



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1764678 B

(45) 授权公告日 2011.03.23

(21) 申请号 200480007941.2

(22) 申请日 2004.02.06

(30) 优先权数据

03075848.6 2003.03.25 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.09.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/003459 2004.02.06

(87) PCT申请的公布数据

W02004/094491 EN 2004.11.04

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 哈拉尔德·卡斯帕 克劳斯·欣策

蒂尔曼·齐普莱斯

拉尔夫·考尔巴赫

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

C08F 214/18 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

C09D 127/12 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4600651 A, 1986.07.15, 说明书第1栏50行至第2栏7行以及实施例1.

审查员 邓爱民

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

加工特性改善的可熔融加工的热塑性含氟聚合物及其制造方法

(57) 摘要

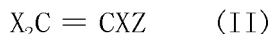
本发明提供了熔点在 100℃ 到 320℃ 之间的可熔融加工的热塑性含氟聚合物。该含氟聚合物衍生自 : (a) 一种或多种气态氟化单体、(b) 一种或多种改性剂、以及 (c) 可任选的一种或多种选自非气态氟化单体和非氟化单体的共聚单体 ; 所述改性剂选自 : (i) 具有结合于烯烃双键碳原子上的溴或碘原子的烯烃, (ii) 对应于式 (I) $X^aC = CX^a-R_f-Br$ 的烯烃, 其中每个 X^a 独立地表示氢、氟、溴、氯或碘, R_f 为全氟亚烷基、全氟氧基亚烷基或全氟聚醚基, 所述全氟亚烷基一般具有 1 到 8 个碳原子, (iii) 上述 (i) 和 (ii) 的混合物。所得含氟聚合物具有长支链。本发明另外提供制造这些聚合物的方法。

1. 一种熔点在 100℃到 320℃之间的可熔融加工的热塑性含氟聚合物,所述含氟聚合物衍生自:

(a) 一种或多种气态氟化单体,所述气态氟化单体选自四氟乙烯、1,1-二氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、全氟乙烯基醚及其混合物,

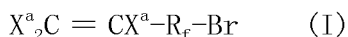
(b) 一种或多种改性剂,所述改性剂选自:

(i) 对应于式 (II) 所示的烯烃:



其中每个 X 相同或不同,并选自氢、F、Cl、Br 和 I,条件是至少一个 X 表示 Br 或 I, Z 表示氢、F、Cl、Br、I、全氟 C1-C8 烷基、全氟 C1-C8 烷氧基或由式 $-O(R_f^1O)_n(R_f^2O)_mR_f^3$ 表示的全氟聚醚基,其中 R_f^1 和 R_f^2 各自为直链或支链的全氟 C1-C6 亚烷基, m 和 n 独立地为 0-10 并且 m+n 至少为 1, R_f^3 为全氟 C1-C6 烷基;

(ii) 对应于式 (I) 所示的烯烃:



其中每个 X^a 独立地表示氢、氟、溴、氯或碘, R_f 为全氟 C1-C8 亚烷基、全氟氧基亚烷基或全氟聚醚基,其中 R_f 为全氟氧基亚烷基的式 (I) 所示的烯烃为 $CH_2 = CH-O-(CF_2)-CF_2Br$, 并且其中 R_f 为全氟聚醚基的式 (I) 所示的烯烃为 $CF_2 = CF-O-CF_2-CF_2-O-CF_2CF_2CF_2Br$; 和

(iii) 上述 (i) 和 (ii) 的混合物;

以及

(c) 可任选的一种或多种选自非气态氟化单体和非氟化单体的共聚单体,其中所述非气态氟化单体为在聚合条件下为液相的氟化单体,并且所述非氟化单体为乙烯和丙烯;

所述改性剂的用量为聚合用单体的总重量的 0.01 重量%到 0.3 重量%; 并且

所述含氟聚合物具有长支链。

2. 权利要求 1 的含氟聚合物,其中所述改性剂为 1-溴-2,2-二氟乙烯。

3. 权利要求 1 的含氟聚合物,其中 X 选自氢、F 和 Br,条件是至少一个 X 表示 Br, Z 为氢、F、Br、全氟 C1-C8 烷基或全氟 C1-C8 烷氧基。

4. 权利要求 1 的含氟聚合物,其中所述含氟聚合物为全氟聚合物。

5. 权利要求 1 的含氟聚合物,其中所述含氟聚合物含有衍生自四氟乙烯和六氟丙烯的单元,或含有衍生自四氟乙烯和全氟乙烯基醚的单元。

6. 一种制造熔点在 100℃到 320℃之间的可熔融加工的热塑性含氟聚合物的方法,该方法包括使以下组分一起聚合:

(a) 一种或多种气态氟化单体,所述气态氟化单体选自四氟乙烯、1,1-二氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、全氟乙烯基醚及其混合物,

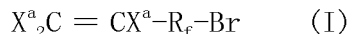
(b) 一种或多种改性剂,所述改性剂选自:

(i) 对应于式 (II) 所示的烯烃:



其中每个 X 相同或不同,并选自氢、F、Cl、Br 和 I,条件是至少一个 X 表示 Br 或 I, Z 表示氢、F、Cl、Br、I、全氟 C1-C8 烷基、全氟 C1-C8 烷氧基或由式 $-O(R_f^1O)_n(R_f^2O)_mR_f^3$ 表示的全氟聚醚基,其中 R_f^1 和 R_f^2 各自为直链或支链的全氟 C1-C6 亚烷基, m 和 n 独立地为 0-10 并且 m+n 至少为 1, R_f^3 为全氟 C1-C6 烷基;

(ii) 对应于式 (I) 所示的烯烃：



其中每个 X^a 独立地表示氢、氟、溴、氯或碘， R_f 为全氟 C1-C8 亚烷基、全氟氧基亚烷基或全氟聚醚基，其中 R_f 为全氟氧基亚烷基的式 (I) 所示的烯烃为 $CH_2 = CH-O-(CF_2)-CF_2Br$ ，并且其中 R_f 为全氟聚醚基的式 (I) 所示的烯烃为 $CF_2 = CF-O-CF_2-CF_2-O-CF_2CF_2CF_2Br$ ；和

(iii) 上述 (i) 和 (ii) 的混合物；

以及

(c) 可任选的一种或多种选自非气态氟化单体和非氟化单体的共聚单体，其中所述非气态氟化单体为在聚合条件下为液相的氟化单体，并且所述非氟化单体为乙烯和丙烯；

其中选择所述气态氟化单体和可任选的共聚单体的量，以得到熔点在 100℃ 到 320℃ 之间的可熔融加工的热塑性含氟聚合物，并且其中所述一种或多种改性剂的用量为不超过聚合用单体的总重量的 0.3 重量%。

7. 权利要求 6 的方法，其中所得含氟聚合物为全氟聚合物，并且其中在所述聚合之后使该所得全氟聚合物经过氟化步骤。

8. 权利要求 6 的方法，其中所述改性剂为 1- 溴 -2,2- 二氟乙烯。

9. 权利要求 1 到 5 中任一项所述的含氟聚合物在制品挤出工艺中的用途。

10. 权利要求 9 的用途，其中所述制品为导线或导缆。

加工特性改善的可熔融加工的热塑性含氟聚合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可熔融加工的热塑性含氟聚合物,即具有氟化骨架的聚合物。具体地说,本发明涉及的这种含氟聚合物具有改善的加工特性,如在将它们挤出为制品如导线时。本发明还涉及制造这些聚合物的方法。

背景技术

[0002] 含氟聚合物早已为人所知,并且由于多种有利的性质如耐热性、耐化学品性、耐候性、UV 稳定性等等,而用于多种应用。含氟聚合物的多种应用在例如 John Scheirs 编辑的“Modern Fluoropolymers”(Wiley Science, 1997 年出版)中有所描述。含氟聚合物包括气态氟化烯烃如四氟乙烯 (TFE)、三氟氯乙烯 (CTFE) 和 / 或 1,1-二氟乙烯 (VDF) 的均聚物及所述烯烃与一种或多种共聚单体诸如例如六氟丙烯 (HFP) 或全氟乙烯基醚 (PVE) 或非氟化烯烃如乙烯 (E) 和丙烯 (P) 的共聚物。本发明的术语“共聚物”一般理解为是指含有衍生自所述单体的重复单元、包括可任选的衍生自没有明确说明的其它单体的其它重复单元的聚合物。因此,例如术语“单体 A 和 B 的共聚物”包括 A 和 B 的二元聚合物,也包括具有不同于 A 和 B 的其它单体的聚合物,诸如例如三元共聚物。

[0003] 含氟聚合物包括可熔融加工的和不可熔融加工的聚合物。例如,聚四氟乙烯以及四氟乙烯与少量(如最多 0.5 重量%)的共聚单体的共聚物由于其高分子量及其高熔体黏度,通常不能使用加工热塑性聚合物所用的常规设备对其进行熔融加工。因此,对于这些不可熔融加工的含氟聚合物,已经开发了特殊的加工技术使这些含氟聚合物可形成所需的制品和形状。

[0004] 可熔融加工的热塑性含氟聚合物也是已知的,并且它们可得自氟化和 / 或非氟化单体的多种组合。由于它们可被熔融加工,所以可以使用一般用于热塑性聚合物的加工过程(诸如例如成型或挤出过程)的设备对其进行加工。可熔融加工的热塑性含氟聚合物通常包括无定形的含氟聚合物和具有显著结晶度的含氟聚合物。含氟聚合物中通常为无定形的那一类一般通过使该含氟聚合物固化或硫化来用于制造含氟弹性体。虽然用于制造含氟弹性体的含氟聚合物通常是在固化之后具有弹性体的性质的,但它们常常也被称为含氟弹性体。可熔融加工的热塑性含氟聚合物中具有显著结晶度并因此具有可被清楚检测到的明显的熔点的那一类,在本领域已知为含氟热塑性塑料。取决于其单体组成,它们的熔点一般在 100°C 到 320°C 之间。

[0005] 含氟热塑性塑料的例子包括 TFE 和 E 的共聚物 (ETFE); TFE 和 HFP 的共聚物 (FEP); TFE、HFP 和 VDF 的共聚物 (THV); 以及全氟烷氧基共聚物 (PFA)。含氟热塑性塑料的应用实例包括例如涂层应用,诸如例如涂覆露天织物的应用和作为使导线和导缆绝缘的绝缘材料的应用。含氟热塑性塑料的其它应用包括在管(诸如例如燃料软管)的制造、膜的挤出和成型制品注射方面的应用。

[0006] 含氟热塑性塑料的挤出速率不应高于使聚合物熔体发生熔体破坏的速率。如果挤

出速率超过发生熔体破坏的速率（已知为临界切变速率），则会形成挤出制品的不雅观的粗糙表面。使用具有较大孔口的挤出模头、然后将挤出的熔体拉伸到所需的最终直径，就可提高含氟热塑性塑料的加工速率。在本文中，熔体拉伸通常由拉伸比表征，拉伸比计算为模头开口的横截面积与最终挤出物的横截面积的比。为了得到如约为 85 到 100 的高拉伸比，聚合物熔体应该表现出充分高的伸长黏度。否则挤出时聚合物熔体的锥体稳定性（cone stability）不够，而引起所不希望的挤出制品的直径变化以及频繁的锥体破坏。

[0007] 因此，一直需要可以在较高的切变速率下被熔融加工并且具有高的伸长黏度的含氟热塑性塑料。本领域中已经进行了多种尝试以得到这种可以被更快加工的含氟热塑性塑料或其组合物。

[0008] 本领域中已知的方法为使分子量分布（MWD）显著加宽，由此增加临界切变速率。如 DE-A-2613795、DE-A-2613642、EP-A-88414 和 EP-A-362868 中公开的，具有宽 MWD 的 FEP 聚合物保证了在较高切变速率下的相对快速加工。WO 00/69969 教导了如果 THV 三元共聚物组合物（除了包含较多的低分子量组分之外）包含少量的超高分子量组分，则可以有效增加该含氟聚合物的临界切变速率。这种含氟聚合物组合物的 MWD 表现出显著的不对称性。令人遗憾的是，临界切变速率的提高通常是以总的机械性能（如挠曲寿命耐久性）较弱为代价。

[0009] 在 DE-A-2710501、EP-A-75312、WO 02/00741 和 EP 0845147 中，教导了对某一具体共聚单体（如全氟乙烯基醚（PVE））改性，以在增加含氟热塑性塑料的加工速度的同时保留必要的机械性能。但是，在含氟热塑性塑料中额外掺入的 PVE 增加了制造成本，这是不利的。另外，模头沉积物的形成（“模头流涎”（die drool）可能发生，特别是对于具有宽 MWD 的含氟热塑性塑料更是如此。在快速挤出过程（如导线和导缆绝缘工艺）中，大量积聚的模头沉积物与模头分离并可能引起对熔融锥体的破坏（“锥体破坏”），从而引起制造过程的中断，以及对连续性导缆的破坏。

[0010] 因此，由上述可见，现有技术中所教导的技术方案引起了其它缺点如较弱的机械性能、较高的制造成本和 / 或其它加工限制。此外，所教导的用于提高临界切变速率的宽 MWD 只是很少地改善伸长黏度特征（该特征对于涉及高拉伸比的加工过程是最重要的）。

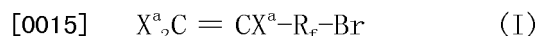
[0011] 在 EP 208305 中，教导了可以通过与少量碘代（全氟烷基）乙烯共聚而改善对不可热固的热塑性四氟乙烯共聚物的加工。具体地说，其教导使用 4- 碘代 -3,3,4,4- 四氟丁烯 -1（ITFB）使临界切变速率增加 2 到 3 倍，并且还改善含氟聚合物的熔体张力。在该公开中推测：有这种效果是由于通过 ITFB 为聚合物引入了长链支化现象。因此，所形成的含氟聚合物是非线性的，与之相反的是，未使用 ITFB 而制成的相同的含氟聚合物则是线性的。令人遗憾的是，ITFB 的制造涉及到高毒性中间体的使用。

[0012] 因此，仍然需要找到其它具有高临界切变速率和 / 或高拉伸比、最好不引起其它缺点如机械性能降低、成本增加和 / 或其它加工方面上的缺点的含氟热塑性塑料。还期望这种含氟热塑性塑料的制造过程不涉及使用高毒性化合物或那些本身制造过程中涉及毒性组分的化合物。理想地是，含氟热塑性塑料的热稳定性不受影响或可被改善，并且可以以环保的方法（优选通过水乳液聚合）容易地制造出含氟热塑性塑料。

[0013] 发明概述

[0014] 一方面，本发明提供熔点在 100℃ 到 320℃ 之间的可熔融加工的热塑性含氟聚合

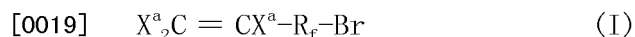
物。该含氟聚合物衍生自：(a) 一种或多种气态氟化单体、(b) 一种或多种改性剂、以及 (c) 可任选的一种或多种选自非气态氟化单体和非氟化单体的共聚单体；所述改性剂选自：(i) 具有结合于烯烃双键碳原子上的溴或碘原子的烯烃，(ii) 对应于式 (I) 所示的烯烃：



[0016] 其中每个 X^a 独立地表示氢、氟、溴、氯或碘， R_f 为全氟亚烷基、全氟氧基亚烷基或全氟聚醚基，所述全氟亚烷基一般具有 1 到 8 个碳原子，(iii) 上述 (i) 和 (ii) 的混合物。所得含氟聚合物具有长支链。

[0017] 发现这种聚合物具有提高了的临界切变速率并且它们在给定的熔体黏度下可具有高的熔体张力，使其特别适合于高拉伸比的应用。此外，可以以方便的、可靠的和可重复的方式使用环保的制造方法如水乳液聚合容易地制造该聚合物。另外，含氟聚合物中使用的改性剂通常为市售的，一般不是高毒性的，并且它们的制造方法通常不涉及高毒性的化合物。

[0018] 另一方面，本发明提供制造熔点在 100°C 到 320°C 之间的可熔融加工的热塑性含氟聚合物的方法。该方法包括使以下组分一起聚合（优选水乳液聚合）：(a) 一种或多种气态氟化单体、(b) 一种或多种改性剂、以及 (c) 可任选的一种或多种选自非气态氟化单体和非氟化单体的共聚单体；所述改性剂选自：(i) 具有结合于烯烃双键碳原子上的溴或碘原子的烯烃，(ii) 对应于式 (I) 所示的烯烃：



[0020] 其中每个 X^a 独立地表示氢、氟、溴、氯或碘， R_f 为全氟亚烷基（一般具有 1 到 8 个碳原子）、全氟氧基亚烷基或全氟聚醚基，(iii) 上述 (i) 和 (ii) 的混合物；并且选择气态氟化单体和可任选的共聚单体的量，以得到熔点在 100°C 到 320°C 之间的可熔融加工的热塑性含氟聚合物，并且其中所述一种或多种改性剂的用量为不超过聚合用单体的总重量的 0.3 重量%。

[0021] 另一方面，本发明提供上述可熔融加工的热塑性含氟聚合物在制品的挤出工艺特别是在导线和导缆挤出工艺中的应用。

[0022] 与本发明有关的是，如果含氟聚合物的熔体黏度足够低从而可以在用于挤出聚合物的常规挤出设备中加工该聚合物，则认为该含氟聚合物为可熔融加工的。这通常要求在加工温度下如 250°C 到 400°C 时熔体黏度最大为 $10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，优选 10^2 到 $10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0023] 发明详述

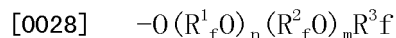
[0024] 在制造可熔融加工的热塑性含氟聚合物（以下称为含氟热塑性塑料）的方法的一个实施方案中，使用在至少一个双键碳上具有溴或碘原子的烯烃作为改性剂。该烯烃除了含有 Br 和 / 或 I 原子之外，可以是非氟化的（即不包含氟原子）、可以是部分氟化的（即一些氢原子而不是全部氢原子被氟原子取代），或者该烯烃可为其中除了被 I 或 Br 取代的氢原子之外的其它所有氢原子都被氟原子取代的全氟化合物。

[0025] 在一个具体的实施方案中，烯烃对应于以下通式：



[0027] 其中 X 可相同或不同，并选自氢、F、Cl、Br 和 I，条件是至少一个 X 表示 Br 或 I，Z 表示氢、F、Cl、Br、I、全氟烷基、全氟烷氧基或全氟聚醚基。全氟烷基的例子包括直链或支链全氟烷基，其具有 1 到 8 个碳原子如 1 到 5 个碳原子。全氟烷氧基的例子包括这样的全

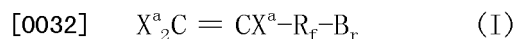
氟烷基氧基,其在烷基中具有 1 到 8 个碳原子如 1 到 5 个碳原子,从而所述烷基可以是直链或支链的。全氟聚醚基的例子包括对应于下式的基团:



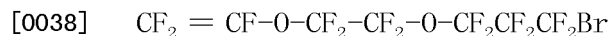
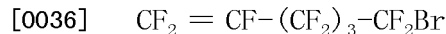
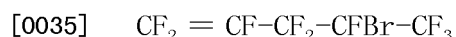
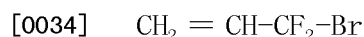
[0029] 其中 R_f^1 和 R_f^2 各自为直链或支链的带 1-6 个碳原子特别是 2-6 个碳原子的全氟亚烷基, m 和 n 独立地为 0-10 并且 $m+n$ 至少为 1, R_f^3 为带 1-6 个碳原子的全氟烷基。

[0030] 在一个具体的实施方案中,可使用式 (II) 所示的烯烃,其中 X 选自氢、F 和 Br,条件是至少一个 X 表示 Br, Z 为氢、F、Br、全氟烷基或全氟烷基氧基。可方便使用的烯烃的具体例子包括 1- 溴基 -1,2,2- 三氟乙烯、三氟溴乙烯 (称为 BTFE)、乙烯基溴、1,1- 二溴乙烯、1,2- 二溴乙烯和 1- 溴 -2,3,3,3- 四氟丙烯。通常优选 1- 溴 -2,2- 二氟乙烯 (BDFE)。该化合物可根据美国专利 3,505,416 通过使 1,1- 二氟 -1,2,2,2- 四溴乙烷的低级醇溶液与过量的锌粒或镁粒接触来制备 (也参见 Chemical Abstract 1970,73 卷,294)。这种合成不涉及高毒性的中间体。另外,BDFE 可购买得到。当然还可能使用含溴烯烃或含碘烯烃的混合物。

[0031] 在本发明的另一个实施方案中,所用的改性剂对应于式 (I):



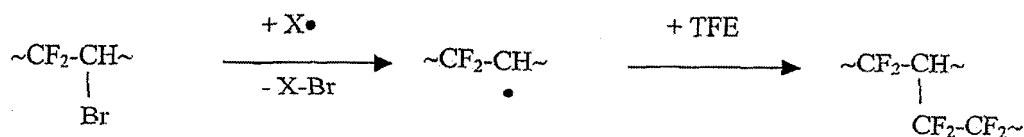
[0033] 其中每个 X^a 独立地表示氢、氟、溴、氯或碘; R_f 为全氟亚烷基 (一般具有 1 到 8 个碳原子)、全氟氧基亚烷基或全氟聚醚基。可以在 R_f 基团的末端位置上带有溴,但是也可以在沿着 R_f 基团的链上带有溴。式 (I) 所示的烯烃的例子包括:



[0039] 在本发明的另一个实施方案中,使用了式 (I) 所示的烯烃与在双键上具有溴或碘原子的烯烃的混合物。

[0040] 根据本发明方法制造的含氟热塑性塑料具有所谓的长支链。也就是说,由于骨架上存在一个或多个支链,该聚合物不是直链的。不希望束缚于理论,我们认为,一旦改性剂聚合到含氟聚合物的骨架中,溴或碘原子从改性剂上被夺走从而产生这些支链。然后在骨架上如此产生的自由基可能引起进一步聚合,从而形成作为骨架上的支链的聚合链。这种支链在本领域中已知为长支链或 LCB。对于在双键上具有溴的烯烃,这种支化过程可描述如下:

[0041]



[0042] 其中 $X\cdot$ 为聚合中存在的自由基。

[0043] 通过检测含氟热塑性塑料熔体而得到的流变学数据可显示出含氟热塑性塑料是否具有 LCB。如 Wood-Adams 等人的研究 (Macromolecules, 2000, 33, 第 20 期, 7489-7499) 表明,在以相角 δ 对测量频率 ω 所做的曲线中,具有长支链的聚合物表现出 $\delta(\omega)$ 函数

中的平台,而直链聚合物没有这种平台。相角 δ 为反正切 (G''/G'),其中 G'' 表示损耗模量 (Pa), G' 表示储能模量 (Pa)。根据本发明得到的含氟热塑性塑料的代表性曲线图如图 1 中所示。可以看见,曲线中出现的平台 (10) 表示存在 LCB。

[0044] 根据 García-Franco 等人的研究 (Macromolecules, 2001, 34, 第 10 期, 3115-3117), 当聚合物样品中存在的 LCB 的量增加时, 上述曲线中的平台会移向较小的相角 δ 。平台出现时的相角除以为 90° 的相角, 得到临界松弛指数 n , 其随后可用于下式以计算胶凝硬度:

$$[\eta]^*(\omega) = S F (1-n) \omega^{n-1}$$

[0046] 其中 η^* 表示复数黏度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), ω 表示频率, S 为胶凝硬度, n 为临界松弛指数。使用本发明方法制造的含氟热塑性塑料具有超过 $150 \text{Pa} \cdot \text{s}^n$ 的胶凝硬度, 优选最小为 $300 \text{Pa} \cdot \text{s}^n$, 更优选最小为 $500 \text{Pa} \cdot \text{s}^n$ 。胶凝硬度是在一般用于确定熔体流动指数的试验温度下测定, 并且对于许多含氟聚合物在 ISO 12086-2 标准中都列出了其相应温度。例如 FEP 和 PFA 的试验温度为 372°C , ETFE 的试验温度为 297°C 。THV 型含氟聚合物一般在 265°C 的温度下测量。含氟热塑性塑料的临界松弛指数 n 小于 1 但大于 0, 通常 n 为 0.3 到 0.92, 优选 0.35 到 0.85。 n 越接近 1, 则存在越少的长支链。

[0047] 通过改变改性剂的用量, 可以容易地和可重复地控制含氟热塑性塑料的长支链水平和胶凝硬度 S 。因此, 通常改性剂用量越少胶凝硬度 S 越低, 而改性剂用量越多胶凝硬度越高。然而, 应该避免使用太大量的改性剂, 因为这可能产生易碎的和胶凝了的制品。所需要的改性剂的适当的量可以通过常规试验容易地确定。虽然其它因素如聚合条件也可在某种程度上影响长支链水平和胶凝硬度 S , 但所需要的改性剂的用量为相对于聚合用单体的总重量一般不超过 0.3 重量%。有效的量为 0.01 重量%到 0.3 重量%, 优选 0.05 重量%到 0.25 重量%。改性剂可以在聚合开始时加入, 和 / 或可在聚合过程中以连续方式加入和 / 或分批加入。优选将改性剂连续地加入到聚合过程中。

[0048] 过氧化物硫化系统有时用于制造含氟弹性体, 但根据本发明得到的含氟热塑性塑料使用该系统不能被固化或只能被少量固化, 尽管改性剂包含溴和 / 或碘原子, 使溴和 / 或碘原子引入到聚合物链中。然而, 所使用的改性剂的量很少, 以致于在聚合反应之后可能存在的任何溴或碘原子不足以发生任何可观察到的以及在制造含氟弹性体中所要求的显著固化。

[0049] 含氟热塑性塑料可以通过任何已知的聚合技术 (包括乳液聚合和悬浮聚合) 得到。优选通过水乳液聚合过程制造含氟热塑性塑料, 所述水乳液聚合过程可以以已知方式进行。水乳液聚合过程中使用的反应器容器一般为能够经受聚合反应过程中内部压力的耐压容器。一般反应器容器包括机械搅拌器, 其可以使反应器内容物充分混合并产生热交换系统。可以将任意量的氟化单体加入到反应器容器中。可将单体分批进料或以连续或半连续方式进料。半连续进料是指在聚合过程中将多批单体加入到容器中。将单体加入反应釜的独立进料速率取决于特定单体随时间的消耗速率。优选单体进料速率等于单体的消耗速率, 即单体到聚合物的转化速率。

[0050] 向反应釜中加入水, 其加入量不是至关重要的。通常还向水相中加入氟化表面活性剂, 一般为非调聚型 (non-telogenic) 氟化表面活性剂。这种氟化表面活性剂的一般用量为 0.01 重量%到 1 重量%。适合的氟化表面活性剂包括通常用于水乳液聚合中的任何

氟化表面活性剂。特别优选的氟化表面活性剂为对应于以下通式的氟化表面活性剂：

[0051] $Y-R_f-Z-M$

[0052] 其中 Y 表示氢、Cl 或 F； R_f 表示具有 4 到 10 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基；Z 表示 COO^- 或 SO_3^- ；以及 M 表示碱金属离子或铵离子。用于本发明的最优选的氟化表面活性剂为全氟辛酸的铵盐和全氟辛烷磺酸的铵盐。可使用氟化表面活性剂的混合物。

[0053] 可以在聚合引发之前向反应釜中加入链转移剂。可使用的链转移剂包括 C_2-C_6 烃如乙烷，醇，醚，酯（包括脂族羧酸酯和丙二酸酯），酮和卤代烃。特别有用的链转移剂为二烷基醚如二甲醚和甲基叔丁基醚。也可在聚合过程中以连续或半连续的方式进一步加入链转移剂。例如，首先在初始量的链转移剂的存在下使氟化单体聚合，然后在聚合中的随后时间点与另外的单体一起加入另外的链转移剂，从而方便地制备具有双峰型分子量分布的含氟聚合物。

[0054] 通常在单体初始进料之后通过向水相中加入引发剂或引发剂系统来引发聚合。例如，可使用过氧化物作为自由基引发剂。过氧化物引发剂的具体例子包括过氧化氢；二酰基过氧化物如二乙酰基过氧化物、二丙酰基过氧化物、二丁酰基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、苯甲酰基乙酰基过氧化物、二戊酸过氧化物和二月桂基过氧化物；以及其它的水溶性过酸和其水溶性盐如铵盐、钠盐或钾盐。过酸的例子包括过乙酸。也可使用过酸的酯，其例子包括过乙酸叔丁酯和过新戊酸叔丁酯。可使用的另一类引发剂为水溶性偶氮化合物。用作引发剂的适合的氧化还原引发系统包括例如过二硫酸盐和亚硫酸氢盐或亚硫酸盐的组合、硫代硫酸盐和过二硫酸盐的组合或过二硫酸盐和肼的组合。可使用的其它引发剂为过硫酸、高锰酸或锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐。引发剂的用量一般为聚合混合物的总量的 0.03 到 2 重量%，优选 0.05 到 1 重量%。可在聚合开始时加入全部量的引发剂或在聚合过程中以连续的方式向聚合反应加入引发剂，直到完成 70 到 80% 的转化。也可以在开始时加入部分引发剂，而将其余的引发剂在聚合过程中一次加入或分几次加入。也可优选加入加速剂诸如例如铁、铜和银的水溶性盐。

[0055] 在引发聚合反应的过程中，可方便地使密封的反应釜及其内容物预热到反应温度。聚合温度为 $20^{\circ}C$ 到 $150^{\circ}C$ ，优选 $30^{\circ}C$ 到 $110^{\circ}C$ ，最优选 $40^{\circ}C$ 到 $100^{\circ}C$ 。聚合压力一般为 4 到 30 巴 (bar)，特别是 8 到 20 巴。水乳液聚合系统可另外包括助剂，如缓冲液和复合物形成剂。

[0056] 可在聚合末期得到的聚合物固体的量一般为 10 重量%到 45 重量%，优选 20 重量%到 40 重量%，所得含氟聚合物的平均粒度一般为 50nm 到 500nm。

[0057] （水乳液）聚合过程包括将一种或多种气态氟化单体聚合，所述氟化单体可以是全氟的或非全氟的。气态氟化单体的例子包括四氟乙烯、三氟氯乙烯、1,1-二氟乙烯、全氟烷基乙烯基单体例如六氟丙烯、氟化烯丙基醚，特别是全氟烯丙基醚和氟化乙烯基醚、尤其是全氟乙烯基醚如全氟甲基乙烯基醚。可用于与气态氟化单体共聚的共聚单体包括非气态氟化单体（即在聚合条件下为液相的氟化单体）和非氟化单体如乙烯和丙烯。

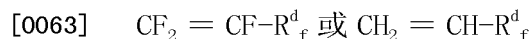
[0058] 可用于本发明方法中的全氟乙烯基醚的例子包括对应于下式的全氟乙烯基醚：

[0059] $CF_2 = CF-O-R_f$

[0060] 其中 R_f 表示可包含一个或多个氧原子的全氟脂肪基。特别优选的全氟乙烯基醚对应于下式：



[0062] 其中 R_f^a 和 R_f^b 为彼此不同的具有 1-6 个碳原子、特别是具有 2 到 6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基, m 和 n 各自独立地为 0-10, R_f^c 为带 1-6 个碳原子的全氟烷基。全氟乙烯基醚的具体例子包括全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)、全氟正丙基乙烯基醚 (PPVE-1)、全氟-2-丙氧丙基乙烯基醚 (PPVE-2)、全氟-3-甲氧正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧乙基乙烯基醚和 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 。上述一些全氟乙烯基醚在聚合条件下为液体,因此为非气态氟化单体。适合的全氟烷基乙烯基对应于以下通式:



[0064] 其中 R_f^d 表示具有 1 到 10 个碳原子、优选 1 到 5 个碳原子的全氟烷基。

[0065] 全氟烷基乙烯基单体的典型例子为六氟丙烯。

[0066] 可根据本发明方法制造的含氟聚合物的例子包括:四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;四氟乙烯和全氟乙烯基醚(如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2 或 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合)的共聚物;1,1-二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;四氟乙烯和 1,1-二氟乙烯的共聚物;三氟氯乙烯和 1,1-二氟乙烯的共聚物;四氟乙烯和乙烯的共聚物;四氟乙烯和丙烯的共聚物;1,1-二氟乙烯和全氟乙烯基醚(如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2 或 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合)的共聚物;四氟乙烯、六氟丙烯和全氟乙烯基醚(如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2 或 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合)的三元共聚物;四氟乙烯、乙烯(或丙烯)和全氟乙烯基醚(如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2 或 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合)的三元共聚物;四氟乙烯、乙烯(或丙烯)和六氟丙烯的三元共聚物;四氟乙烯、1,1-二氟乙烯和六氟丙烯的三元共聚物;1,1-二氟乙烯、四氟乙烯和全氟乙烯基醚(如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2 或 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合)的三元共聚物;以及四氟乙烯、乙烯(或丙烯)、六氟丙烯和全氟乙烯基醚(如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2 或 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合)的共聚物。

[0067] 如上所述,可将本发明中使用的改性剂分批加入或以连续的方式加入到聚合容器中。可以从单独的入口或者储料筒将改性剂加入到聚合反应中。或者,可使用改性剂与氟化单体的混合物,以将改性剂加入到聚合反应中。后一方法可以将改性剂更加均一地引入聚合物,从而产生长支链更均匀的分布。可以与改性剂掺合再加入聚合反应中的适合的氟化单体包括氟化烯烃如 CTFE、HFP 和全氟乙烯基醚如全氟甲基乙烯基醚。

[0068] 优选可以在对聚合物逐步处理之后,对分离的全氟含氟热塑性塑料(如 PFA 和 FEP)进行后氟化处理(post-fluorinated)。在后氟化过程中,含氟聚合物中任何残留的氢、溴和/或碘原子可以被替换为氟原子。此外,任何可在含氟聚合物熔体加工过程中分解并形成 HF 的不稳定的端基如羧基、COF 基、酰胺基、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等,都可被转化为稳定的 CF_3 基团。优选后氟化过程进行时的条件能满足:在含氟热塑性塑料中每百万个碳原子所含有的不稳定的端基不超过 30 个,优选不超过 20 个并且最优选不超过 10 个。因此,由此可以得到高度惰性的全氟含氟热塑性塑料。可以根据本领域中任何已知的方法对干燥后的聚合物团块或熔体小球进行后氟化处理。例如,可以通过任何可生成氟自由基的化合物来进行后氟化,但优选使用氟气进行。因此,可以使含氟热塑性塑料与氟气接触,优选将氟气用惰性气体如氮气来稀释。一般的氟化条件包括所使用的氟/惰性气体比为 1 到 100 体积%、一般为 5 到 25 体积%、温度为 100 到 250°C 并且气体压力为 0.5 到 10 巴绝对气压。优选在氟化过程中搅拌含氟热塑性塑料。在氟化之后,一般用惰性气体如氮气鼓吹含氟热塑性塑

料,以将含氟热塑性塑料中可提取的氟化物水平降低到期望的水平,如以重量计少于 3ppm,优选少于 1ppm。

[0069] 本发明的含氟热塑性塑料适合于制造多种制品并且特别适合于挤出工艺以制造制品。例如,含氟热塑性塑料可用于制造导线和导缆,其中它们可以表现出既具有高临界切变速率又具有高伸长黏度的优点,使得它们可以被迅速地加工并且可以在导线和导缆挤出过程中使用的高拉伸比进行加工。通常,可以不牺牲机械性而获得这些性质。此外,因为本发明的含氟热塑性塑料可以具有应变硬化性质,因而随着对导缆或导线施加高拉伸力,在导缆或导线挤出过程中使用高拉伸比和高加工速度的情况下所能产生的任何直径变化在导缆挤出过程中通常消失。这与直链含氟热塑性塑料不同,在直链含氟热塑性塑料的情况下,在拉伸过程中由于直径变化而使导缆产生直径小的位点,高拉伸力导致在这些点上的导缆绝缘层破损。

[0070] 含氟热塑性塑料还可用于涂层应用,诸如例如露天织物的涂覆、管(诸如例如燃料软管)的制造、膜的挤出和成型制品的注射。

[0071] 参考以下例进一步说明本发明,然而本发明不受其限制。

[0072] 实施例

[0073] 方法

[0074] 根据 DIN 53735, ISO 12086 或 ASTM D-1238,在 5.0kg 的支承重量和 265℃ 或 372℃ 的温度下测量熔体流动指数 (MFI),单位为 g/10 分钟。使用直径为 2.1mm 和长度为 8.0mm 的标准化挤出模头来得到 MFI。

[0075] 使用 Rheometry Scientific 的应变控制式 ARES 流变仪来记录在扫频实验中含氟聚合物的动态机械数据。对于在氮保护气氛中在具体温度下的不同扫频,使用 25mm 平行板几何形状并施加一般为 1 到 20% 的延伸率。使用 orchestrator 软件的参数 4Carreau 拟合函数来推断零切变黏度 η_0 ,单位为 Pa·s。用于评价松弛指数 n 的在胶凝点 δ_c 处的相角选自在 $\delta(\omega)$ 的一阶导数通过最大值或二阶导数通过零时的频率。

[0076] 根据 ASTM 4591,使用 Perkin-Elmer DSC 7.0 在氮气流下并在 10℃ / 分钟的加热速率下测定氟树脂的熔融峰。所示熔点是指熔融峰最大值。

[0077] 根据 ISO/DIS 13321 使用 Malvern Zetazizer 1000HSA 通过动态光散射实验进行胶乳粒径测定。所记录的平均粒径为 z -均分子量。在测量之前,用 0.001mol/L 的 KCl 溶液来稀释通过聚合得到的聚合物胶乳,在所有情况中,测量温度都为 20℃。

[0078] 根据 DIN 53726 在 35℃ 下用 0.16% 的聚合物的甲乙酮 (MEK) 溶液测定稀释后聚合物溶液的溶液黏度。用满足 ISO/DIS 3105 和 ASTM D 2515 标准的 Cannon-Fenske-Routine-Viskosimeter(得自德国 Mainz 市 Fa. Schott 公司)进行测量,使用 Hagenbach 校正。使用 Huggins 方程 ($\eta_{red} = [\eta] + k_H \times [\eta]^2 \times c$) 和 $k_H = 0.34$ 的 Huggins 常数将如此得到的比浓黏度 η_{red} 转化为特性黏数 $[\eta]$ 。

[0079] 根据 ASTM D-3835-96 或 ISO 11443,使用 Goettfert 毛细管流变仪,型号为“Rheotester 1000”,在 265℃ 或 372℃ 测定临界切变速率,单位为 s^{-1} 。以升序使用多种柱塞速度(通常从 $10s^{-1}$ 开始,随后以 1.4 的倍数增加)。通过几何形状为直径 1mm、长 30mm、入口角为 90° 的毛细管来挤出熔融物。当通过 500 巴压力传感器监测出达到恒定的流动条件时,取出挤得的单丝进行目视检查。记录目视未检查到熔体破坏时的最终切变速率以及

目视可检查到熔体破坏时的第一个切变速率。

[0080] 使用 Münsfeldt 型伸长流变仪在 170℃ 得到瞬时单轴延伸测量值（在 J. Rheolog. Acta 17(1978), 第 415 页和 J. Rheol. 23(1979), 第 421 页中有所描述）。收集延伸速率在 $0.01-0.5s^{-1}$ 范围内的瞬时延伸数据。使用最初公称长度 22mm 和直径 4.8mm 的柱状样品, 使用该装置可实现的最大 Hencky (真) 延伸率为约 3.0。这些柱状样品是通过在标准 MFI 仪器上在 190℃ 使用直径为 4mm 的模头和 10.6kg 的支承重量从聚合物挤出单丝得到的。然后使用高温 UHU 环氧树脂将它们黏合到试验夹上, 安装到流变仪上, 并浸入 170℃ 试验流体浴中。试验流体含有全氟聚醚。

[0081] 在 170℃ 的浴温下, 流体对含氟聚合物的体积溶胀 (1.5%) 以及流体比容 ($0.630g/cm^3$) 与含氟聚合物比容 ($0.605g/cm^3$) 之间的差很低, 可忽略不计 (4% 偏差)。一旦实现热平衡, 施加的延伸速率使样品变形, 并使用板弹簧-LVDT 装置监测所产生的力。随时间 (单位为秒) 变化记录如此得到的伸长黏度 η_e , 单位为 $Pa \cdot s$ 。

[0082] 用类似于 US 4,743,658 中所述的方法进行聚合物端基检测。使用加热的印压机在 350℃ 成型加工薄膜 (0.25-0.30mm)。在 Nicolet 510 型傅里叶变换红外光谱仪上扫描该膜。在进行变换之前收集 16 次扫描数据, 所用的所有其它运行设置都为 Nicolet 控制软件中的默认设置。类似地, 将已知不含有用于分析的端基的对照材料 (“Teflon PFA 350T”) 的膜加工成形并扫描。使用软件的交互减法模式从测试样品吸光度光谱中减去对照样品的吸光度光谱。在这种交互减法过程中, 使用 4.25 微米的 $-CF_2$ 谐波谱带补偿测试样品和对照样品之间的厚度差别。在 5.13 到 5.88 微米 (1950 到 1700 波数) 和 2.70 到 3.45 微米 (3700 到 2900 波数) 两个范围内的差示光谱表示出由活性端基产生的吸光度。通过以下方程式测定相对于每百万碳原子的端基数:

[0083] 端基数 / 10^6 碳原子 = 吸光度 $\times CF$ / 膜厚度 (mm)

[0084] 用于计算相对于每百万碳原子的端基数目的校正系数总结在以下表中。

端基	波长	系数 (CF)	校正
-COF	5.31 微米		440
-CH ₂ OH	2.75 微米		2300
-CONH ₂	2.91 微米		460

[0085] 例 1:(比较例)

[0086] 如下制备 TFE、HFP 和 VDF 的共聚物:

[0087] 向装备叶轮搅拌器系统的总容积为 47.5 升的聚合釜加入 29.0 升去离子水、2g 草酸、12g 草酸铵和 252g 的 30 重量%的全氟辛酸铵盐 (3M 公司的 FX 1006, APFO) 的水溶液。然后将不含氧气的釜加热到 60℃ 并将搅拌系统设置为 240rpm。向釜中加入乙烷到反应压力为 1.1 巴绝对压力、加入 847g 六氟丙烯 (HFP) 到 8.4 巴绝对压力、加入 253g 的 1,1-二氟乙烯 (VDF) 到 12.8 巴绝对压力以及加入 425g 的四氟乙烯 (TFE) 到 16.8 巴绝对压力。通过加入 25ml 的 1.31% 高锰酸钾 (KMnO₄) 水溶液引发聚合并以 60ml/h 的进料速率保持 KMnO₄

溶液连续进料。随着反应开始,通过将 TFE、VDF 和 HFP 进料到气相中保持 60℃ 的反应温度和 16.8 巴绝对压力的反应压力,HFP(kg)/TFE(kg) 的进料比为 0.423,VDF(kg)/TFE(kg) 的进料比为 0.820。当在 185 分钟内达到 6610g 的 TFE 总进料量时,通过关闭单体阀来中断单体进料。在 10 分钟内,单体气相反应使釜内压力下降到 9.2 巴。然后将反应器放空并用 N₂ 清洗三次。

[0088] 将如此得到的固体含量为 33.8%、胶乳粒径为 112nm 的 42.8kg 聚合物分散体从反应器底部排出,并使其通过含有 DOWEX 650C 阳离子交换树脂(Dow Chemical 公司)的玻璃柱,随后使其聚集成团并干燥。如此得到的 14.5kg 的聚合物易溶于甲乙酮(MEK)和四氢呋喃(THF)中,并表现出以下物理性质:

- [0089] 一最高熔点: 115℃
- [0090] 一MFI(265/5): 8.5g/10 分钟
- [0091] 一265℃的零切变黏度: $5.1 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$
- [0092] 一比浓黏度(MEK, 35℃): 92ml/g
- [0093] 一特性黏数(MEK, 35℃): 88ml/g
- [0094] 一临界切变速率: $38\text{--}54 \text{s}^{-1}$

[0095] 根据本例中所述的方法,制造具有相同组成但具有不同熔体黏度的聚合物。从对这些聚合物测得的数据发现,这些三元共聚物的临界切变速率 γ_c 根据下式由 MFI 决定,

[0096] $\gamma_c = 4.07 \times \text{MFI}^{1.09}$ 方程式 1

[0097] 而零切变黏度 η_0 根据下式由特性黏数决定:

[0098] $\eta_0 = 1.04 \times 10^{-8} \times [\eta]^{5.98}$ 方程式 2

[0099] 例 2:

[0100] 在本例中,基本上根据例 1 的方法来制造具有与比较例 1 中相同组成的三元共聚物,但不同之处是使用了烯炔 BDFE。向釜中加入乙烷到 1.8 巴绝对压力,并加入 790g 六氟丙烯(HFP)到 8.5 巴绝对压力,将作为 HFP 进料管道的总容积为 5.3 升的不锈钢瓶完全抽空。在完全抽空后,向钢瓶加入 400 毫巴的 BDFE,根据理想气体定律,在室温下其重量对应于 12.3g。然后向钢瓶快速加入 2850g HFP,以保证在紊流条件下使 BDFE 充分分散到 HFP 中。聚合过程的其余操作以与例 1 中所述相同的方式进行。将聚合反应进行 170 分钟,得到固体含量为 33.8%和根据动态光散射实验测定的胶乳粒径为 110nm 的聚合物分散体。以与例 1 相同的方法测量的聚合物的物理性质如下所示:

- [0101] 一最高熔点: 115℃
- [0102] 一MFI(265/5): 8.6g/10 分钟
- [0103] 一265℃的零切变黏度: $1.4 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$
- [0104] 一比浓黏度(MEK, 35℃): 77ml/g
- [0105] 一特性黏数(MEK, 35℃): 74ml/g
- [0106] 一临界切变速率: $75\text{--}105 \text{s}^{-1}$

[0107] 如例 1 所述制造的 MFI 为 8.6 的三元共聚物的临界切变速率可根据上述方程式 1 计算为 $\gamma_c = 42 \text{s}^{-1}$ 。因此,在本例中例举的根据本发明方法制造的三元共聚物的临界切变速率为例 1 的 2 到 2.5 倍。挤出的股线不变色,并且通过 Wickbold- 煅烧进行的元素分析中没有从聚合物中检测到溴。

[0108] 将根据动态机械测量法得到的相角 δ 随频率 ω 变化作图,与例 1 的三元共聚物不同,本例的聚合物样品的 δ 表现出不同的拐点。此外,在 21rad/s 时,一阶导数函数 ($d\delta/d\omega$ 对 ω 的曲线) 通过最大值并且二阶导数函数 ($d^2\delta/d^2$ 对 ω 的曲线) 通过零,表明胶凝点处的相角为 $\delta_c = 54^\circ$ (相应于松弛指数 $n = 0.60$)。计算胶凝硬度 S 为 $3.4 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}^n$ 。

[0109] 例 3:

[0110] 使用 Münstedt 伸长流变仪 (如上所述) 研究例 1 和 2 的聚合物在 170°C 的应变硬化特性。在 170°C , 半结晶的三元共聚物为完全熔融的。对两个样品伸长黏度随伸长速率和时间变化的情况进行研究。在图 2 中, 曲线 A1 到 A4 表示例 2 的聚合物在分别为 0.5、0.2、0.05 和 0.01 的不同伸长速率下的特性, 曲线 B 表示例 1 的聚合物的特性, 由此可见在不同伸长速率下的曲线彼此交叉。从图 2 可以看出, 在伸长速率和时间的整个范围内, 例 1 的对照聚合物的伸长黏度表现为蠕变试验初始阶段的典型曲线。没有应变硬化迹象。

[0111] 在开始时, 例 2 的聚合物的伸长黏度也表现为蠕变试验初始阶段的典型曲线, 但是在这以后, 例 2 的聚合物表现出完全不同的特性。在后来, 在所研究的所有伸长速率下应变硬化都很明显。

[0112] 例 4 到 7:

[0113] 类似于例 2, 使用不同量的乙烷来改变分子量并使用不同量的 BDFE 来改变 LCB 程度以制造一组样品。乙烷链转移剂和 BDFE 的量总结在表 1 中。其它条件以及试验步骤与例 2 相同。试验结果也列在表 1 中。需注意的是, 所有的这些聚合物样品通过溶液黏度测定法测定表现出的特性黏数 $[\eta]$ (其表示排除体积) 比根据从熔体测定的零切变黏度 η_0 估计出的值小得多。

[0114] 表 1

	例 4	例 5	例 6	例 7
P_{BDFE} [毫巴]	50	140	410	420
m_{BDFE} [g]	1.5	4.4	12.5	13.1
$P_{乙烷}$ [巴]	1.5	1.5	1.05	2.2
$\eta_o(265^\circ\text{C})$ [Pa · s]	2.8×10^3	5.7×10^3	8.5×10^5	1.0×10^3
MFI(265/5) [g/10 分钟]	16.4	12.8	0.8	55
[η] [ml/g]	78	74.5	102	56
相角 δ_c [°]	84	66	39	72
松弛指数 n [1]	0.92	0.73	0.43	0.80
胶凝硬度 [Pa · s ⁿ]	1.8×10^2	1.3×10^3	2.3×10^4	2.7×10^2
临界切变速率 [s ⁻¹]	75-105	75-105	10-14	405-794

[0115] 例 8：

[0116] 在本例中,使用烯烃 BDFE 制备 FEP 来证明在全氟聚合物的后氟化步骤之后仍然保留着由长链支化所产生的有益的流变学性质。向装备有叶轮搅拌器系统的总容积为 53 升的聚合釜加入 30.0 升去离子水和 240g 的 30 重量%的全氟辛酸铵盐 (3M 公司的 FX 1006, APFO) 的水溶液。然后将不含氧气的釜加热到 70℃并设置搅拌系统为 210rpm。

[0117] 首先向聚合釜加入 1750g 六氟丙烯 (HFP) 到压力为 11 巴绝对压力,然后将作为 HFP 进料管道的总容积为 3.87 升的不锈钢钢瓶完全抽空 (150 毫巴绝对压力)。在完全抽空之后,向钢瓶中加入二氟溴乙烯 (BDFE) 到压力为 1.35 巴绝对压力,根据理想气体定律,在室温下其重量对应于 26.6g。然后向钢瓶快速加入 1290g HFP,以保证在紊流条件下使 BDFE 充分分散到 HFP 中。通过加入在 100ml 去离子水中的 38g 过二硫酸铵 (APS) 来引发聚合。反应开始后,保持反应温度为 70℃,并通过将 TFE 和 HFP 加入到气相中保持反应压力为 17 巴绝对压力,HFP(kg)/TFE(kg) 的进料比为 0.11。当在 275 分钟内达到 10kg 的 TFE 总进料量时,通过关闭单体阀来中断单体进料。然后将反应器放空并用 N₂ 清洗三次。

[0118] 将如此得到的固体含量为 27.9%、胶乳粒径为 82nm 的 40.6kg 聚合物分散体排出。

在用盐酸使胶乳凝结之后,用汽油使聚合物聚集成团,用去离子水洗涤若干次,并干燥。在装备有进气口、放气接管和蒸汽加热罩的不锈钢氟化反应器中,用氟气处理干燥后的聚合物团块。将聚合物团块置于反应器中,然后密封反应器,并加热聚合物到 120℃。将反应器抽真空以除去所有的空气。用氮气为反应器增压。重复十次,然后用氟气和氮气的混合物(10/90 体积%)增压到 1 巴绝对压力。30 分钟之后,抽空反应器并用氮气/氟气混合物恢复压力。重复十次,保持温度为 120℃。在氟化末期,用氮气吹洗反应器若干次,以除去氟气,并将聚合物冷却。聚合物的物理性质如下所示:

- [0119] —最高熔点: 257℃
- [0120] —MFI (372/5): 13.4g/10 分钟
- [0121] —372℃的零切变黏度: $4.6 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$
- [0122] —松弛指数 (n): 0.77
- [0123] —胶凝硬度 (S): $886 \text{Pa} \cdot \text{s}^n$
- [0124] —临界切变速率: $105\text{--}148 \text{s}^{-1}$
- [0125] —后氟化之前的端基数: $331/10^6$ 个碳原子
- [0126] —后氟化之后的端基数: $27/10^6$ 个碳原子

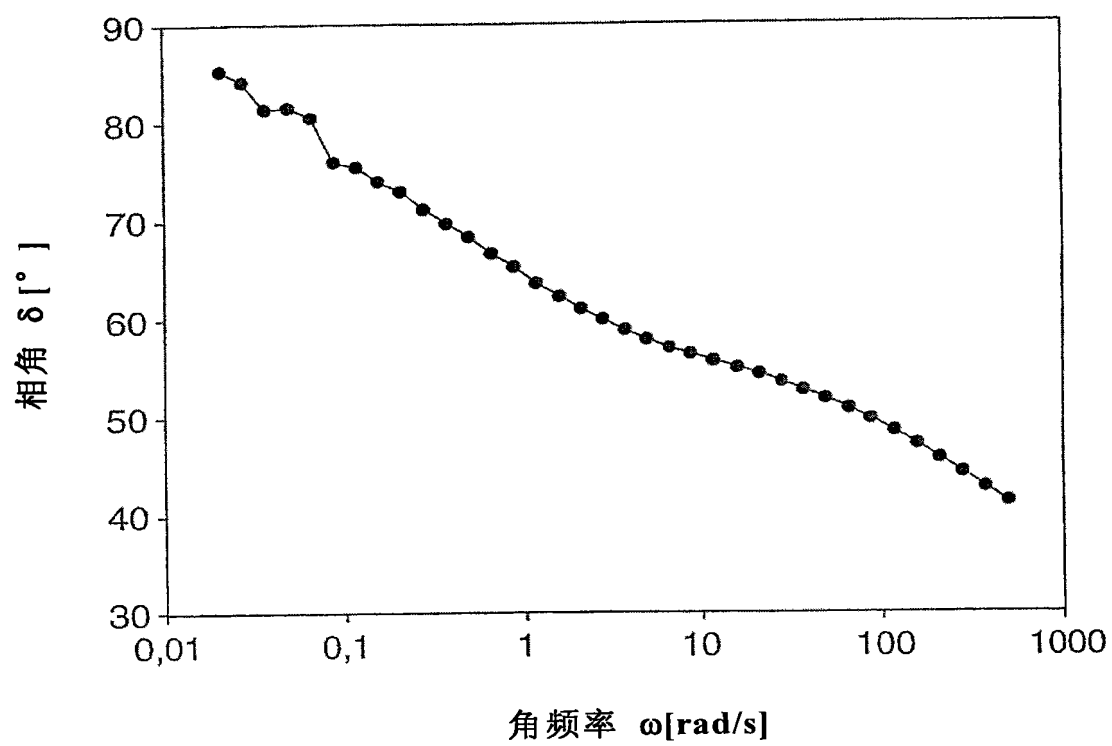


图 1

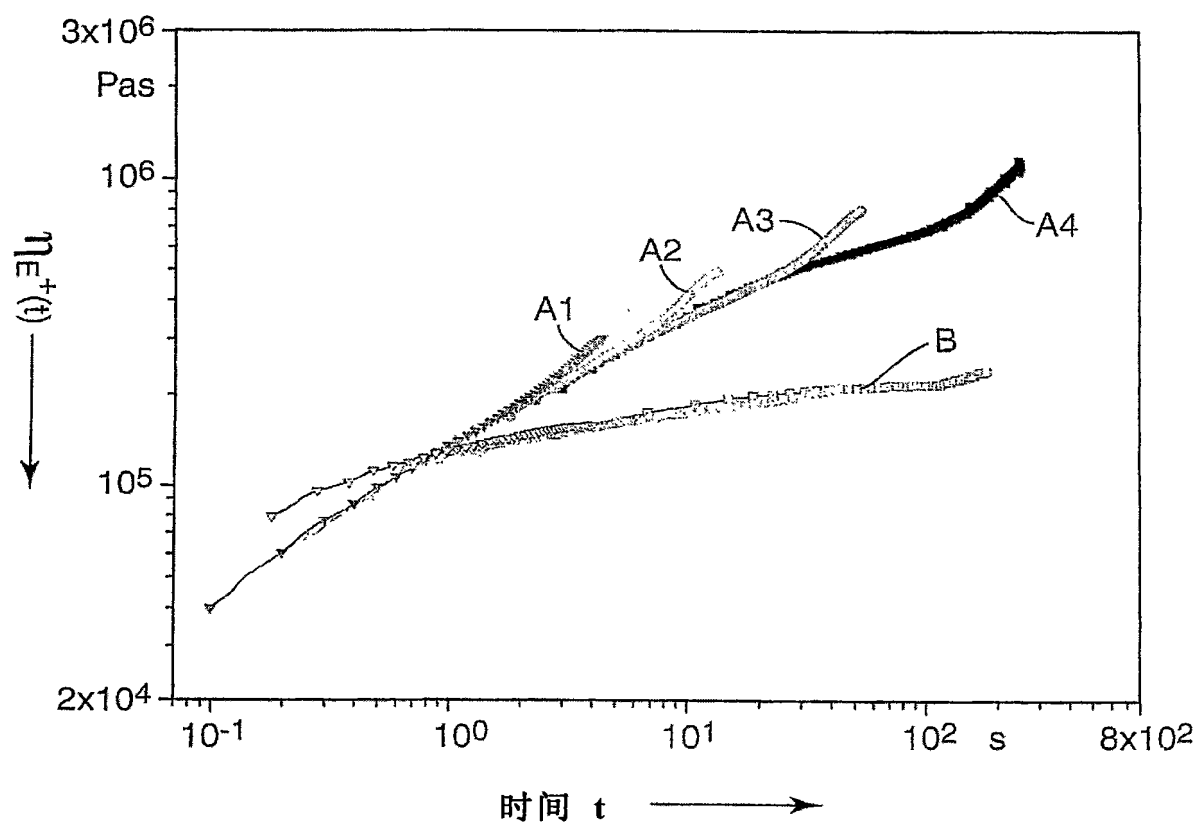


图 2