

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 214/20 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98804226.6

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1318461C

[22] 申请日 1998.4.14 [21] 申请号 98804226.6

[30] 优先权

[32] 1997.4.15 [33] US [31] 60/043,556

[86] 国际申请 PCT/US1998/007378 1998.4.14

[87] 国际公布 WO1998/046658 英 1998.10.22

[85] 进入国家阶段日期 1999.10.15

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 R·E·厄肖尔德

[56] 参考文献

WO9628477A 1996.9.19

US3428618A 1969.2.18

US3966660A 1976.6.29

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 刘元金 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 34 页

[54] 发明名称

氟乙烯共聚物、其制备方法及应用

[57] 摘要

公开了 1 ~ 99% (mol) 氟乙烯和 99 ~ 1% (mol) 至少一种诸如四氟乙烯等的高氯化单体的其聚物。其聚物的特征在于存在离子端基，共聚物是采用诸如偶氮脒引发剂或过硫酸盐引发剂的水溶性自由基引发剂，在 60 ~ 100℃ 下，在反应器压力 1 ~ 12MPa (145 ~ 1760psi) 下，使 VF 和氟化单体在水中聚合制备的。本发明还提供由共聚物非水分散体形成的自支承防护膜和涂层，两者均用于包括金属、塑料、陶瓷、玻璃、混凝土、织物和木材在内的基材的表面上。

1. 一种共聚物,含有衍生自 60~80mol% 氟乙烯和 40~20mol% 至少一种高氟化单体的聚合物单元,所述高氟化单体选自氟代烯烃、氟化间二氧杂环戊烯和氟化乙烯基醚,所述共聚物的特征在于存在离子端基,该离子端基得自选自有机偶氮化合物和无机过酸的盐的水溶性自由基引发剂,所述共聚物是平均直径 200nm~400nm 的粒子形式,且所述粒子的粒度分布为 90% 的粒子在平均粒径的加减 10% 的范围内。

2. 权利要求 1 的共聚物,其中所述高氟化单体是氟代烯烃。

3. 权利要求 1 的共聚物,其中高氟化单体选自氟化乙烯基醚和氟化间二氧杂环戊烯。

4. 权利要求 2 的共聚物,其基本由 60~80mol% 氟乙烯和 40~20mol% 四氟乙烯组成。

5. 权利要求 1 的共聚物,其中所述粒子的粒度分布为 90% 的粒子在平均粒径的加减 5% 的范围内。

6. 权利要求 1 的共聚物,其中,所述粒子基本上是球形,粒子的长轴和短轴平均直径比为 1.0:1 至 1.3:1。

7. 权利要求 1 的共聚物,其中所述共聚物基本上是无规共聚物。

8. 一种水分散体,包含水介质和分散在其中的权利要求 1 的共聚物粒子。

9. 一种水分散体,包含 70~95% (重量) 水和 5~30% (重量) 分散在其中的共聚物,后者含有衍生自 60~80mol% 氟乙烯和 40~20mol% 至少一种高氟化单体的聚合物单元,所述高氟化单体选自氟代烯烃、氟化间二氧杂环戊烯和氟化乙烯基醚,所述共聚物特征在于存在离子端基,该离子端基得自选自有机偶氮化合物和无机过酸的盐的水溶性自由基引发剂,所述共聚物是平均直径 200nm~400nm 的粒子形式,且所述粒子的粒度分布为 90% 的粒子在平均粒径的加减 10% 的范围内。

10. 权利要求 9 的水分散体,包含 85~90% (重量) 水和 10~15% 共聚物。

11. 权利要求 9 的水分散体,其中分散体的粘度小于 0.5Pa.s。

12. 一种非水分散体,包含极性有机溶剂和分散在其中的共聚物粒子,后者含有衍生自 60~80mol% 氟乙烯和 40~20mol% 至少一种高氟化单体的聚合物单元,所述高氟化单体选自氟代烯烃、氟化间二氧杂环戊

烯和氟化乙烯基醚，所述共聚物特征在于存在离子端基，该离子端基得自选自有机偶氮化合物和无机过酸的盐的水溶性自由基引发剂，所述共聚物是平均直径 200nm ~ 400nm 的粒子形式，且所述粒子的粒度分布为 90 % 的粒子在平均粒径的加减 10 % 的范围内。

13. 权利要求 12 的非水分散体，其中所述极性溶剂选自碳酸亚丙基酯、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺，或二甲亚砜。

14. 权利要求 12 的非水分散体，其中所述分散体的粘度为 0.5 ~ 10Pa.s。

15. 权利要求 12 的非水分散体，其中所述分散体的粘度为 1.5 ~ 3.5Pa.s。

16. 一种制备权利要求 1 的共聚物的方法，包括采用水溶性自由基引发剂、在 60 ~ 100℃ 下、在压力 1 ~ 12MPa 下，使氟乙烯和至少一种高氟化单体在水中进行聚合。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述水溶性自由基引发剂选自有机偶氮化合物和无机过酸的盐。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述水溶性自由基引发剂是偶氮脒引发剂。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述水溶性自由基引发剂是 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物。

20. 权利要求 17 的方法，其中所述水溶性自由基引发剂是过硫酸盐引发剂。

21. 从所述的权利要求 1 的共聚物形成的成型制品。

22. 从权利要求 12 的非水分散体流延成的自支撑薄膜。

23. 一种涂层制品，包括一种在至少一个表面上具有由权利要求 12 的非水分散体形成的涂层的基材，所述基材选自金属、聚合物、木材、混凝土和陶瓷。

24. 一种层状制品，其包含基材和所述的粘合到基材的至少一个表面上的权利要求 22 的薄膜，所述基材选自金属、聚合物、木材、混凝土和陶瓷。

氟乙烯共聚物、其制备方法及应用

发明领域

本发明属于含有氟乙烯单元的聚合物、其制备及其在制造保护涂层和膜方面的应用的领域。

发明背景

聚氟乙烯 (PVF) 已经生产多年, 并且发现了许多作为各种基材的防护膜或保护涂层的用途, 因为它具有优良的耐气候性、耐化学药品性和机械性能。PVF 中的氟原子是其具有这些性能的主要原因, 如果能够制造氟含量更高的聚合物, 那末这些性能就会进一步提高。增加聚合物氟含量的一种方法是制造以四氟乙烯 (TFE) 代替部分氟乙烯 (VF) 的二元共聚物。Coffman 和 Ford 在美国专利 2419009 (1947) 中首先描述了这类二元共聚物, 其是采用过氧化苯甲酰引发剂在氟乙烯 (VF) 单体和水存在下在压力为 122 ~ 143 大气压弹钢瓶中生产的。这种方法生产的聚合物具有苯基非离子端基。

Sianesi 和 Caporiccio, 在聚合物科学杂志 (J. Polymer Sci.), A - 1 辑, 6(1968), 335, 和美国专利 No 3513116 (1970) 中相当详细地发表了 VF/TFE 的聚合方法。在其全部实例中, Sianesi 和 Caporiccio 所使用的引发剂是有机金属化合物, 氧化剂催化分解这些化合物, 生成引发聚合作用的烷基自由基。在这些方法中, 通常使用醇或醇/水混合物作聚合介质, 这些方法在压力低达 1 大气压下, 制出共聚物。该法的烷基引发自由基在聚合物上形成非离子端基。

Stilmar, 在美国专利 No 3531441 (1970) 报告了由 VF, TFE 和各种其他烯类单体组成的三元共聚物和四元共聚物的制备, 该方法使用有机过氧化物引发剂, 在作为聚合介质的不同有机溶剂中进行反应。从过氧化物引发剂的引发自由基形成了在共聚物上的非离子端基。这样, 已知的先前的全部工作都报告了, 通过使用在形成的聚合物链上得到非离子端基的生成自由基的物质, 制备 VF/TFE 共聚物。这些非离子端基一般是烷基或芳基, 所以在性质上是疏水的。

这些聚合方法和采用上述现有技术方法所伴随生成的共聚物都具有某些严重缺点。Coffman 和 Ford 的方法需要高压。其需要昂贵的坚

固高压设备，以便制造共聚物。另外，因为引发剂是非离子的，所生成的共聚物不能被水润湿，在反应器中形成块状不均匀混合物。难以将聚合物从反应器中完全排出，只有打开容器，用手清出聚合物，才能完成排出聚合物工序。这是一种具有某种伴生危险的慢过程，在差不多是小规模的实验设备上是不实用的。

Sianesi 和 Caponriccio 的方法需要使用可燃性醇溶剂和有毒的有机金属化合物，如造成健康和环境某种严重危险的四乙基铅。所报告的这些方法的聚合速度也低，总是迫使应用很大规模的设备。这些技术要求需要结构适于可燃的和有毒材料的设备，以及溶剂回收和精制设备，这样就提高了设备成本和操作成本，并使整个工艺复杂化。

Cook 等在美国专利 3428618 (1969) 中叙述了在使氟代烯烃聚合的过程中使用环偶氮脒自由基引发剂。虽然他们提到了氟代烯烃的二元共聚物和三元共聚物的制备，但是专利的实例是针对着，采用环状 2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基-异丁脒)二氢氯化物 2,2'-azobis(N,N'-dimethylene isobutyroamidene)dihydrochloride 而不是采用无环 2,2'-偶氮双(异丁脒)二氢氯化物，聚合制备 VF 均聚物。缺少其他均聚物或共聚物，特别是 VF/TFE 共聚物，的参考资料或实例。Tamura 等在美国专利 3966660 (1976) 公开了一种制备氟乙烯-六氟丙烯共聚物的方法。这些聚合物在廉价有机溶剂中室温下具有良好的溶解性，并用于液态涂层组合物，即油漆。为改善硬度或改善涂层对基质的粘合性，任选加入第三单体，其能够是乙烯基酯、不饱和酸或不饱和酸酯。然而，在这些参考资料中没有重视制造含有离子端基的优良共聚物产品，然而正是该产品具有小的且均匀的粒度和改善了的耐气候老化性、耐化学药品性和耐污染性，以及改善了的隔离性。

发明概述

本发明提供含有衍生自 1 ~ 99 % (mol) 氟乙烯和 99 ~ 1 % (mol) 至少一种高氟化单体的聚合物单元的共聚物，该共聚物以存在离子端基为特征。另外，本发明提供含有 5 ~ 30 % (重量) 共聚物和 95 ~ 70 % (重量) 水的共聚物水分散体。另外提供的是制备共聚物的方法，其包括使 VF 和氟化单体，在水中，采用水溶性自由基引发剂，优选偶氮脒引发剂或过硫酸盐引发剂，在 60 ~ 100 °C 下以及反应器压力 1 ~ 12MPa (145 ~ 1760psi) 下，进行聚合。按照本发明还提供了

共聚物的极性有机溶剂非水分散体。本发明还提供由共聚物的非水分散体形成的自支承性防护膜和涂层，两者均用于金属、塑料、陶瓷、玻璃、混凝土、织物和木材等基材表面上。

详述

本发明组合物包含氟乙烯和至少一种高氟化单体的共聚物，该共聚物的特点在于为离子端基。共聚物含有 1～99 % (mol) 氟乙烯和 99～1 % (mol) 至少一种高氟化单体。

对于本发明来说，“高氟化”意指键合到碳上的原子，除了诸如 O 或 S 等的连接原子之外，50 % 或更多是氟。所优选的用于本发明的高氟化单体包括氟代烯烃，例如含有 2～10 个碳原子者。所优选的单体还包括氟化间二氧杂环戊烯，和氟化乙烯基醚，例如具有通式 $CY_2 = CYOR$ 或 $CY_2 = CYOR'OR$ 者，式中 Y 是 H 或 F，和 R 和 R' 是彼此无关的，为完全氟化或部分氟化的含有 1～8 个碳原子的烷基或亚烷基，优选为全氟化者。优选的 -R 基含有 1～4 个碳原子，且优选为全氟化者。优选的 -R' 基含有 2～4 个碳原子，且优选为全氟化者。用于本发明的最优选的氟代烯烃含 2～6 个碳原子，包括四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯 (HFP)、氯三氟乙烯 (CTFE)、1,1-二氟乙烯、三氟乙烯、六氟异丁烯、以及全氟丁基乙烯。最优选的间氧二杂环戊烯包括全氟-2,2-二甲基-1,3-间氧二杂环戊烯 (PDD) 和全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-间氧二杂环戊烯 (PMD)。

所优选的组合物是基本由 10～90 % (mol) 氟乙烯单元和 90～10 % 四氟乙烯单元组成的共聚物，优选 70～10 % (mol) 四氟乙烯单元，最优选 40～20 % (mol) 四氟乙烯单元，其特征也是存在离子端基。对于本发明来说，“基本由……组成”意指，当共聚物可以含有其他聚合物单元时，共聚物的主要性能由指定单体单元决定。

按照本发明的所优选的共聚物的熔体粘度为 100～1000 Pa.s，按本文下述方法进行测定。所优选的共聚物是基本无规共聚物。由核磁共振波谱可见聚合物的基本无规特性。

本发明的方法指的是采用水溶性自由基引发剂，经乳液聚合，制备氟乙烯和其他高氟化单体的共聚物，包括二元共聚物、三元共聚物和元数更多的共聚物。在该制备方法中所使用的反应，在水中于中压下具有良好的聚合速度，并制得充分分散的含水 VF/氟代烯烃共聚物胶乳，优选 VF/TFE 或用另外的氟代烯烃单体改性的 VF/TFE。

本发明的共聚物的制备方法包括：使 VF 和氟化单体在水中进行聚合，采用水溶性自由基引发剂，在 60～100 °C 下，反应器压力为 1～12 MPa

(145 ~ 1760 psi)。

引发剂在含水介质中经溶解形成离子，并且将离子端基引入所制备的共聚物中。这些端基衍生自使聚合过程开始的引发剂碎片。在聚合物产品中存在的离子端基的量一般不超过 0.05% (重量)。形成了小的球形粒子，其在水中分散良好，这是因为离子端基在粒子表面产生了静电荷。在粒子上的静电荷使粒子彼此排斥，使其在水中维持悬浮状态，从而得到低粘度共聚物胶乳。其结果是，胶乳是流体，稳定的足以泵送经过设备，使聚合过程易于操作和控制。本发明提供了含有 5 ~ 30 %，优选 10 ~ 15 % (重量) 共聚物和 95 ~ 70 %，优选 90 ~ 85 % (重量) 水的共聚物水分散体。如果需要，可以采用本领域已知的技术，使这样的分散体度浓度更高。

用于本发明的引发剂是可溶于水的自由基引发剂，优选可溶于水的有机偶氮化合物，如产生阳离子端基的偶氮脒化合物，或产生阴离子端基的无机过酸的可溶于水的盐。最优选的有机偶氮脒引发剂包括 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物和 2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)二氢氯化物。最优选的无机过酸的可溶于水的盐包括过硫酸的碱金属盐或铵盐。

例如：2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物制出具有铈(amidinium)离子端基的共聚物，制得具有正电荷或阳离子电荷的共聚物粒子。同样，2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)二氢氯化物制出具有 N,N'-二亚甲基铈离子端基的共聚物，得到带正电荷的或阳离子粒子。过硫酸盐引发剂则置硫酸根端基于共聚物上，得到带负电荷的或阴离子粒子。

象乳液聚合领域技术人员周知的那样，可以任选将另外的组分加到聚合介质中，以便改善基本乳液法。例如，最好使用与聚合物端基相容的表面活性剂。例如：全氟己基丙基胺氢氯化物与在双脒二氢氯化物引发的聚合物中存在的阳离子端基相容；或者，全氟辛酸铵或全氟己基乙烷磺酸或其盐能够与过硫酸盐引发的具有阴离子端基的聚合物一起使用。正如本领域所知，诸如亚硫酸氢盐、亚硫酸盐和硫代硫酸盐等还原剂可以与过硫酸盐一起使用，以便降低引发温度或改善聚合物离子端基的结构。诸如磷酸盐、碳酸盐、醋酸盐等缓冲剂可以与过硫酸盐引发剂一起使用，以便控制胶乳 pH 值。所优选的引发剂是偶氮双脒二氢氯化

物和过硫酸铵，并与表面活性剂配合使用，因为它们制得的共聚物最白。

从本发明共聚物的红外光谱图明显可见，其中存在脒氢氯化物端基，在2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氧化物中的脒氢氯化物端基吸收发生在 1680cm^{-1} 。通过在共聚物红外光谱中出现在 1680cm^{-1} 的谱带证明共聚物中存在这种端基。

本发明共聚物上的离子端基在非水分散体中也起作用。为用作防护表面，而将VF/TFE共聚物制成薄膜和涂层。进行该过程的方法常常采用将共聚物分散在潜溶剂中，潜溶剂在室温下不溶解共聚物，但能使形成连续薄膜所需要的温度降低。这样非常有助于制造厚度为 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的薄的薄膜，所借助的是能够使共聚物分散体在常温下容易地薄薄地散布在基质上。然后将涂层基质加热，此时，潜溶剂使共聚物粒子聚结成溶剂溶胀的连续凝胶，然后蒸发留下干燥的无缺陷的薄膜。显然，分散体流变性在决定所生成的涂层或薄膜质量中起着重要作用。在胶体科学领域中众所周知，粒度、形状和表面能是控制分散体流变性的重要因素。

可用的潜溶剂一般是有机极性液体，如：碳酸亚丙基酯、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯(γ -butyrolactone)、二甲基乙酰胺、二甲基砜等表面张力为约 35dyne/cm 或更高者。测定PVF和VF/TFE共聚物薄膜的表面张力，发现，表面张力从PVF的 38dyne/cm 下降至含有40% (mol) TFE的共聚物的 26dyne/cm 。在共聚物粒子表面上存在离子端基使粒子表面能增加，这样粒子被聚结溶剂润湿，所以有助于它们分散。也可以使这些分散体有某些静电稳定作用，这是由表面电荷产生的。另外本发明共聚物粒子的粒度为亚微米级，优选平均直径为 $200 \sim 400\text{nm}$ 。还优选粒子的粒度分布是窄而均匀的。优选，至少90%共聚物粒子在平均粒径的加减10%之间，更优选在平均料径的加减5%。优选共聚物粒子基本上是球形。基本球形意指粒子长轴和短轴平均直径比为1.0:1至1.3:1。这种形态使分散在潜溶剂中的共聚物粒子的浓度高，同时保持着利于涂层的粘度。总之，具有离子端基的共聚物粒子具有良好的有助于制备共聚物分散体的性能平衡。这样就能够制得共聚物粒子的均匀的低粘度的分散体，然后能够用其涂层制品，或流延高质量薄膜。含有20~40% (wt) 聚合物粒子的潜溶剂分散体的粘度一般

为 500~10,000 厘泊 (0.5~10Pa.s), 优选为 1500~3500 厘泊 (1.5~3.5Pa.s), 采用锥板式流变仪在 25℃、剪切速率为 2 秒⁻¹ 下进行测定。

在现有技术的共聚物上不存在离子端基, 产生低表面能粒子, 溶剂润湿得差。因此, 在其分散在潜溶剂中时有凝聚倾向, 所生产的涂层或薄膜有缺陷。采用 Coffman 和 Ford 方法制备的、具有非离子苯基端基的共聚物粒度为亚微米至 10μm 以上不等。粒子的形状不规则且常常有通道和孔穴。因此, 粒子能够彼此连结, 从而影响分散体粘度。从这类分散体流延的薄膜外观很不理想—变色, 有很多称作陷坑的缺陷。

由以上讨论显而易见, 能够把本发明的氟乙烯共聚物组合物用于在各种基材上, 如金属、塑料、陶瓷、玻璃、混凝土、织物和木材, 制造高质量防护薄膜和涂层。生产这类薄膜的技术包括流延、浸渍、喷涂和涂漆等传统方法。一般说, 薄膜以湿分散体或溶液的形式沉积, 随后加热干燥和聚结。本发明的分散体也适用于制备粉末涂层, 例如: 将分散体喷雾干燥会产生粉末粒子, 能够将其静电喷雾到基材上, 再熔融形成均匀涂层。

试验方法

聚合物组成

通过在 130℃ 下溶解于二甲基乙酰胺的各聚合物的在 235.4MHz 下的 ¹⁹F-核磁共振 (nmr) 测定波谱示出聚合物组成。由 CF₃ 基团产生的在 -80ppm 附近的信号积分用于测定六氟丙烯 (HFP)、全氟丁基乙烯 (PFBE) 或全氟乙基乙烯醚 (PEVE) (当在聚合物中存在时) 的量。对自共聚物中 TFE 单元的 CF₂ 基在 -105~-135ppm 的复杂信号群的积分, 作任何其他单体 (当存在时) 提供的 CF₂ 含量方面的校正, 以及对自共聚物中 VF 单元的 CHF 基在 -150~-220ppm 的复杂信号群的积分作任何其他单体 (当存在时) 提供的 CF 含量方面的校正, 以便提供每种样品的完整组成数据。

对于含有 TFE 和 CTFE 的、TFE 和 CTFE 的 F-nmr 信号是强烈重叠的复杂多重峰的共聚物来说, 只有 nmr 分析不能测定这些组分在聚合物中的各自含量。为了充分判定组成, 设定 TFE 与 CTFE 的摩尔比, 而且该摩尔比还与在聚合物中混合 TFE 和 CTFE 的 nmr 积分、以及在聚合物中的 VF 的 nmr 积分一道, 用于计算聚合物的每种单体组分的摩

尔百分数组成。然后将所计算的该组成的氯的重量百分数与采用氯元素分析测定的氯的重量百分数进行比较。用计算的和测量的氯含量差异校正 TFE 与 CTFE 摩尔比的估计值，并重新计算聚合物的单体组成。反复进行这一相互影响的方法，直至计算的和测定的氯含量集中在同一数值，从而给出聚合物中各单体的正确含量。

使用红外光谱法鉴定离子端基的存在。

熔体粘度

使用熔体粘度作为分子量的相对度量。某些聚合物的熔体粘度极高，当从毛细流变仪的模头挤出时，则显示剧烈的熔体破裂。这使结果不稳定。为了得到可靠的测定结果，使用在二甲基乙酰胺中的 40 %（重量）聚合物的混合物，而流变仪在 150 °C 下进行工作。在剪切速率为 23.4 秒⁻¹ 至 3516 秒⁻¹ 下测定粘度。使这些数据的对数曲线图适合于后面用于计算 100 秒⁻¹ 下的粘度的线性最小二乘方方程。该数值以 MV 报告。

熔点

采用差示扫描量热法（DSC）在空气中测定熔点（ T_m ）。因为样品的热历史可影响 T_m 测定，所以将样品以 10 °C/min 加热至 250 °C，然后再以 10 °C/min 冷却和重新加热。将在样品重新加热期间所观察到的吸热峰温报告为 T_m 。

色泽

采用 Hunter Lab UltraScan 光谱色度计（Hunter Associates Laboratory, 弗吉尼亚州 Reston）测定每种样品的色泽，并与标准白色样品进行比较，得到 ΔL 、 Δa 和 Δb 值。

加速天候老化试验

加速天候老化试验按照在标准 SAE J1960 所规定的实验草案进行。该试验是一种测定在由阳光、加热和以湿气、冷凝或雨水形式的水分造成的极端环境条件下材料性能的方法。

熔化热

聚合物的熔化热采用 DSC 所记录的熔化吸热面积积分进行测定，以 ΔH_f 、用 J/g 为单位报告。

雾度测定

采用 Hunter Associates Laboratory (弗吉尼亚州 Reston) 制造的 Hunter Lab Ultra Scan 光谱色度计对薄膜进行雾度测定，该仪器按仪器说明书所述进行操作。雾度以样品的总透光量的漫射透射百分数报告，并提供样品光散射指数。

表面张力

测定薄膜表面张力采用 Wu 的谐波平均法，应用水和二碘甲烷作为探测液体进行[S. Wu. 聚合物科学杂志 (J. Poly. Sci.) C 辑, (34), 19, (1971)]。

分散体粘度

分散体粘度测定采用 Brookfield 锥板式粘度计 DV - 1 型 (Brookfield Engineering Laboratories 出品, 麻萨诸塞州, Stoughton) 进行, 按照制造商说明书进行操作。

实例

实例 1 ~ 12

VF/TFE - 阳离子端基

向 400ml Hastaloy 高压管中加入 200ml 软化水和表 1 规定用量的 V - 50 引发剂 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物 (Wako 化学公司, 得克萨斯州, 达拉斯)。将该管密封, 并在丙酮干冰浆中冷却, 然后抽真空并用氮气清扫三次, 以便使管的内容物脱氧。将单体氟乙烯和四氟乙烯按表 1 规定用量称重加入管中, 将装料管置于恒温振荡器中。使管中内容物升温至 70 °C 并振荡 1 小时。在此期间, 管内初压为 10.9 ~ 6.8MPa (1600 ~ 1000psi), 随着聚合的进行压力降到 7.5 ~ 4.1MPa (1100 ~ 600psi)。将管冷却至室温, 排出过量单体。生成了

均匀的聚合物胶乳。在一些情况下,部分聚合物沉降到样品容器的底部,但是采用温和搅拌或振荡易于使其再分散。所使用的 V-50 引发剂提供了具有 2-脒基丙烷氢氯化物阳离子端基的聚合物。用真空过滤器将聚合物从胶乳中分离出来,所采用的方法包括将柠檬酸三钠加入溶液中使 pH 升至约 6.0,以及使胶乳凝聚;或者采用离心分离的方法从胶乳中分离出聚合物;然后在烘箱中在 90~100 °C 下进行干燥。

组成数据、熔体粘度 (MV) 和最高熔融温度 (T_m) 均报告于表 1。

表 1

实例		1	2	3	4	5
向管内加入						
氟乙烯	g	90	95	98	90	95
四氟乙烯	g	22	11	5	22	11
V-50	g	0.1	0.1	0.1	0.07	0.07
X_{TFE}	mol 分数	0.101	0.051	0.023	0.101	0.051
产物						
聚合物	g	89	56	54	59	86
TFE	mol%	10.1	4.4	2.8	8.8	5.3
TFE	wt%	19.6	9.1	5.9	17.3	10.8
MV	Pa.s	740	460	480	590	571
T_m	°C	191	194	194	193	190

表 1, 续

实例		6	7	8	9	10	11	12
向管内加入								
氟乙烯	g	98	21	19	15	8	5	3
四氟乙烯	g	5	20	27	35	33	40	45
V - 50	g	0.07	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
X _{TFE}	mol 分数	0.023	0.305	0.395	0.518	0.655	0.786	0.873
产物								
聚合物	g	88	32.4	36.2	17.8	45.3	41.9	38.2
TFE	mol%	1.8	29.5	35.7	37.1	54.8	59.9	71.8
TFE	wt%	3.8	47.6	54.7	56.2	72.5	76.4	84.7
MV	Pa.s	478	790	740	450	375	100	56
T _m	℃	191	197	198	204	204	205	210

实例 13 ~ 15

VF/TFE 阳离子端基

基本遵循实例 1 ~ 12 的步骤, 只是按表 2 所规定的用量使用 VA - 044 引发剂 (2,2'-偶氮双 (N,N'-二亚甲基异丁脒二氢氯化物 (Wako 化学公司, 得克萨斯州, 达拉斯)。将管内容物加热至 45 °C, 并振荡 8 小时。管内压力为 4.5 ~ 3.9MPa (660 ~ 570psi)。该引发剂提供了具有 N,N'-二亚甲基脒基丙烷氢氯化物阳离子端基的聚合物。

表 2

实例		13	14	15
向管内加入				
氟乙烯	g	21	15	42
四氟乙烯	g	20	33	13
VA - 044	g	0.2	0.2	0.2
X _{TFE}	mol 分数	0.30	0.50	0.20
产物				
聚合物	g	2.8	1.6	1.2
TFE	mol%	25.3	31.3	16.4
TFE	wt%	42.4	49.7	29.9
T _m	℃	195	190	182

实例 16 ~ 17

VF/TFE 阴离子端基

基本遵循实例 1 ~ 12 的步骤，只是用过硫酸铵（APS）代替 V - 50，并且管保持 60℃。加到 200ml 不锈钢管的物料量和所制备聚合物的数据均报告在表 3。APS 引发剂提供了具有阴离子硫酸根端基的聚合物。

表 3

实例		16	17
向管内加入			
水	mL	100	100
氟乙烯	g	20	18
四氟乙烯	g	5	10
APS	g	0.1	0.1
FC - 143*	g	0.25	0.25
X _{TFE}	mol 分数	0.103	0.204
产物			
聚合物	g	12.5	2.3
TFE	mol%	13.2	22.8
TFE	wt%	24.8	39.1
T _m	°C	197	198

*Fluorad® FC-143，全氟辛酸铵，3M 公司，St. Paul, MN。

实例 18 ~ 36

VF/TFE 阳离子端基

使用容积为 3.8L [1 U.S. gal (美制加仑)] 或 38L (10 U.S. gal) 的带有搅拌和夹套的不锈钢卧式高压釜作为聚合容器。在每种情况下，高压釜都装有测量温度和压力的仪表，以及能够在所要求的压力下把单体混合物加到高压釜中的压缩机。用去离子水把高压釜充至其体积的 70 ~ 80%，然后用氮气加压至 2.1MPa (300psi)，并排出，反复 3 次。然后加热水至 70 °C，和使用所要求比例的单体将高压釜升至 2.1MPa。然后注入引发剂溶液，3.8L 高压釜为在 50ml 水中 1.5g V - 50，38L 高压釜为 400ml 水 8.5g V - 50。然后以半分批的方式操作高压釜，按照这种方式，随着聚合反应的进行，将所需要的单体混合物（氟乙烯和四氟乙烯）加到反应器中，以便保持压力恒定。为此，单体进料循环经过从压缩机高压侧至低至侧的回路。借助于压力自动调节阀，将一些这样循环的单体流供到高压釜中。将新鲜单体进料按所需要的比例在循环回路低压侧加到剩余循环料流中，以便补充送到反应器的物料。单体进

料连续进行，直到将最终胶乳固体所需要的预定量进料加到高压釜中。完成每个聚合反应均需要约 2 小时。然后停止进料，冷却高压釜的内容物，并排出。聚合物胶乳为乳状的均匀混合物的形式，易于排到接受器中。在吸滤器进行分离，所采用的方法包括：将量足以使 pH 值升高到约 6.0 的柠檬酸三钠加到溶液中，随后将甲苯加到胶乳中，同时快速搅拌，使聚合物与甲苯之比为约 2.0；再在 90 ~ 100 °C 烘箱中进行干燥。各实验和所制备的聚合物均示于表 4。产物分析按实例 1 ~ 12 所述进行。

对实例 32 的聚合物样品采用扫描电子显微法进行检测。粒子为均匀球状或者基本为球状，直径为约 0.3 ~ 0.4 μm (300 ~ 400nm) 不等。

表 4

实例	反应器条件				
	体积	压力	温度	单体进料总量	在单体中的 TFE
	L	psig	℃	g	mol%
18	3.8	301	72.3	57.7	17.9
19	3.8	303	70.5	63.2	24.0
20	3.8	258	70.5	530.0	24.0
21	3.8	255	69.9	523.8	17.9
22	3.8	302	70.3	537.7	25.0
23	3.8	298	70.6	750.4	25.0
24	3.8	301	70.0	852.7	25.0
25	3.8	301	70.5	753.9	25.0
26	3.8	298	70.9	90.5	16.4
27	3.8	296	70.9	84.1	30.6
28	3.8	294	70.8	107.9	54.5
29	3.8	294	70.1	115.2	72.4
30	3.8	298	70.8	554.6	16.4
31	3.8	298	70.9	557.7	30.7
32	3.8	304	70.6	500.6	39.9
33	3.8	307	70.6	96.7	89.9
34	38	297	70.0	4687.0	40.0
35	38	284	70.0	4721.5	40.0
36	3.8	301	70.0	475.0	45.0

表 4 续

实例	反应器条件	制备的聚合物					
	固体	单体转化率	量	TFE 含量		熔体粘度	T _m
	wt%	wt%	g	mol%	wt%	Pa.s	℃
18	0.46	24.1	13.9	10.4	20.1		184
19	0.56	26.7	16.9	22.6	38.8		194
20	14.9	92.4	489.8	24.6	41.5	453	194
21	12.8	79.0	414.0	9.4	18.4	114	187
22	14.9	61.1	328.4	22.5	38.7	358	194
23	19.6	71.6	537.6	23.2	39.7	405	194
24	23.8	76.3	650.5	23.2	39.6	367	193
25	19.8	76.2	574.8	23.2	39.6	486	194
26	0.35	11.9	10.8	16.6	30.2		187
27	0.40	14.5	12.2	25.9	43.2		190
28	0.41	11.4	12.3	38.7	57.8		198
29	0.67	19.6	22.6	46.5	65.4		203
30	8.7	48.5	268.8	15.2	28.1	269	188
31	6.9	40.9	228.1	27.8	45.5	430	194
32	12.5	79.7	399.0	38.8	58.0	759	201
33	0.4	11.9	11.5	64.8	80.0		219
34	10.9	67.6	3168.5	37.4	56.5	934	201
35	15.4	97.9	4624.0	36.1	55.1	951	200
36	11.2	75.7	359.5	40.9	60.1	877	202

比较实例 A ~ D

基本遵循 Coffman 和 Ford 方法，实例 5，只是，在聚合开始后不向管中注入水保持压力。向管中注入水是不必要的，因为通过实验观察到的压力降小于 Coffman 和 Ford 实验报告的变化。在所有实例中，均在开始向 400ml Hastaloy 管加入 200ml 软化水和 0.4g 过氧化苯甲酰。聚合反应在 80℃ 下进行 8 小时。按下述加入其他物料，按实例 1 ~ 12

所述分析聚合物。所生成的聚合物没有被水润湿，形成了非常不均匀的混合物，聚合物以干燥块状浮在完全透明的水相顶部。剧烈振荡不能使聚合物块分散。用扫描电子显微法检测比较例 A 生成的共聚物样品。所形成的粒子粒度变化宽达 $1\mu\text{m}$ 以下至 $10\mu\text{m}$ 以上。粒子形状不均匀，具有相互凝聚的倾向，形成通道和洞穴。结果示于表 15。

表 5

实例		A	B	C	D
向管内加入					
氟乙烯	g	30	35	40	18
四氟乙烯	g	30	19	10	57
X_{TFE}	mol 分数	0.32	0.20	0.10	0.59
产物					
聚合物	g	2.5	0.9	0.8	4.0
TFE	mol%	39.2	34.2	24.0	50.9
TFE	wt%	58.3	53.0	40.7	69.2
T_m	$^{\circ}\text{C}$	199	192	191	206

实例 37 ~ 42

为了证实本发明的聚合物易于以分析方法与现有技术聚合物相区别，作出了几种样品的红外光谱。还得到了 V - 50 引发剂的参照光谱，在 1680cm^{-1} 显示属于脘氢氯化物基的强谱带。正如表 6 所示，通过存在 1680cm^{-1} 弱谱带，说明 V - 50 引发剂制的聚合物存在脘氢氯化物端基。在用过氧化苯甲酰制的聚合物的红外光谱中该谱带不存在，但是，由于过氧化苯甲酰衍生的聚合物中的苯端基，而存在 1603cm^{-1} 谱带。后者在用 V - 50 制的聚合物的谱带中不存在。这些谱带与在 2975cm^{-1} 的 CH 延伸谱带的强度比报告在表 6。

因此，采用光谱技术易于识别本发明共聚物中的离子端基。如上所述，组成的这种差异是产生这些共聚物在水介质中可分散性的原因。

表 6

实例	共聚物来自	引发剂	在聚合物中的 TFE mol%	$\frac{I_{1603}}{I_{2975}}$	$\frac{I_{1680}}{I_{2975}}$
37	实例 23	V - 50	23.2	--	0.03
38	实例 25	V - 50	23.2	--	0.06
39	实例 35	V - 50	36.1	--	0.33
40	比较例 A	过氧化苯甲酰	39.2	0.20	--
41	比较例 B	过氧化苯甲酰	34.2	0.25	--
42	比较例 C	过氧化苯甲酰	24.0	0.31	--

实例 43

将实例 35 和比较例 A 制得的共聚物，制成 25 %（重量）N - 甲基吡咯烷酮分散体，所采用的方法包括将 1.6g 各聚合物与 4.8g 溶剂混合。在具有不锈钢球的油漆振荡器上将各混合物振荡 15 分钟，制成分散体。将部分各分散体用医用刀并列涂布在聚酯薄膜上，涂层面积为约 7.6cm × 17cm。将聚酯薄膜夹在框架上，然后置于加热至 207 °C 的循环空气烘箱中，保持 3 分钟。然后，从烘箱中取出样品，并冷却至室温。

从聚酯上剥离下实例 35 的聚合物薄膜。其厚度为 12μm（0.5ml），透明、光滑且没有诸如针孔或陷坑之类的缺陷。该薄膜还可挠曲并且坚固。能够迅速析叠并紧压而不破裂。

比较例 A 的薄膜也为 12μm 厚，但是充满了通常称为陷坑的缺陷。在流延溶剂和聚合物间润湿得差时，能产生这些缺陷。当试图从聚酯上剥离薄膜时，有龟裂和撕裂倾向。该试验结果显示出。与现有技术共聚物比较，本发明共聚物的优点。

实例 44

与均聚物 PVF 相比，VF/TFE 共聚物的优点可以用几种方法表示。例如：共聚物的热稳定性有随着聚合物的 TFE 含量增加而增加的趋势。这可以通过将树脂样在压塑之后产生的色变来证明。为此，将约 10g 聚合物置于具有 5.08cm（2.0 英寸）直径和 0.318cm（0.125 英寸）深的模腔的钢模中。将模具密封，置于加热至 220 °C 的压机中。在加压之前

使模具受热 2 分钟，在 220 °C 保压下表 7 所示的另一段时间。然后将压机冷却至约 120 °C，从压机中取出模具，打开模具取出样品。必须把 1phr（每百分树脂份）Irganox® 1035 抗氧剂（汽巴-嘉基）加到 PVF 中，以避免均聚物在模塑过程中发生致毁性分解；然而不向本共聚物中加入抗氧剂。

采用 Hunter Lab UltraScan 光谱色度计测定每种样品色泽，并与标准白色样品进行比较，得到 ΔL 、 Δa 和 Δb 值。这些测定的结果报告在表 7。表示样品色泽总变化的 ΔE 值从 ΔL 、 Δa 和 Δb 计算出，即通过计算这些参数的平方和的平方根。 ΔL 负值表示样品比标准样暗，而 Δa 和 Δb 值表示样品比标准样更红和更黄。从含有较低量 TFE 的树脂制备的薄片的 ΔE 值增加，说明它们在加压模塑过程中变色更甚。用肉眼看，从含有 37.1% TFE 的树脂制造的共聚物模塑片稍黄。从含有 10.1% TFE 的树脂制备的薄片黄色较深且有少量褐色条痕，而均聚物片为暗褐色。尽管制备共聚物薄片所使用的模塑时间较长，并且不存在防止分解的抗氧剂，共聚物薄片的色泽仍较浅，说明，相对于 PVF 而言，这些材料具有优良的热稳定性。

表 7
VF/TFE 模压薄片的色泽

TFE 含量 220 °C 模塑时间(min)	0 mol% 2	mol% 5	37.1 mol% 15
ΔL	-49.0	-25.6	-21.7
Δa	25.7	17.9	9.6
Δb	28.1	40.0	37.7
ΔE	62.1	50.7	44.5

实例 45

证明与 PVF 相比 VF/TFE 共聚物的优点的另一种方法是加速天候老化试验。SAE 国际公司开发了一种加速试验方法，该法测量暴露在由于阳光，热和以潮湿、冷凝或雨水形式的水分造成的极端环境条件下的材料的性能。试验草案按标准 SAEJ1960 规定。使 25 μ m（1mil）厚的

透明薄膜经该程序，并定期取出样品进行评价。将薄膜切成 0.61cm (0.25in) 宽的条，按照 ASTM 方法 D882 测定其拉伸性能。为了便于进行比较，计算出保持拉伸强度百分数或残留极限伸长百分数，计算方法为暴露之后得到的测量性能值除以未暴露样品的性能值，再乘以 100。这些数据报告在表 8。这些数据说明，由共聚物制备的薄膜比由 PVF 制的薄膜保留了高得多的原始拉伸性能百分率，说明共聚物具有优良的耐天候老化特性。

表 8
VF/TFE 共聚物的耐天候老化数据

TFE 含量 (mol%)	0%		26.4%		38.8%	
暴露 (kJ)	保持拉伸 强度(%)	残留伸长 率(%)	保持拉伸 强度(%)	残留伸长 率(%)	保持拉伸 强度(%)	残留伸长 率(%)
0	100	100	100	100	100	100
800	97	107	105	71	88	86
1600	93	61	102	53	94	107
2400	50	45	105	57		
3200	10	27	107	169	83	92
4000	57	42				
5500			102	64		
5600					72	72

实例 46

证明与 PVF 均聚物相比 VF/TFE 共聚物的优点的另一种方法是测定树脂的表面张力。这是一种重要的性能，因为表面张力低的材料不能被表面张力较高的材料润湿，所以这种材料常常有抗污染性。即使发生了某些污染，表面张力低也利于清除，因为将污物粘结到表面上的粘合力低。因此，与表面张力较高的材料所覆盖的基材相比，表面张力较低的材料薄膜或涂层覆盖的基材总是较长期光亮新鲜，且所需要的维护较少。

VF/TFE 共聚物的表面张力是采用谐波平均法从接触角数值计算出的[Wu, 聚合物界面和粘合 (Polymer Interface and Adhesion), Marcel Dekker, 纽约州纽约, 1982]。数据示于下表 9 中。已经发现表面张力随着 TFE 在共聚物中的量的增加而下降。由于表面张力降低的缘故, 已经发现, 鞋擦光油或标记笔弄脏的薄膜, 比同样弄脏的 PVF 薄膜, 更容易和完全地被干布或诸如 2 - 丙醇等溶剂弄湿的材料清洁。其结果进一步证明共聚物的优点。

表 9
VF/TFE 共聚物表面张力

TFE 含量 (mol%)	表面张力 (dyne/cm)
0	38.4 , 36.7
9.4	36.4
24.6	31.3
38.8	27.3

实例 47 ~ 54

VF/HFP 阳离子端基

向 400ml Hastaloy 高压管中加入 20ml 软化水和表 10 规定用量的 V - 50 引发剂 2,2'-偶氮双 (2 - 脒基丙烷) 二氢氯化物 (Wako 化学公司, 得克萨斯州, 达拉斯)。将该管密封, 并在丙酮干冰浆中冷却, 然后抽真空并用氮气清扫, 反复三次, 以便使管的内容物脱氧。将单体 (氟乙烯和六氟丙烯) 按表 10 规定用量称量加入管中, 将装料管置于恒温振荡器中。将管中内容物加热至 70 °C 并振荡 1 小时。在此期间, 管内初压为 3.7 ~ 3.1MPa (540 ~ 450psi)。随着聚合进行压力降到 1.3 ~ 0.5MPa (190 ~ 68psi)。将管冷却到室温并排出过量单体。生成了均匀的聚合物胶乳, 其具有 2 - 脒基丙烷氢氯化物阳离子端基。采用离心法从胶乳中分离出聚合物, 然后在烘箱中 90 ~ 100 °C 下进行干燥。

通过在 130 °C 下二甲基乙酰胺中溶胀的聚合物的在 235.4MHz 下 ^{19}F - nmr 测定波谱对聚合物进行分析。对自共聚物的 HFP 单元的 CF_3 基

在-70~-75ppm的信号积分,和自共聚合物中VF单元的CHF基-140~-220ppm的复杂信号群的积分,作自HFP的CF信号方面的校正,提供了树脂的组成数据,报告在表10中。

采用DSC以10℃/min的速率加热在空气中测定熔点。最高熔融温度以 T_m 报告在表10中。发现含有约19%(mol)以上HFP的共聚合物是无定形的,并且在DSC中未显示吸热现象。这种情况在表10中以“无定形”表示。

表 10

		47	48	49	50	51	52	53	54
向管内加入									
VF	g	21	17	12	6	25	25	21	12
HFP	g	7*	19	38	56	4	2	7	38
V-50	g	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
X_{HFP}	mol 分数	0.093	0.225	0.493	0.741	0.047	0.024	0.093	0.493
产物									
聚合物	g	30	28.6	32	21.0	21.1	21.3	23.7	24.2
HFP	mol%	22.0	19.7	34.0	44.3	2.9	1.9	7.8	35.4
HFP	wt%	47.9	44.4	62.7	72.2	8.9	5.9	21.6	64.0
T_m	℃	无定形	无定形	无定形	无定形	175	180	155	无定形

* 估计有称量误差,为记录数据,实际数量大概更大。

实例 55 ~ 60

VF/乙烯基醚阳离子端基

使用实例 47 ~ 54 所述步骤,只是用全氟丙基乙烯基醚 (PPVE) 或全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 代替 HFP,如表 11 所示。

采用上述 ^{19}F - nmr 分析聚合物,只是没有对自共聚合物中 VF 单元的 CHF 基-140~-220ppm 信号群进行自乙烯基醚 CF 信号方面的校正,因为没有信号重叠。

采用 DSC 以 10℃/min 的速率加热在空气中测定熔点。最高熔融温度以 T_m 报告在表 11 中。发现乙烯基醚含量高的某些共聚合物是无定形

的，并且在 DSC 中未显示吸热现象。这种情况在表 11 中以“无定形”表示。

表 11

		55	56	57	58	59	60
向管内加入							
VF	g	6	12	35	6	23	62
PPVE	g	100	66	66			
PMVE					62	83	25
V-50	g	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
X _{VE}	mol 分数	0.742	0.487	0.246	0.741	0.500	0.100
产物							
聚合物	g	8.7	31.1	21.1	22.1	43.7	57.1
PPVE	mol%	42.2	30.6	2.1			
PMVE	mol%				43.4	22.6	3.4
T _m	℃	117	125	183	无定形	无定形	180

实例 61 ~ 72

具有阳离子端基的三元共聚物

使用容积为 3.8L (1 U. S. gal) 的带搅拌的有夹套的不锈钢卧式高压釜作聚合容器。在每种情况下高压釜都装有测量温度和压力的仪表，以及能够在所要求的压力下把单体混合物加到高压釜中的压缩机。用去离子水把高压釜充至其体积的 70 ~ 80 %，然后用氮气加压至 2.1MPa (300psi)，并排出，如此反复三次。然后将水加热至 70℃，使用所要求比例的 VF (氟乙烯) 和 TFE (四氟乙烯) 单体将高压釜升压至 2.1MPa。然后将引发剂溶液，在 50ml 水中含 1.5g V-50 引发剂 (2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物，Wako 化学公司，得克萨斯州，达拉斯)，注入高压釜中。高压釜以半分批的方式操作，按照这种方式，随着聚合反应的进行，将所要求的 VF/TFE 混合物加到反应器中，以便保持恒压。为此，单体进料循环经过从压缩机高压侧至低压侧的回路。借助于压力自动调节阀，将一些这样循环的单体流供到高压釜中。将新

鲜单体进料按所需要的比例在循环回路低压侧加到剩余循环料流中，以便补充送到反应器的物料。当制备含有全氟丁基乙烯（PFBE）或全氟乙基乙烯基醚（PEVE）单体的三元共聚物时，这些单体借助于泵以液态形式单独进料到高压釜中。维持所有单体进料，直至加入了为在高压釜中得到所需固体的预定量单体。当使用六氟丙烯（HFP）作第三单体时，在VF和TFE单体总计进料约10%之后，将50g一次注入反应器中。VF和TFE单体进料连续进行，直至向高压釜进料了为得到最终胶乳固体的预定量单体。完成各个聚合反应，依所使用的第三单体，需约2~4小时。然后停止进料，并将高压釜内容物冷却，排压。聚合物胶乳为乳状均匀混合物，很容易排到接受器中。将柠檬酸三钠加到溶液中，其用量应足以使pH值升高至约6.0，在吸滤器分离出聚合物，并在90~100℃烘箱中进行干燥。所使用的V-50引发剂提供了具有2-脒基丙烷氢氟化物阳离子端基的聚合物。表示反应器条件的各实例数据，以及在这些条件下所制备的聚合物数据列在表12中。

通过将8.0g聚合物和15.0g碳酸亚丙基酯加到装有25g直径约0.32cm的不锈钢球的瓶中，制备聚合物的流延分散体。将瓶密闭，置于油漆振荡器上，搅拌15分钟，得到没有聚合物块的均匀分散体。在某些情况下，特别是具有很低表面能的树脂，在搅拌之后分散体往往会保留气泡。这可以通过将少量甲醇，约5ml，加到分散体中，以便促使分散体排放气泡，来进行补救。然后将部分分散体倒在固定在真空平板上的聚酯薄膜片上，借助医用刀压延形成均匀的薄涂层。将涂层薄膜夹在支架上并置于加热至204°F的强制通风的烘箱中3分钟。将薄膜从烘箱中取出并从支架上取下，将干燥氟聚合物薄膜从聚酯剥下。每种氟聚合物薄膜均为1mil厚。使用部分薄膜测量雾度，使用部分薄膜测量表面张力。

分析表13中的数据表明，三元共聚物的熔点和熔融热两者均随第三单体含量的增加而降低。这些结果说明第三单体破坏了聚合物的结晶结构，并且一般说这种现象与混入聚合物的第三单体的量成比例。因此，三元共聚物具有的结晶度低于相当的[VF]/[TFE]共聚物。由于结晶度降低，已经发现了三元共聚物的某些实用优点。

例如：表13中的数据还显示出，在混入聚合物的第三单体的数量最初增加之后，薄膜雾度急剧下降。通常有这样的趋势，雾度较低的聚

合物薄膜，具有较高含量的第三单体，因此，相关的是聚合物结晶度下降。

现已发现，在足够的第三单体混入聚合物时，三元共聚物在室温下在诸如酮、酯和某些醚之类的普通有机溶剂中形成稳定溶液。例如，表 13 的数据报告了三元共聚物可溶于 THF。通过在瓶中将聚合物和溶剂升温至约 70 °C，并频繁地振荡它们，能制备出这些溶液。在完全溶解，并将溶液冷却至室温的时候，其仍保持能够涂到玻璃板上的均匀流体状，并能够在室温空气中进行干燥。形成了良好粘在玻璃上的透明光滑涂层，对于树脂来说，在表 13 中以可溶表示。不溶性树脂即使在 THF 中升温的情况下，也保持细分散颗粒状，借助于空气干燥仅形成白色粉状涂层，容易从玻璃板上擦去。

表 13 的数据还说明第三单体对三元共聚物制的薄膜和涂层的表面张力的影响。说明，表面张力随着聚合物第三单体含量增加而减小。本领域众所周知，参见，例如，Inoue 等，应用聚合物科学杂志 (J. Appl. Polym. Sci.) 40, 1917 (1990)，低表面张力赋予这些有价值材料制的，诸如隔离片，隔离膜或隔离纸、脱模喷雾液和模头润滑剂等薄膜和涂层以优良剥离性能。表面张力低也使灰尘和污物难以粘附到诸如面板、织物和地毯之类的涂层表面或制品上。当这些三元共聚物树脂用于与较高表面张力聚合物的共混物中时，它们对赋予低表面张力也是特别有用的。

表 12
三元共聚物制备条件

实 例 No	反应器条件					
	反应器 压力	反应器 温度	第三单体	第三单体 进料速率	TFE 进料速率	VF 进料速率
	psig	℃		gpm	gpm	gpm
61	297	69.9	PFBE	0.26	2.08	1.17
62	291	70.0	NONE	0.00	2.08	1.17
63	291	69.8	PFBE	0.13	2.15	1.21
64	292	69.5	PFBE	0.26	2.08	1.17
65	297	70.3	PFBE	0.40	2.00	1.13
66	295	70.3	PFBE	0.26	2.08	1.26
67	290	69.8	PFBE	0.30	1.50	0.84
68	290	70.0	NONE	0.00	2.24	1.26
69	295	70.4	HFP	50.0*	2.24	1.26
70	294	70.3	HFP	50.0*	2.24	1.26
71	298	70.0	PEVE	0.26	2.08	1.26
72	299	70.2	PEVE	0.39	2.00	1.13

* 在 TFE 进料 10 % 之后，将 50g HFP 全部注入反应器中

表 12 续
三元共聚物制备条件

实例 No	反应器条件		制备的聚合物				
	单体总 进料	反应器 固体	制备的 聚合物	VF 含量	TFE 含量	第三单 体含量	MV
	g	wt%	g	mol%	mol%	mol%	Pa.s
61	490.0	14.9	416.8	58.0	39.9	2.06	299
62	550.1	13.5	379.0	59.7	40.3	0.00	787
63	544.4	13.6	383.1	60.0	39.6	0.41	629
64	545.9	13.1	371.6	58.3	40.6	1.12	576
65	549.9	13.0	372.3	58.4	38.4	3.21	155
66	545.0	13.5	383.3	60.8	37.0	2.20	314
67	548.0	13.4	383.4	57.8	38.7	3.51	123
68	537.1	14.7	473.9	58.4	41.6	0.00	556
69	535.0	15.6	508.3	60.0	39.1	0.94	789
70	540.2	14.5	466.4	60.5	38.5	1.02	914
71	545.5	13.5	378.8	61.7	37.7	0.61	393
72	544.2	13.0	365.0	59.7	39.4	0.94	402

表 13
氟乙烯三元共聚物性能

实例 No.	VF (mol%)	TFE (mol%)	PFBE (mol%)	HFP (mol%)	PEVE (mol%)
61	58.0	39.9	2.06		
62	59.7	40.3	0.00		
63	60.0	39.6	0.41		
64	58.3	40.6	1.12		
65	58.4	38.4	3.21		
66	60.8	37.0	2.20		
67	57.8	38.7	3.51		
68	58.4	41.6		0.00	
69	60.0	39.1		0.94	
70	60.5	38.5		1.02	
71	61.7	37.7			0.61
72	59.7	39.4			0.94

表 13 续
氟乙烯三元共聚物性能

实例 No.	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	零度 (%)	表面张力 (dyne/cm)	溶解性 THF*
61	184	20.1	3.67	22.2	可溶
62	200	26.5	8.65	25.5	不溶
63	192	22.2	3.45	23.5	不溶
64	190	20.0	3.21	22.5	可溶
65	160	13.3	1.03	18.6	可溶
66	172	18.1	0.87	22.5	可溶
67	161	13.5	0.73	20.7	可溶
68	204	26.4	7.10	30.8	不溶
69	191	23.7	3.89	36.9	不溶
70	191	22.6	0.41	27.3	不溶
71	190	24.7	3.57	25.2	可溶
72	190	21.1	3.42	25.8	可溶

* 溶液为在 THF 中 5 % (w/v) 聚合物, 只有实例 16, 71 和 72 为 2.5% (w/v)

实例 73 ~ 75
具有阴离子端基的 VF/TFE

使用容积为 7.6L (2 U. S. gal) 的有搅拌和夹套的不锈钢卧式高压釜作聚合容器。每种情况下, 高压釜均装有测量温度和压力的仪表, 还装有能够在所需压力下将单体混合物进料到高压釜的压缩机。用含有下表 14 所示的表面活性剂的去离子水将高压釜充至其体积的 55 ~ 60 %。然后用氮气加压至 2.1MPa (300psi) 并排空, 如此反复三次。然后将水加热至 90 °C, 并用所要求比例的单体将高压釜升压至 2.1MPa。将 2g APS 溶解在 1L 去离子水中制备引发剂溶液。在 5 分钟内将引发剂溶液以 25mL/min 速度喂入反应器中, 然后降低喂入速度, 在实验持续时间内保持 1ml/min。高压釜以半分批的方式操作, 按照这种方式, 随着聚合反应的进行, 将所要求的单体混合物加到反应器中, 以保持恒

压。为此单体进料循环经过从压缩机高压侧至低压侧的回路、借助于压力自动调节阀，将一些这样循环的单体流供到高压釜中。将新鲜单体进料在低压侧按所需要的比例加到剩余循环料流中，以便补充送到反应器的物料。单体连续进料，直到将为得到最终胶乳固体的预定量单体进料到高压釜中。完成各聚合物反应均需要约2小时。然后停止进料，再将高压釜内容物冷却并排出。聚合物胶乳为乳状均匀混合物，容易排到接受器中。通过用10% NaOH将胶乳pH调节至约5.0，和每升胶乳加入溶解于水的4.0g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，在吸滤器分离出聚合物。用水洗涤滤饼，在烘箱中90~100℃下进行干燥。每个试验的数据和如此制备的聚合物的数据列于表14中。产物分析如实例1~12所述进行。

表 14

实例	反应器条件					
	反应器压力	表面活性剂*	温度	单体进料 总量	单体中 TFE 含量	固体
	MPa		℃	g	mol%	wt%
73	2.1	Fluorad [®] FC118	90	1381.0	43.3	23.3
74	2.1	Fluorad [®] FC118	90	1368.8	43.0	22.7
75	2.1	Zonyl [®] FS62	90	1049.6	39.2	18.6

* 50ml Fluorad[®] FC 118, 20%含水全氟辛酸铵, 3M公司, St. Paul, MN

7.5ml Zonyl[®] FS62, 33%含水全氟己基乙烷磺酸, 杜邦公司, 特拉华州, 威尔明顿

表 14 续

实例	所制备的聚合物			
	量	TFE	MV	T _m
	g	mol%	Pa.s	°C
73	1345.8	43.3	783	205
74	1386.3	43.0	747	205
75	1042.9	39.2	495	199

实例 76 ~ 91

VF/TFE/CTFE 三元共聚物

使用容积为 7.6L (2 U.S. gal) 的装有搅拌带夹套的不锈钢卧式高压釜作聚合容器。在每种情况下, 高压釜均装有测量温度和压力的仪表, 还装有能在所要求压力下把单体混合物进料到高压釜的压缩机。用含有下表 15 所示的表面活性剂的去离子水将高压釜充至其体积的 55 ~ 60 %。然后用氮气加压至 2.1MPa (300psi), 放空, 如此反复三次。然后将水加热至 90 °C, 再使用所要求比例的单体将高压釜升压至 2.1MPa。引发剂溶液是通过将 2g APS 溶解于 1L 去离子水中制备的。将引发溶液以 25ml/min 速度加入反应器中, 历时 5 分钟。聚合反应继续进行至观察到压力降为 20psig。然后将过量单体排出, 将反应器内容物冷却。聚合物胶乳为不透明均匀混合物, 易于排到接受器中。每立升胶乳加入溶于水的 7.0g (NH₄)₂CO₃, 在吸滤器分离出聚合物。用水洗涤剂滤饼, 并在 90°~ 100 °C 的烘箱中干燥至恒重。每个试验的数据和其制备的聚合物列于表 15 中。产物分析按以上试验方法中所述进行。表 15 中的结果说明聚合物组成范围宽。其中一些是熔点为约 85 °C ~ 约 193 °C 的半结晶材料, 如表 15 中称为 T_m 的栏中所示。在该栏中标记* 的数值是 DSC 所测定的玻璃转变值, 表示组合物是无定形材料没有显著结晶内容物。树脂色泽也列在表 15 中。VF 内容物高于约 35 % (WT) 的某些组合物在干燥期间有色变倾向。

诸如实例 76 ~ 91 所制备的高质量水分散体适用于在各种基材上喷雾干燥形成粉料涂层。对于这种应用来说, 能够以热稳定性和色泽为基础选择表 15 组合物。

表 15

实例	单体加料 (wt%)			单体总 量(g)	聚合时 间(min)	制得聚 合物(g)	聚合物组成 (mol%)		
	TFE	VF	CTFE				TFE	VF	CTFE
76	15.7	79.0	5.3	201.6	26	23	11.4	83.2	5.4
77	44.2	4.9	50.9	244.0	9	40	39.6	31.8	28.7
78	0.0	49.9	50.1	224.1	6	36	0.0	59.2	40.8
79	79.7	4.9	15.4	234.4	8	32	53.8	37.0	9.2
80	44.9	5.2	49.9	262.3	7	40	28.6	33.4	38.1
81	33.5	32.9	33.6	213.7	6	35	18.5	58.2	23.3
82	46.6	47.9	5.5	212.4	11	30	27.0	68.9	4.1
83	46.9	47.6	5.5	210.1	11	31	26.4	69.5	4.1
84	80.1	13.9	6.0	231.8	8	34	44.8	51.3	3.9
84	80.1	5.7	14.3	234.4	10	38	54.0	37.6	8.5
86	40.3	32.6	27.2	226.0	6	33	19.6	59.5	20.9
87	0.0	79.5	20.5	194.2	11	30	0.0	80.2	19.8
88	45.2	5.0	49.9	293.4	6	44	37.3	36.1	26.6
89	0.0	50.0	50.0	243.9	6	37	0.0	58.7	41.3
90	0.0	19.9	80.1	342.3	11	51	0.0	33.9	66.1
91	14.4	5.2	80.4	310.0	10	40	9.2	28.8	61.9

表 15 续

实例	聚合物组成 (wt%)			T _m (°C)	色泽
	TFE	VF	CTFE		
76	20.4	68.4	11.2	164	灰
77	45.2	16.7	38.1	131	白
78	0.0	36.4	63.6	40*	白
79	66.0	20.8	13.1	190	白
80	32.3	17.4	50.3	127	白
81	25.6	37.0	37.5	129	灰白
82	42.5	50.0	7.6	179	灰
83	41.8	50.6	7.6	178	灰
84	61.4	32.4	6.2	193	灰白
84	66.5	21.3	12.2	193	白
86	27.4	38.4	34.2	137	灰白
87	0.0	61.5	38.5	85	稍灰
88	44.0	19.5	36.5	126	白
89	0.0	36.0	64.0	39*	白
90	0.0	16.8	83.2	35*	白
91	9.8	14.0	76.2	35*	白

注：(1) 2g APS/升，25ml/min 历时 5min 引发、然后 1ml/min，在 4300ml 去离子水预先进料中 15.0g Zonyl® FS-62，300psig，90 °C，搅拌器 80rpm

(2) 250 °C/100 秒⁻¹

* 为 T_g 不是 T_m。

实例 92 ~ 94

VF/TFE/VTFE 三元共聚物

基本遵循实例 73 ~ 91 的步骤，只是高压釜以半分批方式操作，按这种方式，随着聚合反应进行将所需要的单体混合物加到反应器中，以

但保持恒压。这样能够得到更多的反应器固体，每批生产更多的聚合物。为此，计及在聚合期间单体活性的差异，相对于单体预进料，对单体进料进行调节。该单体进料循环于从压缩机高压侧至低侧的回路。借助于压力自动调节阀将一些这样循环的单体流供到高压釜中。将新鲜单体进料按所需要的比例在循环回路低压侧加到剩余循环粒流中，以便补充送到反应器的物料。继续单体进料，直至将为得到最终胶乳固体的预定量单体加到高压釜为止。完成各个聚合反应均需要约2~3小时。在将目标量单体加入反应器时，停止进料，使反应器排出过量单体，然后冷却。按照实例73~91所述分离出聚合物，并进行分析，只是每升胶乳加入70ml HFC 4310（1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷），同时快速搅拌，使凝固胶乳转变成碎屑，以便于过滤。这些实例的数据列于表16。

表 16

实例	单体预进料 (wt%)			单体进料 (wt%)			单体总量 (g)	反应固体 (%)	所得聚合物 (g)
	TFE	VF	CTFE	TFE	VF	CTFE	(g)	(%)	(g)
92	45.4	4.7	49.8	37.7	18.4	44.0	1188.3	17.3	966
93	80.1	4.8	15.2	64.1	21.4	14.5	1149.7	17.8	993
94	57.0	9.7	33.4	49.3	22.7	28.1	1126.0	19.6	1114

表 16 续

实例	聚合物组成 (mole%)			聚合物组成 (wt%)			MV	Tm	Tg
	TFE	VF	CTFE	TFE	VF	CTFE	Pa.s	(°C)	(°C)
92	44.2	33.5	22.3	51.7	18.0	30.3	2690	149	20
93	57.0	37.2	5.7	70.5	21.2	8.3	2740	203	53
94	46.9	38.9	14.2	57.7	22.0	20.3	2354	172	33

注：(1) 2g APS/升，25ml/min 历时 5min 引发、然后 1ml/min，在 4300ml 去离子水预先进料中 7.0g FS-62,300psig,90 °C，搅拌器 80rpm

(2) MV 在 250 °C，100 秒⁻¹下进行测定。