

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200380103351.5

[51] Int. Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

C08F 14/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100371353C

[22] 申请日 2003.11.14

[21] 申请号 200380103351.5

[30] 优先权

[32] 2002.11.20 [33] US [31] 60/427,768

[86] 国际申请 PCT/US2003/036576 2003.11.14

[87] 国际公布 WO2004/046206 英 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.16

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 W·M·A·格罗托尔特

K·亨特泽 K·H·洛赫哈斯

G·娄尔 F·梅尔茨

[56] 参考文献

US2003073786A1 2003.4.17

WO02/083756A1 2002.10.24

WO97/22636A2 1997.6.26

EP1211265A1 2002.6.5

审查员 李 娟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

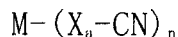
具有腈端基的氟聚合物的制备方法

[57] 摘要

本发明公开一种制备有腈端基的氟聚合物的方法。所述方法包括：在含腈基盐或含腈基拟卤素化合物存在下，自由基聚合一种或多种氟化单体。

1. 一种制备有腈端基的氟聚合物的方法，所述方法包括：在含腈基盐存在下，自由基聚合一种或多种氟化单体，

所述含腈基盐对应于下式：



式中，M 代表单价或多价阳离子，X 是 O，S，Se 或 N，a 为 0 或 1，n 相应于阳离子价数。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，聚合反应是水乳液聚合，所述含腈基盐是水溶性盐。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含腈基盐选自氰酸、硫氰酸或氰化物的铵盐、碱金属盐、碱土金属盐和四烷基铵盐。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述氟化单体包含一种或多种氟化烯烃以及非必要的一种或多种氟化乙烯基醚。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述氟化单体包含一种或多种氟化烯烃和至少一种含腈基的氟化单体。

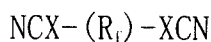
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述聚合还涉及一种或多种非氟化共聚单体。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述氟聚合物是无定形的氟聚合物。

8. 一种制备氟弹性体组合物方法，包括(i)进行如权利要求 1-7 中任一项所述的方法，和(ii)将制得的氟聚合物与固化组合物混合。

9. 一种制备氟弹性体组合物方法，包括(i)进行如权利要求 1-7 中任一项所述的方法，(ii)将制得的氟聚合物与固化组合物混合，和(iii)固化制得的氟弹性体组合物。

10. 一种为固态的含腈基氟弹性体，在两端具有腈基，由下式表示：



其中，X=O 或 S，R_f 是二价氟弹性体链。

具有腈端基的氟聚合物的制备方法

发明领域

本发明涉及制备具有腈端基的氟聚合物的方法。

发明背景

氟聚合物，即有氟化骨架的聚合物由于其多个合乎需要的性能，如耐热性、耐化学性、耐候性以及 UV-稳定性等，在各种应用中使用。在 John Scheirs 编辑的“现代氟聚合物”，Wiley Science 1997 中描述了各种例子。

已知的氟聚合物包括氟弹性体和氟热塑性塑料。这类氟聚合物一般是气态氟化烯烃如四氟乙烯 (TFE)、三氟氯乙烯 (CTFE) 和/或偏二氟乙烯 (VDF) 与一种或多种共聚单体如六氟丙烯 (HFP) 或全氟乙烯基醚 (PVE) 或非氟化烯烃如乙烯 (E) 和丙烯 (P) 的共聚物。氟弹性体的例子包括 TFE 和 PVE 的共聚物以及 VDF 和 HFP 的共聚物。氟弹性体还含有固化点组分，使它们在需要时固化。合适的固化点共聚单体包括含腈基的固化点单体，如含腈基烯烃和含腈基氟化乙烯基醚。例如，可参见 WO 01/27194。EP 1 211 265 揭示使用含腈基共聚单体，如含腈基 PVE 是费用很高。据说，含腈基的氟弹性体不稳定，且固化产物的性能不足。因此，EP 1 211 265 提出，通过在脱水剂存在下使含酰胺基的氟弹性体转变，制备含腈基的氟弹性体。这种方法的缺点是需要提供另外能量的额外步骤。因此，这种方法增加了制造成本并造成制造过程的不便。

EP 868447 揭示，使用一些链转移剂 $I-(CF_2)_n-CN$ 来引入腈端基；但是，使用的化合物成本高，有毒性，并且不易处理。

需要另一种将腈基引入氟聚合物的方法。这种方法应是成本合理的，并能方便制备。要求，能由这样的氟聚合物制备固化的氟聚合物产物，特别是氟弹性体。较好的，这样的固化氟聚合物和弹性体具有优良的物理和机械性能，包括例如耐热性和良好的加工性。

发明概述

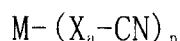
根据本发明，在含腈基盐或含腈基拟卤素化合物存在下，通过氟化单体的自由基聚合制备本发明的氟聚合物时，形成的氟聚合物具有腈端基。这样的腈基可用作所谓的腈固化反应，如本领域已知的，产生固化的氟聚合物，特别是氟弹性体。形成的氟聚合物还提高了加工性能。本发明中的术语“氟聚合物”是指具有氟化骨架，即部分或完全氟化骨架的聚合物。

一般，相对于引发聚合反应的引发剂用量，来选择含腈基盐或含腈基拟卤素化合物的量。通常，选择含腈基盐或含腈基拟卤素化合物与引发剂的比例，按照傅里叶变换 IR-测定，形成的氟聚合物的腈端基量，如实施例中所列出的，至少为 0.0002，较好至少 0.0004，最好至少 0.001。

本发明还提供一种制造氟弹性体的氟聚合物组合物，该组合物包含上述氟聚合物和固化组合物。

因此，本发明涉及一种制备有腈端基的氟聚合物的方法，所述方法包括：在含腈基盐存在下，自由基聚合一种或多种氟化单体，

所述含腈基盐对应于下式：

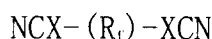


式中，M 代表单价或多价阳离子，X 是 O，S，Se 或 N，a 为 0 或 1，n 相应于阳离子价数。

本发明还涉及一种制备氟弹性体组合物的方法，包括(i)进行上述制备有腈端基的氟聚合物的方法，和(ii)将制得的氟聚合物与固化组合物混合。

本发明还涉及一种制备氟弹性体组合物的方法，包括(i)进行上述制备有腈端基的氟聚合物的方法，(ii)将制得的氟聚合物与固化组合物混合，和(iii)固化制得的氟弹性体组合物。

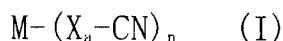
本发明还涉及一种为固态的含腈基氟弹性体，在两端具有腈基，由下式表示：



其中，X=O 或 S，R_f 是二价氟弹性体链。

发明详细描述

根据本发明方法，在引发氟化单体的自由基聚合反应时使用含腈基盐或拟卤素，以获得有腈端基的氟聚合物。适用于本发明的含腈基盐包括在盐的阴离子上有腈基的那些，具体对应于下式：



式中，M 代表单价或多价阳离子，包括金属阳离子或铵，X 是 O，S，Se 或 N，a 为 0 或 1，n 相应于阳离子价数。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。特别有用的阳离子是铵和金属阳离子，包括单价阳离子如钠和钾，二价阳离子如钙和镁。钾盐例子有氰化钾、氰酸钾和硫氰酸钾。一般优选 X 是 O 或 S 的盐和氰化物。

还可以含腈基的拟卤素化合物。含腈基拟卤素化合物是有一个或多个腈基的

化合物，其性能类似于腈基被卤素取代的化合物，因此，称之“拟卤素”。这样的化合物众所周知，并且在 Holleman-Wiberg “Lehrbuch der anorganischen Chemie”，Walter de Gruyter Verlag, 1995, 101. Auflage, ISBN 3-11-012641-9 中描述。用于本发明的含腈基拟卤素化合物的例子包括：NC-CN、NC-S-S-CN、NC-Se-Se-CN、NCS-CN、NCSe-CN、Cl-CN、Br-CN、I-CN 和 NCN=NCN。

一般相对于聚合反应引发剂量来选择含腈基盐和/或拟卤素化合物的量。较好的，设定的比例应使按照 FT-IR 测定的腈端基量，如实施例中所所述，至少为 0.0002，较好至少 0.0004，最好至少 0.001。腈基盐或拟卤素化合物包含的腈基与引发剂的摩尔比在 1:0.1 至 1:100 间，较好 1:0.5 至 1:50。

聚合反应期间存在其他无机离子如溴化物或碘化物(如 EP 407937 中所述)时，也可以采用本发明的方法。自由基聚合反应可以在有机溶剂中进行，可以是水悬浮液聚合反应或水乳液聚合。本发明优选水乳液聚合。采用水乳液聚合时，含腈基盐或拟卤素化合物应优选水溶性的。术语“水溶性”指在聚合反应条件下，需要量的化合物溶解在水性聚合介质中。

用于引发自由基聚合反应的引发剂体系包括通过氧化还原产生自由基的引发剂体系，例如氧化剂和还原剂的组合。合适的氧化剂包括过硫酸盐，如过硫酸铵 (APS)、过硫酸钾 (KPS) 和过硫酸钠，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，如亚硫酸氢钠或钾，焦亚硫酸盐和硫代硫酸盐，较好是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ，金属离子如铜、铁、银。可使用的另一种基于氧化还原的引发体系包括锰体系，如源自高锰酸钾的那些， Mn^{3+} -盐(如三乙酸锰，草酸锰等)。较好的金属盐是 KMnO_4 。聚合反应还可以用能热分解的引发剂如过硫酸盐来引发。因此，也可以就使用过硫酸盐而没有还原剂。还可以使用过氧化物作为引发剂体系，有或没有羟甲基亚磺酸钠的如氢过氧化叔丁基，是优选的体系。

引发剂用量通常为，以聚合反应混合物总重量为基准计，通常为 0.03-2 重量%，较好 0.05-1 重量%。可以在聚合反应开始时加入全部的引发剂，或在聚合反应期间向聚合反应连续加入引发剂。较好的，加入引发剂，直到单体转化为聚合物的转化率达到 70-80%。也可以在开始时加入部分引发剂，其余的在聚合反应期间一次加入或分多次加入。

在本发明的水乳液聚合中，氟化单体和任选非氟化单体一般在自由基引发剂和氟化表面活性剂或乳化剂，较好非调聚的乳化剂存在下在水相聚合。乳化剂的用量，以水相重量为基准计，一般小于 1 重量%，例如为 0.1-1 重量%。氟化乳化剂的例子包括盐，特别是含直链或支链全氟烷基的羧酸或磺酸铵盐，在所述烷基上有 4-11 个碳原子。具体例子包括：全氟辛酸铵盐 (APFO, US 2,567,011 所述)， $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ (可从 Bayer AG 购得)， $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ (US 2,732,398 所述)。含全氟烷基羧酸的另一个例子是 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOK}$ (US 2,809,990 所述)

可使用的另一些乳化剂包括全氟聚醚羧酸酯乳化剂，如 EP 219065 揭示的。但是，APFO 是优选的引发剂，因为在聚合反应结束时能容易地从聚合反应产物中除去。水乳液聚合也可以在没有加入氟化乳化剂下进行。在 WO 96/24622 和 WO

97/17381 中描述的聚合反应。

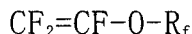
水乳液聚合可以连续进行，其中，例如单体、水、优选的乳化剂、缓冲剂和催化剂(在最佳压力和温度条件下)连续送入至一搅拌反应器，同时连续除去产生的乳液或悬浮液。另一种方法是间歇式或半间歇式(半连续式)聚合反应，其特点是，将组分加入到一搅拌反应器中并使组分在设定温度下反应特定的时间，或通过将组分投入反应器并且将单体送入该反应器，保持恒定压力，直到形成要求量的聚合物聚合反应还可以在用于气态氟化单体的乳液聚合的标准或常规容器中进行。

聚合反应体系可包含助剂，如缓冲剂和需要时的配合物-形成剂或链转移剂，包括烷烃，例如乙烷和正戊烷，二烷基醚如二甲醚、甲基叔丁基醚和含氯、溴、碘的链转移剂。聚合反应温度可以从 10-180℃，通常 30-100℃。聚合反应压力可以从 1-40bar，通常 3-30bar。

氟聚合物可以有部分氟化或全部反应的骨架。特别优选的氟聚合物是骨架至少 30% 氟化，较好至少 50%，更好至少 65% 氟化的那些氟聚合物。应理解，术语氟化一般指骨架上的氢原子被氟原子取代。但是，该术语并不意味着排除某些氢原子被其他卤素如氯或溴取代的可能。骨架上除氟原子外还有氯原子的氟聚合物从涉及含氯单体如三氟氯乙烯的聚合反应产生。

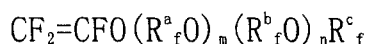
用于本发明的氟聚合物的例子包括：一种或多种氟化单体任选与一种或多种非氟化单体组合的聚合物。氟化单体例子包括：有氢、氯原子、两者或都没有的 C2-C8 烯烃，如四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、2-氯五氟丙烯、二氯二氟乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯(VDF)和氟化烷基乙烯基单体，如六氟丙烯(HFP)；氟化乙烯醚，包括全氟化乙烯基醚(PVE)和氟化烯丙基醚包括全氟化烯丙基醚。合适的非氟化共聚单体包括：氯乙烯、偏二氯乙烯和 C2-C8 烯烃，如乙烯(E)和丙烯(P)。

可用于本发明的全氟乙烯基醚的例子包括对应于下式的那些：



式中， R_f 代表含一个或多个氧原子的全氟化脂族基团。

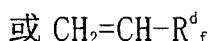
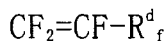
特别优选的全氟化乙烯基醚对应于下式：



式中， R_f^a 和 R_f^b 是不同的 1-6 个碳原子，特别是 2-6 个碳原子的直链或支链的全氟亚烷基， m 和 n 各自是 0-10， R_f^c 是 1-6 个碳原子的全氟烷基。全氟化乙烯基醚的具体例子包括，全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)、全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)、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-乙基乙烯基和 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 。

合适的氟烷基乙烯基单体对应于以下通式：



式中， R_f^d 代表1-10个碳原子，较好1-5个碳原子的全氟烷基。全氟烷基乙烯基单体的典型例子是六氟丙烯。

根据具体实施方式，氟聚合物是适合制备氟弹性体的聚合物。适合制备氟弹性体的氟聚合物，包括部分氟化以及全氟化聚合物，基本上是无定形聚合物，几乎没有任何熔点。这样的氟聚合物特别适合于形成氟弹性体，通常可以在固化无定形氟聚合物时获得。无定形氟聚合物包括例如偏二氟乙烯与至少一种在各双键碳原子上有至少一个氟原子取代基的端烯键不饱和氟单体的共聚物，所述氟单体的各碳原子仅被氟取代，并任选被氯、氢、低级氟烷基或低级氟烷氧基取代。

优选的无定形氟聚合物通常包含20-85mol%，较好50-80mol%的重复单元，重复单元来自与一种或多种其他氟化烯键不饱和单体、一种或多种非氟化C2-C8烯烃，如乙烯和丙烯或其组合共聚的VDF、TFE、CTFE或其组合。存在来自氟化烯键不饱和共聚单体的单元时，该单元一般含有5-45mol%，较好10-35mol%的氟化共聚单体。非氟化共聚单体存在时，其量一般为0-50mol%，较好1-30mol%。

特别优选的氟化共聚物由四氟乙烯和至少一种全氟(烷基乙烯基)醚作为主要单体单元构成。这样的共聚物中，共聚的全氟化醚单元占聚合物中总单体单元的约15-50mol%。

在需要氟弹性体的实施方式中，氟聚合物通常要固化。氟聚合物可采用本领域技术人员已知的任何方法固化，氟聚合物通常包括一固化组合物，使得氟聚合物组合物可固化为氟弹性体。固化组合物通常包含一种或多种能使氟聚合物链彼此连接从而形成三维网的组分。这样的组分包括催化剂、固化剂、活性助剂，或它们的组合。

本发明方法获得的氟聚合物包含腈端基并能使用已知用于固化含腈基氟聚合物的固化组合物。例如，这样的固化组合物可包含一种或多种产生氨的化合物。

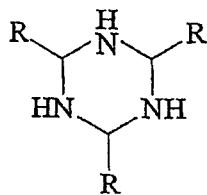
“产生氨的化合物”包括在环境条件下为固体或液体但在固化条件下产生氨的化合物。这样的化合物包括，例如六亚甲基四胺(乌洛托品)、双氰胺，以及下式的

含金属化合物:



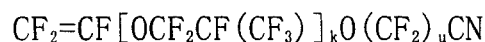
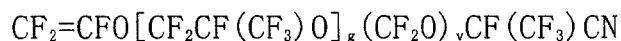
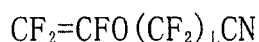
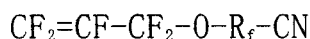
式中, A^{w+} 是金属阳离子, 如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{+} 和 Ni^{2+} ; w 等于金属阳离子的价数; Y^{w-} 是反离子, 通常是卤化物、硫酸根、硝酸根、乙酸根等; v 是 1-7 的整数。

可用作产生氨的化合物是取代和未取代的三嗪衍生物, 如下式所示的:



式中, R 是氢, 或有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基、芳基或芳烷基。具体有用的三嗪衍生物包括六氢-1, 3, 5- s -三嗪和乙醛合氨三聚物。

除了腈端基, 含腈基的固化点单体可用于聚合反应, 以增加氟聚合物的腈基量。较好的含腈基固化点单体包括含腈基的氟化烯烃和含腈基的氟化乙烯基醚, 如下面所示的:



其中, 参考上式: $L=2-12$; $g=0-4$; $k=1-2$; $v=0-6$; $u=1-4$, R_f 是全氟亚烷基或二价全氟醚基。这样单体的代表例包括全氟(8-氰基-5-甲基-3, 6-二氧杂-1-辛烯)、 $CF_2=CFO(CF_2)_5 CN$ 和 $CF_2=CFO(CF_2)_3 OCF(CF_3)CN$ 。通常, 使用 0.1-5mol% 的这些化合物作为固化点单体。较好的使用 0.2-3mol% 的这些固化点单体。

为固化含腈基氟聚合物, 可以使用所有其他已知的化合物, 如氨基苯酚(U. S. 5, 677, 389)、氨盐(U. S. 5, 565, 512)、氨基 8-羟基喹啉(amidoxime)(U. S. 5, 668, 221)和其他产生氨的化合物(PCT00/09603)或亚胺酸酯(imidate)。

氟弹性体组合物可采用一种或多种过氧化物固化剂与产生氨的催化剂进行固化。合适的过氧化物固化剂一般是在固化温度下产生转移剂的那些。尤其优选在高于 50°C 分解的二烷基过氧化物和双(二烷基过氧化物)。许多情况下, 宜使用叔碳原子连接在过氧化氧原子上的过氧化二叔丁基。其中, 最有用的过氧化物是 2, 5-二甲基-2, 5-二(过氧化叔丁基)己炔-3 和 2, 5-二甲基-2, 5-二(过氧化叔丁基)己

烷。其他过氧化物选自如过氧化二枯基、过氧化二苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、 α, α' -双(过氧化叔丁基-二异丙基苯)和二[3-二甲基-3-(1-丁基)过氧]-丁基]碳酸酯。一般，每 100 份全氟弹性体使用约 3 份过氧化物。

可固化氟弹性体组合物可包含任何在可固化氟弹性体制剂中常用的助剂。例如，常与氟弹性体组合物混合作为固化剂体系一部分的是活性助剂(有时也称作助固化剂)，由能与过氧化物配合提供有用固化的多不饱和化合物组成。这些活性助剂的加入量一般是每 100 份氟聚合物 0.1-10 份，较好 1-5 份。有用的活性助剂例子包括氰脲酸三烯丙酯；异氰脲酸三烯丙酯、三(甲基烯丙基异氰脲酸酯)；三(二烯丙基胺)-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'-四烷基四邻苯二酰胺；N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺；异氰脲酸三乙烯酯；2,4,6-三乙烯基甲基三硅氧烷；和三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰脲酸酯。

其他有用的活性助剂包括在 EPA 0 661 304 A1、EP 0 784 064 A1 和 EPA 0 769 521 AI 中揭示的二烯烃。

本发明方法制备的氟聚合物还可以包含能参与过氧化物固化反应的卤素，如氯，特别是溴或碘。可通过使用链转移剂，在氟聚合物中包含这样的卤素，在氟聚合物中产生含溴或碘的端基，或通过聚合反应中使用有能参与过氧化固化反应的氯、溴或碘的共聚单体。当氟聚合物包含能参与过氧化固化反应的卤素时，用于这样的氟聚合物的固化组合物通常还含有上述的过氧化物固化剂以及如上所述的活性助剂。

氟聚合物组合物还含有添加剂，如，炭黑、稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料、以及在氟聚合物混合使通常使用的加工助剂，只要它们对最终使用条件具有足够的稳定性。

氟聚合物组合物可通过下面方法制备，在常规的橡胶加工设备中混合氟聚合物、固化组合物和其他添加剂。这样的设备包括橡胶辊炼机，密炼机，如班伯里混合机，以及混合挤出机。

参见下面实施例进一步说明本发明，这些实施例不构成对本发明的限制。所有的份和百分数均是重量份和重量%，除非特别指出。

实施例

测试方法

腈端基测定

采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测定, 测定含腈基化合物在氟聚合物中引入腈端基的效力。

通过透射方法的 FT-IR 进行测定。测定的样品的膜厚度为 300-350 μm 。有价值的腈峰的波数为 2262-2263 cm^{-1} (CN 基)。

为定出氟聚合物的腈端基 R 量, 取两个 IR 谱。一个来自含腈基的样品, 另一个来自对照样品 (无 CN 基)。在 2200-2800 cm^{-1} 波数范围, 从含腈基样品的谱减去对照样品的谱。由产生的谱差确定 CN 基的峰高 A (2262-2263 cm^{-1})。峰高 A 除以样品谱的 C-F-基峰高 B (2356-2360 cm^{-1})。

$$R = A_{\text{样品谱-对照谱}} / B_{\text{样品谱}}$$

门尼粘度

按照 ASTM D 1646 测定门尼粘度。除非特别指出, 使用 1 分钟预热并在 121 $^{\circ}\text{C}$ 进行 10 分钟测试 (ML 1+10@121 $^{\circ}\text{C}$), 测定仅含氟聚合物的组合物的门尼粘度。

实施例 1

在无氧条件下, 在一个 4 升釜中投入 2800ml 去离子水。加入 9 克 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ (APFO) 和 6 克 KSCN。加热至 70 $^{\circ}\text{C}$ 后, 加入 96 克四氟乙烯 (TFE) 和 247 克全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)。加入溶解在 110ml 去离子水中的 15 克过硫酸铵 (APS) 引发反应。在 12bar 压力和 70 $^{\circ}\text{C}$ 温度下, 在 363 分钟内送入 23 克 TFE 和 14 克 PMVE。形成的胶乳的固含量为 4.3%, 并用 MgCl_2 溶液混凝。聚合物于 130 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。

FT-IR 分析显示有显著量的腈基官能团 (在 2262 cm^{-1} 峰)。按照上述方法, 得到值为 0.039。

实施例 2

在一个 4 升反应釜中投入 2900ml 去离子水。加入 9 克 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ (APFO) 和 6 克 KSCN。加热至 70 $^{\circ}\text{C}$ 后, 加入 94 克 TFE 和 243 克全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)。加入溶解在 50ml 去离子水中的 6 克过硫酸铵 (APS) 引发反应。

在 16bar 压力和 70 $^{\circ}\text{C}$ 温度下, 在 404 分钟内送入 490 克 TFE 和 418 克 PMVE。形成的胶乳的固含量为 21.6%, 并用 MgCl_2 溶液混凝。聚合物于 130 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。

分离出的聚合物的腈端基值 FT-IR 分析显示有显著量的腈基官能团 (在 2262 cm^{-1} 峰)。按照上述方法, 得到值为 0.008。

门尼(1+10@121℃)粘度为 99。

实施例 3

在一个 4 升反应釜中投入 2700ml 去离子水。加入 9 克 APFO 和 5 克 KOCN。加热至 70℃后,加入 97 克 TFE 和 253 克 PMVE。加入溶解在 50ml 去离子水中的 6 克 APS 引发反应。在 12bar 压力和 70℃温度下,在 73 分钟内送入 51 克 TFE 和 43 克 PMVE。形成的胶乳的固含量为 5.1%。聚合物于 130℃干燥。

FT-IR 分析显示,腈端基值为 0.067。

门尼(1+10@121℃)粘度为 39.2。

实施例 4

在一个 4 升反应釜中投入 2680ml 去离子水。加入 9 克 APFO 和 5 克 KOCN。加热至 70℃后,加入 98 克 TFE 和 256 克 PMVE。加入溶解在 80ml 去离子水中的 9 克 APS 引发反应。在 12bar 压力和 70℃温度下,在 338 分钟内送入 332 克 TFE 和 283 克 PMVE。形成的胶乳的固含量为 18.6%。聚合物于 130℃干燥。

FT-IR 分析显示,腈端基值为 0.016。

门尼(1+10@121℃)粘度为 5.5。

实施例 5

在一个 4 升反应釜中投入 2900ml 去离子水。加入 9 克 $C_7F_{15}COONH_4$ (APFO)和 4 克 KCN。加热至 70℃后,加入 94 克 TFE 和 246 克全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。加入溶解在 50ml 去离子水中的 6 克的过硫酸铵(APS)引发反应。

在 12bar 压力和 70℃温度下,在 330 分钟内送入 500 克 TFE 和 430 克 PMVE。形成的胶乳的固含量为 25.5%。聚合物于 130℃干燥。

FT-IR 分析显示,腈端基值为 0.002。

门尼(1+10@121℃)粘度为 133。

比较例

在无氧条件下,在一个 4 升釜中投入 2800ml 去离子水。加入 15.9 克 $C_7F_{15}COONH_4$ (APFO)。加热至 71℃后,加入 86 克四氟乙烯(TFE)和 205 克全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。加入溶解在 30ml 去离子水中的 3 克过氧二硫酸铵(APS)引发反

应。在 11 bar 压力和 71℃温度下，在 132 分钟内送入 202 克 TFE 和 152 克 PMVE。
形成的胶乳的固含量为 13.0%。