对比例所用的氟聚合物是用相同的单体但不用氟化亚磺酸盐制备的。硫化组合物和硫化流变性及其它物理性能示于下面表1和表2中。

实施例 10

实施例5制备的氟橡胶生胶与30 phr MT炭黑、6 phr $Ca(OH)_2$、3phr MgO配合，并用每100克树脂3.5毫摩尔(mmhr)双酚AF和1.27mmhr鏻类硫化促进剂[$(C_4H_9)_3P^+CH_2CH(OCH_3)CH_3$][$^-OC_6H_4C(CF_3)_2-C_6H_4-OH$]（由氯化三丁基（2－甲氧丙基）鏻和六氟异亚丙基双（4－羟基苯）的钠盐反应制备）硫化。

对比实施例 C2

除了没有$C_8F_{17}SO_2Na$外，按实施例5那样制备氟橡胶生胶。所得生胶按实施例10那样进行硫化和测试。

实施例 11

除了用3 phr Ca(OH)、2.5phr三烷基异氰脲酸酯（TIAC）和2.5 phr Luperco 101 XL有机过氧化物（Atochem公司生产）和没有MgO、双酚AF和鏻类硫化促进剂外，按实施例10那样对实施例4的氟橡胶生胶进行硫化和测试。

对比实施例 C3

除了用0.4%（重量）BDFE和不用$C_4F_9SO_2Na$外，按实施例4那样制备氟橡胶生胶。所得的生胶按实施例11那样硫化和测试。该聚合物含0.25%（重量）的溴（X－射线荧光分析法测定）。

实施例12

实施例1的氟橡胶生胶按实施例10那样进行硫化和测试。

对比实施例 C4

除了不用$C_8F_{17}SO_2Na$外，按实施例1那样制备氟橡胶生胶。所得的生胶按实施例10那样进行硫化和测试。

表 1

实施例	C 2	1 0	C 3	1 1	C 4	1 2
流变仪的流变参数 177° C，3° 弧，100 cpm						
M_L，牛顿.米	1.13	1.80	2.03	1.24	1.24	1.70
$t_{s}2$ (分)	2	1.9	1.2	1.4	1.1	1.2
$t_c'(50)$ (分)	2.8	2.8	2.3	2.5	1.6	1.8
$t_c'(90)$ (分)	3.1	3.1	5.1	5.5	1.8	2.0
M_H，牛顿.米	7.91	9.15	8.70	4.75	10.4	10.4
△转矩 ($M_H - M_L$)	6.78	7.35	6.67	3.51	9.16	8.70

表 2

硫化特性，加压硫化 10 分钟. @ 177°C 后硫化 16 小时 @ 230°C						
拉伸强度，兆帕	11.9	13.3	16.7	13.4	15.6	16.1
伸长 %	270	285	241	336	197	213
100 % 模量	4.97	4.00	4.08	2.88	5.54	5.29
硬度 (邵氏 A2)	80	75	71	68	74	74
压缩永久变形						
O形圈，70 小时@ 200°C	39.5	24.3	34.6	48.1	21.0	20.7
热老化哑铃试样 (70 小时 @ 275°C)						
拉伸强度，兆帕	4.00	6.93				
伸长 , %	445	370				
100 % 模量	2.00	2.03				
硬度 (邵氏 A2)	80	72				

表 1 和表 2 的数据表明，本发明的聚合物无论是用双酚（实施例 10 和 11 ）还是过氧化物（ 11 ）硫化体系都很容易硫化，并得到优良的物理性能。特别是实施例 10 说明（与对比实施例 C 2 比较）本发明的硫化聚合物性能大为改进，例如耐压缩永久变形性，并且在热老化后比常规方法制备的氟橡胶的物理性能保持性更好。

对于本领域技术人员来说，不偏离本发明范围和原则的各种变动和改进都将是显而易见的，本发明不应限于本文中为说明的目的而陈述的内容。