

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F214/18
C08F 2/22



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02809124.8

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日 [11] 授权公告号 CN 1223619C

[22] 申请日 2002.4.30 [21] 申请号 02809124.8 [30] 优先权 [32] 2001. 5. 2 [33] US [31] 60/288,172 [86] 国际申请 PCT/US2002/013641 2002.4.30 [87] 国际公布 WO2002/088206 英 2002.11.7 [85] 进入国家阶段日期 2003.10.30 [71] 专利权人 3M 创新有限公司 地址 美国明尼苏达州 [72] 发明人 H·卡什帕尔 K·欣策 G·德怀特 审查员 冯 奕	[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 代理人 周承泽
权利要求书 2 页 说明书 22 页	

[54] 发明名称 制备氟聚合物的无乳化剂水乳液聚合方法

[57] 摘要

无乳化剂的氟聚合物生产方法，其中(a)使用氧化剂与还原剂的混合物引发聚合反应，并在聚合过程中再添加氧化剂或还原剂中的一种而不是两者都加，或者(b)加入氧化性金属离子引发聚合并在聚合过程中再添加氧化性金属离子。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 制备包含由相互不同的至少一种第一和至少一种第二单体得到的重复单元的氟聚合物的方法，所述第一单体是选自四氟乙烯和/或偏二氟乙烯的含
5 氟烯烃，所述第二单体是选自氟乙烯、全氟烷基乙烯单体、乙烯、丙烯、氟化烯丙基醚、氟化乙烯基醚以及偏二氟乙烯的至少一种共聚单体，所述方法包括将所述第一及第二单体在不加入表面活性剂的情况下进行水乳液聚合，所述方法的特征在于，使用氧化剂与还原剂的混合物来引发聚合反应，并在聚合过程中再加入氧化剂或还原剂，但不是两者都加。
- 10 2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述氧化剂是过硫酸盐。
3. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述氟聚合物是半结晶氟聚合物或非晶态氟聚合物。
4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述氟聚合物是选自偏二氟
15 乙烯与六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯与偏二氟乙烯的共聚物、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯与乙烯的共聚物、四氟乙烯与全氟乙烯醚的共聚物以及偏二氟乙烯与全氟乙烯醚的共聚物。
5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述氟聚合物是一种共聚物，该共聚物选自四氟乙烯、六氟丙烯以及全氟乙烯醚的共聚物以及四氟乙烯、偏二氟乙烯以及六氟丙烯的共聚物。
- 20 6. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述氟聚合物是还含有固化位点组分的可固化氟弹性体。
7. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述氟聚合物是熔点在60℃至250℃的含氟热塑性塑料。
8. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述还原剂是亚硫酸盐或偏
25 亚硫酸氢盐。
9. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述聚合反应在链转移剂的存在下进行。
10. 如权利要求9所述的方法，其特征在于，所述链转移剂选自二烷基醚和含有1至5个碳原子的低级烷烃。
- 30 11. 如权利要求10所述的方法，其特征在于，所述方法以得到多峰氟聚

合物的这种方式进行的。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述聚合物是一步聚合。

制备氟聚合物的无乳化剂水乳液聚合方法

5 1. 发明领域

本发明涉及用来制备特定的氟聚合物，尤其是含氟热塑性塑料或氟弹性体的含氟单体的水乳液聚合方法。具体而言，本发明涉及改善含氟单体水乳液聚合方法，其中该方法不加入乳化剂。

10 2. 发明背景

氟聚合物，即带有含氟主链的聚合物由于其具有多种理想性能如耐热性、耐化学品性、耐候性、UV 稳定性等而长期为人们所知并已应用于各个领域。例如 John Scheirs 编著，Wiley Science 1997 的“Modern Fluoropolymers”中说明了各种氟聚合物。

15 已知的氟聚合物具体包括弹性体及含氟热塑性塑料。这些氟聚合物通常是四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)和/或偏二氟乙烯(VDF)这些气态含氟烯烃与一种或多种共聚单体如六氟丙烯(HFP)或全氟乙烯醚(PVE)或无氟烯烃如乙烯(E)及丙烯(P)的共聚物。

氟弹性体的例子包括如 TFE 与 PVE 的共聚物以及 VDF 与 HFP 的共聚物。氟弹性体还可以含有固化位点组分以便在需要的时候进行固化。氟弹性体的应用包括例如涂料、用作垫片及密封料以及聚合物加工助剂(PPA)。市售加工助剂包括例如 VDF 与 HFP 的共聚物，其商标名为 DYNAMAR™PPA，可以从 Dyneon LLC 获得。

含氟热塑性塑料的例子包括 TFE 与 E 的半结晶共聚物(ETFE)、TFE 与 HFP 的共聚物、TFE, HFP 与 VDF 的共聚物(THV)以及全氟烷氧基共聚物(PFA)。含氟热塑性塑料的应用的例子包括如涂覆应用如涂覆户外织物以及用作电线电缆绝缘用绝缘材料。尤其是 ETFE 共聚物具有理想的绝缘材料性能。含氟热塑性塑料的应用还包括制造管材如燃料软管、薄膜挤出及注塑制品。可以将挤出含氟热塑性塑料制品，尤其是薄膜进一步接受电子束辐射使含氟热塑性塑料部分固化。

已知有几种制备氟聚合物的方法。这些方法包括如 US 3,855,191、
30 US4,439,385 以及 EP 649863 中披露的悬浮聚合法；如 US 3,635,926 以及 US

4, 262, 101 中披露的水乳液聚合法; US 3, 642, 742, US 4, 588, 796 以及 US 5, 663, 255 中披露的溶液聚合法; JP 46011031 以及 EP 964009 中披露的使用超临界 CO₂ 的聚合法以及 US 4, 861, 845 中披露的气相聚合法。

5 目前, 最常用的聚合方法包括悬浮聚合以及水乳液聚合。水乳液聚合一般在含氟表面活性剂的存在下进行聚合, 表面活性剂一般用来稳定形成的聚合物颗粒。悬浮聚合通常不使用表面活性剂, 但悬浮聚合得到的聚合物颗粒要比水乳液聚合得到的颗粒大得多。因此, 悬浮聚合得到的聚合物颗粒会快速沉降, 而乳液聚合得到的分散体通常具有良好的长期稳定性。

US 5, 453, 477, WO 96/24622 以及 WO 97/17381 中说明了利用不使用表面活性剂的水乳液聚合法来制备三氟氯乙烯 (CTFE) 的均聚及共聚物。例如 WO 97/17381 披露不含表面活性剂的水乳液聚合法, 该法使用氧化剂与还原剂的自由基引发剂体系引发聚合反应, 并且在聚合过程中再一次或多次加入引发剂体系。然而, 上述专利中所披露的水乳液聚合方法的缺点在于, 该方法要求同时加入还原剂及氧化剂, 因此该方法较为麻烦。这就意味着实际上, 需要额外的加料路线及控制装置, 而且同时加料不可避免的增加了聚合过程中失败的风险。而且, WO 97/17381 主要涉及 CTFE 聚合物, 同时除了 CTFE 聚合物以外, 没有说明氟聚合物能获得更佳的性能。

在含氟表面活性剂存在下的水乳液聚合方法是制备氟聚合物的理想的方法, 因为该方法能以例如比在有机溶剂中进行的聚合更有利于环境的方式获得高产率的稳定的氟聚合物颗粒分散体。然而, 对于某些应用, 通过水乳液聚合方法得到的氟聚合物与溶液聚合得到的类似聚合物相比可能会有一些不良性能。例如, 对用于与食品接触的聚合物有纯度要求, 特别是要很好调整可提取物(例如含氟表面活性剂及其它低分子量化合物)的存在。而且, 一般用于水乳液聚合的含氟表面活性剂如全氟辛酸或全氟磺酸十分昂贵, 同时现在认为这些物质会污染环境。因此, 最好在不存在表面活性剂的条件下进行水乳液聚合, 但又不损害所得的聚合物性能。

25 同时, 最好改善水乳液聚合方法从而可制备较高质量的氟聚合物来满足应用需求。特别是最好提高所得聚合物的机械及物理性能、提高纯度、降低可提取物的量、降低变色、提高加工性及提高氟聚合物的性能如可因此氟弹性体的压缩形变及渗透性能。

30 3. 发明概述

本发明提供包含重复单元的氟聚合物的制备方法, 重复单元由至少一种第一

以及至少一种相互不同的第二单体得到。因此，氟聚合物是共聚物。本发明中共聚物包括二元共聚物，即只有两种不同单体得到的共聚物以及包含超过两种不同单体的共聚物如三元共聚物、四元共聚物。氟聚合物可以带有部分或完全氟化的主链。在本发明的一方面中，第一单体是选自四氟乙烯(TFE)与偏二氟乙烯(VDF)的含氟烯烃，第二单体至少是一种共聚单体，该单体选自全氟烷基乙烯基单体如六氟丙烯(HFP)、乙烯、丙烯、含氟烯丙基醚以及氟化乙烯基醚，尤其是全氟乙烯醚(PVE)、氟乙烯和偏二氟乙烯(VDF)。制备方法包括使用氧化还原体系作为引发剂体系，在不加入表面活性剂(此后也称不含乳化剂的聚合)的条件下将第一及第二单体水乳液聚合。一方面，引发剂体系是氧化剂与还原剂的混合物，该体系用来引发聚合反应。然后聚合过程中，再添加氧化剂或还原剂中的一种而不是两种。

本发明的另一方面，无乳化剂的聚合使用的引发剂体系包含一种或多种能还原氧化性金属离子的含氟烯烃及氧化性金属离子。这一体系中，引发剂原位形成。所述氧化性金属离子由锰酸盐得到。典型的氧化性金属离子包括来自高锰酸钾、 Mn^{3+} 盐、高铈酸钾(potassium per-rheanate)、 Ce^{4+} 盐等的金属离子。这些氧化性金属离子可以与作为含氟烯烃的四氟乙烯和/或偏二氟乙烯一起使用。聚合反应还包括使用一种共聚单体，该单体选自全氟烷基乙烯基单体如六氟丙烯(HFP)、乙烯、丙烯、含氟烯丙基醚以及氟化乙烯基醚，尤其是全氟乙烯醚(PVE)、偏二氟乙烯和(VDF)氟乙烯。这种情况下，使用与含氟烯烃组合使用的氧化性金属离子来引发聚合反应并在聚合过程中再添加金属离子。聚合过程中还可以再添加含氟烯烃，含氟烯烃的水乳液聚合过程中经常采用这种做法。

“不加入表面活性剂”这一术语是指聚合体系中没有加入表面活性剂。

本发明的方法的优点在于，与现有技术相比，该方法操作更为容易和方便，同时又能以高产率、高聚合速率得到氟聚合物。因此，本发明的方法容易，方便和成本低。而且，尽管聚合物粒度可能会达到 500nm，得到的聚合物分散体具有良好的胶乳稳定性(也就是说胶乳不会沉降或凝结)。另外，用本发明的方法得到的氟聚合物纯度较高、可提取物质较少，与加入含氟表面活性剂得到的类似聚合物相比，本方法得到的聚合物具有类似或更佳性质。

另外，已发现本发明的无乳化剂的聚合方法可以用来通过一步聚合制备具有多峰如双峰分子量分布的氟聚合物。一步聚合是指可以在不必中断反应的条件下聚合，这一点与现有技术有所不同。这种得到多峰分子量分布的聚合一般在链转移剂的存在下进行。

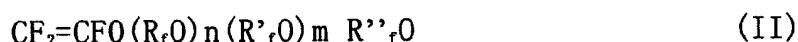
4. 本发明详细说明

本发明涉及氟聚合物的制备，该聚合物包含来自含氟烯烃的重复单元以及由至少一种共聚单体得到的重复单元，含氟烯烃选自 TFE 和/或 VDF，共聚单体选自 E，P，全氟烷基乙烯基单体如六氟丙烯 (HFP)、氟化烯丙基醚以及含氟乙烯醚，尤其是 PVE、偏二氟乙烯以及氟乙烯。显然，如果选择 VDF 作为唯一的含氟烯烃，共聚单体应不是 VDF 以便能获得共聚物。

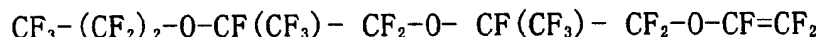
合适的 PVE 单体的例子包括下式表示的单体：



其中， R_f 代表全氟脂肪族基团，该基团可以含有一个或多个氧原子。优选下式表示的全氟乙烯醚：



其中， R_f 与 R'_f 是不同的含有 2-6 个碳原子的线型或支链全氟亚烷基基团， m 与 n 各自为 0-10， R''_f 是含有 1-6 个碳原子的全氟烷基。根据上述分子式的全氟乙烯基醚的例子包括全氟-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、全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)、全氟-正丙基乙烯基醚 (PPVE-1) 以及



合适的含氟烷烃单体用下列通式表示：



其中， R^d_f 代表含有 1 至 10 个，优选 1 至 5 个碳原子的全氟烷基基团。典型的例子是六氟丙烯。

含氟聚合物根据不加入乳化剂的水乳液聚合方法制备。尽管不添加乳化剂，也能得到稳定的聚合物分散体。

本发明的水乳液聚合方法中使用的引发剂体系是包含氧化剂与还原剂的氧化还原体系。合适的氧化剂包括过硫酸盐，过硫酸盐包括过硫酸铵 (APS)、过硫酸钾 (KPS) 以及过硫酸钠，优选 APS 或 KPS。合适的还原剂包括亚硫酸盐如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偏亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐以及硫代硫酸盐，优选 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 。也可以使用其它的氧化还原体系来引发聚合反应，然而本

发明优选上述氧化还原对，因为它们能得到更稳定的胶乳。

根据另一个实例，使用含氟烯烃如四氟乙烯和/或偏二氟乙烯时要使用来自高锰酸钾、 Mn^{3+} 盐(例如三醋酸锰、草酸锰等)、高铈酸钾、 Ce^{4+} 盐等的氧化性金属离子引发聚合反应。优选的金属盐是 $KMnO_4$ 。例如，四氟乙烯与上述说明的另一种共聚单体的聚合可以通过在其中加入高锰酸钾引发。在聚合过程中，再添加一份或多份高锰酸钾，或者也可以连续添加。聚合过程中也可以加入四氟乙烯及其它共聚单体。这种引发剂体系的优点在于只加入一种氧化剂(如 $KMnO_4$)来引发并继续聚合过程。某些情况中，可以加入配位剂来避免活性金属配合物沉淀，但这并不是必需的。

水乳液聚合方法也可以以其他方式用已知的方法聚合。

反应容器中可以加入任何量的含氟烯烃及共聚单体。可以分批加入单体，或者以连续或半连续方式加入单体。半连续方式是指在聚合过程中向容器中加入多批单体。单体加入容器的各速率取决于具体单体随时间的消耗速率。优选单体的添加速率与单体的消耗速率，即单体转化为聚合物的速率相等。

反应容器中装有水，水的多少无关紧要。通常，初次加入单体后，向水相中加入引发剂体系引发聚合反应。若使用氧化剂与还原剂的混合物作为引发剂体系，可以先向水相中加入氧化剂或还原剂，接着再加入氧化还原体系中的另一种物质。以得到的聚合物分散体的总重量计，最初加入的引发剂体系的量(氧化剂与还原剂的总量)一般在 0.01 至 0.2 重量%之间，优选在 0.02 至 0.12 重量%之间。最初加入的还原剂与氧化剂的摩尔比一般在 1/20 与 1/2 之间，优选 1/10 与 1/4 之间。在聚合反应过程中，再加入还原剂或氧化剂。在聚合过程中再加入还原剂或氧化剂可以以连续进料或间隔进料的方式进行。如果在聚合整个过程中还原剂以连续进料方式加入容器，一般选择进料速率要确保六小时聚合时间后，氧化剂与还原剂的摩尔量相等。优选加入如可溶于水的铁盐、铜盐以及银盐等加速剂。

对于只使用一种氧化性金属配合物(例如 $KMnO_4$)来作为部分引发剂体系，以得到的聚合物分散体的总量计，聚合整个过程中连续加入的引发剂量一般在 0.001 至 0.3 重量%之间，优选在 0.005 至 0.1 重量%之间。

在聚合反应的引发过程中，将密闭反应器及反应物预热至反应温度。优选聚合温度在 10 至 100℃之间，优选 30℃至 80℃之间，压力一般在 2 至 30 巴，优选 5 至 20 巴。改变反应温度会影响分子量分布，即得到宽分子量分布或获得双峰分布。

可以设置较高初始温度来引发聚合从而确保较快的引发速率，例如初始温度可以比之后的聚合反应温度高出 10℃至 50℃；聚合反应在较高温度进行的引发阶

段,其时间可以为以聚合反应开始的5至60分钟。初始阶段采用较高温对于含有氧化剂及还原剂的氧化还原体系以及基于氧化性金属离子的引发剂体系都是有利的。

水乳液聚合体系还可以含有助剂,例如缓冲剂以及若有需要的话,也可以含有配合物形成剂或链转移剂。与本发明相关的一个优选实例使用链转移剂来调整氟聚合物所需要的分子量。优选链转移剂是烷烃或二烷基醚,尤其是甲烷、乙烷、叔丁基甲基醚和/或二甲基醚。二烷基醚含有部分氟化的醚,其通式为 R_f-O-CH_3 ,其中 R_f 可以是线型或支链的部分氟化或全氟 C_1-C_{10} 烷基。在聚合整个过程中也可以改变二烷基链转移剂的浓度来影响分子量分布,也就是说获得宽分子量分布或双峰分子量分布。

已发现,二烷基醚链转移剂尤其适用于无乳化剂的聚合反应,因为它们能有效地控制分子量而基本不会影响无乳化剂的聚合过程。因此,可以方便快速地得到高产率的具有所需分子量的氟聚合物。而且,二烷基醚链转移剂能制备很纯的具有少量可提取化合物的氟聚合物。另外,这样得到的聚合物一般不易变色。优选使用二烷基醚链转移剂制备带有部分氟化主链、氟含量小于约70%的氟聚合物。

为了制备带有部分氟化主链、氟含量大于约70%或带有全氟主链的氟聚合物,本发明的水乳液聚合方法最好使用低级烷烃(1至5个碳原子)如甲烷、乙烷、丙烷或正戊烷或者氢氟烃化合物如 CH_2F-CF_3 (R134a)来控制氟聚合物的分子量。

已发现,无乳化剂的聚合方法可以用来通过一步聚合制备多峰,优选具有双峰分子量分布的氟聚合物。这类聚合物的制备可以根据所要求的氟聚合物的性质,在链转移剂如二烷基醚或低级烃或带有1至5个碳原子的氢氟烃存在下在某一恒温下进行。

这类多峰氟聚合物可以通过在聚合反应开始时不添加或加入少量初始链转移剂并在聚合过程中再一次或多次加入链转移剂制备。

与现有技术已知的通过在聚合过程中改变聚合温度来制备多峰氟聚合物的过程相比,这种制备多峰氟聚合物的方法较为方便。多峰氟聚合物一般具有加工优点及较少量的可提取物。

聚合终了时得到的聚合物的固含量一般在10%至45%之间,所得氟聚合物的平均粒度一般在200nm至500nm之间。

其使用本发明的方法制备的氟聚合物的例子包括偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物,四氟乙烯与偏二氟乙烯的共聚物,四氟乙烯与丙烯的共聚物,四氟乙烯与全

氟乙烯基醚(例如 PMVE, PPVE-1, PPVE-2 或者 PPVE-1 与 PPVE-2 的组合)的共聚物, 偏二氟乙烯与全氟乙烯基醚(例如 PMVE, PPVE-1, PPVE-2 或者 PPVE-1 与 PPVE-2 的组合)的共聚物, 四氟乙烯、乙烯或丙烯以及全氟乙烯基醚(例如 PMVE, PPVE-1, PPVE-2 或者 PPVE-1 与 PPVE-2 的组合)的共聚物, 四氟乙烯、六氟丙烯以及全氟乙
5 烯基醚(例如 PMVE, PPVE-1, PPVE-2 或者 PPVE-1 与 PPVE-2 的组合)的共聚物, 四
氟乙烯、偏二氟乙烯以及六氟丙烯的共聚物, 偏二氟乙烯、四氟乙烯以及全氟乙
烯基醚(例如 PMVE, PPVE-1, PPVE-2 或者 PPVE-1 与 PPVE-2 的组合)的共聚物以及四
氟乙烯、乙烯或丙烯、六氟丙烯的共聚物与全氟乙烯基醚(例如 PMVE, PPVE-1,
PPVE-2 或者 PPVE-1 与 PPVE-2 的组合)的共聚物。

10 能使用本发明的方法制备的氟聚合物一般是非晶态或半结晶氟聚合物。氟弹
性体通常是在固化时具有弹性的氟聚合物, 一般不显示熔融峰或者熔融峰很小, 即
氟弹性体通常几乎没有或无结晶度。含氟热塑性塑料是具有明显熔融峰并具有结晶
度的聚合物。可以根据本发明制备的含氟热塑性塑料一般可以熔融加工, 即根据下
15 面实施例中的方法, 在承载重量为 5kg、温度为 265℃时, 它们的熔体流动指数一
般至少为 0.1g/10min。制备的氟聚合物是含氟热塑性塑料还是氟弹性体取决于制
备氟聚合物时单体的性质及用量, 这一点对于本技术领域的技术人员而言是熟知
的。

含氟热塑性塑料

20 能使用本发明的方法制备的含氟热塑性塑料的熔点一般在 60℃至 250℃之间,
优选 60℃至 200℃, 最佳的是低于 170℃。可以使用本发明的方法制备的特别理想
的含氟热塑性塑料包括 TFE 与 VDF 的共聚物、VDF 与 HFP 的共聚物、TFE, E 与 HFP
的共聚物以及 TFE, HFP 与 VDF 的共聚物。

可以通过本发明制备的含氟热塑性塑料具有不易变色、可提取物含量减少及
25 纯度高的优点。因此, 含氟热塑性塑料一般更易加工并具有耐高温性、耐化学品性、
相同或更高的电性能、良好的脱模性及较少的气味。而且, 含氟热塑性塑料挤出时,
一般较少产生模具泄漏(drool)。

可以使用本发明的方法得到的含氟热塑性塑料能用于一般使用含氟热塑性塑
料的任何应用中。例如, 含氟热塑性塑料可以用来使电线与电缆绝缘。为了制备使
30 用本发明的含氟热塑性塑料绝缘的电缆或电线, 可以将含氟热塑性塑料绕中心导线
如铜线熔融挤出。可以在挤出的含氟热塑性塑料层周围形成导电金属层从而得到热

电缆。

制备的含氟热塑性塑料聚合物还可以用来制造软管特别是燃料；软管及管道，尤其可用于热交换应用中。也可以将含氟热塑性塑料挤成薄膜或随后将被织成织物的所谓的单丝中。而且，含氟热塑性塑料可以用于涂覆应用中，例如涂覆室外织物

5 或制造注塑制品。

氟弹性体

除了含氟热塑性塑料以外，本发明的方法还能制备具有所要求的以及改善性能的氟弹性体。特别是，制备的氟弹性体具有较高的纯度、可提取化合物含量少、

10 不易变色、更易加工产生气味小。另外，通过本发明的方法可以保持或提高氟弹性体的机械及物理性能。例如，根据本发明制备的可固化氟弹性体具有更好的压缩形变及渗透性能。

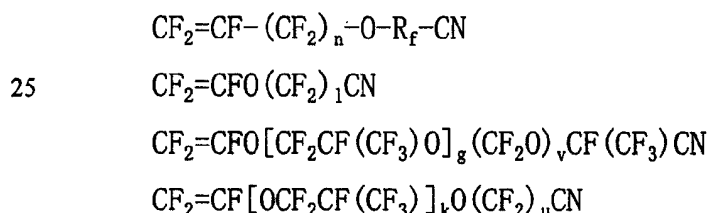
可以使用本发明的方法制备的氟弹性体包括全氟弹性体以及没有完全氟化的弹性体。氟弹性体包括固化位点(cure site)成分，特别是来自具有固化位点的单体(CSM)的一种或多种固化位点组分，从而能形成可固化氟弹性体。弹性共聚物的具体例子包括下列单体组合的共聚物：VDF-HFP, VDF-TFE-HFP, VDF-TFE-HFP-CSM,

15 VDF-TFE-PMVE-CSM, TFE-P, E-TFE-PMVE-CSM 以及 TFE-PMVE-CSM。

为了得到可固化氟弹性体。可以在聚合反应中加入另一种固化位点组分以获得可固化氟弹性体。通常，固化位点组分的用量少，其用量一般能使获得的氟弹性

20 体具有 0.1 至 5 摩尔%的固化位点，优选 0.2 至 3 摩尔%，最佳的是 0.5-2 摩尔%。

固化位点组分可以包含含有腈基团的固化位点单体。固化位点组分可以部分或完全氟化。优选的有用的含有腈基团的固化位点单体包括含有腈的含氟烯烃以及含有腈的氟化乙烯基醚，这些结构式如下：



其中，参考上述结构式：n=1 至 5；l=2-12；g=0-4；k=1-2；v=0-6；u=1-4，R_f 是线型或支链全氟亚烷基或二价全氟醚基团。这种单体的代表性例子包括全氟(8-氟基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)，CF₂=CFO(CF₂)₅CN 以及 CF₂=CFO(CF₂)₃OCF(CF₃)CN。

30

或者，固化位点组分可以包含带有能参与过氧化物硫化反应的卤素的含氟单

体。卤素一般为溴或碘。合适的固化位点组分包括含有 2 至 4 个碳原子的端基不饱和和单烯烃例如溴代二氟乙烯、溴代三氟乙烯、碘代三氟乙烯以及 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1。其它合适的固化位点组分的例子包括 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 以及 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 。优选所有或者基本上所有这些成分必须是烯键式不饱和单体。

氟弹性体组合物通常包括可固化氟弹性体和一种或多种固化剂,如过氧化物和/或由可固体氟弹性体中含有的固化位点的类型所决定的一种或多种催化剂。合适的过氧化物固化剂是能在固化温度下产生自由基的固化剂。优选二烷基过氧化物或双(二烷基过氧化物),该物质在 50°C 以上的温度下分解。许多情况中,优选使用二-叔丁基过氧化物,该物质的叔碳原子连接到过氧原子上。这类过氧化物中最有用的过氧化物是 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3 以及 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。其它过氧化物可以选自过氧化二枯基、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、 α, α' -双(叔丁基过氧-二异丙基苯)以及二[1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)-丁基]碳酸酯。一般而言,每 100 份全氟弹性体使用约 1-3 份过氧化物。

活性助剂是另一种与组合物混合作为固化体系一部分的物质,该物质由能与过氧化物配合提供有效固化的多不饱和化合物组成。这些活性助剂的加入量为每 100 份全氟弹性体 0.1 至 10 份活性助剂,优选每 100 份氟弹性体 2-5 份活性助剂。有用的活性助剂的例子包括基氰尿酸三烯丙酯;异氰尿酸三烯丙酯;异氰尿酸三(甲基烯丙基)酯;三(二烯丙胺)-s-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;异氰尿酸三乙烯酯;2,4,6-三乙烯基甲基三硅氧烷以及三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯。特别有用的是异氰尿酸三烯丙酯。其它有用的活性助剂包括 EPA 0 661 304 A1、EPA0784064A1 以及 EPA 0 769 521 A1 中披露的双烯烃。

当氟弹性体包括含有固化位点组分的腈时,可以使用含有一种或多种氮生成化合物的催化剂来引起固化。“氮生成化合物”包括在环境条件下为固体或液体但在固化条件下能产生氮的化合物。这类化合物包括例如 U.S. 5,677,389 中披露的氨基酚、氨盐(U.S. 5,565,512)、酰氨基脒(amidoxine)(U.S. 5,668,221)、亚胺酸酯(imidate)、六亚甲基四胺(乌洛托品)、双氰胺以及以下分子式的含有金属的化合物:



其中, A^{w+} 是金属阳离子, 例如 Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{+} 以及 Ni^{2+} ; w 等于金属阳离子的化合价; Y^{v-} 是反离子, 通常为卤离子、硫酸根、硝酸根、醋酸根等; v 是从 1 到约 7 的整数。PCT 00/09603 中披露了其它氨生成化合物。

氟弹性体尤其是含有 VDF 的氟弹性体进一步可以使用多羟基固化体系固化。

- 5 这种情况下, 不要求氟弹性体包括固化位点组分。多羟基固化体系一般包含一种或多种多羟基化合物以及一种或多种有机镧促进剂。适用于本发明的有机镧化合物一般含有至少一种杂原子, 即一种非碳原子如 N, P, S, O 与有机或无机部分键接。一类有用的季有机镧化合物包括相对正价以及相对负价离子, 其中, 磷、砷、锑或氮原子构成了正离子的中心原子, 而负离子可以是有机或无机阴离子(如卤离子、硫酸根、醋酸根、磷酸根、膦酸根、氢氧根、醇根、酚根、双酚根等)。
- 10

许多适用于本发明的有机镧化合物在本技术领域已有说明并已广为人知。参见例如美国专利 Nos. 4, 233, 421 (Worm), 4, 912, 171 (Grootaert 等), 5, 086, 123 (Guenthner 等) 以及 5, 262, 490 (Kolb 等), US 5, 929, 169, 所有这些说明在这里都被引作参考。另一类有用的有机镧化合物包括带有一个或多个侧接含氟烷基的化合物。

15

多羟基化合物可以以非盐类形式使用, 或者也可以用作选择的有机镧促进剂的阴离子部分。交联剂可以是任何本技术领域所知的多羟基化合物, 它们可以充当氟弹性体的交联剂或助固化剂, 这些多羟基化合物的例子可以参考美国专利 Nos. 3, 876, 654 (Pattison) 以及 4, 233, 421 (Worm) 中的说明。最适用的一种多羟基化合物包括芳香族多元酚, 例如 4, 4'-六氟亚异丙基双酚, 也就是常说的双酚 AF。化合物 4, 4'-二羟基二苯基砷(也称作双酚 S) 以及 4, 4'-异丙基双酚(也称双酚 A) 也广泛应用于实际操作中。

20

在固化前, 在含有多羟基固化体系的氟弹性体组合物中混入酸中和剂。酸中和剂可以是无机物或有机物与无机物的混合物。无机中和剂的例子包括氧化镁、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。有机中和剂包括环氧、硬脂酸钠以及草酸镁。优选的酸中和剂是氧化镁以及氢氧化钙。酸中和剂可以单独或组合使用, 其用量最好为每 100 重量份的氟弹性体中使用 2 至 25 重量份酸中和剂。

25

可固化氟弹性体组合物还可以含有添加剂, 例如氟弹性体混炼中常用的碳黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料以及加工助剂等都可以掺入氟弹性体组合物中, 前提是这些添加剂在预定的应用条件下具有足够的稳定性。

30

碳黑填料在弹性体中也常用来平衡组合物的模量、拉伸强度、伸长率、硬度、耐磨性、导电性以及加工性。合适的例子包括牌号为 N-991, N-990, N-908 与 N-907 的 MT 碳黑(中等热裂碳黑)以及大粒度炉黑。使用时,大粒度碳黑用量为 1-70phr 通常就足够了。

- 5 氟聚合物填料也可以存在于可固化组合物中。每 100 份氟弹性体中,氟聚合物填料的用量一般为 1 至 50 份。氟聚合物填料在氟弹性体组合物的制备及固化所采用的最高温度下能以固体形式被细分并很容易分散。固体的意思是指,如果填料是部分结晶的,那么填料的结晶熔融温度要高于氟弹性体的加工温度。掺入氟聚合物填料的最有效的方法是混合胶乳,这一包含各种氟聚合物填料的步骤在 2000 年
- 10 2 月 1 日申请的美国申请号 09/495600 中有所说明。

可固化组合物可以通过在常规的橡胶加工设备中将氟弹性体、固化剂和/或催化剂、选择一种或多种添加剂以及其它助剂混合制备。可将所需量的混炼成分以及其它常规的助剂或组分加入未硫化的碳氟化合物胶料中,接着通过采用任何常用的橡胶混合装置如密炼机(如 Banbury 密炼机)、开炼机或其它方便的混合装置使各组

15 分均质混合或混炼。为了达到最佳效果,混合过程中的混合物温度应不超过约 120℃。混合过程中,最好将组分及助剂均匀分散到整个胶料中以便有效固化。接着将混合物通过挤出(胶管或胶管内层胶形状)或模压(例如 O-形密封圈)加工成型。接着加热成型制品固化胶料组合物形成固化弹性体制品。

通常约在 95℃至 230℃之间,优选温度经在 150℃至 205℃之间将混炼混合物

20 模压(即平板硫化)1 分钟到 15 小时,通常在 5 分钟至 30 分钟之间。对模具中的混炼混合物施加约 700kPa 至 20,600kPa 的压力。可以先将模具涂上脱模剂并进行预烘。接着通常再将模制硫化胶在约 150℃至 300℃之间后固化(例如通过烘箱固化),后固化温度一般约为 232℃,固化时间取决于制品的截面厚度,一般约为 2 小时至 50 小时或更长时间。对于厚的部分,后固化时温度通常从固化温度的下限逐步升

25 至所需要的最高温度。使用的最高温度优选约为 300℃,在该温度下要维持 4 小时或更长时间。

可固化氟弹性体组合物用于生产垫片、管材及密封条等制品。这类制品是通过对可固化组合物与各种添加剂的混炼配制物施加压力模制成型,固化部件,接着再使制品经后固化周期得到的。不使用无机酸中和剂配制的可固化组合物尤其适用于制造半导体设备所使用的密封条及垫片以及高温汽车用密封条。

30

本发明将进一步参考下列实施例进行说明,实施例不用来限制本发明。所有

的份数及百分比除非另有说明均以重量计。

实施例

测试方法:

- 5 熔体流动指数(MFI)根据 DIN 53735, ISO 12086 或 ASTM D-1238 测试, 承载重量为 5.0kg, 测试温度为 265℃或者 297℃。这里的 MFI 是通过直径为 2.1mm, 长为 8.0mm 的标准挤出模头得到的。

门尼粘度根据 ASTM D 1646 测定。除非另有说明, 门尼粘度由只含有掺入固化剂的氟弹性体胶料的组合物或最终胶料测试得到的, 测试时先预热 1 分钟, 再在
10 121℃ (ML1+10@121℃)测试 10 分钟。

采用 Monsanto 加工性测试仪(MPT)来评价氟聚合物的加工性。确定压力大小, 要求压力能将每一胶料以 180, 361, 726 以及 14461/s 的剪切速率挤出。仪器装配有直径为 1.50mm, L/D 为 10 的模头, 除非有其它说明, 所有胶料均在 105℃测试。

- 除非有其它说明, 在 5 至 7MPa、163℃下压制 50 分钟, 制备 76×152×2mm 的
15 平板硫化片材用于物理性能测试。根据 ASTM D 412 测试这些平板硫化片材的断裂拉伸强度及断裂伸长。硬度根据 ASTM D2240 方法 A 测试。使用 Shore A 硬度计测试。压缩形变根据 ASTM 395-89, 方法 b 测定。

氟树脂的熔融峰根据 ASTM 4591, 通过 Perkin-Elmer DSC 7.0 在氮气流以及 10℃/min 的加热速率下测试。指示的熔点与熔融峰最大值对应。

- 20 稀释聚合物溶液的溶液粘度根据 DIN 53726, 在 35℃时在聚合物浓度为 0.2 %的甲乙酮(MEK)溶液中测定。使用符合 ISO/DIS 3105 以及 ASTM D 2515 的 *Connon-Fenske-Routine-Viskosimeter*(Fa. Schott, Mainz/Germany)进行测试。

- 分子量分布由尺寸排阻色谱(SEC)法测定, 在 35℃记录, 使用 UV 级四氢呋喃。SEC 装置由 *Water 510* 等度(isocratic)泵, *Perkin Elmer ISS-100* 自动进样器,
25 *Waters* 柱加热炉, 从 *Polymer Laboratories* 获得的三根凝胶混合床 b 型柱 (10μm) (300mm×7.5mm) 以及 *Waters 410* RI 检测器组成。仪器使用 10 个窄分布聚苯乙烯标样 (*PSS, Mainz/Germany*) 校准, 该标样的分子量在 1280g/mol 至 7,300,000g/mol 之间。采用通用校准方法, Mark-Houwink 系数 $\alpha=0.751$, $K=0.045396\text{ml/g}$, 将聚苯乙烯校准的 SEC 洗脱克数转换成分子量分布。

- 30 胶乳粒度根据 ISO/DIS 13321, 使用 *Malvern Zetazizer 1000 HSA* 通过动态光散射的方法测定。测试前, 使用 0.001mol/L KCL 溶液将由聚合得到的聚合物胶

乳稀释,所有测试中测试温度均为 20℃。

根据 ASTM D814 评价蒸气的透过性(渗透速率),采用含 42.5%的甲苯、42.5%的异辛烷以及 15%的甲醇的混合物作为测试流体。将每种聚合物组合物的 0.75-0.90mm 厚片材平板硫化。从每个片材冲切直径为 3 英寸的样品。使用口径为 2.5 英寸(4.909 平方英寸暴露样品表面)、容量约为 160ml 的透气杯,该杯从 Thwing-Albert Instrument Co. 获得。高氟含量低硬度氟弹性体垫片能确保样品与测试流体之间具有良好的密封。装配时,在杯中放入 100ml 流体,在杯子与样品之间放置 0.5mm 垫片,在样品与夹紧环之间放置 1.5mm 的垫片。因为样品在测试过程中能伸长,因此在上垫片与夹紧环之间放置 16 目的圆形筛网。所有测试均在 40℃ 进行 32 天,该杯保持直立位置。测试的最初 7 天没有收集到能使样品达到透气透过平衡的数据。接着大约每隔一天称量该杯。将透过速率乘以以毫米表示的样品厚度使每一值归一化。

为了评价可提取物,在 40℃将固化弹性体片材浸在甲乙酮(MEK)中 70 小时。之后,从 MEK 中取去固化胶料片材。通过蒸馏将 MEK 从母液中除去,将残余物在 80℃干燥 70 小时并称重。

全氟辛酸铵(APFO)的含量通过 DIN 38409-H23-1 中说明的比色法测定。对 DIN 38409-H23-1 进行的修改是使用 Azur B(Fluka)代替亚甲蓝作为阴离子表面活性剂的颜色指示剂。使用装有 638nm 滤光器的 A Dr. Lange LP2W 仪器进行复合色度定量测试。

20

实施例 1

在总体积为 47.5 升、装有叶轮搅拌器系统的聚合容器中加入 29.0 升去离子水以及 3.3g 焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)。接着将不含氧气的容器加热至 70℃,搅拌系统设置在 240rpm。在容器中加入 9.7g 二甲醚(Me_2O)以及 852g 六氟丙烯(HFP)使压力达到 8.1 巴绝对值,再加入 378g 偏二氟乙烯(VDF)达到 15.5 巴绝对值的反应压力。加入 130ml 31%的过硫酸铵(APS)水溶液引发聚合反应。反应开始后,维持反应温度并通过在气相中加入 VDF 以及 HFP 使反应压力维持在 15.5 巴绝对值,HFP(kg)/VDF(kg)的进料比为 0.653。另外,以 50ml/h 的进料速率,连续向反应器中加入 10%的焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)水溶液。在 248 分钟内 VDF 的总进料量达到 8040g 时,关闭单体阀,中断 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液以及单体的进料。在 10 分钟内,单体的气相相互反应,容器压力降至 5.6 巴。接着,将反应器排气,并用 N_2 冲洗 3 次。

30

从反应器底部回收聚合物分散体,得到 42.3kg 固含量为 31.5%的聚合物分散体。根据动态光散射可知,分散体中含有直径为 292nm 的胶乳颗粒。聚合整个过程中没有凝结物形成。在反应试管中剧烈摇动聚合物分散体,没有看到胶乳凝结。

- 5 将 5.0 升聚合物分散体在冰箱中放置一夜冷冻凝结。材料解冻后,得到的海绵状聚合物原材料使用去离子水洗涤 5 次,挤干聚合物并在烘箱中 130℃下干燥 12 小时。聚合物为半透明,没有显示变色迹象,其 MFI(265/5)为 14.0g/10', 溶液粘度为 88ml/g。原胶的门尼粘度为 82 (ML 1+10@121℃)。

实施例 2 至 4

- 10 下列实施例 2, 3&4 中,采用实施例 1 中使用的聚合装置以及类似聚合条件。然而,实施例 2 至 4 中,Me₂O 链转移剂的用量有所不同。聚合物的分析数据归纳在表 1 中。这些实施例表明,通过改变二甲醚链转移剂的量可以在较短聚合时间内维持较高的聚合物产率的同时,很好地控制聚合物的熔体粘度。

15

表 1

	实施例 2	实施例 3	实施例 4
链转移剂量[g]	5.4	12.5	17.5
聚合时间[min]	189	248	300
固含量[%]	31.7	31.6	31.7
胶乳颗粒直径[nm]	306	276	244
MFI(297/5) [g/10']	0.93	44	145
溶液粘度, [ml/g]	118	68	54
ML 1+10@121℃	122	47	21

- 20 比较由尺寸排阻色谱 (SEC) 测试得到的实施例 3 中的氟聚合物与现有技术的氟聚合物的分子量分布 (MWD)。对比氟聚合物 (对比例 1) 是根据 US 5,106,911, US 5,464,904 以及 US 5,710,217 中披露的方法制备的 VDF₇₈/HFP₂₂ 共聚物,该共聚物与上述实施例 3 中的聚合物具有类似化学组成及类似分子量(溶液粘度: 67ml/g; ML 1+10@121℃: 50)。

SEC 分析结果如表 2 所示。如表 2 中多分散性指数 Mw/Mn 所示,实施例 3 中的聚合物的 MWD 明显要比对比例 1 中的聚合物窄。尤其是 MWD 的低分子量前端区域(低

分子量部分)大大减少。本发明的聚合方法的这一特征十分有利于对最终产品的低可提取物含量有较高要求的应用(例如半导体行业)。

表 2

	对比例 1	实施例 3
溶液粘度[ml/g]	67	68
ML 1+10@121°C	50	47
M_w [kg/mol]	62.2	64.7
M_w/M_n	3.70	2.55
在 1000g/mol 以下的部分[%]	0.4	未检测到
在 2000g/mol 以下的部分[%]	1.4	<0.1
在 5000g/mol 以下的部分[%]	5.4	1.9

5

实施例 5

测试作为聚合物熔融加工添加剂的实施例 2 中的氟聚合物的性能。比较实施例 2 中的氟聚合物与 US 5,106,911, US 5,464,904 以及 US 5,710,217 中说明的 VDF₇₈/HFP₂₂ 共聚物的消除熔体破裂性能以及降低浇口压力的性能。这种现有技术的
10 聚合物(对比例 2)具有与实施例 2 中聚合物几乎相同的溶液粘度(115ml/g, MEK@35 °C)。

测试中使用的聚烯烃是市售丁烯改性线型低密度聚乙烯(从 ExxonMobil 获得的 LLDPE), 它的 MFI(190/2.16)为 0.7g/10'(主体树脂)。在挤出前, 将氟聚合物的
15 母料在 MFI(190/2.16)为 2.8g/10'的载体树脂(从 ExxonMobil 获得的 LLDPE)中配混到 2wt%添加剂浓度。充分滚动使 LLDPE 主体树脂与 LLDPE 载体树脂混合, 得到的氟聚合物在 LLDPE 中的浓度为 400ppm。挤出实验在有下列组件的实验室规模 Collin 吹胀薄膜生产线 line 上进行:

电动机: 特性 16kW

螺杆: 部分 5/10/10 压缩比: 2.73

20 直径: 45mm 长: 25×D

模头: 直径: 50mm 间隙: 0.6mm, 双唇风环

塔: 高度: 3.14-4.44m 膜泡稳定室

螺杆速率为 46rpm 时, 挤出机产量为每小时 11kg, 温度分布如下:

第1段：205℃

第2段：205℃

第3段：210℃

第4段：220℃

5 模头： 205℃

使主体树脂配制物运行至少 60 分钟确定基线条件。这时记录挤出机浇口压力、熔融温度以及膜状况。每隔 5 分钟记录一整套挤出条件。要评价的树脂的基线确立后，将含有 400ppm 的氟聚合物(载体与主体树脂的混合物)的树脂加入挤出机并记录时间。每隔 5 分钟取薄膜样品，记录所有挤出条件。若熔体破裂在 60 分钟内降至 0%，则完成数据点。如果不是的话，使氟聚合物的含量增加 100ppm，将过程再次重复 60 分钟。继续这一过程直到熔体破裂完全消除。记录达到这个点所需要的氟聚合物的含量。

结果如表 3 所示。

15

表 3

时间[min]	对比实施例 2 (溶液粘度：115ml/g)		实施例 5 (溶液粘度：118ml/g)	
	浇口压力 [bar]	熔体破裂 [%]	浇口压力 [bar]	熔体破裂 [%]
0	328	(100)	329	(100)
5	321	(100)	323	100
10	318	100	307	89
15	314	78	278	37
20	302	44	265	29
25	283	28	250	17
30	263	23	241	13
35	250	18	236	8.8
40	241	17	231	7.4
45	232	16	227	5.4
50	226	14	224	4.8
55	222	9.3	221	3.6
60	220	8.9	218	3
65	215	6.4	218	2.2
70	214	6	214	2
75	211	5.4	212	1.3
80	210	4.8	210	0.96
85	209	3.8	209	0.64
90	207	2.9	208	(0.64)
95	205	2.2	208	(0.53)

100	204	1.8	207	(0.48)
105	203	(1.2)	206	(0.43)
110	203	(0.63)	206	(0.05)
115	203	(0.27)	205	(0)
120	203	(0.14)	205	(0)
125	203	(0)	205	(0)

将表 2 中的熔体破裂消除数据(Y 轴采用 log 标度)对挤出时间(X 轴采用线性标度)作图,可以得到下列近似线性函数(括号内数据不包含在内):

对比氟聚合物例:

$$\log\{\text{熔体破裂}[\%]\} = 2 - 0.0174 \times t[\text{min}] \quad (\text{相关系数: } r^2 = 0.97)$$

氟聚合物实施例 2:

$$\log\{\text{熔体破裂}[\%]\} = 2 - 0.0258 \times t[\text{min}] \quad (\text{相关系数: } r^2 = 0.98)$$

从上述两个回归函数的斜率可以看出,与具有相同化学组成以及相当分子量的现有技术材料相比,实施例 2 的氟聚合物使 LLDPE 的熔体破裂消除了 1.48 倍 (48%)。本实施例表明,通过本发明的方法制备的氟聚合物作为熔融加工添加剂要比使用现有技术聚合方法得到的氟聚合物具有更佳的性能。

对比例 3

作为实施例 6(参见下文)的对比例,下列聚合物按以下步骤制备:

通过水乳液聚合制备胶乳形式(“胶乳 1”)的氟弹性体前体。在总体积为 47.5 升、装有叶轮搅拌器系统的聚合容器中加入 29 升去离子水, 118.6g 六甲基二硅烷链转移剂以及 80g FC-128 含氟表面活性剂(3M 公司的 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COO}^-\text{K}^+$ 盐)。在后续的三个循环中,将容器抽真空,然后再加入氮气以确保所有氧气已除净。接着加热容器至 71°C ,搅拌系统设定在 240rpm。在容器中加入六氟丙烯(HFP)使压力达到 4.34 巴绝对值,加入偏二氟乙烯(VDF)达到 7.88 巴绝对值,加入四氟乙烯(TFE)使反应压达到 9.5 巴绝对值。加入 109g 溶解于水中的过硫酸铵(APS)引发聚合反应。反应开始后,通过在气相中加入 TFE, VDF 以及 HFP 使反应压力保持在 9.5 巴绝对值, TFE(kg)/VDF(kg)的进料比为 0.705, HFP(kg)/VDF(kg)的进料比为 1.185。还将反应温度维持在 71°C 。在总的 6.5 小时的反应时间内加入 3.96kg VDF 后,中断单体进料并关闭单体阀。将反应器排气并用 N_2 冲洗 3 次。从反应器底部回收聚合物分散体,得到 40.4kg 固含量为 28.3%的聚合物分散体。根据动态光散射可知,分散体中含有直径为 92nm 的胶乳颗粒。将 100ml 聚合物分散体边搅拌边滴加到

MgCl₂ 水溶液中使分散体凝结, 之后再进行脱水并用去离子水洗涤三次(60-70℃)。在空气循环烘箱中将聚合物在 130℃干燥一夜。聚合物具有棕色糖浆的外观, 溶液粘度为 14ml/g。

使用 29 升去离子水以及 160g FC-128 含氟表面活性剂, 通过水乳液聚合在与制备“胶乳 1”相同的反应器中制备了胶乳形式(“胶乳 2”)的第二种氟弹性体前体。这一聚合过程中没有使用链转移剂。在后续的三个循环中, 将容器抽真空, 然后再加入氮气以确保所有氧气已除净。将容器加热至 71℃、搅拌系统设定在 240rpm、抽真空及通氮气三个循环后, 在容器中加入六氟丙烯(HFP)使压力达到 4.21 巴绝对值, 加入偏二氟乙烯(VDF)达到 7.34 巴绝对值, 加入四氟乙烯(TFE)使反应压达到 8.8 巴绝对值。加入 21g 溶解于水中的过硫酸铵(APS)引发聚合反应。反应开始后, 通过在气相中加入 TFE, VDF 以及 HFP 使反应压力保持在 8.8 巴绝对值, 反应温度维持在 71℃。TFE(kg)/VDF(kg)的进料比为 0.705, HFP(kg)/VDF(kg)的进料比为 1.185。在总的 8.0 小时的反应时间内加入 3.96kg VDF 后, 中断单体进料并关闭单体阀。将反应器排气并用 N₂ 冲洗 3 次。从反应器底部回收聚合物分散体, 得到 40.3kg 固含量为 28.2%的聚合物分散体, 使用筛孔为 80μm 的过滤器过滤分散体从而从分散体中除去 85g 湿凝结物。根据动态光散射可知, 分散体中含有直径为 104nm 的胶乳颗粒。以与胶乳 1 相同的方式处理 100ml 聚合物分散体, 得到的原料聚合物具有接近白色的外观, 溶液粘度为 108ml/g。

将胶乳 1 及胶乳 2 混合不加稀释, 使得固体聚合物的重量比为 50:50。将胶乳边搅拌边滴加到 MgCl₂ 水溶液中进行凝结, 之后再进行脱水并用去离子水洗涤三次(60-70℃)。在空气循环烘箱中将聚合物在 130℃干燥一夜。原料聚合物的外观稍有变色, 溶液粘度为 59ml/g。由尺寸排阻色谱(SEC)可知, 聚合物具有明显的双峰分子量分布(MWD); 在低分子量处的单峰的重均分子量为 $M_w=10,700\text{g/mol}$, 多分散性 $M_w/M_n=2.2$, 总的 MWD 面积为 55%。在高分子量处的单峰的重均分子量为 $M_w=200,000\text{g/mol}$, 多分散性 $M_w/M_n=1.9$, 总的 MWD 面积为 45%。样品的总的多分散性为 $M_w/M_n=11.2$ 。

实施例 6

在总体积为 47.5 升、装有叶轮搅拌器系统的聚合容器中加入 29.0 升去离子水以及 3.3g 焦亚硫酸钠(Na₂S₂O₅)。接着将不含氧气的容器加热至 70℃, 搅拌系统设置在 240rpm。在容器中加入 0.6g 甲基叔丁基醚(MTBE)以及 1210g 六氟丙烯(HFP)

使压力达到 10.25 巴绝对值,再加入 176g 偏二氟乙烯(VDF)达到 13.55 巴绝对值的反应压力,加入 190g 四氟乙烯(TFE)使反应压力达到 15.5 巴绝对值。加入 40g 过硫酸铵(APS)水溶液引发聚合反应。反应开始后,通过在气相中加入 TFE, VDF 以及 HFP 使反应压力保持在 15.5 巴绝对值, TFE(kg)/VDF(kg)的进料比为 0.705, HFP(kg)/VDF(kg)的进料比为 1.185。另外,以 50ml/h 的进料速率,连续向反应器中加入 10%的焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)水溶液。还维持反应温度在 70℃。

加入 2.51kg VDF 后(对应于 62 分钟聚合时间后加入 50%的单体),向容器中添加一份 54g MTBE 链转移剂,使单体吸收大大减少。继再在 200 分钟聚合时间内加入单体,直到单体加料量达到 5.01kg VDF。中断单体加料并关闭单体阀。在 10 分钟内,单体气相相互反应容器压力降至 8.4bar,接着将反应器排气并用 N_2 冲洗三次。

从反应器底部回收聚合物分散体,得到 43.4kg 固含量为 33.2%的聚合物分散体。根据动态光散射可知,分散体中含有直径为 274nm 的胶乳颗粒。

将 5.0 升聚合物分散体在冰箱中放置一夜冷冻凝结。材料解冻后,得到的海绵状聚合物原材料使用去离子水洗涤 5 次,挤干聚合物并在烘箱中 130℃下干燥 12 小时。聚合物透明,没有显示变色迹象,其 MFI(265/5)为 12.8g/10', 溶液粘度为 68ml/g。由尺寸排阻色谱(SEC)可知,聚合物具有明显的双峰分子量分布(MWD);在低分子量处的单峰的重均分子量为 $M_w=13,600\text{g/mol}$, 多分散性 $M_w/M_n=2.2$, 总的 MWD 面积为 53%。在高分子量处的单峰的重均分子量为 $M_w=279,000\text{g/mol}$, 多分散性 $M_w/M_n=1.9$, 总的 MWD 面积为 47%。样品的总的多分散性为 $M_w/M_n=12.3$ 。

在双辊混炼机上将 100 份聚合物与下列成分混合:

5.94(mmhr)双酚 AF

0.54(mmhr)下列 配合物

$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

这是由三丁基磷杂环戊二烯(从 Cytec 获得),烯丙基氯以及甲醇制备三丁基甲氧基丙基氯化,接着再与双酚 AF 的钠盐反应。

1.03(mmhr)另外的配合物,该配合物通过将三丁基甲氧基丙基氯化与全氟辛基-N-甲基磺酰胺的钠盐反应制得。

测试固化混合物的门尼粘度后(ML 1+10@121℃掺入固化),加入下列其它混炼成分: 3g/100g(phr)氧化镁(Elastomag 170,从 Morton International 购得), 6phr 氢氧化钙以及 13phr 碳黑(N762)。组合物以单片的形式制备,在 5-7MPa、165℃时

压制 50 分钟, 得到单片的尺寸为 76×152×2mm。对 US 5, 256, 745& US 5, 208, 305 (对比例 3) 中说明的现有技术对比聚合物使用同样的固化步骤。最后, 根据前述测试规定测试并比较两种固化胶料的各种性能, 结果如表 4 所示。

5

表 4

	对比例 3	实施例 4
MFI (265/5), 原胶 [g/10']	17.9	12.8
溶液粘度, MEK@35℃ [ml/g]	56	68
M_w/M_n (SEC 测试)	11.2	12.3
ML 1+10@121℃ 掺入固化	31	33
ML 1+10@121℃ 胶料	57	58
平板硫化压固片材的物理性能		
硬度, shore A	68	64
峰值应力 [MPa]	9.9	10.9
峰值应变 %	295	243
100%模量 [MPa]	2.8	3.1
加工评价 (MPT), 105℃		
第 1 段, 180s ⁻¹ [MPa]	23.4	21.2
第 2 段, 361s ⁻¹ [MPa]	25.5	23.5
第 3 段, 723s ⁻¹ [MPa]	28.2	26.1
第 4 段, 1446s ⁻¹ [MPa]	32.7	29.1
加工评价 (MPT), 120℃		
第 1 段, 180s ⁻¹ [MPa]	19.2	19.8
第 2 段, 361s ⁻¹ [MPa]	21.7	21.4
第 3 段, 723s ⁻¹ [MPa]	24.5	23.4
第 4 段, 1446s ⁻¹ [MPa]	28.1	26.0
硫化片材的压缩形变 [%]	19	5
可提取物 Wt%	13.6	5.3
渗透性, CM14@40℃ [g. mm/m ² . d]	55	29

本实施例表明，本发明的聚合方法能方便地只用一步聚合得到双峰分子量分布，同时聚合物性能也能大大提高。

对比例 4

5 作为实施例 7 的对比例，按下列过程制备现有技术的聚合物：

在总体积为 186.1 升、装有叶轮搅拌器系统的聚合容器中加入 119.8 升去离子水，55.4g 草酸，388g 草酸铵，268g 丙二酸二乙酯以及 1660g 30%全氟辛酸铵溶液(APFO)。接着将不含氧气的容器加热至 43℃，搅拌系统设置在 210rpm。在容器中加入 4000g 六氟丙烯(HFP)使压力达到 6.3 巴绝对值，再加入 1210g 偏二氟乙烯(VDF)达到 11.9 巴绝对值的反应压力，加入 1170g 四氟乙烯(TFE)使反应压力达到 15.0 巴绝对值。加入 50ml 1.34%的高锰酸钾水溶液引发聚合反应。反应开始后，通过在气相中加入 TFE，VDF 以及 HFP 使反应压力保持在 15.0 巴绝对值，VDF (kg)/TFE (kg)的进料比为 0.862，HFP(kg)/TFE (kg)的进料比为 0.472。另外，以 110ml/h 的进料速率，连续向反应器中加入 1.34%的高锰酸钾水溶液。还维持反应
15 温度在 43℃。

加入 26.6kg TFE 后，停止加入单体(聚合 275 分钟后)并关闭单体阀。从反应器底部回收聚合物分散体，得到 178.7kg 固含量为 32.2%的聚合物分散体。根据动态光散射可知，分散体中含有直径为 92nm 的胶乳颗粒。将该聚合物通过含有 DOWEX 650C 阳离子交换树脂的玻璃柱(Dow Chemical Co.)。将分散体在高压均化器中压至 300 bar，再通过缝隙膨胀，于是凝结的分散体几乎定量形成浆料。将浆料抽入储槽中用水稀释，然后再抽入连续真空压滤机(Pannevis)中洗涤并脱水。将脱水组合物在烘箱中在 70℃真空干燥 15 小时。
20

干燥聚合物的最高熔点为 120℃，熔融热为 6.8J/g。聚合物的 MFI(265/5)为 22g/10min。由尺寸排阻色谱可知，聚合物的重均分子量为 $M_w=77200\text{g/mol}$ ，多分散性指数 $M_w/M_n=1.8$ 。分子量小于 2000 g/mol 的部分占整个聚合物的 0.1%，分子量小于 5000 g/mol 的部分占整个聚合物的 0.5%。
25

将 2g 氟聚合物树脂完全溶解在 18g 四氢呋喃中。接着将溶液在剧烈搅拌下滴加入 80g 甲醇中再沉淀。除去沉淀聚合物后，根据上述说明的比色法分析甲醇/THF 液体的残余 APFO 的量。分析表明，聚合物中 APFO 的残余含量为 88ppm。

实施例 7

在总体积为 47.5 升、装有叶轮搅拌器系统的聚合容器中加入 29 升去离子水，2.0g 草酸以及 12.0g 草酸铵。在后续的三个循环中，将容器抽真空，然后再加入氮气以确保所有氧气已除净。接着加热容器至 60℃，搅拌系统设定在 240rpm。在
5 容器中加入乙烷将压力提高到 1.4 巴绝对值，加入 969g 六氟丙烯 (HFP) 使压力达到 8.20 巴绝对值，加入 250g 偏二氟乙烯 (VDF) 达到 12.62 巴绝对值，加入 400g 四氟乙烯 (TFE) 使反应压力达到 15.5 巴绝对值。加入 25ml 1.3% 的高锰酸钾水溶液引发聚合反应。反应开始后，通过在气相中加入 TFE，VDF 以及 HFP 使反应压力保持在 15.5 巴绝对值，VDF (kg)/TFE (kg) 的进料比为 0.821，HFP(kg)/TFE (kg) 的进
10 料比为 0.424。另外，以 60ml/h 的进料速率，连续向反应器中加入 1.3% 的高锰酸钾水溶液。还维持反应温度在 60℃。

加入 3260g TFE 后，停止加入单体并关闭单体阀。将反应器排气并用 N₂ 冲洗三次。从反应器底部回收聚合物分散体，得到 36.3kg 固含量为 20% 的聚合物分散体。根据动态光散射可知，分散体中含有直径为 387nm 的胶乳颗粒。本聚合物使用
15 与对比例 4(原文中为对比例 5，但原文中没有出现对比例 5)中说明的相同方法处理。

干燥聚合物的最高熔点为 118℃，熔融热为 6.5J/g。聚合物的 MFI(265/5)为 17.9g/10min。由 SEC 分析可知，聚合物的重均分子量 $M_w=79,400\text{g/mol}$ ，对称高斯分子量分布的多分散性指数 $M_w/M_n=1.59$ 。与对比实施例 4 中的氟聚合物相比，实施
20 例 7 中氟树脂的低分子量部分大大减少。分子量小于 5000 g/mol 的部分只占整个聚合物的 0.2%，但用 SEC 设备无法检测到分子量小于 2000 g/mol 的部分。

一方面，本实施例说明了部分结晶的聚合物也能使用本发明有利于环境的方法制备。另一方面，本实例说明本发明的方法提供的氟树脂可以通过方便而经济的可行方法大大降低含氟低分子量成分的量。