



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101305024 B

(45) 授权公告日 2012.08.22

(21) 申请号 200680041816.2

(22) 申请日 2006.09.15

(30) 优先权数据

11/271,057 2005.11.10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.05.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/035999 2006.09.15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/061488 EN 2007.05.31

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 L·黑达利 N·梅赫勒夫

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

C08F 214/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1464885 A, 2003.12.31, 说明书第12页
实施例1.

审查员 朱莹

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 5 页

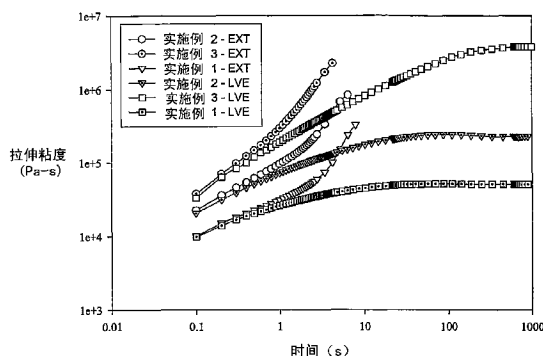
(54) 发明名称

支化含氟聚合物

(57) 摘要

本发明涉及制备具有长支链和少量凝胶或不含凝胶的支化含氟聚合物的方法,该方法包括使用过硫酸盐和任选的多官能引发剂在高温进行聚合。本发明还涉及该方法制备的具有应变硬化的无凝胶的支化聚合物。

拉伸粘度: 应变硬化程度的测量



1. 一种形成支化含氟聚合物的方法,该方法包括:

a) 将一种或多种含氟单体、过硫酸盐引发剂、二过氧化物助引发剂和液体载体混合,形成反应混合物,其中所述含氟单体包含至少 70 重量%的偏二氟乙烯,所述过硫酸盐引发剂选自过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵;

b) 加热反应混合物至 120 至 150℃的温度;和

c) 在达到所述反应温度之后,在聚合反应期间,连续加入过硫酸盐引发剂的恒定进料到反应混合物中,以生成具有长支链的支化含氟聚合物,该支化含氟聚合物的凝胶含量小于 5 重量%,所述支化是通过使用所述过硫酸盐引发剂在 120 至 150℃的高温下形成的。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述液体载体是水或超临界二氧化碳。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述反应混合物还包含选自以下的一种或多种添加剂:表面活性剂、乳化剂、助表面活性剂、链转移剂、缓冲剂和防污剂。

支化含氟聚合物

发明领域

[0001] 本发明涉及制备具有长支链并且没有或只有很少凝胶的支化含氟聚合物的方法，该方法涉及使用过硫酸盐和任选的助引发剂，在高温下的聚合反应。本发明还涉及通过上述方法制备的具有应变硬化的无凝胶的支化聚合物。

[0002] 发明背景

[0003] 含氟聚合物是可熔融加工的树脂，所述树脂可以通过诸如挤出、注塑、纺丝、挤坯吹塑和吹塑薄膜的许多不同方法形成聚合物结构。含氟聚合物因为其低表面能和相行为，还可以用作聚合物加工助剂。

[0004] 聚合物树脂在加工时的性能，尤其是其易加工性、稳定性和可靠性主要受聚合物树脂的粘弹性控制。聚合物特别应具有应变硬化、剪切稀化行为，并能良好平衡熔体强度和预拉伸比 (drawdown ratio)。此外，聚合物必须保持良好的固态性质。

[0005] 通常采用乳液聚合制得的含氟聚合物显示中等剪切稀化行为，对低分子量树脂显示差的熔体强度。这些含氟聚合物一般是线型的，在低速率下拉伸变形时并不显示应变硬化。因此，这些含氟聚合物很少用于如吹塑薄膜、挤坯吹塑、热成形和刚性泡沫体的应用。

[0006] 提高含氟聚合物的分子量可以增加熔体强度，但是，经常会使预拉伸比下降。因此，在不用化学方法改变聚合物结构条件下难以在熔体强度参数和预拉伸比的参数之间达到平衡。交联的聚合物提高了熔体强度，但是，受到不易加工和凝胶含量经常较高的限制。

[0007] 达到上述性质平衡的一种方法是在聚合物主链上引入长支链。这样可考虑各种结构并因此有各种熔体流变性质。有多种已知方法将长链支化 (LCB) 引入聚合物主链上。

[0008] 在烯烃聚合中，使用催化剂，通过使乙烯与高级 α -烯烃共聚来形成受控长链支化的聚乙烯，如在 WO 9612744 和 Macromolecules(2003), 36(24), 9014-9019 中所述。

[0009] 对缩聚聚合物，使用官能单体来形成 LCB (如 WO 2001066617 中所述)，或形成支化的二元酸链 (如 Polymer Preprints(ACS Polymer Chemistry) (2002), 43(2), 472-473 中所述)。

[0010] 已经证实，通过乳液聚合很难获得无凝胶的高支化的聚合物。Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry(1997), 35(5), 827-858。

[0011] 通过使用多官能的引发剂如 Luperox JWEB，可以在聚苯乙烯中达到长链支化 (Kasehagen 等, Society of Plastics Engineering, 2002 proceedings)。

[0012] 含氟单体对夺氢作用非常敏感，并且未必能使用如上面所述的在其他单体体系中进行支化的常规方法，。

[0013] 已采用几种方法来提高含氟聚合物中的长链支化。Macromolecular Symposia(2004), 206(Polymer Reaction Engineering V), 347-360 揭示基于碘的可逆的链转移可用于在聚合物中形成长支链。通过使用能在聚合反应期间将两种不同聚合物链相互连接的双官能分子来引起支化。这是一种两步法，该方法中必须单独制备调聚物。本发明不使用这种调聚物就可达到要求的结果。

[0014] Macromolecules(2000), 33(5), 1656-1663 揭示含氟聚合物，该含氟聚合物中三官

能的长支链是通过转变为聚合物 (transfer-to-polymer) 机理产生的。

[0015] 本发明中,没有使用氟化的二烯烃就能够达到支化。US 5612419 和 US5585449 公开一种使用二烯烃制备氟化的热塑性弹性体的两步法。

[0016] 通过使用少量辐照进行支化的方法公开于美国专利申请 11/157225 中。

[0017] 因此需要这样的支化含氟聚合物,即,支化含氟聚合物较低的剪切稀化开始,并在熔体强度和预拉伸比之间有良好的平衡,同时能保持良好的固态性质。

[0018] 惊奇地发现,具有上面所列性质的长链支化的含氟聚合物可以通过使用某些过硫酸盐引发剂在很高温度下获得。该支化可以通过使用助引发剂而优化。这种方法的一个附加优点是该支化含氟聚合物仅含有少量凝胶或不含凝胶。这些新材料可以应用于要求良好熔体流变性的领域,如吹塑薄膜、纺丝、挤坯吹塑、热成形和刚性泡沫体。

[0019] 发明概述

[0020] 本发明涉及一种形成支化含氟聚合物的方法,该方法包括:

[0021] a) 将一种或多种含氟单体、过硫酸盐引发剂和液体载体混合,形成反应混合物;

[0022] b) 加热反应混合物至高于 100℃ 的温度;和

[0023] c) 在聚合反应过程期间,延迟过硫酸盐引发剂到反应混合物中的恒定进料,

[0024] 以生成具有长支链的支化含氟聚合物,该支化含氟聚合物的凝胶含量小于 5 重量%。

[0025] 本发明还涉及一种支化含氟聚合物,该聚合物具有以下性能:

[0026] a) 大于或等于缠结之间的临界分子量的支链;

[0027] b) 应变硬化;

[0028] c) 回转半径比小于 1,其中,所述回转半径比是通过支化含氟聚合物回转半径除以同样化学组成和分子量的线型含氟聚合物的回转半径确定的;

[0029] d) 凝胶小于 5 重量%;和

[0030] 重均分子量为 20,000-2,000,000g/mol。

[0031] 附图简述

[0032] 图 1:示出使用振动流变仪,在 230℃ 对本发明的支化聚合物和比较例的线型聚合物测定的复数粘度与频率的关系曲线。

[0033] 图 2:示出使用振动应变流变仪 (oscillatory strain rheometer),在 230℃ 对本发明的支化聚合物和比较例的线型聚合物测定的储能模量与频率的关系曲线。

[0034] 图 3:示出用长丝拉伸装置,结合毛细管流变仪在 180℃ 对本发明的支化聚合物和比较例的线型聚合物测定的熔体强度随预拉伸比而变化。

[0035] 图 4:示出用拉伸流变仪,在 180℃ 对本发明的支化聚合物和比较例的线型聚合物测定的拉伸粘度与时间的关系曲线。

[0036] 图 5:示出用标准条件下的毛细管流变仪,并使用 30/1 比例的孔模,对本发明的支化聚合物和比较例的线型聚合物测定的表观粘度随表观剪切速率而变化。

[0037] 发明详述

[0038] 本文中所用术语“预拉伸比”表示聚合物在熔融态可以拉伸的量与聚合物挤出时的速率的比值。

[0039] 本文中所用术语“剪切稀化”表示粘度随剪切速率下降。已知,与线型聚合物相比,

支化聚合物较低的剪切稀化开始。在某些情况,粘度剪切速率曲线的斜率大于线型聚合物时的斜率。

[0040] 本发明涉及制备具有长支链和仅含有少量凝胶或不含凝胶的支化含氟聚合物的方法,该方法包括使用过硫酸盐和任选的多官能助引发剂,在高温进行聚合。

[0041] 本发明在高聚合温度下使用过硫酸盐引发剂,以制备支化含氟聚合物。可用于本发明的过硫酸盐引发剂的例子包括但不限于:过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵。过硫酸钾用作含氟单体的引发剂,通常已知过硫酸钾不会在生成的含氟聚合物中引起支化。将过硫酸钾用于 80℃ 聚合偏二氟乙烯时,没有发生支化。惊奇地发现,过硫酸钾于 120℃ 用作含氟单体引发剂时,在生成的含氟聚合物中有明显的长链支化。

[0042] 过硫酸盐在反应混合物中的加入量(以加入该反应混合物的单体总重量为基准)约为 0.01-1.0 重量%,优选 0.01-0.4 重量%。由于过硫酸盐引发剂在高温时的半衰期较短,本发明的方法包括在反应器中连续加入引发剂。

[0043] 虽然使用过硫酸盐引发剂作为唯一的引发剂可以达到支化,但是使用一种或多种助引发剂是有益的。使用助引发剂能够额外控制含氟聚合物中产生的支链数量和类型。在一个实施方式中,助引发剂是双官能的,虽然本发明也考虑了单官能引发剂和多官能引发剂。可在本发明中用作助引发剂的例子包括但不限于:二过氧化物引发剂,如过氧化二叔戊基和 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯。以单体总量为基准,助引发剂用量为 0-1%,优选 0.01-0.3%。

[0044] 术语“含氟单体”或表述“氟化单体”表示可聚合的烯烃,该烯烃含有至少一个与烯烃发生聚合反应的双键相连的氟原子、氟代烷基或氟代烷氧基。术语“含氟聚合物”表示通过聚合至少一种含氟单体形成的聚合物,包括就其本性而言是热塑性的均聚物、共聚物、三元共聚物和更多元聚合物,热塑性表示这些聚合物可通过施加热量后流动,形成有用的部件(useful piece),如在模塑和挤出加工中所进行的。热塑性聚合物通常过具有晶体熔点。

[0045] 可用于本发明的热塑性聚合物是通过聚合偏二氟乙烯(VDF)形成的均聚物,偏二氟乙烯的共聚物、三元共聚物和更多元聚合物,其中偏二氟乙烯单元占聚合物所有单体单元总重量的 70%以上,优选大于单元总重量的 75%,偏二氟乙烯的共聚物、三元共聚物和更多元聚合物可以通过使偏二氟乙烯与选自下组的一种或多种单体反应制得:氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、一种或多种部分或完全氟化的 α -烯烃,如 3,3,3-三氟-1-丙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯、3,3,3,4,4-五氟-1-丁烯和六氟丙烯,部分氟化的烯烃六氟异丁烯,全氟化乙烯醚,如全氟甲基乙烯醚、全氟乙基乙烯醚、全氟正丙基乙烯醚和全氟-2-丙氧基丙基乙烯醚,氟化间二氧杂环戊烯,如全氟(1,3-间二氧杂环戊烯)和全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯),烯丙基单体、部分氟化烯丙基单体或氟化烯丙基单体,如 2-羟基乙基烯丙醚或 3-烯丙氧基丙二醇,乙烯或丙烯。优选的共聚物或三元共聚物是由氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)形成的。

[0046] 特别优选的共聚物是包含约 71-99 重量% VDF 和相应约 1-29 重量% TFE 的 VDF 的共聚物,包含约 71-99 重量% VDF 和相应约 1-29 重量% HFP 的 VDF 的共聚物(如在美国专利第 3,178,399 号中揭示的);以及包含约 71-99 重量% VDF 和相应约 1-29 重量%三氟乙烯的 VDF 的共聚物。

[0047] 特别优选的热塑性三元共聚物有,VDF、HFP 和 TFE 的三元共聚物,VDF、三氟乙烯和 TFE 的三元共聚物。特别优选的三元共聚物含有至少 71 重量% VDF,其它的共聚单体可以不同份数存在,但是这些共聚单体的总量最多占三元共聚物的 29 重量%。

[0048] 除了含氟单体和引发剂外,反应混合物中还可以加入其他常规的助剂和加工助剂,包括但不限于:表面活性剂和乳化剂、助表面活性剂、链转移剂、缓冲剂和防污剂。它们可以在聚合反应开始时一次加入反应中,或者在整个反应过程中以增量加入或连续加入。

[0049] 以总单体为基准,表面活性剂和乳化剂的用量通常约为 0.02-1.0 重量%。优选它们的用量约为 0.05-0.5 重量%。表面活性剂可以如方便处理的水溶液的溶液形式使用。可用于本发明的表面活性剂包括:含氟表面活性剂、3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸盐、聚乙烯基膦酸、聚丙烯酸、聚乙烯基磺酸,和它们的盐,聚乙二醇和/或聚丙二醇,膦酸烷基酯。

[0050] 在聚合反应中加入链转移剂,以调节产物的分子量。添加链转移剂的量和添加方式取决于使用的具体链转移剂的活性,并取决于聚合物产物所要求的分子量。聚合反应中加入的链转移剂量,以反应混合物中加入的单体的总重量为基准,优选约为 0.05-5 重量%,更优选约 0.1-2 重量%。用于本发明的链转移剂的例子包括:可使用氧化化合物作为链转移剂,如醇类、碳酸酯、酮类、酯类、醚类。还可以使用乙烷、丙烷和卤烃和氢卤烃(如氯烃、氢氯烃、氯氟烃和氢氯氟烃作为链转移剂。

[0051] 聚合反应混合物可任选包含缓冲剂,以在整个聚合反应期间保持控制的 pH。PH 优选控制在约 4-8 范围,以将产物中形成的不希望有的颜色减至最小。

[0052] 在反应中添加石蜡或烃油用作防污剂,最大程度地减少或防止聚合物粘附在反应器部件上。任何长链饱和烃类蜡或油都具有这种功能。反应器中加入的油或蜡量应能最大程度地减少形成粘附于反应器部件上的聚合物。所述量通常应与反应器的内表面积成正比,可以在约 1-40mg/cm² 反应器内表面积。石蜡或烃油量优选约为 5mg/cm² 反应器内表面积。

[0053] 本发明的聚合过程是在液体载体介质中进行,可以在含水介质中进行(乳液聚合或悬浮聚合),或者在超临界二氧化碳中进行。优选的聚合过程是乳液聚合。

[0054] 制备长支链的关键是使反应在高于 100℃,优选高于 110℃,更优选在 120-150℃ 的高温下进行。过硫酸盐引发剂在这样高的温度下,其半衰期短并且必须在聚合反应期间连续加入该引发剂。反应中所用的单体、共聚单体和其他助剂可加入到最初的投料中,或者可以部分地加入到最初的投料中,其余部分延后送入反应器中。

[0055] 用于聚合反应的压力可以在 280-20,000kPa 范围变化,取决于反应设备的容量,选择的引发剂体系以及单体选择。聚合反应压力优选在 2,000-11,000kPa,最优选 2,750-7000kPa。

[0056] 本发明方法制备的含氟聚合物是长链支化的无凝胶聚合物。本文中“无凝胶”是指含氟聚合物的凝胶含量,以聚合物总重量为基准,小于 5 重量%,优选小于 2 重量%,最优选小于 1 重量%。凝胶是指在标准溶解条件下聚合物中不溶于常规含氟聚合物溶剂如丙酮、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或 DMSO 的部分。

[0057] 含氟聚合物的支链数量和分子量可以通过调节温度、引发剂进料速度和助引发剂量来控制。本文中“长链”支化表示平均支链大于缠结之间的临界分子量。对聚偏二氟乙烯聚合物,长链支化约为 2,500g/mol。除了长链支化外,预期还存在短链支化。含氟聚合物

的重均分子量在 20,000-2,000,000g/mol 范围。对可熔体加工的应用,平均分子量优选在 100,000-600,000 范围,而较低分子量的支化含氟聚合物可以用作加工助剂。

[0058] 乳液聚合的产物是胶乳,该产物可以这种形式,通常是在滤除聚合过程中形成的固态副产物后使用,或者该产物可凝聚分离固体,然后可以洗涤和干燥。为了以胶乳形式使用,可以通过进一步添加另外的表面活性剂使胶乳稳定,该表面活性剂可以是相同或不同的离子型表面活性剂,或者是不同类型,如非离子型表面活性剂。对固体产物,该胶乳用机械方式凝聚或通过添加剂盐或酸凝聚,然后通过熟知的方法如通过过滤进行分离。分离后,固体产物通过洗涤或其他方法进行纯化,并干燥以作为粉末使用,还可以加工成粒料。固体产物也可以与溶剂混合,并作为溶剂的分散液或溶液使用。

[0059] 本发明方法制备的支化含氟聚合物与线型含氟聚合物相比,改善了流变性。这些性质可由粘度曲线来表征,该粘度曲线显示较低的剪切稀化开始,较低的幂律指数“n”,对相同分子量较高的熔体强度和较高的预拉伸比。此外,如模量和拉伸强度的固态性能保持与常规含 VF_2 单体的含氟聚合物相类似。

[0060] 本发明的含氟聚合物回转半径小于同样重均分子量的类似组成的线型含氟聚合物的回转半径。

[0061] 此外,本发明的含氟聚合物显示应变硬化。本文所用术语“应变硬化”表示材料抗超出一定应变值的单轴向或双轴向拉伸的能力,表明该聚合物含有支链。

[0062] 因为本发明的含氟聚合物改善了流变性,本发明的含氟聚合物可以应用于要求熔体流变性的领域,如吹塑薄膜,纺丝,挤坯吹塑,热成形和刚性泡沫体。

[0063] 本发明的含氟聚合物的幂律指数“n”在 0.25-0.5 范围。

[0064] 本发明的含氟聚合物显示的最大 DDR 在 5-80。DDR 定义为拉伸速度与挤出速度的比值。

[0065] 实施例

[0066] 常规:使用去离子水。SURFLON 111 由旭友 (Asahi) 提供。

[0067] LUPEROX DTA 是过氧化二叔戊基 (CAS#10508-09-5),

[0068] LUPEROX 230 是 4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯 (CAS#995-33-5)

[0069] 比较例 1、2 和 3 是工业级的 KYNAR 聚合物,由阿科玛 (Arkema) 制造,是采用标准乳液聚合,使用氟化表面活性剂和过二碳酸异丙酯作为引发剂制备的(如美国专利 3,247,396;4,569,978 和 6,187,885 所述,以及以后在美国专利 3,857,827,4,076,929,4,360,652,4,569,978,6,187,885 中改进的,这些专利文献通过参考引用于此)。这些聚合物是线型聚合物,其组成和分子量与下面实施例的支化含氟聚合物相似。

[0070] 实施例 1

[0071] 使用 Surflon 111(来自旭友)与过硫酸钾以及作为引发剂的 Luperox 230,制备偏二氟乙烯均聚物。在 2 加仑的不锈钢反应器中加入 4300 克水,75 克 15 重量% Surflon 111 表面活性剂的水溶液,5.5 克乙酸乙酯,1.68 克 Luperox 230。该混合物用氩气吹扫并搅拌 10 分钟。将反应器密封,继续进行搅拌,加热该反应器至 135℃。在反应器中通入偏二氟乙烯,使压力达到 4600kPa。然后,以 2-120 克/小时的速度,30 分钟后降低到 60 克/小时的速度,连续加入 1.6 重量%过硫酸钾溶液。保持反应温度在 125℃,根据需要添加偏二氟乙烯,以保持反应压力。2.5 小时后,停止加入偏二氟乙烯。继续搅拌 10 分钟,加入引

发剂并保持温度。然后停止加入引发剂,搅拌 15 分钟后,停止加热。冷却至室温后,排空剩余气体,通过不锈钢网排空反应器中的胶乳。对该胶乳固体的重量测量显示,固体聚合物为 22 重量%。

[0072] 实施例 2

[0073] 实施例 2 与实施例 1 类似,不同之处是改变 Luperox 230 助引发剂量。在 2 加仑的不锈钢反应器中加入 4300 克水,75 克 15 重量% Surflon 111 表面活性剂的水溶液,5.5 克乙酸乙酯,1.40 克 Luperox 230。该混合物用氩气吹扫并搅拌 10 分钟。将反应器密封,继续进行搅拌,加热该反应器至 135℃。在反应器中通入偏二氟乙烯,使压力达到 4600kPa。然后,以 2-120 克/小时的速度,30 分钟后降低到 60 克/小时的速度,连续加入 1.6 重量% 过硫酸钾溶液。保持反应温度在 125℃,根据需要添加偏二氟乙烯,以保持反应压力。2.5 小时后,停止加入偏二氟乙烯。继续搅拌 10 分钟,加入引发剂并保持温度。然后停止加入引发剂,搅拌 15 分钟后,停止加热。冷却至室温后,排空剩余气体,通过不锈钢网排空反应器中的胶乳。对该胶乳固体的重量测量显示,固体聚合物为 22 重量%。

[0074] 实施例 3

[0075] 实施例 3 与实施例 1 类似,不同之处是没有使用 Luperox 230。在 2 加仑的不锈钢反应器中加入 4300 克水和 75 克 15 重量% Surflon 111 表面活性剂的水溶液。该混合物用氩气吹扫并搅拌 10 分钟,然后加入 5.5 克乙酸乙酯。将反应器密封,继续进行搅拌,加热该反应器至 135℃。在反应器中通入偏二氟乙烯,使压力达到 4600kPa。然后,以 2-120 克/小时的速度,30 分钟后降低到 60 克/小时的速度,连续加入 1.6 重量% 过硫酸钾溶液。保持反应温度在 125℃,根据需要添加偏二氟乙烯,以保持反应压力。2.5 小时后,停止加入偏二氟乙烯。继续搅拌 10 分钟,加入引发剂并保持温度。然后停止加入引发剂,搅拌 15 分钟后,停止加热。冷却至室温后,排空剩余气体,通过不锈钢网排空反应器中的胶乳。对该胶乳固体的重量测量显示,固体聚合物为 20.5 重量%。

[0076] 实施例 4

[0077] 实施例 4 与实施例 1 类似,不同之处是使用 HFP 作为共聚单体。在 2 加仑的不锈钢反应器中加入 600 克水,250 克 1 重量% Surflon 111 表面活性剂的水溶液,0.5 克乙酸乙酯,0.30 克 Luperox 230。该混合物用氩气吹扫并搅拌 10 分钟。将反应器密封,继续进行搅拌,加热该反应器至 125℃。在反应器中通入偏二氟乙烯和六氟乙烯(比例为 7/1),使压力达到 640kPa。然后,以 2-5 毫升/分钟的速度连续加入 0.5 重量% 过硫酸钾溶液。保持反应温度在 125℃,根据需要以 7/1 的比例添加偏二氟乙烯和六氟乙烯,以保持反应压力。2.5 小时后,停止加入偏二氟乙烯和六氟乙烯。继续搅拌 10 分钟,加入引发剂并保持温度。然后停止加入引发剂,搅拌 15 分钟后,停止加热。冷却至室温后,排空剩余气体,通过不锈钢网排空反应器中的胶乳。对该胶乳固体的重量测量显示,固体聚合物为 21 重量%。

[0078] 实施例 5

[0079] 实施例 5 与实施例 1 类似,不同之处是,使用 Luperox DTA 作为助引发剂。在 2 加仑的不锈钢反应器中加入 645 克水,200 克 1 重量% Surflon 111 表面活性剂的水溶液,2 克乙酸乙酯,0.38 克 Luperox DTA。该混合物用氩气吹扫并搅拌 10 分钟。将反应器密封,继续进行搅拌,加热该反应器至 135℃。在反应器中通入偏二氟乙烯,使压力达到 4600kPa。然后,以 2-5 毫升/分钟的速度连续加入 0.5 重量% 过硫酸钾溶液。保持反应温度在 135℃,

根据需要添加偏二氟乙烯,以保持反应压力。2.5 小时后,停止加入偏二氟乙烯。继续搅拌 10 分钟,加入引发剂并保持温度。然后停止加入引发剂,搅拌 15 分钟后,停止加热。冷却至室温后,排空剩余气体,通过不锈钢网排空反应器中的胶乳。对该胶乳固体的重量测量显示,固体聚合物为 21 重量%。

[0080] 表 1

[0081]

性质	比较例 1	实施例 1	比较例 2	实施例 2	比较例 3	实施例 3
Mw (kg/mol)	263	300	290	350	424	588
Mw/Mn	1.9	2.7	2.0	2.5	2.3	3.5
Mz (kg/mol)	212	899	246	715	467	2,230
Tm (°C)	167.0	163.1	169.4	162.9	168.8	162.5
ΔH (J/g)	56.1	50.3	55.8	53.3	55.8	49.9

[0082] 表 1 列出了列举的例子的分子量。测试方法是标准经典尺寸排阻色谱 (SEC),结合多角度光散射 (MALS)。还报道了熔点和熔化热,是采用标准 DSC 技术在二次加热期间测定的。

[0083] 图 1 示出由振动应变流变仪在 230°C 测定的复数粘度与频率的关系曲线。实施例 1、2 和 3 与比较例相比,显示粘度曲线发生旋转。这种旋转可由较高的低频粘度以及较高频率下较低粘度来表征。这种现象称作剪切稀化。这表示这聚合物的结构从线型向支化变化。可看到支化聚合物显示较低的剪切稀化开始。

[0084] 图 2 示出振动应变流变仪在 230°C 测定的储能模量与频率的关系曲线。实施例 1、2 和 3 中显示提高了低频时储能模量,表明因存在链支化而具有高弹性。

[0085] 图 3 示出由长丝拉伸装置,结合毛细管流变仪测定的熔体强度随预拉伸比而变化。于 180°C 通过孔模挤出长丝,然后以恒定的加速度进行拉伸。对于相同分子量或粘度,支化的样品显示有较高的熔体强度和较低预拉伸比。

[0086] 表 2

[0087]

样品	最大熔体强度 (mN)	最大 DDR
比较例 1	50	62
实施例 1	150	30
比较例 2	115	37
实施例 2	165	10

比较例 3	300	5
实施例 3	280	13

[0088] 表 2 列出最大拉伸力和预拉伸比。

[0089] 图 4 示出由拉伸流变仪, 在 180℃测定的拉伸粘度与时间的关系曲线。由振动应变流变仪测定 LVE 测量值, 以确定零剪切粘度, 采用特鲁顿定律将该粘度转换为零拉伸粘度。由拉伸流变仪, 以 5s^{-1} 拉伸速率测定拉伸粘度测量值。本领域中已经确定线型聚合物 (如 Kynar 比较例 1、2 和 3) 不显示瞬态零拉伸粘度发生变化。本发明的支化聚合物显示瞬态零拉伸粘度发生变化 (表现出应变硬化行为)。

[0090] 图 5 示出由毛细管流变仪, 在标准条件, 并使用 30/1 比值的孔模测定的表观粘度随表观剪切速率而变化。

[0091] 表 3

[0092]

样品	熔体粘度 (千泊)	膨胀比
比较例 1	11.7	1.14
实施例 1	12.0	2.39
比较例 2	25.0	1.54
实施例 2	20.4	1.92
比较例 3	33.6	1.67
实施例 3	32.9	1.87

[0093] 表 3 列出在 180℃和 110sec^{-1} 的熔体粘度。使用激光束以动态方式测定膨胀比。支化的 PVDF 的较高膨胀比表现出高弹性, 是存在支链的结果。

旋转流变测定法数据 : 粘度曲线相交显示提高了剪切稀化

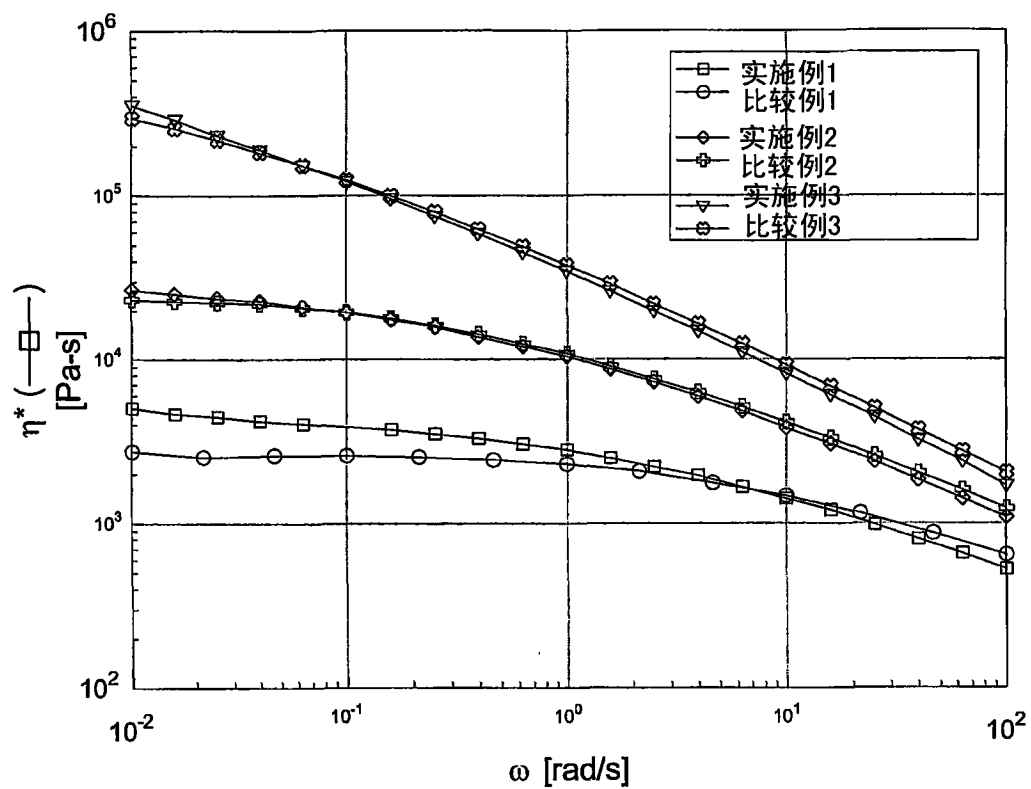


图 1

旋转流变测定法 : 显示提高了低频时的储能模量

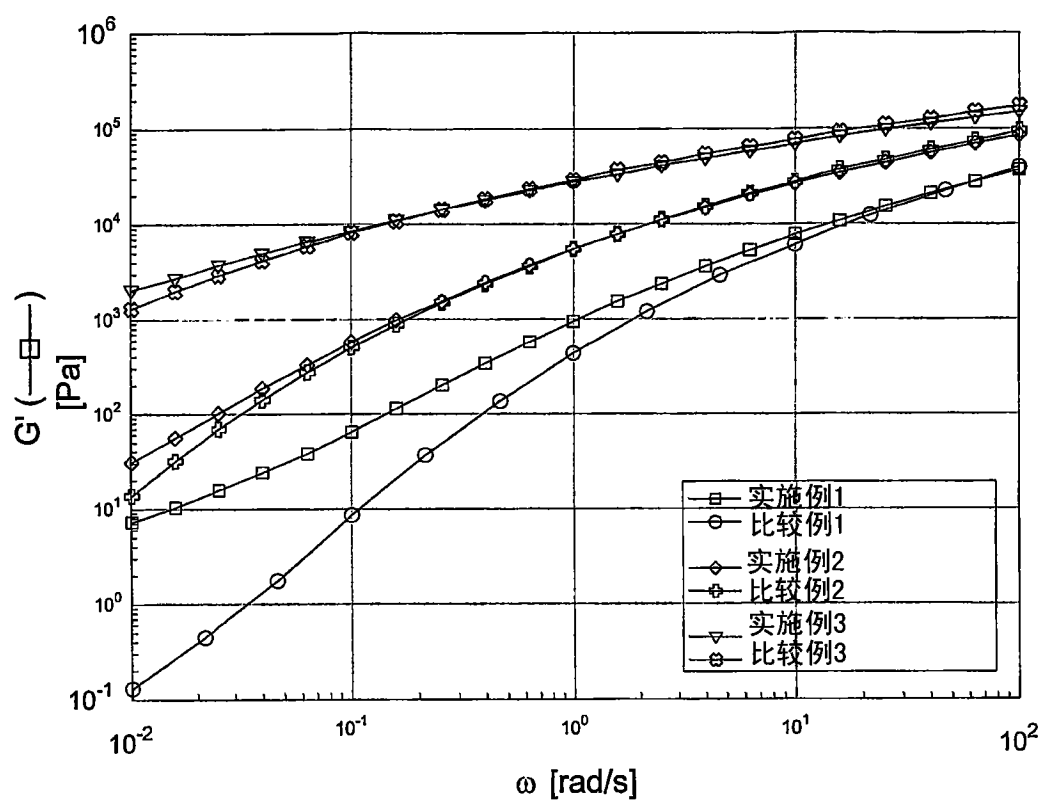


图 2

熔体强度测定：力随预拉伸比而变化

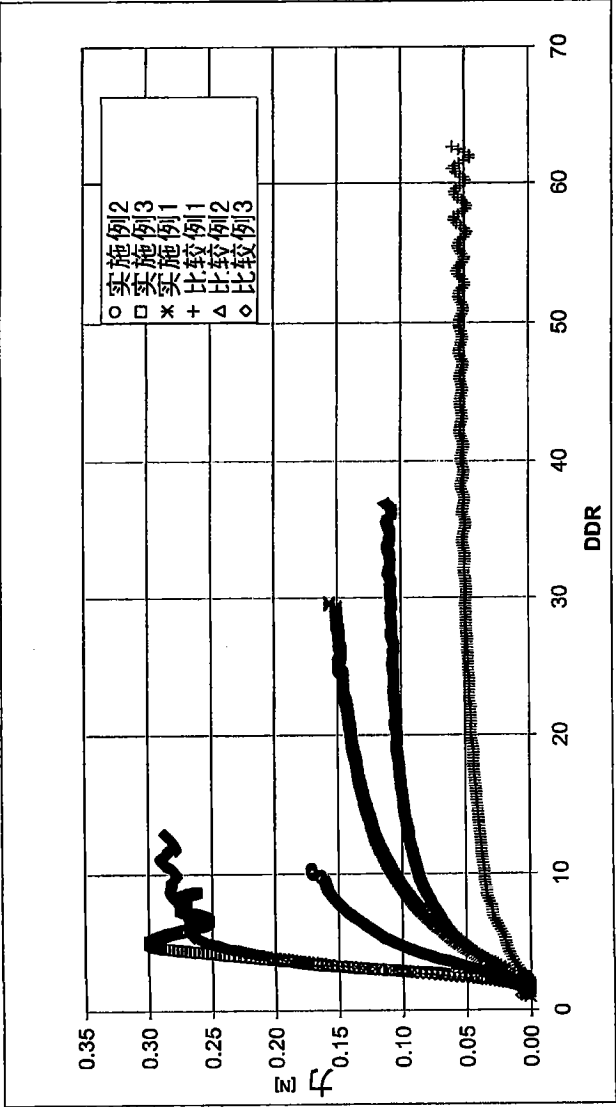


图 3

拉伸粘度：应变硬化程度的测量

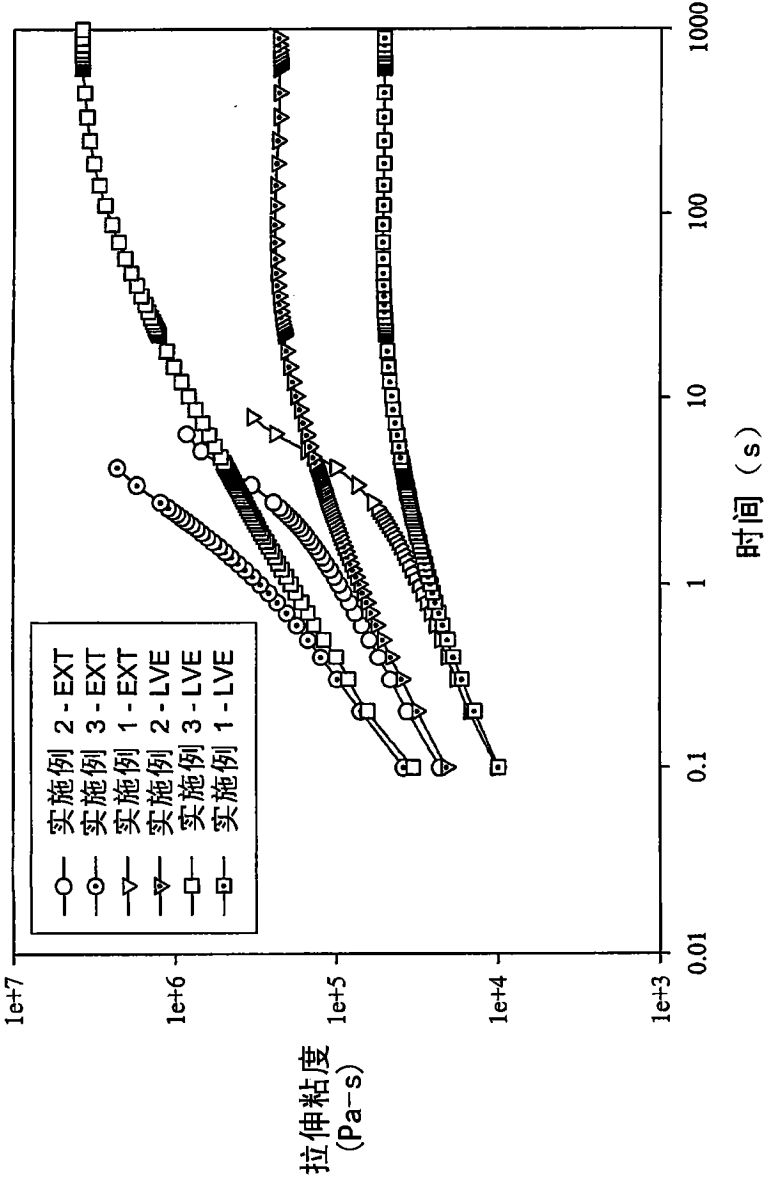


图 4

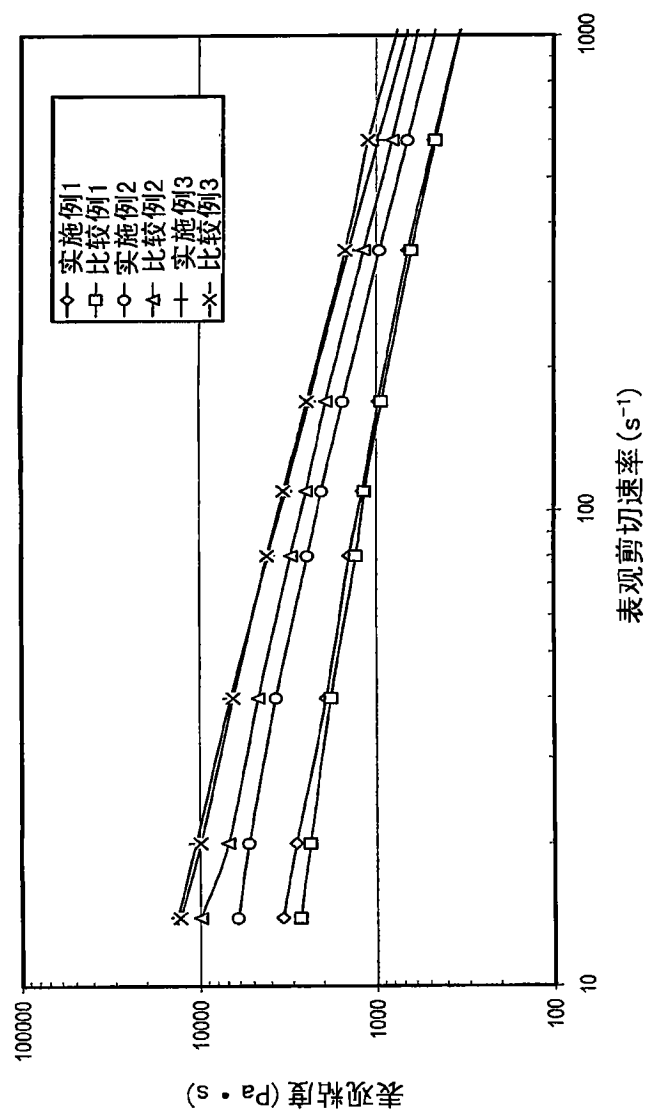


图 5