



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688040 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200880023823. 9

(22) 申请日 2008. 07. 02

(30) 优先权数据

60/949, 017 2007. 07. 11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/068977 2008. 07. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/009361 EN 2009. 01. 15

(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 哈罗德·卡斯帕 克劳斯·欣策

马克·W·穆格利

斯特凡·V·弗里德里希

(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 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

C08L 27/12 (2006. 01)

C08F 12/20 (2006. 01)

C08F 214/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2004/111124 A2, 2004. 12. 23,

W0 2006/057331 A1, 2006. 06. 01,

US 4748204 , 1988. 05. 31,

CN 1354770 A, 2002. 06. 19,

W0 2006/057332 A1, 2006. 06. 01,

审查员 韩晓洁

权利要求书 3 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

用于熔融加工热塑性含氟聚合物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种方法, 包括熔融加工第一组合物。所述第一组合物包含松弛指数为 0. 93 至 1. 0 的第一含氟聚合物以及松弛指数为 0. 30 至 0. 92 的第二含氟聚合物。一种方法, 包括熔融加工第一组合物, 其中所述第一组合物包含 LCBI 为 0 至 0. 1 的第一含氟聚合物以及 LCBI 为至少 0. 2 的第二含氟聚合物。一种方法, 包括熔融加工第一组合物, 其中所述第一组合物包括具有第一含氟聚合物部分和第二含氟聚合物部分的核-壳聚合物。所述挤出产物与在现有的含氟聚合物中所观察到的相比, 具有较低的宽度均匀性指数值。

1. 一种方法,包括:

熔融加工第一组合物以得到挤出产物,其中所述第一组合物包含松弛指数为 0.93 至 1.0 的第一含氟聚合物以及松弛指数为 0.30 至 0.92 的第二含氟聚合物,其中所述第一和第二含氟聚合物是可熔融加工的以及热塑性的并且具有 100℃至 320℃的熔点;

其中所述挤出产物与通过熔融加工对比组合物形成的对比挤出产物相比,具有较低的宽度均匀性指数值,其中所述对比组合物包含所述第一聚合物并且不含所述第二聚合物,其中所述宽度均匀性指数表示如下:

$$r_s = a_s / \bar{b} \text{ 公式 1}$$

$$a_s = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2} \text{ 公式 2}$$

其中:

$a_s$ :宽度均匀性指数,为选定位置  $i$  处的膜宽度与平均膜宽度 $\bar{b}$ 的平均偏差;

$n$ :随机选定位置的数量;

$i$ :随机选定的位置;

$b_i$ :在随机选定的位置  $i$  处测得的膜宽度;

$\bar{b}$ :所有选定位置上的平均膜宽度。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第二含氟聚合物衍生自:

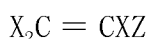
(a) 一种或多种气态氟化单体,和

(b) 一种或多种改性剂,以及

(c) 任选地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。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述气态氟化单体选自四氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、全氟乙烯基醚以及它们的混合物。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述改性剂为具有连接至烯烃的双键碳上的溴或碘原子的烯烃,并且对应于如下通式:



其中各个  $X$  是相同的或不同的,并且选自氢、F、Cl、Br 和 I,前提条件是至少一个  $X$  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。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中  $X$  选自氢、F 和 Br,前提条件是至少一个  $X$  表示 Br 并且  $Z$  为氢、F、Br、全氟烷基或全氟烷氧基。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第二含氟聚合物为全氟化聚合物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,基于所述第一和第二含氟聚合物的总重量,包含 0.1 至 90 重量%的所述第二含氟聚合物和 10 至 99.9 重量%的所述第一含氟聚合物。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,基于所述第一和第二含氟聚合物的总重量,包含 5 至 50 重量%的所述第二含氟聚合物和 50 至 95 重量%的所述第一含氟聚合物。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一和第二含氟聚合物为均匀混合物的形式。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第二含氟聚合物和所述第一含氟聚合物衍

生自相同的单体单元。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一含氟聚合物选自四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;聚偏二氟乙烯;四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物;四氟丙烯和全氟(烷基乙烯基)醚的共聚物;以及四氟乙烯和全氟(烷氧基乙烯基)醚的共聚物。

12. 一种方法,包括熔融加工第一组合物以得到挤出产物,其中所述第一组合物包含具有第一含氟聚合物部分和第二含氟聚合物部分的核-壳聚合物,其中与所述第一聚合物部分具有相同化学结构的含氟聚合物具有 0.93 至 1.0 的松弛指数,与所述第二含氟聚合物部分具有相同化学结构的含氟聚合物具有 0.3 至 0.92 的松弛指数,

其中所述第一含氟聚合物部分与所述第二含氟聚合物部分的质量比为 1000 : 1 至 1 : 9;

另外其中所述挤出产物与通过熔融加工对比组合物形成的对比挤出产物相比,具有较低的宽度均匀性指数值,其中所述对比组合物包含与所述第一聚合物部分具有相同化学结构的、松弛指数为 0.93 至 1.0 的所述含氟聚合物,并且所述对比组合物不含与所述第二含氟聚合物部分具有相同化学结构的、松弛指数为 0.3 至 0.92 的所述聚合物,其中所述宽度均匀性指数表示如下:

$$r_s = a_s / \bar{b} \text{ 公式 1}$$

$$a_s = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2} \text{ 公式 2}$$

其中:

$a_s$ : 宽度均匀性指数,为选定位置  $i$  处的膜宽度与平均膜宽度  $\bar{b}$  的平均偏差;

$n$ : 随机选定位置的数量;

$i$ : 随机选定的位置;

$b_i$ : 在随机选定的位置  $i$  处测得的膜宽度;

$\bar{b}$ : 所有选定位置上的平均膜宽度。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述核-壳聚合物的核为所述第一含氟聚合物。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述核-壳聚合物的核为所述第二含氟聚合物。

15. 一种方法,包括熔融加工第一组合物以得到挤出产物,其中所述第一组合物包含松弛指数为 0.93 至 1.0 的第一含氟聚合物以及松弛指数为 0.30 至 0.92 的第二含氟聚合物,其中所述第一和第二含氟聚合物是可熔融加工的以及热塑性的并且具有 100℃ 至 320℃ 的熔点;其中所述挤出产物的厚度均匀性指数值低于通过熔融加工对比组合物形成的对比挤出产物的厚度均匀性指数值的 1/4,其中所述对比组合物包含所述第一聚合物并且不含所述第二聚合物,其中所述厚度均匀性指数表示如下:

$$r_s = c_s / \bar{d} \text{ 公式 3}$$

$$c_s = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2} \text{ 公式 4}$$

其中:

$c_s$ : 厚度均匀性指数,为选定位置  $i$  处的膜厚度与平均膜厚度  $\bar{d}$  的平均偏差;

$n$ :随机选定位置的数量;

$i$ :随机选定的位置;

$d_i$ :在随机选定的位置  $i$  处测得的膜厚度;

$\bar{d}$ :所有选定位置上的平均膜厚度。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中熔融加工选自线材和缆材挤出、管材挤出、膜挤出、以及吹模。

17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述熔融挤出产物形成选自线材或缆材、膜、以及管材的制品。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将至少一种选自有机填料和无机填料的填料添加至所述第一和第二含氟聚合物中的至少一者中。

## 用于熔融加工热塑性含氟聚合物的方法

### 背景技术

[0001] 含氟聚合物由于诸如耐热性、耐化学性、耐候性以及 UV 稳定性之类的数种理想性质而已经被用于多种应用。含氟聚合物包括诸如四氟乙烯 (TFE)、三氟氯乙烯 (CTFE) 和 / 或偏二氟乙烯 (VDF) 之类的气态氟化烯烃与一种或多种诸如六氟丙烯 (HFP) 或全氟乙烯基醚 (PVE) 或非氟化烯烃 (例如乙烯 (E) 和丙烯 (P)) 之类的气态或液态共聚单体的均聚物和共聚物。

[0002] 含氟聚合物包括可熔融加工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 (例如不大于 1 重量%) 共聚单体的共聚物因为高分子量和高熔融粘度而一般不可利用常规设备进行熔融加工。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形成为所期望的制品和形状。

[0003] 可熔融加工的热塑性含氟聚合物也是已知的, 并且这些可熔融加工的热塑性含氟聚合物可以由氟化和 / 或非氟化单体的多种组合获得。因为它们可熔融加工, 所以可以用常规设备加工。可熔融加工的热塑性含氟聚合物包括总体上无定形的含氟聚合物和具有明显结晶度的含氟聚合物。总体上无定形的含氟聚合物通常用于通过固化或硫化该含氟聚合物来制备含氟弹性体。虽然弹性体性能一般在固化之后获得, 但是用于制备含氟弹性体的含氟聚合物常常也被称为含氟弹性体。具有明显的结晶度并因此具有明确可测的显著熔点的可熔融加工型热塑性含氟聚合物在本领域被称为含氟热塑性塑料或热塑性含氟聚合物。

[0004] 含氟热塑性塑料的挤出速率不应高于聚合物熔体发生熔体破裂时的速率。这在诸如线材和缆材挤出、膜挤出、吹胀薄膜挤塑和注模之类的热成型工艺中可能是重要的。如果挤出速率超过发生熔体破裂时的速率 (称为临界剪切速率), 则导致挤出制品具有不期望的粗糙表面。

[0005] 双峰态含氟热塑性塑料 (例如 THV 和 FEP) 已经被用于试图通过充分增宽挤出的聚合物的分子量分布 (MWD) 来提高挤出速度, 从而提高临界剪切速率。然而, 临界剪切速率的增加通常伴随着更低的整体机械性能 (例如抗挠寿命)。

[0006] 在线材和缆材挤出中, 含氟热塑性塑料的加工速率也可以通过如下方式来提高: 利用具有较大孔口的挤出模头, 然后将挤出的熔体拉伸到所期望的最终直径。熔体拉伸通常由拉伸比来表征, 所述拉伸比被计算为模头开口的横截面积与成品挤出物的横截面积的比值。线材和缆材挤出的典型拉伸比为大约 100。然而, 这种熔体拉伸包括高的拉伸速率, 其表征了熔体拉伸的速率。拉伸速率通常为 1 到 10001/s 的量级。聚合物熔体应该显示具有足够高的拉伸粘度。否则, 聚合物熔体在挤出中的锥体稳定性将不足, 从而导致不期望的挤出制品的直径变化以及频繁的锥体断裂。

[0007] 提高锥体稳定性的其它尝试包括使用全氟乙烯基醚 (PVE), 例如与 FEP 一起使用。人们已经尝试添加 PVE (作为含氟热塑性塑料中的共聚单体), 以便在提高含氟热塑性塑料的加工速率的同时保持机械性能。但是, 在含氟热塑性塑料中额外加入 PVE 提高了制造成本, 这可能不是所期望的。此外, 可能发生模头沉积物 (“模头流涎”) 的形成, 尤其是在宽 MWD 的含氟热塑性塑料的情况下。在快速挤出工序 (例如线材和缆材绝缘) 中, 大量累积的

模头沉积物把模头隔开,并可能导致熔融锥体断裂(“锥体断裂”),从而导致生产工艺的中断。

## 发明内容

[0008] 存在对可以在较高剪切速率下进行熔融加工并显示较高的宽度均匀性的含氟热塑性塑料、以及对包括熔融加工这种含氟热塑性塑料的方法的需要。

[0009] 在一个方面,本发明涉及包括熔融加工第一组合物的方法,其中所述第一组合物包含可熔融加工的以及热塑性的含氟聚合物或者各自具有 100℃至 320℃的熔点的含氟聚合物的共混物。第一组合物包含松弛指数为 0.93 至 1.0 的第一含氟聚合物以及松弛指数为 0.3 至 0.92 的第二含氟聚合物。所述挤出产物与通过熔融加工对比组合物形成的对比挤出产物相比,具有较低的宽度均匀性指数值(即,为较均匀的),其中所述对比组合物包含第一聚合物且不含第二聚合物。

[0010] 在另一个方面,本发明涉及包括熔融加工上述第一组合物以得到挤出产物的方法,其中第一和第二含氟聚合物是可熔融加工的以及热塑性的并且具有 100℃至 320℃的熔点。另外,第一和第二含氟聚合物可溶于有机溶剂中,其中各种组分的特征在于第一含氟聚合物具有 0 至 0.1 的长链支化指数(LCBI)并且第二含氟聚合物具有至少 0.2 的 LCBI。所得的挤出产物与通过熔融加工对比组合物形成的对比挤出产物相比,具有较低的宽度均匀性指数值,其中所述对比组合物包含第一聚合物且不含第二聚合物。

[0011] 在另一方面,本发明涉及包括熔融加工第一组合物以给出挤出产物的方法,其中所述第一组合物包含核-壳聚合物。核-壳聚合物具有第一含氟聚合物部分和第二含氟聚合物部分。与第一含氟聚合物部分具有相同的化学结构的含氟聚合物的松弛指数为 0.93 至 1.0,并且与第二含氟聚合物部分具有相同的化学结构的含氟聚合物的松弛指数为 0.3 至 0.92。所述挤出产物与通过熔融加工对比组合物形成的对比挤出产物相比,具有较低的宽度均匀性指数值,其中所述对比组合物包含与第一聚合物部分具有相同的化学结构的、松弛指数为 0.93 至 1.0 的含氟聚合物,并且所述对比组合物不含与第二含氟聚合物部分具有相同的化学结构的、松弛指数为 0.3 至 0.92 的聚合物。

[0012] 在一些实施例中,据发现本文所述的方法可导致挤出产物与单独的第一含氟聚合物的临界剪切速率相比,具有提高的临界剪切速率。另外在一些实施例中,所述组合物可表现出显著的应变硬化,这一般提高了在拉伸变形(拉伸)下的熔体张力。对于具有直链聚合物链结构的现有技术的常规聚合物没有观察到此现象。应变硬化导致熔体具有愈合锥体的不均匀性的能力(所谓的自愈合效应)。因此,在这些实施例中,挤出制品的宽度和/或厚度可显示具有改善的均匀性。此流变特性使得所述组合物的这些实施例适用于具有高的拉伸比的应用。

[0013] 在另一个方面,本说明书涉及上述组合物在制品挤出、特别是在线材和缆材、管材和膜的挤出中以及在吹模工艺中的用途。

[0014] 在另一个方面,本说明书涉及包括熔融加工第一组合物以得到挤出产物的方法,其中所述第一组合物包含松弛指数为 0.93 至 1.0 的第一含氟聚合物以及松弛指数为 0.30 至 0.92 的第二含氟聚合物,其中所述第一和第二含氟聚合物是可熔融加工的以及热塑性的并且具有 100℃至 320℃的熔点。所述挤出产物的厚度均匀性指数低于通过熔融加工对

比组合物形成的对比挤出产物的厚度均匀性指数的 1/4, 其中所述对比组合物包含第一聚合物并且不含第二聚合物。该比率不需要适用于每个拉伸速率, 但其对于至少一些拉伸速率值 (如, 1 至 10 1/s) 是存在的。如本文所提供的以及从本发明的实例中所显而易见的, 观察到的改善的相对尺寸可与挤出模头的尺寸、挤出的类型 (膜、管材等)、以及其它条件有关。

[0015] 对于本说明书, 如果聚合物的熔融粘度足够低, 使得该聚合物可以在用于挤出聚合物的常规挤出设备中进行加工, 则认为该含氟聚合物是可熔融加工的。在加工温度 (如 250 至 400℃) 下这通常对应于不超过 10<sup>6</sup>Pa\*s、优选 10<sup>2</sup> to 10<sup>5</sup>Pa\*s 的熔融粘度。

[0016] 与本发明有关的术语“共聚物”应该一般地理解为表示这样的聚合物, 该聚合物包含衍生自所指明的单体的重复单元, 但是不排除任选存在衍生自没有明确指明的其它单体的其它另外的重复单元。因此, 例如术语“单体 A 和 B 的共聚物”包括 A 和 B 的二元共聚物以及具有除 A 和 B 之外的其它单体的聚合物, 例如三元共聚物和四元共聚物。

[0017] 与挤出制品和本文所述的方法有关的术语“宽度均匀性”和“厚度均匀性”可表示为“均匀性指数”, 其测定了挤出制品的宽度或厚度的标准偏差。均匀性指数值越低, 则所加工制品具有的均匀性越高。均匀性指数可表示如下:

[0018] 宽度均匀性指数

[0019]  $r_s = a_s / b$  公式 1

[0020]  $a_s = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2}$  公式 2

[0021] 其中:

[0022]  $a_s$ : (宽度均匀性指数) 选定位置 i 处的膜宽度与平均膜宽度  $\bar{b}$  的平均偏差

[0023] n: 随机选定位置的数量

[0024] i: 随机选定的位置

[0025]  $b_i$ : 在随机选定的位置 i 处测得的膜宽度

[0026]  $\bar{b}$ : 所有选定位置上的平均膜宽度厚度均匀性指数

[0027] 厚度均匀性指数

[0028]  $r_s = c_s / \bar{d}$  公式 3

[0029]  $c_s = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}$  公式 4

[0030] 其中:

[0031]  $c_s$ : (厚度均匀性指数) 选定位置 i 处的膜厚度与平均膜厚度 d 的平均偏差

[0032] n: 随机选定位置的数量

[0033] i: 随机选定的位置

[0034]  $d_i$ : 在随机选定的位置 i 处测得的膜厚度

[0035]  $\bar{d}$ : 所有选定位置上的平均膜厚度

## 具体实施方式

[0036] 有必要开发用于改进含氟热塑性塑料加工的方法。与其它的技术聚合物相比,含氟聚合物的分子量分布(MWD)是相对窄的(通常 $M_w/M_n$ 为1.6至2.5)。窄的MWD导致具有显著的牛顿粘度平台的平坦的、类似的粘度曲线。这种加工特性(低结构粘度)往往会在含氟聚合物的熔融加工期间导致不太显著的剪切致稀。

[0037] 不太显著的剪切致稀往往可以导致含氟聚合物熔融挤出的加工瓶颈。然而,增加可加工性的典型溶液,例如使用多峰聚合物,可导致含氟聚合物体系中的机械性能下降。

[0038] 在本说明书中,已经发现的是,包含具有长支链的含氟聚合物和直链含氟聚合物的混合物的熔融加工组合物可显示改善的加工性且同时保持相对窄的MWD(因而,保持了含氟聚合物的有益机械性能)。包含这些混合物的这种组合物的熔融流变学特性基本不同于单独的直链含氟聚合物的熔融流变学特性。包含具有长支链的含氟聚合物的组合物显示出仅可利用具有宽MWD的直链材料实现的显著结构粘度。

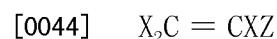
[0039] 本说明书还发现包含具有长支链的含氟聚合物的熔融加工组合物可受益于拉伸流动中的显著应变硬化。这种应变硬化行为可在涉及拉伸力的挤出工艺(例如,熔融挤出工艺)中产生极大的加工优点。熔融挤出工艺包括(例如)熔体纺丝、线材和缆材挤出、吹塑薄膜、软管挤出、膜挤出、管材挤出、以及中空物体的吹模。在一些实施例中,增加的应变硬化可导致挤出熔融锥体的稳定性增加。此外,熔体轮廓的局部收缩可为自愈合的。因此,挤出制品可为自愈合的并且因而获得较高度度的宽度均匀性以及壁厚度均匀性。

[0040] 与先前的方法相比,利用本文所述的方法制备的熔融挤出制品的整体质量可为改善的。此外,由于利用本文所述的方法制备的制品赋予较低的宽度均匀性指数值,因此产生较少的废料。因此,本发明与此前的方法相比可提供某些经济和环境优点。

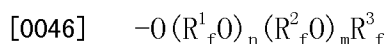
[0041] 在一个方面,本发明涉及包括熔融加工第一组合物的方法,其中所述第一组合物包括可熔融加工的热塑性含氟聚合物或者各自具有100℃至320℃的熔点的含氟聚合物的共混物。第一组合物包含松弛指数为0.93至1.0的第一含氟聚合物以及松弛指数为0.3至0.92的第二含氟聚合物。所述挤出产物与通过熔融加工对比组合物形成的对比挤出产物相比,具有较低的宽度均匀性指数值,其中所述对比组合物包含第一聚合物且不含第二聚合物。

[0042] 在一个实施例中,第二含氟聚合物衍生自(a)一种或多种气态氟化单体;(b)一种或多种改性剂;以及(c)任选地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。在一个实施例中,一种或多种改性剂是在双键的至少一个碳原子上具有溴或碘原子的烯烃。除了包含Br和/或I原子之外,所述烯烃可以是非氟化的,即不包含氟原子;可以是部分氟化的,即某些但不是全部氢原子已为氟原子所取代;或所述烯烃可以是全氟化合物,其中除了被I或Br取代的氢原子之外,所有其它氢原子被氟原子取代。

[0043] 在一个具体实施例中,所述烯烃可以对应于如下的通式:



[0045] 其中各个X可以是相同的或不同的,并且选自氢、F、Cl、Br和I,前提条件是至少一个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。全氟烷基的实例包括具有1至8个碳原子(例如1至5个碳原子)的直链或支链全氟烷基。全氟烷氧基的实例包括在烷基中具有1至8个碳原子(例如1至5个碳原子),从而所述烷基可为直链或支链的那些。全氟聚醚基的实例包括诸如对应于下面化学式的那些:

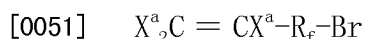


[0047] 其中  $R_f^1$  和  $R_f^2$  各自为具有 1 至 6 个碳原子、尤其是 2 至 6 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基； $m$  和  $n$  独立地为 0 至 10 且  $m+n$  至少为 1；并且  $R_f^3$  为具有 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。

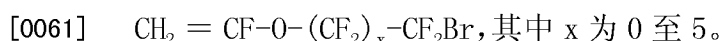
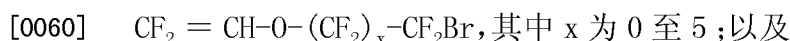
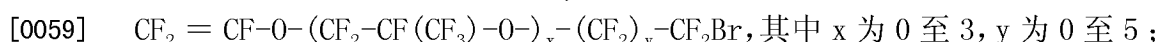
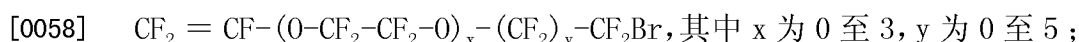
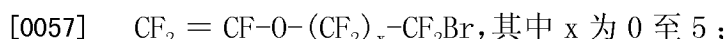
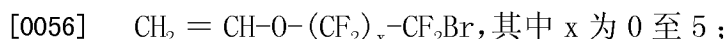
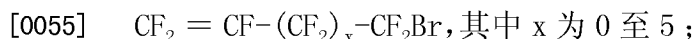
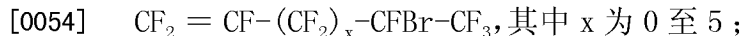
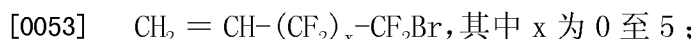
[0048] 在一个具体实施例中，可以使用由式  $X_2C = CXZ$  表示的烯烃，其中  $X$  选自氢、 $F$  和  $Br$ ，前提条件是至少一个  $X$  表示  $Br$ ，并且  $Z$  为氢、 $F$ 、 $Br$ 、全氟烷基或全氟烷氧基。烯烃的具体实例包括 1-溴-1,2,2-三氟乙烯（称为 BTFE）、溴乙烯、1,1-二溴乙烯、1,2-二溴乙烯、1-溴-2,3,3,3-四氟丙烯以及 1-溴-2,2-二氟乙烯（BDFE）。还设想使用含溴或含碘的烯烃的混合物。

[0049] 在其它实施例中，第二含氟聚合物是四氟乙烯与少量碘（全氟烷基）乙烯共聚的非热固性共聚物。具体来讲，碘（全氟烷基）乙烯可以是 4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯（ITFB）。本领域普通技术人员将认识到对改性剂没有特别限制，只要所得聚合物具有小于或等于 0.92（例如从 0.3 至 0.92）的松弛指数即可。

[0050] 在本发明的其他的实施例中，改性剂可以对应于下面的化学式：



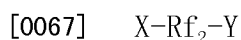
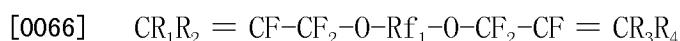
[0052] 其中各个  $X^a$  独立地表示氢、氟、溴、氯或碘； $R_f$  为通常具有 1 至 8 个碳原子的全氟亚烷基、全氟氧亚烷基或二价的全氟聚醚基。溴可包含在  $R_f$  基的末端位置（即，在伯碳原子上），但作为另外一种选择也可以包含在  $R_f$  基的链中（即，在仲碳原子或叔碳原子上）。这种烯烃的实例包括：



[0062] 在本发明的另一个实施例中，使用了根据化学式  $X^aC = CX^a-R_f-Br$  的烯烃与一种或多种在双键处具有溴或碘原子的烯烃的混合物。

[0063] 在另一个实施例中，改性剂可由化学式  $CH_2 = CH-R_f-CH = CH_2$  表示，其中  $R_f$  选自可选地包含一个或多个氧原子的二价全氟脂族基、全氟亚芳基和全氟亚烷芳基。二价全氟脂族基包括（例如）全氟亚烷基和全氟氧亚烷基。此实施例包括（例如）1,8-二乙烯基全氟辛烷；1,6-二乙烯基全氟己烷；以及 1,4-二乙烯基全氟丁烷。

[0064] 在另一个实施例中，改性剂可以是衍生自双烯烃的单体单元。这种双烯烃可描述为具有如下通式中的一种：



[0068] 其中 X 和 Y 彼此独立地选自下列化学式中的一个

[0069]  $R_1R_2C = CR_3-$ 、 $R_1R_2C = CR_3-O-$ 、 $R_1R_2C = CR_3-CR_4R_5-O-$ ；

[0070] 其中各个  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  和  $R_5$  独立地选自  $RF_1$ 、F 或 H，

[0071]  $Rf_1$  选自  $Rf_2$ ，或者为直链或支链的全氟烷基、全氟烷基醚或全氟烷基聚醚残基，并且

[0072]  $Rf_2$  为非氟化或氟化或全氟化芳基，所述芳基（除了烯烃部分外）可为非取代的或者被下列基团取代：

[0073] - 一种或多种除 F 之外的卤素；

[0074] - 一种或多种全氟化烷基残基；

[0075] - 一种或多种全氟化烷氧基残基；

[0076] - 一种或多种全氟化聚氧烷基残基；

[0077] - 一种或多种氟化的、全氟化的或非氟化的苯基或苯氧基部分或它们的组合，其中所述苯基或苯氧基残基可为非取代的或被一种或多种全氟化的烷基、烷氧基或聚烷氧基残基或一种或多种除 F 之外的卤素或者它们的组合取代；

[0078] n 和 m 彼此独立地为 0 至 6 的整数，前提条件是 n 和 m 不同时为 0。

[0079] 根据本说明书的第二含氟聚合物具有所谓的长支链。即，由于存在一个或多个从主链延伸出的支链，因此聚合物不是直链的。尽管无意于受理论的束缚，但据信一旦改性剂聚合到含氟聚合物的主链中，溴或碘原子就从改性剂上被夺走从而产生这些支链。然后，在主链上这样产生的自由基可以引起进一步的聚合，结果使得聚合链形成为主链上的支链。这样的支链在本领域称为长支链或 LCB。

[0080] 用于可熔融加工聚合物组合物的第二含氟聚合物是非线性聚合物，即支链聚合物。如果含氟聚合物可溶于有机溶剂，则支化水平或非线性水平可以通过长链支化指数 (LCBI) 来表征。可如 R. N. Shroff, H. Mavridis; Macromol., 32, 8464-8464 (1999) 以及 34, 7362-7367 (2001) 中所述，按照以下公式确定 LCBI：

$$[0081] \quad LCBI = \frac{\eta_{0,br}^{1/a}}{[\eta]_{br}} \cdot \frac{1}{k^{1/a}} - 1 \quad \text{公式 5}$$

[0082] 在以上公式中， $\eta_{0,br}$  为在温度 T 下测量的分支含氟聚合物的零剪切粘度（单位 Pa·s）， $[\eta]_{br}$  为分支含氟聚合物在能溶解于其中的溶剂中在温度 T' 下的特性粘度（单位 ml/g），a 和 k 为常数。这些常数由下面的公式确定：

$$[0083] \quad \eta_{0,lin} = k \cdot [\eta]_{lin}^a \quad \text{公式 6}$$

[0084] 其中  $\eta_{0,lin}$  和  $[\eta]_{lin}$  分别表示在各个温度 T 和 T' 和相同溶剂中测量的相应直链含氟聚合物的零剪切粘度和特性粘度。因此，LCBI 与所选的测量温度和溶剂的选择方式无关，当然前提条件是：公式 5 和 6 中使用相同的溶剂和温度。

[0085] 可以用于可熔融加工型聚合物组合物中的一些含氟聚合物的 a 值和 k 值以及测试条件如下表所列：

[0086]

| 聚合物                                                         | 测试条件 | a 值 | k 值                  |
|-------------------------------------------------------------|------|-----|----------------------|
| TFE <sub>39</sub> /HFP <sub>11</sub> /VDF <sub>50</sub>     | A    | 5.3 | $2.5 \times 10^{-7}$ |
| TFE <sub>24.5</sub> /HFP <sub>23</sub> /VDF <sub>52.5</sub> | A    | 5.3 | $3.8 \times 10^{-7}$ |
| VDF <sub>78</sub> /HFP <sub>22</sub>                        | A    | 5.3 | $1.3 \times 10^{-7}$ |
| 聚偏二氟乙烯 (PVDF)                                               | B    | 5.3 | $1.2 \times 10^{-7}$ |
| 聚偏二氟乙烯 (PVDF)                                               | C    | 5.3 | $2.2 \times 10^{-7}$ |

[0087] 在上文中, 聚合物中的单体单元的标引表明按摩尔%计的各单元的量, 并且测试条件如下:

[0088] A: 265℃下的剪切粘度和甲基乙基酮中 35℃下的特性粘度

[0089] B: 230℃下的剪切粘度和二甲基甲酰胺中 23℃下的特性粘度

[0090] C: 230℃下的剪切粘度和二甲基甲酰胺中 110℃下的特性粘度

[0091] 可以从上面观察到, 常数“a”看起来与所测试的含氟聚合物无关, 而 k 值随着含氟聚合物的组成和所用的测试条件的不同而变化。

[0092] 第二含氟聚合物的 LCBI 值可以 (例如) 为至少 0.2。第二含氟聚合物的 LCBI 可以为至少 0.3、至少 0.4、或甚至至少 0.5。LCBI 的上限未被本发明具体限定, 并且可以为最多 10、最多 5、或甚至最多 2。一般来讲, 对于具有相似的零剪切速率粘度 ( $\eta_0$ ) 的聚合物, 第二含氟聚合物降低熔体缺陷的效果将随着 LCBI 值的增大而增强。然而, 当支化水平变得太高 (由此 LCBI 值也变得太大) 时, 含氟聚合物可能具有不能溶解在有机溶剂中的凝胶部分。此观测现象可以为含氟聚合物加工物的工作范围提供实际的极限, 但并非必需指明本文所描述的发明的上限。在这样高的支化水平下, 含氟聚合物在可熔融加工型聚合物组合物的加工方面的有益效果可能会减弱, 这是因为含氟聚合物的熔融粘度变得太高了。本领域技术人员可容易地确定合适的 LCBI 值。通常, LCBI 可以从 0.2 至 5, 例如从 0.4 至 2.0。

[0093] 作为另外一种选择, 如果含氟聚合物不溶于任何有机溶剂, 支化水平或非线性度也可以通过松弛指数 n 来表征。如 WO 2004/094491 所公开的, 支链含氟聚合物的松弛指数通常为最多 0.90, 例如 0.2 及以上、0.3 及以上、甚至 0.35 及以上、最多 0.85、甚至最多 0.92。通常, n 越接近 1, 存在的支链越少。

[0094] 含氟热塑性塑料的长支链水平和松弛指数可以通过改变所用的改性剂量而容易地并且可重复地控制。这样, 一般来说, 较低量的改性剂将产生较高的松弛指数, 并且较高量的改性剂将降低松弛指数。额外的信息公开于 Stange 等人的 Macromol. (40, 7, 2409 (2007)) 中。尽管诸如聚合条件之类的其它因素也可能一定程度上影响长支链水平和松弛指数, 但是所需的改性剂的量通常将为最多 0.4 重量% (基于添加到聚合反应中的单体总重量)。改性剂的可用量可以从 0.01 重量%或甚至从 0.05%到最多 0.25 重量%, 甚至最多 0.4 重量%或更高。改性剂可以在聚合反应开始时添加和 / 或可以在聚合反应中以连续方式和 / 或分批地添加。

[0095] 本说明书的第二含氟聚合物可以是晶体, 其熔点为 100 至 320℃。尽管事实上一些改性剂 (在使用时) 可能包含溴和 / 或碘原子, 其可以将溴和 / 或碘原子引入聚合物链中, 但是在采用过氧化物固化体系时, 这些第二含氟聚合物是不可固化的或仅仅可少量固化。在使用时, 改性剂的量是如此小, 使得在聚合反应之后可能仍然存在的任何溴或碘原子不足以允许任何如在制备含氟弹性体时所观察到和所要求的明显的固化。

[0096] 包含第一和第二含氟聚合物的聚合物组合物的特征在于其表现出显著的应变硬

化这一事实。应变硬化可以由无量纲应变硬化系数  $S$  来量化。确定  $S$  的一种方法是通过在配备有特殊的拉伸装置（例如 AR Rheometers (TA Instruments, New Castle, DE, USA)）的形变可控流变仪中进行拉伸实验。在这种市售的仪器装置中，本发明的组合物的第二含氟聚合物在范围为 0.3 至 101/s 的拉伸速率  $\dot{\epsilon}_0$  下显示出至少为 1.2 的应变硬化系数  $S$ 。在  $\dot{\epsilon}_0 = 11/s$  的拉伸速率下  $S$  小于 1.2 的聚合物通常被归类为具有线性聚合物链结构。

[0097] 另一种确定  $S$  的方法通过能够测量纺丝力的熔融纺丝设备来提供。熟知的装置包括（例如）Rheotens (Goettfert, Buchen, Germany)。最大的纺丝力  $F_{\max}$  除以在限定条件（限定的模头几何尺寸和限定的挤出速率）下记录的挤出压力  $p$  的商与应变硬化相关。本文所述的第二含氟聚合物显示具有至少为 0.064 的工艺系数  $F_{\max}/p$ ，单位为 cN/bar。 $F_{\max}/p$  小于 0.064 的聚合物可归类为线性聚合物。工艺系数  $F_{\max}/p$  以如下方式与应变硬化系数  $S$ （在 1 1/s 的拉伸速率下进行量化）相关：

$$[0098] \quad F_{\max} [\text{cN}]/p [\text{bar}] = -0.055 + 0.099 \times S \quad \text{公式 7}$$

[0099] 本文所述的第一和第二含氟聚合物可通过包括溶液聚合、溶剂浆料聚合、悬浮聚合以及超临界  $\text{CO}_2$  中聚合在内的已知聚合技术中的任何一种来获得。第一和第二含氟聚合物也可以通过水性乳液聚合法来制备。

[0100] 对于水性乳液聚合而言，用于水性乳液聚合法的反应容器通常为在聚合反应期间能够承受内部压力的压力容器。通常，所述反应容器会包括可以使反应器内容物充分混合的机械搅拌器以及热交换系统。可将任何量的含氟单体加入到反应容器中。可分批或以连续或半连续的方式加入单体。单体被添加到釜中的单独的速率将取决于特定单体随时间的消耗速率。优选地，单体加入速率与单体消耗速率（即单体转变为聚合物的速率）相同。

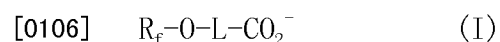
[0101] 可在水性乳液聚合反应釜内充入水，以提供水相，其中水的量不是关键的。水相中一般还添加氟化表面活性剂，通常为非调聚氟化表面活性剂。当然，使用不添加氟化表面活性剂的聚合法的方法也是合适的。当使用时，氟化表面活性剂的通常用量为 0.01 重量%至 1 重量%。合适的氟化表面活性剂包括任何常用于水性乳液聚合的氟化表面活性剂。

[0102] 在一些实施例中，氟化表面活性剂为对应于如下通式的那些：



[0104] 其中  $\text{Y}$  表示氢、Cl 或 F； $\text{R}_f$  表示具有 4-10 个碳原子的直链或支链的全氟化亚烷基； $\text{Z}$  表示  $\text{COO}^-$  或  $\text{SO}_3^-$ ， $\text{M}$  代表碱金属离子或铵离子。用于本发明的具体氟化表面活性剂为全氟化辛酸的铵盐和全氟化辛烷磺酸的铵盐。也可以使用氟化表面活性剂的混合物。还设想用于制备本文所述聚合物的是氟化聚醚型表面活性剂，例如 EP 1, 189, 953 中所述的。

[0105] 在其它实施例中，氟化表面活性剂包括具有通式 (I) 的阴离子部分的非调聚型表面活性剂：



[0107] 其中  $\text{R}_f$  选自部分氟化的烷基、全氟化烷基、掺杂一个或多个氧原子的部分氟化烷基、以及掺杂一个或多个氧原子的全氟化烷基，其中  $\text{R}_f$  具有 1 至 10 个碳原子；并且  $\text{L}$  为具有通式  $(\text{CX}_2)_n$  的亚烷基，其中各个  $\text{X}$  独立地选自  $\text{R}_f$ 、氟和氢并且  $n$  选自 1 至 5，前提条件是表面活性剂包含至少一个选自  $-\text{CH}_2-$  单元和  $-\text{CHF}-$  单元的单元。

[0108] 在其它实施例中，氟化表面活性剂包括一种或多种选自具有通式 (II) 的氟化羧酸或其盐的氟化表面活性剂：

[0109]  $[R_{F'}-O-L'-COO^-]_i X^{i+}$  (II)

[0110] 其中  $L'$  表示直链的部分或完全氟化的亚烷基或脂肪族烃基,  $R_{F'}$  表示直链的部分或完全氟化的脂族基团, 或掺杂一个或多个氧原子的直链的部分或完全氟化的脂族基团,  $X^{i+}$  表示化合价为  $i$  的阳离子, 并且  $i$  为 1、2 或 3。

[0111] 根据化学式 (II) 的化合物的具体例子包括下列:

[0112]  $R_{F'}-O-CHF-COOH$

[0113]  $C_3F_7-O-CHF-COOH$

[0114]  $CF_3-O-CF_2CF_2-CF_2-O-CHF-COOH$

[0115]  $CF_3CF_2CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-O-CHF-COOH$

[0116]  $CF_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-COOH$

[0117]  $CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-COOH$

[0118]  $CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-COOH$

[0119]  $CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-COOH$

[0120]  $R_{F'}-O-CHF-CF_2-COOH$

[0121]  $CF_3-O-CHF-CF_2-COOH$

[0122]  $CF_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COOH$

[0123]  $CF_3-CF_2-O-CHF-CF_2-COOH$

[0124]  $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COOH$

[0125]  $CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COOH$

[0126]  $CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COOH$

[0127]  $CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COOH$

[0128]  $CF_3-CHF-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COOH$

[0129]  $CF_3-CHF-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-COOH$

[0130]  $R_{F'}-O-CF_2-CHFCOOH$

[0131]  $CF_3-O-CF_2-CHF-COOH$

[0132]  $C_3F_7-O-CF_2-CHF-COOH$

[0133]  $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-COOH$

[0134]  $CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-COOH$

[0135]  $CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-COOH$

[0136]  $CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-COOH$

[0137]  $R_{F'}-O-CF_2-CHF-CF_2COOH$

[0138]  $CF_3-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$

[0139]  $C_2F_5-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$

[0140]  $C_3F_7-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$

[0141]  $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$

[0142]  $CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$

[0143]  $CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$

[0144]  $CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CHF-CF_2-COOH$

[0145]  $R_{F'}-(O)_m-CHF-CF_2-O-(CH_2)_n-COOH$   $n = 1, 2$  或  $3$ ;  $m = 0$  或  $1$

- [0146]  $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
- [0147]  $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
- [0148]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
- [0149]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- [0150]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$
- [0151]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$
- [0152]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$
- [0153]  $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{COOH}$
- [0154]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-COOH}$
- [0155]  $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
- [0156]  $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
- [0157]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
- [0158]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- [0159]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$
- [0160]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$
- [0161]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$
- [0162]  $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$
- [0163]  $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- [0164]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CH}_2\text{COOH}$
- [0165]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-OCH}_2\text{-COOH}$
- [0166]  $\text{R}_f\text{'-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$
- [0167]  $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$
- [0168]  $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$
- [0169]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$
- [0170]  $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$
- [0171]  $\text{R}_f\text{'-(O-CF}_2\text{)}_u\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ , 其中 u 为 1、2、3、4、5 或 6 的整数
- [0172]  $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0173]  $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0174]  $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0175]  $\text{R}_f\text{'-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_k\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$ , 其中 k 为 1、2 或 3
- [0176]  $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0177]  $\text{C}_2\text{F}_5\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0178]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0179]  $\text{C}_4\text{F}_9\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_1\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0180]  $\text{C}_2\text{F}_5\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0181]  $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0182]  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0183]  $\text{C}_4\text{F}_9\text{-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-COOH}$
- [0184]  $\text{R}_f\text{'-O-CF}_2\text{-COOH}$

[0185]  $C_3F_7-O-CF_2-COOH$

[0186]  $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-COOH$

[0187]  $CF_3-CHF-O-(CF_2)_o-COOH$ , 其中  $o$  为 1、2、3、4、5 或 6 的整数

[0188]  $CF_3CFH-O-(CF_2)_3-COOH$

[0189]  $CF_3CFH-O-(CF_2)_5-COOH$

[0190]  $CF_3-CF_2-O-(CF_2)_o-COOH$ , 其中  $o$  同上

[0191]  $CF_3-CF_2-O-(CF_2)_3-COOH$

[0192]  $CF_3-CF_2-O-(CF_2)_5-COOH$

[0193] 在上述的通式中,  $R_f$  具有上述通式 (II) 中所定义的含义。应当理解, 尽管上述化合物列表仅列举出了酸, 但是同样可以使用相应的盐, 特别是  $NH_4^+$ 、钾、钠或锂盐。

[0194] 在引发聚合之前可以将链转移剂加入反应釜。可用的链转移剂包括  $C_2$  至  $C_6$  的烃 (例如乙烷)、醇、醚、包括脂族羧酸酯和丙二酸酯的酯、酮和卤代烃。特别有用的链转移剂是诸如二甲醚和甲基叔丁基醚之类的二烷基醚。还可以在聚合反应期间以连续或半连续的方式进一步加入链转移剂。例如, 通过首先在存在初始量的链转移剂的情况下使氟化单体聚合, 然后在随后的聚合过程中将更多的链转移剂与额外的单体一起加入, 由此来方便地制备具有双峰分子量分布的含氟聚合物。

[0195] 聚合通常是通过在初始加入单体后将引发剂或引发剂体系加入到水相中来引发。例如, 过氧化物可用作自由基引发剂。过氧化物引发剂的具体实例包括过氧化氢、二酰基过氧化物 (例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) 以及其它水溶性过酸和它们的水溶性盐如铵盐、钠盐或钾盐。过酸的实例包括过乙酸。还可使用过酸的酯, 其实例包括过氧乙酸叔丁酯和过氧新戊酸叔丁酯。可用的另一类引发剂是水溶性的偶氮化合物。适合用作引发剂的氧化还原系统包括例如过氧二硫酸盐与亚硫酸氢盐或酸式亚硫酸盐的组合、硫代硫酸盐与过氧二硫酸盐的组合、或过氧二硫酸盐与肼的组合。其它可用的引发剂是过硫酸、高锰酸或锰酸或多种锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐。基于聚合混合物的总重量, 所用的引发剂的量通常为 0.03 至 2 重量%, 优选为 0.05 重量%至 1 重量%。可在聚合反应起始时加入全部量的引发剂, 或者在聚合反应期间以连续的方式将引发剂加入到聚合反应中, 直至进料单体达到 70%至 80%的转化率为止。还可以在开始时加入部分引发剂而其剩余部分则在聚合反应期间一次性加入或分几部分加入。还可加入加速剂, 例如铁、铜和银的水溶性盐。

[0196] 在聚合反应引发阶段, 可便利地将密封的反应釜及其内容物预热至反应温度。聚合温度可从  $20^{\circ}C$ 、从  $30^{\circ}C$  或甚至从  $40^{\circ}C$  起, 且可进一步高达  $100^{\circ}C$ 、高达  $110^{\circ}C$  或甚至高达  $150^{\circ}C$ 。聚合压力的范围 (例如) 可以为 4 至 30bar, 特别是为 8 至 20bar。水性乳液聚合体系还可包含助剂, 例如缓冲液和络合物形成剂。

[0197] 在聚合结束时可获得的聚合物固体的量通常为至少 10 重量%、或甚至至少 20 重量%, 最高 40 重量%, 或甚至最高 45 重量%; 所得含氟聚合物的平均粒度通常为 50nm 至 500nm。

[0198] 在其它实施例中, 第一和第二含氟聚合物可利用溶剂浆料聚合技术来获得。例如, 可通过包括如下的工序来制备含氟聚合物: 在包含低挥发聚氢氟醚 (HFE) 的聚合反应介质中

聚合至少一种氟化单体,所述低调聚氢氟醚选自:

[0199] a) 由化学式  $R_fCH_2OCF_2H$  表示的 HFE;

[0200] 其中  $R_f$  选自直链的部分氟化的烷基、掺杂一个或多个氧原子的直链的部分氟化的烷基、支链的部分氟化的烷基、掺杂一个或多个氧原子的支链的部分氟化的烷基、和全氟化的烯基;并且

[0201] 其中  $R_f$  的碳原子总数等于或大于 7;

[0202] b) 由以下化学式表示的 HFE:

[0203]  $R_f^1-O-R_f^2$

[0204] 其中  $R_f^1$  选自  $(CF_3)_2CF-CHF-CF(CF_3)-$ 、 $(CF_3)_2CF-(CHF-CF_3)-$ 、 $(CF_3)_2CH-C(CF(CF_3)_2)_2-$ 、 $(CF_3)_2C-CH-(CF-(CF_3)_2)_2-$ 、 $(CF_3)_2C-CH(CF_2CF_3)(CF-(CF_3)_2)-$  和  $(CF_3)_2CH-C(CF_2CF_3)(CF(CF_3)_2)-$ ; 并且  $R_f^2$  为  $-C_6H_4-X$ , 其中 X 选自 H、F、全氟化的烷基或部分氟化的烷基;

[0205] c) 由 (b) 中的化学式表示的 HFE, 其中  $R_f^1$  选自  $(CF_3)_2CH-CF_2-$  和  $(CF_3)_2C=CF-$ ; 并且  $R_f^2$  选自  $-C_6H_4-X$  和  $-CH_2-(CF_2)_n-H$ , 其中 X 选自 H、F、全氟化烷基或部分氟化烷基并且  $n = 4-6$ ;

[0206] d) 由 (b) 中的化学式表示的 HFE, 其中  $R_f^1$  选自  $HCF_2CF_2-$  和  $CF_3-CHF-CF_2-$ ; 并且  $R_f^2$  选自  $-CH_2(CF_2)_nH$ , 并且选择 n 以使得化学式 I 的碳原子总数大于或等于 9; 以及

[0207] e) HFE 聚醚, 其选自:  $R_fO(CF_2CF(CF_3))_nOCHFCF_3$ , 其中  $n = 2-4$ , 并且  $R_f$  为全氟烷基;  $CF_3CHF_2O(CF_2)_nOCHFCF_3$ , 其中  $n = 4-6$ ;  $HCF_2(OCF_2)_nOCF_2H$ , 其中  $n = 2-6$ ; 和  $HCF_2(OCF_2CF_2)_nOCF_2H$ , 其中  $n = 2-6$ 。

[0208] 聚合工艺包括聚合一种或多种气态氟化单体, 其可以是全氟化的或非全氟化的。气态氟化单体的实例包括四氟乙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、诸如六氟丙烯的全氟烷基乙烯基单体、氟化烯丙基醚和氟化烷氧基乙烯基醚(它们均可以是全氟化的)以及氟化乙烯基醚(其也可以是全氟化的, 如全氟甲基乙烯基醚)。可以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(即在聚合条件下处于液相的氟化单体)以及非氟化单体(如乙烯和丙烯)。

[0209] 可用于本发明的工艺的全氟乙烯基醚的实例包括对应于如下化学式的那些:

[0210]  $CF_2 = CF-O-R_f$

[0211] 其中  $R_f$  表示可包含一个或多个氧原子的全氟化脂族基团。特别优选的全氟化乙烯基醚对应于下式:

[0212]  $CF_2 = CF_2O(R_f^aO)_n(R_f^bO)_mR_f^c$

[0213] 其中  $R_f^a$  和  $R_f^b$  是具有 1 至 6 个碳原子(特别是 2 至 6 个碳原子)的不同的直链或支链全氟亚烷基, m 和 n 独立地为 0 至 10,  $R_f^c$  为具有 1 至 6 个碳原子的全氟烷基。全氟烷基乙烯基醚的具体实例包括全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)、全氟正丙基乙烯基醚(PPVE-1)。全氟烷氧基乙烯基醚的具体实例包括全氟-2-丙氧基丙基乙烯基醚(PPVE-2)、全氟代-3-甲氧基正丙基乙烯基醚(MV-31)、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚和  $CF_3-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ (PPVE-3)。上述全氟乙烯基醚中的一些在聚合条件下将是液体, 因此是非气态氟化单体。合适的氟化乙烯基单体对应于下述通式:

[0214]  $CF_2 = CF-R_f^d$  或  $CH_2 = CH-R_f^d$

[0215] 其中  $R_f^d$  表示具有 1 至 10 个、优选 1 至 5 个碳原子的全氟烷基或全氟烷氧基。全氟烷基乙烯基单体的典型实例是六氟丙烯。

[0216] 可利用根据本发明的工艺制备的含氟聚合物的实例包括：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；偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物；四氟乙烯和偏二氟乙烯的共聚物；三氟氯乙烯和偏二氟乙烯的共聚物；四氟乙烯和乙烯的共聚物；四氟乙烯和丙烯的共聚物；偏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、偏二氟乙烯和六氟丙烯的三元共聚物；偏二氟乙烯、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、六氟丙烯的共聚物与全氟乙烯基醚（如 PMVE、PPVE-1、PPVE-2 或 PPVE-1 和 PPVE-2 的组合）的共聚物。

[0217] 如上所述，在第二含氟聚合物的合成中，改性剂（在使用时）可以分批地或以连续方式添加到聚合容器中。可以从单独的入口或者储料筒将改性剂添加到聚合反应中。作为另外一种选择，可以使用改性剂和氟化单体的混合物，以将改性剂添加到聚合反应中。后一方法可以致使改性剂更均匀地结合到第二含氟聚合物中，使得长支链更均匀地分布。可以与改性剂混合添加到聚合反应中的合适的氟化单体包括诸如 CTFE、HFP 的氟化烯烃和诸如全氟甲基乙烯基醚之类的全氟乙烯基醚。

[0218] 在另外一个方面，本发明涉及包括熔融加工第一组合物的方法，其中所述第一组合物包含具有第一含氟聚合物部分和第二含氟聚合物部分的核-壳聚合物，其中具有与所述第一聚合物部分相同的化学结构的含氟聚合物的松弛指数为 0.93 至 1.0，其中具有与所述第二含氟聚合物部分相同的化学结构的聚合物的松弛指数为 0.3 至 0.92。所述挤出产物与通过熔融加工 对比组合物形成的对比挤出产物相比具有较低的宽度均匀性指数值，其中所述对比组合物包含与所述第一聚合物部分具有相同的化学结构的松弛指数为 0.93 至 1.0 的含氟聚合物并且不含与第二含氟聚合物部分具有相同的化学结构的松弛指数为 0.3 至 0.92 的聚合物。

[0219] 在一些实施例中，第二含氟聚合物部分的氟含量在第一含氟聚合物部分的 40 重量%以内，甚至在 30 重量%以内、20 重量%以内或 10 重量%以内。在其它实施例中，这两个部分的氟含量相差至少 1 重量%、相差至少 5 重量%、相差至少 10 重量%或甚至相差至少 20 重量%。在另一实施例中，这两个部分的氟含量相同。

[0220] 核-壳聚合物以及分别与第一和第二含氟聚合物部分具有相同化学结构的聚合物都是可熔融加工的和热塑性的，并且均具有 100°C 至 320°C 的熔点。

[0221] 用于制备本文所述的核-壳聚合物的方法可包括将 (a) 一种或多种气态氟化单体；与 (b) 一种或多种改性剂；以及 (c) 任选地一种或多种选自非气态氟化单体和非氟化单体的第一共聚单体进行聚合，优选通过水性乳液聚合。所述方法还包括将链转移剂添加到聚合反应中。当在一种或多种气态氟化单体与一种或多种改性剂以及任选的共聚单体聚合之后添加链转移剂时，可以添加足够量的链转移剂，以控制由此得到的聚合物分子的平

均链长。利用此工序,形成第二含氟聚合物部分。随后,(或者作为另外一种选择,在聚合得到第二含氟聚合物部分之前),该方法可以包括在不存在一种或多种改性剂的情况下聚合一种或多种第二气态氟化单体与任选的一种或多种第二共聚单体。第二气态氟化单体和任选的第二共聚单体可以与第一气态氟化单体和任选的第一共聚单体相同。此步骤制备第一含氟聚合物部分。第一含氟聚合物部分可以构成核或壳,而第二含氟聚合物部分可以构成核或壳中的另一者。

[0222] 在核-壳聚合物中,核聚合物和壳聚合物的化学结构之间可以没有突然的改变。即,核-壳聚合物不必是嵌段共聚物。可以是如下的情况:第一含氟聚合物部分和第二含氟聚合物部分由这样的部分隔开,其中由核的化学组成过渡到壳的化学组成。此过渡部分总体上的化学结构可以既具有核聚合物的某些特性又具有壳聚合物的某些化学特性。过渡区域中的这些化学特性的相对量将从在核聚合物附近与核有较大相似性变化到在壳聚合物附近与壳有较大相似性。如上所述,第一或第二含氟聚合物可以构成核,而另一种构成壳。如本文所设想的,当核-壳聚合物用于本文提供的方法中时,第一含氟聚合物部分与第二含氟聚合物部分的质量比将类似于或等于包含第一和第二含氟聚合物的类似第一组合物中的第一与第二含氟聚合物的比率。

[0223] 本文设计的核-壳聚合物中可以存在化学组成的突然改变。这样的结构可以(例如)通过利用所谓的种子乳胶制备核-壳聚合物而获得。

[0224] 在一些实施例中,基于供料到聚合反应的单体的总重量,一种或多种改性剂的用量通常高达 0.4 重量%(或更高),特别是在 0.01 至 0.4 重量%之间。可以以本文所述的任意量来添加改性剂以用于形成第二含氟聚合物。

[0225] 在聚合物形成之后,可以对分离出的第一和第二含氟聚合物(例如 PFA 和 FEP)或者核-壳聚合物进行后氟化。在后氟化期间,在含氟聚合物中任何残余的氢、溴和/或碘原子可以被氟原子取代。此外,任何可在含氟聚合物的熔融加工期间发生分解并形成 HF 的不稳定的端基(例如羧酸基、COF 基团、酰胺基和  $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  基团)可以被转化为稳定的  $\text{CF}_3$  基团。后氟化可以在这样的条件下进行:该条件足以使得在含氟聚合物中,每一百万个碳原子中存在不超过 30、不超过 20 或甚至不超过 10 个的不稳定端基。因此,可以由此获得高惰性的含氟聚合物。后氟化可以针对第一或第二含氟聚合物进行、对这两者都不进行,或针对这两者都进行。

[0226] 作为另外一种选择,制备本文所述的第一组合物可包括混合第一含氟聚合物和第二含氟聚合物。混合可以包括将第一和第二含氟聚合物各自的分散体(例如水性分散体)混合。本方法还可以包括将分散混合物凝聚。混合还可以通过多种其它技术中的任何一种来进行,包括在静态混合器中共混第一和第二含氟聚合物的聚集体。共混物的均匀性可以通过附加的熔融共混步骤(例如在单螺杆或双螺杆挤出机中或在密炼机(如 Brabury 混合器)中挤出)来进一步改善。

[0227] 组合物可以以任何相对量包含本文所述的第一和第二含氟聚合物。例如,基于组合物的总重量,第二聚合物的存在量可以为至少 90 重量%、至少 50 重量%、至少 20 重量%、至少 10 重量%、至少 5 重量%或甚至至少 0.1 重量%。基于组合物的总重量,第一含氟聚合物的存在量可以为最多 10 重量%、最多 50 重量%、最多 80 重量%、最多 90 重量%、最多 95 重量%或甚至最多 99.9 重量%。

[0228] 本文所述的组合物适于制造多种制品,并且特别适用于涉及高拉伸速率以制造制品的挤出工艺中。例如,组合物可以用于制造线材和缆材,其中,所述组合物可以带来如下优点:具有高的临界剪切速率同时具有应变硬化行为,使得其可以被快速加工并且可以以可能在线材和缆材挤出中使用的高的拉伸比来加工。

[0229] 应变硬化行为由至少 1.2 的应变硬化系数  $S$  或者由至少 0.064 的工艺系数  $F_{\max}/p$  来表征。一般来讲,可以在不牺牲机械性能的情况下获得这些性能。此外,因为根据本发明的组合物可具有的应变硬化性能,所以在施加高拉伸力的熔融挤出期间,可能在具有高拉伸比的高加工速度下导致的任何直径波动基本消失。这与(例如)包含直链含氟热塑性塑料(不包含本文所述的第二含氟聚合物)的聚合物共混物形成对比,其中在高拉伸力下发生的熔融挤出的锥体断裂将在制品直径由于在拉伸过程中发生的直径波动而变小的那些位置处。

[0230] 在一些实施例中,本文所述的方法可提供用于含氟聚合物挤出的工艺,其中与仅包含第一含氟聚合物的组合物的挤出相比,当包含第一和第二含氟聚合物(如上所述)的组合物被挤出时,熔融锥体的稳定性得到极大提高。因此,如此获得的制品的壁厚度的均匀性可得到明显改善,并且伴有上述的较低的宽度均匀性指数值。当含氟聚合物包含有机或无机填料(例如炭黑、二氧化钛、玻璃泡(S60HS、iM30K等)、玻璃珠、玻璃微珠、氧化锌、硫化锌、碳酸钙、纳米粘土、纳米二氧化硅、不锈钢、青铜、碳纳米管、玻璃纤维或碳纤维)时,本文所述的挤出产物为尤其可用的。

[0231] 在一些实施例中,本文所述的挤出产物可用于光电模块中的背侧膜、光电模块中的前侧膜、和/或装饰性应用中的吹塑膜,例如应用于飞机的机身中的装饰性膜。

[0232] 结合以下实例进一步说明本发明,然而,无意于将本发明限制在这些实例中。

#### [0233] 实施例

#### [0234] 方法

[0235] 熔体流动指数(MFI),记录为 g/10 分钟,是根据 ASTM D-1238 在 5.0kg 的承重下进行测量的。除非另外指明,否则应使用 265°C 的温度并且使用直径为 2.1mm 和长度为 8.0mm 的标准挤出口模。

[0236] 根据 ASTM 4591 通过 Perkin-Elmer DSC 7.0(PerkinElmer, Wellesley, MA) 在氮气流和 10°C/min 的加热速率下测定含氟树脂的熔融峰。所指出的熔点是指熔融峰的最大值。

[0237] 乳胶粒度的测定是根据 ISO/DIS 13321 通过动态光散射由 Malvern Zetasizer 1000HSA(Malvern Instruments Inc., Southborough, MA, USA) 来进行的。所记录的平均粒度为 Z 均粒度。测量之前,将由聚合反应产生的聚合物乳胶用 0.001mol/L KCl 溶液进行稀释,在所有情况下测量温度均为 20°C。

[0238] 利用配备有力范围最多为 200g 的 FRT 200 传感器的得自 TA Instruments 公司(New Castle, DE, USA) 的应变控制型 ARES 流变仪(3ARES-13;固件版本 4.04.00),对含氟聚合物熔体进行振荡剪切流动特性测量。在频率扫描实验中于 265°C 下的氮气气氛中采用 25mm 平行板来记录动态力学数据。利用样品/工具热元件来操作烘箱的热控制。采用通常从 1% 增大到 20% 的应变。利用由 Orchestrator 软件(版本 7.0.8.13)提供的 4 参数 Carreau 拟合函数,由粘度函数  $\eta^*(\omega)$  外推零剪切粘度  $\eta_0$ ,记录单位为 Pa·s。估算松弛指数  $n$  ( $n = \delta_0/90^\circ$ ) 所需的凝胶化点处的相位角  $\delta_0$ 。选自: $\delta(\omega)$  的一阶导数通过最大

值或二阶导数通过零的频率。估算应变硬化量（见下文）所需的剪切下的瞬时拉伸粘度函数  $\eta_0^+(t)$  由频率扫描来计算。在此，拉伸粘度是通过将粘度  $\eta^*$  乘以因子 3（根据 Trouton 法则）来获得的，并且时间  $t$  是由频率的倒数来获得（ $t = 1/\omega$ ）的。

[0239] 利用 TA Instruments 的 ARES-EVF（拉伸粘度夹具）工具（两个辊的距离为 12.7mm），在 265℃ 下的同一 ARES 流变仪中记录瞬时单轴拉伸测量。利用烘箱中的热元件在“模式 3”下操作烘箱的热控制。所分析的聚合物样品取自压制烧结板，并且具有通常长 18mm、高 9 至 11mm 和厚 0.7 至 1.0mm 的尺寸的长方体几何形状。应用 100s 的预热时间和 0.01 1/s 的初始张力。利用室温下 1.8g/cm<sup>3</sup> 的聚合物密度和 265℃ 下 1.5g/cm<sup>3</sup> 的聚合物密度来补偿热膨胀。作为时间的函数的拉伸粘度  $\eta_E^+(t)$  是在 1.0 和 3.0s<sup>-1</sup> 的应变速率  $\epsilon_0^{\cdot}$  下记录的，其中电机设置为应变控制型、连续和瞬态模式。虽然利用 ARES-EVF 装置可实现最大 4.9 ( $L/L_0 = 134$ ) 的 Hencky（真实）应变，但是实际可获得 2.5 ( $L/L_0 = 2.2$ ) 的 Hencky 应变。除非另外指明，否则在这些条件下在测量期间没有发生锥体断裂。

[0240] 无量纲应变硬化系数 SS 根据如下来确定： $S = \eta_E^+(t, \epsilon_0^{\cdot}) / [3 \times \eta_0^+(t)]$ 。在此处， $\eta_E^+(t, \epsilon_0^{\cdot})$  为在 2.2 ( $L/L_0 = 9.0$ ) 或 1.5 ( $L/L_0 = 4.5$ ) 的 Hencky 应变下所取的拉伸粘度，而  $\eta_0^+(t)$  为通过频率扫描实验计算的剪切中的瞬时拉伸粘度函数。

[0241] 为了利用纺丝设备记录应变硬化，选择如下的实验设置。利用 Rheograph 2000 毛细管流变仪（Goettfert, Buchen, Germany）挤出熔体丝条。选择直径为 2.3mm 且长度为 36mm 的标准毛细管以及 500bar 的标准压力传感器。除非另外指明，否则熔体温度为 265℃。应用 0.5mm/s 的柱塞速度，这对应于 47.3s<sup>-1</sup> 的表观剪切速率。由得自 Goettfert 公司（Buchen, Germany）的 Rheotens 101.1 的卷辊接收如此挤出的熔体丝条，以使得喷丝长度为 80mm。纺丝实验所选择的速度增速为 12mm/s<sup>2</sup>。当达到 Rheotens 力曲线的恒定平台值时，取得最大的卷绕力  $F_{max}$ ，以单位 cN 记录。估算  $F_{max}/p$  所需的压力从毛细管流变仪的传感器获取。

#### [0242] 实例 1

[0243] 在配备有叶轮搅拌器系统的总体积为 186.1 升的聚合釜中，制备 55 摩尔%的 TFE、12 摩尔%的 HFP 以及 33 摩尔%的 VDF 的三元共聚物。根据下述工序，聚合物制备的定制方式如下：85%的聚合物组分具有线性直链拓扑结构并且 15%的聚合物组分具有长链支化的拓扑结构（百分比按含氟聚合物的总重量计）。

[0244] 将 114.6L 去离子水、7.6g 草酸、47g 草酸铵和 947g 全氟辛酸铵盐（APFO）的 30 重量%的水溶液加入到总体积为 186.1L 的聚合釜中。然后，将无氧釜加热至最高 60℃，并且将搅拌系统设定为 210rpm。向釜中充入 25g 乙烷和 4220g 六氟丙烯（HFP）以达到 9.5bar 的绝对压强、充入 480g 偏二氟乙烯（VDF）以达到 11.8bar 的绝对压强以及充入 1350g 四氟乙烯（TFE）以达到 15.5bar 的绝对反应压强。用作 HFP 的供料管线的不锈钢筒（总体积 5.41 升）被完全抽空。完全抽空后，向筒中加入 30g 二氟溴乙烯（BDFE）。然后，向筒中快速加入 1708g HFP，以保证 BDFE 在湍流条件下充分分散到 HFP 中。

[0245] 通过添加 100ml 1.0 重量%的高锰酸钾（KMnO<sub>4</sub>）水溶液引发聚合反应，并且 KMnO<sub>4</sub> 溶液的连续供料维持在 300ml/h 的供料速率。在反应开始之后，通过以 0.338 的 HFP/BDFE 共混物（kg）/TFE（kg）供料比和 0.379 的 VDF（kg）/TFE（kg）供料比将 TFE、VDF、HFP 和 BDFE 供料到气相来维持 60℃ 的反应温度和 15.5bar 的绝对反应压强。45 分钟后，当送入了 5100g 的 TFE 时，充入 18g 附加量的乙烷并且中断 HFP/BDFE 共混物的供料。从这时起，以 0.335

的 HFP(kg)/TFE(kg) 供料比将纯 HFP 供料到气相(取代 HFP/BDFE 共混物),直至在 250 分钟的反应时间内完成 34.0gTFE 的总供料。通过关闭单体阀中断单体供料并且使残余单体在 10 分钟内反应至压强降为 11.0bar。然后,将反应器放空并且用 N<sub>2</sub> 吹扫三个循环。将因而获得的 173Kg 聚合物分散体从反应器底部移除。它具有 34 重量%的固体含量以及通过动态光散射测得的 94nm 的平均胶乳粒径。

[0246] 在相同的条件下进行两次其它的聚合反应。使这三次聚合反应批料的分散体合并并且通过含有 DOWEX650C 阳离子交换树脂(Dow Chemical Co.,Midland,MI)的玻璃柱。利用 GAULIN 匀化器(型号 106MC4-8,8TBSX,Pannevis,Utrecht,Holland)将分散体进行剪切凝聚并且设置在连续的洗涤/过滤束带上。将洗涤的聚合物聚集体利用压制机(得自 Kahl,Hamburg,Germany)进行压制。将压制的聚合物聚集体在 110℃的滚筒式烘干机(得自 OHL Apparatebau Limburg a.d.,Lahn,Germany)中于低压下干燥 10 小时,并且随后进行金属制粒。如此获得的 120kg 金属粒料显示具有列于表 1 中的物理特性。

[0247] 表 1

[0248]

|                               |             |
|-------------------------------|-------------|
| 最高熔点                          | 168℃        |
| MFI(265/5)                    | 12.3g/10min |
| 265℃下的零剪切粘度                   | 6600Pa*s    |
| 相位角                           | 56°         |
| 松弛指数                          | 0.62        |
| $S(\epsilon_0^* = 1.0s^{-1})$ | 2.0         |
| $S(\epsilon_0^* = 3.0s^{-1})$ | 2.0         |
| $F_{max.}/p$                  | 0.13cN/bar  |

[0249] 比较例 CE-2

[0250] 制备具有 55 摩尔%的 TFE、12 摩尔%的 HFP 和 33 摩尔%的 VDF 的对比直链三元聚合物。物理特性汇总于表 2 中。

[0251] 表 2

[0252]

|                               |             |
|-------------------------------|-------------|
| 最高熔点                          | 166℃        |
| MFI(265/5)                    | 10.9g/10min |
| 265℃下的零剪切粘度                   | 5300Pa*s    |
| 相位角                           | 90°         |
| 松弛指数                          | 1           |
| $S(\epsilon_0^* = 1.0s^{-1})$ | 1           |
| $S(\epsilon_0^* = 3.0s^{-1})$ | 1           |
| $F_{max.}/p$                  | 0.03cN/bar  |

[0253] 膜挤出

[0254] 利用得自实例 1 和比较例 CE-2 的聚合物材料进行膜挤出。

[0255] 挤出装置由 30mm 的单螺杆(螺杆长度 750mm)挤出机(得自 Ide GmbH&co.KG,Ostfildern,Germany)、150mm 的膜模头(得自 Breyer,Wülfrath,Germany)和三辊机组(得自 Collin GmbH,Ebersberg,Germany)构成。

[0256] 在挤出机中两种所测材料的温度分布从 1 区至 4 区分别为 210℃、240℃、250℃和 255℃。采用 1000/500/200 μm 的过滤器组。

[0257] 利用 CE-2 三元共聚物时对 2.5mm 的模隙测得的压力为 12.6bar 并且利用实例 1 的聚合物时测得的压力为 8.5bar。因此,实现了标称 25 的拉伸。

[0258] 将所有的模头温度设为 250℃。对于所有的实验通过采用 22rpm 的螺杆转速将输出保持恒定 6.2kg。三辊机组的温度维持在 80℃并且模头和 30mm 的三辊机组之间的间距保持恒定。拉伸线速度在 3.6m/min 和 13m/min 之间变化。将膜挤出并且卷起,并且直接从线材切割样品进行测量,这样使得膜没有以任何方式折叠、变形或损坏。

#### [0259] 膜的宽度均匀性

[0260] 据观察从实例 1 的聚合物挤出的膜的均匀性明显好于得自 CE-2 的三元共聚物的膜。针对应用的每个单独的线速度,在 20 个独立的、随机选择的位置处测量如此获得的膜的宽度和厚度。利用这些数据,根据下述公式 1 和 2(如上所述)估算膜宽度的均匀性指数。

[0261] 该估算的结果汇总于表 3 中。

#### [0262] 表 3

[0263]

| 拉伸线速度    | 聚合物实例 1   |        | 聚合物 CE-2  |       |
|----------|-----------|--------|-----------|-------|
|          | $\bar{b}$ | $r_s$  | $\bar{b}$ | $r_s$ |
| 3.6m/min | 103mm     | 0      | 84mm      | 0     |
| 6m/min   | 102mm     | 0      | 67mm      | 0.036 |
| 9m/min   | 90mm      | 0.0087 | 54mm      | 0.062 |
| 13m/min  | 76mm      | 0.022  | 50mm      | 0.071 |

#### [0264] 膜的厚度均匀性

[0265] 与上述的估算相类似,根据公式 3 和 4(如上所述)利用挤出的膜估算膜厚度的均匀性指数。

[0266] 该估算的结果汇总于表 4 中。

#### [0267] 表 4

[0268]

| 拉伸线速度    | 聚合物实例 1     |        | 聚合物 CE-2    |        |
|----------|-------------|--------|-------------|--------|
|          | $\bar{d}$   | $r_s$  | $\bar{d}$   | $r_s$  |
| 3.6m/min | 122 $\mu$ m | 0.0089 | 117 $\mu$ m | 0.0082 |
| 6m/min   | 70 $\mu$ m  | 0.014  | 91 $\mu$ m  | 0.14   |

#### [0269] 管材挤出

[0270] 利用得自实例 1 和 CE-2 的聚合物材料进行管材挤出。

[0271] 在该装置中使用了 45mm 的单螺杆挤出机(螺杆长度为 1350mm)(得自 Siebe Engineering GmbH, Neustadt/Wied, Germany),其配备有内径为 55.9mm 的模头和外径为 44.7mm 的引脚。管材定标器的外径为 11.0mm。在该方式下,制备了标称外径为 10mm 的管材,内径随表 5 中列出的拉伸线速度而变化。

[0272] 随着这种变化的线速度,两种材料的拉伸比从标称的 37(在低的线速度下)到标称 90 和 120(在最快的线速度下)变化。对于两种材料,平衡从标称 1.0 至 1.2。

[0273] 在挤出机中两种所测材料的温度分布从 1 区至 4 区分别为 170℃、195℃、220℃和

220℃。利用 CE-2 聚合物时测得的压力为 34bar 并且利用实例 1 的聚合物时测得的压力为 32bar。边缘、头部和模的温度均设为 220℃。对于所有的实验通过采用 10rpm 的螺杆转速将输出保持恒定为 7.2kg。将真空室中的水温保持在 27℃并且将模头和 59mm 的定标器之间的间距保持恒定。如表 5 中所示,对于所测的两种材料,拉伸线速度在 2.5m/min 和 5m/min 之间变化。

[0274] 据观察从实例 1 的聚合物挤出的管材的壁厚度明显好于 CE-2 的三元共聚物。此外,据观察在实例 1 的聚合物的管材挤出过程期间,熔融锥体保持绝对稳定,而 CE-2 的三元共聚物的熔融锥体变得不稳定并且显示出松垂的趋势。与上述过程相似并且根据公式 3 和 4 估算管材壁厚度的不均匀性指数。该估算的数值结果汇总于表 5 中。

[0275] 表 5

[0276]

| 拉伸线速度    | 锥体长度 | 聚合物实例 1   |       | 聚合物 CE-2  |       |
|----------|------|-----------|-------|-----------|-------|
|          |      | $\bar{d}$ | $r_s$ | $\bar{d}$ | $r_s$ |
| 2.5m/min | 75mm | 1.8       | 0.009 | 1.8       | 0.013 |
| 4m/min   | 59mm | 1.2       | 0.011 | 1.1       | 0.026 |
| 5m/min   | 49mm | 0.8       | 0.012 | 0.8       | 0.042 |

[0277] 填充膜挤出

[0278] 利用得自实例 1 的聚合物材料挤出由 1 重量%的玻璃泡填充的膜以产生实例 3 并且利用 CE-2 的聚合物材料产生 CE-4。

[0279] 挤出装置由 45mm 的单螺杆(螺杆长度 1350mm ;L/D = 30)挤出机(得自 Plastik Maschinenbau, Bongard/Kelberg, Germany)、400mm 的膜模头(得自 EDI, Chippewa Falls, WI)和冷却辊构成。

[0280] 在挤出机中所测材料的温度分布从 1 区至 4 区分别为 20℃、153℃、211℃和 229℃,并且在 5-9 区为 245℃。采用 1000/200 μm 的过滤器组。

[0281] 利用 CE-4S60HS(gb)(得自 3M Company, St. Paul, MN)的三元共聚物(THV 500AE-聚集体形式+1 重量%的玻璃泡)时对 1.25mm 的模隙测得的压力为 80bar 并且利用实例 3 的聚合物(得自实例 1 的组合物+1 重量%的玻璃泡 S60HS)时测得的压力为 92bar。因此,实现了 10 和 25 之间的拉伸。

[0282] 模头具有 39.7cm 的尺寸。模头温度设为 270℃并且模隙设为 1.25mm 的间隙。对于所有的实验通过采用 8.5rpm 的螺杆转速将输出保持恒定为 9.9kg/小时。冷却辊的温度维持在 63℃并且在该实例中模头和冷却辊之间的间距保持恒定。对于 CE-4 三元共聚物,拉伸线速度在 1.8m/min 和 7.2m/min 之间变化,并且对于实例 3 在 1.8m/min 和 17.0m/min 之间变化。将膜挤出并且卷起,并且切割样品进行测量。

[0283] 另外在此实验中,据观察从实例 3 的聚合物挤出的膜的均匀性明显好于得自 CE-4 的三元共聚物的膜。针对应用的每个单独的线速度,在 30 个独立的、随机选择的位置处测量如此获的膜的宽度和厚度。利用这些数据,根据公式 1 和 2(如上所述)估算膜宽度的均匀性指数。

[0284] CE-4 的三元共聚物的估算结果汇总于表 6 中。实例 3 的结果汇总于表 7 中。

[0285] 表 6

[0286]

| 拉伸线速度    | 膜宽度       |        | 膜厚度         |        | 观察结果 |
|----------|-----------|--------|-------------|--------|------|
|          | $\bar{b}$ | $r_s$  | $\bar{d}$   | $r_s$  |      |
| 1.8m/min | 28.4cm    | 0*)    | 202 $\mu$ m | 3.3e-2 | 稳定状态 |
| 3.6m/min | 27.6cm    | 2.6e-3 | 159 $\mu$ m | 8.2e-2 | 拉伸共振 |
| 7.2m/min | —         | —      | —           | —      | 锥体断裂 |

[0287] \*) 利用切割的膜边缘制备的。

[0288] 表 7

[0289]

| 拉伸线速度     | 膜宽度       |        | 膜厚度         |        | 观察结果 |
|-----------|-----------|--------|-------------|--------|------|
|           | $\bar{b}$ | $r_s$  | $\bar{d}$   | $r_s$  |      |
| 1.8m/min  | 27.9cm    | 0*)    | 192 $\mu$ m | 1.6e-2 | 稳定状态 |
| 3.6m/min  | 29.2cm    | 5.5e-4 | 156 $\mu$ m | 5.2e-2 | 稳定状态 |
| 7.2m/min  | 27.3cm    | 1.1e-3 | 106 $\mu$ m | 7.0e-2 | 稳定状态 |
| 12.5m/min | 26.4cm    | 1.5e-3 | 77 $\mu$ m  | 5.5e-2 | 稳定状态 |
| 15.0m/min | 26.4cm    | 4.5e-4 | 76 $\mu$ m  | 6.8e-2 | 稳定状态 |
| 16.2m/min | —         | —      | —           | —      | 拉伸共振 |
| 17m/min   | —         | —      | —           | —      | 锥体断裂 |

[0290] \*) 利用切割的膜边缘制备的。

[0291] 使用与先前实例相同的装置,不同的是,将 10 重量%的二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) (得自 Kronos, Leverkusen, Germany) 取代 1 重量%的玻璃泡添加到实例 1 的聚合物中以产生实例 5 并且添加到 CE-2 的三元共聚物中以产生 CE-6。对于 CE-6,线速度在 1.2m/min 和 7.2m/min 之间变化。将膜挤出并且卷起,并且切割样品进行测量。在 7.2m/min 的线速度下,CE-6 在非常不稳定的加工条件下使用,但其可在发生锥体断裂前获取膜样品。用于实例 5 的线速度在 1.2m/min 和 15m/min 之间变化,并且在稳定的加工条件获取膜。

[0292] 针对应用的每个单独的线速度,在 30 个独立的、随机选择的位置处测量如此获得的膜的宽度和厚度。并且同样,根据公式 1 和 2 (如上所述) 估算膜宽度的均匀性指数。CE-6 的估算结果汇总于表 8 中。实例 5 的结果汇总于表 9 中。

[0293] 表 8

[0294]

| 拉伸线速度    | 膜宽度       |        | 膜厚度         |        |
|----------|-----------|--------|-------------|--------|
|          | $\bar{b}$ | $r_s$  | $\bar{d}$   | $r_s$  |
| 1.2m/min | 32.5cm    | 1.4e-3 | 326 $\mu$ m | 6.8e-2 |
| 3.6m/min | 29.1cm    | 1.1e-3 | 207 $\mu$ m | 9.3e-2 |
| 7.2m/min | 23.5cm    | 1.4e-2 | 128 $\mu$ m | 1.7e-1 |

[0295] 表 9

[0296]

| 拉伸线速度     | 膜宽度       |          | 膜厚度         |          |
|-----------|-----------|----------|-------------|----------|
|           | $\bar{b}$ | $r_s$    | $\bar{d}$   | $r_s$    |
| 1.2m/min  | 32.8cm    | $4.2e-4$ | 278 $\mu$ m | $4.8e-2$ |
| 3.6m/min  | 30.1cm    | $1.3e-3$ | 192 $\mu$ m | $6.7e-2$ |
| 7.2m/min  | 27.0cm    | $1.7e-3$ | 118 $\mu$ m | $1.3e-1$ |
| 12.0m/min | 25.5cm    | $2.2e-3$ | 92 $\mu$ m  | $1.5e-1$ |
| 15.0m/min | 25.4cm    | $6.5e-4$ | 59 $\mu$ m  | $1.3e-1$ |