



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96114576.5

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1103788C

[22] 申请日 1996.11.15 [21] 申请号 96114576.5

[30] 优先权

[32] 1995.11.15 [33] DE [31] 19542501.4

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 R·克吕格尔 G·沃斯特

T·A·菲利恰科夫

A·N·科拉尔 S·V·索科诺夫

M·P·格林布勒特

N·V·韦列坚尼科夫

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 过氧化物可交联氟橡胶

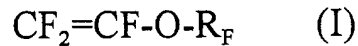
[57] 摘要

本发明涉及过氧化物可交联氟橡胶及其生产方法和用途,所述氟橡胶是由 1,1-二氟乙烯、至少一种氟化丙烯和/或氟化甲基乙烯基醚、至少一种全氟(多氧杂烷基乙烯基醚)、可选地四氟乙烯和交联活性反应性部位聚合单元制备的。

1. 具有交联活性部位的过氧化物可交联氟橡胶，它包含 1,1-二氟
 5 乙烯、可选的四氟乙烯、至少一种氟化丙烯或甲基乙烯基醚和至少一
 种全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)聚合单元，该橡胶包含

- a) 65-82 摩尔%的 1,1-二氟乙烯，
- b) 0-12 摩尔%的四氟乙烯，
- c) 12-23 摩尔%的至少一种氟化丙烯或氟化甲基乙烯基醚，
- d) 0.3-6 摩尔%的至少一种式(I)的全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)

10



式中， $\text{R}_F = -(\text{CF}_2)_m(-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_3$ ，其中 $m=3, n=0$ 或者 $m=2, n=1-4$ ；
 或者式中， $\text{R}_F = (\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_p-\text{C}_q\text{F}_{2q+1}$ ，其中 $p=1-4, q=1$ 或 2 ；和
 e) 0.1-1.0 摩尔%的交联活性反应性部位，其包含至少一个 $\text{C}=\text{C}$

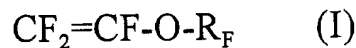
双键、溴和碘残基。

15

2. 根据权利要求 1 的过氧化物可交联氟橡胶，它包含

- a) 70-82 摩尔%的 1,1-二氟乙烯，
- b) 0-12 摩尔%的四氟乙烯，
- c) 16-23 摩尔%的至少一种氟化甲基乙烯基醚，
- d) 0.3-5 摩尔%的至少一种式(I)的全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)

20

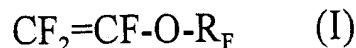


式中， $\text{R}_F = -(\text{CF}_2)_m(-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_3$ ，其中 $m=3, n=0$ 或者 $m=2, n=1-4$ ；
 或者式中， $\text{R}_F = -(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_p-\text{CF}_3$ ，其中 $p=1-4$ ；和
 e) 0.1-1.0 摩尔%的交联活性反应性部位。

3. 根据权利要求 1 的过氧化物可交联氟橡胶，它包含

25

- a) 65-82 摩尔%的 1,1-二氟乙烯，
- b) 0-12 摩尔%的四氟乙烯，
- c) 12-20 摩尔%的至少一种氟化丙烯，
- d) 1-6 摩尔%的至少一种式(I)的全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)



30

式中， $\text{R}_F = -(\text{CF}_2)_m(-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_3$ ，其中 $m=3, n=0$ 或者 $m=2, n=1-4$ ；
 或者式中， $\text{R}_F = -(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_p-\text{CF}_3$ ，其中 $p=1-4$ ；和

e) 0.1-1.0 摩尔%的交联活性反应性部位。

4. 根据权利要求 1 的过氧化物可交联氟橡胶, 其中 d) 是 $R_F = -(\text{CF}_2)_m(-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_3$, $m=2$ 且 $n=1-4$ 的式(I)全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)。

5 5. 根据权利要求 1 的过氧化物可交联氟橡胶, 其中 d) 是 $R_F = -(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_m-\text{CF}_3$, 且 $m=1-4$ 的式(I)全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)。

6. 根据权利要求 1 的过氧化物可交联氟橡胶, 其中 c) 是至少一种选自六氟丙烯、五氟丙烯和全氟甲基乙烯基醚的化合物。

过氧化物可交联氟橡胶

5 本发明涉及过氧化物可交联氟橡胶、其生产方法及其用途。该氟橡胶是由 1,1-二氟乙烯、至少一种氟化丙烯和/或氟化的甲基乙烯基醚、至少一种全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)、可选的四氟乙烯和交联活性反应性部位的聚合单元组成的。

10 众所周知，基于 1,1-二氟乙烯(VDF)、六氟丙烯(HFP)和可选的四氟乙烯(TFE)的氟橡胶在大大超过 200 °C 的温度下的应用中表现出良好的溶胀和老化特性。然而，它们在低温范围内的弹性却不尽人意。所述过氧化物可交联氟橡胶的玻璃化转变温度在 0 °C 和 -20 °C (在最佳的情况下)之间。

然而，对于许多应用而言，关键的应用阈值是不超过 -30 °C。

15 因而，人们为提高氟橡胶的低温柔性作出了巨大的努力。

一种已知的方法是部分地或完全地用全氟(烷基乙烯基醚)单元(CF₂=CF-O-R_F)代替 HFP，其中 R_F 可以是例如全氟化烷基残基例如 -CF₃、-C₂F₅ 或 -C₃F₇。可以提及的相关文献是专利 DE-A 1 240 670, DE-A 2 457 102, EP-A 525 685, EP-A 525 687, FR 2 347 389 和 US 4 035565。

20 然而，即使这些价格昂贵的全氟(烷基乙烯基醚)共聚单元的最大可能含量也不会带来过氧化物可交联氟橡胶的玻璃化转变温度(T_g)的降低，这对于上述目的已经足够。

也可以不使用全氟(烷基乙烯基醚)，而使用含有一个以上醚键的全氟(乙烯基醚)单元(所谓全氟(烷基乙烯基醚)单元)，因为它们能够更明显地改善氟橡胶的低温柔性。未支化的全氟(多氧杂烷基乙烯基醚)单元在这里能够比支化单元更有效地降低 T_g。关于含有这样的全氟(多氧杂烷基乙烯基醚)单元的氟橡胶的对比文献可以提及专利 EP-A 0

077 998 和 EP-A 0 290 848。

因为根据先有技术在氟橡胶中必须含有相对于全部氟橡胶非常高的比例的价格昂贵的全氟(多氧杂烷基乙烯基醚)单元, 所以这样的具有极佳的低温特性的氟橡胶的生产成本非常高。此外, VDF 或 TFE 与全氟(多氧杂烷基乙烯基醚)单元的共聚能力差, 导致长的反应时间和低的收率。关于这一点可以再次提及专利 EP-A 0 077 988 和 EP-A 0 290 848。

从而, 本发明的目的是提供过氧化物可交联的氟橡胶, 它与先有技术的橡胶(VDF/HFP/TFE 橡胶)相比玻璃化转变温度明显降低, 而仅使用了尽可能少量的价格昂贵的改性共聚单体结构单元。

我们惊讶地发现, 这一目的可以通过一种环氧化合物可交联氟橡胶达到, 该氟橡胶含有一定比例的至少一种氟化的丙烯和/或氟化的甲基乙烯基醚、至少一种式(I)的全氟(多氧杂烷基乙烯基醚)单元、1,1-二氟乙烯和可选的四氟乙烯作为聚合单元以及可交联活性反应性部位。式(I)如下:



其中, $\text{R}_F = -(\text{CF}_2)_m(-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_3$;

其中, $m=3$ 且 $n=0$

或者 $m=2$ 且 $n=1-4$

或者 $\text{R}_F = -(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_p\text{C}_n\text{F}_{2q+1}$;

其中 $p=1-4$ 且 $q=1$ 或 2 。

因此, 本发明提供具有交联活性部位的过氧化物可交联氟橡胶, 它包含 1,1-二氟乙烯、可选的四氟乙烯、至少一种氟化丙烯或甲基乙烯基醚和至少一种全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)聚合单元, 其特征在于该橡胶含有

a) 65-82%(摩尔)1,1-二氟乙烯,

- b) 0-12%(摩尔)四氟乙烯,
 c) 12-23%(摩尔)至少一种氟化丙烯或氟化甲基乙烯基醚,
 d) 0.3-6%(摩尔)至少一种式(I)的全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)



式中, $\text{R}_F = -(\text{CF}_2)_m(-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_3$, 其中 $m=3$, $n=0$ 或者
 $m=2$, $n=1-4$;

或者式中, $\text{R}_F = (\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_p-\text{C}_n\text{F}_{2q+1}$, 其中 $p=1-4$, $q=1$ 或
 10 2 ; 和

e) 0.1-1.0%(摩尔)交联活性反应性部位。

其中, 所有成分之和为 100%(摩尔)。

在本发明的一个优选的实施方案中, 过氧化物可交联氟橡胶不含
 四氟乙烯。在本发明的另一个优选的实施方案中, 本发明的氟橡胶含
 15 有 5-12%(摩尔)四氟乙烯。

对于本发明的目的而言, 氟化丙烯 c)最好是式 $\text{C}_3\text{H}_n\text{F}_{6-n}$ (其中 $n=0-5$)
 化合物, 特别优选六氟丙烯以及 1-氢和 2-氢五氟丙烯。用于本发明的
 氟化甲基乙烯基醚 c)最好是式 $\text{C}_3\text{H}_n\text{F}_{6-n}$ (其中 $n=0-3$)化合物, 特别优
 选甲基三氟乙烯基醚、三氟甲基乙烯基醚和全氟甲基乙烯基醚。

成分 c)特别优选六氟丙烯、五氟丙烯和/或全氟甲基乙烯基醚中的
 20 至少一种。

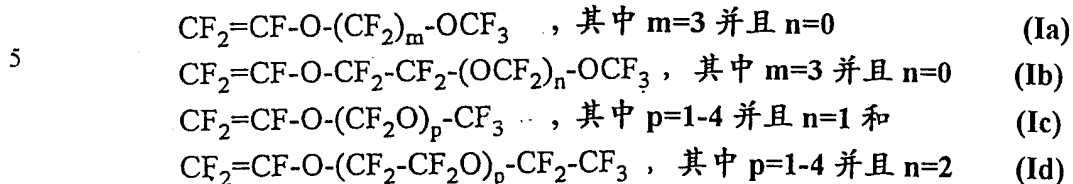
对于本发明的目的而言, 全氟(多氧杂烷基乙烯基醚) d)是式(I)化
 合物



式中, $\text{R}_F = -(\text{CF}_2)_m(-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_3$, 其中 $m=3$, $n=0$ 或者 $m=2$,
 $n=1-4$; 其中优选 $m=2$ 且 $n=1-4$ 和 $m=3$ 且 $n=0$ 的组合;

或者式中, $R_F = (\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O})_p\text{-C}_n\text{F}_{2q+1}$, 其中 $p=1-4$, $q=1$ 或 2 ;
 优选 $p=1-4$ 且 $q=1$.

从而式 I 包括下式化合物:



式(Ia)和(Ib)化合物特别优选作为成分 d)。关于式(I)的全氟(多氧杂
 烷基乙烯基醚)的制备可参见 US 3 321 532, US 3 326 984, US3 450 684,
 10 US 3 692 843 和 EP-A 290 848。

对于本发明的目的而言, 可交联活性部位 e)最好是 C=C 双键和/
 或溴或碘残基, 它们是通过在含有至少两个 C=C 双键的化合物例如三
 烯丙基异氰尿酸酯或者 US 5 247 036 或 US 5 214 115 所述的化合物和/
 或烯烃和/或含有溴和/或碘的饱和化合物的存在下聚合引入的, 和/或
 15 是按照 DE 4 440 201.5 或 DE 19 30 636.8 所述的方法引入的。所述含
 有溴和/或碘的饱和化合物的例子有: 一溴三氟乙烯、一溴四氟丁烯、
 二氟一溴乙烯、全氟(2-溴乙基乙烯基醚)和二碘甲烷或 DE-A 4 023 657,
 US 4 943 622, EP-A 208 314 或 US 4 973 634 所述的化合物。

在本发明的一个优选的实施方案中, 该过氧化物可交联氟橡胶含
 20 有:

- a) 70-82%(摩尔)1,1-二氟乙烯,
- b) 0-12%(摩尔)四氟乙烯,
- c) 16-23%(摩尔)至少一种氟化甲基乙烯基醚,
- d) 0.3-5%(摩尔)至少一种式(I)的全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)

25



式中, $R_F = (\text{CF}_2)_m\text{(-O-CF}_2)_n\text{-O-CF}_3$, 其中 $m=3$, $n=0$ 或者 $m=2$,

$n=1-4$;

或者式中, $R_F = -(CF_2-CF_2-O)_m-CF_3$, 其中 $m=1-4$; 优选 $R_F = (CF_2)_m(-O-CF_2)_n-O-CF_3$, 其中 $m=3$ 且 $n=0$ 或者 $m=2$ 且 $n=1-4$; 和

5 e) 0.1-1.0%(摩尔)交联活性反应性部位。

在本发明的又一个优选的实施方案中, 该过氧化物可交联氟橡胶含有:

a) 65-82%(摩尔)1,1-二氟乙烯,

b) 0-12%(摩尔)四氟乙烯,

10 c) 12-20%(摩尔)至少一种氟化丙烯,

d) 1-6%(摩尔)至少一种式(I)的全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚)



15 式中, $R_F = -(CF_2)_m(-O-CF_2)_n-O-CF_3$, 其中 $m=3$, $n=0$ 或者 $m=2$, $n=1-4$;

或者式中, $R_F = -(CF_2-CF_2-O)_p-CF_3$; 其中 $m=1-4$, 优选 $R_F = (CF_2)_m(-O-CF_2)_n-O-CF_3$, 其中 $m=3$ 且 $n=0$ 或者 $m=2$ 且 $n=1-4$, 和

e) 0.1-1.0%(摩尔)交联活性反应性部位。

20 按照 ASTM-D 测定的门尼粘度(ML_{1+10} , 120 °C)优选不超过 120。

本发明还提供生产本发明的过氧化物可交联氟橡胶的方法, 根据该方法, 将成分 a), c)至 e)和可选的 b)在溶液、悬浮液或乳液中在 0 °C 至 120 °C 在加压下自由基共聚。

25 在本发明的一个优选的实施方案中, 将成分 a), c)至 e)和可选的 b)以水性分散体的形式在全氟化的乳化剂存在下用自由基引发剂体系在 20-80 °C 的温度和不少于 200kPa 的压力下共聚。

可以用已知的聚合方法例如本体聚合、溶液聚合和乳液聚合生产本发明的氟橡胶。优选使用水性乳液聚合来生产。分散体用单一的含

氟乳化剂、单一的种子胶乳或由种子乳液和氟化的乳化剂组成的混合物来稳定化。优选使用氟化的乳化剂，例如 C₆-C₁₂ 全氟羧酸或全氟磺酸或基于六氟丙烷氧化物低聚物的全氟烷基羧酸的水溶性盐。可以提及作为例子的化合物是全氟辛酸的钠盐或铵盐和全氟(2,5-二甲基-3,6-二氧杂壬酸)的钠盐或铵盐全氟辛基硫酸的锂盐。乳化剂的使用浓度是最好是 0.05-2%(重量)、特别优选 0.1-1.5%(重量)(相对于水相计)。乳化剂可以在聚合开始之前加到溶液中，或者也可以在整个聚合物过程中不断地分批加入。如果使用种子胶乳，它由平均粒径不超过 60nm 的含氟聚合物颗粒组成，并且被一种或多种所述乳化剂稳定化。

10 自由基共聚最好用已知的适用于上述反应介质的化合物来引发。因而，在溶液聚合和悬浮聚合中最好使用有机油溶性过氧化物，它还可以是氟化的，例如过氧化苯甲酰、过氧化三氟乙酰，或有机可溶性偶氮化合物例如偶氮二异丁腈。对于本发明的过氧化物可交联氟橡胶优选乳液聚合生产，在这种情况下，使用水溶性化合物作引发剂，
15 例如过硫酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐等，通常是其钠盐或铵盐的形式。

根据聚合温度和引发剂的分解常数(decay constant)，当聚合在低温下进行，还要使用分解促进剂(一般是还原剂)。可以用于此目的的化合物的例子有：硫化合物例如亚硫酸钠、焦亚硫酸钠或 Rongalite C(甲脒亚磺酸)，金属盐，例如铁(II)或钴(II)盐，有机金属化合物等。

20 还可以使用由至少一种锰化合物组成的引发剂体系或者由两种或更多种氧化数不小于 3 的锰化合物与可选的还原剂例如羧酸、二元羧酸、多元醇和羟基羧酸的混合物组成的引发剂体系。

共聚合的反应温度在 0 °C 至 +120 °C 之间，优选为 20-80 °C。聚合温度取决于所用的共聚单体的反应性和待产生的本发明的过氧化物可交联氟橡胶的所需性能。
25

共聚合最好在升高的压力下进行。该压力应当至少为 200kPa，但不必超过 10000kPa。所选的压力取决于所需的聚合速率和所需的各成分含量，因为通过所用的压力可以调节溶解度，从而调节竞聚率。

为了调节所得的本发明氟橡胶的分子量，必要时可以使用链转移剂例如甲醇、异丙醇、乙酸乙酯、丙二酸二乙酯、四氯化碳以及含有碘、溴和碘/溴的物质。

5 本发明的氟橡胶可以分批法生产，但优选使用半连续法或连续法生产。

本发明的氟橡胶可以用常规方法自由基交联。优选使用的自由基引发剂是 100 °C 的分解半衰期至少为 5 分钟的过氧化物，例如过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化苯、二(叔丁基过氧化异丙基)苯、2,5-二(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基己烷或 2,5-二(叔丁基过氧化)-2,5-二甲基己-3-炔。

10 在这里，过氧化物的加入量相对于 100 份本发明的氟橡胶为 0.5-10 重量份、特别优选 1-5 重量份。

可以再加入助硫化剂，特别是在加压硫化时，以达到更好的硫化和机械性能。可以用许多具有两个或更多个双键的化合物作助硫化剂，例如三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯、三(甲基)烯丙基异氰尿酸酯、四甲基四乙烯基四硅氧烷、亚磷酸三烯丙酯和 N,N'-间亚苯基-二马来酰亚胺，其用量相对于 100 份本发明的氟橡胶优选为 0.1-15、特别优选 0.5-10 重量份。

20 该可硫化混合物也可以含有金属例如镁、钙、铅、锌和钡的氧化物或氢氧化物或者与有机酸残基的碱性盐例如乙酸钠、草酸镁或碳酸镁或碱性磷酸铅或其组合作为酸接受体，其用量相对于 100 份本发明的氟橡胶为不超过 15 重量份。

还可以加入其它已知的填充剂、补强材料、增塑剂、润滑剂、加工助剂、颜料等。

25 上述混合物成分向本发明的过氧化物可交联氟橡胶中的混入是用已知的混合方法例如在开炼机或密炼机中进行的。

第一阶段的硫化一般是在 120-200 °C 加压进行的，以产生尺寸稳定的形状，然后在鼓风烘箱中后硫化以建立最终的性能。

本发明的氟橡胶可以用例如注塑、传递成型或压塑之类的常规方法加工成交联的模塑件。

本发明还延伸到本发明的氟橡胶在生产工业橡胶制品(例如密封料、软管和密封圈)中的用途。

5 下述实施例用来说明本发明，并不对其范围构成限制。

实施例 1

10 将447克蒸馏水、5克乳化剂 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 和作为引发剂的1.0克 $(NH_4)_2S_2O_8$ 和0.12克 $Na_2S_2O_5$ 引入一个抽真空的和经过氩气吹扫的1升的反应容器中。将由76.3克VDF、59.4克全氟甲基乙烯基醚、1.1克1,1-二氟一溴乙烯和13.2克 $CF=CF_2-O-CF_2-CF_2-(O-CF_2)_2-O-CF_3$ 以75.0:22.5:0.5:2.0%(摩尔)的摩尔比组成的单体混合物引入贮罐中，引入时应使得贮罐中的压力为4000-10000kPa，温度为20-25°C。将一定量的单体混合物通过贮罐底部的出口输送到反应容器中，使得反应容器中的压力达到300kPa。将反应混合物加热至50°C，
15 通过引入更多的上述单体混合物将压力调节至1000-1100kPa。反应一开始压力便下降，通过周期性引入更多的上述单体混合物将压力调节至1000-1100kPa，直至完全消耗。经过17小时反应时间后，将反应混合物冷却至20°C，加入50克含有3%(重量) $NaNO_2$ 的水溶液使反应终止。再经过3-5分钟的搅拌后，将混合物脱气，冷冻或加入2%氯化钙溶液使胶乳絮凝。然后将混合物过滤，用热水将聚合物洗涤，最后于70°C
20 和标准压力下干燥(95%收率)。根据 ^{19}F -NMR谱，该聚合物产物含有比例为78.7:19.2:0.4:1.7%(摩尔)的单体单元VDF、全氟甲基乙烯基醚、1,1-二氟一溴乙烯和 $CF=CF_2-O-CF_2-CF_2-(O-CF_2)_2-O-CF_3$ 。在六氟化苯溶剂中于25°C下测定的 $[\eta]$ 值为0.62 dl/g。门尼粘度是按照ASTM-D
25 1646于100°C下测定的。10分钟后测得的值为71。

为测定玻璃化转变温度，在静重力的作用下，以5K/分钟的速率将圆柱状试样冷却至预期的玻璃化转变温度以下。等10分钟后，取下重物，以1K/分钟的速率将试样加热，在该过程中记录温度和伸长率。

玻璃化转变温度(即开始均匀变形时的温度)为-39℃。

由聚合物和下述物质在开炼机上制备了过氧化物可交联混合物(其中所述量(重量份)相对于100重量份聚合物计): 30份炭黑T900、4份氢氧化钙、2份三烯丙基异氰尿酸酯和5份 Peroximon (1,3-二(叔丁基过氧化异丙)苯和1,4-二(叔丁基过氧化异丙)苯)。将所得混合物在170℃下、在至少5900kPa的压力下模压10分钟,然后趁热脱模,冷却至25℃。在25℃下存放至少6小时后,将试样加热30分钟后,在鼓风烘箱中于100℃后硫化60分钟;再加热30分钟后,于150℃后硫化30分钟;;再加热30分钟后,于200℃后硫化30分钟;再加热30分钟后,于250℃后硫化24小时。将试样于25℃存放至少6小时后再进行剩下的测试。拉伸应力/伸长率按照ASTM D-412测定,拉伸强度为11.8MPa,断裂伸长为170%。为测定压缩变定,将圆柱状试样(直径和高度均为10毫米)于200℃压缩至20%,保持24小时,然后于25℃存放30分钟。然后测得的压缩变定值为21%。

15

实施例2

将450克蒸馏水、2.5克乳化剂 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 和作为引发剂的0.4克 $(NH_4)_2S_2O_8$ 和0.08克 $Na_2S_2O_5$ 引入一个抽真空的和经过氩气吹扫的1升的反应容器中。然后将由77.5克VDF、66.3克全氟甲基乙烯基醚、0.9克1,1-二氟一溴乙烯和8.3克 $CF_2=CF-O-(CF_2-CF_2-O)_3-CF_3$ 以75.0:23.6:0.4:1.0%(摩尔)的摩尔比组成的单体混合物象实施例1那样从贮罐中引入,使压力为300kPa。将反应混合物加热至50℃,通过引入更多上述单体混合物将压力调节至1000-1100kPa。反应一开始压力便下降,通过周期性引入更多的上述单体混合物将压力调节至1000-1100kPa,直至完全消耗。经过28小时的反应时间后,将反应混合物冷却至20℃,加入50克含有3%(重量) $NaNO_2$ 的水溶液使反应终止。再经过3-5分钟的搅拌后,将混合物脱气,冷冻或加入2%氯化钙溶液使胶乳絮凝。

25

然后将混合物过滤，用热水将聚合物洗涤，最后于 70 °C 和标准压力下干燥(83%收率)。根据 ^{19}F -NMR 谱，该聚合物产物含有比例为 79.2:20.1:0.3:0.4%(摩尔)的单体单元 VDF、全氟甲基乙烯基醚、1,1-二氟一溴乙烯和 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_3-\text{CF}_3$ 。[η]值为 0.52 dl/g，门尼粘度(100 °C)为 71，玻璃化转变温度为-37 °C。

象实施例 1 所述那样，从聚合物制备了混合物并硫化。试样的拉伸强度为 14.0 MPa，断裂伸长为 180%，压缩变定为 18%。

比较例 1 (与实施例 1 和 2 比较)

将 447 克蒸馏水、2.5 克乳化剂 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 和作为引发剂的 1.25 克 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 0.15 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 引入一个抽真空的和经过氩气吹扫的 1 升的反应容器中。然后将由 80.6 克 VDF、68.2 克全氟甲基乙烯基醚和 1.2 克 1,1-二氟一溴乙烯以 75.0:24.5:0.5%(摩尔)的摩尔比组成的单体混合物象实施例 1 那样从贮罐中引入，使得压力为 300kPa。将反应混合物加热至 52°C，通过引入更多上述单体混合物将压力调节至 1000-1100kPa。反应一开始压力便下降，通过周期性引入更多上述单体混合物将压力调节至 1000-1100kPa，直至完全消耗。经过 11 小时的反应时间后，将反应混合物冷却至 20 °C，加入 50 克含有 3%(重量) NaNO_2 的水溶液使反应终止。再经过 3-5 分钟的搅拌后，将混合物脱气，冷冻或加入 2%氯化钙溶液使胶乳絮凝。然后将混合物过滤，用热水将聚合物洗涤，最后于 70 °C 和标准压力下干燥(92%收率)。根据 ^{19}F -NMR 谱，该聚合物产物含有比例为 76.9:22.7:0.4%(摩尔)的单体单元 VDF、全氟甲基乙烯基醚和 1,1-二氟一溴乙烯。[η]值为 0.55 dl/g，门尼粘度(100 °C)为 75，玻璃化转变温度为-35 °C。

象实施例 1 所述那样，从聚合物制备了混合物并硫化。试样的拉伸强度为 14.0 MPa，断裂伸长为 190%，压缩变定为 28%。

实施例 3

将 456 克蒸馏水、5 克乳化剂 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 和作为引发剂的 1.25 克 $(NH_4)_2S_2O_8$ 和 0.12 克 $Na_2S_2O_5$ 引入一个抽真空的和经过氩气吹扫的 1 升的反应容器中。然后将由 77.1 克 VDF、51.8 克 HFP、1.2 克 1,1-二氟一溴乙烯和 20.03 克 $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-(O-CF_2)-O-CF_3$ 以 75.0:21.5:0.5:3.0%(摩尔)的摩尔比组成的单体混合物象实施例 1 那样从贮罐中引入,使压力为 300kPa。将反应混合物加热至 50°C,通过引入更多上述单体混合物将压力调节至 1000-1100kPa。反应一开始压力便下降,通过周期性引入更多的上述单体混合物将压力调节至 1000-1100kPa,直至完全消耗。经过 24 小时的反应时间后,将反应混合物冷却至 20 °C,加入 50 克含有 3%(重量) $NaNO_2$ 的水溶液使反应终止。再经过 3-5 分钟的搅拌后,将混合物脱气,冷冻或加入 2%氯化钙溶液使胶乳絮凝。然后将混合物过滤,用热水将聚合物洗涤,最后于 70 °C 和标准压力下干燥(93%收率)。根据 $^{19}F-NMR$ 谱,该聚合物产物含有比例为 78.7:18.7:0.3:2.3%(摩尔)的单体单元 VDF、HFP、1,1-二氟一溴乙烯和 $CF=CF_2-O-CF_2-CF_2-(O-CF_2)_2-O-CF_3$ 。[η] 值为 0.48 dl/g, 门尼粘度(100 °C)为 73, 玻璃化转变温度为 -35 °C。

象实施例 1 所述那样,从聚合物制备了混合物并硫化。试样的拉伸强度为 13.0 MPa, 断裂伸长为 160%, 压缩变定为 15%。

比较例 2 (与实施例 3 比较)

将 445 克蒸馏水、2.5 克乳化剂 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 和 1.25 克引发剂 $(NH_4)_2S_2O_8$ 引入一个抽真空的和经过氩气吹扫的 1 升的反应容器中。然后将由 84.2 克 VDF、64.5 克 HFP 和 1.3 克 1,1-二氟一溴乙烯以 75.0:24.5:0.5%(摩尔)的摩尔比组成的单体混合物象实施例 1 那样从贮罐中引入,使压力为 300kPa。将反应混合物加热至 60°C,通过引入更多上述单体混合物将压力调节至 1000-1100kPa。反应一开始压力便下降,通过周期性引入更多的

上述单体混合物将压力调节至 1000-1100kPa, 直至完全消耗。经过 15 小时的反应时间后, 将反应混合物冷却至 20 °C, 加入 50 克含有 3%(重量) NaNO₂ 的水溶液使反应终止。再经过 3-5 分钟的搅拌后, 将混合物脱气, 冷冻或加入 2%氯化钙溶液使胶乳絮凝。然后将混合物过滤, 用热水将聚合物洗涤, 最后于 70 °C 和标准压力下干燥(93%收率)。根据 ¹⁹F-NMR 谱, 该聚合物产物含有比例为 79.1:20.6:0.3%(摩尔)的单体单元 VDF、HFP 和 1,1-二氟一溴乙烯。[η]值为 0.38 dl/g, 门尼粘度(100 °C)为 91, 玻璃化转变温度为 -22 °C。

象实施例 1 所述那样, 从聚合物制备了混合物并硫化。试样的拉伸强度为 16.1 MPa, 断裂伸长为 215%, 压缩变定为 35%。

实施例 4

将 450 克蒸馏水、5 克乳化剂 C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COONH₄ 和作为引发剂的 1.0 克(NH₄)₂S₂O₈ 和 0.12 克 Na₂S₂O₅ 引入一个抽真空的和经过氩气吹扫的 1 升的反应容器中。然后将由 64.3 克 VDF、49.9 克 HFP、1.1 克 1,1-二氟一溴乙烯 15.5 克 TFE 和 19.2 克 CF₂=CF-O-CF₂-CF₂-(O-CF₂)-O-CF₃ 以 65.0:21.5:0.5:10.0:3.0%(摩尔)的摩尔比组成的单体混合物象实施例 1 那样从贮罐中引入, 使压力为 300kPa。将反应混合物加热至 50°C, 通过引入更多的上述单体混合物将压力调节至 1000-1100kPa。反应一开始压力便下降, 通过周期性引入更多的上述单体混合物将压力调节至 1000-1100kPa, 直至完全消耗。经过 33 小时的反应时间后, 将反应混合物冷却至 20 °C, 加入 50 克含有 3%(重量) NaNO₂ 的水溶液使反应终止。再经过 3-5 分钟的搅拌后, 将混合物脱气, 冷冻或加入 2%氯化钙溶液使胶乳絮凝。然后将混合物过滤, 用热水将聚合物洗涤, 最后于 70 °C 和标准压力下干燥(94%收率)。根据 ¹⁹F-NMR 谱, 该聚合物产物含有比例为 70.0:17.5:0.3:10.0:2.3%(摩尔)的单体单元 VDF、HFP、1,1-二氟一溴乙烯、TFE 和 CF=CF₂-O-CF₂-CF₂-(O-CF₂)₂-O-CF₃。[η]值为 0.48 dl/g。门尼粘度(100 °C)为 120, 玻璃化转

变温度为-35℃。

象实施例1所述那样，从聚合物制备了混合物并硫化。试样的拉伸强度为15.0 MPa，断裂伸长为195%，压缩变定为12%。

5 比较例3(与实施例4比较)

将450克蒸馏水、2.5克乳化剂 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 和1.25克引发剂 $(NH_4)_2S_2O_8$ 引入一个抽真空的和经过氩气吹扫的1升的反应容器中。然后将由70.1克 VDF、61.9克 HFP、1.2克1,1-二氟一溴乙烯和16.8克 TFE 以
10 65.0:24.5:0.5:10.0%(摩尔)的摩尔比组成的单体混合物象实施例1那样从贮罐中引入，使压力为300kPa。将反应混合物加热至50℃，通过引入更多的上述单体混合物将压力调节至1000-1100kPa。反应一开始压力便下降，通过周期性引入更多的上述单体混合物将压力调节至1000-1100kPa，直至完全消耗。经过14小时的反应时间后，将反应混合物冷却至20
15 ℃，加入60克含有3%(重量) $NaNO_2$ 的水溶液使反应终止。再经过3-5分钟的搅拌后，将混合物脱气，冷冻或加入2%氯化钙溶液使胶乳絮凝。然后将混合物过滤，用热水将聚合物洗涤，最后于70℃和标准压力下干燥(94%收率)。根据 ^{19}F -NMR谱，该聚合物产物含有比例为67.3:21.5:0.3:10.9%(摩尔)的单体单元VDF、HFP、1,1-二氟一溴乙烯和 TFE。 $[\eta]$ 值为0.33 dl/g，门尼粘度(100℃)为68，玻璃化转变温度为-17℃。

象实施例1所述那样，从聚合物制备了混合物并硫化。试样的拉伸强度为13.5 MPa，断裂伸长为140%，压缩变定为15%。

25 比较例说明了成分d)对玻璃化转变温度的影响：它确定了低温柔性。没有成分d)，则玻璃化转变温度比有成分d)的高得多(参见比较1和2并与实施例1和3比较)。

此外，实施例1和2说明，与比较例1相比，价格昂贵的氟化甲基乙烯基醚可以部分地或完全地用全氟氧杂烷基乙烯基醚代替，相对

于整个混合物需要量也少得多。

比较例	1			2	
实施例		1	2		3
产物中的氟化甲基乙烯基醚(c), mol%	22.7	19.2	20.1	-	-
产物中的全氟-(多氧杂烷基乙烯基醚(d), mol%	-	1.7	0.4	-	2.3
Tg	-35 °C	-39 °C	-37 °C	22 °C	-35 °C

- 应当理解，上述说明和实施例是说明性的而不对本发明构成限制，
- 5 本领域技术人员能够很自然地从中得知在本发明的实质和范围之内的其它实施方案。