

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/00

C08F 14/00 C08F214/26

C08F214/28



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00817899.2

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154662C

[22] 申请日 2000.12.22 [21] 申请号 00817899.2

[30] 优先权

[32] 1999.12.30 [33] DE [31] 19964004.1

[86] 国际申请 PCT/US2000/035105 2000.12.22

[87] 国际公布 WO2001/049752 英 2001.7.12

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.27

[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 K·欣策 G·洛尔 F·梅尔茨

审查员 林 琳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 制备含氟聚合物的水乳液聚合方法

[57] 摘要

沸点高于 50℃ 而且水溶性小的液态含氟单体，如果在水中用非调聚体含氟乳化剂预先乳化，其乳液聚合就会明显地更为有效。

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

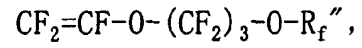
1. 一种制备含氟聚合物的方法，该含氟聚合物包含由液态含氟单体形成的重复单元，该液态含氟单体的沸点至少为 50℃，并选自不含水解时产生离子基团的含氟烯烃、含氟烯丙基醚和含氟乙烯基醚，该方法包括如下步骤：
- 5 子基团的含氟烯丙基醚和含氟乙烯基醚，该方法包括如下步骤：
- 在水中借助于含氟乳化剂预先乳化所述液态含氟单体，获得所述含氟单体的水乳液，所述含氟乳化剂是氟化醚乳化剂以外的乳化剂；
 - 聚合这样得到的乳化的液态含氟单体。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含氟乙烯基醚由碳和氟原子组成，并任选被选自氢、氯、溴和碘的取代基取代。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述乳化的液态含氟单体与一种或多种气态含氟单体共聚。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含氟乳化剂是非调聚体乳
- 15 化剂。
5. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述的气态含氟单体选自四氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、1,1-二氟乙烯、氯三氟乙烯及其混合物。
6. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述预先乳化的液态含氟单体还与一种或多种非-含氟烯属单体共聚。
- 20 7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述非含氟烯属单体选自乙烯和丙烯。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述制成的含氟聚合物的至少 1 重量%重复单元由所述液态含氟单体形成。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述制成的含氟聚合物的至少 40
- 25 重量%重复单元由所述气态含氟单体形成。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述水乳液的沉降时间至少为 1 小时。
11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述液态含氟单体是对应于下式的全氟乙烯基醚：



其中 R_f 和 R'_f 是不同的具有 2-6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基， m 和 n 各

为 0-10, m 与 n 之和至少为 1, R_f'' 是具有 1-6 个碳原子的全氟烷基。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于所述全氟乙烯基醚对应于下式:



5 其中 R_f'' 是有 1-6 个碳原子的全氟烷基。

制备含氟聚合物的水乳液聚合方法

5 发明的领域

本发明涉及水乳液聚合含氟单体形成含氟聚合物。本发明具体涉及沸点至少为 50℃ 的液态含氟单体的水乳液聚合。

发明的背景

10 水乳液聚合是众所周知的制备含氟聚合物即主链上的碳连接有氟原子的聚合物的方法。含氟聚合物的主链的氟化量通常至少为 40 重量%，优选至少 50 重量%。主链完全氟化的含氟聚合物称为全氟聚合物。

含氟聚合物通常通过(共)聚合气态含氟单体，尤其含氟烯烃例如四氟乙
15 烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、氟乙烯、1,1-二氟乙烯(VDF)或三氟氯乙烯(CTFE)
而制成。

为了获得某些所要求的性能，已知的是将上述气态含氟烯烃与单体例如
氟链烯基醚共聚，所述氟链烯基醚包括氟乙烯基醚和氟烯丙醚。具有 50℃ 或
以上高沸点的氟链烯基醚在一般的聚合温度 20-100℃ 下具有低蒸汽压。另外，
它们具有极低的水溶性。结果证明很难将这些液态共聚单体以某些用途所要
20 求的较大的量引入含氟聚合物中。引入大量这样的共聚单体对于制备低 Tg 的
弹性体尤其有用。当希望通过提高聚合温度来增大这种单体的引入量时，也
会增大不希望发生的链转移反应的可能性，可能会影响获得的高分子量。另
一方面，低温聚合会降低聚合速率，使聚合方法的经济效益下降。

EP219065 描述了式 $CF_2=CF-O-(CF_2CFXO)_m-R_f$ 的全氟乙烯基醚的自由基水
25 乳液聚合，其中 X 是 F 或 CF_3 ，m 是 1-5， R_f 是 C_1-C_6 全氟烷基。EP219065 描述
了使用以羧酸酯为末端的全氟聚醚乳化剂用于进行聚合。但是，在该 EP 专利
的实施例中，使用了相当大量的乳化剂，一般约 10 重量%，以水相为基准。
这样高的乳化剂浓度通常导致所谓的微乳液聚合，一般形成远低于 100nm 的
聚合物粒子。

30 EP250767 描述了涉及例如全氟烷基全氟乙烯基醚单体的自由基水乳液聚

合，它采用了用聚醚基乳化剂的全氟聚醚的微乳液。据报道该微乳液液滴尺寸小于 200nm。将该微乳液在聚合开始时加入到聚合媒介中。形成的聚合物粒子尺寸很小，例如 40nm，这说明聚合是通过微乳液聚合进行。由此，每升的聚合物粒子的数量就增加一个数量级。因此，聚合速率就大大提高。但是，

5 EP250767 没有描述液态可聚合含氟单体像全氟烷基全氟乙烯基醚单体的预先乳化。

EP816397 描述了采用相似的全氟聚醚的微乳液，用聚醚基乳化剂进行 1,1-二氟乙烯(VDF)的水乳液聚合。如其所述，得到的乳胶粒子的尺寸很小(明显远小于 100nm)，同样发现聚合速率也有提高。由此说明聚合也是通过微乳液聚合进行的。

10

US4,864,006also 描述了在含氟单体的水乳液聚合时采用在全氟醚基乳化剂中微乳化的全氟聚醚。由于观察到的远低于 100nm 的小颗粒尺寸，所以所有这些方法都导致了特征在于提高了聚合速率的微乳液聚合。

全氟聚醚乳化剂的缺点是它们的沸点高，而且难于从聚合物树脂中脱除。残留乳化剂会对处理性能和最终产物性能产生不利的影响，例如导致完成时

15 或处理过程中的褪色，或在产物的长期使用过程中导致渗漏。

US5,608,022 启示了含有含氟乙烯基醚的磺酰氟或羧酸酯的水乳液聚合，其中所谓的官能化乙烯基醚单体是预先乳化的。根据该美国专利的实施例 1，乳液中单体液滴的尺寸为 550nm。

20 较好的是找到一种水乳液聚合方法，它允许有效地加入大量高沸点含氟单体。较好的是，聚合反应应当以高速进行，使制备这些含氟聚合物的在成本上更合算。所要求的是该方法采用低含量乳化剂，并采用能够易于从形成的聚合产物中脱除的乳化剂进行。

25 发明的概述

本发明提供一种制备含有这样的重复单元的含氟聚合物的方法，所述重复单元由沸点至少为 50℃的液态含氟单体形成并选自含氟烯烃、含氟烯丙醚和不含水解时会产生离子基团的含氟乙烯基醚，该方法包括如下步骤：

30 -借助于含氟乳化剂在水中预先乳化所述液态含氟单体，以获得所述含氟单体的水乳液；

-聚合这样得到的乳化的含氟单体。

预先乳化的液态含氟单体优选与一种或多种气态含氟单体共聚。

术语“液态含氟单体”指该单体通常在环境的温度和压力条件下以液态存在，即在温度 20°C 和 1 大气压条件下为液态。本发明所述的术语“预先乳化”指聚合液态含氟单体之前，含氟单体借助于含氟乳化剂在水中乳化。术语水乳液要理解为在水中经过乳化的液体，它通常具有乳状外观，沉降时间通常为至少 1 小时。这样的沉降时间通常采用含氟聚醚乳化剂以外的含氟乳化剂（优选非调聚体乳化剂）来达到。本发明中所述的术语“沸点”指环境条件即 1atm 压力下的沸点。本发明中所述术语“气态”指在环境温度和压力即在 20°C 和 1 大气压条件下以气态存在。含氟乙烯基醚应当不含水解时产生离子基团的 5 可水解基团，尤其含氟乙烯基醚应当不含有可水解基团例如酯和 SO₂F。含氟乙烯基醚可以含有取代基像氯、溴和碘、含氟烷基、含氟烷氧基和含氟聚醚官能。

发现当液态含氟单体在与气态含氟单体共聚合之前进行乳化时，能够缩短聚合时间，而且能够易于共聚合多量的液态含氟单体。本发明的方法尤其可以制备这样的含氟聚合物，它的至少 1 重量%，优选至少 5 重量%，更优选至少 10 重量%的重复单元由预先乳化的含氟单体形成。本发明的方法也可以制备预先乳化的液态含氟单体的均聚物。也能够使用通常采用的聚合后容易脱除的含氟乳化剂，它们能够以相当低的含量使用，一般约占水量的 0.1 重量%-1 重量%。

发明的详细说明

根据本发明的方法，含氟单体在与气态含氟单体聚合或共聚合之前在水中借助于含氟乳化剂乳化。液态含氟单体的预先乳化优选形成单体液滴的平均直径为 1 微米或更大的乳液，一般期望它是 1-20 微米。水乳液的储存期（沉降时间）应当优选至少为 1 小时，更优选至少 3 小时。储存期或沉降时间定义为 10 重量%单体液滴从水乳液中沉降或分离出来所要求的时间。

用合适的乳化设备例如分散装置如 Ultra-Turrax，就能够方便地得到液态含氟单体的水乳液。搅拌速率应当足够高，以达到所要求的乳化度和稳定性。通常能够采用 2400rpm 或更高的搅拌速率。根据 Ultra-Tun-ax 装置制造商的说明，形成的乳液的平均液滴尺寸为 1-10 微米。在乳化期间，应排除

掉空气。

制备液态含氟单体的水乳液的含氟乳化剂优选是调聚体乳化剂。含氟乳化剂的例子包括盐，尤其是烷基链上有 6-11 个碳原子的直链或支链全氟烷基羧酸和磺酸的铵盐。发现支链全氟烷基羧酸和磺酸的盐比它们的直链的盐更
5 有效。具体例子包括全氟辛酸的铵盐(APFOA)和 $C_8F_{17}SO_3Li$ 。能够使用的买到的含氟乳化剂包括 $C_8F_{17}SO_3Li$ ，以 FT208 购自 BayerAG，和 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOK$ ，以 FC128 购自 3M。

APFOA 是优选的乳化剂，因为它在聚合结束时更容易从聚合产物中脱除。一般，APFOA 在 180°C 或更高的温度下很容易挥发，形成挥发性产物。因此，
10 APFOA 类型乳化剂在含氟聚合物的完工期间易于脱除。

提高 pH 值，就能够延长液态含氟单体的水乳液的储存期。例如 pH 值为 7 或更高时，用 APFOA 就能够将储存期延长至 50 小时或更长。一般，通过加入氨水或碱金属氢氧化物就能够提高水乳液的 pH 值。

用来乳化液态含氟单体的含氟乳化剂的用量通常为 0.1-1 重量%，以水相重量为基准。虽然乳化剂的用量能够更高，但是它不一定能显著延长水乳液的储存期。
15

液态含氟单体的水乳液可以包含液态含氟单体的混合物，还可以含有其他单体例如其他水溶性差的液态单体。还可以加入另外的乳化剂，如果加入，它们优选与用来预先乳化液态含氟单体的乳化剂(一种或多种)相同。在乳化
20 液态含氟单体和随后的水乳液聚合中，使用 APFOA 是有利的。

液态含氟单体的预先乳化可以在与聚合容器不同的容器内进行，或在开始聚合之前在其聚合容器内进行，或在与聚合容器连通的单体供应管线内进行。

水乳液聚合能够连续进行，此时例如液态含氟单体的水乳液和其他单体，
25 水、或者还有乳化剂，缓冲剂和催化剂在最佳的温度和压力条件下连续喂入搅拌的反应器，同时连续取出形成的乳液或悬浮液。另一种技术是间歇或半间歇聚合，其方式是将各组分喂入搅拌的反应器，并使它们在设定的温度下反应一段指定的时间，或将各组分加入反应器内，并将单体和乳化的液态含氟单体喂入反应器内并保持恒定压力直至形成所要求量的聚合物。聚合能够
30 在用来乳液聚合气态含氟单体的标准或常规容器内进行。

对于自由基聚合，可以使用任何合适的引发剂或任何合适的引发剂体系，

例如过硫酸铵(APS)，或氧化还原引发剂体系，例如 APS/亚硫酸氢盐和高锰酸钾。如果聚合中使用可溶于油的引发剂，那么它们通常优选与液态含氟单体的水乳液混合。对本发明的目的而言，可溶于油的引发剂不溶于水或在水中溶解度有限。可溶于油的引发剂的例子是取代的过氧化二苯甲酰和氢过氧化
5 枯烯，尤其是二全氟过氧化丙酰。

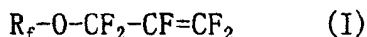
聚合体系可以包含助剂例如缓冲剂，如果需要，还例如乳化剂、络合物形成剂或链转移剂。聚合温度可以是 10-100℃。聚合压力可以是 3-30bar。

聚合物分散液的固体含量一般可以达到 10-35%，没有明显的凝结。意外的是，形成的分散液高度稳定，尽管可以观察到达到 400nm 的异常大的粒子
10 直径。标准乳液聚合形成的聚四氟乙烯(PTFE)的粒子尺寸不超过 250nm，更大的粒子尺寸会导致 PTFE 在聚合条件下凝结，标准乳液聚合中得到的含氟弹性体和热塑性塑料的粒子尺寸通常不超过 200nm。可以认为，观察到的大粒子尺寸是由于部分乳液聚合是通过所谓的单体-液滴聚合进行的。

通过水乳液聚合生产含氟聚合物，通常形成大量工业废水，这是因为在
15 将树脂从聚合物分散液中分离时必须进行清洗的缘故。所述废水通常含有约 90%所用的乳化剂。由于乳化剂使生产成本低，优选采用德国专利申请 19953285.0 所述方法将其从废水中回收并循环使用。

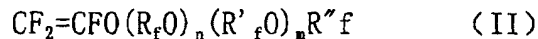
本发明的水乳液聚合方法能够用于聚合这样的液态含氟单体，它的沸点为至少 50℃，并选自含氟烯烃、含氟烯丙醚和含氟乙烯基醚，它们不含水解
20 时能产生离子基团的可水解基团。液态含氟单体可以全部或部分氟化，即一个或多个氟原子可以被碘、溴、氯或氢取代。但是，当液态含氟单体是部分氟化时，氟与非氟原子或基团的摩尔比通常应当至少为 4。液态氟烯烃的例子包括沸点至少为 50℃的部分和全部氟化的烯烃。具体例子包括在全氟烷基主链例如 C₆F₁₃-CH=CH₂ 上有 6 个或更多碳原子的全氟烷基乙烯基单体。

25 本发明的方法还可以用来聚合液态含氟烯丙醚，它是具有至少一个醚键和一个末端双键的含氟化合物，其中氧在相对于双键的 β 位置上。含氟烯丙醚的例子包括全部或部分氟化的含氟烯丙醚。含氟烯丙醚的例子对应于式：



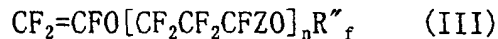
其中 R_f 表示可以含有一个或多个醚键的直链或支链全氟烷基。根据式 (I)，
30 液态含氟烯丙醚的具体例子是 CF₃-O-(CF₂)₂-O-CF₂-CF=CF₂ (沸点 67℃)。用于本发明的液态含氟单体优选是含氟乙烯基醚。通常含氟乙烯基醚是全氟乙烯

基醚。一般，含氟乙烯基醚是对应于式 (II) 的全氟乙烯基醚：



其中 R'_f 和 R''_f 是不同的有 2-6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基， m 和 n 各是 0-10， m 和 n 之和至少为 1， R''_f 是 1-6 个碳原子的全氟烷基。

5 式 (II) 的氟乙烯基醚的例子包括式 (III) 的化合物：



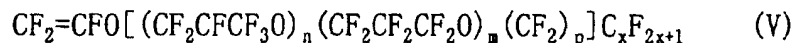
其中 R''_f 是 1-6 个碳原子的全氟烷基， $n=1-5$ ， $Z=\text{F}$ 或 CF_3 。式 (III) 化合物的例子包括这样的化合物，其中 R''_f 是 C_3F_7 ， $n=1$ ， $Z=\text{F}$ 或 CF_3 ，和 $\text{CF}_3\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ (沸点 85°C)。此外，包含于式 (II) 的有用的含氟

10 乙烯基醚对应于式 (IV)：



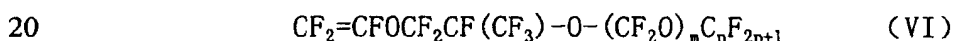
其中 m 是整数 1-5， X 是 F 或 CF_3 ， R'_f 是 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 全氟烷基。式 (IV) 的单体的例子包括这样的单体，其中 X 是 CF_3 ， R'_f 是全氟正丙基，其中 m 是 1 (沸点为 103°C) 或 m 是 2 (沸点为 160°C)。

15 用于本发明的其他全氟乙烯基醚单体包括式 (V) 的化合物：



其中 m 和 $n=1-10$ ， $p=0-3$ ， $x=1-5$ 。该类的优选单体包括这样的化合物，其中 $n=1$ ， $m=1$ ， $x=1$ 。

全氟乙烯基醚的再进一步的例子包括对应于式 (VI) 的醚：



其中 $n=1-5$ ， $m=1-3$ ，优选 $n=1$ 。

例如上述的全氟乙烯基醚单体与气态含氟单体例如 TFE 的共聚合可制成性能大大改善的聚合物。当全氟乙烯基醚单体加入量很低时，一般低于 10 重量%，就能够获得性能改进的含氟热塑性塑料。通过共聚合大量含氟乙烯基醚与气态含氟单体，就能够制成具有所要求性能的含氟弹性体。向含氟聚合物中加入高含量液态含氟乙烯基醚单体，尤其可改善最终产物的低温性能。一般，由这样的含氟乙烯基醚例如上式 (II) 所述形成的重复单元的含量为 15mol%-50mol%。这样的含氟聚合物的玻璃化转变温度 (T_g)，例如低至 -40°C 。

25 制备低 T_g 含氟弹性体，尤其有用的氟乙烯基醚具有与氟乙烯基醚的乙烯基连接的直链全氟基团，所述氟乙烯基醚是例如式 (III) 所述的单体，其中 X 是 F 。制备含氟弹性体的非常优选的单体是 $\text{CF}_3\text{-O}-(\text{CF}_2)_3\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ (沸点为 64

°C)。

制备乙烯基/烯丙基醚通常很昂贵，在 DE-A-2215401 中有描述。本发明的方法可以将这些单体有效地引入含氟聚合物，不会大量浪费这些昂贵的单体。

- 5 为了用本发明方法制备含氟聚合物，优选是全氟聚合物，通常将液态含氟单体与气态含氟单体尤其是气态含氟烯烃共聚。与液态含氟单体共聚合的气态含氟单体的例子包括四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、氟乙烯、1,1-二氟乙烯(VDF)、氯三氟乙烯(CTFE)及其混合物。此外，该共聚合还可以包括非-含氟气态单体例如乙烯和丙烯。

- 10 含氟聚合物中由气态含氟单体形成的重复单元的含量通常至少为 20 重量%，优选至少 40 重量%。由气态含氟单体形成的重复单元的含量一般为 50 重量%-95 重量%。

不脱离本发明的范围和精神，本行业内的普通技术人员会明白本发明的各种变化和改变，应当明白，本发明不受上述说明性的实施方式的限制。

- 15 下面参照实施例进一步说明本发明，但所述实施例不限制本发明的范围。

实施例

实施例中使用的缩写含义：

- | | | |
|----|---------|---|
| | APFOA | 全氟辛酸的铵盐 |
| 20 | APS | 过硫酸铵 |
| | TFE | 四氟乙烯 |
| | VDF | 1,1-二氟乙烯 |
| | PF-3: | $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF=CF}_2$ 沸点 64°C |
| | PF-4: | $\text{CF}_3\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 沸点 85°C |
| 25 | PF-5: | $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF=CF}_2$ 沸点 67°C |
| | PPVE-2: | $\text{CF}_2\text{-CF-O-CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_3$ 沸点 103°C |

测试方法：

- 测定物理参数：共聚物的共聚单体含量采用¹HNMR 和¹⁹FNMR 测量。分别使用丙酮和六氟苯作为溶剂。玻璃化转变温度和差示扫描量热法(DSC)测量粒子尺寸由弹性光散射方法测得。
- 30

对比例 1

向装有叶片搅拌器的 4L 容器内加入 2.8L 含有 5g APFOA 和 9g K_2HPO_4 的去离子水，加热至 70℃，用氮气吹扫和抽真空交替的方式，排出容器中的空气。接着，将 454g 通过氮气吹扫排出气泡的 PVVE-2 加入到容器内，用 48g TFE
5 和 71g VDF 将压力升高至 9.0bar。搅拌速率为 320rpm。很快加入 3g 溶解于 15ml 水中的 APS 来引发聚合。将聚合保持在恒定的压力和温度下 2 小时，继续加入 434g PPVE-2。通过加入重量比为 1:1.9 的 TFE 和 VDF，使压力保持恒定。使用微动测量装置测量气态单体的吸收率。达到所要求的聚合时间后，排出气态单体。将反应器冷却至室温，放出内部物料。停止供应单体终止聚合，
10 并使容器充气。从容器内排出的物料分为两层，下层是未转化的 PPVE-2 (762g)。上层是 332g 共聚物，该共聚物含有 31mol% TFE，68mol% VDF 和 0.7mol% PPVE-2。使用的 PPVE-2 仅 14.5% 进入了聚合物中。

对比例 2-5

15 研究了多种共聚合体系，反应条件和步骤与对比例 1 的不同仅在于表 1a 中所列的条件。结果如表 1b 所示。

实施例 1-6

这些是本发明的这样的实施例，其中液态含氟单体(液态单体)进行了预先
20 先乳化，即在其聚合之前乳化。将 500g PPVE-2 和 780g 含有 5g APFOA(商标 FX1006, 3M 供应)的去离子水，加入装有分散装置("Ultra-Turrax", IKA Turrax T25S25N18G)的玻璃容器内。用氮气吹扫容器内的物料。

用氨水调节 pH 值至 7.0。以 24,000rpm 搅拌速率搅拌该两相混合物 30
25 秒钟。形成储存期 ≥ 3 小时的乳状乳液。将该预先乳化的液态含氟单体计量，合适时用作随后的进料。

使用同样的 4L 容器，和同样的搅拌条件。反应条件如表 2a 所示，结果如表 2b 所示。预先乳化采用的乳化剂用量如表所示。这是聚合中使用的总量。将预先乳化的单体在表 2a 所示的聚合时间内以恒定速率持续喂入，在示出的每个实施例中都没有看到下层的相。可见液态单体实际定量地包含在聚合物
30 内。根据本发明制备的共聚物的玻璃化转变温度也如表 2b 所示。

实施例 6 (PPVE-2 的均聚)

在氮气条件下, 用 740g 其中溶解有 30g4L FT208 作为含氟乳化剂的水, 将 500g PPVE-2 预先乳化。在有 1460g 水的 4L 容器内进行均聚。

- 反复地抽真空和用氮气吹扫, 使容器内物料不含空气, 并加热至 70°C, 5 采用氮气使压力升高至 1.2bar。然后, 将预先乳化的液态含氟单体泵送入容器内, 加入 4g 溶解于 150g 水中的 APS 引发聚合。5 小时后, 将容器内物料冷却至室温, 来终止聚合。形成 2895g 乳状分散液, 其中固体含量为 8.5%, 对应于 240g 聚合物。NMR 分析表明, 该聚合物是 PPVE-2 均聚物。

表 1a: 未经预先乳化的共聚合体系的反应条件

10 聚合温度: 70°C 聚合

聚合压力: 9bar

引发剂: APS

乳化剂: APFOA

缓冲剂: 9gK₂HPO₄

15

对比例 编号	液态单 体	液态单体的量 (g)		气态共聚 单体	气态单体之间的 重量比		APS [g]	APFOA [g]	反应时间 (h)
		起始 加入	随后 加入		起始 加入	随后 加入			
2	PPVE-2	500	-	TFE	139g	107g	0.05	13.5	0.6
3	PF-3	266	200	TFE/VDF	1:1.4	1:1.95	9.0	9.0	1.55
4	PF-4	346	386	TFE/VDF	1:1.4	1:1.95	9.0	9.0	3.5
5*)	PF-5	133	218	TFE/VDF	1:2.35	1:1.66	4.5	12.0**)	1.3

*) 没有缓冲剂

***) 使用磺酸全氟辛基锂 [C₈F₁₇SO₃Li; FT208 (BayerAG)] 代替 APFOA

表 1b: 实验结果

对比例 编号	下层相的量 [g]	未转化液态单 体的百分率	上层相内共 聚物的量	共聚物的成分 (mol%, TFE/VDF/MF*)
2	397	79	209	未测定
3	202	43	452	28/59/13
4	590	80	434	30/62/7
5	192	55	740	7/81/12

*)MF=液态单体

表 2a: 液态含氟单体 (PPVE-2) 预先乳化的共聚体系的反应条件:

5

聚合压力: 9bar

引发剂: APS

乳化剂: APFOA

缓冲剂: 9gK₂HPO₄

实施例 编号	液态单 体	液态单体的量 (g)		气态共聚 单体	气态单体之间的 重量比		APFOA [g]	APS [g]	反应温度 [°C]	反应时间 (h)
		初始 加入	随后 加入		初始 加入	随后 加入				
1	PPVE-2	300	490	TFE/VDF	1:1.5	1:2.0	9*)	0.5	70	2.5
2	PPVE-2	500	-	TFE	113g	141g	4.5	1	70	1.0
3	PF-3	290	290	TFE/VDF	1:1.42	1:1.85	9	9	60	3.0
4	PF-4	250	330	TFE/VDF	1:1.42	1:2.2	9	9	60	2.9
5	PF-5	133	217	TFE/VDF	1:2.4	1:1.66	12*)	4.5	60	1.7

10

*)FT208 (BayerAG), 全氟辛基磺酸的锂盐, 用来代替 APFOA。

表 2b:实验结果

实施例 编号	分散液的量 (kg)	固体 含量 [%]	共聚物的成分 (mol%, TFE/VDF/MF*)	玻璃化转 变温度 [°C]
1	4.0	24.9	16/57/27	-30
2	3.55	13.0	80/0/20	-6
3	3.86	24.3	19/57/24	-40
4	3.83	24.8	24/55/22	-30
5	3.85	27.1	21/68/10	-35

*)MF:液态单体

聚合物的粒子尺寸>300nm