



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1800228 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200510137019.1

D06M 15/256(2006.01)

(22) 申请日 1996.02.05

B29C 33/60(2006.01)

C08F 214/26(2006.01)

(30) 优先权数据

384068 1995.02.06 US

549407 1995.10.27 US

(56) 对比文件

US 5 175 223 A, 1992.12.29,

CN 1 030 768 A, 1989.02.01,

(62) 分案原申请数据

96191798.9 1996.02.05

审查员 刘瑶

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 C·阿诺利克 V·A·佩特罗夫

B·E·斯马特 C·W·斯特瓦尔特

R·C·韦兰德 W·B·法尔哈姆

A·E·菲玲 W·邱

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 王景朝

(51) Int. Cl.

C08F 214/28(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C09D 127/20(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

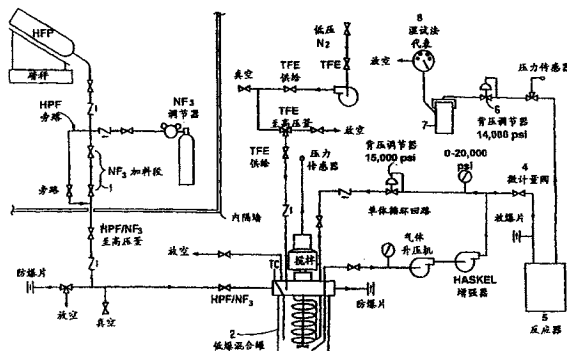
权利要求书 1 页 说明书 53 页 附图 1 页

(54) 发明名称

非晶态四氟乙烯-六氟丙烯共聚物

(57) 摘要

在此被公开的是新型非晶态四氟乙烯-六氟丙烯(TFE-HFP)二聚物,和含有 TFE, HFP 及一种第三单体的其它共聚物,它们中间的许多比前述非晶态 TFE-HFP 共聚物更加无规则,以及一种制造这些聚合物的新颖的高生产率连续方法。成涂层,薄膜和胶囊密封材料形式的这类聚合物特别有用。



1. 一种非晶态聚合物,含有来源于以下单体的重复单元:

27-60 摩尔百分数六氟丙烯,总计多达 35 摩尔百分数的一种或多种第二单体,及余量是四氟乙烯,条件是在聚合物中至少存在 1 摩尔百分数 TFE,并且其中所说第二单体是乙烯,氟乙烯,三氟乙烯,3,3,3-三氟丙烯,2,3,3,3-四氟丙烯,4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯,乙烯, $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C} = \text{O})\text{R}^2$ 其中 R^2 是有 1-8 个碳原子的全氟正烷基, $\text{CH}_2 = \text{CHR}^3$ 其中 R^3 是有 1-8 个碳原子的全氟正烷基, $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C} = \text{O})\text{OR}^4$ 其中 R^4 是 $\text{C}_n\text{F}_x\text{H}_y$ 其中 $x+y = 2n+1$ 而且 n 为 1-8,三氟氯乙烯,或烯丙基三甲氧基硅烷;或

27-60 摩尔百分数六氟丙烯,总计多达 5 摩尔百分数的一种或多种第四单体,及余量是四氟乙烯,条件是该聚合物含有至少 1 摩尔百分数的四氟乙烯,其中所说第四单体是全氟环戊烯,全氟环丁烯, $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CN}$, $\text{CF}_2 = \text{CFR}^5$ 其中 R^5 是可任选地含有一种或多种醚基,一种氰基,或一种磺酰氟基中的一个或多个的全氟烷基,全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环),全氟(2-甲基-2,3-二氢-1,4-二噁英),或 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 。

2. 权利要求 1 所述的聚合物,所述聚合物中存在所说的第二单体,并含有来源于 30-50 摩尔百分数的六氟丙烯,和多达 20 摩尔百分数的所说第二单体的重复单元。

3. 权利要求 1 所述的聚合物,所述聚合物中存在所说的第二单体,并含有来源于 30-45 摩尔百分数的六氟丙烯,和多达 10 摩尔百分数的所说第二单体的重复单元。

4. 权利要求 1 所述的聚合物,所述聚合物中存在所说的第四单体,并含有来源于 30-50 摩尔百分数的六氟丙烯,和多达 2 摩尔百分数的所说第四单体的重复单元。

5. 权利要求 1 所述的聚合物,其中小于 20 摩尔百分数的来源于六氟丙烯的重复单元成三单元组存在。

6. 权利要求 1 所述的聚合物,它们被交联处理。

7. 一种权利要求 1 的聚合物的薄膜。

8. 一种权利要求 1 的聚合物的涂层。

9. 一种权利要求 1 的聚合物的胶囊密封材料。

10. 一种权利要求 1 的聚合物的溶液。

11. 权利要求 10 所述的溶液,其中所述溶液采用混合溶剂。

12. 一种用权利要求 1 的聚合物涂覆的织物。

13. 一种用权利要求 1 的聚合物涂覆或包封的物品。

14. 一种包含权利要求 1 的聚合物的脱模剂。

15. 一种用权利要求 1 的聚合物涂覆的模具或挤出模头。

16. 一种聚烯烃和权利要求 1 的聚合物的共混物,其中权利要求 1 的聚合物的含量为所说聚烯烃和所说权利要求 1 的聚合物的总重量的 50-1000ppm。

非晶态四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物

[0001] 本申请是申请日为 1996 年 2 月 5 日、申请号为 01116982.6、发明名称为“非晶态四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物”的发明专利申请的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及含有六氟丙烯和四氟乙烯的共聚物，它们是非晶态的。可以用一种新颖的高压连续方法来生产它们。

技术背景

[0003] 非晶态的氟化聚合物，特别是全氟化聚合物是极为有用的，尤其是作为涂层剂和胶囊密封材料，这是由于它们不寻常的表面性质，低折射率，低介电常数，以及相对讲容易用这类聚合物来涂覆和包封物体。但是这类聚合物的使用由于它们的高成本而一直受到限制，这种高成本通常是由单体的高成本和 / 或用来制造这类聚合物的聚合方法的高成本造成的。因此人们一直在探索成本较低的这类聚合物和它们的制造方法。

[0004] 美国专利 3,062,793 介绍了四氟乙烯 (TFE) 和六氟丙烯 (HFP) 的非晶态共聚物，它们是用一种高压自由基聚合反应制造的。在该专利中介绍的唯一方法是一种间歇方法，它的生产率相对较低。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明涉及一种连续聚合方法，它包括在大约 41-690MPa 的压力和超过大约 200°C，最好是大约 200-400°C 的温度下使四氟乙烯，六氟丙烯和一种游离基引发剂接触，以生产一种非晶态聚合物，该聚合物包含至少 30 摩尔百分数的由所说六氟丙烯产生的重复单元，至少 1 摩尔百分数的由所说四氟乙烯产生的重复单元，并且以所说连续聚合反应的平均停留时间为大约 5 秒到大约 30 分为条件。

[0007] 本发明还涉及一种基本上由具有以下构成式的重复单元构成的非晶态聚合物：

[0008] (a) 至少大约 30 摩尔百分数的

[0009] $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (I)

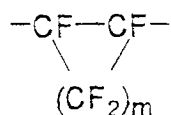
[0010] (b) 至少大约 1 摩尔百分数的

[0011] $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ (II)

[0012] (c) 0 到大约 10 摩尔百分数的

[0013] $-\text{CF}_2-\text{CFX}-$ 或

[0014]



(III)

[0015] 其中 X 是 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 或 $-\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ ，m 是 2, 3 或 4，而且 n 或者对于烷基 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 来说是一个 2-20 的整数，或者对烷氧基 $-\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ 来说是一个 1-20 的整数；并且以在所说聚合物中少于 20 摩尔百分数的 (I) 是以三单元组形式存在为条件。

[0016] 本发明还涉及一种连续聚合方法,它包括在大约 41-690MPa 的压力和大约 200-400°C 的温度下使四氟乙烯,六氟丙烯和一种第三单体以及一种游离基引发剂接触,以生产一种非晶态聚合物,该聚合物包含至少 15,最好是 30 摩尔百分数的由所说六氟丙烯产生的重复单元,至少 0-70 摩尔百分数的由所说四氟乙烯产生的重复单元,和 0-70 摩尔百分数的由所说第三单体产生的重复单元,并且以所说连续聚合反应的平均停留时间为大约 5 秒到大约 30 分为条件。

[0017] 本发明还涉及一种分子式为 $(C_4F_9)_2NSCF_3$ 的化合物。

[0018] 在本文中一种新型化合物是 $R^6R^7CFSO_2R^8$,其中 R^6 是全氟烷基,含有一个或多个醚氧原子的全氟烷基,全氟烷氧基或含有一个或多个醚氧原子的全氟烷氧基, R^7 是全氟烷基或含有一个或多个醚氧原子的全氟烷基,而 R^8 是全氟烷基。最好是 R^6 , R^7 和 R^8 的每一个各自含有 1-30 个碳原子。同样地 R^8 最好是含有 1-20 个碳原子的全氟正烷基。优选的 R^6 是全氟正丙氧基, R^7 是三氟甲基,而 R^8 是全氟正辛基。这种化合物作为一种本文中所述的聚合反应的引发剂是很有用的。

[0019] 在本文中还公开了一种含有由以下单体产生的重复单元的非晶态聚合物:

[0020] 27-60 摩尔百分数的六氟丙烯,总计高达 35 摩尔百分数的一种或多种第二单体,以及余量为四氟乙烯,以在聚合物中存在至少 1 摩尔百分数的 TFE 为条件,并且其中所说第二单体是乙烯,氟乙烯,三氟乙烯,3,3,3-三氟丙烯,2,3,3,3-四氟丙烯,4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯, $CH_2=CH(C=O)R^2$ 其中 R^2 是含 1-8 个碳原子的全氟正烷基, $CH_2=CHR^3$ 其中 R^3 是含 1-8 个碳原子的全氟正烷基, $CH_2=CH(C=O)OR^4$ 其中 R^4 是 $C_nF_xH_y$ 其中 $x+y=2n+1$,而 n 为 1-8,三氟氯乙烯,或烯丙基三甲氧基硅烷;

[0021] 27-60 摩尔百分数的六氟丙烯,总计高达 5 摩尔百分数的一种或多种第四单体,以及余量为四氟乙烯,以聚合物包含至少 1 摩尔百分数的四氟乙烯为条件,其中所说第四单体是全氟环戊烯,全氟环丁烯, $CF_2=CFCF_2CN$, $CF_2=CFR^5$ 其中 R^5 是可任选地含有一种或多种醚基中的一个或多个,一个氰基,或一个磺酰氟基的全氟烷基,全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环),全氟(2-甲基-2,3-二氢-1,4-dioxin),或 $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$;或

[0022] 总计多达 30 摩尔百分数的一种或多种第二单体和总计多达 5 摩尔百分数的一种或多种第四单体。

[0023] 在此介绍的是一种非晶态共聚物,它的基本组成为:

[0024] (a) > 15 摩尔百分数的重复单元

[0025] $-CF(CF_3)-CF_2-$ (I)

[0026] (b) 至少 1 到大约 60 摩尔百分数的重复单元

[0027] $-CF_2-CF_2-$ (II)

[0028] (c) 大约 0.1-85 摩尔百分数的重复单元

[0029] $-CH_2-CF_2-$ (IV)

[0030] 其中不超过大约 20 摩尔百分数的 (I) 是成三单元组形式存在的。

[0031] 在此还介绍了一种非晶态共聚物,它基本上由具有以下构成式的重复单元组成:

[0032] (a) > 15 摩尔百分数的重复单元

[0033] $-CF(CF_3)-CF_2-$ (I)

[0034] (c) 大约 0.1-85 摩尔百分数的重复单元

[0035] $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ (IV)

[0036] 其中不超过 20 摩尔百分数的 (I) 是成三单元组形式存在的。

[0037] 发明详述

[0038] 在本文中制备的 TFE/HFP 共聚物是非晶态的。所谓一种非晶态聚合物在 TFE/HFP 二聚物情况下是指在用差示扫描量热计 (DSC) 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度下测量时聚合物的熔化热小于 1J/g 。这是在“第一次加热”时进行测量,也就是说在 DSC 中(在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下)将新鲜聚合物加热到至少 300°C ,并且当如果有的话测量其熔化热。在三元共聚物的情况下,在真空烘箱中在 150°C 下加热大约 4 个小时,残留的第三单体多半会从聚合物中排出,因此采用在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下 DSC “第二次加热”到至少 200°C 的测定。

[0039] 这些聚合物是靠一种连续聚合方法制备的,在这种方法中初始组分是以一种事实上连续的方式加料到反应器中的,同时产品物流事实上是和组分加入速率近似相同的速率连续排出反应器的。这种类型的反应是技术人员所普遍了解的,参见例如 H. F. Mark 等编写的《Kirk-Othmer 化学工艺大全》,第三版,第 19 卷,John Wiley&Sons,纽约,1982, p880-914。这类连续反应器包括连续搅拌釜式反应器和管道(管式)反应器。在如本文所述的方法所采用的条件下这种方法的生产率特别高。在本文中所谓生产率是指单位时间内在单位反应器容积中所生产的聚合物的重量。在本文中生产率用 kg/L/hr 来表示。

[0040] 本文中所述方法的典型生产率是大约 $0.8-15\text{kg/L/hr}$ 。实例说明较高的聚合温度一般给出较高的生产率。相比之下在美国专利 3,062,793 中所报告的一种用于制造一种多少有些相似的聚合物的间歇式聚合反应的生产率(取自实例)为大约 $0.01-0.03\text{kg/L/hr}$,比连续工艺的生产率小一个数量级以上。这表明用连续方法生产的聚合物有较低的成本。

[0041] 本方法在大约 $41-690\text{MPa}$ (约 $6,000-100,000\text{psi}$) 的压力下进行,最好是大约 $55-172\text{MPa}$ (约 $8,000-25,000\text{psi}$),尤其是大约 $62-152\text{MPa}$ (约 $9,000-22,000\text{psi}$),而特别优选的是大约 $69-103\text{MPa}$ (约 $10,000-15,000\text{psi}$)。随着压力向着 41MPa 下降,所形成的聚合物的分子量和单体向聚合物的转化率两者都有下降的趋势。

[0042] 在本方法中最好不使用溶剂,因为在这样的压力下单体,特别是 HFP 通常会溶解聚合物。尽管如此,在反应器中还是可以使用溶剂。如果需要最终产品是一种聚合物溶液,为了降低成本可能最好是直接制备聚合物溶液(见实例 43)。有时为了便于处理,最好是将少量的引发剂用小量溶剂稀释成较大体积后再加入(见实例 51)。为了其它原因也可以使用溶剂,例如为降低工艺混合物的粘度,或者特别在较低压力下为帮助保持管道不被聚合物粘结。如果使用溶剂,它们在工艺条件下最好事实上是惰性的。有用的溶剂包括全氟二甲基环丁烷和全氟(正丁基四氢呋喃)。

[0043] 在工艺条件下聚合物在单体中是可溶的。因此一种聚合物的分离方法是将压力降到低于聚合物溶液所要求的压力,并利用像滗析,过滤或离心方法将聚合物从中分离出来。事实上可能并不需要将未反应单体的压力降到大气压力,而仅仅降到实现聚合物相分离所要求的压力。因此这些单体仅通过“部分”再加压就可被循环,由此节省了能量耗费。用另一种方法可以将压力降到大气压,同时使挥发性单体排出,留下产品聚合物。当然可以将单体回收并重新使用。

[0044] 用于进行聚合反应的设备可以是任何适合的压力设备,其中反应物和产品物流可

以适合的速率被加入和排出。这样该设备可以是一台带搅拌或不带搅拌的高压釜,管道式反应器,或其它适合的设备。搅拌不是必须的,但最好是有,特别是为了得到有低分子量分布(MWD)的聚合物。结构材料应适合于工艺配料的要求,而且如象不锈钢的金属材料常常是适合的。

[0045] 聚合反应在超过大约 200 °C 下进行,更好是大约 200-400 °C,最好是大约 225-400 °C,尤其是大约 250-400 °C。选择引发剂,使它在聚合反应进行的温度下能产生活性自由基。这些自由基源物,特别在低得多的温度下适合于烃类乙烯型单体的自由基源物是本领域技术人员所知的,参见例如 J. Brandrup 等编写的《聚合物手册》,第 3 版, John Wiley&Sons, 纽约, 1989 年, p. II/1-II/65。对于使用我们的方法,优选的温度取决于单体和引发剂这二者,而且常常是在提高温度以有利于得到高生产率和高转化率与降低温度使链转移和单体降解最少之间取得一种折衷。例如对于 HFP 和 TFE 的共聚,链转移不是一个问题,因此考虑到在 400 °C 能给出非常高的生产率,用 $C_2F_5SO_2C_2F_5$ 引发是一种好的选择。但是对于 HFP/TFE/PMVE 的聚合,PMVE 的链转移是最重要的,因此在 250 °C 能保持良好效率的 NF_3 是引发剂的一个极好的选择。

[0046] 适合的自由基引发剂包括 NF_3 , R_fNF_2 , $R_{f2}NF$, $R_{f3}N$, $R^1N = NR^1$, R_fOOR_f , 全氟哌嗪,和例如在世界专利申请 88/08007 中所述的分子式为 C_nF_{2n+2} 的受阻全氟化碳,其中每个 R_f 各自是最好含有 1-20 个碳原子的全氟烷基,分子式为 C_nF_{2n} 的受阻全氟链烯烃,分子式为 $R^1SO_2R^1$ 的全氟(二烷基砜),分子式为 R^1I 的全氟烷基碘, R^1SO_2F , R^1SO_2Cl , $ClSO_2Cl$, 分子式为 IR^6I , 其中两个碘化物不是连位或孪位的全氟亚烷基二碘化物其中 R^6 是含有 3-20 个碳原子的全氟亚烷基,全氟(二烷基二硫化物) R^1SSR^1 , 和分子式为 $R^1_2NSR^1$ 含有氮-硫键的全氟烷基化合物,其中每个 R^1 各自是可任选地含有一个或多个醚基的饱和全氟烷基,孤立的碘,溴或氯取代基,或全氟氨基基团。所谓“饱和全氟烷基”指的是一种仅含有碳和氟,而且不含不饱和和碳-碳键的一价基。所谓一种“孤立的”碘,溴或氯取代基指的是在和孤立的碘,溴或氯原子结合的碳原子的 α 或 β 位碳原子上没有其它的碘,溴或氯原子。所有这些引发剂都将在一个或多个实例中做举例说明。这些引发剂中的一些可能仅仅在聚合过程的温度范围的高端温度下才有活性。这也将实例中做举例说明,而且可以用最小实验法很容易地确定任何特定的引发剂分子的活性。优选的引发剂为 $NF_3R_{f2}NF$, R_fNF_2 , 全氟哌嗪,全氟(二烷基砜),即 $R^1SO_2R^1$, 和受阻全氟化碳。 NF_3 是一种特别优选的引发剂。如果需要较高分子量的聚合物,在引发剂结构中最好没有任何会在聚合反应中造成相当多链转移或链终止的基团。这类基团通常包括例如有机溴化物或碘化物,或碳-氢键。

[0047] 所使用的自由基引发剂的数量随工艺条件而变化。一般地说是使用一个有效数量,有效数量是和没有引发剂相比能导致较多聚合反应发生的引发剂数量。在没有故意加入的引发剂存在的条件下的任何聚合反应很可能是由于外界杂质引起的,它们在高聚合温度下可能起引发剂的作用,应该努力使这些杂质最少,例如氧。已经发现有效的引发剂浓度范围为大约 0.003-0.5g 引发剂/kg 单体,最好是大约 0.1-0.3g/kg。根据所使用的引发剂,单体,目标分子量,工艺设备和工艺条件的不同,较高或较低的用量也是可用的,并可方便地通过试验来确定。可以成为一种在单体中的溶液,将引发剂加入反应器。

[0048] 尽管可以将“溶剂”加到聚合反应中,使聚合在溶液或浆液中进行,但如果事实上不加入溶剂则最好。所形成的聚合物通常可溶解在本发明工艺条件下的超临界 HFP 中。使

压力降低到大约 34MPa(约 5,000psi) 以下就可以简单地将聚合物分离出来,在此压力下聚合物变为不可溶的。通过从溶剂中急骤纺丝,以及聚合混合物的直接急骤纺丝也可以将聚合物成纤维或纤维分离出来。为了方便可以使用少量溶剂,如作为一种引发剂的载体。FC-75,全氟(2-正丁基四氢呋喃)和 HFP 的环状二聚物是可用溶剂的例子。另一种有用的溶剂是超临界 CO₂。

[0049] 用本方法生产的聚合物是非晶态的。究竟这种聚合物是否是非晶态的决定于其组成(HFP 和 TPE 以及其它单体,如果存在的话,的相对数量),以及这两种重复单元在聚合物中的分布。如果是一种二元聚合物,聚合产物应该最好含有至少大约 30 摩尔百分数的(I)和至少 1 摩尔百分数的(II),更好是至少 30 摩尔百分数的(II),尤其是在制备一种二元聚合物(不存在重复单元(III)时最好是大约 35-50 摩尔百分数的(I)和大约 50-65 摩尔百分数的(II)。可以任选地有多达大约 10 摩尔百分数的重复单元(III)。在有(III)存在时一种优选的组成为大约 35-65 摩尔百分数的(I),大约 35-65 摩尔百分数的(II),和大约 0.1-10 摩尔百分数的(III)。在聚合过程中可以使用各种共聚单体(III),并将它们结合到聚合物中。可以使用全氟(烷基乙烯基醚)和全氟末端链烯烃,它们的每一种可以任选地被醚基,氰基;卤素(除氟以外的),磺酰基,氢或酯基所取代。也可以使用如上可有选择地被取代的未氟化或部分氟化的烯烃或乙烯型醚类。可用的共聚单体包括 CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, 乙烯,丙烯,异丁烯,1,1-二氟乙烯,氟乙烯,三氟乙烯,3,3,3-三氟丙烯,2,3,3,3-四氟丙烯,4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯,全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯),CF₂=CF(CF₃)COF,CH₂=CHO(C=O)R² 其中 R² 是有 1-8 个碳原子的全氟正烷基,CH₂=CHR³ 其中 R³ 是有 1-8 个碳原子的全氟正烷基,CH₂=CH(C=O)R⁴ 其中 R⁴ 是 C_nF_xH_y 其中 x+y=2n+1 而且 n 为 1-8,烯丙基三甲氧基硅烷,全氟环戊烯,全氟环丁烯,CF₂=CFCF₂CN,CF₂=CFR⁵ 其中 R⁵ 是可任选地含有一种或多种醚基,氰基,和/或磺酰氟基中的一个或多个的全氟烷基,而且最好是仅有一个氰基或磺酰氟基,全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环),全氟(2-甲基-2,3-二氢-1,4-dioxin),FSO₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF=CF₂,甲基乙烯基醚,CFCI=CF₂,CF₂=CFCF₃,CH₂=CHCF₃,CH₂=CHCF₂CF₂CF₂CF₃,CH₂=CHCF₂CF₂Br,CF₂=CFCF₂CN,以及 CF₂=CFCF₂OCF₂CF₂SO₂F。在优选的化合物中 R² 是三氟甲基,R³ 是三氟甲基或全氟正丁基,R⁴ 是 1,1,1,3,3,3,-六氟异丙基,而 R⁵ 是 -CF₂CN。

[0050] 可以用以上单体(及其它单体)来制造含有由 HFP,TFE 和一种或多种上述单体产生的重复单元,具有以下组成的共聚物,并且在这些组成中:

[0051] > 30 摩尔百分数 HFP,多达 25 摩尔百分数 X,及余量为 TFE,只要聚合物含有至少 1 摩尔百分数 TFE,其中 X 是乙烯,丙烯,异丁烯,或甲基乙烯基醚;

[0052] > 15 摩尔百分数 HFP,0.1-85 摩尔百分数 1,1-二氟乙烯和多达 60 摩尔百分数 TFE(注意这种聚合物也可以是一种 HFP 和 1,1-二氟乙烯的二元聚合物),最好是 > 20 摩尔百分数 HFP,0.1-75 摩尔百分数 1,1-二氟乙烯和多达 60 摩尔百分数 TFE,尤其是 > 30 摩尔百分数 HFP,0.1-65 摩尔百分数 1,1-二氟乙烯和多达 60 摩尔百分数 TFE;

[0053] > 30 摩尔百分数 HFP,多达 2 摩尔百分数 CF₂=CF(CF₃)COF,及余量为 TFE,只要该聚合物含有至少 1 摩尔百分数 TFE;

[0054] 27-60 摩尔百分数 HFP,多达 35 摩尔百分数 X,及余量为 TFE,只要在该聚合物中有至少 1 摩尔百分数 TFE,其中 X 是氟乙烯,三氟乙烯,3,3,3-三氟丙烯,乙烯,2,3,3,3-四氟

丙烯, 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯, $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C} = \text{O})\text{R}^2$ 其中 R^2 是有 1-8 个碳原子的全氟正烷基, $\text{CH}_2 = \text{CHR}^3$ 其中 R^3 是有 1-8 个碳原子的全氟正烷基, $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C} = \text{O})\text{OR}^4$ 其中 R^4 是 $\text{C}_n\text{F}_x\text{H}_y$ 其中 $x+y = 2n+1$ 而 n 为 1-8, 三氟氯乙烯, 及烯丙基三甲氧基硅烷, 而且优选的聚合物含有 30-50 摩尔百分数 HFP, 多达 20 摩尔百分数 X, 及余量为 TFE, 更好的聚合物含有 30-45 摩尔百分数 HFP, 多达 10 摩尔百分数 X, 及余量为 TFE;

[0055] 27-60 摩尔百分数 HFP, 多达 5 摩尔百分数 X, 及余量为 TFE, 只要该聚合物含有至少 1 摩尔百分数 TFE, 其中 X 是全氟环戊烯, 全氟环丁烯, $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)\text{CN}$, $\text{CF}_2 = \text{CFR}^5$ 其中 R^5 是可任选地含有一种或多种醚基, 一种氰基, 或一种磺酰氟基的一个或多个的全氟烷基, 全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环), 全氟(2-甲基-2,3-二氢-1,4-dioxin), 或 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$, 而优选的聚合物含有 30-50 摩尔百分数 HFP, 多达 2 摩尔百分数 X, 及余量为 TFE。

[0056] 在所有含有一种不同于 HFP, TFE 和 1,1-二氟乙烯的单体的聚合物中额外单体的最低用量最好是 0.05, 尤其是 0.1 摩尔百分数。在任何上述聚合物中也可以存在多于一种单体“X”。如果对任何一种或多种特定单体“X”的“限量”是一个给定的百分数时, 该聚合物可含有多达该百分数(总合)的该“种”单体。例如一种共聚物可含有总合多达 35 摩尔百分数的三氟乙烯和 3,3,3-三氟丙烯, 而另一种聚合物可含有多达 5 摩尔百分数的 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)\text{CN}$ 和多达 30 摩尔百分数的 3,3,3-三氟丙烯。可以存在于共聚物中的“X”的总量不能超过如上所给出的对各个单体中任何一种的最高数量。

[0057] 可以用 ^{19}F NMR 来分析含有 HFP, 1,1-二氟乙烯 (VF_2) 和可任选地含有 TFE 的聚合物, 以确定该聚合物的微结构。特别是可以确定由 HFP 得到的孤立的重复单元的单体序列和被由 VF_2 得到的单体单元所“包围”的单体序列的微结构。它们是:

[0058]	序列索引	序列号	序列
[0059]	$\beta - \beta'$ (CH_2)	1	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$
[0060]	$\beta - \gamma'$ (CH_2)	2	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2$
[0061]	$\alpha - \gamma - \gamma'$ (CH_2)	3	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$
[0062]	$\alpha - \beta'$ (CH_2)	4	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2$
[0063]	$\alpha - \gamma'$ (CH_2);	5	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$
[0064]	δ (CF_3)		

[0065] 在本文中将通过其序列号来引证以上序列。为了确定这些序列, ^{19}F NMR 谱是用在六氟苯 (HFB) 中的 5% 的溶液得到的。谱图是在 80°C 用一台对 ^{19}F 在 235.4MHz 下操作的 Bruker AC 250 取得的。获取条件包括一个 90 度 $5.0\mu\text{sec}$ 的脉冲宽度, 20sec 的再循环延迟, 和 64 次互补扫描。谱图以在 -162.46ppm 处的 HFB 为基准定位。

[0066] 按如下方式从 ^{19}F NMR 谱确定组成。由于 HFP 的高浓度, 假设所有和 HFP 相邻的 VF_2 由 -75ppm 处的信号代表。从 -82ppm 处的信号取得是不与 HFP 相邻的 VF_2 。将这些面积之和转换为 VF_2 的摩尔数。HFP 的数量根据在 -75ppm 和 -70ppm 处的面积之和确定, 转换成 HFP 的摩尔数。在含有 TFE 的试样中由 -95 和 -125ppm 之间信号的面积, 对 HFP 的 CF_2 以及 VF_2 的 CF_2 进行修正来确定 TFE, 被修正的 CF_2 由与 VF_2 的 CH_2 相邻的 HFP 的 CF_3 的信号代表。

[0067] 对至少一个试样, 通过在称重的聚合物中加入一种三氟甲基二氯苯内标物, 并

从¹H 谱确定 CF₂ 的数量来验证以这种方式确定的 VF₂ 的组成。对于所检验的试样,结果的一致性在 3% 相对值以内。

[0068] 以 HFP 为中心的序列被用来作为鉴别聚合反应中的差别的一个手段。将 -179 至 -179.5ppm 的¹⁹F 信号确定为在一个以 HFP 为中心的 CH₂ 在 CF 的 β 位的 VF₂/HFP/VF₂ 序列中的 CF。将 -180.4 至 -181.2ppm 的信号确定为在一个有一个 CH₂ 在 HFP 的 CF 的 α 位,及一个 CH₂ 在 HFP 的 CF 的 β 位的 VF₂/HFP/VF₂ 序列中的一个 CF。将最终的在 -181 至 -181.8ppm 的信号确定为其中一个 CH₂ 在 CF 的 α 位,一个 CF₂ 在 CF 的 γ 位,而一个 CH₃ 在 CF 的 δ 位的 VF₂/HFP/VF₂。

[0069] 本文中的所有聚合物都可以用本领域所知方法交联。可通过暴露于电离辐射使全氟聚合物交联。可以用本领域所知的方法使含氢或例如腈或磺酰卤官能团的聚合物交联。如果这些聚合物的 T_g 低于环境温度,经过交联这些聚合物当然就是交联的弹性体。

[0070] 如上所述,聚合物性质不仅受聚合物总组成,而且受聚合物中各种单体单元分布的影响。在本方法产生的聚合物中单体单元在聚合物中分布得比较均匀,因此得到的聚合物有比较一致的性质。聚合物均匀性的一种量度是聚合物中单体单元的无规性。这种无规性的一个量度是孤立的重复单元,二单元组,三单元组等的相对数量。所谓二单元组和三单元组是指相同单体的两个或三个重复单元分别出现在聚合物中的情况。

[0071] 用本文中所述方法制备的许多聚合物(包括一些含有三种或更多不同重复单元的聚合物)含有相对少量的重复单元(I)的三单元组,它们当然是由 HFP 产生的。因此在这些聚合物中少于 20 摩尔百分数的(I)是成三单元组形式的,更好是少于大约 15%,而最好是少于大约 10%。如所预期的,在有较高数量(I)的聚合物中有较高三单元组含量的趋向。可以用¹⁹F NMR 来确定聚合物中的三单元组数量(其步骤请见下文)。参见在实例 45-49 后面的表中关于在实例 22 和 33-36 中制备的聚合物的三单元组数据汇总。关于在各种聚合物中三单元组的数量,请参见实例 23 和 33-36,以及比较实例 1。

[0072] 本发明聚合物还具有比现有技术聚合物窄的分子量分布(MWD)。所谓 MWD 指的是重量平均分子量除以数量平均分子量(M_w/M_n)。本文中所述聚合物的 MWD 常常小于 5,最好是小于 4。这些聚合物通常有较好的加工性能和物理性能的综合性能。

[0073] 为了帮助抑制结晶和/或降低玻璃化温度,或者为了其它目的,在聚合物中可以有重复单元(III),它们是从相应的 α-全氟烯烃,全氟环烯烃或全氟(烷基乙烯基醚)得到的。对于存在有 -C_nF_{2n+1} 的单元(III),优选的单体是那些其中 -C_nF_{2n+1} 是全氟正烷基的单体。如果 X 是 -C_nF_{2n+1},则 n 最好是 2-14,而如果 X 是 -OC_nF_{2n+1} 则 n 最好是 1-4,尤其是 1 或 3。

[0074] 因为在聚合反应中 TFE 的反应活性比 HFP 强得多,所以需要有过量的 HFP 以获得所需的聚合物组成。一般地这也就是说在聚合反应终点,大部分或全部 TFE 都已聚合,但是还有(相当大数量的)未聚合的 HFP。在某种意义上这是一个优点,因为 HFP 可以帮助从反应器传送聚合物,因此不需要另外的载体(例如一种溶剂)。TFE 一般为加到工艺过程中的单体总量的大约 1-15 摩尔百分数,而剩余部分则是 HFP 和其它单体(如果存在的话)。

[0075] 平均停留时间是加到反应器中的任何物料实际花在反应器中的时间的平均值,它是反应器体积和工艺配料通过反应器的体积流量的函数。优选的停留时间是大约 20sec-10min,更好是大约 30sec-5min,最好是大约 40sec-2min。最低优选停留时间为大约

10sec,最好是大约 15sec。最高优选停留时间为 10min。

[0076] 在将工艺流体加到反应器中时最好刚好在它们进入反应器之前将它们预热到一个比真实反应器温度多少低一些的温度,低大约 20-100°C。这使得在反应器本身中能保持一个均匀恒定的温度,而且使新加入的物料一进入反应器就能立刻开始聚合反应。

[0077] 本文中所述的非晶态聚合物在各种各样的应用中都是有用的,这些应用中的许多和这些聚合物易溶于某些卤化,特别是全氟化溶剂有关,因此这些聚合物可以被方便地用作薄膜,涂层剂和胶囊密封材料。可用的溶剂包括“dimer”,全氟苯,全氟(正丁基四氢呋喃),以及 FC-10(“dimer”是 3M 碳氟化合物流体的商品名)。另一种有用的溶剂是一种含硫的全氟(有机)化合物,例如全氟-1,4-对二硫杂环己烷,全氟 thiepane,全氟二乙基砷和全氟辛烷磺酰氟。

[0078] 在一种优选的形式中,用于形成本文非晶态聚合物溶液的溶剂是一种混合溶剂。所谓一种混合溶剂指的是一种含有两种或多种能以所用比例互相混溶的液体化合物的溶剂。混合溶剂中的化合物如果单独使用不需要是非晶态聚合物的溶剂,但是混合溶剂的化合物中至少一种最好是非晶态聚合物的一种溶剂。如在上一段中所述的,混合溶剂的化合物的一种最好是一种全氟化合物。另一种优选的化合物是一种如在实例 128 中所述的氢氟碳化合物或氢氯氟碳化合物。一种优选的在混合溶剂中形成非晶态聚合物溶液的方法是将非晶态聚合物溶解在一种全氟化合物中,然后再加入其它化合物。

[0079] 由于所说聚合物是相对耐化学性的,故可被用来包封那些必须保护不受污染,腐蚀,和/或避免粘附于其它原料的物品。薄膜和涂层剂可能是特别有用的,这是因为这些聚合物固有的性质,例如结晶度不足(聚合物是透明的),低表面能(因此难以被水或多数有机液体润湿),低介电常数,低折射率,低摩擦系数,对其它材料的低粘附性等。

[0080] 可以以许多方式利用本发明的 TFE/HFP 共聚物(包括二元和三元聚合物)。一种用途是作为一种聚烯烃的加工助剂。本发明的这方面内容将在下面详细讨论。

[0081] 可以以多种方式利用本发明的 TFE/HFP 和 TFE/HFP/(III) 共聚物溶液及共聚物/溶剂体系,这使得有可能获得用以前能得到的全氟聚合物所不能获得,或者是只能以不太方便的方式才能获得的最终结果。这些结果包括使用聚合物溶液所能得到的任何结果,例如涂层,胶囊密封,浸渍,和薄膜铸型。可以以任何已知的使用聚合物溶液的方法来使用本发明的共聚物溶液和共聚物/溶剂体系,包括浸涂,刷涂和喷涂。

[0082] 可以用本发明的共聚物溶液和共聚物/溶剂体系在范围广泛的基材上制备涂层,包括金属,半导体,玻璃,碳或石墨,以及天然和合成聚合物。这些基材可以成范围广泛的物理型式,包括薄膜或纸张,箔,薄板,厚板,挂片,晶片,导线,纤维,细丝,圆柱体,球体,和其它几何形状,以及成事实上无限多数目的不规则形状。涂层剂可以用本领域所知的许多方法涂布,包括浸涂,喷涂和刷涂。对于尺寸合适的平面基材可以采用旋涂。多孔基材也可被涂层或浸渍。这些基材包括例如筛网,泡沫材料,微孔膜,以及编织和无纺织物。在制备这些涂层时可以通过加热驱除溶剂,留下一层干的共聚物涂层。另一个优点是可以得到极薄的涂层,薄到 100 埃,或者根据所要求的涂层特性还可能甚至更薄。

[0083] 本发明的共聚物涂层可以是基材上唯一的一层,或者是多层涂层中的一层。例如一种本发明的 TFE/HFP 共聚物涂层可被用作一个多层含氟聚合物涂层系统中的第一层或底层,中间层,或最终涂层。本发明的涂层包括从溶液或共聚物/溶剂体系的几次连续涂

布得到的涂层,以使涂层厚度增加到所需的程度。

[0084] 本发明的涂层剂可以仅仅由本发明的共聚物组成,亦可由和较少用量的或者能溶解在溶剂中,或者能被分散在涂层剂溶液,悬浮液,或共聚物/溶剂体系中的其它原料混合的这些共聚物组成。较少用量可以达到共聚物和添加剂总重的大约 10wt%。

[0085] 特种涂层物品在本发明的范围内。

[0086] 涂层物品包括橡胶和塑料零部件的聚合物挤出模头和模具,例如 O 型环,瓶盖,高尔夫球,高尔夫球面层,高尔夫球面层的半壳等。本发明的共聚物可以用在涂层中。挤出模头的内外表面都可以被涂覆,以分别便于挤出和减轻模头滴出物聚集。

[0087] 涂层物品包括汽油发动机化油器零件;内燃机的内部件,例如阀门和活塞裙;剃刀刀片;金属容器,例如罐,盆,盘,槽等;金属板和金属箔;连续金属带,金属杆,管,棒,型材等;螺栓,螺母,螺丝,及其它紧固件。

[0088] 涂层物品包括一种至少在一个表面上带有一种机器可读标志的物品,特别是但不限于一种能附在另一个物体上以提供关于例如设备标志,容量,所有权,危险性,操作条件,或维护要求等信息的标签。

[0089] 涂层物品包括电气或机械设施的线材。在任何一种情况下金属线可以是实心的或绞合的。机械设施的线材包括导管引导线和推拉铜缆的驱动钢丝绳。

[0090] 涂层物品包括橡胶 O 型环,密封垫,珠串,垫圈,渔钩等。

[0091] 涂层物品包括纸张和纺织材料,包括机织织物,玻璃织物,无纺布,毛毡等,纤维包括丝,纱,例如定长纤维和长丝,以及单丝。

[0092] 涂层物品包括泡沫材料,膜等。

[0093] 涂层物品包括光导纤维,其中基材是一种玻璃或塑料纤维。

[0094] 涂层物品包括半导体,半导体器件,磁性存储介质包括磁盘,光电导体,电子组件等,其中涂层厚度可以小到 200 埃,甚至小到 100 埃,以至于小到 50 埃。为了形成这类极薄的涂层,使用含低浓度的本发明的 TFE/HFP 的共聚物溶液,例如低到 0.001wt% 共聚物可能是特别有利的。

[0095] 本发明 TFE/HFP 共聚物的一种用途是作为聚烯烃的一种加工助剂。在将本发明的 TFE/HFP 共聚物用作为一种在用作薄膜的聚烯烃中的加工助剂时,聚烯烃在 190°C 的熔融指数 (ASTM D-1238) 通常为 5.0 或更低,最好是 2.0 或更低。对于高剪切熔融加工,例如纤维挤出或注模,甚至高熔融指数树脂,例如熔融指数为 20 或更高的树脂都可能遇到加工困难。这些聚烯烃可包括可以通过一种或多种构成式为 $\text{CH}_2 = \text{CHR}'$, 其中 R' 是一个通常有不超过 8 个碳原子的烷基的单烯烃的均聚或共聚得到的热塑性烃类聚合物。本发明尤其适合于以下聚合物:高密度型和密度在 0.89-0.97 范围中的低密度型两种聚乙烯;聚丙烯;聚丁烯-1;聚(3-甲基丁烯);聚(4-甲基戊烯);以及乙烯和一种 α -烯烃,例如丙烯,丁烯-1,戊烯-1,己烯-1,庚烯-1,辛烯-1,癸烯-1,十八碳烯-1,或正甲基戊烯-1 的线形低密度共聚物。

[0096] 由于所提到的烯烃聚合物有不同的熔融特性,在某些聚烯烃中加入本发明的含氟聚合物加工助剂可能比在其它聚烯烃中有更大价值。如象聚丙烯和支化聚乙烯这类聚烯烃有低分子量或宽分子量分布,并且因此甚至在低温下都有良好的熔流特性,它们除了在异常,不利的挤出条件下可能并不需要使用含氟聚合物添加剂,或者可能因使用这类添加剂

而得到显著改进。但是对于如象高分子量,高密度聚乙烯或线形低密度乙烯共聚物这类聚合物,特别是那有窄或非常窄分子量分布的聚合物来说,加入含氟聚合物就特别有利。

[0097] 这类聚烯烃一般在 175-275°C 范围中的熔融加工温度 T_p 下用挤出技术来加工。商业上重要的吹出薄膜加工通常在 200-250°C,一般在 200-230°C 范围的 T_p 下加工。

[0098] 聚烯烃以及因而含有含氟聚合物加工助剂的共混聚合物组合物可能含有各种各样的在本领域中使用的添加剂,例如但不限于抗氧化剂,酸清除剂,光稳定剂,颜料,滑脱剂,及润滑剂。尤其是可以作为防粘剂加入被细分的固体,例如二氧化硅或滑石。

[0099] 在加工成最终物品时主体树脂中含氟聚合物加工助剂的浓度应该足够高,以便在改善加工性能方面取得所需的效果,但是也不应该太高,以免带来不利的经济效果。所需的数量可能随所希望的效果,主体树脂,主体树脂中所用的添加剂以及可能和下面实例中所报告的实验室条件不同的加工条件而变化。在某些条件下,100ppm 或更低,低到 50ppm,甚至 25ppm 的浓度可能是有效的。在另外条件下,有效用量可能为 1000,2000,甚至 5000ppm。为了特殊目的 10%,甚至 25% 的浓度也可能是适宜的。所以可能有大约 25ppm 到大约 25wt% 的含氟聚合物存在,而优选的范围是从大约 100ppm-10wt%,最好是大约 100-2000ppm 按重量计的含氟聚合物。可以按所要求的最终浓度将含氟聚合物加工助剂加到主体树脂中,亦可将它们加到一种浓缩料或母料中,再将母料按计算的比例加到主体树脂中,以得到所需的最终浓度。

[0100] 本发明中的一种新型化合物是 $R^6R^7CFSO_2R^8$,其中 R^6 是全氟烷基,有一个或多个醚氧原子的全氟烷基,全氟烷氧基或有一个或多个醚氧原子的全氟烷氧基, R^7 是全氟烷基或有一个或多个醚氧原子的全氟烷基,而 R^8 是全氟烷基。 R^6 , R^7 和 R^8 中的每一个最好各自含有 1-30 个碳原子。而且 R^8 最好是有 1-20 个碳原子的全氟正烷基。尤其最好 R^6 是全氟正丙氧基, R^7 是三氟甲基,而 R^8 是全氟正辛基。这种化合物作为本文所述聚合反应的一种引发剂是有用的。

[0101] 在实例中用来确定 HFP 在聚合物中分布的 ^{19}F NMR 是用在 235MHz 下操作的 Bruker AC 250NMR 测定的。将聚合物试样装入 5mm 的 NMR 试样管中,并在一个小直径探管中将其加热到 250-360°C。在熔体中如果 HFP 成孤立单元存在的话,HFP 单元的次甲基 CF 出现在 -183.5ppm,如果成头至尾的二单元组存在,则出现在 -179.5ppm,而如果成头至尾的三单元组存在,则出现在 -177ppm。不能确定在 -177ppm 对 HFP 三单元组的积分是否也包括了更高(比三单元组)的低聚体嵌段。从在 -177ppm 处 ^{19}F NMR 信号的面积与在 -177,-179.5 和 -183.5ppm 处信号的总面积之比确定 HFP 三单元组的数量。

[0102] 在实例中压力变化被用来计算加到混合罐 (2) 中的四氟乙烯 (TFE) 的重量。对于实例 1-13,50,51 和 65 中四氟乙烯的计算,TFE 的表压被错误地假设成了绝对压力。根据这一错误假设,实例 1-13,50,51 和 65 的 TFE 数量被表示成 160g。在这些实例中所加入的真实 TFE 是大约 217-228g。在实例 1,以及 50,51 和 65 中所加入的 TFE 的真实数量照这样被表示和注明在括号中。在第 20 页说明实例 1-13 的表反映了所测定的真实 TFE 数量。

[0103] 在实例中使用了以下缩写:

[0104] 8CNVE- 全氟 (8- 氰基 -5- 甲基 -3,6- 二氧杂 -1- 辛烯)

[0105] Conv- 转化率

[0106] GPC- 凝胶渗透色谱

- [0107] HFP- 六氟丙烯
- [0108] I. D. - 内径
- [0109] IR- 红外 (光谱)
- [0110] Mn- 数均分子量
- [0111] Mw- 重均分子量
- [0112] Mv- 粘均分子量
- [0113] O. D. - 外径
- [0114] PET- 聚对苯二甲酸乙二醇酯
- [0115] PMVE- 全氟 (甲基乙烯基醚)
- [0116] TFE- 四氟乙烯
- [0117] TGA- 热重量分析
- [0118] VF_2 或 VF_2 -1,1- 二氟乙烯
- [0119] 在实例中使用了以下原料:
- [0120] “dimer” - 一种在美国专利 5, 237, 049 中定义的全氟溶剂
- [0121] FC-40-3M 工业化学部出售的 Fluorinert 电子液体, 据认为基本上是全氟 (三丁基胺)
- [0122] **FC**[®]-75-3M 工业化学产品部出售的 **Fluorinert**[®] 电子液体, 据认为基本上是全氟 (2-丁基-四氢呋喃)
- [0123] **Kalrez**[®] 全氟弹性体零件 - 一种可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, DE, USA 买到的四氟乙烯 / 全氟 (甲基乙烯基醚) 和 curesite 单体共聚物零件
- [0124] **Kapton**[®] 聚酰亚胺薄膜 - 一种可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, DE, USA 买到的聚酰亚胺薄膜
- [0125] **Mylar**[®] 聚酯薄膜 - 一种可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, DE, USA 买到的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜
- [0126] **Nordel**[®] 烃橡胶 - 一种可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, DE, USA 买到的 EPDM 弹性体
- [0127] PET- 聚对苯二甲酸乙二醇酯
- [0128] **Viton**[®] 含氟弹性体 - 一种可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, DE, USA 买到的 1,1- 二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物
- [0129] 附图简述
- [0130] 图 1 是一个可用于本文所述的连续聚合的高压连续装置的流程图。在图 1 中在隔墙内将 NF_3 引发剂加到回路 (1) 中, 然后用六氟丙烯 (HFP) 将其吹送到储罐 (2) 中。在 (2) 中将四氟乙烯加到 HFP/ NF_3 混合物中, 然后从 (2) 的底部将 (2) 中的总混合物排出, 增压到一个较高的压力, 并经单体循环回路循环, 然后将它的一部分送到被加热的聚合反应器 (5) 中, 而它的另一部分则在借压力调节器 (3) 将其压力降至 (2) 内物料的压力以后经过阀 (4) 被送回到 (2) 中。在排出反应器 (5) 以后, 借背压调节器 (6) 将混合物压力降低

(通常降至大气压力),同时将共聚物产品在玻璃收集瓶(7)中收集下来。离开收集瓶的气体经过仪表(8),用(8)来测定未反应的气体单体的数量。在下文中有关于图1的装置使用的更详细的叙述。

[0131] 实例 1

[0132] 在 10ml 带搅拌高压釜中的连续聚合

[0133] 将单独一批试验所需的所有反应物在一个储罐中预混合,加压到 103MPa,经过一个被加热的压力略低的压力容器排出,最终成被未反应的单体发泡的固体聚合物形式排空至大气压力。下面所给出的关于实例 1 的详细步骤是参考反应器示意图图 1 的。

[0134] 均匀的单体 / 引发剂混合物的制备

[0135] 用室温下的三氟化氮(约 0.6g NF_3)将除了到 3.8L 的储罐(2)的加料管线以外的 25ml 的回路(1)加压到 710KPa。然后在 3.8L 的储罐中加入 160g TFE(真实 TFE 加料量是 222g)和 4000g HFP, HFP 的一部分被用于将 NF_3 吹入储罐(2)。将液相单体从储罐底部排出,加压到 103MPa,然后经背压调节器(3)循环回储罐。直到高压釜的物料被这样循环混合 10 分钟时试验才开始。在试验的持续过程中始终维持经过储罐的循环。并不试图去控制储罐的温度,该温度在此试验情况下从开始的 23°C 变化到结束时的 33°C。

[0136] 到反应器的单体进料

[0137] 通过使单体压力逐级降低,从在循环回路中的 103MPa 到在反应器中的 96.5MPa,以及最终到在产品收集器中的大气压力,来保持经过系统的流动。通过在联接 103MPa 的储罐循环回路和 96.5MPa 的反应器的不锈钢管道上的一个微计量阀(4)来控制流量。反应器压力通过位于反应器(5)下游的背压调节器(6)维持在 96.5MPa。微计量阀(4)被打开到单体以 10-12g/min 的流量流过反应器,流量的测量将在以后讨论。为了在试验的整个过程中保持稳定流量,定期对微计量阀(4)进行调节。

[0138] 反应器

[0139] 如已经提到的,一根 0.40cm 外径 \times 0.16cm 内径的挠性不锈钢管从微计量阀(4)通到反应器(5)的前端。为使单体能迅速达到反应器温度,反应器前的最后约 61cm 管道包有电加热带,并被预热到 \sim 200°C。考虑到相对于反应器本身的容积这个预加热段的内容积很小(大约 1ml 的预热管相对于 10ml 反应器容积),同时 200°C 下的反应速度比 275°C 时慢,对于生产率的计算来说预热管道中聚合物的形成被忽略。反应器(5)在本实例中是一台 10ml 的不锈钢高压釜(10.2cm 长 \times 1.1cm 内径,并装有 2 个未被固定的 0.63cm 不锈钢球),在加热到 275°C 的同时反应器被一个油漆摇动器有力地摇动。

[0140] 产物分离

[0141] 一段挠性不锈钢管从反应器(5)通到背压调节器(6),在那里压力从 96.5MPa 被降到常压。尽管没有设法来加热管线或阀门,在本次和大多数试验中都未出现堵塞。当堵塞确实发生时,最经常出现在调节器(6)的低压侧,在那里当单体闪蒸出去时发泡的聚合物被留下。为使堵塞减少到最低程度,将排料阀的低压侧钻孔,以提供一个尽可能大的孔口,并将其直接联接到一个几立升的玻璃收集瓶(7)上。使离开玻璃收集瓶的气体单体经过湿试法仪表(8),将每分钟单体的立升数转变成以每分钟克数为单位的流量。这样在本次试验的 247min 持续时间中观察到 10.9g/min 的平均流量。已知在 275°C / 96.5MPa 下, HFP 的密度为 \sim 1.29g/ml,因此单体在反应器(5)中的平均停留时间为 \sim 1.2min。聚合物成重

170.2g 的一些大块发泡白色固体物从玻璃收集瓶 (7) 中被回收。用一台真空泵抽出残余的单体使聚合物重量降至 159g, 相当于一个 3.8kg/L/hr 的生产率。330°C 的聚合物熔体的氟 NMR 表明有 43mole% (53wt%) 的 HEP 与 57mole% (47wt%) 的 TFE 共聚, 提供了 54% 的 TFE 单程转化率和 3.2% 的 HFP 单程转化率的计算结果。在室温下的 5ml FC-75 中摇动 1.5g 这种聚合物, 得到一种粘稠溶液。通过对保持在 **Kapton**[®] 聚酰亚胺薄膜盖板之间的 1g 试样施加 3600kg 压力 1min, 在 160°C 下压制成透明薄膜。在被加重量为 15kg 的条件下, 2g 样品在 200°C 以 0.63g/min 速度经过熔融指数仪被挤出。在 FC-75 溶剂中的 GPC 显示 $M_w = 235,000$, 和 $M_n = 94,700$, 相当于 $M_w/M_n = 2.87$ 。

[0142] 特性提要

[0143] 实例 1 以及在相同条件下进行的实例 2-13 的结果被列表于下。考虑到该过程还有待自动化, 生产率已经是极好的。

[0144]

实例	停留时间	聚合物 wt % HFP ¹	熔融指数 ²	单程转化率		kg/L/hr	Mw/ Mn ³	η_{inh} ⁴
				HFP	TFE			
1	1.2 min	53%	0.6 g/min	3.2%	54%	3.8	2.87	0.39
2	0.9 min	45%	0.4 g/min	2.4%	54%	4.2	3.65	0.45
3	1.0 min	50%	0.3 g/min	2.6%	50%	3.9	3.53	0.54
4	0.9 min	49%	0.5 g/min	2.2%	45%	3.7	3.63	0.49
5	1.0 min	51%	0.4 g/min	2.5%	46%	3.8	3.23	0.49
6	1.0 min	51%	0.6 g/min	2.7%	50%	3.9	3.34	0.51
7	1.0 min	51%	1.3 g/min	2.6%	47%	3.8	3.12	0.41
8	1.0 min	50%	0.7 g/min	2.5%	48%	3.6	2.99	0.44
9	1.0 min	54%	1.0 g/min	2.7%	44%	3.6	3.83	0.29
10	1.1 min	53%	0.7 g/min	3.1%	52%	3.8	2.85	0.41
11	1.2 min	50%	0.8 g/min	3.1%	55%	3.7	2.62	0.39
12	1.1 min	53%	0.7 g/min	2.8%	47%	3.5	2.45	0.48
13	1.2 min	53%	1.0 g/min	3.1%	53%	3.6	2.57	0.41

[0145] ¹ 根据 300-340°C 熔体的氟 NMR 确定的组成

[0146] ² 在 200°C 下加 15kg 重量确定的熔融指数

[0147] ³ 相对于线形聚六氟环氧丙烷基准物, 一种的 M_n 为 $\sim 20,000$, 另一种 M_n 为 $\sim 70,000$, 使用 FC-75 溶液用 GPC 确定的 M_w 和 M_n

[0148] ⁴ 在 FC-75 中的比浓对数粘度

[0149] 比较实例 1

[0150] 在一台 85ml 的高压釜中加入 60ml 全氟二甲基环丁烷和 0.25g 三氟化钴。将高压釜密封,冷却和抽真空。用六氟丙烯吹入 4.25g TFE。加入足够量的 HFP 使 23°C 的高压釜压力达到 930MPa (~ 30g HFP)。将高压釜加热到 199°C 和 296MPa,加入额外的 6.9MPa HFP,以和 303MPa 的 Eleuterio 条件相符。将高压釜在 ~ 200°C 下保持 4hr,然后冷却和排空。将得到聚合物溶液过滤以汽提到粉红色残渣(估计可能含有不溶性的钴化合物),在一台旋转蒸发器中除去重油,然后用氮气流吹下 0.94g 固体。这种固体在 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.207,与 Eleuterio 的实例 II 接近一致。 M_w/M_n 为 6.39,与用我们的方法制备的聚合物相比是一个很宽的分子量分布。在 TGA 分析中这种聚合物到 340°C 时有 20% 的重量损失。

[0151]

实例	停留时间	聚合物 wt % HFP ¹	熔融指数	单程转化率			Mw/Mn
				HFP	TFE	kg/L/hr	
比较实例 1	240 min	57%	--	--	--	0.02	6.39

[0152] 实例 14-19

[0153] 在有和没有搅拌的 10ml 高压釜中的连续聚合

[0154] 使用和实例 1-13 同样的装置。将大约 80-90g TFE, 200gHFP 和 0.6g NF_3 加到混合高压釜中,使引发剂相对于单体的比值为实例 1-13 的大约 2 倍,同时反应器温度为 300-325°C,而不是 275°C。在除 14 以外的所有实例中用有力的摇动使反应器搅拌。产品特性被表示如下。

[0155]

实例	停留时间	聚合物 wt % HFP ¹	熔融指数 ²	单程转化率			Mw/Mn ³
				HFP	TFE	kg/L/hr	
不摇动, 300 °C							
14	0.9 min	51%	2 g/min	2.7%	64%	3.9	3.57
摇动, 300 °C							
15	0.5 min	46%	20 g/min	1.2%	36%	4.0	2.79
16	0.7 min	56%	2 g/min	2.7%	52%	4.4	2.12
17	0.9 min	55%	20 g/min	4.1%	84%	5.5	3.60
18	1.9 min	60%	20 g/min	5.4%	91%	3.2	2.41
摇动, 325 °C							
19	0.9 min	60%	4 g/min	5.3%	86%	6.4	2.38

- [0156] ¹ 在 300-340℃ 的熔体中用氟 NMR 确定的组成
- [0157] ² 实例 14 的熔融指数在 200℃ 加 15kg 重量测定
- [0158] 实例 15 的熔融指数在 200℃ 加 15kg 重量测定
- [0159] 实例 16 的熔融指数在 200℃ 加 15kg 重量测定
- [0160] 实例 17 的熔融指数在 200℃ 加 15kg 重量测定
- [0161] 实例 18 的熔融指数在 200℃ 加 15kg 重量测定
- [0162] 实例 19 的熔融指数在 200℃ 加 5kg 重量测定
- [0163] ³ 相对于线形聚六氟环氧丙烷基准物, 一种的 M_n 为 ~ 20,000, 另一种的 M_n 为 ~ 70,000, 使用 FC-75 溶液用 GPC 确定的 M_w 和 M_n
- [0164] 实例 20-44
- [0165] 在管道中的连续聚合, 无搅拌
- [0166] 使用和实例 1-13 相同的装置, 但在这些实例中反应器 (5) 是一个 0.95cm 外径 × 0.52cm 内径 × 5.3m 长, 内容积大约为 110ml 的不锈钢盘管。用砂浴将反应器盘管加热。由于有 5.3m 长的管道, 因此不需要预热器。实例 20-44 的结果被表示在下表中。实例 43 的特殊性在于和初始的单体装料一起加入了 435ml 液体 FC-75。这样做的结果是得到的产物为 400ml 溶液, 每 ml 溶液含有 0.16g 溶解的聚合物。
- [0167]

实例	℃	MPa	停留时间	wt % HFP		转化率 %		
				进料	聚合物 ¹	HFP	TFE	kg/L/hr
T, P 和进料近似恒定								
20	250 ℃	75.8	21 min	98%	64%	2.9	81	0.2
21	250 ℃	75.8	9 min	98%	61%	2.2	72	0.3
22	250 ℃	75.8	5 min	98%	59%	2.2	76	0.5
23	250 ℃	75.8	4 min	98%	58%	1.5	55	0.7
24	250 ℃	75.8	3 min	98%	58%	1.3	37	0.6
T, P 恒定, 时间近似恒定								
25	250 ℃	96.5	6 min	98%	58%	2.3	84	0.6
26	250 ℃	96.5	6 min	96%	53%	3.8	84	0.9

[0168]

实例	27	250 °C	96.5	6 min	96%	54%	3.4	72	0.9
		°C	MPa	停留时间	wt % HFP		转化率 %		
					进料	聚合物 ¹	HFP	TFE	kg/L/hr
28	250 °C	96.5	6 min	96%	52%	3.2	74	0.9	
29	250 °C	96.5	6 min	96%	53%	3.8	86	1.0	
30	250 °C	96.5	6 min	95%	50%	4.3	80	1.1	
31	250 °C	96.5	6 min	94%	44%	2.9	56	0.8 ²	
32	250 °C	96.5	8 min	92%	47%	4.6	63	0.9 ²	
P, 进料恒定, 时间近似恒定									
33	275 °C	75.8	18 min	98%	67%	3.3	85	0.2	
34	250 °C	75.8	21 min	98%	64%	2.9	81	0.2	
35	225 °C	75.8	21 min	98%	57%	1.7	65	0.1	
36	325 °C	96.5	6 min	96%	59%	5.1	89	1.1	
37	300 °C	96.5	5 min	96%	56%	5.4	~100	1.4	
38	275 °C	96.5	7 min	96%	59%	5.2	90	1.0	
39	250 °C	96.5	6 min	96%	53%	3.8	84	0.9	
T, 进料恒定, 时间近似恒定									
40	250 °C	62.0	5 min	98%	59%	1.9	65	0.5	
41	250 °C	75.8	5 min	98%	59%	2.2	76	0.5	
42	250 °C	96.5	6 min	98%	60%	2.3	75	0.6	
在有 FC-75 溶剂和第三单体 8CNVE 的情况下									
43	250 °C	96.5	~6 min	90+ ³	64 ³	2.3	31	0.4	
在有第三单体 PMVE 的情况下									
44	250 °C	96.5	~6 min	94 ⁴	47 ⁴	3.1	~100	0.9	

[0169] ¹ 在 300-340°C 熔体中用氟 NMR 确定的组成

[0170] ² 聚合物从反应器中未完全排出, kg/L/hr 可能大于报告值

[0171] ³ 在进料中有百分之几的 8CNVE, CF₂ = CFCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN。由氟 NMR 测定的聚合物组成: 63.8wt% HFP, 34.1wt% TFE, 2.1wt% 8CNVE

[0172] ⁴ 原料混合物: 94.3wt% HFP, 3.8wt% TFE, 1.9wt% PMVE

[0173] 聚合物: 37.2mole% HFP, 60.7mole% TFE, 2.1mole% PMVE

[0174] 仅对在管式反应器中制备的几种试样测定了分子量分布。分子量分布看来比在振动高压釜(实例 1-13 和 15-19), 或良好搅拌的反应器(实例 85)中感受的要宽一些, 均匀性差一些。

[0175] 实例 Mw/Mn

[0176]	38	4.96
[0177]	27	3.20, 两次的平均值
[0178]	28	3.93, 两次的平均值
[0179]	29	3.48, 两次的平均值

[0180] 实例 45-49

[0181] 在管式反应器中的连续聚合, 无搅拌, 减少引发剂的影响

[0182] 在 250°C /96.5MPa 下使用和在实例 20-44 中所述相同的管式反应器, 停留时间为 5.6-6.0min, 并且在 3.8L 的混合罐中加入 2500gHEP+50g TFE+ 不同数量的 NF₃。改变在原料单体混合物中 NF₃ 用量的影响被表示于下。

	实例	进料中 NF ₃ 克数 估计值 ¹	wt % HFP		转化率 %		
			进料	聚合物	HFP	TFE	kg/L/hr
[0183]	45	0.7 g	98%	58%	2.3	84	0.6
	46	0.4 g	98%	58%	1.6	56	0.4
	47	0.2 g	98%	60%	1.8	62	0.4
	48	0.1 g	98%	58%	1.5	54	0.3
	49	无	98%	57%	0.7	28	0.2

[0184] ¹ 根据 $PV = nRT$ 估算加入到单体混合罐中的 NF₃ 克数。但是如果高挥发性的 NF₃ 浓缩在汽相中, 而不是在被泵送到反应器去的液相单体中, 则被送往反应器去进行聚合的 NF₃ 的数量可能会少一些。

[0185] 在没有 NF₃ 的情况下的引发可能是外来氧造成的。紧跟着在下面表示的是 ¹⁹F NMR 分析的结果, 给出了对某些实例孤立的, 以及在二单元组和三单元组中的 HFP 重复单元的百分数。

[0186]

实例	wt % HFP	由 ¹⁹ F NMR 得到的在聚合物中的总 CF%		
		三单元组	二单元组	孤立的
34	67%	12.40	41.47	46.13
35	64%	15.86	39.42	44.72
23	59%	9.06	36.72	54.22
36	57%	9.92	35.59	54.49
33	47%	5.56	25.53	68.91
比较实例#1	57%	26.63	27.26	46.4

[0187] 实例 50

[0188] 如实例 1 一样建立带搅拌的反应器。但不用 NF_3 作为引发剂,而是在试验开始之前将 0.8ml 全氟二丁基胺 $[(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}]$ 在 5ml HFP 环二聚物(全氟二甲基环丁烷)中的溶液直接加入 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 160g TFE(实际 TFE 加入量为 223g)及 4000g HFP 的混合物以 $\sim 12\text{g}/\text{min}$ 的流量在 275°C (估计停留时间 1min)和 96.5MPa 下经 10ml 带搅拌的反应器运行 315min。这样得到了 146g 聚(HFP/TFE),相当于 $2.8\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ 的生产率。此聚合物可溶于 FC-75,并发现其 $M_w = 603,000$, $M_n = 226,000$, 及 $M_v = 546,000$ 。由 340°C 熔体的氟 NMR 发现有 49wt% HFP 和 51wt% TFE,并且 74% 的次甲基 FC 成三单元组。单程转化率对 TFE 为 38%,对 HFP 为 1.9%。

[0189] 实例 51-55

[0190] 建立如实例 1 的带搅拌反应器。但不用 NF_3 作为引发剂,而是在试验开始前将 1.5g 全氟二丁基胺 $[(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}]$ 在 5ml HFP 环二聚物(全氟二甲基环丁烷)中的溶液直接加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 160g TFE(实际 TFE 加入量为 222g)及 4000g HFP 的混合物以 $9.5\text{g}/\text{min}$ 流量在 325°C (估计停留时间 1.2min)和 96.5MPa 下经 10ml 带搅拌的反应器运行 365min。这样得到了 239g 聚(HFP/TFE),相当于 $4.0\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ 的生产率。该聚合物可溶于 FC-75。由 320°C 熔体的氟 NMR 发现有 54wt% HFP/46wt% TFE,其中 6.7% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 348,000$, $M_n = 130,000$, $M_v = 304,000$ 。在 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.413。单程转化率对 TFE 为 63%,而对 HFP 为 3.8%。

[0191] NF_3 与 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 间的一个主要区别为 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 是一种相对不挥发的液体。这意味着当在混合罐 2 中制得一种 HEP, TFE 和 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 的混合物时,几乎所有的 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 都将驻留在液相单体中。这本身使我们能以中等精度估计实际上有多少 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 在本试验中被用作为了引发剂:在将 4223g 原料单体混合物中的 3472g(82%)泵送经反应器 5 时可能有相同份额的 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$, 82% 或大约 1.23g 被用于引发聚合反应。知道 1.23g $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 引发得到 239g $M_n = 130,000$ 的聚合物,并假定每个链有 2 个由 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 产生的端基,使人们能计算出实际上每个 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 产生了 1.4 个自由基。在潜在的最大值 $2[\text{F}^* \text{ 和 } (\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{N}^*]$ 中得到 1.4 个自由基表明在 325°C $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 的引发剂效率为 70%。对以上实例 50 进行类似的计算表明在 275°C $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 的效率降至大约 24%。

[0192] 将在实例 51 中制备的用 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{NF}$ 引发的聚合物的性质与在相同设备中使用接近归类于 NF_3 引发的试验(实例 52-55)相对比:

[0193]

实例#	凝胶渗透色谱数据				^{19}F NMR 数据		
	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_v \times 10^{-3}$	IV	wt % HFP	三单元组
52	334	129	2.59	292	0.411	53% HFP	6.5%
51	348	130	2.67	304	0.413	54% HFP	6.1%
53	371	142	2.99	326	0.443	50% HFP	5.3%
54	423	137	3.08	367	0.492	51% HFP	5.0%
55	451	156	2.90	397	0.517	48% HFP	3.2%

[0194] 实例 56

[0195] 建立如实例 1 的带搅拌反应器。但不用 NF_3 作为引发剂,而是将 76kPa(表压)的 CF_3OOCF_3 (约 0.3g) 加到 25ml 的引发剂回路 1 中。将此引发剂和 160g TFE(实际 TFE 加入量为 221g) 及 4000g HFP 的混合物以大约 10.6g/min 流量在 275°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌的反应器运行 340min。这样得到 53g 聚(HFP/TFE),相当于 1.0kg/L/hr 的生产率。此聚合物可溶于 FC-75, 并发现 $M_w = 852,000$, $M_n = 235,000$ 。

[0196] 实例 57

[0197] 将一种含 50wt% HFP, 在 100sec^{-1} 下的熔体粘度为 $854\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的 HFP 和 TFE 的共聚物溶解在各种溶剂中,以检验其溶解度。在一个配有回流冷凝器和磁搅拌器的 Erlenmeyer 烧瓶中加入 95g 各种溶剂和 5g 聚合物。在搅拌下在一个加热板上将混合物加热,直到出现回流。被检验的溶剂为“dimer”, FC-75, FC-40 和六氟苯。

[0198] 在所有被检验溶剂中溶解的聚合物都形成澄清的低粘度溶液。在被冷到室温时,所有试样仍保持为澄清的低粘度液体。

[0199] 实例 58

[0200] 用实例 57 的 FC-75 溶液在各种金属上制备浸渍涂层。在一个超声清洗浴中用丙酮来清洗大小为 $2.5\text{cm}\times 7.6\text{cm}\times 0.64\text{mm}$ 的金属试片,在 150°C 将其干燥 4hr,冷却到室温,并浸渍到 5% 的溶液中。排除过量溶液。在 150°C 将试样干燥过夜。被试验的金属为铜,黄铜,铝,不锈钢,镀锌钢和镀铬钢。所有涂层都是平滑和透明的。铜试片有些变色。

[0201] 在每种涂层上进行一个水滴的接触角测量。接触角为向前倾斜 $115^\circ \pm 2^\circ$ 和向后倾斜 $94^\circ \pm 2^\circ$,说明涂层是均匀的,并且是疏水性的。

[0202] 用一台 Tencor 触针轮廓测定仪测定每个试件的膜厚度。膜厚度为 $1.7 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 。

[0203] 用 ASTM D3359 检验膜的粘附力。用剃刀刀刃在每种涂膜上刻划每 2.5cm 10 线的网状线型。将胶带贴在有网纹划痕的膜上。将胶带撕下,并检查涂膜。未发生聚合物膜从金属试片上的剥离。将被用网纹线刻划的涂膜在沸水中放置 1hr。将试片从水中取出,在 150°C 干燥 1hr,并冷却至室温。再将胶带贴在有网纹划痕的膜上,然后撕下。未发生聚合物膜从金属试片上的剥离。这说明涂膜对金属试片有很强的粘合力,并能抵抗沸水的作用。

[0204] 实例 59

[0205] 用实例 57 的 FC-75 溶液在各种聚合物上制备浸渍涂层。用耐纶 6,6, **Nordel**[®] 烃橡胶硫化胶,氯丁橡胶硫化胶, **Viton**[®] 氟碳橡胶硫化胶, **Kalrez**[®] 全氟化碳橡胶硫化胶制成大小为 $2.5\text{cm}\times 7.6\text{cm}\times 1.9\text{mm}$ 的聚合物试条,并从 **Mylar**[®] PET 和 **Kapton**[®] 聚酰亚胺薄膜上切下大小为 $2.5\text{cm}\times 7.6\text{cm}\times 0.25\text{mm}$ 的试条(所有这些产品均可自 E. I. duPont de Nemours and Company, Wilmington, DE, U. S. A. 买到)。用丙酮在一台超声清洗浴中清洗所有试样,在 150°C 干燥 4hr,冷却至室温,并浸渍在 5% 溶液中。去除过量的溶液。使涂覆试样在 150°C 干燥过夜。所有的涂层都是平滑和透明的。

[0206] 在每种涂层上进行一个水滴的接触角测量。接触角为向前倾斜 $115^\circ \pm 4^\circ$ 和向后倾斜 $94^\circ \pm 4^\circ$,说明涂层是均匀的,并且是疏水性的。

[0207] 用一台 Tencor 触针轮廓测定仪测定尼龙, **Mylar**[®] 和 **Kapton**[®] 上涂层的膜厚度。膜厚度为 $1.7 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 。

[0208] 用 ASTM D3359 检验膜的粘附力。用剃刀刀刃在每种涂膜上刻划每 2.5cm 10 线的网状线型。将胶带贴在有网纹划痕的涂膜上。撕去胶带并检查涂膜。未发生涂膜从聚合物表面的剥离。将有网纹划痕的涂覆试条在沸水中放置 1hr。将试条从水中取出,在 150°C 干燥 1hr,并冷却至室温。再将胶带贴到有网纹刻痕的涂层上,然后撕去。未发生涂膜从聚合物试条上的剥离。这说明涂膜被强有力地粘附到聚合物试条上,并能抵抗沸水的作用。

[0209] 实例 60

[0210] 用实例 57 的 FC-75 溶液在各种织物上制备浸渍涂层。将织物切成大小为 15.2cm 见方的试片。织物是一种松织耐纶,松织 PET 聚酯,松织棉纤维和一种 **Nomex**[®] 毛毡。将织物浸渍在 5% 溶液中,并用手挤去过量溶液。将织物在 150°C 干燥 1hr。干燥以后所有织物仍保持松软,柔顺,并且是多孔的。

[0211] 加一滴蒸馏水到每种织物上,同时加到一段未经处理的相同织物上。在每一种情况下水润湿并渗透过未处理的织物,但在处理过的织物上形成一个球形水滴,而且不发生渗透。因此被处理过的织物是疏水性的。

[0212] 实例 61

[0213] 将实例 57 的 FC-75 溶液当作一种脱膜剂。用 **Easy Off**[®] 商业炉清洗剂清洗 214 号 0 型环塑模。用水冲洗塑模,并在一台压力机中在 177°C 加热 15min 使其干燥。塑模有 30 个供模塑 0 型环的位。将 15 个位用溶液喷涂。其余的位用商业脱模剂, **McLube**[®] No. 1725 涂布。将塑模放在 177°C 的压力机中 15min 使涂层干燥。将 **Kalrez**[®] 0 型环塑胚放在适当的位上,并将塑模放在一台 177°C 的压力机中 15min 进行 0 型环的模塑。

[0214] 在第一次模塑循环后在用 **McLube** 涂覆的位上有一些粘结。用溶液涂覆的位则没有粘结。对任何位不再用额外的脱模涂层剂涂布的情况下再重复进行三次另外的模塑循环。在最后一次模塑循环以后大约有 30% 从用 **McLube**[®] 润滑的位上取下的 0 型环在从塑模上取下时因粘结而被撕裂。从用溶液涂覆的位上取下来的 0 型环却没有被扯坏的。在用溶液涂覆的位上没有 0 型环的粘结。

[0215] 实例 62

[0216] 将实例 57 的 FC-75 溶液当作一种脱膜剂。用“Easy Off”商业炉清洗剂清洗一种传统的高尔夫球压模。用水冲洗塑模,并在一台 204°C 的压力机中加热 15min 使其干燥。将塑模用溶液喷涂,然后将其放在一台 204°C 的压力机中 4hr 使其干燥。将一种 **Surlyn**[®] 离子交联聚合物高尔夫球覆盖层和一个螺旋形橡胶内核填充到塑模腔中。在 204°C 将高尔夫球压塑 15min。

[0217] 当塑模未用溶液涂覆时高尔夫球覆盖粘附到金属塑模上,在从塑模中取出球时覆盖层会被从内核上拉开。在用溶液涂覆了塑模时则没有粘附发生,被模塑的高尔夫球很容易脱模。

[0218] 实例 63

[0219] 用一台 **Instron**[®] 毛细管流变仪将一种熔融指数为 1g/10min 的线形低密度聚乙烯经一个尺寸为 0.76mm×2.5cm×90° 的毛细管模头挤出。在 220°C 以 347sec⁻¹ 的剪切速率挤出聚乙烯所需的剪切应力为 4.0×10⁵Pa。挤出物的表面是粗糙和变形的。

[0220] 以 0.1% 的用量将 TFE/HFP 共聚物加到聚乙烯中。重复经过毛细管模头的挤出。在 220℃ 以 347sec^{-1} 的剪切速率挤出含有 TFE/HFP 共聚物的聚乙烯时,所需的剪切应力被降至 $2.0 \times 10^5\text{Pa}$,而且挤出物是平滑和不变形的。因此共聚物的存在使挤出聚乙烯所需的剪切应力从 $4.0 \times 10^4\text{Pa}$ 降至 $2.0 \times 10^4\text{Pa}$,而且挤出物表面变得平滑和不变形。TFE/HFP 共聚物起了一种聚乙烯的加工助剂的作用。

[0221] 实例 64

[0222] 用 TFE/HFP 共聚物在 FC-75 中的 1% 的溶液涂覆一根 $0.38\text{mm} \times 9.5\text{mm} \times 90^\circ$ 碳化钨毛细管。在 250℃ 使涂层干燥 2hr。将一种熔融指数为 1g/10min,含有 2.5% 胶体二氧化硅(作为一种研磨材料)的线形低密度聚乙烯,Union Carbide Corp. 的 GRSN 7047,在 220℃ 的温度和 833sec^{-1} 的剪切速率下用一台 Instron 毛细管流变仪经毛细管模头挤出。

[0223] 在 220℃ 的温度和 833sec^{-1} 的剪切速率下将聚乙烯经过未用溶液在毛细管上涂覆的毛细管模头挤出时所需的剪切应力为 $4.5 \times 10^5\text{Pa}$ 。挤出物表面是粗糙和变形的。在同样条件下经过涂覆的毛细管挤出聚乙烯时,所需的剪切应力在开始后不久就降到 $2.5 \times 10^5\text{Pa}$,而且挤出物的表面是平滑和不变形的。随着溶液涂层被含磨料的聚乙烯慢慢磨掉,剪切应力缓慢升高,经过大约 2hr 周期升至 $4.5 \times 10^5\text{Pa}$ 。当剪切应力达到超过 $3.0 \times 10^5\text{Pa}$ 的水平时,挤出物表面再次变得粗糙。本实例说明在毛细管上的溶液涂层起了一种挤出助剂的作用,它使剪切应力显著降低,并消除了表面的粗糙性。在 2hr 以后当涂层被完全磨掉时,剪切应力回复到未涂覆的数值,并且再次显现表面的粗糙性。

[0224] 实例 65

[0225] 有 CO_2 情况下的聚合反应

[0226] 建立如实例 1 的带搅拌反应器,在反应器中加入一种 3000g HFP,160g TFE(实际值 226g),157g CO_2 稀释剂和 1.5g NF_3 的混合物。在 300℃ 和 96.5MPa 下以大约 10-11g/min 流量使此混合物经过 10ml 的带搅拌反应器运行 278min。这样得到了 254g 聚合物,相当于一个 5.5kg/L/hr 的生产率。此聚合物的比浓对数粘度为 0.254,在 200℃ 下在熔融指数仪中 5kg 荷重条件下的熔流指数为 4g/min。

[0227] 实例 66-84

[0228] 实例 66-84 中的聚合反应是以一种半连续的方式用实例 1 中所述的设备和通用方法进行的。引发剂性能是以每克引发剂所制成的聚合物克数为单位进行比较的。为此使用公式:(聚合物克数) ÷ [(加至混合高压釜中的引发剂的克数) × (反应混合物流经聚合反应器的分率)]。除实例 85 以外,聚合温度是用一个放在反应器壁与其加热夹套之间的热电偶测量的,在实例 85 中反应器温度是在内部测量的。实例 85 还将反应器从一个振动管道改成了一个较大的,有良好机械搅拌,有分别计量的 HFP,TFE 和 HFP/ NF_3 混合物物流的容器。在实例 85 中较大的规模和使用经过标定的流量计应该使单体的加料比更加精确。

[0229] 实例 66

[0230] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NF}_2$ 引发

[0231] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂,而是在开始运行之前将 0.5ml $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NF}_2$ 在 2.0ml HFP 环二聚物(全氟二甲基环丁烷)中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 114g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 11g/min 的流量在 275℃ (估计停留时间 1.2min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 154min。在

室温下经真空干燥后得到 51.1g 聚 (HFP/TFE), 相当于 2.0kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物可溶于 5ml 室温的 FC-75 中, 有痕量的不可溶混浊物。320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 44wt% HFP/56wt% TFE, 其中有 1.3% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 629,000$, $M_v = 251,000$, $M_r = 566,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.365。大约制得 69g 聚合物 /g $CF_3CF_2CF_2C(CF_3)_2NF_2$ 引发剂。

[0232] 实例 67

[0233] $(CF_3)_2CFN = NCF(CF_3)_2$ 引发

[0234] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行之前将 0.3ml $(CF_3)_2CFN = NCF(CF_3)_2$ 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 115g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 11g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.0min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 145min。在室温下经真空干燥后得到 77.6g 聚 (HFP/TFE), 相当于 3.2kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下在 5ml FC-75 中得到一种混浊的, 非常粘稠的溶液。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 53wt% HFP/47wt% TFE, 其中 8.3% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 599,000$, $M_n = 229,000$, $M_v = 541,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.540。大约制得 195g 聚合物 /g $(CF_3)_2CFN = NCF(CF_3)_2$ 引发剂。

[0235] 实例 68

[0236] $(CF_3)_2CFN = NCF(CF_3)_2$ 引发

[0237] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行之前将 0.6ml $(CF_3)_2CFN = NCF(CF_3)_2$ 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 114g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 12g/min 的流量在 275°C (估计停留时间 1.1min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 160min。在室温下经真空干燥后得到 59.7g 聚 (HFP/TFE), 相当于 2.2kg/L/hr 的生产率。此聚合物可溶于 FC-75。在 275°C 熔体中的氟 NMR 发现有 46wt% HFP/54wt% TFE, 有 2.1% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 发现 $M_w = 477,000$, $M_n = 124,000$, $M_v = 413,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.614。大约制得 110g 聚合物 /g $(CF_3)_2CFN = NCF(CF_3)_2$ 引发剂。

[0238] 实例 69

[0239] $(CF_3)_2CFN = NCB r(CF_3)_2$ 引发

[0240] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行之前将 0.5ml $(CF_3)_2CFN = NCB r(CF_3)_2$ 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 116g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 11g/min 的流量在 275°C (估计停留时间 1.2min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 110min。在室温下经真空干燥后得到 50.5g 聚 (HFP/TFE), 相当于 2.7kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种高度粘稠的混浊溶液, 可能有相当数量的聚合物仍成溶胀的凝胶存在。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 48wt% HFP/52wt% TFE, 其中 5.0% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 569,000$, $M_n = 185,000$, $M_v = 508,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.557。大约制得 95g 聚合物 /g $(CF_3)_2CFN = NCB r(CF_3)_2$ 引发剂。

[0241] 实例 70

[0242] N-氟代全氟哌啶引发

[0243] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂,而是在开始运行之前将 0.3ml N-氟代全氟哌啶在 2.0ml HFP 环二聚物(全氟二甲基环丁烷)中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 115g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 14g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 0.8min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 110min。在室温下经真空干燥后得到 100.2g 聚(HFP/TFE),相当于 5.4kg/L/hr 的生产率。此聚合物可溶于 FC-75。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 50wt% HFP/50wt% TFE,其中 2.6% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 445,000, M_n = 181,000, M_v = 398,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.461。大约制得 230g 聚合物/g N-氟代全氟哌啶引发剂。

[0244] 实例 71

[0245] $\text{CF}_3\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 引发

[0246] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂,而是在开始运行前将 1.0ml $\text{CF}_3\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 在 2.0ml HFP 环二聚物(全氟二甲基环丁烷)中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 113g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 10g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.1min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 106min。在室温下经真空干燥后得到 105.6g 聚(HFP/TFE),相当于 6.0kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在 5ml 室温下的 FC-75 中得到一种透明的,引人注意的溶液。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 58wt% HFP/42wt% TFE,其中约 7% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 199,000, M_n = 93,000, M_v = 179,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.247。大约制得 100g 聚合物/g $\text{CF}_3\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 引发剂。

[0247] 运行相同的聚合反应,但在 275°C 下以 11g/min 的平均单体流量在 145min 后得到 73.4g 聚合物。此聚合物的分析结果为由 320°C 的氟 NMR 得到有 50wt% HFP/50wt% TFE,并有 5.5% 的三单元组;由 GPC 得到 $M_w = 239,000, M_n = 82,900, M_v = 206,000$;在 25°C 的比浓对数粘度 = 0.391;以及有 3.0kg/L/hr 的生产率。大约制得 51g 聚合物/g 引发剂。

[0248] * $\text{CF}_3\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$:88% $\text{CF}_3\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 和 12% $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2\text{CFCF}_2\text{CF}_3$,假定后者是一种非活性组分。

[0249] 实例 72

[0250] $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2\text{C} = \text{CFCF}_3$ 引发

[0251] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂,而是在开始运行前将 2.0ml $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2\text{C} = \text{CFCF}_3$ 在 2.0ml HFP 环二聚物(全氟二甲基环丁烷)中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 116g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 10g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.2min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 112min。在室温下经真空干燥后得到 34.4g 聚(HFP/TFE),相当于 1.8kg/L/hr 的生产率。在 FC-75 中此聚合物给出一种高度粘稠的混浊溶液。在 225°C 熔体中的氟 NMR 表明有 52wt% HFP/48wt% TFE,其中 2.5% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.806。大约制得 16g 聚合物/g 引发剂。

[0252] * $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2\text{C} = \text{CFCF}_3$:25% $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2\text{C} = \text{CFCF}_3$,72.5% $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}](\text{C}_2\text{F}_5)\text{C} =$

$C(CF_3)_2$, 1.5% $[(CF_3)_2CF]CF = C(CF_3)(CF_2CF_2CF_3)$

[0253] 实例 73

[0254] $C_2F_5SO_2C_2F_5$ 引发

[0255] A. 在 275°C 引发: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 0.5ml $C_2F_5SO_2C_2F_5$ (~0.95g) 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 111g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 12g/min 的流量在 275°C (估计停留时间 0.96min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 150min。在室温下经真空干燥后得到 47g 聚 (HFP/TFE), 相当于 1.9kg/L/hr 的生产率。室温下以每 5ml FC-75 聚合物的比例得到了一种极为粘稠的溶液, 或者接近于凝胶体。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 45wt% HFP/55wt% TFE, 其中 4.2% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 892,000$, $M_n = 187,000$, $M_v = 776,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.931。大约制得 58g 聚合物 /g $C_2F_5SO_2C_2F_5$ 引发剂。

[0256] B. 在 350°C 引发: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 0.5ml $C_2F_5SO_2C_2F_5$ (~0.95g) 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 112g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 12g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 0.96min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 135min。在室温下经真空干燥后得到 97.6g 聚 (HFP/TFE), 相当于 4.3kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在 5ml 室温下的 FC-75 中给出一种引人注意的透明溶液。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 55wt% HFP/45wt% TFE。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 374,000$, $M_n = 152,000$, $M_v = 326,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.408。大约制得 130g 聚合物 /g $C_2F_5SO_2C_2F_5$ 引发剂。

[0257] C. 在 400°C 引发: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 1.03g $C_2F_5SO_2C_2F_5$ 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 151g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 ~13-26g/min 的流量在 400°C (估计停留时间 ~0.5-1min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 85min。在室温下经真空干燥, 然后在 150°C 真空干燥 4hr 得到 190g 聚 (HFP/TFE), 相当于 15kg/L/hr 的生产率。在室温下将 1g 聚合物溶解在 5ml FC-75 中给出一种透明的粘稠溶液, 400°C 的任何试样最引人注意的溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 58wt% HFP/42wt% TFE。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 307,000$, $M_n = 111,000$, $M_v = 274,000$ 。大约制得 90-180g 聚合物 /g $C_2F_5SO_2C_2F_5$ 引发剂。

[0258] 实例 74

[0259] 正全氟己基碘引发

[0260] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行之前将 0.5ml 正全氟己基碘在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使引发剂和 113g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 9g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.3min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 90min。在室温下经真空干燥后得到 39.6g 聚 (HFP/TFE), 相当于 2.6kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种带有痕量微粒的混浊溶液。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 56wt% HFP/44wt% TFE, 其中 5% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 472,000$, M_n

= 119,000, $M_v = 401,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.254。虽然在仅加热到 200°C 的熔融指数试样（熔融指数 200°C, 5kg = 4g/min）中未检查到碘的颜色, 但加热到 340°C 的 NMR 试样变为暗紫色, 表明有碘结合到聚合物中。大约制得 100g 聚合物 /g 引发剂。

[0261] 实例 75

[0262] 2-碘代七氟丙烷引发

[0263] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行之前将 0.7g 2-碘代七氟丙烷在 2.0ml HFP 环二聚物（全氟二甲基环丁烷）中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 114g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 ~ 13-26g/min 的流量在 350°C（估计停留时间 ~ 0.5-1.0min）和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 90min。在室温下经真空干燥后得到 102.8g 聚（HFP/TFE）, 相当于 6.8kg/L/hr 的生产率。此聚合物在 FC-75 中基本可溶, 1g 聚合物在室温下在 5ml FC-75 中给出一种带残余絮凝固体的混浊溶液。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 56wt% HFP/44wt% TFE。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 157,000$, $M_n = 48,400$, $M_v = 135,000$ 。大约制得 130-270g 聚合物 /g 2-碘代七氟丙烷引发剂。

[0264] 实例 76

[0265] 1,6-二碘代十二氟己烷引发

[0266] A. $1XI(CF_2)_6I$: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 1.28g 1,6-二碘代十二氟己烷在 2.0ml HFP 环二聚物（全氟二甲基环丁烷）中的溶液加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 224g TFE 及 4000g HFP 的混合物以 12.5g/min 的流量在 350°C（估计停留时间 1min）和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 238min。在室温下经真空干燥后得到 180g 聚（HFP/TFE）, 相当于 4.5kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种有痕量絮凝固体的溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 59wt% HFP/41wt% TFE, 加热到 320°C 时聚合物试样变为粉红色。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 221,000$, $M_n = 76,500$, $M_v = 190,000$ 。大约形成 200g 聚合物 /g 1,6-二碘代十二氟己烷引发剂。

[0267] B. $10XI(CF_2)_6I$: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 12.8g 1,6-二碘代十二氟己烷加到 96.5MPa 的储罐 2 中。使此引发剂和 222g TFE 及 4000g HFP 的混合物以 36.5g/min 的流量在 350°C（估计停留时间 0.3min）和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 105min。在室温下经真空干燥后得到 134g 聚（HFP/TFE）, 相当于 7.6kg/L/hr 的生产率。此聚合物可溶于 FC-75, 1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种有残余絮凝固体的混浊溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 47wt% HFP/53wt% TFE, 加热到 320°C 时聚合物试样变为深紫色。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 94,800$, $M_n = 20,300$, $M_v = 66,700$ 。大约形成 11g 聚合物 /g 1,6-二碘代十二氟己烷引发剂。

[0268] 实例 77

[0269] $(C_4F_9)_2NF$ 引发

[0270] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 0.5ml $(C_4F_9)_2NF$ 在 2.0ml HFP 环二聚物（全氟二甲基环丁烷）中的溶液加到 96.5MPa 的

储罐 2 中。使此引发剂和 114g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 11g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.0min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 115min。在室温下经真空干燥后得到 80.2g 聚 (HFP/TFE), 相当于 4.2kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种混浊溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 57wt% HFP/43wt% TFE, 其中 8.0% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 426,000$, $M_n = 187,000$, $M_v = 378,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.380。大约制得 150g 聚合物 /g $(C_4F_9)_2NF$ 引发剂。

[0271] 在 N_2 下以 10°C /min 的速度加热这样制得的聚合物试样时, 在 50 和 130°C 之间发生大约 7% 的失重。然后重量保持稳定, 直到 320°C, 在 ~ 320 和 420°C 之间发生另外大约 10% 的失重, 最后到 500°C 失重大约 70%, 在 320 和 500°C 之间的过程大概反映了聚合物主链的断裂。这种在 320°C 开始主链降解的现象是我们对有吸引力的高分子量聚合物到至少 400°C 都能被制成而感到吃惊的原因之一。通过对一种纯试样做红外比较证实在 50 和 130°C 之间损失的挥发物主要是全氟甲基环丁烷。如果需要的话在 ~ 150°C 在真空烘箱中加热数小时可以从一种 ~ 1 : 1 的 HFP 共聚物试样中脱除事实上所有的全氟甲基环丁烷。被聚合物试样保持的全氟甲基环丁烷的数量反映了聚合条件 (到何种程度聚合条件有利于作为一种付反应的 TFE 到 HFP 的环化加成反应) 以及聚合物试样被收集的条件 (压力, 温度等)。全氟甲基环丁烷曾被牢固地保持在聚合物试样中。但对许多目的来说可以认为全氟甲基环丁烷是一种无害的惰性组分。

[0272] 实例 78

[0273] NF_3 引发

[0274] A. 大约 12 : 1 的 HFP : TFE, 1X NF_3 : 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。在室温下用三氟化氮将除了到储罐 (2) 的加料管线外的 25ml 回路 (1) 加压到 345kPa (表压)。使此引发剂和 218g TFE 及 4000g HFP 的混合物以 13g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 0.9min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 288min。在室温下经真空干燥后得到 ~ 302g 聚 (HFP/TFE), 相当于 ~ 6kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种略微混浊的溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 58wt% HFP/42wt% TFE, 其中 8% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 235,000$, $M_n = 74,200$, $M_v = 198,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.274。大约制得 1030g 聚合物 /g NF_3 引发剂。

[0275] B. 大约 12 : 1 的 HFP : TFE, 9X NF_3 : 在保持其它变量大体相同的同时将 NF_3 的浓度提高 ~ 9 倍, 重复上述聚合反应。建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。在室温下用三氟化氮将除了到储罐 (2) 的加料管线外的 25ml 回路 (1) 加压到 3.13MPa (表压)。使此引发剂和 228g TFE 及 4000g HFP 的混合物以 11-22g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 ~ 0.5-1.1min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 315min。在室温下经真空干燥后得到 384g 聚 (HFP/TFE), 相当于 ~ 7.3kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种透明溶液。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 56wt% HFP/44wt% TFE, 其中 10% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 212,000$, $M_n = 81,000$, $M_v = 182,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.181。大约制得 100-200g 聚合物 /g NF_3 引发剂。

[0276] C. 大约 16 : 1 的 HFP : TFE, $2 \times \text{NF}_3$: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。在室温下用三氟化氮将除了到储罐 (2) 的加料管线外的 25ml 回路 (1) 加压到 758kPa (表压)。将此引发剂和 169g TFE 及 4000g HFP 的混合物以 13g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 0.9min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 252min。在室温下经真空干燥后得到 ~ 215g 聚 (HFP/TFE), 相当于 ~ 5kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种透明溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 58wt% HFP/42wt% TFE, 其中 9% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.216。大约制得 440g 聚合物 /g 引发剂。

[0277] D. 大约 24 : 1 的 HFP : TFE, $2 \times \text{NF}_3$: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。在室温下用三氟化氮将除了到储罐 (2) 的加料管线外的 25ml 回路 (1) 加压到 758kPa (表压)。使此引发剂和 112g TFE 及 4000g HFP 的混合物以 12g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.0min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 300min。在室温下真空干燥, 然后在 150°C 下真空干燥过夜后得到 140g 聚 (HFP/TFE), 相当于 ~ 3kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种透明溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 62wt% HFP/38wt% TFE, 其中 7% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 128,000$, $M_n = 32,800$, $M_v = 105,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.187。大约制得 260g 聚合物 /g NF_3 引发剂。

[0278] 实例 79

[0279] NF_3 引发

[0280] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。在室温下用三氟化氮将除了到储罐 (2) 的加料管线外的 25ml 回路 (1) 加压到 345kPa (表压)。使此引发剂和 154g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 10g/min 的流量在 400°C (估计停留时间 1.2min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 55min。在室温下真空干燥, 然后在 150°C 下真空干燥 4hr 后得到 53g 聚 (HFP/TFE), 相当于 4.8kg/L/hr 的生产率。1g 聚合物可溶解在室温下的 5ml FC-75 中, 带有残余浊雾。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 53wt% HFP/47wt% TFE, 其中 4% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 173,000$, $M_n = 47,300$, $M_v = 138,000$ 。大约形成 620g 聚合物 /g NF_3 引发剂。

[0281] 实例 80

[0282] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SSC}_4\text{F}_9$ 引发

[0283] A. 在 350°C: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 0.5ml $\text{C}_4\text{F}_9\text{SSC}_4\text{F}_9$ 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到储罐 2 中。使此引发剂和 113g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 11g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 150min。在室温下经真空干燥后得到 50.23g 聚 (HFP/TFE), 相当于 2.0kg/L/hr 的生产率。与其高分子量相一致, 1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中给出一种极为粘稠的部分溶液。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 50wt% HFP/50wt% TFE, 其中 14.0% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 1,108,000$, $M_n = 238,000$, $M_v = 976,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.946。大约制得 70g 聚合物 /g $\text{C}_4\text{F}_9\text{SSC}_4\text{F}_9$ 引发剂。

[0284] B. 在 400°C: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在

开始运行前将 0.5ml $C_4F_9SSC_4F_9$ (0.89g) 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到储罐 2 中。使此引发剂和 151g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 ~ 12.7 g/min 的流量在 400°C (估计停留时间 ~ 1.0 min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 85min。在室温下真空干燥,然后在 150°C 下真空干燥 4hr 后得到 185.9g 聚 (HFP/TFE), 相当于 13.0kg/L/hr 的生产率。将 1g 聚合物与室温下的 5ml FC-75 混合, 给出一种粘稠的有残余不溶物的溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 54wt% HFP/46wt% TFE。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 361,000$, $M_n = 113,000$, $M_v = 306,000$ 。大约制得 210g 聚合物 /g $C_4F_9SSC_4F_9$ 引发剂。

[0285] 实例 81

[0286] $(C_4F_9)_2NSCF_3$ 引发

[0287] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 0.5ml $(C_4F_9)_2NSCF_3$ (0.92g) 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到储罐 2 中。使此引发剂和 80g TFE 及 2200g HFP 的混合物以 ~ 11 g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.1min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 105min。在室温下真空干燥,然后在 150°C 下真空干燥 4hr 后得到 97g 聚 (HFP/TFE), 相当于 5.5kg/L/hr 的生产率。将 1g 聚合物与室温下的 5ml FC-75 混合给出一种带残余不溶物的粘稠溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 55wt% HFP/45wt% TFE。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 391,000$, $M_n = 116,000$, $M_v = 332,000$ 。大约制得 210g 聚合物 /g $(C_4F_9)_2NSCF_3$ 引发剂。

[0288] 实例 82

[0289] $(C_4F_9)_3N$ 引发

[0290] A. 在 350°C : 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 0.5ml $(C_4F_9)_3N$ (0.94g) 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到储罐 2 中。使此引发剂和 117g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 11g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.0min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 117min。在室温下经真空干燥后得到 25g 聚 (HFP/TFE), 相当于 1.3kg/L/hr 的生产率。此聚合物在 FC-75 中给出一种极粘稠的溶液或凝胶。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 1,238,000$, $M_n = 153,000$, $M_v = 1,087,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 1.375。大约制得 26g 聚合物 /g $(C_4F_9)_3N$ 引发剂。

[0291] B. 在 400°C : 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前将 0.5ml $(C_4F_9)_3N$ (0.84g) 在 2.0ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到储罐 2 中。使此引发剂和 157g TFE 及 2000g HFP 的混合物以 13g/min 的流量在 400°C (估计停留时间 0.9min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 124min。在室温下真空干燥,然后在 150°C 下真空干燥 ~ 15 hr 后得到 120.0g 聚 (HFP/TFE), 相当于 5.8kg/L/hr 的生产率。将 1g 聚合物与室温下的 5ml FC-75 混合, 给出一种带残余不溶物的溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 55wt% HFP/45wt% TFE。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 289,000$, $M_n = 78,300$, $M_v = 238,000$ 。大约制得 130g 聚合物 /g $(C_4F_9)_3N$ 引发剂。

[0292] 实例 83

[0293] $(C_4F_9)_2NF$ 引发

[0294] 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。不使用 NF_3 作为引发剂, 而是在开始运行前

将 0.8ml $(C_4F_9)_2NF$ ($\sim 1.4g$) 在 5ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的溶液加到储罐 2 中。使此引发剂和 223g TFE 及 4000g HFP 的混合物以 12g/min 的流量在 275°C (估计停留时间 1.1min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 315min。在室温下经真空干燥后得到 146g 聚 (HFP/TFE), 相当于 2.8kg/L/hr 的生产率。在室温下 1g 聚合物溶解在 5ml FC-75 中。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 47wt% HFP/53wt% TFE, 其中 7.4% 的 HFP 次甲基成三单元组。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 603,000$, $M_n = 226,000$, $M_v = 546,000$ 。在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度为 0.679。大约制得 110g 聚合物 /g $(C_4F_9)_2NF$ 引发剂。

[0295] 实例 84

[0296] 不加引发剂

[0297] A. 在 350°C: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。根本不加引发剂。使 113g TFE 和 2000g HFP 的混合物以 11g/min 的流量在 350°C (估计停留时间 1.0min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 115min。在室温下经真空干燥后得到 17.2g 聚 (HFP/TFE), 相当于 0.90kg/L/hr 的生产率。将 1g 聚合物在 5ml 室温下的 FC-75 中摇动, 给出一种混浊的粘稠溶液。在 340°C 熔体中的氟 NMR 表明有 57wt% HFP/43wt% TFE。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 451,000$, $M_n = 147,000$, $M_v = 397,000$ 。

[0298] B. 在 400°C: 建立如实例 1 中的 10ml 振动高压釜。根本不加引发剂。使 154g TFE 和 2000g HFP 的混合物以 12g/min 的流量在 400°C (估计停留时间 1.0min) 和 96.5MPa 下经 10ml 的带搅拌反应器运行 110min。在室温下真空干燥, 然后在 150°C 下真空干燥 4hr 后得到 77.9g 聚 (HFP/TFE), 相当于 4.2kg/L/hr 的生产率。将 1g 聚合物在室温下的 5ml FC-75 中摇动, 给出一种混浊溶液。在 320°C 熔体中的氟 NMR 表明有 57wt% HFP/43wt% TFE。在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 表明 $M_w = 262,000$, $M_n = 69,900$, $M_v = 208,000$ 。

[0299] 实例 85

[0300] 在一台良好搅拌的反应器中的 TFE/HFP 共聚合

[0301] 将三个单独的进料物流转变成气体, 经计量后加到一台一般在 200-380kPa 下的混合容器中。然后分两段将混合物压缩到目标压力。将被压缩的超临界流体加到一台在这些实验中被保持在 175-200°C 的预热器中, 然后将其加到一台容积为 100ml, 装有一台以 1100rpm 转速转动的机械搅拌器的良好混合的不锈钢反应器中。这种加料系统的设计保证了流动均匀, 并被很好地控制, 因为所有进料都成为气体被处理, 并被压缩到一起。

[0302] 离开反应器的聚合物溶液流经一个被用来将反应器压力控制在 96.5MPa 的减压阀, 然后进到一个保持在 156kPa 的密封收集容器中, 在那里使未反应的单体蒸出。在一个单独的系统中将蒸出的单体冷凝和收集。在试验的终点从收集容器中排出产品。

[0303] 在下表中给出有代表性的实例条件, 还给出了所得到产品的性质。

[0304]	单位	试验A	试验B	试验C
[0305] 进料1: (100%HFP)	kg/hr	4.7	5.03	3.84
[0306] 进料2: NF_3 在HFP中的wt%	wt%	1.32	2.49	0.87
[0307] 流量	kg/hr	0.045	0.049	0.022
[0308] 进料3: (100%TFE)	kg/hr	0.21	0.20	0.26
[0309] 混合器压	kPa	225	276	200
[0310] 预热器温度	°C	175	200	190

[0311] 反应器温度	°C	267	275	284
[0312] 聚合反应器压力	MPa	96.5	96.5	41.3-55.1
[0313] 生产速率	g/hr	168	196	248
[0314] 产品性质:				
[0315] wt%HFP	%	54.7	58.9	50.7
[0316] Mn		113,000	71,600	140,000
[0317] Mw		325,000	170,000	371,000
[0318] Mw/Mn		2.87	2.37	2.64
[0319] 计算TFE转化率	%	36.2	40.3	43.6

[0320] 实例 86

[0321] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NF}_2$

[0322] A: 在手套箱内在一个 2L 的带搅拌棒的园底烧瓶中加入 75g 干燥的经球磨的 KF。将烧瓶转移到一个通风橱中,用氮气吹扫,在搅拌下加入 1L 用 4A 分子筛干燥过的二甲基甲酰胺。将烧瓶中的物料冷却到 -12°C ,并开始加入四氟硼酸苯基重氮盐。在加料后马上将烧瓶中的物料进一步冷却到 -37°C ,并继续加入四氟硼酸苯基重氮盐,直到总量 282.9g 被加入。

[0323] 使温度保持在 -35 — -40°C ,用滴流方式加入 325.3g $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$,然后加入 27.2g 干燥的 KF,最后加入另外 119.6g $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 。随着最后的 $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 的加入,温度升高到 -31°C ,并且发泡增加。使反应混合物冷却并保持在 -38°C 1hr。然后使温度逐渐升至室温。将反应混合物在室温和氮气下搅拌过夜。将固体物滤出,并用乙醚洗涤。滤液被采集在大约 2L 乙醚中,用水洗,用 5% NaOH 洗 5 次,用 5% HCl 洗 4 次,每次水洗后用 1L 乙醚回洗。用饱和氯化钠洗乙醚层,将其在 CaCl_2 上干燥,并在旋转蒸发器中提浓。这样得到了 283.6g 暗红色粗制油。将此油溶解在 500g 三氟乙酸中。还原是非常缓慢的,先加入 54g 汞齐化的锌,4 天以后再加入 44g 汞齐化的锌,大约 23 天以后再加入 300g 三氟乙酸和 40g 汞齐化的锌,然后再等待另外 15 天。通过加 1L 蒸馏水,并直接从烧瓶中用水蒸气蒸馏出去,反应混合物被加工完成。伴随着发泡的水蒸气蒸馏给出 152.7g 粗制 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NH}_2$,用一个 Dean-Stark 阱进行收集。将用 GC 分析纯度在 79-96% 范围中的三批这样的粗制产物(总计 ~ 360g)合并,并缓慢地加到与 100ml 40% KOH 水溶液混合的 50ml Et_3NH 中(放热,慢加)。通宵搅拌以后将反应混合物倒入水中,用 5% HCl 洗涤数次,并干燥。这时尝试进行的蒸馏产生了烟雾和变色,被中止了。将反应混合物加到将 133g 85% KOH 溶解在 150ml 水和 500ml 乙醇中制得的溶液中。将此混合物搅拌过夜,然后再回流过夜。加水到几乎充满 2L 的反应烧瓶,然后水蒸气蒸馏其中的物料。用水洗涤馏出液,然后将下层的 284.8g 在 CaCl_2 上干燥。氟 NMR 完全正常,然而 GC 分析表明有一种短保持时间的杂质,面积为 8.7%。这种 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NH}_2$ 被用在下面的步骤 B 中。

[0324] B: 在一个 60ml 的 **Teflon**[®] 瓶中加入 9.62g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NH}_2$ 。在大气压和室温下在缓和地搅拌瓶中物料的同时在 4.55hr 的期间中将 1726ml F_2 气通到瓶内。在室温下使反应混合物静置过夜。用移液管从 **Teflon**[®] 瓶中取出 8.33g 淡黄色液体。氟 NMR 与到所需的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{NF}_2$ 的定量转化相符合: +36.0ppm(1.9F), -62.3ppm(6.0F), -81.0ppm(3.05F), -109.2ppm(1.9F), -123.3ppm(2.0F)。在氟 NMR 中看不到其它的吸附,产率 78%。在一次类似的较大规模的试验中从少量 NaF 切取了一个无色的中央馏分 ($\text{bp}_{760} = 84-88^\circ\text{C}$)。

[0325] 对 $C_6F_{13}NF_2$ 的计算值 :19.42C 76.80F 3.78N
 [0326] 测定值 : 19.35C 76.93F 3.71N

[0327] 实例 87

[0328] $(C_4F_9)_2NSCF_3$

[0329] 在 N_2 气氛条件下在一个 100ml 烧瓶中加入 $C_4F_9N = CFC_3F_7$ (5.0g, 11.5mmol), CsF (2.3g, 15mmol), 和 10ml 乙醚。在室温下搅拌 3hr 后用一个冰水浴将混合物冷却到 $\sim 5^\circ C$, 并通过一个干冰 - 丙酮冷凝器加入 CF_3SCl (过量), 直到在混合物中观察到轻微黄色。将得到的混合物在室温下搅拌 1 天。然后将混合物过滤, 将滤液部分蒸馏以除去乙醚, 残液在减压下经泡 - 泡 (bulb-to-bulb) 蒸馏, 得到 4.8g (75%) 无色液体, 少量的这种液体在熔点毛细管中被加热时表明在 $\sim 145^\circ C$ 时开始沸腾。 ^{19}F NMR 结果与所需的产品 $(C_4F_9)_2NSCF_3$ 一致: -50.1 (m, 3F), -81.4 (t, $J = 10$ Hz, 6F), -86.0 (ABq, $J = 233$ Hz, 4F), -121.0 (ABq, $J = 290$ Hz, 4F), -126.9 (t, $J = 15$ Hz, 4F)。

[0330] 实例 88-118

[0331] 在高温聚合中的其它单体

[0332] 实验

[0333] 在下面的实例 88-118 中介绍一些新的单体组合。利用实例 1 中所述的设备和通用方法以一种半连续方式进行聚合反应。按照和实例 66 和 84 相同的方法计算加到混合罐中的 TFE 的重量。在得不到聚合物组成的 NMR 分析的情况下为了计算通常是假定 1 : 1 的 HFP : TFE 摩尔比来进行元素分析。在高混合程度和高温下那些有链转移基团的第三单体常常给出酯状和油状, 而不是固体的聚合物。这些单体包括甲基乙基醚, 丙烯, 异丁烯和 $CH_3CH_2CH_2CH_2OCF = CF_2$ 。

[0334] 许多 TFE/HFP 共聚物的组成是从对 $300-340^\circ C$ 的聚合物熔体或在 $80^\circ C$ 的六氟苯中的溶液得到的 ^{19}F 谱确定的。利用 -174 ppm-- 185 ppm 的 CF 峰的积分来确定 HFP 的含量, 以及利用 -100 ppm-- 125 ppm 的 CF_2 吸收, 并对共聚单体的贡献进行修正来确定 TFE 的含量。第三单体的含量是从相关信号的积分强度确定的: 从 -82.5 ppm 处的信号确定 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH = CH_2$ (实例 97), 从 $+46.2$ ppm 处的信号确定 $CF_2 = CFOCF_2(CF_3)CFCF_2CF_2SO_2F$ 和 $CF_2 = CFCF_2OCF_2CF_2SO_2F$ (实例 94A 和 93), 从 -77.5 ppm 处的信号确定 $CH_2 = CHOCOCF_3$ (实例 96), 利用在 $-75-83$ ppm 和 $-136-140$ ppm 周围各种 $-OCF$ 的吸收确定熔体中的 $CF_2 = CFOCF_2(CF_3)CFCF_2CF_2SO_2F$ (实例 94B), 从 -107 ppm 处的信号确定 $CF_2 = CFCF_2CN$ (实例 92), 从 -129 ppm 和 -134 ppm 的信号确定 CTFE (实例 91A), 从 -67 ppm 处的 CF_3CH 信号确定 $CF_3CH = CH_2$, 从与单独 HFP 所预期的 CF 相比较在 $-175-185$ ppm 周围所观察到的过量 CF 的差值确定全氟环丁烯 (实例 106), 和全氟环丁烯一样确定全氟环戊烯 (实例 107), 从在大约 20ppm 处的 $-COF$ 共振确定 $CF_2 = C(CF_3)COF$ (实例 109), 从 -199 ppm 处的 $-CFH-$ 共振确定三氟乙烯 (实例 110), 从 $-80-82$ ppm 处 $-OCF_2$ 和 $-CF_3$ 的共振确定全氟 -2- 亚甲基 -4- 甲基 -1,3- 二氧戊环 (实例 111)。

[0335] 根据取自加己有一种包含氟和质子这两者的内标物的聚合物试样的 ^{19}F 谱和 1H 谱来确定含有作为第三单体的 VF2 的聚合物的组成 (实例 88-90)。求出 2.2ppm 处的 VF_2^1H 信号对内标物信号的比值, 将其转化为 VF2 的绝对数量, 从聚合物称重的数量中减去 VF2 的绝对数量就给出了非 VF2 的聚合物数量。按上述方法确定除 VF2 外还含有 TFE 和 HFP 这两

者的聚合物的 TFE 和 HFP。

[0336] 从取自在六氟苯中的溶液的 ^{19}F 和 ^{13}C 谱来确定含有作为第三单体的乙烯的聚合物的组成 (实例 98)。 ^{19}F 谱被用来确定 HFP 和 TFE 的比值。 ^{13}C 谱被用来确定在 106ppm-126ppm 处的 CF_2 信号, 91ppm-99ppm 处的 CF 信号, 以及 20ppm-28ppm 处的 CH_2 信号的积分强度。

[0337] 由 ^{13}C NMR 利用 30 和 32ppm 处 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$ 的 CH_2 碳, 减去四氟丙烯所贡献的 CF 后的 98-100ppm 处的 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ 的 CF 碳, 以及减去六氟丙烯和四氟丙烯所贡献的 CF_3 和 CF_2 碳后的 110-132ppm 处的 TFE 的 CF_2 碳来确定 HFP/TFE/ $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$ 三元聚合物的组成 (实例 101)。

[0338] 实例 88

[0339] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0340] HFP/TFE/VF2

[0341] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 4000g HFP, 220g TFE, 3g 1,1-二氟乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 3548g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 275min。在真空下干燥产物得到 177g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0342] 在室温下 > 1g/5ml FC-75, 透明溶液

[0343] $M_w = 299,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0344] $M_n = 111,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0345] 在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度 = 0.384

[0346] 熔融指数 $_{185^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 0.7\text{g}/\text{min}$

[0347] $T_g = 28^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

[0348] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 , 二次加热下检测不到

[0349] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 420°C

[0350] ~ 2mole% VF2, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0351] ~ 39mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0352] ~ 59mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0353] 生产率 3.8kg/L/hr (321bs/gal/hr)

[0354] 实例 89

[0355] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0356] HFP/TFE/VF2

[0357] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 4000g HFP, 164g TFE, 40g 1,1-二氟乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 3302g 这种混合物在 275°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 180min。在真空下干燥产物得到 180g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0358] 室温下在 1g/5ml FC-75, **Freon**[®] 113 或丙酮中几乎不溶或部分溶解

[0359] $M_w = 122,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0360] $M_n = 38,300$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0361] 在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度 = 0.247 (混浊溶液)

[0362] 熔融指数 $_{185^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 1\text{g}/\text{min}$

- [0363] $T_g = 2^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0364] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 , 二次加热下检测不到
- [0365] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 410°C
- [0366] $\sim 29\text{mole}\%$ VF2, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0367] $\sim 39\text{mole}\%$ HFP, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0368] $\sim 32\text{mole}\%$ TFE, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0369] 生产率 5.8kg/L/hr (49lbs/gal/hr)
- [0370] 实例 90
- [0371] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0372] HFP/VF2
- [0373] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 80g 1,1-二氟乙烯和大约 0.6g NF_3 的混合物。使大约 1656g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 139min 。在真空下干燥产物得到 105g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0374] 室温下在 **Freon**[®] 113 或丙酮中的溶解度 $0.1\text{g}/\text{ml}$
- [0375] 在 25°C 的 **Freon**[®] 113 中的比浓对数粘度 = 0.044
- [0376] $T_g = -5^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下得到
- [0377] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 , 二次加热下检测不到
- [0378] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 190°C
- [0379] $\sim 59\text{mole}\%$ VF2, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0380] $\sim 41\text{mole}\%$ HFP, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0381] 生产率 4.5kg/L/hr (38lbs/gal/hr)
- [0382] 实例 91
- [0383] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0384] HFP/TFE/CTFE
- [0385] A. $\sim 124 : 9.2 : 1$ 的 HFP : TFE : CTFE: 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 4000g HFP, 197g TFE, 25g 三氟氯乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 4057g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 266min 。在真空下干燥产物得到 120g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0386] $1\text{g}/5\text{ml}$ 溶解在室温下的 FC-75 中, 有痕量絮凝残渣
- [0387] $M_w = 171,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0388] $M_n = 65,300$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0389] $T_g = 30^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0390] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0391] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 410°C
- [0392] $2.9\text{mole}\%$ CTFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0393] $40.6\text{mole}\%$ HFP, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0394] $56.5\text{mole}\%$ TFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0395] 生产率 2.7kg/L/hr (22lbs/gal/hr)

[0396] B. $\sim 15 : 1.2 : 1$ 的 HFP : TFE : CTFE : 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 108g TFE, 100g 三氟氯乙烯和大约 0.6g NF_3 的混合物。使大约 1913g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 140min。在真空下干燥产物得到 107g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0397] 1g/5ml 溶解在室温下的 FC-75 中, 混浊有絮凝残渣

[0398] $M_w = 39, 100$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0399] $M_n = 15, 300$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0400] 熔融指数 $_{120^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 8\text{g}/\text{min}$

[0401] $T_g = 26^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

[0402] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到

[0403] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 390°C

[0404] 19mole% CTFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0405] 27mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0406] 54mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0407] 生产率 4.6kg/L/hr (38lbs/gal/hr)

[0408] 实例 92

[0409] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0410] HFP/TFE/NCCF₂CF = CF₂

[0411] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 114g TFE, 68g NCCF₂CF = CF₂ 和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1912g 这种混合物在 275°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 175min。在真空下干燥产物得到 32g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0412] 1g 溶解在室温下 5ml 的 FC-75 中, 有少量残留絮凝固体

[0413] $M_w = 58, 900$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0414] $M_n = 24, 800$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0415] 在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度 = 0.119

[0416] 熔融指数 $_{100^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 2.4\text{g}/\text{min}$

[0417] $T_g = 25^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

[0418] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到

[0419] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 410°C

[0420] $\sim 0.6\text{mole}\%$ NCCF₂CF = CF₂, 由 80°C 的六氟苯溶液中的 ^{19}F NMR 得到

[0421] $\sim 37\text{mole}\%$ HFP, 由 80°C 的六氟苯溶液中的 ^{19}F NMR 得到

[0422] $\sim 62\text{mole}\%$ TFE, 由 80°C 的六氟苯溶液中的 ^{19}F NMR 得到

[0423] 生产率 1.1kg/L/hr (91lbs/gal/hr)

[0424] 实例 93

[0425] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0426] HFP/TFE/FSO₂CF₂CF₂O CF₂CF = CF₂

[0427] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 114g TFE, 84g FSO₂CF₂CF₂O CF₂CF = CF₂ 和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1125g 这种混合物在 275°C

和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 115min。在真空下干燥产物得到 61.5g 白色聚合物。将其中的 10.9g 试样在真空烘箱中在 150°C 下再干燥 4hr, 得到 10.4g 熔融固体, 用于以下分析。分析结果汇集如下。

- [0428] 1g 溶解在室温下的 5ml FC-75 中, 有少量残留絮凝固体
- [0429] $M_w = 142,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0430] $M_n = 55,800$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0431] 在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度 = 0.190
- [0432] 熔融指数 $_{200^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 4\text{g}/\text{min}$
- [0433] $T_g = 26^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0434] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0435] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 430°C
- [0436] $\sim 0.25\text{mole}\%$ $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$, 由 150°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0437] $\sim 37\text{mole}\%$ HFP, 由 150°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0438] $\sim 63\text{mole}\%$ TFE, 由 150°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0439] 生产率 3.0kg/L/hr (25lbs/gal/hr)
- [0440] 实例 94
- [0441] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0442] HFP/TFE/ $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ (PSEPVE)
- [0443] A. $\sim 240 : 20 : 1$ 的 HFP : TFE : PSEPVE; 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 4000g HFP, 221g TFE, 30ml $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1639g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 184min。先在室温下再在 150°C 下隔夜真空干燥聚合物, 得到 62g 熔融片状物。分析结果汇集如下。
- [0444] 1g 溶解在室温下的 5ml FC-75 中, 有痕量混浊物
- [0445] $M_w = 77,600$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0446] $M_n = 37,300$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0447] 在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度 = 0.128
- [0448] $T_g = 14^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0449] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0450] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 380°C
- [0451] $\sim 0.7\text{mole}\%$ $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$, 由在 80°C 的六氟苯溶液中的 ^{19}F NMR 得到
- [0452] $\sim 37\text{mole}\%$ HFP, 由在 80°C 的六氟苯溶液中的 ^{19}F NMR 得到
- [0453] $\sim 64\text{mole}\%$ TFE, 由在 80°C 的六氟苯溶液中的 ^{19}F NMR 得到
- [0454] $\sim 1\%$ $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 成游离单体, 由在 80°C 的六氟苯溶液中的 ^{19}F NMR 得到
- [0455] 生产率 2.0kg/L/hr (17lbs/gal/hr)
- [0456] B. $\sim 240 : 30 : 1$ 的 HFP : TFE : PSEPVE; 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2667g HFP, 224g TFE, 33g $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ 和大约 1.2g

NF₃ 的混合物。使大约 2527g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 215min。先在室温下再在 150°C 下 4hr 真空干燥聚合物, 得到 232.9g 产物。TGA 表明大约 5wt% 的 PSEPVE 仍被聚合物截留, 在大约 130-170°C 时逸出。在真空烘箱中在 200°C 下将余留的 221.7g 聚合物试样进一步干燥 4hr, 得到 200.3g 柔性的橙色透明聚合物。分析结果汇集如下。

[0457] 1g 聚合物部分溶解在室温下的 5ml FC-75 中

[0458] Mw = 61,600, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0459] Mn = 25,300, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0460] Tg = 15°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定

[0461] Tm, 用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到

[0462] 在 10°C /min 和 N₂ 下的 10% 失重温度 390°C

[0463] 0.6mole% FSO₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF = CF₂, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0464] 35.2mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0465] 64.2mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0466] 生产率 5.9kg/L/hr (49lbs/gal/hr)

[0467] 实例 95

[0468] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0469] HFP/TFE/全氟-2-甲基-2,3-二氢-1,4-dioxin (PMDD)

[0470] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 1000g HFP, 62g TFE, 24.7g 全氟-2-甲基-2,3-二氢-1,4-dioxin 和大约 0.6g NF₃ 的混合物。使大约 650g 这种混合物在 275°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 54min。在室温下真空干燥产物得到 53.5g 聚合物。分析结果汇集如下。

[0471] 1g 聚合物基本上溶解在室温下的 5ml FC-75 中, 带残留的絮凝固体

[0472] Mw = 53,600, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0473] Mn = 25,100, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0474] 在 25°C 的 FC-75 中的比浓对数粘度 = 0.092

[0475] Tg = 30°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定

[0476] Tm, 用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到

[0477] ~ 0.5mole% 全氟 (5-甲基-2,3-二氢-1,4-dioxin), 由 300°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0478] ~ 45mole% HFP, 由 300°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0479] ~ 55mole% TFE, 由 300°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0480] 生产率 5.9kg/L/hr (49lbs/gal/hr)

[0481] 实例 96

[0482] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0483] HFP/TFE/CH₂=CHO(C=O)CF₃

[0484] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 113g TFE, 10ml (12g) 乙烯基三氟乙酸酯和大约 1.2g NF₃ 的混合物。使大约 1739g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 152min。在真空下干燥产物得到 105.3g 白色聚合

物,在 150℃进一步将其中的 10.32g 试样真空干燥 4hr,得到 9.9g 无色聚合物。对烘干的 9.9g 试样的分析结果汇集如下。

[0485] 1g 溶解在室温下的 5ml FC-75 中,混浊溶液,有痕量不溶物

[0486] $M_w = 78,900$,由在 80℃的 FC-75 中的 GPC 得到

[0487] $M_n = 23,500$,由在 80℃的 FC-75 中的 GPC 得到

[0488] 熔融指数 $_{120^\circ\text{C},5\text{kg}} = 8\text{g}/\text{min}$

[0489] $T_g = 26^\circ\text{C}$ (二次加热),由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

[0490] T_m ,用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 ,二次加热下检测不到

[0491] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10%失重温度 380°C

[0492] $\sim 5\text{mole}\% \text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{C} = \text{O})\text{CF}_3$,由熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0493] $\sim 41\text{mole}\% \text{HFP}$,由熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0494] $\sim 54\text{mole}\% \text{TFE}$,由熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0495] 生产率 $4.0\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($33\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)

[0496] 实例 97

[0497] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0498] $\text{HFP}/\text{TFE}/\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$

[0499] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP,114g TFE,10ml (14.4g) 全氟丁基乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1777g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 135min。在真空下干燥产物得到 51.8g 白色聚合物,在 150°C 进一步将其中的 10.13g 试样真空干燥 4hr,得到 8.75g 无色聚合物。对烘干的 8.75g 试样的分析结果汇集如下。

[0500] 1g 溶解在室温下的 5ml FC-75 中,混浊溶液,有痕量不溶物

[0501] $M_w = 53,000$,由在 80℃的 FC-75 中的 GPC 得到

[0502] $M_n = 22,700$,由在 80℃的 FC-75 中的 GPC 得到

[0503] $T_g = 17^\circ\text{C}$ (二次加热),由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

[0504] T_m ,用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 ,二次加热下检测不到

[0505] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10%失重温度 390°C

[0506] $4\text{mole}\% \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$,由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0507] $37\text{mole}\% \text{HFP}$,由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0508] $59\text{mole}\% \text{TFE}$,由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0509] 生产率 $2.0\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($17\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)

[0510] 实例 98

[0511] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0512] $\text{HFP}/\text{TFE}/\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

[0513] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP,113g TFE,8g 乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1533g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 143min。在真空下干燥产物得到 93.8g 白色聚合物,在 150°C 进一步将其中的 10.78g 试样真空干燥 4hr,得到 10.45g 无色聚合物。对烘干的 10.45g 试样的分析结果汇集如下。

- [0514] 1g 溶解在室温下的 5ml FC-75 中,混浊,低粘度溶液
- [0515] $M_w = 61,600$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0516] $M_n = 19,000$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0517] 熔融指数 $_{120^\circ\text{C},5\text{kg}} = 2.7\text{g}/\text{min}$
- [0518] $T_g = 23^\circ\text{C}$ (二次加热),由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0519] T_m ,用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 ,二次加热下检测不到
- [0520] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10%失重温度 380°C
- [0521] 15.4mole% 乙烯,由溶液中的 ^{13}C NMR 得到
- [0522] 40.2mole% HFP,由溶液中的 ^{13}C NMR 得到
- [0523] 44.4mole% TFE,由溶液中的 ^{13}C NMR 得到
- [0524] 生产率 3.8kg/L/hr (321bs/gal/hr)
- [0525] 实例 99
- [0526] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0527] HFP/TFE/ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$
- [0528] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP,114g TFE,8g 丙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1616g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 150min。在 150°C 下真空干燥产物 4hr,得到 25.4g 淡黄色油脂。分析结果汇集如下。
- [0529] 1g 溶解在室温下的 5ml FC-75 中,透明溶液
- [0530] $M_w = 9,350$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0531] $M_n = 4,220$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0532] $T_g = -23.7^\circ\text{C}$ (二次加热),由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0533] T_m ,用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 ,二次加热下检测不到
- [0534] TGA, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 ,在约 150°C 失重 10%
- [0535] 生产率 1.0kg/L/hr (8.41bs/gal/hr)
- [0536] 元素分析,得到 :1.68% H,1.68% H
- [0537] 计算结果* : (TFE) $\sim_{1.28x}$ (HFP) $\sim_{1.28x}$ (C_3H_6) $_x$ 1.67% H
- [0538] *假定 HFP : TFE 比值为 1 : 1
- [0539] 实例 100
- [0540] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0541] HFP/TFE/ $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_3$
- [0542] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP,105g TFE,10g 3,3,3-三氟丙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1855g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 160min。在 150°C 真空干燥产物 4hr,得到 98.8g 熔融物,冷却时硬化。分析结果汇集如下。
- [0543] 1g 在 5-10ml 室温 FC-75 中,得到透明溶液
- [0544] $M_w = 35,000$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0545] $M_n = 13,800$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0546] $T_g = 13^\circ\text{C}$ (二次加热),由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

- [0547] T_m,用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到
- [0548] 在 10°C /min 和 N₂ 下的 10% 失重温度 390°C
- [0549] 7mole% CF₃CH = CH₂, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0550] 38mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0551] 55mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0552] 生产率 3.7kg/L/hr (311bs/gal/hr)
- [0553] 实例 101
- [0554] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0555] HFP/TFE/CH₂ = CFCH₃
- [0556] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 112g TFE, 10g 2,3,3,3- 四氟丙烯和大约 1.2g NF₃ 的混合物。使大约 1652g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 151min。在 150°C 下真空干燥产物 4hr, 得到 74.8g 无色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0557] 1g/5ml 室温下的 FC-75, 透明溶液
- [0558] Mw = 42,900, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0559] Mn = 18,600, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0560] Tg = 17°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定
- [0561] T_m,用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到
- [0562] 在 10°C /min 和 N₂ 下的 10% 失重温度 380°C
- [0563] 8.6mole% CF₃CF = CH₂, 由 60°C 的六氟苯溶液中的 ¹³C NMR 得到
- [0564] 36.2mole% HFP, 由 60°C 的六氟苯溶液中的 ¹³C NMR 得到
- [0565] 55.2mole% TFE, 由 60°C 的六氟苯溶液中的 ¹³C NMR 得到
- [0566] 生产率 3.0kg/L/hr (251bs/gal/hr)
- [0567] 实例 102
- [0568] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0569] HFP/TFE/CH₂ = C(CH₃)₂
- [0570] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 113g TFE, 8g 异丁烯和大约 1.2g NF₃ 的混合物。使大约 1616g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 150min。在 150°C 下真空干燥产物 4hr, 得到 34.8g 黄色油脂。分析结果汇集如下。
- [0571] 1g 在室温下的 5-10ml CF₃CFHCFHCF₂CF₃ 中, 基本可溶
- [0572] Mw = 12,500, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0573] Mn = 4,690, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0574] Tg = -12.6°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定
- [0575] T_m,用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到
- [0576] TGA, 10°C /min 和 N₂, 在约 130°C 失重 10%
- [0577] 生产率 1.3kg/L/hr (111bs/gal/hr)
- [0578] 元素分析, 得到 : 1.89% H, 1.78% H
- [0579] 计算结果* : (TFE) ~ 1.52x (HFP) ~ 1.52x (C₄H₈)_x 1.84% H

[0580] *假定 HFP : TFE 比值为 1 : 1

[0581] 实例 103

[0582] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0583] HFP/TFE/CH₃CH₂CH₂CH₂OCF = CF₂

[0584] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 111g TFE, 10g 正丁基三氟乙氧基醚和大约 1.2g NF₃ 的混合物。使大约 1748g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 150min。在 150°C 下真空干燥产物 4hr, 得到 28.8g 橙色油脂。分析结果汇集如下。

[0585] 1g 在室温下的 5-10ml FC-75 中, 乳白色溶液

[0586] Mw = 17, 500, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0587] Mn = 6, 890, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0588] Tg = -3°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定

[0589] Tm, 用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到

[0590] TGA, 10°C /min 和 N₂, 在约 150°C 失重 10%

[0591] 生产率 1.1kg/L/hr (9.6lbs/gal/hr)

[0592] 元素分析, 得到 : 0.62% H, 0.65% H

[0593] 计算结果* : (TFE) ~_{5x} (HFP) ~_{5x} (C₆H₉F₃O)_x 0.64% H

[0594] *假定 HFP : TFE 比值为 1 : 1

[0595] 实例 104

[0596] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0597] HFP/TFE/CH₂ = CHCF₂CF₂Br

[0598] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 114g TFE, 14.5g 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯和大约 1.2g NF₃ 的混合物。使大约 1678g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 164min。真空干燥产物得到 86.7g 灰白色聚合物, 在 150°C 下将其中的 10.45g 试样进一步真空干燥 4hr, 得到 8.9g 无色聚合物。对烘干的 8.9g 样品的分析结果汇集如下。

[0599] 1g 在室温下的 5ml FC-75 中, 透明溶液

[0600] Mw = 20, 300, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0601] Mn = 7, 290, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0602] Tg = 10°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定

[0603] Tm, 用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到

[0604] 在 TGA 中在 10°C /min 和 N₂ 下 10% 失重温度 : 320°C

[0605] 生产率 2.7kg/L/hr (221lbs/gal/hr)

[0606] 元素分析, 得到 : 4.10% Br, 4.07% Br

[0607] 计算结果* : (TFE) ~_{7.02x} (HFP) ~_{7.02x} (C₄H₃F₄Br)_x 4.07% Br

[0608] *假定 HFP : TFE 比值为 1 : 1, 且溴仅是原始单体的一部分

[0609] 实例 105

[0610] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0611] HFP/TFE/CH₂ = CHOCH₃

[0612] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 92g TFE, 5g 甲基乙烯基醚和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1512g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 130min。真空干燥产物得到 46.9g 发粘的黄色油脂, 在 150°C 下将其中的 13.44g 试样进一步真空干燥 4hr, 得到 11.48g 外观上未变化的油脂。这 11.48g 烘干试样的分析结果汇集如下。

[0613] 1g 在室温下的 5-7ml $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 中, 透明溶液

[0614] $M_w = 7,940$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0615] $M_n = 4,650$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0616] 在 TGA 中在 10°C /min 和 N_2 下 10% 失重温度 :200°C

[0617] 生产率 1.4kg/L/hr (121bs/gal/hr)

[0618] 元素分析, 得到 :0.94% 和 0.93% H

[0619] 计算结果* : (TFE) $\sim_{2.4x}$ (HFP) $\sim_{2.4x}$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) $_x$ 0.92% H

[0620] *假定 HFP : TFE 比值为 1 : 1

[0621] 实例 106

[0622] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0623] HFP/TFE/全氟环丁烯

[0624] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 111g TFE, 10g 全氟环丁烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1739g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 145min。在 150°C 下将产品真空干燥 4hr, 得到 91.6g 无色聚合物。分析结果汇集如下。

[0625] 1g 在室温下的 5ml FC-75 中, 粘稠混浊溶液, 有一些絮凝固体

[0626] $M_w = 213,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0627] $M_n = 78,600$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0628] 熔融指数 120°C, 15kg = 0.8g/min

[0629] $T_g = 30^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N_2 下测定

[0630] T_m , 用 DSC 在 10°C /min, N_2 , 二次加热下检测不到

[0631] 在 10°C /min 和 N_2 下的 10% 失重温度 420°C

[0632] 0.5mole% 全氟环丁烯, 由 320°C 熔体中的 ^{19}F NMR 得到

[0633] 40.9mole% HFP, 由 320°C 熔体中的 ^{19}F NMR 得到

[0634] 58.6mole% TFE, 由 320°C 熔体中的 ^{19}F NMR 得到

[0635] 生产率 3.8kg/L/hr (311bs/gal/hr)

[0636] 实例 107

[0637] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0638] HFP/TFE/全氟环戊烯

[0639] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 137g TFE, 20g 全氟环戊烯和大约 0.6g NF_3 的混合物。使大约 1578g 这种混合物在 350°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 110min。真空干燥产品, 再在 150°C 下将产品真空干燥 4hr, 得到 217.1g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0640] 1g 在室温下的 5ml FC-75 中, 透明到混浊, 带痕量絮凝固体

- [0641] $M_w = 103,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0642] $M_n = 30,600$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0643] 熔融指数 $_{120^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 1\text{g}/\text{min}$
- [0644] $T_g = 29^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0645] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0646] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 380°C
- [0647] 0.6mole% 全氟环戊烯, 由 320°C 熔体中的 ^{19}F NMR 得到
- [0648] 49.0mole% HFP, 由 320°C 熔体中的 ^{19}F NMR 得到
- [0649] 50.4mole% TFE, 由 320°C 熔体中的 ^{19}F NMR 得到
- [0650] 生产率 $12\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($98\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)
- [0651] 实例 108
- [0652] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0653] HFP/TFE/ 氟乙烯
- [0654] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 111g TFE, 10g 氟乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1663g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 135min 。在 150°C 下将产物真空干燥 4hr , 得到 91.6g 无色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0655] 1g 在室温下的 5ml $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 中, 混浊溶液
- [0656] $M_w = 31,600$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到 (部分溶解)
- [0657] $M_n = 12,800$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到 (部分溶解)
- [0658] $T_g = 9^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0659] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0660] 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下 10% 的失重温度 370°C
- [0661] 16mole% 氟乙烯, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0662] 40mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0663] 44mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0664] 生产率 $4.1\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($34\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)
- [0665] 实例 109
- [0666] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0667] HFP/TFE/ $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{C} = \text{O})\text{F}$
- [0668] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 115g TFE, 10g $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{C} = \text{O})\text{F}$ 和大约 0.6g NF_3 的混合物。使大约 1411g 这种混合物在 300°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 125min 。在 150°C 下将产物真空干燥 4hr , 得到 152g 淡黄色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0669] 1g 在室温下的 5ml FC-75 中, 可溶, 痕量絮凝固体
- [0670] $M_w = 138,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0671] $M_n = 50,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0672] 熔融指数 $_{120^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 0.7\text{g}/\text{min}$
- [0673] $T_g = 36^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

- [0674] T_m,用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到
- [0675] 在 10°C /min 和 N₂ 下的 10% 失重温度 390°C
- [0676] ~ 0.1mole% CF₂ = C(CF₃)(C = O)F, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0677] 48.2mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0678] 51.7mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0679] 生产率 7.3kg/L/hr (611lbs/gal/hr)
- [0680] 实例 110
- [0681] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0682] HFP/TFE/CF₂ = CFH
- [0683] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 111g TFE, 10g CF₂ = CFH 和大约 1.2g NF₃ 的混合物。使大约 1622g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 150min。在 150°C 下将产物真空干燥 4hr, 得到 109.8g 无色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0684] 1g 在室温下的 5ml FC-75 中, 透明溶液, 痕量 (?) 不溶物
- [0685] M_w = 185,000, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0686] M_n = 71,400, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0687] 熔融指数_{120°C, 5kg} = 0.3g/min
- [0688] T_g = 27°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定
- [0689] T_m, 用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到
- [0690] 在 10°C /min 和 N₂ 下的 10% 失重温度 420°C
- [0691] 7.8mole% CF₂ = CFH, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0692] 39.2mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0693] 53.0mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0694] 生产率 4.4kg/L/hr (361lbs/gal/hr)
- [0695] 实例 111
- [0696] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0697] HFP/TFE/全氟 -2- 亚甲基 -4- 甲基 -1,3- 二氧戊环
- [0698] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 116g TFE, 20g 全氟 -2- 亚甲基 -4- 甲基 -1,3- 二氧戊环和大约 0.6g NF₃ 的混合物。使大约 1471g 这种混合物在 300°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 140min。在 150°C 下将产物真空干燥 4hr, 得到 156g 无色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0699] 1g 在室温下的 5ml FC-75 中, 混浊溶液, 絮凝残渣
- [0700] M_w = 108,000, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0701] M_n = 39,400, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0702] 熔融指数_{120°C, 5kg} = 1.1g/min
- [0703] T_g = 31°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定
- [0704] T_m, 用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到
- [0705] 在 10°C /min 和 N₂ 下的 10% 失重温度 370°C
- [0706] 2.3mole% 全氟 -2- 亚甲基 -4- 甲基 -1,3- 二氧戊环, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得

到

- [0707] 46.0mole% HFP, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0708] 51.7mole% TFE, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0709] 生产率 6.7kg/L/hr (56lbs/gal/hr)
- [0710] 实例 112
- [0711] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0712] HFP/TFE/VF2
- [0713] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 4000g HFP, 100g TFE, 100g 1,1-二氟乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 3771g 这种混合物在 225°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 325min。先将产物真空干燥, 再在 150°C 真空干燥 4hr, 得到 225g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0714] 1g 在室温下的 5ml $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 中, 透明溶液
- [0715] $M_w = 318,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0716] $M_n = 100,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0717] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C}, 15\text{kg}} = 0.3\text{g}/\text{min}$
- [0718] $T_g = 2^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0719] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0720] 用 TGA 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下 10% 失重温度: 420°C
- [0721] $\sim 36\text{mole}\% \text{VF}_2^*$
- [0722] $\sim 44\text{mole}\% \text{HFP}^*$
- [0723] $\sim 20\text{mole}\% \text{TFE}^*$
- [0724] 生产率 4.2kg/L/hr (35lbs/gal/hr)
- [0725] *综合在 320°C 熔体中的 ^{19}F NMR 结果和在作为一种重量内标物已加入了 1,4-二氯-2-三氟甲基苯并将试样尽可能好地溶解在室温的六氟苯中以后得到的 ^1H 和 ^{19}F NMR 结果。
- [0726] 实例 113
- [0727] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0728] HFP/TFE/VF2
- [0729] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 4000g HFP, 200g TFE, 5g 1,1-二氟乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 3932g 这种混合物在 225°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 380min。先将产物真空干燥, 再在 150°C 真空干燥 4hr, 得到 116g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0730] 1g 在室温下的 5ml FC-75 中, 透明粘稠溶液
- [0731] $M_w = 428,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0732] $M_n = 181,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0733] 熔融指数 $_{260^\circ\text{C}, 15\text{kg}} = 0.8\text{g}/\text{min}$
- [0734] $T_g = 19^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0735] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0736] 用 TGA 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下 10% 失重温度: 420°C

- [0737] ~ 10mole% VF2 *
- [0738] ~ 34mole% HFP *
- [0739] ~ 56mole% TFE *
- [0740] 生产率 1.8kg/L/hr (15lbs/gal/hr)
- [0741] *综合在 320°C 熔体中的 ¹⁹F NMR 结果和在作为一种重量内标物已加入了 1,4-二氯-2-三氟甲基苯并将试样尽可能好地溶解在室温的六氟苯中以后得到的 ¹H 和 ¹⁹F NMR 结果。
- [0742] 实例 114
- [0743] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0744] HFP/VF2
- [0745] A. 在 225°C:使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 80g 1,1-二氟乙烯和大约 1.2g NF₃ 的混合物。使大约 1600g 这种混合物在 225°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 135min。先将产物在真空下干燥,再在 150°C 真空干燥 4hr,得到 82g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0746] 1g 在室温下的 5ml CF₃CFHCFHCF₂CF₃ 中,透明,高粘度溶液
- [0747] 在 25°C 的 CF₃CFHCFHCF₂CF₃ 中的比浓对数粘度 = 0.578
- [0748] Tg = 2°C (二次加热),由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定
- [0749] Tm,用 DSC 在 10°C /min, N₂,二次加热下检测不到
- [0750] 用 TGA 在 10°C /min 和 N₂ 下 10%失重温度:430°C
- [0751] ~ 53mole% VF2,由 300°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0752] ~ 47mole% HFP,由 300°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0753] 生产率 3.6kg/L/hr (30lbs/gal/hr)
- [0754] B. 在 200°C:使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 80g 1,1-二氟乙烯和大约 1.2g NF₃ 的混合物。使大约 1681g 这种混合物在 200°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 110min。先将产物在真空下干燥,再在 150°C 真空干燥 4hr,得到 38g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0755] 1g 在室温下的 5ml CF₃CFHCFHCF₂CF₃ 中,透明,高粘度溶液
- [0756] 在 25°C 的 CF₃CFHCFHCF₂CF₃ 中的比浓对数粘度 = 0.793
- [0757] Tg = 0°C (二次加热),由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定
- [0758] Tm,用 DSC 在 10°C /min, N₂,二次加热下检测不到
- [0759] 用 TGA 中 10°C /min 和 N₂ 下 10%失重温度:430°C
- [0760] ~ 55mole% VF2,由 300°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0761] ~ 45mole% HFP,由 300°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到
- [0762] 生产率 2.1kg/L/hr (17lbs/gal/hr)
- [0763] 实例 115
- [0764] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0765] HFP/TFE/CH₂ = CHO(C = O)CF₃
- [0766] A. 225°C:使用 and 实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 4000g HFP, 220g TFE, 5g 乙烯基三氟乙酸酯和大约 2.3gNF₃ 的混合物。使大约 4046g 这种混合物在 225°C 和

96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 300min。先将产物在真空下干燥,再在 150°C 真空干燥 4hr,得到 147g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0767] 1g 在 5ml FC-75 中,可溶,带痕量絮凝固体

[0768] $M_w = 151,000$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0769] $M_n = 49,500$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0770] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C},15\text{kg}} = 4\text{g}/\text{min}$

[0771] $T_g = 14^\circ\text{C}$ (二次加热),由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

[0772] T_m ,用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 ,二次加热下检测不到

[0773] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10%失重温度 380°C

[0774] $\sim 3.0\text{mole}\%$ $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{C} = \text{O})\text{CF}_3$,由 340°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0775] $\sim 34.1\text{mole}\%$ HFP,由 340°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0776] $\sim 62.9\text{mole}\%$ TFE,由 340°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0777] 生产率 $2.9\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($241\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)

[0778] B. 200°C:使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 4200g HFP, 220g TFE, 5g 乙烯基三氟乙酸酯和大约 2.3g NF_3 的混合物。使大约 4109g 这种混合物在 200°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 390min。先将产物在真空下干燥,再在 150°C 真空干燥 4hr,得到 84g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0779] 1g 在 5ml FC-75 中,可溶,带痕量絮凝固体

[0780] $M_w = 214,000$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0781] $M_n = 65,900$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0782] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C},15\text{kg}} = 1.3\text{g}/\text{min}$

[0783] $T_g = 24^\circ\text{C}$ (二次加热),由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定

[0784] T_m ,用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 ,二次加热下检测不到

[0785] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10%失重温度 400°C

[0786] $\sim 4.3\text{mole}\%$ $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{C} = \text{O})\text{CF}_3$,由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0787] $\sim 31.0\text{mole}\%$ HFP,由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0788] $\sim 64.7\text{mole}\%$ TFE,由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0789] 生产率 $1.3\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($111\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)

[0790] 实例 116

[0791] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0792] $\text{HFP}/\text{TFE}/\text{CFH} = \text{CF}_2$

[0793] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 110g TFE, 20g 三氟乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1694g 这种混合物在 200°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 145min。先将产物在真空下干燥,再在 150°C 真空干燥 4hr,得到 54g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0794] 1g 在 10ml FC-75 中,非常粘稠的不完全溶液

[0795] $M_w = 613,000$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0796] $M_n = 137,000$,由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0797] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C},15\text{kg}} = 0.7\text{g}/\text{min}$

- [0798] $T_g = 25^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0799] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0800] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 420°C
- [0801] $\sim 20.0\text{mole}\%$ $\text{CFH} = \text{CF}_2$, 由 250°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0802] $\sim 28.1\text{mole}\%$ HFP, 由 250°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0803] $\sim 51.9\text{mole}\%$ TFE, 由 250°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0804] 生产率 $2.2\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($19\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)
- [0805] 实例 117
- [0806] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0807] HFP/TFE/ $\text{CH}_2 = \text{CHF}$
- [0808] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 110g TFE, 20g 氟乙烯和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1752g 这种混合物在 200°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 135min 。先将产物在真空下干燥, 再在 150°C 真空干燥 4hr , 得到 59g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0809] $1\text{g}/5\text{ml}$ $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 中, 高度粘稠的混浊溶液
- [0810] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C}, 15\text{kg}} = 0.5\text{g}/\text{min}$
- [0811] $T_g = 10^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0812] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0813] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 420°C
- [0814] $\sim 34.1\text{mole}\%$ $\text{CH}_2 = \text{CHF}$, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0815] $\sim 31.9\text{mole}\%$ HFP, 由 300°C 溶体的 ^{19}F NMR 得到
- [0816] $\sim 34.0\text{mole}\%$ TFE, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0817] 生产率的 $2.6\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($22\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)
- [0818] 实例 118
- [0819] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0820] HFP/TFE/ $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ (PSEPVE)
- [0821] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 110g TFE, 50g PSEPVE 和大约 1.2g NF_3 的混合物。使大约 1857g 这种混合物在 200°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 165min 。初始产物是一种粘稠液体。先将产物在真空下干燥, 再在 150°C 下真空干燥 4hr , 得到 21g 聚合物。分析结果汇集如下。
- [0822] 1g 在 5ml 室温下的 FC-75 中部分溶解
- [0823] $M_w = 97,700$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0824] $M_n = 20,200$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0825] $T_g = 17^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下测定
- [0826] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0827] 在 80°C 的六氟苯溶液中的 ^{19}F NMR
- [0828] $\sim 1.4\text{mole}\%$ PSEPVE, 成游离单体
- [0829] $\sim 1.4\text{mole}\%$ PSEPVE, 三聚
- [0830] $\sim 27.6\text{mole}\%$ HFP, 三聚

- [0831] ~ 69.6% TFE, 三聚
- [0832] 生产率 0.8kg/L/hr (6.5lbs/gal/hr)
- [0833] 实例 119
- [0834] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0835] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N} = \text{NCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 引发
- [0836] 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 110g TFE 和溶解在 2ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的 0.7g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N} = \text{NCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 的混合物。使大约 1760g 这种混合物在 350°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 145min。先将产物在真空下干燥, 再在 150°C 下真空干燥 4hr, 得到 120g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0837] 1g/5ml FC-75, 透明溶液, 痕量絮凝固体
- [0838] $M_w = 174,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0839] $M_n = 62,200$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0840] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 0.9\text{g}/\text{min}$
- [0841] $T_g = 31^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下得到
- [0842] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0843] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 400°C
- [0844] ~ 47mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0845] ~ 53mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0846] 生产率 5.0kg/L/hr (41lbs/gal/hr)
- [0847] 实例 120
- [0848] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0849] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 引发
- [0850] A. 65.5MPa: 使用和实例 1 相同的设备。在 96.5MPa 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 110g TFE 和溶解在 2ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的 2.5g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 的混合物。使大约 1674g 这种混合物在 350°C 和 62.3-70.5MPa (平均 ~ 65.5MPa) 下经 10ml 的振动高压釜运行 110min。先将产物在真空下干燥, 再在 150°C 下真空干燥 4hr, 得到 120g 白色聚合物。分析结果汇集如下。
- [0851] 1g/5ml FC-75, 室温下部分可溶
- [0852] $M_w = 125,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0853] $M_n = 56,600$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0854] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 1.6\text{g}/\text{min}$
- [0855] $T_g = 27^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下得到
- [0856] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0857] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 420°C
- [0858] ~ 44mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0859] ~ 56mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0860] 生产率 6.5kg/L/hr (54lbs/gal/hr)
- [0861] B. 96.5MPa: 使用和实例 1 相同的设备。在 3.8L 的储罐 (2) 中配制 2000g HFP,

110g TFE 和溶解在 2ml HFP 环二聚物（全氟二甲基环丁烷）中的 2.5g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 的混合物。使大约 1552g 这种混合物在 350°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 140min。先将产物在真空下干燥，再在 150°C 下真空干燥 4hr，得到 148g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0862] 1g/5ml FC-75, 透明溶液, 痕量絮凝固体

[0863] $M_w = 115,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0864] $M_n = 53,400$, 由 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0865] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C}, 5\text{kg}} = 2.7\text{g}/\text{min}$

[0866] $T_g = 29^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下得到

[0867] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到

[0868] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 410°C

[0869] $\sim 42\text{mole}\%$ HFP, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0870] $\sim 58\text{mole}\%$ TFE, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0871] 生产率 6.3kg/L/hr (53lbs/gal/hr)

[0872] 实例 121

[0873] 全氟 -1- 丙氧基乙基辛基砵的制备

[0874] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$

[0875] 将全氟 -1- 丙氧基乙烷磺酰氟（用 S. Temple 的方法, J. Org. Chem. 1968, 33, 344, 制备 18.6g, 50.4mmol 全氟 -1- 丙氧基乙烷磺酰氟）和全氟辛基三甲基硅烷（按美国专利 5, 171, 893 所述方法制备 11.8g, 24mmol 全氟辛基三甲基硅烷）在三氟甲苯（24ml）中的溶液冷却到大约 -11°C , 并用三（吡啶子基）铈苯甲酸酯（144mg, 0.35mmol）处理。使反应缓慢温热至 25°C 。0.5hr 以后加入另外 144mg 三（吡啶子基）铈苯甲酸酯, 结果形成另外的颜色并导致缓和的放热。搅拌 18hr 后在真空下将挥发性组分从容器中转移出来, 先收集溶剂, 然后是高沸点物, 将高沸点物再次蒸馏得到 6.8g (37%) $\text{bp} = 45-47^\circ\text{C}/0.05\text{mmHg}$ 的产物, 气相色谱分析表明该产物是均一的。 ^{19}F NMR (THF- d_6): $-77.2(\text{m})$, $-80.7(\text{m})$, $-81.3(\text{t}, J = 10\text{Hz})$, $-81.67(\text{t}, J = 7.3\text{Hz})$, -104.4 和 $-105.4(\text{AB 型}, J = 246\text{Hz})$, 单谱线在 -119.5 , -121.4 , -121.7 , -121.95 , -122.8 , -123.8 , -126.3 和 -129.4 , 与所期望的结构 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 一致。

[0876] 实例 122

[0877] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0878] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ 引发

[0879] 使用和实例 1 相同的设备。在 3.8L 的储罐 (2) 中配制 2000gHFP, 110g TFE 和溶解在 2ml HFP 环二聚物（全氟二甲基环丁烷）中的 1.2g $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ 的混合物。使大约 1604g 这种混合物在 350°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 135min。先将产物在真空下干燥, 再在 150°C 下真空干燥 4hr, 得到 80g 白色聚合物。分析结果汇集如下。

[0880] 1g/5ml FC-75, 室温下为透明溶液

[0881] $M_w = 343,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0882] $M_n = 106,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0883] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C}, 15\text{kg}} = 0.3\text{g}/\text{min}$

- [0884] $T_g = 32^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下得到
- [0885] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0886] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 420°C
- [0887] $\sim 45\text{mole}\%$ HFP, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0888] $\sim 55\text{mole}\%$ TFE, 由 320°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0889] 生产率 $3.6\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($30\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)
- [0890] 实例 123
- [0891] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0892] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 引发
- [0893] 使用和实例 1 相同的设备。在储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 110g TFE 和溶解在 2ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的 $1\text{gCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 的混合物。使大约 1585g 这种混合物在 350°C 和 14.000 下经 10ml 的振动高压釜运行 140min。先将产物在真空下干燥, 再在 150°C 下真空干燥 4hr, 得到 94g 多半略带灰色的聚合物。分析结果汇集如下。
- [0894] $1\text{g}/5\text{ml}$ FC-75, 透明溶液, 有痕量絮凝固体
- [0895] $M_w = 276,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0896] $M_n = 76,100$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0897] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C}, 15\text{kg}} = 0.9\text{g}/\text{min}$
- [0898] $T_g = 31^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下得到
- [0899] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0900] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 410°C
- [0901] $46\text{mole}\%$ HFP, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0902] $54\text{mole}\%$ TFE, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0903] 生产率 $4.0\text{kg}/\text{L}/\text{hr}$ ($33\text{lbs}/\text{gal}/\text{hr}$)
- [0904] 实例 124
- [0905] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合
- [0906] ClSO_2Cl 引发
- [0907] 使用和实例 1 相同的设备。在储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 110g TFE 和溶解在 2ml HFP 环二聚物 (全氟二甲基环丁烷) 中的 $1\text{gClSO}_2\text{Cl}$ 的混合物。使大约 1620g 这种混合物在 300°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 155min。先将产物在真空下干燥, 再在 150°C 下真空干燥 4hr, 得到 63g 聚合物。分析结果汇集如下。
- [0908] $1\text{g}/5\text{ml}$ FC-75, 在室温下为透明溶液
- [0909] $M_w = 319,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0910] $M_n = 111,000$, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到
- [0911] 熔融指数 $_{160^\circ\text{C}, 15\text{kg}} = 1.3\text{g}/\text{min}$
- [0912] $T_g = 32^\circ\text{C}$ (二次加热), 由 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下得到
- [0913] T_m , 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 , 二次加热下检测不到
- [0914] 用 DSC 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 N_2 下的 10% 失重温度 410°C
- [0915] $42\text{mole}\%$ HFP, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到
- [0916] $58\text{mole}\%$ TFE, 由 300°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0917] 生产率 2.4kg/L/hr (20lbs/gal/hr)

[0918] 实例 125

[0919] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0920] HFP/TFE/CH₂ = CHCH₂Si(OMe)₃

[0921] 使用和实例 1 相同的设备。在储罐 (2) 中配制 4000g HFP, 220g TFE, 4ml 烯丙基三甲氧基硅烷和大约 2.3g NF₃ 的混合物。使大约 3919g 这种混合物在 225°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 330min。在真空和室温下将产物干燥, 得到 99g 白色聚合物。在 100°C 用 5kg 重量测定熔融指数, 得到流率为 1.6g/min, 但在将 8g 聚合物首先在室温下暴露于 25ml 水 + 1ml CF₃COOH, 然后回流以后要用 5kg 重量得到可比较的流率 2g/min 则需要 160°C 的温度。对 320°C 的聚合物熔体用 ¹⁹F NMR 确定组成, 用在 77ppm 处的 CF(CF₃)CH₂ 峰来估计最小烯丙基三甲氧基硅烷含量。氟 NMR 还表明在 208-212ppm 处的 -CFH- 基团的峰如果被当作一种单体单元计算的话将构成该聚合物的 2.2mole% (0.61wt%)。将分析结果汇集如下。

[0922] 1g/5ml FC-75, 在室温下为混浊的部分溶液

[0923] Mw = 51,800, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0924] Mn = 14,900, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0925] 熔融指数_{100°C, 5kg} = 1.6g/min

[0926] Tg = 10°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定

[0927] Tm, 用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到

[0928] ≥ ~ 4.2mole% 烯丙基三甲氧基硅烷, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到*

[0929] ≤ 32.6mole% HFP, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0930] ≤ 61.0mole% TFE, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0931] ≤ 2.2mole% -CFH-, 由 320°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到

[0932] 生产率 1.8kg/L/hr (15lbs/gal/hr)

[0933] *假定在 -77ppm 处的 -CF(CF₃)CH₂- 序列计及所有被结合的烯丙基三甲氧基硅烷。

[0934] 实例 126

[0935] 在 10ml 带搅拌的高压釜中的连续聚合

[0936] HFP/TFE/CH₂ = CH(C = O)OCH(CF₃)₂

[0937] 使用和实例 1 相同的设备。在储罐 (2) 中配制 2000g HFP, 110g TFE 和 5g 1,1,1,3,3,3-六氟异丙基丙烯酸酯的混合物。使大约 1276g 这种混合物在 250°C 和 96.5MPa 下经 10ml 的振动高压釜运行 140min。先在真空下将产物干燥, 再在 150°C 下真空干燥 4hr, 得到 85.9g 聚合物。将分析结果汇集如下。

[0938] 1g/5ml FC-75, 在室温下可溶, 带痕量絮凝残渣

[0939] Mw = 84,700, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0940] Mn = 27,600, 由在 80°C 的 FC-75 中的 GPC 得到

[0941] Tg = 27°C (二次加热), 由 DSC 在 10°C /min 和 N₂ 下测定

[0942] Tm, 用 DSC 在 10°C /min, N₂, 二次加热下检测不到

[0943] 用 TGA 在 10°C /min 和 N₂ 下的 10% 失重温度 390°C

[0944] ~ 3.2mole% CH₂ = CH(C = O)OCH(CF₃)₂, 由 250°C 熔体的 ¹⁹F NMR 得到*

[0945] ~ 39.9mole% HFP, 由 250°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0946] ~ 56.9mole% TFE, 由 250°C 熔体的 ^{19}F NMR 得到

[0947] 生产率 3.6kg/L/hr (311bs/gal/hr)

[0948] * 从 -60--84ppm 的 $-\text{CF}_3$ 共振超过由 -175--186ppm 的

[0949] HFP 的 $-\text{CF}$ 共振所预期的结果的过量积分计算。

[0950] 实例 127

[0951] 作为非晶态含氟聚合物溶剂的全氟硫化物

[0952] A. 全氟 -1,4- 二噻烷: 在室温下在一个管形瓶中将 0.1009g 44 : 56 的聚 (HFP : TFE), $M_w = 156,000$ 试样和 1ml (1.64g) 全氟 -1,4- 二噻烷一起摇动 2hr, 得到一种溶液。

[0953] B. 全氟 thiepane: 在室温下在一个管形瓶中将 0.2305g 42 : 58 的聚 (HFP : TFE), $M_w = 74,000$ 试样和 1ml (1.78g) 全氟 thiepane 一起摇动 24hr, 得到一种粘稠溶液。

[0954] C. 全氟二乙基砜: 在室温下在一个管形瓶中将 0.1g 45 : 55 的聚 (HFP : TFE), $M_w = 325,000$ 试样和 1ml 全氟二乙基砜一起摇动 24hr, 得到一种粘稠溶液。

[0955] D. 全氟辛烷磺酰氟: 在室温下在一个管形瓶中将 0.5g 46 : 54 的聚 (HFP : TFE), $M_w = 392,000$ 试样和 5ml 全氟辛烷磺酰氟一起摇动, 得到一种透明溶液。加入另外 0.5g 聚合物, 仍然得到溶液, 但这时非常粘稠。

[0956] 实例 128

[0957] 使用混合溶剂

[0958] A. FC-75 和 HFC: 将 1g 44 : 56 的聚 (HFP/TFE), $M_w = 285,000$ 试样溶解在 5ml FC-75 中。在有任何持久混浊或沉淀的迹象出现之前必须在搅拌下加入大约 6-7ml $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 。

[0959] 将 1g 45 : 55 的聚 (HFP/TFE), $M_w = 325,000$ 试样溶解在 5ml FC-75 中。在有任何持久混浊或沉淀的迹象出现之前必须在搅拌下加入大约 6-7ml $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_3$ 。

[0960] B. 全氟辛烷和 HCFC: 将 0.58g 45 : 55 的聚 (HFP/TFE), $M_w = 325,000$ 试样溶解在 5ml 全氟烷烃 (~全氟辛烷) 中。在有任何持久混浊或沉淀的迹象出现之前必须在搅拌下加入大约 6-8ml CF_3CHCl_2 。

[0961] 实例 129

[0962] 用丙酮清洗 2.5cm×7.6cm×0.64mm 的铝试片, 使试片脱脂, 并在 150°C 下干燥 1hr。将 1g 聚合物溶解在 99g PF5080 溶剂 (3M Co., Minneapolis, MN, U. S. A., 相信是全氟辛烷) 中, 制备一种 51wt% HFP/49wt% TEF 共聚物 (实例 1-13 的组合试样) 的溶液。用喷漆器在 207kPa (绝压) 下喷涂该溶液, 在室温下在脱过脂的铝试片表面涂布两遍溶液涂层。在空气循环烘箱中在 250°C 下使每层涂层干燥并退火 4hr。

[0963] 将一个用含氟聚合物涂覆的试片和一个清洁但未涂覆的试片放在一个 -17°C 的冷藏箱中, 每个试片上有 3 滴水, 接近每一端各一滴, 中央一滴。4.75hr 后将试片从冷藏箱中取出, 并立即试着用拇指指甲从试片表面剥去冻结的水滴, 以检查冻结水滴和金属的附着力。在未涂布的对照物上的冻结水滴很难去除。而在用含氟聚合物涂布的试片上的冻结水滴用很小的力即可被剥落下来。

[0964] 实例 130

[0965] 用丙酮清洗 1.3cm 直径 × 7.6cm 长的铝圆柱体,使其脱脂,并在 150°C 下干燥 1hr。使用在实例 129 中用过的含氟聚合物溶液来涂覆一个圆柱表面。用喷漆器在 207kPa (绝压) 下进行溶液喷涂,在室温下在脱过脂的铝圆柱体表面涂布两遍溶液涂层。在空气循环烘箱中在 250°C 下使每层涂层干燥并退火 4hr。

[0966] 将一个用含氟聚合物涂覆的圆柱体和一个清洁但未涂覆的圆柱体放在一个 -4°C, 空气流速为 67.1m/sec 的风洞中。将 5 μm 直径的水滴喷雾到气流中 5.8min。过冷的水滴在两个圆柱体上聚集成约 1.0cm 厚的马蹄形冰层。

[0967] 将结冰的圆柱体从风洞室中取出。立刻用一个带测力计的平面刮刀将冰从圆柱体上除去。从未涂覆的对照圆柱体上刮冰所需的力为 5.7N。从用含氟聚合物涂覆的圆柱体上刮冰所需的力为 0.64N。

[0968] 然后将圆柱体放回到风洞中,再重复进行两次包覆冰的试验。在第三次暴露在风洞中以后,从未涂覆的对照圆柱体上刮冰所需的力为 6.2N。而在将涂覆的圆柱体从风洞室中取出时不需加刮除力,冰就从被含氟聚合物涂覆的圆柱体上落下来。

[0969] 实例 131

[0970] 在和以上实例 130 相同的检验约定下,一种 40.6mole % HFP/56.5mole TFE/2.9mole % CTFE 三元聚合物 (自实例 91) 需要 3.1N 和 4.1N 的力能将冰从试验圆柱体上刮掉。

[0971] 实例 132

[0972] 在本实例中进行含 VF₂ 的共聚物的局部序列分布分析。如前所述用序列号来代表序列。如以上对这些序列所述的,分析也是在溶液中进行的。

[0973] 被分析的聚合物如下。聚合物 C 是一种在实例 114A 中制备的 VF₂/HFP 二元聚合物,而聚合物 D 是一种在实例 112 中制备的 VF₂/HFP/TFE 三元聚合物。**Viton[®] A** 和 **Viton[®] B** 含氟弹性体是从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, U. S. A. 买到的,并且是在含水乳液中在相对 (与本文中的聚合条件相比) 低温度和低压力下通过自由基聚合反应制得的。

[0974] 在下表中和局部序列分布一起列出了这些聚合物的组成。

[0975] 聚合物	C Viton[®] A	D Viton[®] B		
[0976] 组成, mole %				
[0977] VF ₂	53.5	78.0	36.0	61.0
[0978] HFP	46.5	22.0	44.0	17.0
[0979] TFE	-	-	20.0	22.0
[0980] 序列号		mole %		
[0981] 1+2	12.8	5.9	10.9	8.8
[0982] 3+4	10.6	67.1	4.1	38.3
[0983] 5	76.6	27.0	85.0	52.9

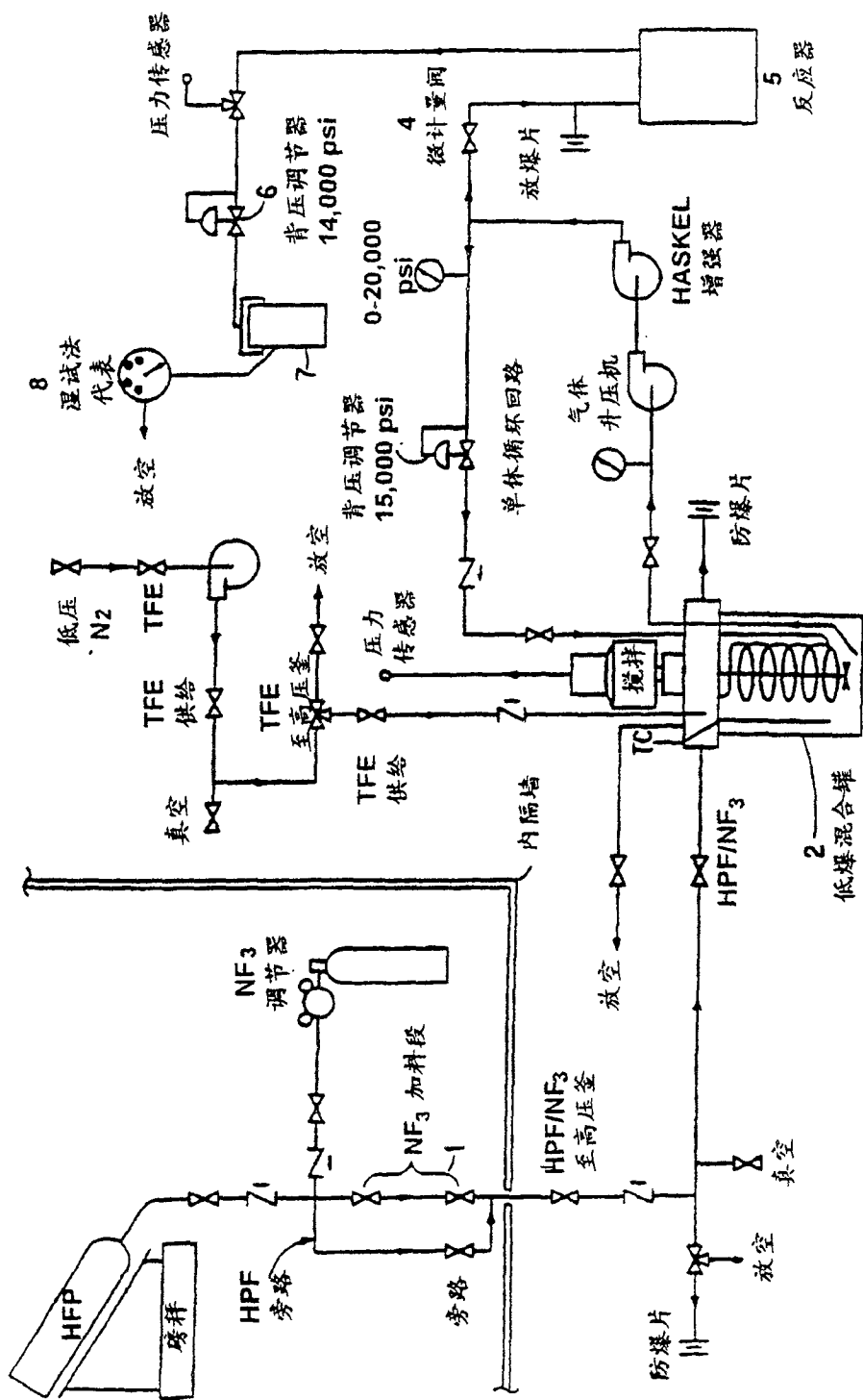


图 1