

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680020681.1

[51] Int. Cl.

C08F 14/18 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 101193923A

[22] 申请日 2006.6.9

[21] 申请号 200680020681.1

[30] 优先权

[32] 2005.6.10 [33] GB [31] 0511779.1

[86] 国际申请 PCT/US2006/022650 2006.6.9

[87] 国际公布 WO2006/135825 英 2006.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2007.12.10

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 克劳斯·欣策 米夏埃尔·于尔根斯

哈拉尔德·卡斯帕

凯·赫尔穆特·洛哈斯

安德烈亚斯·R·毛雷尔

蒂尔曼·齐普莱斯

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

在存在有部分氟化的低聚物作为乳化剂的条件
下进行的氟化单体的水乳液聚合

[57] 摘要

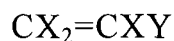
本发明涉及一种制备含氟聚合物的方法，该方法包括：对一种或多种氟化单体进行水乳液聚合，其中所述的水乳液聚合是在低聚物的存在下进行的，其中所述的低聚物具有一个或多个离子基团、具有部分氟化的主链和不大于 2000g/摩尔的数均分子量，并且该低聚物的重复单元的组合不同于通过使所述的一种或多种氟化单体进行聚合而制得的含氟聚合物的重复单元的组合。由于用以制备所需的含氟聚合物的一种或多种氟化单体的聚合反应是在低聚物的存在下进行的，因此，所得分散体除含有含氟聚合物外还会含有该低聚物。这样，在其它方面中，本发明涉及一种含有低聚物的含氟聚合物的水性分散体。

1. 一种制备含氟聚合物的方法，该方法包括：对一种或多种氟化单体进行水乳液聚合，其中所述的水乳液聚合是在存在有低聚物作为乳化剂的条件下进行的，其中所述的低聚物具有一个或多个离子基团、具有部分氟化的主链和不大于 2000 g/摩尔的数均分子量，并且该低聚物的重复单元的组合不同于通过使所述的一种或多种氟化单体进行聚合而制得的所述含氟聚合物的重复单元的组合。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述低聚物的端基包含离子基团。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的低聚物包含一种或多种部分氟化的单体的重复单元，其中所述的一种或多种部分氟化的单体具有部分氟化的烯属不饱和性。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述的一种或多种部分氟化的单体符合以下的通式：



其中 X 各自独立地表示 H、F 或 CF_3 ，Y 表示 H、F 或可具有一个或多个氧原子的全氟化烷基，条件是 X 或 Y 中至少一个表示 H，并且 X 或 Y 中至少一个表示 F。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中所述的低聚物还包含一种或多种全氟化单体的重复单元。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述的低聚物包含衍生自四氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、三氟乙烯、六氟丙烯或它们的组合的重复单元，其中至少一个所述的重复单元衍生自部分氟化的单体。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述离子基团包含羧酸或其盐。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中用于制备所述含氟聚合物的所述的一种或多种氟化单体选自全氟化单体, 以便得到全氟化的含氟聚合物。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中实施所述的方法以制得 MFI 为 100g/10 分钟或更低的半结晶性含氟聚合物。

10. 一种水性分散体, 该水性分散体包含: 含氟聚合物和低聚物, 其中所述的低聚物具有一个或多个离子基团、具有部分氟化的主链和不大于 2000 g/摩尔的数均分子量, 并且该低聚物的重复单元的组合不同于所述的含氟聚合物的重复单元的组合。

11. 根据权利要求 10 的水性分散体, 其中所述的含氟聚合物是全氟化聚合物。

12. 根据权利要求 10 的水性分散体, 其中含氟聚合物固体的含量为 30 重量%至 70 重量%。

13. 根据权利要求 10 的水性分散体, 其中所述分散体不含具有 6 个至 12 个碳原子的全氟烷酸或其盐。

14. 根据权利要求 10 的水性分散体, 该水性分散体还包含含量为含氟聚合物固体重量的 1%至 12%的非离子型表面活性剂。

15. 根据权利要求 10 的水性分散体, 其中所述的含氟聚合物是 MFI 为 100g/10 分钟或更低的半结晶性含氟聚合物。

在存在有部分氟化的低聚物作为乳化剂的条件下
进行的氟化单体的水乳液聚合

对相关专利申请的交叉引用

本专利申请要求于 2005 年 6 月 10 日提交的英国专利申请 No. GB0511779.1 的优先权，该英国专利申请的全文以引用的方式并入本文。

技术领域

本发明涉及将氟化单体进行水乳液聚合来制备含氟聚合物。

背景技术

含氟聚合物（即具有氟化主链的聚合物）已经长期为人所知，并且由于其具有几种理想的性能（如耐热性、耐化学品性、耐候性、UV 稳定性等）而用于各种应用。多种氟聚合物（例如）在 John Scheirs 编著的“Modern Fluoropolymers”（1997 年由 Wiley Science 出版公司出版）中有所描述。公知的或商用的含氟聚合物包括：聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯（TFE）和六氟丙烯（HFP）的共聚物（FEP 聚合物）、全氟烷氧基共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯(ETFE)共聚物、四氟乙烯和六氟丙烯和偏二氟乙烯（THV）的三元共聚物以及聚偏二氟乙烯(PVDF)。商用含氟聚合物还包括含氟弹性体和热塑性含氟聚合物。

有几种制备含氟聚合物的方法是已知的。这些方法包括：如（例如）美国专利 3,855,191、美国专利 4,439,385 和欧洲专利 649863 中公开的悬浮聚合法；如（例如）美国专利 3,635,926 和美国专利 4,262,101 中公开的水乳液聚合法；如美国专利 3,642,742、美国专利 4,588,796 和美国专利 5,663,255 中公开的溶液聚合法；专利文献 JP 46011031 和 EP 964009 中公开的使用超临界 CO₂ 的聚合法和如美国

专利 4,861,845 中公开的气相聚合法。

目前，最普遍使用的聚合方法包括悬浮聚合法，特别是水乳液聚合法。水乳液聚合法通常涉及在氟化表面活性剂（其通常用于稳定所形成的聚合物颗粒）存在条件下的聚合。悬浮聚合法通常不涉及使用表面活性剂，但是会产生比水乳液聚合法的情况下明显更大的聚合物颗粒。这样，在悬浮聚合的情况中聚合物颗粒会迅速地沉淀，而在乳液聚合中所得到的分散体的情况下，通常会获得在较长一段时间内都优良的稳定性。

一种不使用表面活性剂的水乳液聚合法在美国专利 5,453,477、以及专利文献 WO 96/24622 和 WO 97/17381 中有所描述，这种方法通常用来制备三氟氯乙烯（CTFE）的均聚物和共聚物。例如：专利文献 WO 97/17381 公开了一种不使用表面活性剂的水乳液聚合法，其中该方法采用由还原剂和氧化剂构成的自由基引发剂体系来引发聚合，由此在聚合过程中以一次或更多次投料的方式加入该引发剂体系。所谓的无皂乳液聚合法还在专利文献 WO 02/88206 和 WO 02/88203 中有所披露。在后一 PCT 专利申请中，教导人们使用二甲醚或甲基叔丁基醚，来使得可从含氟聚合物中提取出的低分子量成分的形成减少到最低程度。专利文献 WO 02/88207 教导了使用特定的链转移剂来使水溶性氟化化合物的形成减少到最低程度的无皂乳液聚合法。无皂乳液聚合法还在专利文献 RU 2158274 中有所披露，以用于制备六氟丙烯和偏二氟乙烯的弹性共聚物。

发明概述

在氟化表面活性剂存在下的水乳液聚合法是制备含氟聚合物的理想方法，这是因为该方法可以以高产率和较为环境友好（例如，与在有机溶剂中进行的聚合方法相比）的方式产生稳定的含氟聚合物颗粒分散体。一般采用全氟烷酸或其盐作为表面活性剂来实施该乳液聚合法。通常使用这些表面活性剂是因为其产生多种有利的特性，例如：快速聚合，氟化烯烃与共聚单体良好的共聚性能，可以使所得分散体中的颗粒达到较小的粒度、聚合产率高（即可产生大量的固体）、良

好的分散稳定性等。然而，人们已经对这些表面活性剂提出环境方面的问题，而且这些表面活性剂通常较昂贵。因此，在本领域中已经尝试在不使用上述的氟化表面活性剂的条件下实施乳液聚合法。

虽然本领域中公开的无皂乳液聚合法可以解决与乳化剂使用有关的环境问题，但是已经发现，与使用常规乳化剂的聚合法相比，无皂乳液聚合法会产生较差的结果，这对制备半结晶性含氟聚合物（特别是高分子量的含氟聚合物）而言尤其是如此。此外，对于制备半结晶性含氟聚合物（特别是具有高分子量的那些）而言，无皂乳液聚合法可能并不是经济有效的。

此外，已经教导从废水流中回收氟化表面活性剂以及在聚合后从所得的分散体中将氟化表面活性剂除去的方法，如专利文献 WO 99/62830、WO 99/62858 和 WO 00/35971 中所披露的那样。然后，就可以将这样回收的氟化表面活性剂在随后的聚合中再利用。这样，上述回收会解决氟化表面活性剂的成本问题，并且在某种程度上解决环境方面的问题。

目前需要找到一种可供选用的乳液聚合方法，在该方法中，可以避免使用全氟烷酸和其盐作为氟化表面活性剂。特别是，需要找到一种可供选用的表面活性剂或分散剂。这种可供选用的表面活性剂或分散剂可以允许实现高的聚合速率、良好的分散稳定性、高的产率、优异的共聚性能以及/或者可以提供多种粒度（包括较小的粒度）的可能性。所得含氟聚合物的性质通常不应受到不利影响，并且优选得到改善。还需要能够以简便、成本有效的方式（优选使用在氟化单体的水乳液聚合法中常规使用的设备）进行聚合。此外，可能需要从废水流中回收这种可供选用的表面活性剂或分散体，并且/或者需要从聚合之后所得的分散体中去除或回收这种表面活性剂。有利的是，能够以简易、方便且成本有效的方式进行这种回收。此外，还需要找到用于制备半结晶性含氟聚合物（特别是具有高分子量的那些）的方法。

已经发现，可以将具有一个或多个离子基团、具有部分氟化的主链、并且数均分子量不超过 2000g/摩尔的低聚物用作对氟化单体的水乳液聚合有效的分散剂或乳化剂。特别是，可以将该低聚物代替通常

所用的全氟烷酸或其盐。

结合本发明所用的术语“低聚物”是指包含衍生自一种或多种单体的重复单元的低分子量化合物。因此，术语低聚物旨在包括调聚物。同样，有关制备低聚物的术语低聚反应和聚合反应旨在包括调聚反应。

可以通过一种或多种部分氟化的单体的聚合反应、或者通过全氟化单体与非氟化单体的共聚反应、或者通过全氟化单体与部分氟化的单体的共聚反应简便地得到低聚物。

这样，在一个方面中，本发明涉及一种制备含氟聚合物的方法，该方法包括使一种或多种氟化单体进行水乳液聚合反应，其中所述的水乳液聚合反应是在以下的低聚物的存在下进行的，该低聚物具有一个或多个离子基团，具有部分氟化的主链，并且其数均分子量不超过 2000 g/摩尔，并且该低聚物的重复单元的组合不同于欲通过所述的一种或多种氟化单体的聚合反应制备的含氟聚合物的重复单元的组合。

由于制备所需含氟聚合物的一种或多种氟化单体的聚合反应是在低聚物的存在下进行的，因此所得分散体除了含有含氟聚合物以外还会含有该低聚物。这样，在另一方面中，本发明涉及一种包含以下的低聚物的含氟聚合物的水性分散体，其中，所述的低聚物具有一个或多个离子基团，具有部分氟化的主链，数均分子量不超过 2000 g/摩尔，并且其重复单元的组合不同于所述含氟聚合物的重复单元的组合。

由于可以在无需使用全氟烷酸的条件下进行上述水乳液聚合反应，因此，可以容易地获得不含上述全氟烷酸或其盐的分散体。这样，在又一方面中，本发明涉及一种包含上述低聚物的含氟聚合物的水性分散体，其中，所述水性分散体不含全氟化烷酸或其盐。

可以将所得分散体用于多种应用中，这些应用包括涂敷和浸渍基材。通常，针对这种应用应该向分散体中加入非离子型表面活性剂。因此，在又一方面中，本发明涉及一种包含上述低聚物的含氟聚合物的水性分散体，并且该分散体还包含非离子型表面活性剂，该非离子型表面活性剂的含量通常为含氟聚合物固体的重量的 1 重量%至 12

重量%。

发明详述

根据本发明，将具有部分氟化的主链以及一个或多个离子基团的低聚物用作氟化单体（包括氟化烯烃）的水乳液聚合过程中的分散剂或乳化剂。该低聚物的数均分子量通常不超过 2000 g/摩尔。例如，该低聚物的分子量可以为 2000 g/摩尔或更低，或者为 1500 g/摩尔或更低，或者为 1000 g/摩尔或更低。一般而言，该低聚物的数均分子量为 200 g/摩尔至 1500 g/摩尔。方便的是，该低聚物的数均分子量为 300 g/摩尔至 1000 g/摩尔。通常对于较低的分子量而言，在所有其它因素相同的条件下，每单位质量的离子基团（特别是离子端基）的数目要大于高分子量情况下的数目。因此，较低分子量的低聚物在聚合过程中可以提供优于较高分子量的低聚物的优点，并且可以提供更高的分散稳定性。此外，较低分子量的低聚物可以通过使含有该低聚物的水混合物与阴离子交换树脂相接触的方法而更容易地被回收。

低聚物具有一个或多个离子端基。合适的离子基团包括酸基及其盐之类的基团，所述酸基及其盐例如有羧酸及其盐、磺酸及其盐、膦酸及其盐、或硫酸及其盐。离子基团通常包含在低聚物的一个或两个端基中，但是可供选用的另一种方式和/或另外，离子基团可以包含在低聚物的重复单元中。低聚物中的离子基团数目通常应当为每个低聚物链中至少一个。通常，每个低聚物链中的离子基团的平均数目会在 1 至 2 之间。

结合本发明所用的低聚物具有部分氟化的主链，即主链中氟的含量通常为至少 20 重量%，优选为至少 30 重量%，最优选至少 50 重量%。一般而言，低聚物中的氟与碳的比（主链中每个碳原子对应的氟原子数）为至少 1:2。通常使用氟与碳的比为至少 0.5:1（例如，在 1:1 至 1.9:1 之间或在 1.2:1 至 1.8:1 之间）的低聚物。可以任选地在链转移剂的存在下（以产生所需的分子量）、通过一种或多种部分氟化的单体的自由基低聚反应容易地制得所述低聚物。该自由基低聚反应还可以涉及到一种或多种共聚单体（包括全氟化单体和非氟化单体）。

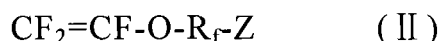
可供选用的另外一种方式是，可以通过使一种或多种全氟化单体与一种或多种非氟化单体（即具有这样的烯属不饱和键的单体，该烯属不饱和键在其碳原子上只有氢原子）发生低聚反应而获得低聚物的部分氟化的主链。

可以通过使用具有离子基团或离子基团的前体（其可以被转化为离子基团）的共聚单体将离子基团引入低聚物中。上述共聚单体的例子包括符合以下通式的共聚单体：

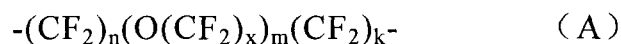


其中 s 是 0 或 1， t 是 0 至 3； h 是 0 至 1； u 是 0 至 12； X 表示 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{CF}_3$ ； Y 和 Y' 独立地表示 $-\text{F}$ 或 C_{1-10} 全氟烷基； A 表示离子基团或其前体，如 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{COONRR}'$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{RR}'$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ ； M 表示碱金属离子或季铵基团； R 和 R' 表示烃基，如 C_{1-10} 烷基，并且 R 和 R' 可以相同，或者不同。

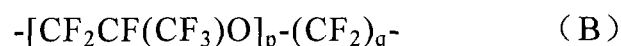
根据又一实施方案，用于将离子基团引入低聚物中的共聚单体由以下通式表示：



其中 R_f 表示由一个或多个氧原子可任选地间隔的全氟亚烷基； Z 表示：羧酸基、其盐或其前体，如由式 COOR 表示的酯，其中 R 表示烃基（如烷基或芳基）；或磺酸基、其盐或其前体（如 SO_2F ）。在一个实施方案中， R_f 表示具有 2 到 8 个碳原子的全氟亚烷基。或者， R_f 可以是全氟醚基，例如由以下通式 A 或 B 表示的全氟醚基：

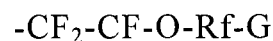


其中 n 是 1 至 6 的整数， x 是 1 至 5 的整数， m 是 1 至 4 的整数，并且 k 是 0 至 6 的整数；



其中 p 是 1 至 3 的整数，并且 q 是 2 至 4 的整数。

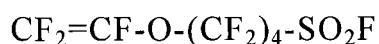
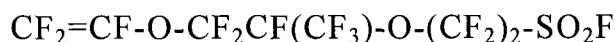
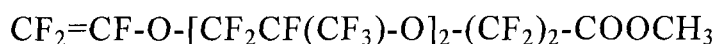
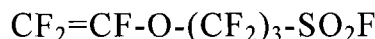
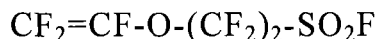
当使用根据式 (II) 的共聚单体时，所得的重复单元会符合下式：



其中 R_f 表示由一个或多个氧原子可任选地间隔的全氟亚烷基； G 表

示羧酸基或其盐，或者磺酸基或其盐，其中，空价（open valence）表示聚合物链中该重复单元与其它重复单元键合。

用于将离子基团引入低聚物中的共聚单体的具体例子包括：



然而，简便的是，将离子基团引入低聚物的一个或多个端基中。可以通过所用的引发剂、所用的链转移剂、以及/或者通过随后把在低聚反应中形成的端基转化成离子端基，而获得低聚物的这种离子端基。当然，在本发明中也构想到将离子基团引入低聚物的端基以及低聚物的主链中。

在用于制备低聚物的一个实施方案中，将用于获得具有部分氟化主链的低聚物的所需单体在作为链转移剂的含碘有机化合物的存在下进行低聚反应。合适的含碘有机化合物包括：含有由通式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})-\text{I}$ 和 $\text{I}-(\text{C}_n\text{F}_{2n})-\text{I}$ 表示的化合物的氟化的碘，其中 n 是 1 至 8 的整数。在发生低聚反应后，可以将含碘的端基通过氧化（例如使用发烟硫酸 $(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3)$ 、高锰酸或铬酸氧化）转化为羧酸基团或其盐。在可供选用的另一实施方案中，可以将醇（例如甲醇）用作链转移剂。这通常会在低聚物的端基中引入羟基。通过氧化也可以将这些羟基转化为羧酸基团和/或其盐。

可以使用多种其它有用的链转移剂，这会产生能够被转化为离子基团的端基。所述其它的链转移剂的例子包括 $\text{H}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ 以及二硫化物。其它合适的链转移剂以及用于制备低聚物的方法可以在文献 “Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and

Applications”，Bruno Ameduri 和 Bernard Boutevin, Elsevier 2004 中找到。用于制备所需低聚物的链转移剂的用量取决于诸如反应条件和链转移剂的性质等因素，并且可通过常规试验容易地确定。

此外，可以通过使用适当的引发剂或引发剂体系将离子基团引入低聚物中。在这种情况下，根据所用引发剂的量和聚合条件，可以不需要链转移剂，或者可以使用不一定产生离子端基或其前体的链转移剂。不引入离子端基的合适链转移剂包括（例如）：气态烷烃（如乙烷和丙烷）、醚类（如二甲醚和甲基叔丁基醚）。

可以用来引发用于制备低聚物的单体的自由基低聚反应的引发剂包括任何已知用于引发氟化单体的自由基聚合反应的引发剂。合适的引发剂包括：过氧化物、偶氮化合物以及氧化还原系引发剂。过氧化物引发剂的具体例子包括：过氧化氢；过氧化钠或过氧化钡；二酰基过氧化物，如二乙酰基过氧化物、二琥珀酰基过氧化物、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、二戊二酸过氧化物（diglutaric acid peroxide）和二月桂基过氧化物；以及其它的过酸和其盐，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，其例子包括过氧乙酸叔丁酯和过新戊酸叔丁酯。可用来在低聚物中产生离子端基的引发剂的例子包括（例如）：过硫酸、高锰酸或锰酸的铵盐、碱金属盐或碱土金属盐，或者锰酸。过硫酸盐引发剂（如过硫酸铵（APS））可以单独使用或与还原剂结合使用。合适的还原剂包括亚硫酸氢盐（例如亚硫酸氢铵或焦亚硫酸钠）、硫代硫酸盐（例如硫代硫酸铵、硫代硫酸钾或硫代硫酸钠）、肼、偶氮二羧酸盐和偶氮二甲酰胺（azodicarboxyldiamide, ADA）。其它可使用的还原剂包括美国专利 5,285,002 中公开的甲醛次硫酸钠（Rongalit®）或者氟烷基亚磺酸盐。还原剂通常缩短过硫酸盐引发剂的半衰期。此外，可以加入金属盐催化剂（例如铜盐、铁盐或银盐）。引发剂用量可以宽泛地变动，并且可加以选择以便在链转移剂存在或不存在的条件下得到低聚物的所需分子量。例如，引发剂用量可以在 0.01 重量%（基于所制备的低聚物）至 1000 重量%之间。

可以通过使用所述的链转移剂和引发剂体系在水介质中或溶剂

型体系中制备低聚物。适合的溶剂体系包括（例如）乙酸甲酯、乙腈以及乙腈和氟化液体的混合物。例如，Saint-Loup 等人在文献 *Macromolecules* 2002, 35, 1524-1536 中描述了偏二氟乙烯、六氟丙烯和三氟氯乙烯在上述溶剂中的低聚反应。此外，Duc 等人在文献 *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1271-1289(1998)中描述了偏二氟乙烯在甲醇中的调聚反应（采用二叔丁基过氧化物）。

在特定的实施方案中，通过使适当的单体在水性介质中进行聚合反应来制备低聚物。虽然可以在加入氟化表面活性剂的情况下进行该聚合反应，但是优选在不加入氟化表面活性剂的条件下进行该聚合反应，以避免随后需要除去氟化表面活性剂。可按照（例如）美国专利 5,453,477、以及专利文献 WO 96/24622、WO 97/17381 以及 WO 02/88206 中公开的方法实施这种无皂乳液聚合法。如果使用氟化表面活性剂，则通常优选使用全氟烷酸或其盐（如全氟辛酸铵）。可以通过（例如）蒸汽蒸馏容易地从低聚物中除去这种表面活性剂。

可以通过多种已知的分离技术（例如，包括萃取、沉淀或凝聚）将低聚物从所得混合物中分离出来。还可以通过蒸馏（例如，通过首先将任何离子基团转化为酯的方式）将这些低聚物进一步回收。蒸馏之后，可以通过将所述的酯水解回到酸的形式或盐的形式而得到低聚物。此外，可以通过将低聚物吸附在吸附性颗粒（如，活性炭）上，或通过将该低聚物结合在阴离子交换树脂上而将其从反应混合物中分离出来。随后，可以将该低聚物从阴离子交换树脂或吸附性颗粒上洗脱下来。

低聚反应通常得到具有不同链长的低聚物混合物。如果需要的话，可以将所述混合物分级，以获得具有所需的平均分子量以及分布的低聚物混合物。

在可供选用的另一实施方案中，可在制备低聚物后直接使用，而不必首先将其从所得的反应混合物中分离出来。特别是，当在水性介质中制得低聚物时，可以直接使用所得的水性混合物来启动一种或多种氟化单体的聚合。如果必须或需要的话，可以首先将所得的水性低聚物混合物稀释或浓缩，以使低聚物在其中达到所需的浓度。

在又一实施方案中，可以在用来制备所需的氟化聚合物的水乳液聚合反应开始之前，在聚合反应容器中制备低聚物。因此，可以采用适量的引发剂、链转移剂（如果合适的话）并且投入单体使制备低聚物用的构成单体在水性介质中聚合，以在反应容器中制备低聚物。在制得低聚物后，可以通过立即加入适量的用于制备所需含氟聚合物的氟化单体混合物，来使所述的制备所需含氟聚合物所必需的氟化单体开始水乳液聚合。

还可以通过在氧气或空气存在下用电子束辐照部分氟化的聚合物来制备具有离子端基的低聚物。例如，偏二氟乙烯的聚合物可以通过电子束辐射而形成具有所需分子量、并具有离子端基的相应低聚物。

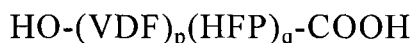
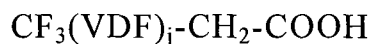
所述低聚物具有可以通过一种或多种部分氟化的单体（即，具有这样的烯属不饱和基团的单体，其中该烯属不饱和基团在烯属不饱和碳上具有氢原子和氟原子）进行低聚反应而制得的部分氟化主链。在一个实施方案中，部分氟化的单体符合以下的通式：



其中 X 各自独立地表示 H、F 或 CF_3 ，Y 表示 H、F 或可具有一个或多个氧原子的全氟化烷基，条件是 X 或 Y 中至少一个表示 H，并且 X 或 Y 中至少一个表示 F。根据以上通式（III）的单体的例子包括氟乙烯、偏二氟乙烯（VDF）和三氟乙烯。

所述的一种或多种部分氟化的单体可以与一种或多种共聚单体发生共聚。合适的共聚单体的例子包括：全氟化单体，如四氟乙烯（TFE）、三氟氯乙烯、六氟丙烯、全氟化乙烯基醚类（如全氟甲基乙烯基醚、全氟化烯丙基醚）；和非氟化单体，如乙烯（E）和丙烯（P）。在又一实施方案中，低聚物可衍生自一种或多种全氟化单体与一种或多种非氟化单体（如乙烯和丙烯）的组合。可使用的低聚物的具体例子包括由 VDF 的低聚反应或 VDF 和 TFE 的组合的低聚反应得到的那些。其它有用的低聚物包括具有衍生自 TFE 与 E 或 TFE 与 P 或 HFP 与 E 的重复单元的組合的那些。

可使用的低聚物或其盐的具体例子包括：



其中 j 、 p 和 q 分别表示衍生自各单体的重复单元的平均数。 p 和 q 的代表值分别在 1 至 10 之间，并且 j 的代表值在 2 至 20 之间，例如 2 至 10 之间。

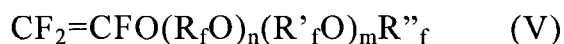
根据本发明，将低聚物用在一种或多种氟化单体（特别是气态氟化单体）的水乳液聚合中。气态氟化单体是指在聚合条件下以气体形式存在的单体。在特定的实施方案中，在低聚物的存在下使氟化单体开始聚合，即在低聚物的存在下启动聚合反应。低聚物的用量可以随所需的特性（如固体量、粒度等）而变化。通常，低聚物的用量为聚合过程中水的量的 0.01 重量%至 5 重量%，例如，0.05 重量%至 2 重量%。其实际范围为 0.05 重量%至 1 重量%。虽然聚合反应是在低聚物的存在启动的，但是不排除在聚合过程中再加入低聚物（但这通过并不是必须的）。然而，可以有利的是，将某种单体以水乳液的形式加入聚合体系中。例如，可以有利地以水乳液的形式加入在聚合条件下为液体的氟化单体（特别是全氟化共聚单体）。优选的是，使用低聚物作乳化剂来制备这类共聚单体的乳液。

可以使用低聚物作为乳化剂进行聚合的氟化单体的例子包括：部分氟化的或全氟化的气态单体，其包括：烯烃类，如四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯；部分氟化或全氟化的烯丙基醚和部分氟化或全氟化的乙烯基醚。聚合反应还可以涉及到非氟化单体，如乙烯和丙烯。

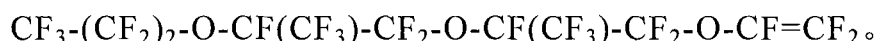
可以用于本发明的水乳液聚合反应中的氟化单体的其它例子包括符合下式的那些：



其中 R_f 表示可含有一个或多个氧原子的全氟化脂肪族基团。优选的是，全氟乙烯基醚符合以下通式：



其中 R_f 和 R'_f 不相同, 并且是具有 2 个碳原子至 6 个碳原子的直链或支链的全氟亚烷基; m 和 n 独立地为 0-10; 并且 R''_f 是具有 1 个碳原子至 6 个碳原子的全氟烷基。根据上式的全氟乙烯基醚的例子包括: 全氟-2-丙氧基-丙基乙烯基醚 (PPVE-2)、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、全氟-2-甲氧基-乙基乙烯基醚、全氟甲基乙烯基醚 (PMVE)、全氟正丙基乙烯基醚 (PPVE-1) 和



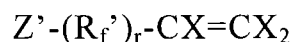
此外, 聚合反应还涉及到具有官能团 (如可以参与过氧化物固化反应的基团) 的共聚单体。这些官能团包括卤素 (如 Br 或 I) 以及腈基。此处可以列举的这些共聚单体的具体例子包括:

(a) 由下式表示的溴-或碘-(全)氟烷基-(全)氟乙烯基醚:

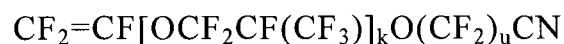
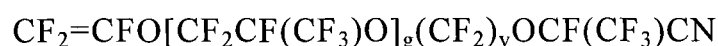
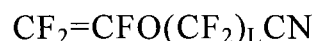


其中各 X 可以相同或不同, 并且表示 H 或 F, Z 为 Br 或 I, R_f 为(全)氟亚烷基 C_1-C_{12} , 其可任选地包含氯原子和/或醚氧原子; 例如: $\text{BrCF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 等; 和

(b) 含溴或碘的含氟烯烃, 如下式表示的那些:



其中各 X 独立地表示 H 或 F, Z' 为 Br 或 I, R'_f 是全氟亚烷基 C_1-C_{12} , 其可任选地包含氯原子, 并且 r 是 0 或 1; 例如: 三氟溴乙烯、4-溴-全氟丁烯-1, 等等; 或氟溴烯烃, 如 1-溴-2,2-二氟乙烯和 4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1。可使用的含腈单体的例子包括符合以下的式子中之一的那些:



其中 L 表示 2 至 12 的整数; g 表示 0 至 4 的整数; k 表示 1 或 2; v 表示 0 至 6 的整数; u 表示 1 至 6 的整数, R_f 是全氟亚烷基或二价全

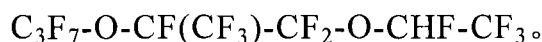
氟醚基。含腈液态氟化单体的具体例子包括：全氟(8-氟基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 。

根据特定的实施方案，可以将氟化液体加入到聚合体系中。术语“液体”是指化合物在聚合过程中所用的温度和压力条件下应当为液体。通常氟化液体的沸点在常压下为至少 50°C ，优选为至少 80°C 。氟化液体具体包括高度氟化的烃以及液态氟化单体。与本发明有关的术语“高度氟化”用于表示这样的化合物，在该化合物中，大部分、并且优选全部的氢原子被氟原子取代；术语“高度氟化”还用于这样的化合物，在该化合物中，大部分氢原子被氟原子取代，并且其余氢原子大部分或全部被溴、氯或碘取代。通常，与本发明有关的高度氟化的化合物只有少数（如一个或两个）被不同于氟的卤素取代的氢原子并且/或者只有一个或两个剩余的氢原子。当并非全部的氢原子被氟或其他卤素取代时（即该化合物没有被全氟化时），氢原子通常应当处于化合物中的使得基本上不发生链转移的位置上，即，使得该化合物在聚合反应中起到惰性物质的作用，即该化合物不参与自由基聚合反应。在本文中，将其内所有氢原子都被氟和/或其它卤素原子取代的化合物称作“全氟化的化合物”。

可以用作氟化液体的液态氟化烃化合物通常具有 3 个至 25 个碳原子，优选为 5 个至 20 个碳原子，并且可以含有选自氧、硫或氮中的至多 2 个杂原子。优选的是，高度氟化的烃类化合物是全氟化烃类化合物。合适的全氟化烃包括：全氟化的直链、支链和/或环状脂肪族饱和化合物，如全氟化的直链、支链或环状的烷烃；全氟化的芳香族化合物，如全氟化苯或全氟化十四氢代菲。其也可以是全氟化烷基胺，如全氟化三烷基胺。其还可以是全氟化环状脂肪族化合物，如十氢化萘；并且优选为在环上含有氧或硫的杂环脂肪族化合物，如全氟-2-丁基四氢呋喃。

全氟化烃的具体例子包括：全氟 2-丁基四氢呋喃、全氟萘烷、全氟甲基萘烷、全氟甲基环己烷、全氟(1,3-二甲基环己烷)、全氟二甲基萘烷、全氟苄、全氟(十四氢代菲)、全氟二十四烷、全氟煤油、八氟萘、聚三氟氯乙烯低聚物、全氟三烷基胺（如全氟(三丙基胺)、全

氟(三丁基胺)或全氟(三戊基胺))以及八氟甲苯、六氟苯以及商用的氟化溶剂,如由 3M 公司生产的 Fluorinert FC-75、FC-72、FC-84、FC-77、FC-40、FC-43、FC-70、FC5312 或 FZ348。合适的高度氟化的惰性液态烃类化合物是:



氟化液体还可以单独包含液态氟化单体或以与上述的液态氟化化合物组合的方式包含液态氟化单体。液态氟化单体的例子包括在聚合条件下为液态的单体,并且选自(全)氟化乙烯基醚、(全)氟化烯丙基醚和(全)氟化烷基乙烯基单体。

当使用氟化液体时,通常优选的是,将该氟化液体乳化。优选的是,使用低聚物将氟化液体乳化。此外,当在聚合反应中使用氟化液体时,有利的是,在聚合开始时提供其至少一部分或全部,这样使得在乳化的氟化液体的存在下启动聚合反应。使用氟化液体可以改善诸如聚合速率、共聚单体的引入等特性,并且可以减小粒度并且/或者提高聚合终止时可获得的固体的量。

根据又一实施方案,可以使用氟化低聚物乳化全氟化醚,如在美国专利 4,789,717 中所述的那样。可将如此获得的乳液或微乳液用于启动一种或多种氟化单体的聚合反应,以便制备所需的含氟聚合物。

可以在温度为 10℃ 至 100℃ (优选为 30℃ 至 80℃)、并且压力通常为 2 巴至 30 巴(特别是 5 巴至 20 巴)的条件下进行水乳液聚合。通常由引发剂(例如,以上结合低聚物的制备所公开的引发剂)引发水乳液聚合反应。可以在聚合过程中改变反应温度,以便影响分子量分布,即,以便得到宽的分子量分布或者得到双峰态分布。水乳液聚合体系还可以包含其他材料(如,缓冲液),并且如果需要的话,水乳液聚合体系还可以包含络合物形成剂或链转移剂。

可以采用水乳液聚合来制备多种含氟聚合物,这些含氟聚合物包括具有全氟化主链的全氟聚合物以及部分氟化的含氟聚合物。此外,水乳液聚合还可以制备可熔融加工的含氟聚合物以及不可熔融加工的那些含氟聚合物(例如,聚四氟乙烯和所谓的改性聚四氟乙烯)。该聚合方法还可以得到能够发生固化而制得含氟弹性体以及含氟热

塑性材料 (fluorothermoplast) 的含氟聚合物。含氟热塑性材料通常为具有确切、明显的熔点 (通常为 60℃ 至 340℃ 或 100℃ 至 320℃) 的含氟聚合物。这样, 它们具有实质性的晶相。用于制备含氟弹性体的含氟聚合物通常为无定形的, 并且/或者具有可忽略的结晶含量, 这样使得这些含氟聚合物没有或几乎没有可辨别的熔点。

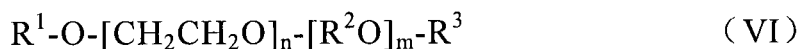
此外, 可以简便、有效地将水乳液聚合法用于制备高分子量的含氟聚合物。例如, 可使用该聚合方法制备按照实施例中提出的方法测定的熔体流动指数为 100g/10 分钟或更低 (例如为 0.001 至 100, 如 0.01 至 80) 的含氟聚合物。特别是, 本方法可以制备高分子量的半结晶性含氟聚合物。

水乳液聚合反应会产生含氟聚合物在水中的分散体。通常, 由该聚合反应直接产生的分散体中的含氟聚合物固体的量会随着聚合条件在 3 重量%到约 40 重量%之间变动。典型的范围为 5 重量%到 30 重量%。含氟聚合物的粒度 (体积平均粒度) 通常为 50 nm 至 350 nm, 并且典型的粒度为 100nm 至约 300nm。

如果需要固体形式的聚合物, 则可以通过凝聚法将含氟聚合物从分散体中分离出来。此外, 根据含氟聚合物将要用于的应用的要求, 可以将含氟聚合物进行后氟化, 以便将任何热不稳定的端基转化为稳定的 CF_3 端基, 并且/或者可以将任何可随含氟聚合物凝聚的低聚物全氟化。或者, 可以在从分散体中凝聚和分离含氟聚合物之前, 将低聚物从分散体中除去。可以按照 (例如) 专利文献 EP 222945 中描述的方法将含氟聚合物后氟化。通常, 以这样的方式使含氟聚合物后氟化, 该方式使得含氟聚合物中不同于 CF_3 的端基的数量低于 80 个/百万个碳原子。

然而, 对于涂敷应用而言, 需要的是含氟聚合物的水性分散体, 因此含氟聚合物不需要从分散体中分离或凝聚出来。为了得到适合用于涂敷应用 (例如, 在浸渍织物或涂敷金属基底以制备 (例如) 炊具过程中的涂敷应用) 的含氟聚合物分散体, 通常需要再加入稳定用表面活性剂, 并且/或者进一步增加含氟聚合物固体。例如, 可以将稳定用非离子型表面活性剂加入到含氟聚合物分散体中。通常以含氟聚

合物固体的 1 重量%至 12 重量%的量向其中添加这些表面活性剂。可添加的非离子型表面活性剂的例子包括：



其中 R^1 表示具有至少为 8 个碳原子的芳香族或脂肪族烃基， R^2 表示具有 3 个碳原子的亚烷基， R^3 表示氢或 C_1 - C_3 烷基， n 的值为 0 至 40， m 的值为 0 至 40，并且 $n+m$ 之和为至少 2。应当理解的是，在上式 (VI) 中，由 n 和 m 标注的单元可以表现为嵌段的形式，或者它们可以以交替或无规的构造存在。根据上式 (VI) 的非离子型表面活性剂的例子包括烷基酚乙氧基化物 (alkylphenol oxy ethylate)，如市售商品名为 TRITON™ 的乙氧基化对异辛基酚，例如 TRITON™ X100，其中乙氧基单元的数目为约 10 个；或 TRITON™ X114，其中乙氧基单元的数目为约 7 个至 8 个。其它的例子包括在上式 (VI) 中， R^1 表示具有 4 个至 20 个碳原子的烷基， m 为 0 并且 R^3 为氢的那些。其例子包括具有约 8 个乙氧基的乙氧基化异十三烷醇（可购自 Clariant GmbH 公司，商品名为 GENAPOL®X080）。也可以使用根据式 (VI) 的、其中亲水性部分包含乙氧基及丙氧基的嵌段共聚物的非离子型表面活性剂。这种非离子型表面活性剂可购自 Clariant GmbH 公司，商品名为 GENAPOL® PF 40 和 GENAPOL® PF 80。

可以根据必需或需要将分散体中的含氟聚合物固体的含量浓缩至 30 重量%至 70 重量%。可使用任何已知的浓缩技术，这些技术包括超滤和热浓缩。

不管低聚物（该低聚物的重复单元的组合不同于含氟聚合物的重复单元的组合）在分散体中是否存在，都可任选地在加入非离子型表面活性剂和/或浓缩之后将所得的含氟聚合物方便地用于大多数应用中，而不必除去上述低聚物。此外，虽然低聚物的重复单元的组合与含氟聚合物的重复单元的组合不同，但是这通常不会对含氟聚合物以及基于其的组合物的特性和应用产生不利影响。

然而，对于某些应用而言，从分散体中除去低聚物可能仍然是有利的。此外，为了使成本最低化，通常有利的是，将低聚物从水性分散体中回收。已经发现，通过使用阴离子交换树脂可以容易地从水性

分散体中除去低聚物。因此，通常以 1 重量%至 12 重量%的量将（例如）以上公开的非离子表面活性剂添加到含氟聚合物分散体中，然后使该含氟聚合物分散体与阴离子交换树脂接触。专利文献 WO 00/35971 详细地公开了这种方法。优选的是，在基本上为碱性的条件下实施阴离子交换法。因此，离子交换树脂优选为 OH⁻的形式，但是也可以使用像氟离子或硫酸根这样的阴离子。离子交换树脂的具体的碱度并不重要。强碱性树脂由于具有较高的效率而是优选的。可以通过加入含氟聚合物分散体使之穿过含有离子交换树脂的柱子来实施离子交换法，或另一种方式是，可以将含氟聚合物分散体与离子交换树脂一起搅拌，然后可以通过过滤将含氟聚合物分散体分离。随后，可以通过洗脱负载的树脂将低聚物从阴离子交换树脂上回收。用于洗脱阴离子交换树脂的合适混合物为氯化铵、甲醇和水的混合物。

实施例

测试方法：

在载重为 5.0 kg 以及温度为 265℃或 297℃中之一的条件下、根据 DIN 53735、ISO 12086 或 ASTM D-1238 进行熔体流动指数（MFI）测定。本文引用的 MFI 是用直径为 2.1 mm、并且长度为 8.0 mm 的标准化挤出模头测得的。

根据 ASTM 4591，使用 Perkin-Elmer DSC 7.0 在氮气流和加热速率为 10℃/分钟的条件测定含氟树脂的熔融峰。所示的熔点与熔融峰最大值相关。

根据 ISO/DIS 13321，使用 *Malvern Zetazizer 1000 HAS* 通过动态光散射进行胶乳粒度测定。在测量之前，将由聚合得到的聚合物胶乳用 0.001 mol/L 的 KCl 溶液稀释，在所有情况中测定温度均为 20℃。

通过使样品处于高达 250℃的温度下达 30 分钟进行固体含量的测定。

使用 *Bruker Avance 400* (400 MHz)仪器记录 ¹⁹F 核磁共振(NMR)谱，通常采用每次测定扫描 5000 次的条件。

使用电喷雾离子化质谱（ESI-MS）对水溶性调聚物进行分子量

表征。使用具有 Agilent HP1100 仪（包括脱气机 G1322A；二元泵 G1312A；自动进样器 G1313A；柱温箱 G1316A；柱子：Thermo Betasil C18，5 μ m，2.1mm $\times$ 50mm 并且毛细管内径为 0.17 mm）的 HPLC 装置、根据分子量分离各种调聚物。该 HPLC 装置的条件如下：0.3mL/分钟的恒定流速；柱温为 30 $^{\circ}$ C；进样量为 5 μ l；运行时间为 20 分钟；A 溶剂为醋酸铵水溶液（0.002 mol/升），B 溶剂为甲醇（梯度级）。所用的溶剂梯度如下：

时间[分钟]	A[%]	B[%]	流速[mL/分钟]
0.00	90.00	10.00	0.300
1.00	90.00	10.00	0.300
11.00	0.00	100.00	0.300
16.00	0.00	100.00	0.300
18.00	90.00	10.00	0.300

使用装有 Hamilton Gastight #101 注射器（1000 μ l）的 Harvard Apparatus 11 Plus 型注射泵进行喷雾注射。采用以下的条件：注射后在 30 $^{\circ}$ C 下的流速为 20 μ l/分钟，并且运行时间为 10 分钟。通过装有 ESI-MS 接口的 Micromass Quattro 2（在负离子模式下工作）进行对调聚物的质量检测。对 ESI-MS 装置的设置进行进一步微调，以便能够以直接注射的方式分析质量范围为 50 道尔顿-1050 道尔顿的分子质量，并且以液相色谱与质谱联用的方式分析质量范围为 100 道尔顿-800 道尔顿的分子质量。使用 MassLynx Ver. 3.4 软件进行原始数据采集和分析。

实施例 1（制备具有离子端基的 VDF-HFP 低聚物）

向装有叶轮搅拌器系统、总容量为 47.5 L 的聚合釜中加入 22.0 L 去离子水。然后将该无氧釜加热至 90 $^{\circ}$ C，并且将搅拌器系统设定为 240 rpm。向釜中加入 202g 二甲醚（Me₂O）、200g 六氟丙烯（HFP）至绝对压力为 2.5 巴并且加入 85g 偏二氟乙烯（VDF）至绝对反应压力为 4.0 巴。通过加入 130mL 浓度为 31% 的过二硫酸铵（APS）水

溶液引发聚合反应。当反应开始时，保持反应温度，并且通过以 0.653 的进料比 (HFP(kg)/VDF(kg)) 将 VDF 和 HFP 加入到气相中而将绝对反应压力保持在 4.0 巴。另外，将浓度为 31% 的过二硫酸铵 (APS) 水溶液以 130mL/小时的进料速率连续地加入反应器中。当在 240 分钟内使 VDF 的总进料量达到 50g 时，通过关闭单体阀中断 APS 溶液以及单体的进料。然后，将反应器排空并用氮气吹扫达到三个循环。

将所得的固体含量为 0.9% 的水溶液从反应器底部回收。黄色溶液仅表现出轻微的混浊，并且根据动态光散射实验，溶液中的颗粒的直径为 148 nm。这些颗粒表现出低的胶体稳定性。两天后，可以通过简单的过滤将其从水相中分离出来。剩下的半透明溶液具有高的起泡倾向，并且表面张力为 37.0 mN/米。

通过 ^{19}F NMR 波谱法针对氟化水溶性成分的含量对水性反应产物进行分析。将 0.1355 g 三氟乙醇 ($\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) 作为内标加入到 0.9895g 水性反应产物中。将所得信号强度（相对于 D_2O ）总结于表 1 中。

表 1

^{19}F 信号位置	可能的结构归属	信号强度
-72 ppm	HFP 的 $\text{F}_3\text{C}-$	0.062
-74.4 ppm	内标的 $\text{F}_3\text{C}-$	99.287
-90.5 ppm(双重峰)	衍生自 VDF 的 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$	0.153
-101 ppm 至 -102 ppm	衍生自 VDF 的 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$	0.112
-112 ppm 至 -113 ppm	衍生自 VDF 的 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{H}$	0.159
-125ppm	衍生自 HFP 的 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$	0.059

利用表 1 中总结的 ^{19}F NMR 信号，可以计算出所得水溶性调聚物的化学组成为：88 摩尔%的 VDF 单体单元和 12 摩尔%的 HFP 单体单元。还由 NMR 数据计算出数均聚合度 $P_n \approx 3.3$ 。利用内标的信号强度，还可计算出形成有约 17 g 的调聚物。

对所得的低聚物进行与质谱连接的液相色谱分析。将所得质谱数据总结于表 2 中。

表 2

结构归属	质量实验值 [g/摩尔]	质量计算值 [g/摩尔]	相对丰度 [%]
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_1\text{-(HFP)}_0\text{-H}$	160.84	160.97	72
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_2\text{-(HFP)}_0\text{-H}$	224.86	224.98	100
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_3\text{-(HFP)}_0\text{-H}$	288.88	288.99	41
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_1\text{-(HFP)}_1\text{-H}$	310.86	310.96	5
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_4\text{-(HFP)}_0\text{-H}$	352.91	353.01	24
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_2\text{-(HFP)}_1\text{-H}$	374.89	374.97	4
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_5\text{-(HFP)}_0\text{-H}$	416.88	417.02	9
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_3\text{-(HFP)}_1\text{-H}$	438.86	438.99	3
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_6\text{-(HFP)}_0\text{-H}$	480.91	481.03	5
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_4\text{-(HFP)}_1\text{-H}$	502.83	503.00	1.5
$^{\ominus}\text{OSO}_3\text{-(VDF)}_7\text{-(HFP)}_0\text{-H}$	544.88	545.05	2

实施例 2（利用实施例 1 中的低聚物进行 TFE/HFP/VDF 的聚合）

向 50 L 聚合容器中加入含有 5 L 实施例 1 中所制备的乳化剂溶液的 24 L 去离子水。通过排空和用氮气加压至 4 巴的交替操作除去空气。然后用 8.6 巴的 HFP，1.9 巴的 VDF 以及 4.2 巴的 TFE 对容器加压。将容器中的温度调至 70℃。将含有 9g 过硫酸铵 (APS) 的 200mL 水溶液加入容器中。搅拌速度为 240 rpm。通过以 1:0.412:0.488 的恒定比例加入 TFE、HFP 和 VDF，使聚合温度和压强保持恒定。当 TFE 消耗 0.8 kg 时，通过终止单体进料并降低搅拌速度而停止聚合反应。将容器排空，并排放所得的分散体。这样得到的分散体的固体含量为 5%，并且粒度为约 152nm。

所得 THV 聚合物的 MFI (265℃/5kg 负载) 为 500g/10 分钟。熔点如下：155℃/153℃/159℃（首次升温/冷却/再次升温）。

实施例 3（使用原位制备的低聚物的聚合反应）

将 28 L 去离子水加入 50 L 聚合容器中。通过排空和用氮气加压

至 4 巴的交替操作除去空气。然后用 5.0 巴的 HFP, 3.5 巴的 VDF 以及 0.8 巴的乙烷对容器加压。将容器的温度调节到 70℃。向容器中加入 200mL 水溶液, 其中该水溶液含有 12 g APS、22 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 150g 10%的氢氧化钠水溶液。通过向容器中泵入含有溶解于 100mL 去离子中的 3g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的水溶液而引发反应。搅拌速度为 240 rpm。保持温度恒定, 并且不加入单体。当反应压力降低 1.5 巴时, 形成有约 100g 的低聚物。然后, 用 8.5 巴 TFE 对容器加压来启动聚合反应, 以制备 TFE、HFP 和 VDF 的含氟共聚物 (THV 聚合物)。通过加入比例恒定为 1:0.412:0.488 的 TFE、HFP 和 VDF, 使聚合温度和压强保持恒定。当 TFE 消耗 2.5 kg 时, 通过终止单体进料并降低搅拌速度而停止聚合反应。将容器排空, 并排放所得的分散体。这样得到的分散体的固体含量为 13%, 并且粒度为约 231nm。

所得 THV 聚合物的 MFI (265℃/5kg 负荷) 为 40g/10 分钟。其熔点如下: 146℃/135℃/153℃ (首次升温/冷却/再次升温)。