

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 14/18 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01815981.8

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1244601C

[22] 申请日 2001.9.12 [21] 申请号 01815981.8

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 22 [33] US [31] 60/234597

[32] 2001. 8. 24 [33] US [31] 09/938695

[86] 国际申请 PCT/US2001/028405 2001.9.12

[87] 国际公布 WO2002/024770 英 2002.3.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.20

[71] 专利权人 杜邦唐弹性体公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·F·莱昂斯 A·L·穆尔

曾令凡 A·维达尔 J·F·维纳

审查员 李开扬

[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 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

含氟弹性体的生产方法

[57] 摘要

公开了一种生产含氟弹性体的新的乳液聚合方法，其中使用通式 $F-(CF_2-CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$ 所示的部分氟化的阴离子表面活性剂作为分散剂，其中 n 是主要等于 3 的整数，M 是 1 价阳离子。

1. 一种生产含氟弹性体的乳液聚合方法，包含：

(A) 往反应器中加入一定量的包含通式为 $F-(CF_2-CF_2)_n-CH_2CH_2-SO_3M$ 的表面活性剂的水溶液，其中 n 是等于 3 的整数， M 是 1 价阳离子；

(B) 往反应器中加入一定量的单体混合物，以形成反应介质，所述单体混合物包含 i) 占单体混合物总重量的 25-70wt% 的第一单体，所述第一单体选自偏二氟乙烯和四氟乙烯，和 ii) 占单体混合物总重量的 75-30wt% 的一种或多种不同于所述第一单体的其它可共聚单体，其中所述其它单体选自含氟烯烃、含氟乙烯基醚、碳氢烯烃及其混合物；

(C) 使所述单体在自由基引发剂的存在下进行聚合生成一种含氟弹性体分散体，同时保持所述反应介质的 pH 在 1-7 之间，压力在 0.5-10MPa 之间，温度在 25℃-130℃ 之间；和

(D) 通过加入凝聚剂从所述分散体中分离出含氟弹性体，其中所述凝聚剂是一种含有阳离子的盐，所述阳离子选自 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和一价阳离子。

2. 权利要求 1 的乳液聚合方法，其中所述凝聚剂要选择得使其能与所述含氟弹性体分散体中所存在的表面活性剂形成一种水溶性盐。

3. 权利要求 1 的乳液聚合方法，其中所述凝聚剂选自硫酸铝和矾。

4. 权利要求 1 的乳液聚合方法，其中所述凝聚剂选自硝酸钙和硫酸镁。

5. 权利要求 1 的乳液聚合方法，其中所述第一单体是偏二氟乙烯。

6. 权利要求 1 的乳液聚合方法，其中所述第一单体是四氟乙烯。

7. 权利要求 1 的乳液聚合方法，其中至少一种其它单体是含氟烯烃。

8. 权利要求 7 的乳液聚合方法，其中所述含氟烯烃选自下列一组：偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯和三氟氯乙烯。

9. 权利要求 1 的乳液聚合方法，其中至少一种其它单体是含氟乙烯基醚。

10. 权利要求 9 的乳液聚合方法，其中所述含氟乙烯基醚是全氟(烷基乙烯基)醚。

11. 权利要求 10 的乳液聚合方法，其中所述全氟(烷基乙烯基)醚是全氟(甲基乙烯基)醚。

12. 权利要求 1 的乳液聚合方法, 其中至少一种其它单体是选自丙烯和乙烯的碳氢烯烃。

13. 权利要求 1 的乳液聚合方法, 其中所述单体混合物还包含占单体总重量 0.05 - 10 wt % 的硫化位点单体。

5 14. 权利要求 13 的乳液聚合方法, 其中所述硫化位点单体选自下列一组: i) 含溴烯烃; ii) 含碘烯烃; iii) 含溴乙烯基醚; iv) 含碘乙烯基醚; v) 带有腈基团的含氟烯烃; vi) 带有腈基团的含氟乙烯基醚; vii) 1, 1, 3, 3, 3 - 五氟丙烯; viii) 全氟 (2 - 苯氧基丙基乙烯基) 醚; 和非共轭二烯。

10 15. 权利要求 1 的乳液聚合方法, 其中在步骤 (C) 进行过程中向所述反应介质中加入一种链转移剂。

16. 权利要求 1 的乳液聚合方法, 其中所述含氟弹性体包含选自下列的共聚单元: i) 偏二氟乙烯和六氟丙烯; ii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯; iii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4 - 溴 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; iv) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4 - 碘 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; v) 偏二氟乙烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚、四氟乙烯和 4 - 溴 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; vi) 偏二氟乙烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚、四氟乙烯和 4 - 碘 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; vii) 偏二氟乙烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚、四氟乙烯和 1, 1, 3, 3, 3 - 五氟丙烯; viii) 四氟乙
15 烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚和乙烯; ix) 四氟乙烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚、乙烯和 4 - 溴 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; x) 四氟乙烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚、乙烯和 4 - 碘 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; xi) 四氟乙烯、丙烯和偏二氟乙烯; xii) 四氟乙烯和全氟 (甲基乙烯基) 醚; xiii) 四氟乙
20 烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚和全氟 (8 - 氟基 - 5 - 甲基 - 3, 6 - 二氧杂 - 1 - 辛烯); xiv) 四氟乙烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚和 4 - 溴 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; xv) 四氟乙烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚和 4 - 碘 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; 和 xvi) 四氟乙烯、全氟 (甲基乙烯基) 醚和全氟 (2 - 苯氧基丙基乙烯基) 醚。

17. 权利要求 16 的乳液聚合方法, 其中所述含氟弹性体还包含选自
30 下列一组的端基: 含溴端基、含碘端基及其混合物。

18. 由权利要求 1 的方法制备的可硫化含氟弹性体。

含氟弹性体的生产方法

技术领域

- 5 本发明涉及生产含氟弹性体的新的乳液聚合方法，其中使用某些类型的部分氟化的阴离子表面活性剂作为分散剂。

背景技术

含氟弹性体具有优异的耐热性、耐油性和耐化学药品性，因此已广泛用于密封材料、容器和软管。

- 10 用乳液聚合和溶液聚合方法生产这种含氟弹性体的方法在本技术中是已知的，可参见例如美国专利 4, 214, 060 和 4, 281, 092。含氟弹性体通常是用乳液聚合方法生产的，其中使用水溶性聚合引发剂和相对大量的表面活性剂。这种方法最常使用的表面活性剂一直是全氟辛酸铵 (C-8)。生成的含氟弹性体以分散体的形式离开反应器。

- 15 尽管 C-8 在该聚合方法中作为表面活性剂是非常好的，但其价格必竟比较昂贵，而且其进一步的商业可得性是不可靠的。因此，希望寻求用于含氟弹性体乳液聚合的其它表面活性剂。

- Khan 的美国专利 4, 524, 197 公开了一种制造含氟弹性体的乳液聚合方法。该方法使用一种通式为 $F-(CF_2-CF_2)_n-CH_2CH_2-OSO_3M$ 的表面
20 活性剂，其中 n 是 2-8 的整数或其混合物， M 是碱金属阳离子、氢离子或铵离子。与 C-8 相比，该表面活性剂有若干缺点。首先，该专利的表面活性剂由于存在与 $-OSO_3^-$ 基团相邻的活泼氢原子，所以起着链转移剂的作用，从而限制了含氟弹性体的分子量。此外，很难从所生成的含氟弹性体中除去这种表面活性剂的残留量。残留的表面活性剂可能
25 会影响以常用的硫化剂如双酚进行的弹性体的硫化。

- Khan 和 Morgan 的美国专利 4, 380, 618 公开了一种制造结晶热塑性四氟乙烯均聚物和共聚物的乳液聚合方法。该方法使用一种通式为 $F-(CF_2-CF_2)_n-CH_2CH_2-OSO_3M$ 的表面活性剂，其中 n 是 2-8 的整数或其混合物， M 是碱金属阳离子、氢离子或铵离子。该专利生产的结晶含
30 氟聚合物不会在实质性程度上吸收表面活性剂。相反，因为含氟弹性体是无定形的，而不是结晶，所以可以预期这种表面活性剂会被吸收到含氟弹性体聚合物颗粒中，因而 i) 由于链转移限制了弹性体的分子量，从

而使其在含氟弹性体的聚合中的效果较差, ii) 难以从所生产的含氟弹性体中洗出, 从而对硫化产生不利的影响。

Blaise 和 Grimaud 的美国专利 4, 025, 709 公开了一种生产结晶热塑性偏二氟乙烯均聚物和共聚物的类似方法。该方法使用一种通式为 $R_f - CH_2 - CH_2 - SO_3M$ 的表面活性剂, 其中 R_f 是含 4 - 10 个碳原子的全氟基团, M 是碱金属阳离子或铵离子。与美国专利 4, 380, 618 一样, 该专利生产的结晶含氟聚合物吸收表面活性剂的程度不会达到由采用上述表面活性剂的方法制造的无定形含氟弹性体吸收表面活性剂的程度。因此可以预期这种表面活性剂用于制造含氟弹性体的聚合方法中时将显示出与美国专利 4, 380, 618 中所公开的表面活性剂同样的缺点。

Baker 和 Zipfil 的美国专利 5, 789, 508 和 5, 688, 884 公开了如下内容: 当所用的表面活性剂为 Khna 和 Morgan 所用的特定种属时, 制造结晶热塑性四氟乙烯均聚物和共聚物的 Khan 和 Morgan 的聚合方法就得到改进。优选的表面活性剂的通式是 $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3M$, 其中 M 是 1 价阳离子。后者的毒性比其它种属的表面活性剂小。基于与上述 Khan 和 Morgan 的专利的讨论中所述的同样的理由, 本领域技术人员无法预期 Baker 和 Zipfel 的表面活性剂能令人满意地用于制造含氟弹性体的方法中。

发明内容

本发明的一个方面是提供一种生产含氟弹性体的乳液聚合方法, 包含:

(A) 往反应器中加入一定量的包含通式为 $F - (CF_2 - CF_2)_n - CH_2CH_2 - SO_3M$ 的表面活性剂的水溶液, 其中 n 是主要等于 3 的整数, M 是 1 价阳离子;

(B) 往反应器中加入一定量的单体混合物, 以形成反应介质, 所述单体混合物包含 i) 占单体混合物总重量的 25 - 70wt% 的第一单体, 所述第一单体选自偏二氟乙烯和四氟乙烯, 和 ii) 占单体混合物总重量的 75 - 30wt% 的一种或多种不同于所述第一单体的其它可共聚单体, 其中所述其它单体选自含氟烯烃、含氟乙烯基醚、碳氢烯烃及其混合物; 和

(C) 使所述单体在自由基引发剂的存在下进行聚合生成一种含氟弹性体分散体, 同时保持所述反应介质的 pH 在 1 - 7 之间, 压力在 0.5 -

10MPa 之间, 温度在 25℃ ~ 130℃ 之间, 和

(D) 通过加入凝聚剂从所述分散体中分离出含氟弹性体, 其中所述凝聚剂是一种含有阳离子的盐, 所述阳离子选自 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和一价阳离子。

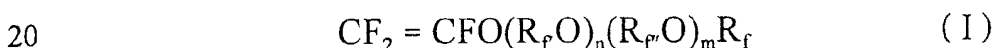
5 本发明的另一个方面是由本发明的方法制备的可硫化含氟弹性体。

发明详述

本发明涉及生产含氟弹性体的乳液聚合方法。所谓“含氟弹性体”是指无定形弹性体含氟聚合物。该含氟聚合物可以是部分氟化或全氟化的。由本发明方法制得的含氟弹性体含有占该含氟弹性体重量 25 - 70 % 的第一单体的共聚单元, 所述第一单体可以是偏二氟乙烯 (VF_2) 或四氟乙烯 (TFE)。该含氟弹性体的其余单元包含一种或多种不同于所述第一单体的其它共聚物单体, 所述其它单体选自含氟烯烃、含氟乙烯基醚、碳氢烯烃及其混合物。

按照本发明, 能与第一单体共聚的含氟烯烃包括, 但不限于偏二氟乙烯 (Vinylidene fluoride)、六氟丙烯 (HFP)、四氟乙烯 (TFE)、1, 2, 3, 3, 3 - 五氟丙烯 (1 - HFPF)、三氟氯乙烯 (CTFE) 和氟乙烯。

用于本发明的含氟乙烯基醚包括, 但不限于全氟(烷基乙烯基)醚。适合用作单体的全氟(烷基乙烯基)醚 (PAVE) 包括下面通式 (I) 所示的化合物:



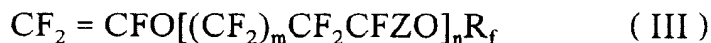
其中 R_f 和 $\text{R}_{f'}$ 是不同的含 2 - 6 个碳原子的直链或支化的全氟亚烷基基团, m 和 n 独立地是 0 - 10, R_f 是含 1 - 6 个碳原子的全氟烷基。

优选的一类全氟(烷基乙烯基)醚包括下面通式 (II) 的组合物:



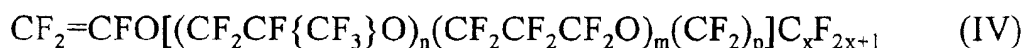
其中 X 是 F 或 CF_3 , n 是 0 - 5, R_f 是含 1 - 6 个碳原子的全氟烷基。

最优选的一类全氟(烷基乙烯基)醚包括其中 n 是 0 或 1, R_f 含 1 - 3 个碳原子的那些醚。这种全氟化醚的例子包括全氟(甲基乙烯基)醚 (PMVE) 和全氟(丙基乙烯基)醚 (PPVE)。其它有用的单体包括下面式 (III) 的化合物:



其中 R_f 是含 1 - 6 个碳原子的全氟烷基, $m = 0$ 或 1, $n = 0 - 5$, $Z =$
5 F 或 CF_3 。

这类化合物的优选成员是其中 R_f 是 C_3F_7 , $m = 0$, $n = 1$ 的化合物。
另外的全氟(烷基乙烯基)醚单体包括下面式 (IV) 的化合物:



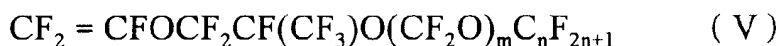
10

其中 m 和 n 独立地是 0 - 10, $p = 0 - 3$, $x = 1 - 5$ 。

这类中的优选成员包括其中 $n = 0 - 1$, $n = 0 - 1$, $x = 1$ 的化合物。

其它有用的全氟(烷基乙烯基)醚的例子包括

15



其中 $n = 1 - 5$, $m = 1 - 3$, 且其中优选 $n = 1$ 。

如果按本发明方法制备的含氟弹性体中存在 PAVE 的共聚单元, 则
PAVE 的含量一般占该含氟弹性体总重量的 25 - 75%。如果使用全氟(甲
20 基乙烯基)醚, 则该含氟弹性体优选包含 30 - 55wt% 的共聚的 PMVE 单
元。

按本发明方法制备的含氟弹性体中有用的碳氢烯烃包括, 但不限于
乙烯和丙烯。如果按本发明方法制备的含氟弹性体中存在碳氢烯烃的共
聚单元, 则碳氢烯烃的含量一般为 4 - 30wt%。

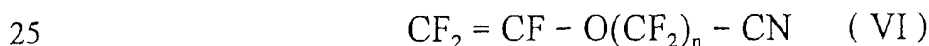
25

按本发明方法制备的含氟弹性体还可以任选地包含一种或多种硫化
位点单体的单元。适合的硫化位点单体的例子包括, 但不限于: i) 含溴
烯烃; ii) 含碘烯烃; iii) 含溴乙烯基醚; iv) 含碘乙烯基醚; v) 带有
腈基团的含氟烯烃; vi) 带有腈基团的含氟乙烯基醚; vii) 1, 1, 3, 3, 3 -
五氟丙烯(即 2-氢五氟丙烯(2-HPFP)); viii) 全氟(2-苯氧基丙
30 基乙烯基)醚; 和 ix) 非共轭二烯。

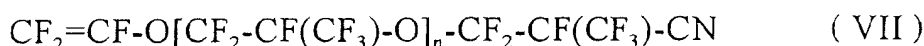
溴化的硫化位点单体可含有其它卤素, 优选氟。溴化烯烃硫化位点
单体的例子是 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{Br}$ 、溴三氟乙烯、4-溴-3, 3,

- 4, 4 - 四氟丁烯 - 1 (BTFB) 和其它单体如溴乙烯、1 - 溴 - 2, 2 - 二氟乙烯、全氟烯丙基溴、4 - 溴 - 1, 1, 2 - 三氟丁烯 - 1、4 - 溴 - 1, 1, 3, 3, 4, 4 - 六氟丁烯、4 - 溴 - 3 - 氯 - 1, 1, 3, 4, 4 - 五氟丁烯、6 - 溴 - 5, 5, 6, 6 - 四氟己烯、4 - 溴全氟丁烯 - 1 和 3, 3 - 二氟烯丙基溴。可用于本发明的
- 5 的溴化乙烯基醚硫化位点单体包括 2 - 溴 - 全氟乙基全氟乙烯基醚和通式为 $\text{CF}_2\text{Br} - \text{R}_f - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ (R_f 是全氟亚烷基) 的一类溴化的化合物, 如 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ 和通式为 $\text{ROCF} = \text{CFBr}$ 或 $\text{ROCF} = \text{CF}_2$ (式中 R 是低级烷基或氟烷基) 的一类氟乙烯基醚, 如 $\text{CH}_3\text{OCF} = \text{CFBr}$ 或 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CFBr}$ 。
- 10 适用的碘化硫化位点单体包括通式为 $\text{CHR} = \text{CH} - \text{Z} - \text{CH}_2\text{CHR} - 1$ 的碘化烯烃, 其中 R 是 -H 或 - CH_3 , Z 是直链或支化的 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ (全) 氟亚烷基, 可任选地含有 1 个或多个醚氧原子, 或是 (全) 氟多氧亚烷基基团, 如美国专利 5, 674, 959 中所公开的。其它适用的碘化硫化位点单体的例子是通式为 $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF} = \text{CF}_2$ 和
- 15 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF} = \text{CF}_2$ 等的饱和醚, 其中 $n = 1 - 3$, 如美国专利 5, 717, 036 中所公开的。此外, 适用的碘化硫化位点单体包括碘乙烯、4 - 碘 - 3, 3, 4, 4 - 四氟丁烯 - 1 (ITFB)、3 - 氯 - 4 - 碘 - 3, 4, 4 - 三氟丁烯、2 - 碘 - 1, 1, 2, 2 - 四氟 - 1 - (乙烯氧基) 乙烷、2 - 碘 - 1 - (全氟乙烯氧基) - 1, 1, 2, 2 - 四氟乙烯、1, 1, 2, 3, 3, 3 - 六氟 - 2 - 碘 - 1 - (全氟乙烯氧基) 丙烷、2 - 碘乙基乙烯基醚、3, 3, 4, 5, 5, 5 - 六氟 - 4 - 碘戊烯和碘代三氟乙烯, 这些单体公开于美国专利 4, 694, 045 中。烯丙基碘和 2 - 碘 - 全氟乙基全氟乙烯基醚也是有用的硫化位点单体。

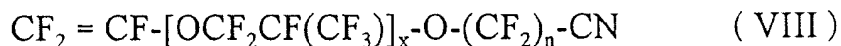
有用的含腈硫化位点单体包括下面各通式所示的那些化合物:



其中 $n = 2 - 12$, 优选 $2 - 6$;



其中 $n = 0 - 4$, 优选 $0 - 2$;



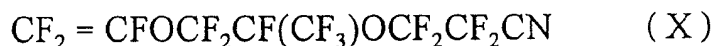
其中 $x = 1 - 2$, $n = 1 - 4$; 和

5



其中 $n = 2 - 4$ 。

式 (VIII) 的化合物是优选的。尤其优选的硫化位点单体是带有腈
10 基和三氟乙烯基醚基团的全氟化多醚。最优选的硫化位点单体是



即全氟 (8-氟基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯或称 8-CNVE)。

15

非共轭二烯硫化位点单体的例子包括,但不限于 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、3,3,4,4-四氟-1,5-己二烯,以及其它二烯如加拿大专利 2,067,891 和欧洲专利 0784064A1 中所公开的那些。适用的三烯是 8-甲基-4-偏亚乙基-1,7-辛二烯。

在上面所列出的硫化位点单体中,在含氟弹性体将用过氧化物进行
20 硫化的情况下,优选的化合物包括 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1 (BTFB)、4-碘-3,3,4,4-四氟丁烯-1 (ITFB)、烯丙基碘、溴代三氟乙烯和 8-CNVE。当含氟弹性体将用多元醇进行硫化时,则 2-HPFP 或全氟 (2-苯氧基丙基乙烯基) 醚是优选的硫化位点单体。当含氟弹性体将用四胺、双(氨基苯酚)或双(硫代氨基苯酚)进行硫化时,则 8
25 -CNVE 是优选的硫化位点单体。

当按本发明方法制造的含氟弹性体中含有硫化位点单体的单元时,则这种单元的含量一般为含氟弹性体总重量的 0.05-10wt%, 优选 0.05-5wt%, 最优选 0.05-3wt%。

可按本发明方法生产的具体的含氟弹性体包括,但不限于包含下列
30 共聚单元的那些含氟弹性体: i) 偏二氟乙烯和六氟丙烯; ii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯和四氟乙烯; iii) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1; iv) 偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯和 4

- 碘 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; v) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 4 - 溴 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; vi) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 4 - 碘 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; vii) 偏二氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、四氟乙烯和 1, 1, 3, 3, 3 - 五氟丙烯; viii) 5 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和乙烯; ix) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、乙烯和 4 - 溴 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; x) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚、乙烯和 4 - 碘 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; xi) 四氟乙烯、丙烯和偏二氟乙烯; xii) 四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基)醚; xiii) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和全氟(8 - 氰基 - 5 - 甲基 - 3, 6 - 二氧杂 - 1 - 辛烯); xiv) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和 4 - 溴 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; xv) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和 4 - 碘 - 3, 3, 4 4 - 四氟丁烯 - 1; 和 xvi) 四氟乙烯、全氟(甲基乙烯基)醚和全氟(2 - 苯氧基丙基乙烯基)醚。

- 另外, 由于在制备含氟弹性体过程中使用链转移剂或分子量调节剂的结果, 因此在含氟弹性体聚合物链的一端或两端可能存在含碘的端基、15 含溴的端基或其混合物。当使用链转移剂时, 其量要加以计算, 以便使得含氟弹性体中碘或溴的含量为 0.005 - 5wt%, 优选 0.05 - 3wt%。

- 链转移剂的例子包括能导致在聚合物分子的一端或两端引入结合的碘的含碘化合物。这种链转移剂的例子是二碘甲烷、1, 4 - 二碘全氟正丁烷和 1, 6 - 二碘 - 3, 3, 4, 4 - 四氟己烷。其它碘化链转移剂包括 1, 3 - 二碘全氟丙烷、1, 6 - 二碘全氟己烷、1, 3 - 二碘 - 2 - 氯全氟丙烷、1, 2 - 二(碘代二氟甲基) - 全氟环丁烷、一碘全氟乙烷、一碘全氟丁烷、2 - 碘 - 1 - 氢全氟乙烷等。也包括 EP 0868447A1 中公开的氰基 - 碘链转移剂。特别优选的是二碘化的链转移剂。

- 25 溴化链转移剂的例子包括 1 - 溴 - 2 - 碘全氟乙烷、1 - 溴 - 3 - 碘全氟丙烷、1 - 碘 - 2 - 溴 - 1, 1 - 二氟乙烷和其它溴化链转移剂如美国专利 5, 151, 492 中所公开的。

- 适用于本发明方法的其它链转移剂包括美国专利 3, 707, 529 中公开的那些。这类链转移剂的例子包括异丙醇、丙二酸二乙酯、乙酸乙酯、30 四氯化碳、丙酮和十二烷基硫醇。

硫化位点单体和链转移剂可以以纯净形式或溶液形式加入到反应器中。链转移剂除了在接近聚合开始时加入到反应器中之外, 还可以在整

个聚合反应过程中加入，这可根据所要求的正在生产的含氟弹性体的组成、所用的链转移剂以及总的反应时间来确定。

通式 $F-(CF_2-CF_2)_n-CH_2CH_2-SO_3M$ 的含氟表面活性剂在本发明的聚合方法中用作分散剂，其中 n 是 2-9 的整数， M 是 1 价阳离子（例如 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等）。酸型（即 M 为 H^+ ）是优选的表面活性剂，因为其在水中的溶解度较高。但是，所有形式在含氟弹性体的聚合中均能很好地发挥作用。

分散剂也可以是 n 值为 2-9 的上式中任何 2 种或更多种表面活性剂组分的混合物。实际上，大多数市购的上式的表面活性剂都是混合物。这样的表面活性剂混合物可从杜邦公司以 Zonyl®TBS 为商品名的含氟表面活性剂得到，这种含氟表面活性剂是一种含有 33wt% 表面活性剂（即有效成分“A.I”）和 3wt% 乙酸的水溶液。

上式中优选 n 是 2-7，最优选 n 是 3。如果 n 小于 3，则该表面活性剂可能不能形成稳定的乳状液，而且反应器可能产生结垢。如果 n 大于 3，则在聚合过程中，可能产生过量的泡沫，而且表面活性剂可能难以从含氟弹性体中洗出。式中 n 主要为 3（即表面活性剂主要组分的通式为 $CF_3-(CF_2)_5-CH_2CH_2SO_3M$ ）的表面活性剂可从杜邦公司以 Zonyl®FS-62 为商品名的含氟表面活性剂购得，该含氟表面活性剂是一种含有 25wt% 表面活性剂（含大量 $n=3$ 的组分和少量 $n=2$ 和 4-7 的组分）和 2wt% 乙酸的水溶液。另一种 n 主要为 3 的表面活性剂组合物可从 Atofina 公司以 Forofac®1033D 得到。

含水乳液聚合溶液中表面活性剂的用量由权衡乳液的稳定性和伴随泡沫生成的聚合速率来确定。如果表面活性剂的用量太少，则反应器将产生过量结垢，而且反应速率可能不希望地降低。如果表面活性剂的用量太多，则将产生过量的泡沫。在本发明的乳液聚合方法中，表面活性剂的用量一般为所生产的含氟弹性体总重量的 0.05-3wt%。要聚合的单体的类型会影响乳液的稳定性。例如，含有四氟乙烯、丙烯和偏二氟乙烯的共聚单元的含氟弹性体一般需要 0.5-2wt% 的表面活性剂，而含有偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚单元的含氟弹性体一般仅需要 0.1-0.3wt% 的表面活性剂。令人惊奇的是，制造含有 35wt% 或更高偏二氟乙烯的含氟弹性体仅需要 0.1-0.15wt% 的表面活性剂就能生产出稳定的含氟弹性体分散体，而转化速率比本领域技术人员从制造同样的含氟弹性

体，但使用 C-8 作为表面活性剂时的先有技术经验中所预期的快。前述的量是基于有效成分的量，而不是基于含少于 100% 有效成分的表面活性剂溶液的量。

本发明的乳液聚合方法可以是连续的、半连续的或间歇工艺。

5 在本发明的半连续乳液聚合方法中，将具有所要求的组成的气体单体混合物（初始单体进料）引入到含有水溶液的反应器中。反应器一般不充满水溶液，以便留有气相空间。水溶液含有上述类型的含氟表面活性剂分散剂。任选地，水溶液可含有 pH 缓冲剂，如磷酸盐或乙酸盐缓冲剂，用以控制聚合反应的 pH。也可以用碱如 NaOH 代替缓冲剂以控制
10 pH。通常 pH 控制在 1~7 之间（优选 3~7），视所制造的含氟弹性体的类型而定。替代地，或者另外 pH 缓冲剂或碱可以在整个聚合反应过程中的不同时间单独或与其它成分如引发剂、液体硫化位点单体或链转移剂组合加入到反应器中。任选地，初始水溶液还可含有水溶性无机过氧化物聚合引发剂。

15 初始单体进料中含有一定量的第一单体 TFE 或 VF_2 和一种或多种不同于第一单体的其它单体。要设定初始进料中所含的单体混合物的量，以便使反应器的压力为 0.5 - 10MPa。

单体混合物分散于水介质中，任选地，链转移剂也可以在此时加入，同时将反应混合物进行搅拌，一般采用机械搅拌。在初始气体单体进料
20 中，各单体的相对含量由反应动力学确定，并加以调整，以便得到具有所需比例共聚单体单元的含氟弹性体（即反应很慢的单体的含量必须高于要生产的含氟弹性体组成中所需的其它单体的含量）。

半连续反应混合物的温度维持在 25℃ - 130℃，优选 50℃ - 100℃ 的范围。当引发剂发生热分解或与还原剂起反应，并且所产生的自由基与
25 分散的单体进行反应时，聚合反应就开始了。

为了使反应器压力在控制温度下保持恒定，在整个聚合过程中要以受控的速率加入其余量的气态的大部分单体和硫化位点单体（增量进料）。增量进料中所含各单体的相对比例应加以调节，使其与所生成的含氟弹性体中所要求的共聚单体单元的比例相同。因此，增量进料含有
30 占单体混合物总重量 25 - 70wt% 的第一单体 TFE 或 VF_2 和 75 - 30wt% 的一种或多种不同于第一单体的其它单体。任选地，链转移剂也可以在此聚合阶段的任何时间引入到反应器中。额外的含氟表面活性剂和聚合

引发剂也可以在此阶段中进料到反应器中。所生成的聚合物的量大致等于累计的增量单体进料的量。本领域技术人员将认识到增量进料中各单体的摩尔比无需与所得到的含氟弹性体中所要求（即选定）的共聚单体单元组成的摩尔比完全相同，因为初始加料中的组成可能与选定的最终含氟弹性体组成所要求的不完全相同，或者因为增量进料中一部分单体可能会溶解到已经生成的聚合物颗粒中而不发生反应。在这种半连续聚合方法中所用的聚合时间一般为 2 - 30 小时。

本发明的连续乳液聚合方法不同于半连续法之处在于下列方式。反应器完全充满水溶液，所以反应器中没有气相空间。气态单体和其它成分如水溶性单体、链转移剂、缓冲剂、碱、聚合引发剂、表面活性剂等

10 的溶液以恒定的速率以单独物流形式进料到反应器中。控制进料速率使聚合物在反应器中的平均停留时间通常为 0.2 - 4 小时。对于反应活性高的单体可用较短的停留时间，而反应活性较差的单体如全氟（烷基乙烯基）醚则需要较长的停留时。在连续工艺中反应混合物的温度维持在 25

15 $^{\circ}\text{C}$ - 130 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 80 $^{\circ}\text{C}$ - 120 $^{\circ}\text{C}$ 的范围。

在本发明的方法中，聚合温度维持在 25 - 130 $^{\circ}\text{C}$ 的范围。如果温度低于 25 $^{\circ}\text{C}$ ，则对于工业规模的有效反应而言，其聚合速率太慢，然而，如果温度高于 130 $^{\circ}\text{C}$ ，则为了维持聚合所需的反应压力太高，不切实际。

聚合压力应控制在 0.5 - 10MPa，优选 1 - 6.2MPa 的范围。在半连续方法中，所要求的聚合压力开始是通过调节初始加料中气态单体的量达到的，反应开始后，通过控制增量气体单体进料来调节压力。在连续法中，通过分散体流出管线中的背压调节来调节压力。聚合压力应调节在上述范围内，因为如果压力低于 1 MPa，则聚合反应体系中的单体浓度太低，难以达到满意的反应速率。此外，分子量不能足够地增加。如果

20 压力高于 10MPa，则需要的高压设备的价格非常高。

所生成的含氟弹性体共聚物的量大致等于所加入的增量进料的量，而且相对于每 100 重量份含水介质有 10 - 30 重量份，优选 20 - 25 重量份的共聚物。共聚物生成率应设定在上述范围内，因为如果生成率小于 10 重量份，则生产率低得不符合要求，而如果生成率高于 30 重量份，

30 则固含量变得太高，无法达到令人满意的搅拌。

在本发明的方法中可用于引发聚合反应的水溶性过氧化物包括例如过硫酸氢的铵盐、钠盐或钾盐。在氧化还原型引发体系中，除了过氧化

物外还存在还原剂，如亚硫酸钠。这些水溶性过氧化物可单独或以 2 种或更多种类型的混合物形式使用。其用量相对于每 100 重量份聚合物一般为 0.01 - 0.4 重量份，优选 0.05 - 0.3 重量份。在聚合过程中某些含氟弹性体聚合物链端由这些过氧化物分解所产生的碎片封端。

- 5 任选地，可通过往本发明方法生产的含氟弹性体的分散体中加入混凝剂从而将含氟弹性体的胶或碎屑从该分散体中分离出来。本技术中任何已知的混凝剂均可使用。最好选择能与分散体中所含的表面活性剂形成一种水溶性盐的那些混凝剂。否则，沉淀出的表面活性剂盐可能会夹带在分离出来的含氟弹性体中，随后会延缓用双酚型硫化剂进行的含氟弹性体的硫化。

- 10 在一种分离方法中，先将含氟弹性体分散体的 pH 调节至小于 4，然后加入铝盐使其凝聚。在 pH 值大于 4 时形成不需要的不溶性氢氧化铝。可用作混凝剂的铝盐包括，但不限于硫酸铝和通式为 $M'Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的明矾，式中 M' 是 1 价阳离子，但锂除外。然后可将形成的凝聚的含氟弹性体进行过滤、水洗和干燥。当乳液聚合方法中所用的表面活性剂含有大量长链（即 >4 个碳原子）全氟烷基的表面活性剂时这种分离方法尤其有用。在这种情况下，其它潜在的混凝剂如钙盐或镁盐会与表面活性剂形成不溶性盐，使表面活性剂从溶液中滴出，从而夹带在含氟弹性体中。因此必须特别小心地将大部分残留的表面活性剂从含氟弹性体中洗
- 15 涤出来。残留的表面活性剂对含氟弹性体随后的加工和性能可能产生不利的影响。

- 为了使按本发明的方法用含有大部分短链（即 2 - 4 个碳原子）全氟烷基化合物的表面活性剂生产的含氟弹性体凝聚出来，除了使用铝盐外，还可方便地使用通常的混凝剂，如钙盐（例如硝酸钙）或镁盐（例如硫酸
- 20 镁）和某些 1 价阳离子的盐（例如氯化钠或氯化钾）。钙、镁或 1 价阳离子与这种短链表面活性剂形成的盐是水溶性的，因此很容易从含氟弹性体除去。

- 本发明的另一个方面是由本发明方法生产的可硫化的含氟弹性体。这种含氟弹性体通常先进行模塑，然后在制成成品如密封胶、电线包覆
- 30 层、软管等的过程中进行硫化。适合的硫化方法使用例如多元醇、多胺、有机过氧化物、有机锡、双（氨基苯酚）、四胺或双（硫代氨基苯酚）化合物作为硫化剂。

用本发明方法制备的含氟弹性体可用于多种工业用途，包括密封胶、电线包覆层、管材和层压制品。

实施例

试验方法

- 5 门尼粘度，ML (1 + 10) 按 ASTM D1646 方法测定，使用 L (大) 型转子，温度 121℃，预热时间 1 分钟，转子运转时间 10 分钟。

本发明用下列实施例进一步说明，但不限于这些实施例。

实施例 1

- 按照本发明的连续乳液聚合方法，在充分搅拌的 4.0 升不锈钢全液反应器中在 120℃ 制备 VF₂/HFP 含氟弹性体。含有 4.39g/小时 (g/h) 过硫酸铵 (引发剂)、2.04g/h 氢氧化钠 (与表面活性剂中所含的乙酸一起形成一种 pH 缓冲体系)、13.4g/h Zonyl® FS-62 含氟表面活性剂 (25wt % 活性成分) 溶液和 2.40g/h 异丙醇 (链转移剂) 在去离子水中的水溶液以 10 升/小时的速率进料到该反应器中。通过出料管线上的背压控制阀使反应器维持 6.2MPa 的压力和全液水平。30 分钟后，通过膜式压缩机引入由 1542g/h 偏二氟乙烯 (VF₂) 和 1176g/h 六氟丙烯 (HFP) 组成的气体单体混合物进料，使聚合反应开始。2.0 小时后，开始收集所形成的含氟弹性体胶乳，并连续收集 6 小时。在一个脱气容器中在常压下从残留单体中分离出胶乳，此胶乳的 pH 为 3.0，含 21.0wt % 固体分。用硫酸铝溶液分离出含氟弹性体的碎屑产物。让凝聚出来的含氟弹性体聚合物沉降，除去上清液，用水将聚合物重新调制成淤浆，进行洗涤，反复进行 3 次，然后过滤。将该湿碎屑在大约 50° - 65℃ 烘箱中干燥至湿含量小于 1 wt %。回收得到约 7.93kg 含氟弹性体，总转化率为 94.4 %。该产物含 59.03 wt % VF₂ 单元和 40.97wt % HFP 单元，为无定形弹性体，用差示扫描量热法 (DSC) (加热模式：10℃/分钟，转变拐点) 测得的玻璃化转变温度为 -18℃。在 30℃ 在丁酮中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.78dl/g，门尼粘度 ML (1 + 10) 为 48。

对比例 A

- 按照先有技术的连续乳液聚合方法，在充分搅拌的 2.0 升不锈钢全液反应器中在 120℃ 制备 VF₂/HFP 含氟弹性体。含有 2.39g/h 过硫酸铵、5.50g/h 磷酸钠二代盐 7 水合物 (pH 缓冲剂)、3.60g/h 全氟辛酸铵 (C-8 表面活性剂) 和 1.55g/h 异丙醇在去离子水中的水溶液以 6 升/小时的

速率进料到该反应器中。通过出料管线上的背压控制阀使反应器维持 6.2MPa 的压力和全液水平。30 分钟后，通过膜式压缩机引入由 872g/h 偏二氟乙烯 (VF_2) 和 674g/h 六氟丙烯 (HFP) 组成的气体单体混合物进料，使聚合反应开始。1.5 小时后，开始收集所形成的含氟弹性体胶乳，并连续收集 4 小时。在一个脱气容器中在常压下从残留单体中分离出胶乳，此胶乳的 pH 为 3.85，含 19.5wt% 固体分。用硫酸铝钾溶液分离出含氟弹性体的碎屑产物。让凝聚出来的含氟弹性体聚合物沉降，除去上清液，用水将聚合物重新调制成淤浆，进行洗涤，反复进行 3 次，然后过滤。将该湿碎屑在大约 $50^\circ - 65^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥至湿含量小于 1 wt%。

- 10 回收得到约 5kg 含氟弹性体，总转化率为 92.3%。该产物含 59.3 wt% VF_2 单元和 40.7wt% HFP 单元，为无定形弹性体，用差示扫描量热法 (DSC) (加热模式: $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，转变拐点) 测得的玻璃化转变温度为 -18°C 。在 30°C 在丁酮中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.94dl/g，门尼粘度 ML (1 + 10) 为 47。

15 实施例 2

- 按照本发明的连续乳液聚合方法，在充分搅拌的 4.0 升不锈钢全液反应器中在 115°C 制备 $\text{VF}_2/\text{HFP}/\text{TFE}$ 含氟弹性体。含有 3.74g/小时 (g/h) 过硫酸铵、2.33g/h 氢氧化钠、13.4g/h Zonyl® FS-62 含氟表面活性剂 (25wt% 活性成分) 溶液和 2.40g/h 异丙醇在去离子水中的水溶液以 10 升/小时的速率进料到该反应器中。通过出料管线上的背压控制阀使反应器维持 6.2MPa 的压力和全液水平。30 分钟后，通过膜式压缩机引入由 632g/h 四氟乙烯 (TFE)、1147g/h 偏二氟乙烯 (VF_2) 和 939g/h 六氟丙烯 (HFP) 组成的气体单体混合物进料，使聚合反应开始。2.0 小时后，开始收集所形成的含氟弹性体胶乳，并连续收集 6 小时。在一个脱气容器中在常压下从残留单体中分离出胶乳，此胶乳的 pH 为 4.57，含 20.4wt% 固体分。用硫酸铝溶液分离出含氟弹性体的碎屑产物。让凝聚出来的含氟弹性体聚合物沉降，除去上清液，用水将聚合物重新调制成淤浆，进行洗涤，反复进行 3 次，然后过滤。将该湿碎屑在大约 $50^\circ - 65^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥至湿含量小于 1 wt%。回收得到约 15.35kg 含氟弹性体，总转化率为 95.6%。该产物含 24.28wt% TFE 单元、43.70 wt% VF_2 单元和 32.02wt% HFP 单元，为无定形弹性体，用差示扫描量热法 (DSC) (加热模式: $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，转变拐点) 测得的玻璃化转变温度为 -13°C 。在 30°C 在丁酮

中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.72dl/g, 门尼粘度 ML(1+10) 为 62。

对比例 B

按照先有技术的连续乳液聚合方法, 在充分搅拌的 4.0 升不锈钢全液反应器中在 115℃ 制备 VF₂/HFP/TFE 含氟弹性体。含有 3.59g/小时 (g/h) 过硫酸铵、8.30g/h 磷酸钠二代盐 7 水合物、7.20g/h 全氟辛酸铵和 2.30g/h 异丙醇在去离子水中的水溶液以 10 升/小时的速率进料到该反应器中。通过出料管线上的背压控制阀使反应器维持 6.2MPa 的压力和全液水平。30 分钟后, 通过膜式压缩机引入由 584g/h 四氟乙烯 (TFE)、1103g/h 偏二氟乙烯 (VF₂) 和 921g/h 六氟丙烯 (HFP) 组成的气体单体混合物进料, 使聚合反应开始。2.0 小时后, 开始收集所形成的含氟弹性体胶乳, 并连续收集 6 小时。在一个脱气容器中在常压下从残留单体中分离出胶乳, 此胶乳的 pH 为 3.5, 含 19.3wt% 固体分。用硫酸铝溶液分离出含氟弹性体的碎屑产物。让凝聚出来的含氟弹性体聚合物沉降, 除去上清液, 用水将聚合物重新调制成淤浆, 进行洗涤, 反复进行 3 次, 然后过滤。将该湿碎屑在大约 50°-65℃ 烘箱中干燥至湿含量小于 1 wt%。回收到约 14kg 含氟弹性体, 总转化率为 92.2%。该产物含 44.3 wt% VF₂ 单元和 31.7wt% HFP 单元, 为无定形弹性体, 用差示扫描量热法 (DSC) (加热模式: 10℃/分钟, 转变拐点) 测得的玻璃化转变温度为 -12℃。在 30℃ 在丁酮中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.79dl/g, 门尼粘度 ML(1+10) 为 64。

实施例 3

按照本发明的连续乳液聚合方法, 在充分搅拌的 4.0 升不锈钢全液反应器中在 110℃ 制备 VF₂/PMVE/TFE/BTFB 含氟弹性体。含有 10.32g/小时 (g/h) 过硫酸铵、4.53g/h 氢氧化钠和 8.9g/h Zonyl® FS-62 含氟表面活性剂 (25wt% 活性成分) 溶液在去离子水中的水溶液以 10 升/小时的速率进料到该反应器中。通过出料管线上的背压控制阀使反应器维持 6.2MPa 的压力和全液水平。30 分钟后, 通过膜式压缩机引入由 667g/h 四氟乙烯 (TFE)、872g/h 偏二氟乙烯 (VF₂) 和 1138g/h 全氟 (甲基乙氧基) 醚 (PMVE) 组成的气体单体混合物进料, 使聚合反应开始。过 15 分钟后, 以 40.0g/h 的速率加入 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1 (BTFB)。2.0 小时后, 开始收集所形成的含氟弹性体胶乳, 并连续收集 6 小时。在一个脱气容器中在常压下从残留单体中分离出胶乳, 此胶乳的 pH 为

3.87, 含 20.7wt% 固体分。加入稀硫酸使 pH 降至约 3, 然后用硫酸铝溶液进行凝聚, 从而分离出含氟弹性体的碎屑产物。让凝聚出来的含氟弹性体聚合物沉降, 除去上清液, 用水将聚合物重新调制成淤浆, 进行洗涤, 反复进行 3 次, 然后过滤。将该湿碎屑在大约 50°-65℃烘箱中干燥至湿含量小于 1 wt%。回收到约 15kg 含氟弹性体, 总转化率为 96.0%。该产物含 25.3wt% TFB 单元、33.1 wt% VF₂ 单元、40.0wt% PMVE 单元和 1.54wt% BTFB 单元, 为无定形弹性体, 用差示扫描量热法 (DSC) (加热模式: 10℃/分钟, 转变拐点) 测得的玻璃化转变温度为 -22℃。在 30℃在丁酮中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.66dl/g, 门尼粘度 ML (1 + 10) 为 77。

对比例 C

大致按照实施例 3 的方法制备 VF₂/PMVE/TFE/2-HPFP 含氟弹性体。与实施例 3 的方法不同之处在于用 5.40g/h 全氟辛酸铵代替 2.50g/h 全氟己基乙基磺酸。总转化率为 92.61%。所得到的含氟弹性体含 33.96wt% VF₂ 单元、25.82wt% TFE 单元、38.61wt% PMVE 单元和 1.6wt% BTFB 单元, 为无定形弹性体, 用差示扫描量热法 (DSC) (加热模式: 10℃/分钟, 转变拐点) 测得的玻璃化转变温度为 -24℃。在 30℃在丁酮中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.57dl/g, 门尼粘度 ML (1 + 10) 为 61。

实施例 4

按照本发明的连续乳液聚合方法, 在充分搅拌的 4.0 升不锈钢全液反应器中在 110℃制备 VF₂/PMVE/TFE/2-HPFP 含氟弹性体。含有 3.5g/小时 (g/h) 过硫酸铵、2.0g/h 氢氧化钠、8.4g/h Zonyl® FS-62 含氟表面活性剂 (25wt% 活性成分) 溶液和 2.40g/h 异丙醇在去离子水中的水溶液以 8 升/小时的速率进料到该反应器中。通过出料管线上的背压控制阀使反应器维持 6.2MPa 的压力和全液水平。30 分钟后, 通过膜式压缩机引入由 185g/h 四氟乙烯 (TFE)、1237g/h 偏二氟乙烯 (VF₂) 和 835g/h 全氟 (甲基乙烯基) 醚 (PMVE) 组成的气体单体混合物进料, 使聚合反应开始。过 15 分钟后, 将 2-氢五氟丙烯 (2-HPFP) 引入到剩余的气体混合物中, 然后以 68.5g/h 的速率加入。2.0 小时后, 开始收集所形成的含氟弹性体胶乳, 并连续收集 6 小时。在一个脱气容器中在常压下从残留单体中分离出胶乳, 此胶乳的 pH 为 5.23, 含 22.6wt% 固体分。加入稀硫酸使 pH 降至约 3, 然后用硫酸铝溶液进行凝聚, 从而分离出含

氟弹性体的碎屑产物。让凝聚出来的含氟弹性体聚合物沉降，除去上清液，用水将聚合物重新调制成淤浆，进行洗涤，反复进行 2 次，然后过滤。将该湿碎屑在大约 50° - 65℃烘箱中干燥至湿含量小于 1 wt %。回收得到约 14kg 含氟弹性体，总转化率为 97.1 %。该产物含 8.2wt % TFE 单元、54.1 wt % VF₂ 单元、35.9wt % PMVE 单元和 1.84wt % 2 - HPFP 单元，为无定形弹性体，用差示扫描量热法（DSC）（加热模式：10℃/分钟，转变拐点）测得的玻璃化转变温度为 -30℃。在 30℃在丁酮中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.89dl/g，门尼粘度 ML（1+10）为 53。

对比例 D

大致按照实施例 4 的方法用先有技术的连续乳液聚合方法制备 VF₂/PMVE/TFE/2 - HPFP 含氟弹性体。与实施例 4 的方法不同之处在于用 4.51g/h 全氟辛酸铵代替 2.50g/h 全氟己基乙基磺酸作为表面活性剂。总转化率为 96.6 %。所得到的含氟弹性体含 54.31wt % VF₂ 单元、8.22wt % TFE 单元、35.80wt % PMVE 单元和 1.67wt % 2 - HPFP 单元，为无定形弹性体，用差示扫描量热法（DSC）（加热模式：10℃/分钟，转变拐点）测得的玻璃化转变温度为 -28℃。在 30℃在丁酮中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.87dl/g，门尼粘度 ML（1+10）为 53。

实施例 5

按照本发明的半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应器中在 60℃制备 TFE/P/VF₂ 含氟弹性体。在一个 33 升卧式搅拌反应器中加入 20 升去离子脱氧水、548g Zonyl® FS - 62 含氟表面活性剂（25wt % 活性成分）溶液和 15g 氢氧化钠。将反应器加热至 60℃，然后用含 75.0wt % TFE、20.0wt % VF₂ 和 5.0wt % 丙烯(P)的混合物加压至 2.07MPa。然后加入 250ml 含 10wt % 过硫酸铵和 2.5wt % 氢氧化钠的引发剂溶液的等分试剂。在整个聚合反应过程中往反应器中加入含有 70.0wt % TFE、10.0wt % VF₂ 和 20.0wt % 丙烯的混合物，使压力维持在 2.07MPa。以 5ml/h 的速率连续加入引发剂溶液，直至反应结束。在总共 8920g 单体混合物供入反应器后，停止加入单体，并清除反应器中的残留单体。总反应时间为 23 小时。加入硫酸铝溶液使所形成的含氟弹性体胶乳凝聚，所得含氟弹性体碎屑用去离子水洗涤。该碎屑在 60℃干燥 2 天。该含氟弹性体产物含 68wt % TFE 单元、16wt % VF₂ 单元和 16wt % P 单元，为无定形弹性体，用差示扫描量热法（DSC）（加热模式：10℃/分钟，转变拐点）测得的玻璃化转变

温度为 -1°C 。门尼粘度 ML (1+10) 为 37。

对比例 E

- 按照先有技术的半连续乳液聚合方法在充分搅拌的反应器中在 60°C 制备 TFE/P/ VF_2 含氟弹性体。在一个 33 升卧式搅拌反应器中加入 20 升去离子脱氧水、300g 全氟辛酸铵和 90g 磷酸钠二代盐 7 水合物。将反应器加热至 60°C ，然后用含 75.0wt% TFE、20.0wt% VF_2 和 5.0wt% 丙烯 (P) 的混合物加压至 2.07MPa。然后加入 250ml 10wt% 过硫酸铵引发剂溶液的等分试剂。在整个聚合反应过程中往反应器中加入含有 70.0wt% TFE、10.0wt% VF_2 和 20.0wt% 丙烯的混合物，使压力维持在 2.07MPa。以 5ml/h 的速率连续加入引发剂溶液，直至反应结束。在总共 8920g 单体混合物供入反应器后，停止加入单体，并清除反应器中的残留单体。总反应时间为 29 小时。加入硫酸铝溶液使所形成的含氟弹性体胶乳凝聚，所得含氟弹性体碎屑用去离子水洗涤。该碎屑在 60°C 干燥 2 天。

实施例 6

- 按下述本发明的半连续乳液聚合方法制备含有碘端基的 VF_2 /HFP/TFE 含氟弹性体。往 40 升反应器中加入含有 229.6g Zonyl® FS-62 含氟表面活性剂 (25wt% 活性成分) 溶液、20.6g 10% 氨水溶液和 24,922g 去离子脱氧水的溶液。将反应器加热至 80°C ，搅拌，用 1030g 含 43.5mol% 偏二氟乙烯、54.3mol% 六氟丙烯和 2.2mol% 四氟乙烯的混合物加压。加压结束时反应器的压力为 1.48MPa。往反应器中加入 40.0g 含 1% 过硫酸铵和 5% 磷酸氢二钠 7 水合物的溶液，使聚合反应开始。随着反应器压力的降低，往反应器中加入含 66.2mol% 偏二氟乙烯、16.9mol% 六氟丙烯和 16.9mol% 四氟乙烯的混合物，使反应器保持 1.48MPa 的压力。往反应器中加入额外的引发剂使聚合反应继续进行。再加入 10.0g 含 1% 过硫酸铵和 5% 磷酸氢二钠 7 水合物的溶液后，相当于消耗了 90g 单体，往反应器中加入 14.5ml 含 49.3mol% 1,4-二碘全氟丁烷、34.8mol% 1,6-二碘全氟己烷、12.6mol% 1,8-二碘全氟辛烷和 3.3mol% 1,10-二碘全氟癸烷的混合物。在加入总共 136g 含 1% 过硫酸铵和 5% 磷酸氢二钠 7 水合物的溶液后，相当于消耗了 8,333g 单体，并经历 19.1 小时，此时停止向反应器添加单体，反应器压力降至常压。加入 200g 2% 硫酸铝溶液使所生成的含氟弹性体胶乳凝聚，然后用去离子水洗涤，再在 70°C 干燥 2 天。该含氟弹性体具有 66.3/17.0/16.7 摩尔百分数的偏二氟乙

烯/六氟丙烯/四氟乙烯的组成，其玻璃化转变温度为 -17.9°C （DSC 拐点），门尼粘度 ML（1+10）为 58。

上述含氟弹性体在斑伯里混炼机中与 3 phr MgO、6 phr $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、1.9 phr VC-50（双酚 AF 硫化剂和加速剂的混合物，购自杜邦道弹性体公司）和 30 phr MT 炭黑，一起进行共混。将所得组合物模制成厚片，然后在 177°C 硫化 10 分钟，再在 232°C 进行后硫化 16 小时。按照 ASTM D412 方法测得的硫化片的物理性能如下： M_{100} 为 4.39MPa（636 psi）、拉伸强度为 12.12MPa（1758 psi）断裂伸长为 271%，以及硬度（肖氏 A）为 72。

10 实施例 7

按下述本发明的半连续乳液聚合方法制备含有碘端基的 $\text{VF}_2/\text{PMVE}/\text{TFE}$ 含氟弹性体。往 40 升反应器中加入含有 229.6g Zonyl® FS-62 含氟表面活性剂（25wt% 活性成分）溶液、20.6g 10% 氨水溶液和 24,922g 去离子脱氧水的溶液。将反应器加热至 80°C ，搅拌，用 1100g 含 67.0mol% 偏二氟乙烯、29.9mol% 全氟（甲基乙烯基）醚和 3.1mol% 四氟乙烯的混合物加压。加压结束时反应器的压力为 1.83MPa。往反应器中加入 35.0g 含 1% 过硫酸铵和 5% 磷酸氢二钠 7 水合物的溶液，使聚合反应开始。随着反应器压力的降低，往反应器中加入含 73.0mol% 偏二氟乙烯、18.2mol% 全氟（甲基乙烯基）醚和 8.8mol% 四氟乙烯的混合物，使反应器保持 1.83MPa 的压力。往反应器中加入额外的引发剂使聚合反应继续进行。再加入 40.0g 含 1% 过硫酸铵和 5% 磷酸氢二钠 7 水合物的溶液后，相当于消耗了 90g 单体，往反应器中加入 17.0ml 含 49.3mol% 1,4-二碘全氟丁烷、34.8mol% 1,6-二碘全氟己烷、12.6mol% 1,8-二碘全氟辛烷和 3.3mol% 1,10-二碘全氟癸烷的混合物。在加入总共 108g 含 1% 过硫酸铵和 5% 磷酸氢二钠 7 水合物的溶液后，相当于消耗了 8,333g 单体，并经历 20.6 小时，此时停止向反应器添加单体，反应器压力降至常压。加入 200g 2% 硫酸铝溶液使所生成的含氟弹性体胶乳凝聚。该含氟弹性体碎屑用去离子水洗涤，然后在 70°C 干燥 2 天。该含氟弹性体具有 75.5/17.9/6.6 摩尔百分数的偏二氟乙烯/全氟（甲基乙烯基）醚/四氟乙烯的组成，其玻璃化转变温度为 -31.9°C （DSC 拐点），门尼粘度 ML（1+10）为 41。

实施例 8

按下述本发明的半连续乳液聚合方法制备含有碘端基的 $\text{VF}_2/\text{HFP}/\text{TFE}$ 含氟弹性体。往 40 升反应器中加入含有 229.6g Zonyl® FS-62 含氟表面活性剂 (25wt% 活性成分) 溶液、20.6g 10% 氨水溶液和 24,922g 去离子脱氧水的溶液。将反应器加热至 80℃, 搅拌, 用 2260g 含 39.3mol% 四氟乙烯和 60.7mol% 全氟 (甲基乙烯基) 醚的气体混合物加压。加压结束时反应器的压力为 2.17MPa。往反应器中加入 40.0g 含 1% 过硫酸铵和 5% 磷酸氢二钠 7 水合物的溶液, 使聚合反应开始。随着反应器压力的降低, 往反应器中加入含 64.2mol% 四氟乙烯和 35.8mol% 全氟 (甲基乙烯基) 醚的混合物, 使反应器保持 2.17MPa 的压力。往反应器中加入额外的引发剂使聚合反应继续进行。在 90.0g 单体加入到反应器中之后, 往反应器中加入 14.5ml 含 49.3mol% 1, 4-二碘全氟丁烷、34.8mol% 1, 6-二碘全氟己烷、12.6mol% 1, 8-二碘全氟辛烷和 3.3mol% 1, 10-二碘全氟癸烷的混合物。在加入总共 67g 含 1% 过硫酸铵和 5% 磷酸氢二钠 7 水合物的溶液后, 相当于消耗了 8,333g 单体, 并经历 17.0 小时, 此时停止向反应器添加单体, 反应器压力降至常压。所生成的胶乳用硫酸酸化至 $\text{pH} = 2.3$, 加入 250g 2% 硫酸铝溶液使该胶乳凝聚, 然后用去离子水洗涤, 再在 70℃ 干燥 2 天。所得到的聚合物具有 67.3/32.7 摩尔百分数的四氟乙烯/全氟 (甲基乙烯基) 醚的共聚单元组成, 其玻璃化转变温度为 0.8℃ (DSC 拐点), 门尼粘度 $\text{ML}(1+10)$ 为 39。

20 实施例 9

按照连续乳液聚合方法, 在充分搅拌的 4.0 升不锈钢全液反应器中在 120℃ 制备本发明的 VF_2/HFP 聚合物。含有 4.4g/小时 (g/h) 过硫酸铵、12.8g/h 磷酸钠二代盐 7 水合物、3.0g/h 活性成分 Forafac 1033D 含氟表面活性剂 (可从 Atofina 公司购得) 和 2.40g/h 异丙醇在去离子水中的水溶液以 10 升/小时的速率进料到该反应器中。通过出料管线上的背压控制阀使反应器维持 6.2MPa 的压力和全液水平。30 分钟后, 通过膜式压缩机引入由 1538g/h 偏二氟乙烯 (VF_2) 和 1150g/h 六氟丙烯 (HFP) 组成的气体单体混合物进料, 使聚合反应开始。2.0 小时后, 开始收集流出的分散体, 并连续收集 6 小时。在一个脱气容器中在常压下从残留单体中分离出流出的聚合物分散体, 此分散体的 pH 为 4.0, 含 20.2wt% 固体分。用硫酸铝溶液分离出含氟弹性体产物。让凝聚出来的聚合物沉降, 除去上清液, 用水将聚合物重新调制成淤浆, 进行洗涤, 反复进行 3 次,

- 然后过滤。将该聚合物在大约 $50^{\circ} - 65^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至湿含量小于 1 wt %。回收得到约 1.5kg 聚合物，总转化率为 94.1 %。该产物含 59.58wt % VF_2 单元和 40.42wt % HFP 单元，为无定形弹性体，用差示扫描量热法 (DSC) (加热模式: $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$, 转变拐点) 测得的玻璃化转变温度为 -17°C 。
- 5 在 30°C 在丁酮中测得的弹性体的比浓对数粘度为 0.82dl/g, 门尼粘度 ML (1 + 10) 为 51。