

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580030354. X

[51] Int. Cl.

C08F 14/18 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 8 日

[11] 公开号 CN 101014632A

[22] 申请日 2005.8.8

[21] 申请号 200580030354. X

[30] 优先权

[32] 2004. 9. 9 [33] EP [31] 04104347.2

[86] 国际申请 PCT/US2005/028060 2005.8.8

[87] 国际公布 WO2006/031316 英 2006.3.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.9

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 哈拉尔德·卡斯帕 克劳斯·欣策

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书 3 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

用于制造含氟弹性体的含氟聚合物

[57] 摘要

根据本发明的一个方面，提供(i)一种无定形的含氟聚合物，其具有一种或多种固化部位成分，在该无定形含氟聚合物中，所述固化部位成分的含量占重复单元总量的 0.1 摩尔% - 0.5 摩尔%；以及/或者(ii)该无定形的含氟聚合物能够脱氟化氢，其中所述的无定形含氟聚合物由(a)一种或多种气态氟化单体和(b)不超过单体总重量的 0.5 重量%的一种或多种烯烃经聚合反应而得到，其中所述烯烃具有键合到该烯烃双键碳上的溴原子或碘原子。

1. 一种含有无定形含氟聚合物的组合物，其中(i)所述的无定形含氟聚合物具有一种或多种固化部位成分，在所述的无定形含氟聚合物中，所述固化部位成分的含量占该无定形含氟聚合物中的重复单元总量的 0.1 摩尔%-0.5 摩尔%；或者(ii)所述的无定形含氟聚合物能够脱氟化氢，其中所述的无定形含氟聚合物由(a)一种或多种气态氟化单体和(b)不超过单体总重量的 0.5 重量%的一种或多种烯烃经聚合反应而得到，其中所述烯烃具有键合到该烯烃双键碳上的溴原子或碘原子；或者(iii)所述的无定形含氟聚合物具有(i)和(ii)的某种组合。

2. 根据权利要求 1 所述的无定形含氟聚合物，其中至少部分所述固化部位被包含在所述无定形含氟聚合物的末端基团中。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的无定形含氟聚合物，其中所述的固化部位含有能够参与过氧化物固化反应的卤素。

4. 根据权利要求 3 所述的无定形含氟聚合物，其中所述的固化部位衍生自下式表示的固化部位单体：



其中每个 X 各自独立地代表 H、F 或 Cl， R_f 代表可含有一个或多个氧原子的全氟化脂肪烃基，Z 代表 Br 或 I。

5. 根据权利要求 1 所述的无定形含氟聚合物，其中所述的固化部位含有腈基。

6. 根据权利要求 5 所述的无定形含氟聚合物，其中所述的固化部位衍生自下式表示的单体：



其中 R_f^a 代表可含有一个或多个氧原子的全氟化脂肪烃基。

7. 根据权利要求 1 所述的无定形含氟聚合物，其中至少一种所述的气态氟化单体是偏二氟乙烯。

8. 根据权利要求 1 所述的无定形含氟聚合物，其中所述的无定形含氟聚合物是四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物。

9. 一种用于制造含氟弹性体的可固化组合物，所述组合物包含无定形含氟聚合物和固化用组合物，其中所述的无定形含氟聚合物如权利要求 1 所限定，所述的固化用组合物含有一种或多种用于固化所述无定形含氟聚合物的组分。

10. 根据权利要求 9 所述的可固化组合物，其中所述的无定形含氟聚合物具有固化部位，并且其中所述的固化用组合物含有有机过氧化物。

11. 根据权利要求 9 所述的可固化组合物，其中所述的无定形含氟聚合物能够脱氟化氢，并且其中所述的固化用组合物含有脱氟化氢试剂和多羟基化合物。

12. 一种制造弹性体制品的方法，该方法包括把如权利要求 9 所限定的可固化组合物注射成型或挤出，并固化所述的可固化组合物。

13. 一种制备如权利要求 1 所限定的无定形含氟聚合物的方法，该方法包括：使(a)一种或多种气态氟化单体和(b)不超过单体总重量的 0.5 重量%的一种或多种烯烃聚合，其中所述烯烃具有键合到该烯烃双键碳上的溴原子或碘原子；以及通过以下方式所述的含氟聚合物提供可固化的能力，所述方式为：(i)在一种或多种具有固化部位的成分的存在下，使所述的一种或多种气态氟化单体聚合，其中所述具有固化部位的成分的总量足以将 0.1 摩尔%-0.5 摩尔%的固化部位成分引入所述无定形含氟聚合物中，或者(ii)选择至少一种部分氟化的

气态单体作为所述的一种或多种气态氟化单体,或者使所述的气态氟化单体与一种或多种非氟化共聚单体或部分氟化的非气态单体共聚,以提供一种能够脱氟化氢的无定形含氟聚合物。

用于制造含氟弹性体的含氟聚合物

技术领域

本发明涉及无定形含氟聚合物，即具有氟化骨架的无定形聚合物。该无定形含氟聚合物是可固化的，并且能够固化而得到含氟弹性体。具体而言，本发明涉及例如在制造挤出成型制品（例如，管）和注射成型制品的过程中具有理想的加工特性的含氟聚合物。

背景技术

含氟聚合物已经长期为人所知，并且由于其具有几种理想的性能（如耐热性、耐化学品性、耐候性、UV-稳定性等）而用于各种应用。含氟聚合物的各种应用例如在 John Scheirs 编著的“Modern Fluoropolymers”（1997年由 Wiley Science 出版公司出版）中有所描述。含氟聚合物包括气态氟化烯烃的均聚物、以及气态氟化烯烃与一种或多种共聚单体形成的共聚物，其中该气态氟化烯烃例如为四氟乙烯（TFE）、三氟氯乙烯（CTFE）和/或偏二氟乙烯（VDF），该共聚单体例如为六氟丙烯（HFP）、或全氟乙烯基醚（PVE）、或诸如乙烯（E）和丙烯（P）之类的非氟化烯烃。

含氟聚合物包括可熔融加工的聚合物和不可熔融加工的聚合物。例如，在采用加工热塑性聚合物所用的常规装置的条件下，聚四氟乙烯、以及四氟乙烯与少量（例如不超过 0.5 重量%）共聚单体形成的共聚物通常是不可熔融加工的，这是因为它们的分子量高并且它们的熔体粘度也高。因此，针对这些不可熔融加工的含氟聚合物，人们已经开发出了特殊的加工技术以允许将这些含氟聚合物制成所需的制品和形状。

可熔融加工的热塑性含氟聚合物也是已知的，并且可通过氟化和/或非氟化单体的各种组合而获得这些热塑性含氟聚合物。由于它们是可熔融加工的，因此可利用加工（如模塑或挤出）热塑性聚合物常

用的装置对其进行加工。可熔融加工的热塑性含氟聚合物包括大体上为无定形的含氟聚合物和实质上结晶性的含氟聚合物。大体上为无定形的含氟聚合物通常通过使该含氟聚合物固化或硫化而用于制造含氟弹性体。虽然含氟聚合物通常在固化后才获得弹性性能，但是通常也将用于制造含氟弹性体的含氟聚合物称为含氟弹性体。实质上结晶性的并且因此具有确切可测的明显熔点的可熔融加工型热塑性含氟聚合物在本领域中被称为含氟热塑性塑料。根据可熔融加工型热塑性含氟聚合物的单体成分的不同，其熔点通常在 100℃-320℃ 之间。

可以通过以下方式使无定形的含氟聚合物固化，所述方式为：在无定性含氟聚合物中提供固化部位，所述的固化部位接下来可以与固化用组合物中的一种或多种组分发生反应，以提供一种三维的交联网络。通常该固化部位包括能够参与过氧化物固化反应的卤素（如溴或碘），或者该固化部位可包括也能够与过氧化物或其它的固化用组分发生固化反应的腈基。可供选用的其它方式是，可以使该无定形含氟聚合物脱氟化氢，以形成接下来可参与固化反应的固化部位。所述的无定形含氟聚合物是部分氟化的（即，在骨架中含有碳-氢键），本领域已知的是双酚型可固化含氟聚合物。

可用过氧化物固化的无定形含氟聚合物在多种出版物中都有所披露。例如专利文献 EP 398241 公开了一种含氟聚合物，其可以通过在碘代化合物存在下进行的连续乳液聚合反应而获得。以此方式制备的含氟聚合物含有至少 0.1 重量%的碘。该含氟聚合物还具有含溴的重复单元，其中该聚合物中溴原子的量为 0.1 重量%-1 重量%。

专利文献 EP 171290 公开了一种可用过氧化物固化的含氟聚合物，其含有由含碘单体构成的重复单元。在该聚合物中，所述重复单元的含量为 0.1 摩尔%-2 摩尔%。据教导，该含氟聚合物与类似的具有含溴重复单元的含氟聚合物相比，前者固化得更快，并且具有更优的压缩变形性能。此外，据教导，该含氟聚合物的粘度低于含溴的类似物的粘度，因此其有利于加工。

可用过氧化物固化的含溴的含氟聚合物在专利文献 US 4214060 和 EP 211251 中有所教导。后一份专利教导了一种含氟聚合物，其含

有衍生自溴化全氟乙烯基单体的重复单元，其中所述的溴化全氟乙烯基单体由化学式 $\text{CF}_2\text{Br}-(\text{R}_f)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 表示，其中 R_f 为氟化亚烷基， n 为 0 或 1。在化学式 $\text{R}-(\text{CF}_2\text{Br})_m$ （其中 m 为 1 或 2）所表示的链转移剂的存在下制备该聚合物。据教导，使用所述的链转移剂，与使用不同于此的其它含溴链转移剂相比，前者可以使所述含氟聚合物主链发生支化的可能性保持为最低。

无定形含氟聚合物通常用于制造各种弹性体制品，包括例如管、衬垫、O 形圈等。在制备弹性体制品的情况中，含有无定形含氟聚合物和固化用组合物的可固化弹性体组合物可被挤出成型或注射成型。在挤出成型、特别是在注射成型的情况中，仍然希望能够改善无定形含氟聚合物的加工行为。例如，在注射成型、特别是高速注射成型的情况中，可能会出现模具填充方面的问题。

发明概述

希望特别是在挤出和注射成型的情况中改善无定形含氟聚合物的加工特性。具体而言，希望改善临界剪切强度和熔体张力以改善管挤出的加工特性。此外还希望，这种加工性能的改善不会对含氟聚合物成为含氟弹性体所经历的固化反应产生不利的影响，并且也不会对所得含氟弹性体最终的机械和物理性能产生不利的影响。通常还希望，能够以简便易行的方式和环境友好的方式来制备所述的含氟聚合物。

根据本发明的一个方面，提供一种无定形的含氟聚合物，其中(i)该含氟聚合物具有一种或多种固化部位成分，在该无定形含氟聚合物中，所述固化部位成分的含量占重复单元总量的 0.1 摩尔%-0.5 摩尔%；或者(ii)该含氟聚合物能够脱氟化氢，其中所述的无定形含氟聚合物由(a)一种或多种气态氟化单体和(b)不超过单体总重量的 0.5 重量%的一种或多种烯烃经聚合反应而得到，其中所述烯烃具有键合到该烯烃双键碳上的溴原子或碘原子；或者(iii)该含氟聚合物具有(i)和(ii)的某种组合。

已经发现，根据本发明的无定形含氟聚合物具有得到改善的加工

特性，特别是在注射成型和挤出成型的情况中更是如此。例如，含氟聚合物具有得到改善的临界切变速率（即，在含氟聚合物的挤出过程中发生熔体破裂时的速率）。而且，已经发现，本发明的无定形含氟聚合物具有优异的固化特性，并且所得的弹性体具有优异的机械和物理性能。

本发明的另一个方面是提供一种制备含氟聚合物的方法。所述方法包括：使(a)一种或多种气态氟化单体和(b)不超过单体总重量的 0.5 重量%的一种或多种烯烃（其中所述烯烃具有键合到该烯烃双键碳上的溴原子或碘原子）聚合；以及通过以下方式所述的含氟聚合物提供可固化的能力，所述方式为：(i)在一种或多种具有固化部位的成分的存在下，使所述的一种或多种气态氟化单体聚合，其中所述具有固化部位的成分的总量足以将 0.1 摩尔%-0.5 摩尔%的固化部位成分引入所述无定形含氟聚合物中，或者(ii)选择至少一种部分氟化的气态单体作为所述的一种或多种气态氟化单体，或者使所述的气态氟化单体与一种或多种非氟化共聚单体或部分氟化的非气态单体共聚，以提供一种能够脱氟化氢的无定形含氟聚合物。

在另一个方面中，本发明提供一种用于制造含氟弹性体的可固化组合物。所述组合物含有如上述限定的无定形含氟聚合物、并含有一种或多种用于固化该无定形含氟聚合物的固化用组合物。本发明还提供一种制造弹性体制品的方法，其包括注射成型或者挤出所述的可固化组合物，并使该可固化组合物固化。

与本发明相关的术语“共聚物”通常应当被理解成是这样一种聚合物，该聚合物含有衍生自所叙述单体的重复单元、但不排除有可能含有衍生自未详细叙述的其它单体的其它重复单元。因此，例如术语“单体 A 和 B 的共聚物”包括 A 和 B 的二元聚合物、以及除了 A 和 B 以外还含有其它单体的聚合物（例如三元共聚物）。

发明详述

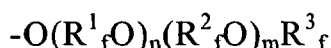
根据本发明，无定形含氟聚合物由(a)一种或多种气态氟化单体和(b)不超过单体总量的 0.5 重量%的一种或多种烯烃经聚合反应而得

到, 其中所述烯烃具有键合到该烯烃双键碳上的溴原子或碘原子。所述烯烃除了含有 Br 原子和/或 I 原子以外, 还可以是非氟化的(即, 不含氟原子)、部分氟化的(即, 部分而不是全部氢原子被氟原子取代)、或者可以是全氟化的(其中除了被 I 或 Br 取代的氢原子以外, 其余所有的氢原子都被氟原子取代)。

在一个具体的实施方案中, 所述烯烃由以下通式表示:



其中每个 X 可相同或不同, 并选自 H、F、Cl、Br 和 I, 条件是至少一个 X 代表 Br 或 I; Z 代表 H、F、Cl、Br、I、全氟烷基、全氟烷氧基或全氟聚醚基。全氟烷基的实例包括具有 1-8 个碳原子(例如 1-5 个碳原子)的直链或支链全氟烷基。全氟烷氧基的实例包括其烷基具有 1-8 个碳原子(例如 1-5 个碳原子)、并且所述烷基可为直链或支链的那些全氟烷氧基。全氟聚醚基的实例包括下式所表示的那些:



其中 R^1_f 和 R^2_f 各自为具有 1-6 个碳原子、特别是 2-6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基, m 和 n 独立地为 0-10, 且 m+n 至少为 1, R^3_f 为具有 1-6 个碳原子的全氟烷基。

在一个具体的实施方案中, 在可采用的式 (I) 表示的烯烃中, X 选自 H、F 和 Br, 条件是至少一个 X 代表 Br, Z 代表 H、F、Br、全氟烷基或全氟烷氧基。可方便地加以使用的烯烃的具体实例包括 1-溴-1,2,2-三氟乙烯、三氟溴乙烯(称之为 BTFE)、乙烯基溴、1,1-二溴乙烯、1,2-二溴乙烯、和 1-溴-2,3,3,3-四氟丙烯。通常优选为 1-溴-2,2-二氟乙烯(BDFE)。

在制备无定形含氟聚合物中使用前述烯烃会使聚合物成为非线性聚合物, 即支化聚合物。可通过长链支化指数(LCBI)来表征支化水平或非线性水平。可以象文献 R. N. Shroff, H. Mavridis; *Macromol.*, 32, 8454-8464 (1999) & 34, 7362-7367 (2001)中描述的那样根据以下公式来确定 LCBI:

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

公式 1

在上述公式中， $\eta_{0,br}$ 是在温度 T 下测量的支链含氟聚合物的零剪切粘度（单位为 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）， $[\eta]_{br}$ 是在支化含氟聚合物处于可使之溶解的溶剂中并且温度为 T' 的条件下得到的该支化含氟聚合物的特性粘度（单位为 ml/g ）， a 和 k 为常数。通过以下公式来确定这些常数：

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

其中， $\eta_{0,lin}$ 和 $[\eta]_{lin}$ 分别代表相应的线性含氟聚合物分别在相同的温度 T 和 T' 以及相同的溶剂中测出的零剪切粘度和特性粘度。由此，LCBI 与测量温度和溶剂的选择无关，当然条件是在公式 1 和 2 中使用相同的溶剂和温度。通常在冻结的含氟聚合物中测定零剪切粘度和特性粘度。

下表列出在某些含氟聚合物的测试条件下的 a 值和 k 值，其中所述含氟聚合物可用于可熔融加工型聚合物组合物中：

聚合物	测试条件	a 值	k 值
TFE ₃₉ /HFP ₁₁ /VDF ₅₀	A	5.8	2.4×10^{-8}
TFE _{24.5} /HFP ₂₃ /VDF _{52.5}	A	5.8	5.5×10^{-8}
VDF ₇₈ /HFP ₂₂	A	5.8	1.5×10^{-8}
聚偏二氟乙烯	B	5.8	1.2×10^{-8}
聚偏二氟乙烯	C	5.8	2.2×10^{-8}

在上表中，聚合物中的单体单元的下标表示各单元的摩尔百分含量（摩尔%），并且测试条件如下：

A：在 265℃ 下测定剪切粘度，在 35℃ 下在甲乙酮中测定特性粘度

B：在 230℃ 下测定剪切粘度，在 23℃ 下在二甲基甲酰胺中测定特性粘度

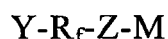
C：在 230℃ 下测定剪切粘度，在 110℃ 下在二甲基甲酰胺中测定特性粘度。

由上表可见，常数 a 似乎与被测含氟聚合物无关，而 k 值随着含氟聚合物的组成和采用的测试条件而变化。

无定形含氟聚合物的 LCBI 会受到所用烯烃的性质及其用量的影响。通常希望获得 LCBI 为至少 0.1 的无定形含氟聚合物。例如，在一个实施方案中，LCBI 为至少 0.5，在另一个实施方案中，LCBI 可为至少 1，在再一个实施方案中，LCBI 为至少 1.5。大体上已经观察到，对于给定分子量的含氟聚合物，其临界剪切速率随着 LCBI 的增大而提高。然而，LCBI 不应太大，这是因为 LCBI 太大会导致含氟聚合物含有相当多的凝胶部分，而这种凝胶部分又会损害含氟弹性体的加工性能和/或最终性能。通常，LCBI 应该在 0.1-3 之间。为了在一般情况下获得理想的 LCBI，其双键上具有溴原子或碘原子的烯烃的用量应该不超过用于制备含氟聚合物的单体的总重量的 0.5 重量%。所述烯烃的典型用量为 0.01 重量%-0.4 重量%。在一个具体的实施方案中，该量为 0.05 重量%-0.35 重量%。

可通过任何已知的聚合技术（包括溶液聚合法和悬浮聚合法）制备含氟聚合物。通常通过水乳液聚合法（可以按照已知的方式实施）制备含氟聚合物。用于水乳液聚合法中的反应容器通常是一种在聚合反应过程中能够承受内压的可加压容器。该反应容器通常具有机械搅拌器，用于使反应器内容物充分混合并生成热交换体系。可将任意量的含氟单体加入到反应容器中。所述单体可以以间歇、连续或半连续的方式加入。所述的半连续是指在聚合反应过程中，将多批单体加入到反应容器中。各种单体被加入到釜中的速率取决于特定单体随时间的消耗速率。优选的是，单体的加入速率等于该单体的消耗速率（即，单体转化成聚合物的转化率）。

反应釜中装有水，其用量不是关键因素。通常还向水相中加入氟化表面活性剂（通常为非调聚型（non-telogenic）氟化表面活性剂）。也可以在没有加入氟化表面活性剂的条件下进行聚合反应。如果使用氟化表面活性剂，则其用量通常为 0.01 重量%-1 重量%。合适的氟化表面活性剂包括通常用于水乳液聚合反应中的任何的氟化表面活性剂。特别优选的氟化表面活性剂是以下通式所表示的那些：



其中 Y 代表 H、Cl 或 F； R_f 代表具有 4-10 个碳原子的直链或支链全

氟亚烷基；Z 代表 COO^- 或 SO_3^- ；M 代表碱金属离子或者铵离子。用于本发明中的氟化表面活性剂最优选为全氟辛酸的铵盐和全氟辛烷磺酸的铵盐。可使用氟化表面活性剂的混合物。

聚合反应中可使用链转移剂来控制含氟聚合物的分子量。通常在引发聚合反应之前将链转移剂加入到反应釜中。可用的链转移剂包括： $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烃类，如乙烷；醇类；醚类；酯类，包括脂族羧酸酯和丙二酸酯；酮类；和卤代烃类。特别适合使用的链转移剂是二烷基醚类，如二甲醚和甲基叔丁基醚。也可以在聚合反应过程中，以连续或半连续的方式再加入链转移剂。例如，具有双峰分子量分布的含氟聚合物可通过如下方式方便地制备：首先在初始量的链转移剂的存在下，使氟化单体聚合，然后在聚合反应过程中稍后的时刻加入另外的链转移剂和另外的单体。

通常，在最初加入单体之后通过将引发剂或者引发剂体系加入到水相中来引发聚合反应。例如，可使用过氧化物作为自由基引发剂。过氧化物引发剂的具体实例包括过氧化氢；二酰基过氧化物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、二戊二酸过氧化物 (diglutaric acid peroxide) 和二月桂基过氧化物；以及其它的水溶性过酸和其水溶性盐如铵盐、钠盐或钾盐。过酸的例子包括过乙酸。也可使用过酸的酯，其例子包括过氧乙酸叔丁酯和过新戊酸叔丁酯。可使用的另一类引发剂为水溶性偶氮化合物。用作引发剂的适合的氧化还原系统包括（例如）过二硫酸盐和亚硫酸氢盐或亚硫酸盐的组合、硫代硫酸盐和过二硫酸盐的组合、或过二硫酸盐和肼的组合。可使用的其它引发剂为过硫酸、高锰酸或锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐。引发剂的用量通常占聚合反应混合物总量的 0.03 重量%-2 重量%，优选为 0.05 重量%-1 重量%。可以在聚合反应开始时加入全部用量的引发剂，或者可以在聚合反应过程中以连续的方式将该引发剂加入到聚合体系中直到转化率达到 70%-80% 为止。还可以在开始时加入一部分引发剂，然后在聚合反应过程中将剩余部分一次加入或分几次加入。优选的是，还可加入诸如水溶性的铁盐、铜盐和银盐之类的促进剂。

在聚合反应的引发过程中，将密封反应釜及其内容物方便地预热至反应温度。聚合反应温度为 20℃-150℃，优选为 30℃-110℃，更优选为 40℃-100℃。聚合反应压力通常为 4-30 巴，特别是 8-20 巴。水乳液聚合体系还可含有诸如缓冲液和复合物形成剂之类的助剂。

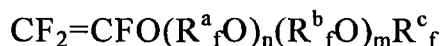
在聚合反应结束时可得到的聚合物固体的量通常为 10 重量%-45 重量%，优选为 20 重量%-40 重量%，所得的含氟聚合物的平均粒径通常为 50 nm-500nm。

(水乳液)聚合法包括使一种或多种气态氟化单体聚合，其中该氟化单体可以是全氟化的或非全氟化的。气态氟化单体的实例包括四氟乙烯 (TFE)、三氟氯乙烯、偏二氟乙烯 (VDF)、全氟烷基乙烯基单体如六氟丙烯 (HFP)、氟化烯丙基醚特别是全氟化烯丙基醚、和氟化乙烯基醚特别是全氟乙烯基醚 (如全氟甲基乙烯基醚)。使用部分氟化的气态单体可形成能够脱氟化氢的含氟聚合物。例如 VDF 特别适合用于形成能够脱氟化氢的含氟聚合物。可用于与气态氟化单体进行共聚合反应的共聚单体包括非气态氟化单体 (即，在聚合反应条件下为液态的氟化单体) 和非氟化单体 (如乙烯和丙烯)。如果需要的是能够脱氟化氢的含氟聚合物、并且采用全氟化气态单体，则共聚单体应该是部分氟化的或非氟化的，从而为该含氟聚合物提供脱氟化氢的能力。

可用于本发明方法中的全氟乙烯基醚的实例包括下式表示的那些：

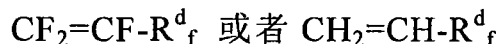


其中 R_f 代表可含有一个或多个氧原子的全氟化脂肪烃基。特别优选的全氟化乙烯基醚由下式表示：



其中 R_f^a 和 R_f^b 是具有 1-6 个碳原子、特别是 2-6 个碳原子的不同的直链或支链全氟亚烷基， m 和 n 独立地为 0-10， R_f^c 为具有 1-6 个碳原子的全氟烷基。全氟化乙烯基醚的具体实例包括全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)、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

- 乙基乙烯基醚和 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 。某些前述的全氟乙烯基醚在聚合反应条件下为液体，因而是非气态的氟化单体。合适的全氟烷基乙烯基单体由以下通式表示：



其中 $\text{R}^{\text{d}}_{\text{f}}$ 代表具有 1-10 个碳原子、优选 1-5 个碳原子的全氟烷基。全氟烷基乙烯基单体的典型实例是六氟丙烯。

可以将本发明中用于引入支链的烯烃以分批或连续的方式加入到聚合反应容器中。可以从一个单独的入口或储料筒将该烯烃加入到聚合体系中。可供选用的其它方式是，可使用由烯烃和氟化单体形成的混合物来将该烯烃加入到聚合体系中。后一种方法可改善烯烃被引入聚合物中的均匀程度，从而导致长链支链的分布更为均匀。可用来与烯烃混合以将该烯烃加入到聚合体系中的合适的氟化单体包括氟化烯烃（如 CTFE 和 HFP）和全氟乙烯基醚（如全氟甲基乙烯基醚）。

在本发明的一个实施方案中，无定形的含氟聚合物具有固化部位成分。通常，该固化部位成分的含量为 0.1 摩尔%-0.5 摩尔%。根据一个具体的实施方案，固化部位成分的量含氟聚合物中重复单元的总量的 0.15 摩尔%-0.4 摩尔%、或者 0.2 摩尔%-0.3 摩尔%。为了将固化部位成分引入无定形含氟聚合物中，可使用具有特定固化部位的单体、或者可在链转移剂或引发剂的条件下进行聚合反应，其中所述的链转移剂或引发剂可在聚合物链的末端引入固化部位。

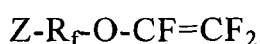
例如，为了沿着聚合物链引入能够参与过氧化物固化反应的卤素，可以使含氟聚合物的基本单体与合适的固化部位氟化单体发生共聚合反应。所述的固化部位单体通常是双键上不含 Br 原子或 I 原子的烯键式不饱和单体。共聚单体的实例包括下式表示的那些：



其中每个 X 各自独立地代表 H、F 或 Cl， R_f 代表可含有一个或多个氧原子的全氟脂肪烃基，Z 代表 Br 或 I。

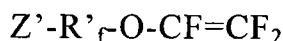
共聚单体的其它实例例如可选自：

(a) 下式表示的溴代或碘代(全)氟烷基-全氟乙烯基醚：



其中 Z 为 Br 或 I, R_f 为可任选地含有氯原子和/或醚氧原子的 C_1-C_{12} (全)氟亚烷基; 例如: $BrCF_2-O-CF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 、 $CF_3CFBrCF_2-O-CF=CF_2$ 等;

(b) 下式表示的溴代或碘代(全)氟烯烃



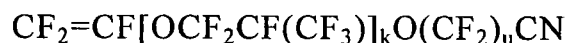
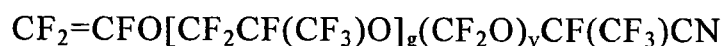
其中 Z' 为 Br 或 I, R'_f 为可任选地含有氯原子的 C_1-C_{12} (全)氟亚烷基; 例如: 4-溴-全氟-1-丁烯、或 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯;

以及 (c) 非氟化的溴代烯烃如 4-溴-1-丁烯。

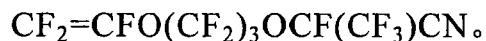
用于替代固化部位共聚单体或者除了固化部位共聚单体以外, 含氟聚合物可在其末端位置处含有固化部位成分, 该固化部位成分衍生自在聚合物制备过程中引入到反应介质中的合适的链转移剂(如美国专利 No. 4,501,869 中所述)、或者衍生自合适的引发剂。可用的引发剂的实例包括其中 n 为 1-10 的 $X(CF_2)_nSO_2Na$ (其中 X 为 Br 或 I)、或者含有过硫酸铵和溴化钾的引发剂组合物。

链转移剂的实例包括由化学式 R_fBr_x 表示的那些, 其中 R_f 为可任选地含有氯原子的 x 价 C_1-C_{12} (全)氟烷基, 而 x 为 1 或 2。其实例包括 CF_2Br_2 、 $Br(CF_2)_2Br$ 、 $Br(CF_2)_4Br$ 、 CF_2ClBr 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 等。合适的链转移剂的其它实例在专利文献 US 4,000,356 中有所披露。

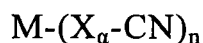
可供选用的或者除此之外的其它方式是, 含氟聚合物可具有含腈基的固化部位成分。为了引入这种含腈基的固化部位成分, 可在聚合过程中使用含腈基的固化部位单体。在一个实施方案中, 可用的含腈基固化部位单体包括如下所述的含腈基的氟化烯烃和含腈基的氟化乙烯基醚:



其中关于上述各式: $L=2-12$; $g=0-4$; $k=1-2$; $v=0-6$; $u=1-4$; R_f 为全氟亚烷基或二价的全氟醚基。所述单体的代表性实例包括全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、 $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$ 和



通过在含腈基的盐或拟卤素存在的条件下引发聚合反应，也可将腈基引入到含氟聚合物的末端。合适的含腈基的盐包括在盐的阴离子中含有腈基的那些，特别是下式表示的那些：



其中 M 代表一价或多价的阳离子，包括金属阳离子或者铵离子；X 为 O、S、Se 或 N； α 的值为 0 或 1；n 对应于阳离子的化合价。合适的阳离子 M 包括有机阳离子（如四烷基铵阳离子）和无机阳离子。特别适合使用的阳离子是铵阳离子和金属阳离子，包括一价阳离子（如钠离子和钾离子）以及二价阳离子（如钙离子和镁离子）。钾盐的实例包括氰化钾、氰酸钾和硫氰酸钾。通常优选其中 X 为 O 或 S 的盐以及氰化物。

根据本发明方法制备的含氟聚合物的实例包括：四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，四氟乙烯和全氟乙烯基醚（如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2、或者 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合）的共聚物，偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，四氟乙烯和偏二氟乙烯的共聚物，三氟氯乙烯和偏二氟乙烯的共聚物，四氟乙烯和乙烯的共聚物，四氟乙烯和丙烯的共聚物，偏二氟乙烯和全氟乙烯基醚（例如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2、或者 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合）的共聚物，四氟乙烯、六氟丙烯和全氟乙烯基醚（如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2、或者 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合）的三元共聚物，四氟乙烯、乙烯或丙烯、和全氟乙烯基醚（如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2、或者 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合）的三元共聚物，四氟乙烯、乙烯或丙烯、和六氟丙烯的三元共聚物，四氟乙烯、偏二氟乙烯和六氟丙烯的三元共聚物，偏二氟乙烯、四氟乙烯和全氟乙烯基醚（如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2、或者 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合）的三元共聚物，四氟乙烯、乙烯或丙烯、六氟丙烯和全氟乙烯基醚（如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2、或者 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合）的共聚物。任意一种前述的共聚物可另外含有衍生自上文所述的固化部位共聚单体和/或引发剂体系或链转移剂的固化部位成分。

根据本发明的可固化含氟弹性体组合物含有无定形含氟聚合物

和用于固化该无定形含氟聚合物的固化用组合物。当然，该固化用组合物取决于该无定形含氟聚合物是否能够脱氟化氢、该氟化聚合物是否具有固化部位成分、以及该含氟聚合物的性质。

在含氟聚合物具有固化部位成分（如卤素或者腈基）时，该固化用组合物可含有一种或多种过氧化物。合适的有机过氧化物是在固化温度下能够产生自由基的那些。特别优选在超过 50℃ 的温度下分解的二烷基过氧化物或者双(二烷基过氧化物)。在多数情况下，优选使用具有与过氧氧原子相连的叔碳原子的二叔丁基过氧化物。在这类过氧化物中，最适合使用的是 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。其它过氧化物可选自诸如二枯基过氧化物、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、 α,α' -双(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]碳酸酯之类的化合物。通常，每 100 份含氟聚合物使用约 1-3 份的过氧化物。

在基于有机过氧化物的固化用组合物中，通常包含的另一种组分是由多不饱和化合物（polyunsaturated compound）构成的活性助剂，其中所述的活性助剂能够与过氧化物共同作用以形成可用的固化剂。这些活性助剂的加入量等于 0.1-10 份/100 份含氟聚合物，优选 2-5 份/100 份含氟聚合物。可用的活性助剂的实例包括：氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、三(甲基烯丙基)异氰脲酸酯、三(二烯丙基胺)-均三嗪、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'-四烷基四邻苯二甲酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺、三乙烯基异氰脲酸酯、2,4,6-三乙烯基甲基三硅氧烷、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯和三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰脲酸酯。特别适合使用的是异氰脲酸三烯丙酯。其它可用的活性助剂包括双烯烃类，例如在专利文献 EPA 0 661 304 A1、EPA 0 784 064 A1 和 EPA 0 769 521 A1 中披露的那些。

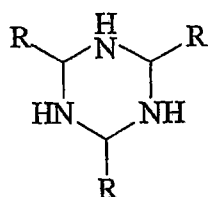
而且，如果固化部位成分包含腈，则可以使用任何适合于固化腈成分的固化用组合物。例如，所述的腈固化用组合物可包含一种或多种产氮化合物。“产氮化合物”包括在环境温度条件下为固态或液态、但在固化条件下产生氮气的那些化合物。所述的化合物包括（例如）

六亚甲基四胺（乌洛托品）、双氰胺、和下式表示的含金属化合物：



其中 A^{w+} 是金属阳离子，如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 和 Ni^{2+} ； w 等于金属阳离子的化合价； Y^{w-} 是平衡离子，通常为卤离子、硫酸根、硝酸根、乙酸根等； v 是 1 到约 7 的整数。

其它可用的产氮化合物是例如由下式表示的取代和未取代的三嗪衍生物：



其中 R 为 H，或者为具有 1 到约 20 个碳原子的取代或未取代的烷基、芳基或芳烷基。具体可用的三嗪衍生物包括六氢-1,3,5-均三嗪和乙醛合氨三聚体。

可供选择的或除此之外的方式是，无定形的含氟聚合物能够脱氟化氢。当含氟聚合物能够脱氟化氢时，固化用组合物通常含有脱氟化氢试剂。用作脱氟化氢试剂的材料实例包括例如下面所描述的那些有机磷。另一类可用的脱氟化氢试剂是碱，如 1,8-二氮杂[5.4.0]双环十一碳-7-烯（DBU）和 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯（DBN）。优选的脱氟化氢试剂包括三丁基(2-甲氧基)-丙基氯化磷、三苯基苄基氯化磷、三丁基(2-甲氧基)-氯化磷和双酚 AF 形成的络合物、以及 DBU。如果需要，可使用脱氟化氢试剂的组合。

如果含氟聚合物不具有固化成分，则必须使用脱氟化氢试剂以固化该含氟聚合物。用于固化含氟聚合物的脱氟化氢试剂的有效量取决于所用的含氟聚合物以及所用的其它添加剂的反应能力。在这些参数中，脱氟化氢试剂的有效量通常为 0.01-20 份/100 份含氟聚合物。优选的加入水平为 0.1-5 份/100 份。

通常，包含脱氟化氢试剂的固化用组合物还含有多羟基化合物。除了多羟基化合物以外，固化用组合物通常还含有一种或多种有机磷促进剂。可用于本发明的有机磷化合物通常含有至少一个杂原子（即非碳原子，如与有机或无机部分键合的 N、P、S 和 O），所述的有机

𐝑化合物包括例如铵盐、𐝑盐和亚胺盐。从广义而言，可用于本发明的一类有机季𐝑化合物具有相对正的离子和相对负的离子，其中磷、砷、锑或氮通常构成所述正离子的中心原子，而所述负离子可以是有机或无机阴离子（如卤离子、硫酸根、乙酸根、磷酸根、𐝑酸根、氢氧根、烷氧基、酚基、双酚基等）。

可用于本发明的许多有机𐝑化合物在现有技术中已经有所描述并且是已知的。例如参见美国专利 No. 4,233,421 (Worm)、4,912,171 (Grootaert 等人)、5,086,123 (Guenthner 等人)和 5,262,490 (Kolb 等人)、以及专利文献 US 5,929,169。其代表性的实例包括以下单独列出的化合物及其混合物：

三苯基苄基氯化𐝑

三丁基烯丙基氯化𐝑

三丁基苄基氯化铵

四丁基溴化铵

三芳基氯化𐝑

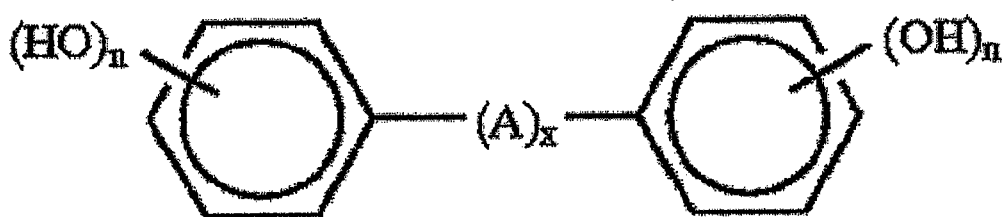
8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯氯化物

苄基三(二甲氨基)氯化𐝑

苄基(二乙氨基)二苯基氯化𐝑

另一类可用的有机𐝑化合物包括具有一个或多个氟化烷基侧基的那些。通常最适合使用的氟化𐝑化合物在 Coggio 等人的美国专利 No. 5,591,804 中有所披露。

多羟基化合物可以以游离形式或非盐的形式使用，或者作为所选的有机𐝑促进剂的阴离子部分。交联剂可以是本领域中已知的那些多羟基化合物，如美国专利 No. 3,876,654 (Pattison)和 4,233,421 (Worm)中披露的那些多羟基化合物，它们起到含氟弹性体的交联剂或者助固化剂的作用。代表性的芳香族多羟基化合物包括下述化合物中的任意一种：二羟基、三羟基和四羟基苯、萘、蒽、以及下式表示的双酚：



其中 A 是具有 1-13 个碳原子的双官能脂肪烃基、环脂肪烃基或芳基，或者是硫、氧、羰基、磺酰基或磺酰基，A 可任选地被至少一个氯原子或氟原子取代；x 为 0 或 1；n 为 1 或 2；并且所述多羟基化合物中的任意一个芳环均可任选地被至少一个氯、氟、溴、羧基或酰基（如 -COR，其中 R 为 H、C1-C8 烷基、芳基或环烷基）或例如具有 1-8 个碳原子的烷基所取代。由上述的双酚结构式可以理解，-OH 基可连接在任意一个环的任意位置上（除了 1 位）。也可使用由两种或多种所述化合物形成的混合物。

一种最适合使用并且最常用的由上式表示的芳香族多元酚是 4,4'-六氟亚异丙基双酚，更通常称之为双酚 AF。实践中也广泛使用化合物 4,4'-二羟二苯砜（也称之为双酚 S）和 4,4'-亚异丙基双酚（也称之为双酚 A）。

基于脱氟化氢试剂的固化用组合物还可以含有酸受体。酸受体可以为无机物、或者无机物和有机物形成的掺混物。无机受体的实例包括氧化镁、氧化铅、氧化钙、氢氧化钙、二碱式亚磷酸铅、氧化锌、碳酸钡、氢氧化锶、碳酸钙等。有机受体包括环氧化物、硬脂酸钠和草酸镁。优选的酸受体是氧化镁和氢氧化钙。酸受体可单独使用或混合使用，其优选的用量是约 2-25 重量份/100 重量份含氟聚合物。

当含氟聚合物能够脱氟化氢并且还具有一种或多种固化部位成分时，显而易见的是，该固化用组合物可以含有使之产生脱氟化氢作用的固化用组分以及使该固化部位成分固化的固化用组分这两者的组合。

可固化的含氟弹性体组合物可含有其它添加剂，例如可以掺入组合物中的炭黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料和加工助剂，条件是它们在预期的操作条件下具有足够的稳定性。该组合物可通过在传统的橡胶加工设备中混合含氟聚合物、固化用组合物和其它添加剂而制

成。所述设备包括橡胶磨、密炼机如班伯里混炼机、和混炼挤出机。

可固化的含氟弹性体组合物可用于在固化时提供含氟弹性体。在一个具体的实施方案中，将该可固化的含氟弹性体组合物挤出并固化，从而得到含氟弹性体制品（例如管）。在另一个实施方案中，可在注射成型过程中使用该可固化的含氟弹性体组合物并使之固化，从而形成注射成型制品（如垫圈或 O 形圈）。

以下将通过例子对本发明进行进一步说明，然而这些例子的目的并不是要将本发明限制于此。

实施例

测试方法

稀释的聚合物溶液的溶液粘度通常根据 DIN 53726 在 0.16% 聚合物的甲乙酮(MEK)溶液中在 35℃ 下测定。使用满足 ISO/DIS 3105 和 ASTM D 2515 的 Connon-Fenske-Routine-Viskosimeter (得自位于德国 Mainz 市的 Fa. Schott 公司)进行测量，并应用 Hagenbach 校正。使用 Huggins 公式($\eta_{\text{red.}} = [\eta] + k_H \times [\eta]^2 \times c$)和 Huggins 常数 $k_H = 0.34$ 将如此得到的比浓粘度 $\eta_{\text{red.}}$ 转化为特性粘度 $[\eta]$ 。特性粘度 $[\eta]$ 以及比浓粘度 $\eta_{\text{red.}}$ 以物理单位 ml/g 记录。

使用 Rheometry Scientific 的应变控制 ARES 流变仪来评价 265℃ 下的零剪切粘度 η_0 。在频率扫描实验中，使用 25 mm 的平行板几何形状在氮气气氛中记录含氟聚合物的动态力学数据。应变范围通常为 1%-20%。使用 Orchestrator 软件的 4 参数 Carreau 拟合函数推断出零剪切粘度 η_0 ，相关系数通常为 $r^2 \geq 0.998$ 。

采用熔体流动指数 (MFI) 仪作为恒应力流变仪来评价本文列举的聚合物的挤出性能。根据 DIN 53735、ISO 12086 和 ASTM D-1238，采用直径为 2.1 mm 并且长度为 8.0mm 的标准化挤出口模在 265℃ 的温度下得到熔体流动指数 (MFI)，该值以克/10 分钟 (g/10') 为单位来表示。施加不同的标准承重 (1.2kg、2.16kg、3.8kg、5.0kg、10.0kg 和 21.6kg)。采用以下经验关系式： $\log[\tau_{\text{app}}/\text{Pa}] = 1.03 \times \log[m_{\text{MFI}}/\text{kg}] + 3.88$ ，将承重 m_{MFI} 转化为表观剪切应力。设 265℃ 下的

聚合物密度为 1.50g/cm^3 ，则根据 $\dot{\gamma}_{\text{app.}} = 1.23 \times \text{MFI}$ 由 MFI 计算出表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{app.}}$ ，该值以物理单位 $1/\text{s}$ 来表示。对挤出的 MFI 熔体条目测观察熔体破裂的情况。在此引用的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{crit.}}$ （表示开始出现熔体破裂时的剪切速率）涉及到以内插法得到的内壁处的临界应力 $\tau_{\text{crit.}} = 1.31\text{e}5\text{ Pa}$ 。

通过根据 ISO/DIS 13321 使用 Malvern Zetazizer 1000 HAS 通过动态光散射实验来进行胶乳粒径测定。在测量之前，把由聚合得到的聚合物胶乳用 0.001mol/L 的 KCl 溶液稀释，在所有情况中测量温度均为 20°C 。

按照下述步骤、采用透射红外光谱法测量本文列举的 TFE/HFP/VDF 三元共聚物的摩尔组成：将 $150 \pm 10\text{mg}$ 的精制生胶溶解在 $2 \pm 0.2\text{mL}$ 丙酮中。采用 Chemat Technology KW-4A 旋涂机(750rpm 的条件下为 10s ，以及 1250rpm 的条件下为 20s)将聚合物溶液均匀地置于 KBr 压制烧结片（得自 Spectra-Tech.公司）上。将所获得的聚合物薄膜置于 Mettler-Toledo LP 16 卤灯下在 60°C 干燥 5 分钟。采用以消光模式操作的 Nicolet DX 510 FT-IR 光谱仪在氮气气氛下记录该聚合物在 $4000\text{--}400\text{ 1/cm}$ 的光谱范围内 164 次扫描的红外光谱。将聚合物薄膜的厚度调节成使其在 1194 1/cm 处的消光系数在 $0.5\text{--}0.7$ 之间。采用 Grams/32 的 5.1a 版软件的部分最小平方 (PLS) 法进行原始数据光谱的组成分析。采用含氟量（用 $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ 的交叉整合 NMR 技术定量）在 $68.3\%\text{--}72.6\%$ 范围内的 41 种不同的 TFE/HFP/VDF 三元共聚物标准样品对这种 PLS 法进行校正。

根据 ASTM D 5289-95、采用阿尔法科技公司的振荡模具流变仪（Alpha Technology Moving Die Rheometer）(MDR)-2000 型对未固化的复合混合物进行固化流变性测试，测试条件为： 177°C ，样品不预热，测试时间为 12 分钟（除非另有说明）， 0.5 度弧度。记录最小扭矩 (M_L)、最大扭矩 (M_H) 和扭矩差 ΔT （即 $(M_H - M_L)$ ），其中最大扭矩是指在没有达到平台期或最大扭矩时、在指定时间段内所达到的最大扭矩。还记录 t_{s2} （扭矩在 M_L 之上增加两个单位所用的时间）、 t'_{50} （扭矩达到 $M_L + 0.5[M_H - M_L]$ 所用的时间）和 t'_{90} （扭矩达到

$M_L + 0.9[M_H - M_L]$ 所用的时间)。

通过在 177℃、约 22MPa 的压力下压制 10 分钟，而制成用于测定物理性能的加压固化的样品（该样品均为 150×150×2.0mm 的片状样品，除非另有说明）。通过将加压固化的样品置于循环鼓风烘箱，而制成后固化样品。该烘箱保持在 232℃ 的温度下，并且对样品处理 16 小时。

用 DIN S2 冲模从 2 mm 厚的样片上切取样品，采用 DIN 53504 测量该样品的断裂拉伸强度、断裂伸长率和 100%伸长率时的模量。记录单位是兆帕斯卡（MPa）。根据 ASTM D 2240-02 方法 A、采用 A-2 型肖氏硬度计测量硬度。

例 1

向装备有叶轮搅拌器系统的总容积为 48.5 升的聚合釜加入 29.0 升的去离子水。然后将不含氧气的釜加热到 70℃ 并将搅拌系统设置为 240 rpm。向该釜加入 4 g 二甲醚和 1217 g 六氟丙烯(HFP)到压力为 10.2 巴绝对压力，加入 180 g 偏二氟乙烯(VDF)到 13.5 巴绝对压力，加入 168 g 四氟乙烯（TFE）到反应压力为 15.5 巴绝对压力。通过加入 40 g 过二硫酸铵(APS，溶解于 120 ml 水中)来引发聚合。随着反应开始，保持反应温度为 70℃，并通过将 TFE、VDF 和 HFP 加入到气相中而保持反应压力为 15.5 巴绝对压力，其中 HFP (kg)/VDF (kg)的进料比为 1.029，TFE (kg)/VDF (kg) 的进料比为 0.726。当在 105 分钟内 VDF 的总进料量达到 2700 g 时，通过关闭单体阀而中断单体进料。在 10 分钟内，单体气相发生反应而使釜内压力降低到 9.5 巴。然后将反应器放空并用 N₂ 清洗三遍。

将如此得到的固含量为 20.7%的 36.5 kg 聚合物分散体从反应器底部放出，其中根据动态光散射实验，所述聚合物分散体中的胶乳粒子的直径为 485 nm。

将 5.0 升的这种聚合物分散体置于冰箱中冻结过夜。在将材料解冻之后，用软化水将如此得到的海绵状原料聚合物洗涤五次，对聚合物进行挤压并将其置于 130℃ 的烘箱中干燥 12 小时。由此得到的聚合物具

有以下组成：22.8 摩尔%的 TFE、22.9 摩尔%的 HFP 和 54.3 摩尔%的 VDF，并且该聚合物容易溶于甲乙酮（MEK）和四氢呋喃（THF）中，其物理特性如下：

- MFI (265/5):	12.2 克/10 分钟
- 265℃下的零剪切粘度 η_0 :	3.8e3 Pa·s
- 比浓粘度（MEK@35℃）:	76 ml/g
- 特性粘度（MEK@35℃）:	73 ml/g
- LCBI:	0.01
- 临界剪切速率:	93 s ⁻¹

由这些样品以及以相似方法制备但使用了不同用量的二甲醚的样品、在 TFE₂₃/HFP₂₃/VDF₅₄ 三元共聚物的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{crit.}$ 和零剪切速率粘度 η_0 之间建立起一定的关联。这种关联如下所示：

$$\log[\dot{\gamma}_{crit.}/s^{-1}] = 5.55 - \log[\eta_0/Pa.s] \quad \text{式 1}$$

基于所研究的三元共聚物具有基本上为线性的分子链特征（注意，LCBI 非常接近零）的事实，可以如下所示将零剪切粘度 η_0 与特性粘度关联：

$$\eta_0 = 5.5e-8 \times [\eta]^{5.8} \quad \text{式 2}$$

LCB 含氟聚合物的合成

基本上根据上述方法制备长链支化含氟聚合物（TFE₂₃/HFP₂₃/VDF₂₃ 三元共聚物）。在每种情况中将二甲醚以不同的批量加入。而且，在聚合反应过程中将少量 BDFE 另外加入釜中。将批量加入的二甲醚的用量以及 BDFE 的总用量与物理数据测试结果一起在下表中概括示出。

表 1

比较例		LCB-FE 1		LCB-FE 2		LCB-FE 3		LCB-FE 4		LCB-FE 5		LCB-FE 6			
Me ₂ O [g]		3.0		4.5		5.5		3.0		4.0		5.0			
BDFE [g]		10		10		10		25		25		25			
BDFE 进料[%]		0.13		0.13		0.13		0.34		0.34		0.34			
IR 组成		23.8/22.3/53.9		22.6/22.0/55.4		24.1/21.8/54.1		22.4/22.1/55.5		24.6/21.3/54.1		22.0/22.3/55.7			
TFE/HFP/VDF															
η_{red} [ml/g]		77		71		60		83		67,5		64.5			
$[\eta]$ [ml/g]		74		68,5		58		79,5		65		62			
$\eta_0(265^{\circ}\text{C})[\text{Pa}\cdot\text{s}]$		1.8e5		4.0e4		6.3e3		2.5e6		4.5e5		4.0e4			
LCBI [I]		0.94		0.62		0.39		1.85		1.59		0.79			
$\dot{\gamma}_{crit.} / \text{Pa}$		26		57		155		14		29		56			
MFI	$\tau_{app.} / \text{Pa}$	MFI [g/10']	$\dot{\gamma}_{app.}$ [1/s]	MFI [g/10']	$\dot{\gamma}_{app.}$ [1/s]	MFI [g/10']	$\dot{\gamma}_{app.}$ [1/s]	MFI [g/10']	$\dot{\gamma}_{app.}$ [1/s]	MFI [g/10']	$\dot{\gamma}_{app.}$ [1/s]	MFI [g/10']	$\dot{\gamma}_{app.}$ [1/s]		
负荷															
1.2 kg	9.15e3	2.05	2.5	0.25	0.31	0.67	0.82	2.24	2.8	0.08	0.10	0.24	0.30	0.52	0.64
2.16 kg	1.68e4	4.3	5.3	0.58	0.71	1.68	2.1	5.58	6.9	0.29	0.36	0.69	0.85	1.38	1.70
3.8 kg	3.00e4	8.0	9.8	1.55	1.91	4.1	5.0	11.7	14.4	0.66	0.81	1.70	2.1	3.8	4.7
5.0 kg	3.98e4	12.2	15.0	2.70	3.3	10.1	12.4	21.5	26.4	1.4	1.72	3.53	4.3	7.1	8.7
10.0 kg	8.13e4	33	40.6	8.65	10.6	20.2	24.8	54	66.4	5.8	7.1	8.9	11.0	19.2	23.6
21.6 kg	1.80e5	150*)	185*)	45*)	55*)	87*)	107*)	240*)	295*)	37*)	45.5*)	52*)	64*)	85*)	105

*) 在挤出 MFI 熔体条时观察到熔体破裂

基于式 1，可以计算出相应的分子量相同的线性含氟聚合物的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{crit.}}(\text{lin.})$ 。由已经记录的支化含氟聚合物的观测值 $\dot{\gamma}_{\text{crit.}}(\text{br.})$ ，可计算出用于量化表示加工性能改善系数的比值 $\dot{\gamma}_{\text{crit.}}(\text{br.})/\dot{\gamma}_{\text{crit.}}(\text{lin.})$ 。将这些值总结在表 2 中。

表 2

例子	$\dot{\gamma}_{\text{crit.}}(\text{br.})/\dot{\gamma}_{\text{crit.}}(\text{lin.})$	LCBI
LCB-FE 1	13.2	0.94
LCB-FE 2	6.4	0.62
LCB-FE 3	2.8	0.39
LCB-FE 4	102.6	1.85
LCB-FE 5	36.8	1.59
LCB-FE 6	6.3	0.79

结果观察到，LCBI 为 1 的含氟聚合物与现有技术中零剪切粘度与之相同的聚合物相比，前者的临界剪切速率高出 10 倍。LCBI 为 2 的支化聚合物的临界剪切速率甚至增加了 100 倍。针对表 2 中概括示出的聚合物，可以用以下经验式将这种观测结果量化：

$$\log[\dot{\gamma}_{\text{crit.}}(\text{br.})/\dot{\gamma}_{\text{crit.}}(\text{lin.})] \approx \text{LCBI} \quad \text{式 3}$$

$$r^2 = 0.99$$

这种得到改善的加工行为特别有利于管挤出和注射成型应用。

例 2

如下所述，使用双酚固化包对例 1 中的对比聚合物和 LCB-FE 3 聚合物进行加压固化并测量各种物理性能。在每种情况中，用双辊磨将 100 份聚合物与下述成分混合：

- 1.285 毫摩尔的三苯基苄基氯化磷
- 4.85 毫摩尔的双酚 AF
- 3 g 氧化镁（Elastomag 170，得自 Morton International 公司）
- 6 g 氢氧化钙
- 30 g 炭黑（MT-990）

对这两种固化的化合物进行测试，并对其固化流变性和力学性质进行比较。测试结果记录在表 3 中。

表 3

	例 1	LCB-FE 3
固化性能(MDR, 0.5° 12 分钟@177℃)		
最小扭矩, M_L [in/lbs]	1.2	1.5
最大扭矩, M_H [in/lbs]	13.8	11.3
$M_H - M_L$ [in/lbs]	12.7	9.8
Ts2[分钟]	1.64	1.95
T'50[分钟]	2.48	2.63
T'90[分钟]	5.14	5.04
加压固化薄片的物理性能		
硬度(肖氏 A 硬度计)	73	73
拉伸强度[MPa]	14.4	11.2
伸长率[%]	319	391
100%模量[MPa]	3.2	2.8

例 3

基本上根据 LCB-FE 3 的方法制备长链支化的 TFE₂₃/HFP₂₃/VDF₂₃ 三元共聚物。二甲醚以 5.0 g 的批量加入，BDFE 的用量为 10 g。此外，在聚合反应过程中将 66 g (0.4 摩尔%的单体进料量) 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯(BTFB) 固化部位单体与 10 g BDFE 一起连续进料。聚合反应进行 275 分钟。所得的分散体的固含量为 20.2%，根据动态光散射，测得胶乳颗粒的平均直径为 448 nm。其物理数据如下列出：

- MFI (265/1.2): 11.2 g/10 min
- MFI (265/2.16): 26.0 g/10 min
- MFI (265/3.8): 54 g/10 min
- MFI (265/5): 106 g/10 min
- MFI (265/10): 230 g/10 min

-
- MFI (265/21.6): 841 g/10 min (观察到熔体破裂)
 - 265℃下的零剪切粘度 η_0 : 6.8e2 Pa·s
 - 比浓粘度 (MEK@35℃): 40 ml/g
 - 特性粘度 (MEK@35℃): 39 ml/g
 - LCBI: 0.41
 - 临界剪切速率: 640 s⁻¹

该聚合物样品的临界剪切速率与等价的线性聚合物的临界剪切速率相比提高了 25%。