[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F214/18

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95196752.5

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1118494C

[22] 申请日 1995.11.6 [21] 申请号 95196752.5
[30] 优先权
[32] 1994.12.14 [33] US [31] 08/355,506
[86] 国际申请 PCT/US95/14260 1995.11.6
[87] 国际公布 WO96/18665 英 1996.6.20
[85] 进入国家阶段日期 1997.6.12
[71] 专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 M·P·格罗伊尔
W·M·格罗托尔特
审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称 制备含氟聚合物的方法,半结晶聚合物和其成型制品

[57] 摘要

本发明提供了一种含氟烯型不饱和单体和含烯丙基氢的烯烃单体的聚合方法。 该方法包括使用含氟代脂族基团的亚磺酸盐。 本发明也披露了新颖的聚合物，它包含来自四氟乙烯和含烯丙基氢的烯烃(如丙烯)的共聚单元。

ISSN1008-4274

1. 一种制备含氟聚合物的方法，它包括在高于 50℃的温度下，在自由基条件下，对包含 55.8－94.3 mol％含氟烯型不饱和单体，5.7－44.2 mol％含烯丙基氢的烯烃单体，0.01－50 mol％含氟代脂族基团的亚磺酸盐和 0.01－50 mol％能使所述亚磺酸盐氧化成磺酰基的氧化剂的可聚合混合物的含水乳液或悬浮液进行聚合，所述摩尔百分数以单体的总量为基准计。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的含氟单体选自 1，1－二氟乙烯，六氟丙烯，氯三氟乙烯，1－氯五氟丙烯，全氟烷基乙烯基醚，四氟乙烯，1－氢五氟丙烯，二氯二氟乙烯，2－氢五氟丙烯，乙烯基氟，三氟乙烯，1，1－二氯氟乙烯，全氟二烯丙基醚和全氟－1，3－间二氧杂环戊烯，其中所述的含烯丙基氢的烯烃单体为含碳、氢和卤原子的单烯烃。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的含烯丙基氢的烯烃单体选自丙烯，丁烯，异丁烯和 1，1，2－三氟丙烯。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的亚磺酸盐为 $R_f(SO_2M_{1/x})_n$，其中 R_f 为氟代脂族基团，M 为氢原子或化合价为 x 的阳离子，n 为 1 或 2。

5. 如权利要求 1 所述的方法，所述可聚合混合物中的单体混合物基本上是由选自四氟乙烯，1，1－二氟乙烯和丙烯的单体组成的。

6. 一种半结晶聚合物，它包含来自 75.5－95.85 mol％四氟乙烯和 4.15－24.5 mol％含烯丙基氢的烯烃单体的共聚单元，其中由差示扫描量热法的加热曲线上所示，小于 10％的总熔融热来自高于 300℃的第二熔融转变，所述摩尔百分数以单体的总量为基准计。

7. 如权利要求 6 所述的聚合物，其中所述含烯丙基氢的烯烃单体为由碳、氢和卤原子组成的单烯烃。

8. 如权利要求 6 所述的聚合物，其中所述含烯丙基氢的烯烃单体为丙烯。

9. 如权利要求 6 所述的聚合物，其中所述聚合物基本上是由来自四氟乙烯和含烯丙基氢的烯烃单体的共聚单元组成的。

10. 一种成型制品，它包含权利要求 6 所述的聚合物。

制备含氟聚合物的方法，半结晶聚合物和其成型制品

本发明涉及含氟聚合物及其制备方法和用途。另一方面，本发明涉及包含含氟烯型不饱和单体和含烯丙基氢的烯烃单体的单体混合物的自由基聚合方法，并涉及所得的聚合物及其成型制品。

含氟聚合物，或氟聚合物是一类重要的聚合物，它们包括如非晶形氟碳弹性体和半结晶氟碳塑料。这一类型的聚合物是在高温下具有高的热稳定性和实用性，在低温下具有极高的韧性和柔性的聚合物。许多这些聚合物几乎完全不溶于各种有机溶剂，并且它们是化学惰性的。一些聚合物具有极低的介电损耗和高的介电强度，并且大部分聚合物具有独特的非粘合性和低的摩擦性质。例如参见 F. W. Billmeyer 的聚合物科学教科书（Textbook of Polymer Science），第三版，第 398－403 页，John Wiley & Sons, New York (1984)。

非晶形氟碳弹性体，尤其是 1，1－二氟乙烯与其它烯型不饱和卤代单体如六氟丙烯的共聚物特别可在高温应用中使用，例如封口，垫圈和衬里，例如参见 Brullo, R. A.，“汽车应用的氟弹性体橡胶，”汽车弹性体和设计，1985 年 6 月，“氟弹性体密封汽车的未来（Fluoroelastomer Seal Up Automotive Future），”材料工程，1988 年 10 月，和“氟化的弹性体，”Kirk-Othmer，化学工艺大全，第 8 卷，第 500－515 页（第 3 版，Joh Wiley & Sons, 1979）。

半结晶氟塑料，尤其是聚氯三氟乙烯，聚四氟乙烯，四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物以及聚（1，1－二氟乙烯）可在电子，机械和化学中有许多应用。氟塑料例如可用于电线涂覆料，电子部件，密封件，无缝管和加衬管，以及热电检测器。例如参见“有机氟化合物”，Kirk-Othmer, 化学工艺大全，第 11 卷，第 20, 21, 32, 33, 40, 41, 48, 50, 52, 62, 70, 71 页，John Wiley & Sons, (1980)。

一种或多种含氟烯型不饱和单体的自由基引发聚合可制备含氟聚合物。自由基一般是通过自由基引发剂的分解形成的。自由基引发剂可通过光，热，高能辐射或氧化还原反应来分解。当在可自由基聚合的烯型不饱和单体存在下产生自由基时，发生链反应，形成聚合物。聚合物可通过单体在本体、

溶液、乳液或悬浮液中进行聚合来制备. 氟弹性体和氟塑料宜采用含水乳液或悬浮液聚合来制备，原因是单体快速和几乎完全的转化，聚合热易于除去并且容易分离聚合物. 乳液或悬浮液聚合一般包括在存在无机自由基引发剂体系和表面活性剂或悬浮剂的水介质中使单体进行聚合。

四氟乙烯（“TFE”）和丙烯的共聚物，以及TFE，丙烯和1，1－二氟乙烯的三元共聚物是已知的并且是有用的聚合物. 例如参见，D. E. Hull等人的“新的弹性体是更耐许多汽车液体的弹性体（New Elastomers are More Resistant to Many Automotive Fluids）” SAE技术论文集，#890361，SAE出版分部，Warrendale, Pa.,(1989)，D. E. Hull等人的“对汽车油和润滑剂具有改进的耐化学剂性的新型氟弹性体”，SAE技术论文集，#900121，SAE出版分部，Warrendale, Pa.,(1989)，Grootaert等人的“弹性体，合成氟碳弹性体”，Kirk-Othmer，化学工艺大全，第四版，第8卷，第990－1005页，John Wiley & Sons，(1993)，Grootaert等人的“一种用于侵蚀性马达－油环境的高温密封应用的新颖的氟碳弹性体”，橡胶化学和工艺，63卷，第516－522页，美国化学科学，(1990)，和Kolb等人的“氟碳化合物在各种马达油中的老化性能”，汽车聚合物和设计，第7卷（No. 6），第10－13页，Lippincott & Peto, Inc. (1988)。然而，已知它们的制备是困难的，尤其是从TFE和丙烯制备非晶形聚合物。各种专利披露了制备这些聚合物的方法。

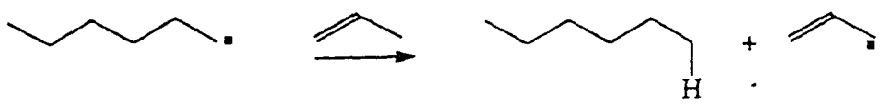
美国专利3,859,259（Harrel等）使用过硫酸铵引发剂和月桂基硫酸钠乳化剂通过在高压下（较好地约500－1,500 psig）的连续含水乳液聚合方法来制备TFE和丙烯的某些非晶形共聚物。

美国专利5,037,921（Carlson）通过在二碘代链转移剂存在下经半间歇乳液聚合方法来制备TFE和丙烯的某些氟弹性体共聚物。该聚合较好地在70℃－90℃的温度下和2.6－2.7 Mpa（380－400 psig）的压力下进行。

美国专利3,933,773（Foerster）在100－1,000 psig，较好地250－350 psig压力下使用氧化还原引发剂体系经乳液聚合反应来制备TFE和丙烯的某些热塑性弹性共聚物。

一般认为，在这些聚合中的一个重要问题是含烯丙基氢的α－烯烃（如丙烯）的降解性链转移反应性。例如参见聚合物科学和工程大全，第13卷，第714－715页，John Wiley & Sons (1988)，和George Odian，聚合原理，第2版，第250－251页，John Wiley & Sons。认为这种降解性链转移是

由于烯丙基碳－氢键弱引起的．例如，在丙烯聚合中，认为丙烯分子与增长的聚合物－链自由基通过其烯丙基氢、而非其双键的转移进行反应，从而导致低的聚合速度，并获得低分子量的聚合物．所形成的烯丙基是共振稳定的，它不能引发新的聚合。



同样认为该反应是依赖于温度的，并且预计聚合速度在较高的温度下会降低。因此，业已投入了大量的精力来开发能加快反应速度和获得高分子量共聚物的低温氧化还原引发体系。值得注意的是，同样含烯丙基碳－氢键的其它单体如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯腈不会发生大量的降解性链转移，原因是与烯烃相比，认为酯或腈取代基能稳定增长链自由基并降低其发生转移的反应性。

美国专利4,277,586（Ukihashi等）披露了TFE和丙烯的低温（0－50℃）聚合方法。该专利在第1栏内陈述，“由常规方法制备的丙烯－四氟乙烯共聚物的特征在于低分子量…”。在'586专利的方法中，“当反应温度高于50℃时，共聚物的分子量将降低，而共聚物的门尼粘度将升高”（第3栏，68行和第4栏，1－3行）。同样参见G. Kojima和M. Hisasue的“Die Emulsionscopolymerisation von Tetrafluoroethylen mit Propylen bei niedrigen Temperaturen”（四氟乙烯和丙烯在低温下的乳液共聚），大分子化学，182卷，第1429－1439页(1981)。

在美国专利4,463,144（Kojima等）中，该方法是通过在pH值达10.5、含特定量叔丁醇和乳化剂的碱水溶液中用含水溶性过硫酸盐、水溶性铁盐、羟基甲亚磺酸盐和乙二胺四乙酸或其盐的引发体系而得到改进的。据称叔丁醇作为加速剂并且“若叔丁醇的量小于5重量%，则无法获得合适的效果”（第4栏，5－7行）。

美国专利5,285,002（Grootaert）披露了通过对包含含氟代脂族基团亚磺酸盐的可聚合混合物的含水乳液或悬浮液进行聚合来制备含氟聚合物。

简言之，本发明的一个方面是提供一种制备含氟聚合物的方法，它包括在自由基条件下，对包含含氟烯型不饱和单体，含烯丙基氢的烯烃单体（如

丙烯），含氟代脂族基团的亚磺酸盐和能使所述亚磺酸盐氧化成磺酰基的氧化剂的可聚合混合物的含水乳液或悬浮液进行聚合。

本发明的另一个方面是提供包含来自 TFE 和含烯丙基氢的烯烃单体（如丙烯）的共聚单元的半结晶共聚物，其中由差示扫描量热法（ DSC ）的加热曲线所示，小于 10 %，较好地小于 5 % 的总熔融热来自高于 300 ℃ 的第二熔融转变。与已有技术中的聚合物相比，所得聚合物具有改进的加工性能，尤其是在低的加工温度下。

我们发现，当使用上述美国专利 5,285,002 中所披露的引发体系时，氧化还原和热引发对包含含氟单体和含烯丙基氢的单体的单体混合物来说是可行的。与已有技术的方法相比，尤其是在制备非晶形聚合物时，本发明的方法不需要如叔丁醇之类的共溶剂，可在较低的压力下平稳地进行，并且以较快的反应速度进行。所得聚合物具有以其粘度或熔体流动指数（ MFI ）表示的有用的分子量，所述聚合物的粘度或熔体流动指数一般落在商品有用聚合物的粘度或 MFI 范围内，并且该聚合物是透明无色的聚合物。而且，由在质子 NMR 中不存在可检测的 CF_2H 共振表明，甚至在如 71 ℃ 的较高温下聚合时，也不会发生降解性链转移。

用于本发明的一类氟代脂族亚磺酸盐可由下述通式表示：

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

或

$$R_f'〔SO_2M_{1/X}〕_n \qquad II$$

其中 R_f 表示含如 1 - 20 个碳原子，较好地 4 - 10 个碳原子的一价氟代脂族基团，R_f' 表示多价，较好地二价含如 1 - 20 个碳原子，较好地 2 - 10 个碳原子的氟代脂族基团，M 表示氢原子或化合价 x 为 1 - 2，较好地为 1 的阳离子，n 为 2 - 4，较好地为 2。

一价氟代脂族基团 R_f 为氟代、稳定、惰性、非极性、饱和的部分。它可为直链、支链，并且若足够大的话，可为环状，或其结合体，如烷基环脂族基团。R_f 一般含 1 - 20 个碳原子，较好地 4 - 10 个碳原子，并且它含 40 - 83 重量%，较好地 50 - 78 % 的氟。较好的化合物是其中 R_f 基团完全或基本上完全被氟代的，在这种情况下 R_f 为全氟烷基，C_nF_{2n+1}，其中 n 为 1 - 20。

多价，较好地二价氟代脂族基团 R_f' 为氟代、稳定、惰性、非极性、饱和的部分。它可为直链、支链，并且若足够大的话，可为环状或其结合体，如烷基环脂族二价基团。 R_f' 一般含 1 - 20 个碳原子，较好地 2 - 10 个碳原子。较好化合物的例子是其中 R_f' 基团为全氟亚烷基， C_nF_{2n}，其中 n 为 1 - 20，或全氟环烷基， C_nF_{2n-2}，其中 n 为 5 - 20。

对于 R_f 或 R_f'，碳原子的骨架链可被二价氧，六价硫或三价氮杂原子所中断，上述每个杂原子只连接在碳原子上，但较好的是其中存在这种杂原子，并且这种骨架链中每两个碳原子上不含一个以上的所述杂原子。可偶尔存在连接在碳上的氢原子，碘，溴，或氯原子；然而，当存在这些原子时，对于链上每两个碳原子它们宜不多于一个。当 R_f 或 R_f' 为或包含环状结构时，这种结构较好地包含 6 个环原子，其中的 1 或 2 个原子可为所述杂原子，例如氧和/或氮。 R_f 基团的例子为氟代烷基，如 C_4F_9-， $C_6F_{13}-$， $C_8F_{17}-$，烷氧基烷基，如 $C_3F_7OCF_2-$。 R_f' 的例子为氟代亚烷基，如 $-C_4F_8-$，$-C_8F_{16}-$。当 R_f 被指定为具体的基团，如 $C_8F_{17}-$ 时，应理解为这个基团可表示如 $C_6F_{13}-$ 到 $C_{10}F_{21}-$ 混合物的平均结构，该混合物也可包括支链结构。

用于本发明实践的代表性氟代脂族亚磺酸盐包括下述化合物：

CF_3SO_2Na

$C_4F_9SO_2H$

$C_4F_9SO_2Na$

$C_6F_{13}SO_2Na$

$C_8F_{17}SO_2Na$

$CF_3C(Cl)_2CF_2SO_2K$

$Cl(CF_2)_8OC_2F_4SO_2Na$

$Cl(CF_2)_xCF_2SO_2Na$，其中 x 为 1 - 10

$NaO_2SC_8F_{16}SO_2Na$

$NaO_2SC_6F_{12}SO_2Na$

$NaO_2SC_2F_4OC_2F_4SO_2Na$

$NaO_2SC_2F_4OC_2F_4X$，其中 X 为 Br 或 I

$NaO_2S(C_4F_8O)_nC_3F_6SO_2Na$，其中 n 为 1 - 20

$NaO_2SCF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2SO_2Na$，其中 n 和 m 分别为 1 - 20

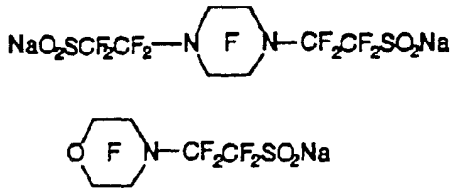
$(CF_3)_2NCF_2CF_2SO_2Na$

$(C_2F_5)_2NCF_2CF_2SO_2Na$

$N(C_2F_4SO_2Na)_3$

$NaO_2SC_8F_{16}SO_2F$

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



用于本发明的合适的含氟烯型不饱和单体包括一般用于制备含氟聚合物的末端不饱和单烯烃，如1，1－二氟乙烯，六氟丙烯，氯三氟乙烯，2－氯五氟丙烯，全氟烷基乙烯基醚，如$CF_3OCF=CF_2$或$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$，四氟乙烯，1－氢五氟丙烯，2－氢五氟丙烯，二氯二氟乙烯，三氟乙烯，1，1－二氯氟乙烯，乙烯基氟及其混合物。也可使用全氟－1，3－间二氧杂环戊烯。全氟－1，3－间二氧杂环戊烯单体和其共聚物如在美国专利4,558,141（Squire）中有描述。某些含氟二烯烃也是有用的，如全氟二烯丙基醚和全氟－1，3－丁二烯。

用于本发明的一类含烯丙基氢的烯烃单体为那些只含碳、氢和卤原子的单烯烃。用于本发明方法的合适的含烯丙基氢的烯烃单体包括丙烯，丁烯，异丁烯和1，1，2－三氟丙烯。

用于本发明的单体混合物也可包含另外的烯型不饱和共聚单体，如乙烯或丁二烯。所述单体混合物也可包含含碘或溴的固化点（cure-site）共聚单体，以制备可过氧化物固化的聚合物，如氟弹性体。合适的固化点单体包括含2－4个碳原子的末端不饱和单烯烃，如溴代二氟乙烯，溴代三氟乙烯，碘代三氟乙烯，$CF_2=CFOCF_2CF_2Br$，和4－溴－3，3，4，4－四氟丁烯－1。

本发明的方法可以包括另外常规的乳液或悬浮液自由基聚合技术。这种常规的乳液或悬浮液聚合技术一般涉及在无机自由基引发剂体系和表面活性剂或悬浮剂存在下在水介质中聚合单体。从一个方面来讲，本发明的方法包括使用氟代亚磺酸盐还原剂并使用能将亚磺酸盐转变成磺酰基的水溶性氧化剂。较好的氧化剂为过硫酸、过磷酸、过硼酸和过碳酸的钠盐、钾盐和

铵盐。特别好的氧化剂为过硫酸的钠盐、钾盐和铵盐。认为这样产生的磺酰基消去 SO_2，形成引发单体聚合的氟代基。

除了亚磺酸盐外，可以存在其它还原剂，如亚硫酸、亚硫酸氢、偏亚硫酸氢、连二亚硫酸、硫代亚硫酸、亚磷酸的钠盐、钾盐或铵盐，甲醛合次硫酸氢或次磷酸的钠盐或钾盐。也可存在活化剂，如亚铁盐，亚铜盐和银盐。

含水乳液和悬浮液聚合可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送入搅拌反应器，同时连续地将所得的乳液或悬浮液取出。另一种方法是间歇或半间歇聚合，它是将组分送入搅拌反应器，使它们在一设定温度下反应一段指定的时间，或者将组分投入反应器，并将单体送入反应器，保持一恒定压力直到生成所需量的聚合物。

氟代脂族亚磺酸盐的用量例如可视所需聚合物的分子量而变。以单体的总量计，氟代脂族亚磺酸盐的量较好为 0.01 - 50 mol %，最好为 0.05 - 10 mol % 的亚磺酸盐化合物。

视是否需要使用亚磺酸盐作为引发剂，单体或两者兼而有之，可使用一亚磺酸盐，二亚磺酸盐和三亚磺酸盐的混合物。当使用如式 II 表示的多价亚磺酸盐时，认为亚磺酸盐是用作单体，而氟代部分结合到聚合物的主链中。当使用一亚磺酸盐时，认为氟代部分结合为聚合物的端基。

由本发明方法制得的聚合物（如非晶形氟弹性体）可使用常规方法来进行混料和固化。这些聚合物通常可使用亲核试剂如二胺或多羟基化合物进行固化。例如，由本发明方法制得的一些氟弹性体可用芳族多羟基化合物（如双酚）进行交联，所述芳族多羟基化合物与聚合物以及固化促进剂，如季鏻盐，和酸接受剂，如氧化镁和氢氧化钙一起混料。特别有用的多羟基化合物包括在如美国专利 4,233,421 （ Worm ）中所描述的 4， 4'- 硫代联苯酚，异亚丙基 - 双（ 4 - 羟基苯）和六氟异亚丙基 - 双（ 4 - 羟基苯）（“双酚 AF ”）。这些交联方法在如美国专利 4,287,320 （ Kolb ）， 4,882,390 （ Grootaert 等）， 5,086,123 （ Guenthner 等）和加拿大专利 2056692 （ Kruger 等）中有描述。

某些聚合物可使用过氧化物进行固化。通常需要易于自由基进攻的固化点单体使聚合物可过氧化物固化。例如，包含来自含碘或溴单体的共聚单元的聚合物通常是可过氧化物固化的。这种固化点单体如在美国专利 4,035,565 （ Apotheker 等）， 4,450,263 （ West ）， 4,564,662 （ Albin ）

和加拿大专利申请2,056,692（Kruger等）中有描述。

本发明的半结晶聚合物包含来自TFE和含烯丙基氢的烯烃单体的共聚单元。本发明的半结晶聚合物不同于已有技术中的半结晶聚合物，它显示出一个小得多的高温熔融峰。这可由DSC曲线证实，该曲线显示本发明聚合物中小于10％，较好地小于5％，更好地小于3％的总熔融热来自高于300℃的第二熔融转变。与已有技术中的聚合物相比，本发明的半结晶聚合物具有改进的加工性能，尤其是在低加工温度下，即在或低于300℃时。

填料可与本发明的聚合物相混和，以改进模塑特性和其它性能。当使用填料时，其加入量为每一百重量份聚合物可高达约100份，较好地每一百重量份聚合物约15－50份。可以使用的填料的例子为热级炭黑，或较低增强性能的填料，如粘土和重晶石。

本发明所用的亚磺酸盐化合物获得含非极性、非离子性端基的聚合物。这些非离子性端基通常能获得改进的性能如改进的热稳定性和改进的流变性能。与在同样剪切速率下的含离子性端基的聚合物相比，含非离子性端基的聚合物在加工过程中，如注射成型中具有较低的表观粘度。所得的聚合物可为弹性体或塑料。可将聚合物成型为有用的制品，包括O型环，燃料管线软管，轴封，和导线绝缘。

实施例

在下述实施例和对比例中，制备聚合物。观察平均反应速度，并以每小时加入反应器的每升水（或水和共溶剂的混合物）中所消耗的单体总克数（“g/l-h”）来计算。

按ASTM D 1646－81，使用型号为MV 2000的孟山都门尼粘度计（Monsanto Mooney Viscometer），大转子，在121℃下预热1分钟，10分钟之后测量（“在121℃时ML 1+10”）聚合物的门尼粘度。

使用Tinius Olsen挤出塑度计，按ASTM D－1238中所述的方法，在如实施例和对比例所述的条件下测定聚合物的MFI。

使用TA Instruments DSC-2910和装有LNCA-II控制的冷却附件的2000-系列控制器，进行热分析。加热曲线是在氮气吹扫下经下述过程获得的，在－100℃时平衡样品，保持等温1分钟，以10℃/分钟的加热速度加热到350℃，在设备软件的“平衡段”下缓慢地回冷至－100℃，然后再以10℃/分钟的加热速度加热到350℃。在所有附图中所示的加热曲线均为由第二加

热循环得到的。

除非另有说明外，所有的%都以重量计。

亚磺酸盐的制备

按Hu等人在J. Org. Chem., 56卷, No. 8, 1991, 第2803页中所述的常规方法，对相应的碘化物进行脱碘亚磺化反应可制备含氟的亚磺酸盐。在1: 1的水和二噁烷的混合物中，用Na_2SO_3还原相应的磺酰氟$C_4F_9SO_2F$和$C_6F_{13}SO_2F$，制备含氟的亚磺酸盐$C_4F_9SO_2Na$和$C_6F_{13}SO_2Na$。同样参见上述美国专利5,285,002。由^{19}F NMR分析测定的这些含氟的亚磺酸盐的纯度约为90 %。

实施例1

在19升反应器中加入13,500 g去离子水, 37.8 g KOH, 81 g全氟辛酸铵（以FLUORAD™ FC 143 含氟化学品购自3M Co.）, 29.8 g Na_2SO_3, 324 g 20 %全氟己基亚磺酸钠水溶液和0.56 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$溶于500 mL去离子水的溶液。反复真空/氮气吹扫之后，在搅拌下（375 rpm）将反应器加热到54 ℃，并用95 % TFE和5 %丙烯的混合物加压至1.93 MPa（280 psig）。使用恒压泵（constametric pump）以1.2克/分钟的速度将10 %的过硫酸铵去离子水溶液加入反应器中。压力一下降（表明发生了聚合），就在1.86 MPa（270 psig）压力下以75 % TFE和25 %丙烯的比率补充单体。反应继续进行5小时，在此期间，消耗掉4,712 g单体，计算出的平均反应速度为67 g/l-h。此时，停止加入过硫酸铵溶液，反应在2分钟内停止。排出过量的单体，从反应器中排出白色胶乳，将聚合物滴加到氯化镁水溶液中使之凝结，随后洗涤和干燥，获得白色橡胶状聚合物。门尼粘度（在121 ℃时ML 1+10）为71。

实施例2

在19升反应器中加入14,000 g去离子水, 50 g K_2HPO_4, 9 g KOH, 81 g全氟辛酸铵，和324 g 20 %全氟己基亚磺酸钠的去离子水溶液。反复真空/氮气吹扫之后，在搅拌下（445 rpm）将反应器加热到71 ℃，并用50 % TFE, 5 %丙烯和45 % 1, 1－二氟乙烯的混合物加压至2.07 MPa（300 psig）。使用恒压泵以3克/分钟的速度将10 %的过硫酸铵去离子水溶液加

入反应器中。压力一下降，就以 55 % TFE， 15 % 丙烯和 30 % 1， 1 - 二氟乙烯的比率补充单体。加入 600 g 过硫酸铵溶液之后，停止加入，使反应继续进行。在总共 7 小时内，消耗掉 3,848 g 单体，计算出的平均反应速度为 39 g/l-h。冷却反应器并排出过量的单体。获得白色胶乳，并如实施例 1 所述进行处理，获得门尼粘度（在 121 ℃时 ML 1+10）为 28 的橡胶状聚合物。

实施例 3

在 150 升搪瓷衬反应器中加入 105 kg 去离子水， 2,024 g 20 % 全氟辛酸铵的去离子水溶液， 284 g KOH， 223 g Na_2SO_3， 4.2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$，和 1,472 g 25 % 全氟丁基亚磺酸钠的去离子水溶液。反复真空/氮气吹扫之后，在搅拌下（210 rpm）将反应器内物质加热到 54 ℃，用 84.9 % TFE，12.1 % 1， 1 - 二氟乙烯和 3.0 % 丙烯的混合物对反应器加压，使压力为 1.59 MPa（230 psig）。以 400 克/小时的速度在反应器中加入 10 % 过硫酸铵去离子水溶液，压力一下降，就用 71 % TFE， 22 % 丙烯和 7 % 1， 1 - 二氟乙烯的混合物补充单体，保持恒压为 1.59 MPa（230 psig）。 5.75 小时后，总共消耗掉 30 kg 单体，计算出的平均反应速度为 50 g/l-h。停止加入引发剂，排出过量的单体。从反应器中排出 22.7 % 固体胶乳，将聚合物滴加到氯化镁水溶液中使之凝结，随后洗涤和干燥，获得橡胶状聚合物。门尼粘度（在 121 ℃时 ML 1+10）为 90。由 NMR 谱测定的数均分子量（M_n）为 88,000（0.17 mol % C_4F_9 端基）。

实施例 4

在 150 升搪瓷衬反应器中加入 105 kg 去离子水， 2,024 g 20 % 全氟辛酸铵的去离子水溶液， 68 g KOH， 376 g K_2HPO_4，和 1,705 g 21 % 全氟丁基亚磺酸钠的去离子水溶液。反复真空/氮气吹扫之后，在搅拌下（210 rpm）将反应器内物质加热到 71 ℃，用 83.8 % TFE， 3.2 % 丙烯和 13 % 1， 1 - 二氟乙烯将反应器加压至 1.59 MPa（230 psig）。以 1.4 千克/小时的速度在反应器中加入 10 % 过硫酸铵水溶液，压力一下降，就用 71 % TFE，22 % 丙烯和 7 % 1， 1 - 二氟乙烯补充单体，保持恒压为 1.59 MPa（230 psig）。加入 3.2 kg 过硫酸铵溶液之后，停止加入，反应继续进行。 5.8 小时后，总共消耗掉 30 kg 单体，计算出的平均反应速度为 49 g/l-h。冷却反

应器，排出过量的单体。分离出 22.5 % 固体聚合物胶乳，并如实施例 1 所述进行处理。分离得到门尼粘度（在 121 ℃时 ML 1+10 ）为 65 的白色橡胶状聚合物。由 NMR 谱测定的数均分子量（ M_n)为 91,000 （ 0.16 mol % C_4F_9 端基）。

实施例 5

在 19 升反应器中加入 14,000 g 去离子水， 50 g K_2HPO_4 缓冲剂， 9 g KOH， 81 g FC - 143 乳化剂，和 324 g 20 % 全氟己基亚磺酸钠水溶液。在搅拌下（ 445 rpm ）将反应器加热到 71 ℃，并用 95 % TFE 和 5 % 丙烯的混合物加压到 2.00 MPa （ 290 psig ）。使用恒压泵，以 135 克/小时的速度在反应器中加入 10 % 过硫酸铵水溶液。当压力下降时（表明发生了反应），用 75 % TFE 和 25 % 丙烯的混合物补充单体，使压力保持 2.00 MPa （ 290 psig ）。加入 389 g 过硫酸铵溶液后，停止加入，继续热反应，直到总共消耗掉 4000 g 单体。这在反应开始后 4 小时 45 分钟达到的，计算出的平均反应速度为 60 g/l-h 。此时，降低搅拌速度，冷却反应器并排气。排出反应器内物质，获得高度透明的胶乳。将胶乳滴加到氯化镁水溶液中使之凝结，获得雪白色的弹性胶，用热的去离子水将它洗涤几次，并在 110 ℃下干燥过夜。获得门尼粘度（在 121 ℃时 ML 1+10 ）为 25 的雪白色的弹性胶。

对比例 C1

按实施例 5 所述制备聚合物，但不加入全氟己基亚磺酸钠，并且开始时分批加入所有的过硫酸铵，而非在一段时间内将它泵入。聚合极慢， 3 小时之后停止聚合。在这段时间内只消耗掉 368 g 单体，计算出的平均反应速度为 9 g/l-h 。

将实施例 1 - 5 与对比例 C1 相比显示出全氟烷基亚磺酸盐的效果。在使用全氟烷基亚磺酸盐的实施例 1 - 5 中，反应进行得很快。在即使分批加入过硫酸盐的对比例 C1 中，聚合速度远低于实施例 1 - 5 的速度。值得注意的是，若在实施例 1 - 5 所述的时间内加入过硫酸盐，而不是分批加入的话，则对比例 C1 的聚合速度还要低。

实施例 6

在 19 升垂直搅拌的聚合反应器中加入 14,000 g 去离子水， 9 g KOH，

50 g K_2HPO_4， 81 g 全氟辛酸铵，和 162 g 20 % $C_6F_{13}SO_2Na$ 的去离子水溶液。然后交替地抽空反应器，用 N_2 吹扫直到 O_2 含量低于 50 ppm。接着抽空反应器，温度升至 71 ℃，搅拌速度设置为 445 rpm。然后，在反应器中加入 455 g TFE 和 8.26 g 丙烯，使压力达到 1.52 MPa（220 psig）。向反应器中加入 5 % $(NH_4)_2S_2O_8$ 的去离子水溶液来引发聚合，通过计量泵以约 4 g/min 的速度直到加入 1 当量的 $(NH_4)_2S_2O_8$（约 370 g 溶液）。当看到压力下降时，开始加入由 93 % TFE 和 7 % 丙烯组成的进料，并由反应器控制系统连续调节，以保持所需的压力。在加入 3,784 g TFE 和 278 g 丙烯之后，将搅拌速度降至 60 rpm 来终止聚合，开始加料后 4 小时，计算出的平均反应速度为 73 g/l-h。然后将反应器排气，冷却并排料，分离出胶乳。冷冻凝结分离出所得的聚合物，用热的去离子水洗涤六次，在 100 ℃ 的烘箱内干燥过夜。当由 DSC 分析时，该聚合物显示出熔融峰温度为 187 ℃ 的宽的熔融转变，和熔融峰温度为 320 ℃ 的小的第二熔融转变，大和小的熔融峰的积分占全部熔融热的 0.5 %（参见图 1）。对聚合物的碳、氢和氟元素分析表明聚合物的组成为 92.3 % TFE 和 7.7 % 丙烯。在 265 ℃、所加负载为 2.5 kg 时，测定聚合物的熔体流动指数（MFI）为 13 g/10 min。

实施例 7

在 150 升垂直搅拌的聚合反应器中加入 120,000 g 去离子水， 78 g KOH， 430 g K_2HPO_4， 694 g 全氟辛酸铵，和 1,023 g 20 % $C_4F_9SO_2Na$ 的去离子水溶液。然后交替地抽空反应器，用 N_2 吹扫直到 O_2 含量低于 50 ppm。接着抽空反应器，温度升至 71 ℃，搅拌速度设置为 210 rpm。然后，在反应器中加入 3929 g TFE 和 79 g 丙烯，使压力达到 1.52 bar（220 psig）。向反应器中加入 5 % $(NH_4)_2S_2O_8$ 的去离子水溶液来引发聚合，通过计量泵以约 25 g/min 的速度直到加入 1 当量的 $(NH_4)_2S_2O_8$（约 3,200 g 溶液）。当看到压力下降时，开始加入由 91 % TFE 和 9 % 丙烯组成的进料，并由反应器控制系统连续调节，以保持所需的压力。在加入 31,300 g TFE 和 3,080 g 丙烯之后，减缓搅拌速度来终止聚合，开始加料后 5 小时，计算出的平均反应速度为 57 g/l-h。然后将反应器排气，冷却并排料，分离出胶乳。在胶乳中加入 HCl 来凝结所得的聚合物，粒化，用去离子水洗涤六次，在 120 ℃ 的烘箱内干燥过夜。当由 DSC 分析时，该聚合物显示出熔融峰温度为 154 ℃ 的宽的熔融转变，和熔融峰温度为 316 ℃ 的小的第二熔融转变，大和小的熔

融峰的积分占全部熔融热的 2.8 %（参见图 2）。对聚合物的碳、氢和氟元素分析表明聚合物的组成为 90.9 % TFE 和 9.1 % 丙烯。在 265 ℃、所加负载为 2.16 kg 时，测定聚合物的熔体流动指数（ MFI ）为 3.3 g/10 min 。

实施例 8

在 86 升垂直搅拌的聚合反应器中加入 52,000 g 去离子水， 140 g KOH， 300 g 全氟辛酸铵， 110 g Na_2SO_3， 2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$，和 1,000 g 20 % $C_6F_{13}SO_2Na$ 的去离子水溶液。然后交替地抽空反应器，用 N_2 吹扫直到 O_2 含量低于 50 ppm 。接着抽空反应器，温度升至 54 ℃，搅拌速度设置为 150 rpm 。然后，在反应器中加入 1256 g TFE 和 37.18 g 丙烯，使压力达到 0.83 MPa （ 120 psig ）。向反应器中加入 10 % $(NH_4)_2S_2O_8$ 的去离子水溶液来引发聚合，通过计量泵以约 3 g/min 的速度直到加入 778 g 溶液。当看到压力下降时，开始加入由 88 % TFE 和 12 % 丙烯组成的进料，并由反应器控制系统连续调节，以保持所需的压力。在加入 7,825 g TFE 和 1080 g 丙烯之后，将搅拌速度缓慢地降至 30 rpm 来终止聚合，开始加料后 5 小时，计算出的平均反应速度为 34 g/l-h 。然后将反应器排气，冷却并排料，分离出胶乳。冷冻凝结分离出所得的聚合物，用热的去离子水洗涤六次，在 100 ℃ 的烘箱内干燥过夜。当由 DSC 分析时，该聚合物显示出熔融峰温度为 103 ℃ 的宽的熔融转变，并且没有高于 300 ℃ 的第二熔融转变（参见图 3 ）。对聚合物的碳、氢和氟元素分析表明聚合物的组成为 88.1 % TFE 和 11.9 % 丙烯．在 190 ℃、所加负载为 2.5 kg 时，测定聚合物的熔体流动指数（ MFI ）为 7 g/10 min 。

对比例 C2

在 19 升垂直搅拌的聚合反应器中加入 14,000 g 去离子水， 9 g KOH， 50 g K_2HPO_4，和 81 g 全氟辛酸铵。然后交替地抽空反应器，用 N_2 吹扫直到 O_2 含量低于 50 ppm 。接着抽空反应器，温度升至 71 ℃，搅拌速度设置为 445 rpm 。然后，在反应器中加入 414 g TFE 和 11.2 g 丙烯，使压力达到 1.59 MPa （ 230 psig ）。向反应器中加入 5 % $(NH_4)_2S_2O_8$ 的去离子水溶液来引发聚合，通过计量泵以约 14 g/min 的速度直到加入 1 当量的 $(NH_4)_2S_2O_8$（约 370 g 溶液）。没有看到表示聚合开始的压力下降。

对比例 C3

按上述美国专利 3,933,733 中实施例 6 所述的方法，在 86 升垂直搅拌的聚合反应器中加入 60,000 g 去离子水，300 g NaOH，300 g 全氟辛酸铵，和 12 g $NaSO_3$．然后交替地抽空反应器，用 N_2 吹扫直到 O_2 含量低于 50 ppm．接着抽空反应器，温度升至 60 ℃，搅拌速度设置为 150 rpm．然后，在反应器中加入 2100 g TFE 和 46.5 g 丙烯，使压力达到 1.72 MPa（250 psig）。向反应器加入 5.7%$(NH_4)_2S_2O_8$ 去离子水溶液引发聚合，通过计量泵以最大泵入速度（约 100 g/min）直到加入 432 g 溶液。当看到压力下降时，开始加入由 88 % TFE 和 12 % 丙烯组成的进料，并由反应器控制系统连续调节，以保持所需的压力。6 小时之后，将搅拌速度减至 50 rpm 来终止聚合，在此期间加入了 3,458 g TFE 和 489.5 g 丙烯，计算出的平均反应速度为 11 g/l-h．然后将反应器排气，冷却并排料，分离出 6 % 的固体胶乳。冷冻凝结分离出所得的聚合物，用去离子水洗涤六次，在 100 ℃ 的烘箱内干燥过夜。当由 DSC 分析时，该聚合物显示出熔融峰温度为 105 ℃ 和 316 ℃ 的两个熔融转变（参见图 4）。大和小的熔融峰的积分表明 26 % 的总熔融热来自 316 ℃ 的熔融峰（参见图 4）。对聚合物的碳、氢和氟元素分析表明聚合物的组成为 88.1 % TFE 和 11.9 % 丙烯。在 265 ℃、所加负载为 15 kg 时，测定聚合物的熔体流动指数（MFI）为 0 g/10 min．

对比例 C4

除了使用全氟辛酸铵作为乳化剂外，按上述美国专利 4,463,144 中所述的方法，在 86 升垂直搅拌的聚合反应器中加入 51,600 g 去离子水，5,600 g 叔丁醇，281 g 全氟辛酸铵，167 g KOH，857 g K_2HPO_4，3.4 g Na_2EDTA，和 2.8 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$．然后交替地抽空反应器，用 N_2 吹扫直到 O_2 含量低于 50 ppm．接着抽空反应器，温度升至 27 ℃，搅拌速度设置为 130 rpm．然后，在反应器中加入 2170 g TFE 和 64.1 g 丙烯，使压力达到 1.52 MPa（220 psig）。向反应器中加入由 175 g $^{+}Na^{-}SO_2CH_2OH$，15 g Na_2EDTA 和 18.4 g KOH 溶于 1810 g 去离子水组成的溶液来引发聚合，通过计量泵（约 3 g/min）直到加入 950 g 溶液。当看到压力下降时，开始加入由 88 % TFE 和 12 % 丙烯组成的进料，并由反应器控制系统连续调节，以保持所需的压力。加入 8,479 g TFE 和 1,173 g 丙烯之后终止聚合，开始加料后 5.5 小时，计算出的平均反应速度为 30 g/l-h．然后将反应器排气，冷

却并排料，分离出聚合物悬浮液。过滤分离出所得的聚合物，用热的去离子水洗涤六次，在 100 ℃的烘箱内干燥过夜。当由 DSC 分析时，该聚合物显示出熔融峰温度为 114 ℃和 321 ℃的两个熔融转变（参见图 5）。大和小的熔融峰的积分表明 27 % 的总熔融热来自 321 ℃的熔融峰（参见图 5）。对聚合物的碳、氢和氟元素分析表明聚合物的组成为 88.8 % TFE 和 11.2 % 丙烯。在 265 ℃、所加负载为 5 kg 时，测定聚合物的熔体流动指数（MFI）为 59 g/10 min。

实施例 6 - 8 和对比例 C2 和 C3 表明，与已有技术中的半结晶聚合物不同，本发明的半结晶聚合物即使有高于 300 ℃的熔融转变也是非常小的。认为本发明半结晶聚合物的改进的熔融加工性能部分是由于不存在高于 300 ℃的显著的熔融转变。

所得聚合物薄膜的 FT - IR 谱表明，对于实施例 6 - 9 未观察到羰基吸收，对于对比例 C2 在 1695 cm^{-1} 处有一比较大的羰基吸收，对于对比例 C3 在 1744 cm^{-1} 处有一中等的羰基吸收。这表明本发明的聚合物不含显著量的含羰基的端基。

在不偏离本发明的范围和精神下，本发明的各种改进和变化对本领域技术熟练者来说将是显而易见的，本发明将不受本文所述的用于例举的内容限制。

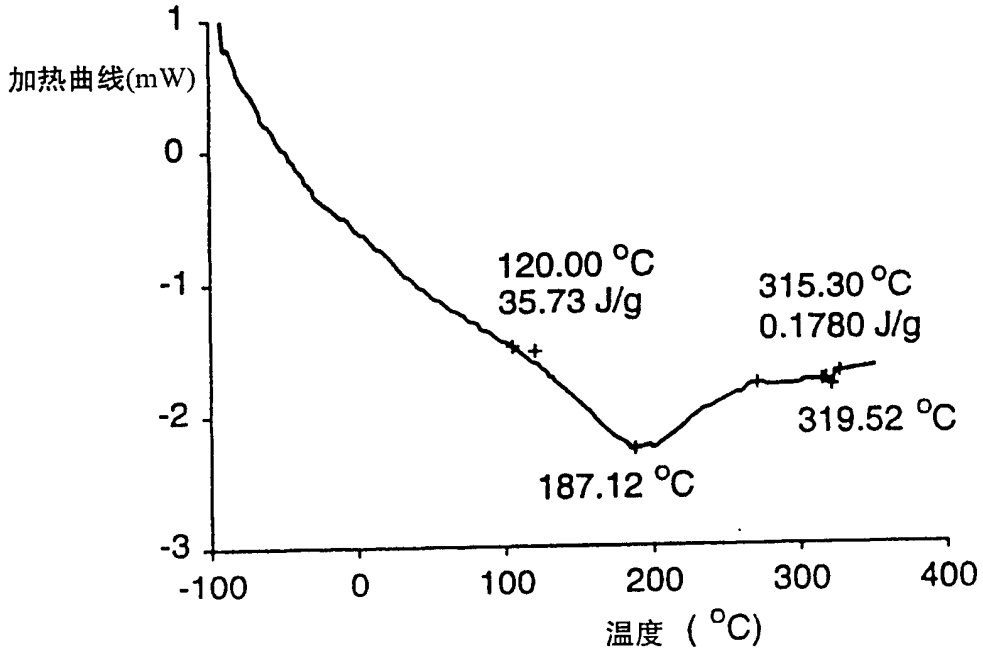

1
加热曲线(mW)
0
-1
-2
-3
120.00 °C
35.73 J/g
315.30 °C
0.1780 J/g
319.52 °C
187.12 °C
-100
0
100
200
300
400
温度 (°C)

图 1

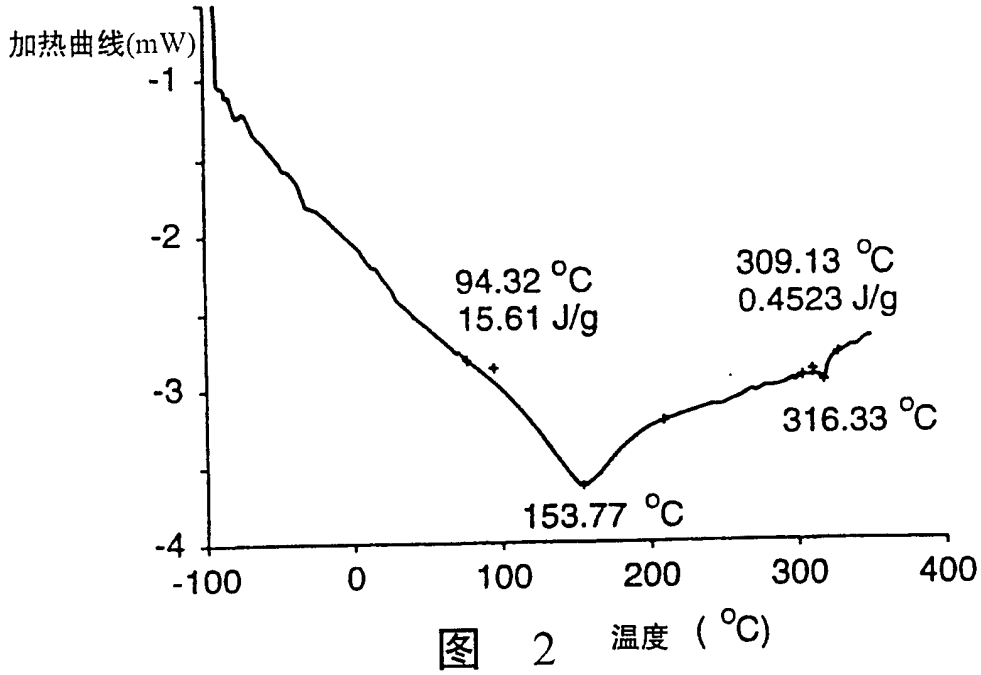

加热曲线(mW)
-1
-2
-3
-4
94.32 °C
15.61 J/g
309.13 °C
0.4523 J/g
316.33 °C
153.77 °C
-100
0
100
200
300
400
温度 (°C)

图 2

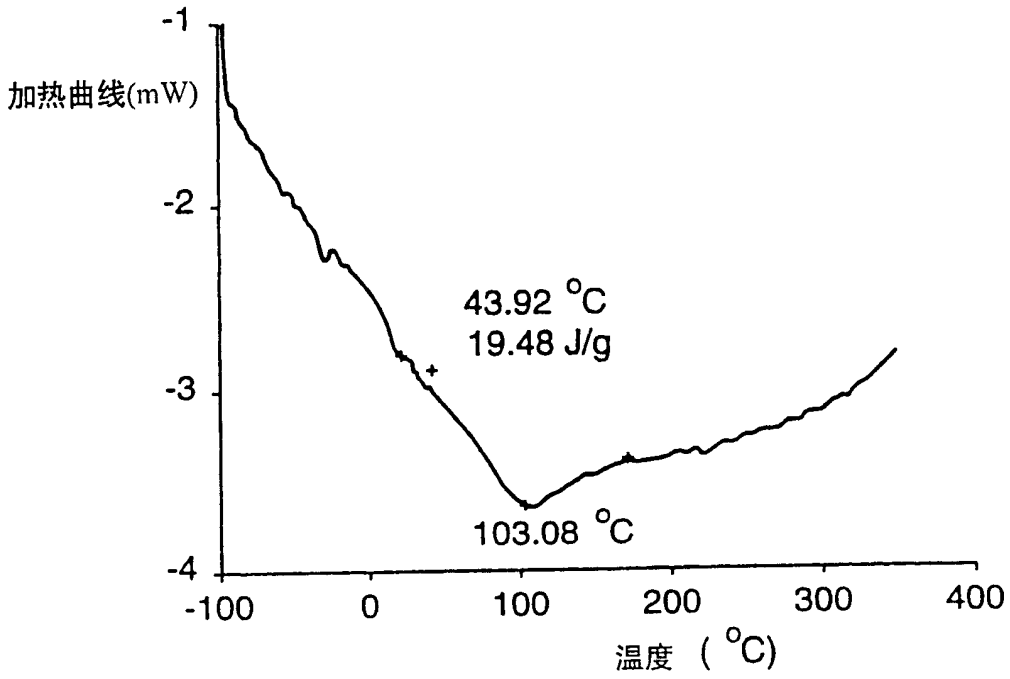

-1
加热曲线(mW)
-2
43.92 °C
19.48 J/g
-3
103.08 °C
-4
-100
0
100
200
300
400
温度 (°C)

图 3

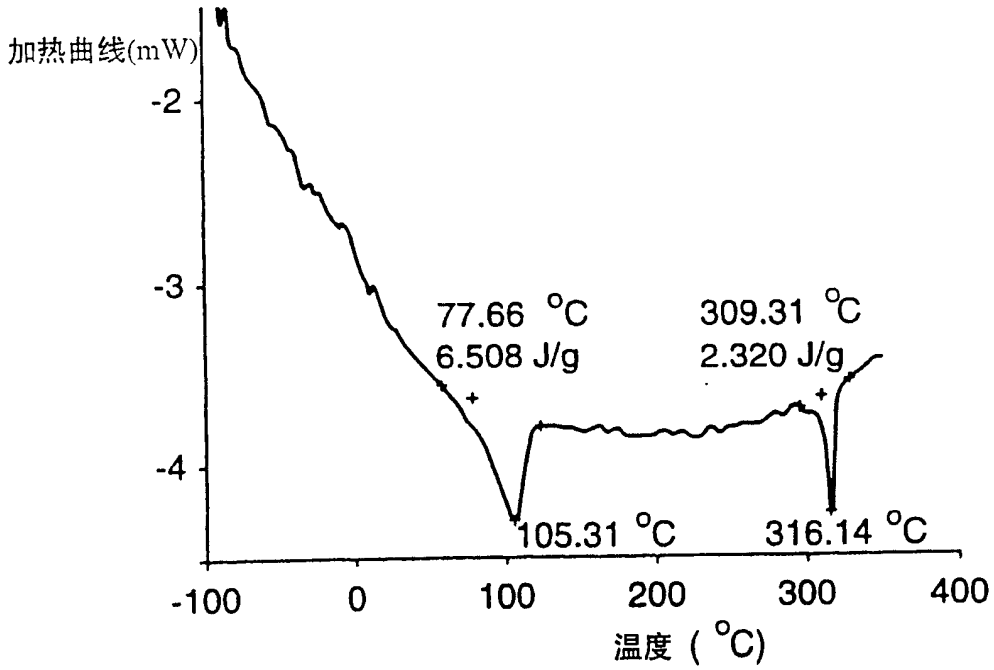

加热曲线(mW)
-2
-3
77.66 °C
6.508 J/g
309.31 °C
2.320 J/g
-4
105.31 °C
316.14 °C
-100
0
100
200
300
400
温度 (°C)

图 4

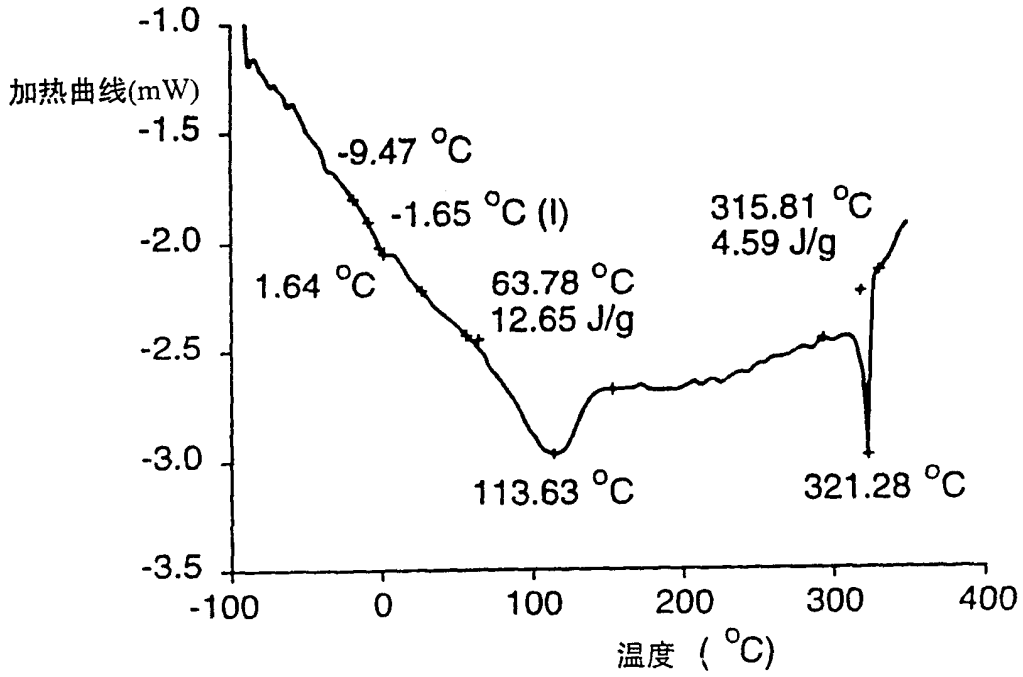

-1.0
加热曲线(mW)
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
-3.5
-100
0
100
200
300
400
温度 (°C)
-9.47 °C
-1.65 °C (I)
1.64 °C
63.78 °C
12.65 J/g
113.63 °C
315.81 °C
4.59 J/g
321.28 °C

图 5