(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101238247 B
(45)授权公告日 2011.10.19

(21)申请号 200680029169.3
(22)申请日 2006.08.02
(30)优先权数据
60/706,102 2005.08.05 US
60/716,350 2005.09.12 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.02.05
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2006/030029 2006.08.02
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/019156 EN 2007.02.15
(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 D·弗劳尔斯 C·W·琼斯 R·J·卡瓦诺
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 赵苏林 段家荣
(51)Int.Cl.
D01F 6/48(2006.01)
D01F 6/12(2006.01)
C08L 29/14(2006.01)
(56)对比文件
US 5820984 A,1998.10.13, 全文.
EP 0103975 A1,1984.03.28, 全文.
WO 2005066402 A,2005.07.21, 全文.
US 5723081 A,1998.03.03, 全文.
审查员 宋琳

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54)发明名称

具有低的含氟表面活性剂含量的含氟聚合物分散体的纺丝

(57)摘要

一种对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的方法，其中，形成了非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯含氟聚合物颗粒的水分散体和基质聚合物的水溶液的混合物。非熔融加工的颗粒具有SSG为小于约2.40。水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，其具有由热重分析(TGA)测定为小于约290℃的20%剩余温度，且基本上不含芳香族基团的表面活性剂。分散体中氟化表面活性剂含量小于约300ppm。将混合物挤出到含有离子浓缩物的凝固浴中，对基质聚合物进行凝固形成中间纤维结构。中间纤维结构经烧结来分解基质聚合物并发生聚结。本发明还提供了用于对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的纺丝组合物。

CN 101238247 B

1. 一种对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的方法，包括以下步骤：

(a) 形成SSG小于2.40的非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯颗粒的水分散体和基质聚合物的水溶液的混合物，所述水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，且含有小于0.5重量%的含芳香族基团的表面活性剂，所述脂肪醇乙氧基化物具有由热重分析(TGA)测定为低于290℃的20%剩余温度，且所述分散体中氟化表面活性剂含量小于300ppm；

(b) 将混合物挤出到含有离子浓缩物的凝固浴中，基质聚合物发生凝固形成中间纤维结构；以及

(c) 该中间纤维结构经烧结使基质聚合物分解，并使非熔融加工的含氟聚合物颗粒聚结以形成所述纤维。

2. 权利要求1的方法，其中，所述氟化的表面活性剂含量小于100ppm。

3. 权利要求1的方法，其中，所述氟化的表面活性剂含量小于50ppm。

4. 权利要求1的方法，其中，由TGA测定的所述脂肪醇乙氧基化物的所述20%剩余温度低于285℃。

5. 权利要求1的方法，其中，由TGA测定的所述脂肪醇乙氧基化物的所述20%剩余温度低于280℃。

6. 权利要求1的方法，其中，由ASTM D 1173-53测定的所述脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的5分钟泡沫高度低于100mm。

7. 权利要求1的方法，其中，由ASTM D 1173-53测定的所述脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的5分钟泡沫高度低于50mm。

8. 权利要求1的方法，其中，由ASTM D 1173-53测定的所述脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的5分钟泡沫高度低于20mm。

9. 权利要求1的方法，其中，所述非熔融加工的含氟聚合物颗粒的SSG为2.14-2.40。

10. 权利要求1的方法，其中，所述含氟聚合物颗粒具有的数均颗粒尺寸为100nm-400nm。

11. 权利要求1的方法，其中，所述含氟聚合物颗粒具有的数均颗粒尺寸为120nm-220nm。

12. 权利要求1的方法，其中，所述含氟聚合物包含高分子量聚四氟乙烯的芯，和低分子量聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯的壳。

13. 权利要求1的方法，其中，基质聚合物是纤维素醚聚合物。

14. 权利要求1的方法，其中，基质聚合物选自甲基纤维素，羟乙基纤维素，甲基羟丙基纤维素，羟丙基甲基纤维素，羟丙基纤维素，乙基纤维素，以及羧甲基纤维素。

15. 一种用于对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的纺丝组合物，包含：

基质聚合物的水溶液和SSG小于2.40的非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯颗粒的水分散体的混合物，所述水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，且含有小于0.5重量%的含芳香族基团的表面活性剂，所述脂肪醇乙氧基化物具有由热重分析(TGA)测定为低于290℃的20%剩余温度，且所述分散体中氟化的表面活性剂含量小于300ppm。

16. 权利要求15的纺丝组合物，其中，所述非熔融加工的含氟聚合物颗粒的SSG为

2.14-2.40。

17. 权利要求 15 的纺丝组合物，其中，基质聚合物是纤维素醚聚合物。

18. 权利要求 15 的纺丝组合物，其中，基质聚合物选自甲基纤维素，羟乙基纤维素，甲基羟丙基纤维素，羟丙基甲基纤维素，羟丙基纤维素，乙基纤维素，以及羧甲基纤维素。

19. 权利要求 15 的纺丝组合物，其中，由 ASTM D 1173-53 测定的所述脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的 5 分钟泡沫高度低于 100mm。

20. 权利要求 15 的纺丝组合物，其中，由 ASTM D 1173-53 测定的所述脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的 5 分钟泡沫高度低于 50mm。

21. 权利要求 15 的纺丝组合物，其中，由 ASTM D 1173-53 测定的所述脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的 5 分钟泡沫高度低于 20mm。

具有低的含氟表面活性剂含量的含氟聚合物分散体的纺丝

技术领域

[0001] 本发明涉及一种对非熔融加工 (non-melt-processible) 的含氟聚合物进行分散纺丝以形成纤维的方法。

背景技术

[0002] 聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物和相应的改性 PTFE 聚合物具有优异的对光、热、溶剂、化学侵蚀和电应力的稳定性，并赋予由这些聚合物制成的物品合意的性能。但由于不能对这些聚合物进行熔融加工，且采用溶液加工也存在一定困难，因此很难通过传统方法对它们进行纺丝或成形。因此，开发出了其它的方法来制备 PTFE 均聚物和改性的 PTFE 的纤维。

[0003] 分散纺丝是一种用于从含氟聚合物生产具有如纤维形状物品而开发出来的方法。非熔融加工的含氟聚合物可成功地由含氟聚合物颗粒的水分散体与适当的基质聚合物溶液的混合物进行纺丝。当该混合物与适当的凝固浴接触时，形成了一种中间结构。尽管这种中间结构的机械性能完好，但通常会将该中间结构加热到足够高温度以使含氟聚合物颗粒聚结，得到最终的烧结的结构。进行烧结时，聚合物分解形成挥发性气体和碳质残渣。

[0004] 含氟表面活性剂通常用于含氟聚合物的分散聚合中，如在 Berry 的美国专利 2,559,752 中所描述的，含氟表面活性剂起到非末端基团型分散剂 (non-telogenic dispersing agent) 的作用。如果不除去的话，含氟表面活性剂将存在于含氟聚合物分散体中，并存在于由该分散体制成的纤维纺丝组合物中。然而，出于环境因素的考虑，已开发出减少含氟聚合物水分散体中含氟表面活性剂的含量的方法，从而减少含氟表面活性剂的释放和 / 或减少或消除在对含氟聚合物分散体的最终使用加工中对含氟表面活性剂进行俘获的需要。

[0005] 已知的一些降低含氟聚合物分散体中含氟表面活性剂的含量的技术如描述在美国专利 4,369,266(Kuhls 等) 中的超滤浓缩的技术，描述在美国专利 3,882,153(Seki 等)、美国专利 4,282,162(Kuhls)，以及美国专利申请公开 2003/0125421 A1(Bladel 等) 中的采用离子交换树脂接触的技术。

[0006] 通常会在含氟聚合物分散体制造之后对其进行进行浓缩以提高浓度。非离子表面活性剂通常在浓缩之前加入以提高分散体的稳定性。在已知的纤维纺丝方法的应用中，含有烷基酚乙氧基化物的含氟聚合物分散体被用于稳定和浓缩含氟聚合物分散体。然而，烷基酚乙氧基化物在纤维的烧结过程中容易致烟，在水洗时容易产生泡沫，且容易在与纤维接触的辊上形成沉淀物。此外，出于对含芳香族基团的化合物的环境问题的考虑，希望能避免含芳香族基团的烷基酚乙氧基化物的使用。

[0007] 因此，就需要改进的含氟聚合物的纺丝方法和纺丝组合物，它们采用含有减少的含氟表面活性剂成分的含氟聚合物分散体，并克服了与烷基酚乙氧基化物非离子表面活性剂相关的问题。

发明内容

[0008] 本发明是基于以下发现完成的，即具有低的表面活性剂含量的含氟聚合物水分散体的含氟聚合物纤维纺丝组合物当含有由热重分析（TGA）测定的20％剩余温度（residuals temperature）为低于约290℃的脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，且基本上不含含芳香族基团的表面活性剂时，能够在生产含氟聚合物纤维中表现出相当的优势。

[0009] 本发明提供了对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的方法，其中，形成了非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯含氟聚合物颗粒的水分散体和基质聚合物的水溶液的混合物。非熔融加工的颗粒的SSG小于约2.40。水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，其具有由热重分析（TGA）测定为低于约290℃的20％剩余温度，且基本上不含带芳香族基团的表面活性剂。分散体中氟化的表面活性剂含量小于约300ppm。将混合物挤出到含有离子浓缩物的凝固浴中，基质聚合物发生凝固形成中间纤维结构。该中间纤维结构经烧结使基质聚合物分解，并使非熔融加工的含氟聚合物颗粒聚结以形成纤维。

[0010] 本发明还提供了用于对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的纺丝组合物。该组合物含有基质聚合物的水溶液和SSG小于约2.40的非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯含氟聚合物颗粒的水分散体的混合物。水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，其具有由热重分析（TGA）测定为低于约290℃的20％剩余温度，且基本上不含含芳香族基团的表面活性剂。分散体中氟化表面活性剂含量小于约300ppm。

[0011] 在本发明的优选的实施方式中，由热重分析（TGA）测定的用于非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯分散体中的脂肪醇乙氧基化物的20％剩余温度低于约285℃，最为优选的是低于约280℃。

[0012] 在本发明另一优选的实施方式中，由ASTM D 1173-53测定的用于非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯分散体中的脂肪醇乙氧基化物表面活性剂的5分钟泡沫高度小于约100mm，更优选的是小于约50mm，最优选的是小于约20mm。

[0013] 本发明的另一实施方式提供了对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的方法，其中，形成了非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯含氟聚合物颗粒的水分散体和基质聚合物的水溶液的混合物。非熔融加工的颗粒的SSG小于约2.40。水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，其具有由热重分析（TGA）测定为低于约250℃的热分解温度，且基本上不含含芳香族基团的表面活性剂。分散体中氟化表面活性剂含量小于约300ppm。将混合物挤出到含有离子浓缩物的凝固浴中，对基质聚合物进行凝固形成中间纤维结构。该中间纤维结构经烧结使基质聚合物分解，并使非熔融加工的含氟聚合物颗粒聚结以形成纤维。

[0014] 本发明的另一优选的实施方式提供了用于对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的纺丝组合物。该组合物含有基质聚合物的水溶液和SSG小于约2.40的非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯含氟聚合物颗粒的水分散体的混合物。水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，其具有由热重分析（TGA）测定为低于约250℃的热分解温度，且基本上不含含芳香族基团的表面活性剂。分散体中氟化表面活性剂含量小于约300ppm。

[0015] 在本发明更为优选的实施方式中，由TGA测定的用于非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯分散体中的所述脂肪醇乙氧基化物的热分解温度低于约240℃，最优选

的是低于约 230℃。

[0016] 根据本发明的特别优选的实施方式，提供了含有 SSG 小于约 2.40 的非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯颗粒的水分散体。该水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，该脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂为 2,6,8- 三甲基 -4- 壬醇，且由 ASTM D 1173-53 测定的 5 分钟泡沫高度小于约 20mm。

具体实施方式

[0017] 含氟聚合物

[0018] 本发明中所用的分散体中的含氟聚合物颗粒是非熔融加工的聚四氟乙烯 (PTFE)，包括改性的 PTFE，的颗粒。聚四氟乙烯 (PTFE) 是指在没有明显共聚单体存在下由四氟乙烯自身发生聚合的产物。改性的 PTFE 是指 TFE 与那些不会使所得聚合物的熔点显著降低到 PTFE 之下的低浓度的共聚单体的共聚物。这样的共聚单体的浓度优选为小于 1wt％，更优选为小于 0.5wt％。改性的 PTFE 含有少量的用于改善烘焙（熔融）期间的成膜能力的共聚单体改性剂，例如全氟烯烃，特别是六氟丙烯 (HFP) 或全氟（烷基乙烯基）醚 (PAVE)，其中烷基含有 1-5 个碳原子，优选为全氟（乙基乙烯基）醚 (PEVE) 和全氟（丙基乙烯基）醚 (PPVE)。向分子中引入了庞大侧基的氯三氟乙烯 (CTFE)，全氟丁基乙烯 (PFBE)，或其它的单体也包括在改性剂中。PTFE 具有的熔融蠕变粘度通常至少为 1×10^{9}Pa·s。用于本发明中的树脂在分离和干燥后无法进行熔融加工。如此高的熔融粘度意味着 PTFE 在熔融状态不会流动，因而是非熔融加工的。

[0019] 非熔融加工是指当采用标准的熔融粘度测定程序来测定可熔融加工的聚合物时，检测不到熔体流动。该测试是根据 ASTM D-1238-00，并有如下改进：气缸、口和活塞末端是用 Haynes Stellite Co 制的耐腐蚀合金 Haynes Stellite 19 制成。将 5.0g 样品加入到内径为 9.53mm(0.375 英寸）的维持在 372℃的气缸中。样品加入到气缸中 5 分钟后，通过 2.10mm(0.0825 英寸直径)，8.00mm(0.315 英寸）的长的直角边缘的口，在 5000g 的负荷（活塞 + 砝码）下，将样品挤出。这相当于 44.8KPa(6.5 磅 / 平方英寸）的切应力。未观察到熔融挤出物。

[0020] 在一种优选的实施方式中，用于本发明的分散体中的含氟聚合物颗粒含有高分子量聚四氟乙烯 (PTFE) 的芯，和低分子量聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯的壳。

[0021] 含氟聚合物颗粒具有的标准比重 (SSG) 小于 2.40，通常是在约 2.14- 约 2.40 的范围，优选小于约 2.30，更优选小于约 2.25。SSG 通常与聚四氟乙烯或改性的 PTFE 的分子量成反比。

[0022] 用于本发明的分散体中的含氟聚合物颗粒具有的数均颗粒尺寸在约 100nm 到约 400nm 之间，最优选的是在约 120nm 到约 220nm 之间。

[0023] 用于本发明的含氟聚合物分散体是通过分散聚合（也称为乳液聚合）制得的。用于优选的聚合物 PTFE 的水分散相聚合的常用方法是将 TFE 蒸气供给到盛有含氟表面活性剂、石蜡、和去离子水的热的反应器中。如果需要降低 PTFE 的分子量，则也可加入链转移剂。加入自由基引发剂溶液，随着聚合反应的进行，再加入额外的 TFE 以维持压力。反应放出的热通过流经反应器护套的循环冷却水带走。几小时后，停止供料，排出反应器中气体，并用氮气吹扫，将容器内的粗分散体转移到冷却容器中。除去石蜡，分离出分散体并用非离

子表面活性剂稳定之。

[0024] 用于该法中的分散剂优选为氟化的表面活性剂。分散体中的含氟表面活性剂是非末端基团型的阴离子分散剂，其溶于水，并含有阴离子亲水基团和憎水部分。憎水部分优选是脂肪族氟烷基，其含有至少 4 个碳原子并带有氟原子，并且具有不超过两个的不带有与亲水基团相邻的氟原子的碳原子。这些含氟表面活性剂用于辅助分散聚合，由于它们不发生链转移，因而不会导致具有不期望的短链长的聚合物的形成。适合的含氟表面活性剂的详尽清单在 Berry 的美国专利 2,559,752 中有公开。优选地，含氟表面活性剂为全氟化的羧酸或磺酸，具有 6-10 个碳原子，且通常以盐的形式使用。适合的含氟表面活性剂为全氟羧酸铵，例如全氟辛酸铵或全氟辛酸铵。含氟表面活性剂在所形成的聚合物中通常以 0.02-1wt％的量存在。氟化的表面活性剂被用于辅助聚合过程，但其在浓缩的用于纤维纺丝过程的分散组合物中的残留量将按如下解释的那样被显著地降低。

[0025] 优选用于制备本发明方法中使用的分散体的引发剂是自由基引发剂。它们可以是那些具有相对较长半衰期的引发剂，优选为过硫酸盐，例如过硫酸铵或过硫酸钾。使用还原剂，例如亚硫酸铵或焦亚硫酸钠来缩短过硫酸盐引发剂的半衰期，并可同时选择地使用金属催化剂盐如 Fe(III)。另外，也可使用具有短半衰期的引发剂，例如高锰酸钾 / 草酸。

[0026] 除了长半衰期的过硫酸盐引发剂外，也可加入少量的短链二羧酸如琥珀酸，或生成琥珀酸的引发剂如过氧化二琥珀酸，以减少凝结物。

[0027] 为了用如下描述的低含量的含氟表面活性剂进行分散，需加入足够的非离子表面活性剂来防止由于含氟表面活性剂含量的降低而导致的分散体的凝结。通常，稳定用的非离子表面活性剂是在含氟表面活性剂含量降低之前加入，然后，如果需要的话，对分散体进行浓缩。进行浓缩时，聚合物保持在非离子表面活性剂的浊点以上的温度。当浓缩到含氟聚合物为约 30- 约 70 重量％时，优选含氟聚合物为约 45 ～约 65 重量％时，除去上清液。如果需要，可对最终固体浓度和表面活性剂做进一步调整。Marks 和 Whipple 的美国专利 3,037,953 中对浓缩作了说明。

[0028] 非离子表面活性剂

[0029] 在本发明中采用的用于分散体中的非离子表面活性剂是脂肪醇乙氧基化物。它们存在于分散体中的量相对于所述含氟聚合物的重量而言，优选为约 2- 约 11 重量％，更优选为约 3- 约 11 重量％。适合的非离子表面活性剂包括众多脂肪醇乙氧基化物中任何能够在浓缩期间提供期望的浊点的脂肪醇乙氧基化物或它们的混合物。用于实施本发明的脂肪醇乙氧基化物还具有由 TGA 测定为低于约 290℃的 20％的剩余温度，该温度优选低于 285℃，更优选低于 280℃，且通常落入优选的 250℃ -290℃的范围。除此之外，脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂还优选具有由热重分析 (TGA) 测定为低于约 250℃的热分解温度，更优选为低于约 240℃，最优选为低于约 230℃。

[0030] 并且，用于本发明中的分散体还基本上不含带有芳香族基团的表面活性剂，这些芳香族基团可发生热分解而转变为有害的有机芳香族化合物，其会在分散纺丝过程中对空气和水质量造成有害影响。此外，这些材料还容易在烧结辊上产生焦油状的集结物、产生烟雾、在清洗水中导致泡沫形成。基本上不含带有芳香族基团的表面活性剂是指采用的分散体含有小于约 0.5 重量％的这类表面活性剂。用于本发明中的表面活性剂可被清洁地燃耗，不会在基质上发生热分解，留下比烷基酚乙氧基化物少的残渣。用于本发明中的优选的

脂肪醇乙氧基化物表面活性剂在比传统的烷基酚乙氧基化物低的温度（约50℃或更低）下被燃耗。如下面将进一步讨论的，这种较低的燃耗温度会给纤维纺丝过程带来很大的改善。并且，留下少量残渣并避免了在高的应用温度下催化聚合物分解的更清洁的燃耗将赋予含氟聚合物纤维更高的热稳定性。

[0031] 此外，更可取的是，用于本发明中的表面活性剂在纤维制程中产生较少的泡沫。可通过 Ross-Miles 泡沫测试测量 5 分钟泡沫高度（ASTMD 1173-53，2001 年再通过）来对生成泡沫的减少作定量，该测试详细描述于下面的“性能测定的方法”中。用于本发明中的脂肪醇乙氧基化物的 5 分钟泡沫高度优选为小于约 100mm，更优选为小于约 50mm，最优选为小于约 20mm。以下测试数据中显示的泡沫高度表明，纤维纺丝组合物中含有烷基酚乙氧基化物时，保持泡沫的时间长于本发明中使用的具有较低 20％剩余温度的脂肪醇乙氧基化物，且基本上不含芳香族基团非离子表面活性剂。泡沫保持力对于纤维制程来说是有害的，它将导致纺丝断裂，纤维生产商不得不采取耗时的步骤来控制和降低泡沫的产生，从而影响生产效率。

[0032] 特别优选的脂肪醇乙氧基化物是下式化合物或它们的混合物：

[0033] $R(OCH_2CH_2)_nOH$

[0034] 其中，R 是具有 8-18 个碳原子的支链烷基、支链烯基、环烷基、或环烯基烃基，n 是在 5-18 间的平均值。例如，用于本发明的优选的乙氧基化物可认为是由 (1) 包含选自支链烷基、支链烯基、环烷基、或环烯基中的烃基的伯醇或 (2) 仲醇或叔醇制成。在任何情况下，用于本发明的乙氧基化物均不含芳香族基团。分子中亲水部分的环氧乙烷（乙撑氧）单元的数目可以是通常提供的宽或窄的单峰分布，或可由混和得到的双峰分布。

[0035] 表面活性剂的浊点是表面活性剂在水中的溶解性的度量。用于本发明的水分散体中的表面活性剂优选具有的浊点为约 30℃ - 约 90℃，优选为约 35℃ - 约 85℃。

[0036] 这种类型的用于稳定含氟聚合物分散体的非离子表面活性剂在室温下通常可以是液体或固体。如果是固体，则表面活性剂通常呈浆状而较难处理。固体的表面活性剂虽然可以处理，但需要热槽和输送管道来保证它们呈液态。除了在加热的设备上投入的资本成本外，对系统也有操作上的限制。如果温度维持得过低，则固体材料将堵塞槽和输送管道。如果温度过高，则可发生表面活性剂的降解。

[0037] 因此，从操作处理上考虑，通常优选低粘度的液体。高粘度的液体在操作处理上更加困难，通常需要热槽和输送管道来保证足够低的粘度，以易于处理。这些外观上为液体的表面活性剂中的一些是处于物理学上的亚稳态，这是由于它们可以以液体存在若干天，然后又转变为浆状的固体。有时，向表面活性剂中加入水以降低它的粘度，使得其更易处理。然而，太多的水将不利于得到更为浓缩的分散体。

[0038] 用于本发明中的非熔融加工的含氟聚合物颗粒和非离子表面活性剂的水分散体优选含有的非离子表面活性剂中含 0-20 重量％水，优选含 0-15 重量％水，且在室温下是稳定的液体。若表面活性剂被冷却到 5℃，然后再加热到室温（约 23±3℃）后可在室温下保持液态 3 天，则其被认为是稳定的液体。

[0039] 因此，按本文的描述制得的含有非离子表面活性剂的分散体是稳定的含含氟表面活性剂的分散体，适合用于下面将描述的含氟表面活性剂含量的降低过程。

[0040] 可用于本发明的脂肪醇乙氧基化物表面活性剂列于表 1 和表 2 中，并与效果较差

的烷基酚乙氧基化物表面活性剂如 Triton ® X-100 进行了比较。

[0041] 根据本发明的特别优选的实施方式，提供了含有 SSG 小于约 2.40 的非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯颗粒的水分散体。该水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，该脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂为 2,6,8- 三甲基 -4- 壬醇，且由 ASTM D 1173-53 测定的 5 分钟泡沫高度小于约 20mm。优选地，该水分散体具有的氟化表面活性剂的含量小于约 300ppm。基本上不含带有芳香族基团的表面活性剂对水分散体而言也是优选的。

[0042] 在该分散体的更为优选的形式中，脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂包含具有平均约 4- 约 12 个环氧乙烷 (EO) 单元的 2,6,8- 三甲基 -4- 壬醇的乙氧基化物，更优选的是包含具有约 9- 约 11 个环氧乙烷单元的 2,6,8- 三甲基 -4- 壬醇的乙氧基化物。这种类型的优选的表面活性剂的例子是那些在商标 Tergitol ® TMN-6（标定为 6 个 EO 单元）和 Tergitol ® TMN-10（标定为 10 个 EO 单元）销售的表面活性剂。

[0043] 含氟表面活性剂的减少

[0044] 用于本发明的非熔融加工的 PTFE 或改性的 PTFE 颗粒的水分散体中的含氟表面活性剂含量被减少到不大于约 300ppm 的预定水平，优选为不大于约 100ppm 的水平，更优选为减少到不大于约 50ppm 的预定水平。

[0045] 尽管可采用任何适当的方法来降低含氟表面活性剂含量，但将水分散体与阴离子交换树脂接触可方便地达到该目的。将水分散体与阴离子交换树脂接触可在浓缩之前或之后进行，但通常在浓缩前得到较低含量固体的材料更容易操作，特别是当采用固定床来进行接触步骤时。如果该过程是在浓缩前进行，则应如上讨论那样，在与阴离子交换树脂接触前先加入非离子表面活性剂。并且，通常会在浓缩之前向分散体中加入非氟化的阴离子表面活性剂，例如十二烷基硫酸钠，来防止浓缩时可能发生的粘度的增加。也可使用申请日为 2004 年 12 月 22 日的美国专利申请 60/638,310 中描述的非氟化的阳离子表面活性剂。

[0046] 在使分散体与阴离子交换树脂接触的众多方法中的任何一种均可用于进行方法中的离子交换。例如，该方法可通过向搅拌槽中的分散体中加入离子交换树脂珠来完成，在该槽中形成了分散体和树脂的浆液，然后，通过过滤从阴离子交换树脂珠中分离出分散体。另一种适合的方法是使分散体流经阴离子交换树脂的固定床，而不是使用搅拌槽。经过床的流动可以是向上的也可以是向下的，且由于树脂留在了固定床上，故不需单独的分离步骤。

[0047] 分散体的接触是在足够高的利于进行离子交换并降低分散体粘度的温度下进行的，但应低于树脂以不利的高速发生降解或观察到粘度升高的温度。处理的上限温度将随着聚合物和采用的非离子表面活性剂的类型而变化。通常，该温度在 20℃ -80℃之间。

[0048] 如果需要的话，含氟表面活性剂可从阴离子交换树脂中回收，或者含有含氟表面活性剂的树脂可按照合乎环境要求的方法进行处理，如焚化。如果希望回收含氟表面活性剂的话，则含氟表面活性剂可通过洗提而从树脂中除去。很容易通过以下方法来实现对吸附在阴离子交换树脂上的含氟表面活性剂的洗提：采用 Seki 的美国专利 3,882,153 中描述的氨水，或 Kuhls 的美国专利 4,282,162 稀释的无机酸与有机溶剂的混合物（例如 HCl/ 乙醇），或者通过强的有机酸例如硫酸或硝酸将吸附的氟化的羧酸转移到洗提液中。洗提液中

的高浓度的含氟表面活性剂可通过常用的方法，例如酸沉积、盐析以及其它浓缩方法等容易地以纯酸的形式或以盐的形式而除去。

[0049] 离子交换树脂

[0050] 用于降低本发明中使用的水分散体中含氟表面活性剂含量的离子交换树脂包括阴离子树脂，但也可在如混合床中包括其它的树脂类型，例如阳离子树脂。采用的阴离子树脂可以是强碱性的或弱碱性的。适合的弱碱性的阴离子交换树脂含有伯、仲胺、或叔胺。适合的强碱性的阴离子交换树脂含有季铵基。尽管弱碱性的树脂由于更容易再生而可加以利用，但在需要将含氟表面活性剂含量降低到非常低的水平时以及得到高的树脂利用率的情况下，优选采用强碱性的树脂。强碱性阴离子交换树脂还具有对介质的 pH 敏感性较低的优点。强碱性阴离子交换树脂具有缔合的反离子，通常以氯化物或氢氧化物的形式存在，且在需要是能够容易地转化为其它的形式。采用氢氧化物、氯化物、硫酸盐和硝酸盐的阴离子交换树脂可用于除去含氟表面活性剂。但氢氧化物形式的阴离子交换树脂优选用于防止在离子交换过程中引入其它的阴离子以及增加 pH，因为在产品运出之前希望有高的 pH，即大于 9，这样可抑制细菌生长。适合的可商购的具有带三甲胺部分的季铵盐基团的强碱性阴离子交换树脂的例子包括 DOWEX ® 550A，US FilterA464-OH，SYBRON M-500-OH，SYBRON ASB1-OH，PUROLITEA-500-OH，ltochu TSA 1200，AMBERLITE ® IR 402。适合的可商购的具有带二甲基乙醇胺部分的季铵盐基团的强碱性阴离子交换树脂的例子包括 US Filter A244-OH，AMBERLITE ® 410，DOWEX ® MARATHON A2，和 DOWEX ® UP CORE Mono A2。

[0051] 用于本发明方法中降低含氟表面活性剂含量的离子交换树脂优选为单分散的。优选地，离子交换树脂珠具有的数均尺寸分布是珠中的 95％具有的直径在珠的数均直径 ±100μm 的范围内。

[0052] 单分散的离子交换树脂具有的颗粒尺寸在通过床时可提供适当的压降。如前面讨论的，非常大的珠易碎而容易破裂。而非常小的离子交换树脂珠容易形成紧密的颗粒堆积，从而在床中形成曲折的通道。这可在床中产生高剪切条件。因此，优选的离子交换树脂具有的数均珠尺寸是约 450- 约 800μm，更优选地，离子交换树脂珠具有的数均珠直径为约 550- 约 700μm。

[0053] 纺丝组合物和基质聚合物

[0054] 本发明提供了用于非熔融加工的含氟聚合物纤维的分散纺丝的纺丝组合物，包含基质聚合物水溶液和具有 SSG 小于约 2.40，通常在约 2.14- 约 2.40 之间的非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯颗粒的水分散体的混合物。水分散体中含有，脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂并几乎不含带有芳香族基团的表面活性剂，且脂肪醇乙氧基化物具有由热重分析 (TGA) 测定为小于约 290℃的 20％的剩余温度，优选小于 285℃，最优选小于 280℃，而特别优选的范围是 250℃ -290℃。除此之外，脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂还优选具有由热重分析 (TGA) 测定为低于约 250℃的热分解温度，更优选为低于约 240℃，最优选为低于约 230℃。分散体具有的氟化表面活性剂的含量小于约 300ppm，优选小于约 100ppm，更优选小于约 50ppm。在优选的实施方式中，非熔融加工的含氟聚合物颗粒具有 SSG 小于约 2.30，更优选为小于约 2.25。

[0055] 在一种优选的实施方式中，脂肪醇乙氧基化物表面活性剂 5 分钟泡沫高度小于约

100mm，更优选为小于 50mm，最优选的是小于约 20mm。下面将讨论在纤维纺丝组合物中减少发泡的表面活性剂给方法带来的好处。

[0056] 在另一种优选的实施方式中，纺丝组合物含有含氟聚合物颗粒，其包含高分子量聚四氟乙烯的芯，和低分子量聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯的壳。

[0057] 用于本发明实施中的基质 (matrix) 聚合物可以是那些仅含有氢、碳、氧和氮的溶于水的聚合物，它们可通过盐或改变 pH 而凝结或沉淀。如在美国专利 3,655,853、3,114,672、和 2,772,444 中所教导的，黄原酸纤维素可为基质的可溶解形式。但是，在纤维形成中使用纤维胶将受到与生产成本、生产时间和环境危害相关的严重缺陷的制约。现已开发出了替代纤维胶形成的方案。一种最新的使用具有基质的均匀的取代度的纤维素醚的方法已完全公开在美国专利 5,762,846 和 5,820,984 中。

[0058] 由于在大多数氟化的烯烃聚合物熔融的温度范围以下时，有纤维素醚聚合物不发生熔融或软化，而在烧结时分解为含碳的材料，因此是优选的。这样的纤维素醚聚合物例如有甲基纤维素，羟乙基纤维素，甲基羟丙基纤维素，羟丙基甲基纤维素，羟丙基纤维素，乙基纤维素，以及羧甲基纤维素。本发明中优选用作基质聚合物的纤维素醚具有均匀的取代度，并溶于强碱性氢氧化物溶液中，当不溶于接近中性 pH 的水中。接近中性 pH 的水这一用法是指具有 pH 为约 6-8 的水。此外，用于本发明实施中的基质聚合物不具有软化点或熔点。这些基质聚合物在接近提供必要的抗张强度的纤维的烧结温度下发生分解，直到含氟聚合物颗粒聚结从而所得含氟聚合物结构可提供必要的抗张强度后。

[0059] 与纤维素醚的溶解性密切相关的结构特征是那些在纤维素醚中的化学取代基的官能度和取代度。取代度 (DS) 是指纤维素分子的羟基基团被醚官能基团取代的程度。

[0060] 在纤维素分子中，每一个脱水葡糖苷环上存在三羟基。如果所有的三个羟基均被取代，则 DS 为 3，此为最大的取代度。

[0061] 为了获得有用的聚结的含氟聚合物纤维，最好对中间纤维结构进行清洗，使其不含有从凝固浴中吸附的离子，并除去其它的杂质例如存在于最初的含氟聚合物分散体中的添加剂和 / 或分散剂以及除去那些对纤维烧结和 / 或最终聚结的氟化的聚合物纤维的性能有害的材料。

[0062] 本文使用的中间纤维结构是指挤出的和凝固的基质聚合物溶液和聚合物颗粒分散体的混合物。本发明的中间纤维结构在经清洗而几乎不含离子和杂质后具有至少为 30cm 的自支持长度。在实施本发明中产生的中间纤维结构在用接近中性的 pH 水清洗而除去大部分离子和杂质后，未显示出在强度或完整性上有任何显著的损失，并可对其进行如在中等拉伸比下进行拉伸、以及烧结形成最终聚结的氟化的聚合物纤维或成形物品这类操作。由本发明产生的中间纤维结构可被分离并用于后续的加工操作中，或用于现有技术已知的纺织品或棉絮的生产。中间纤维结构的强度可按照美国专利 5,762,846 和 5,820,984 中描述的方法进行测定。

[0063] 本领域技术人员将会理解，纤维结构包括一般的纤维单丝和纤维束结构、伸长的带、带、膜等。

[0064] 在本发明的实施中，中间纤维结构的组成中具有作为纤维固体的少量取代物存在的纤维素醚，但主要的构成是非熔融加工的含氟聚合物颗粒，其在中间纤维结构中所占的重量可为基质聚合物的 3-20 倍。

[0065] 为了能用水对中间的纤维进行清洗，基质聚合物必须具有精确定义的在接近中性pH和处理温度下不溶于水的性能。并且，优选的是基质聚合物在显著低于烧结温度之下不发生软化或熔融，否则中间纤维结构可能会在加热到烧结温度时，在其自身重量下发生伸长、弱化或断裂。

[0066] 非离子的纤维素醚，例如羟丙基纤维素和羟乙基纤维素提供了尤其好的用于对含氟聚合物进行分散纺丝的纺丝组合物。用于本发明中的基质聚合物的典型的DS值是在约0.02-0.5的范围内的值。本发明中使用的基质聚合物的取代均匀性的优选情况是，当采用约10重量％的氢氧化钠水溶液中形成的溶液的透明度来指示时，溶液是透明的，或者当采用适用于过滤稀释的基质聚合物的氢氧化钠水溶液的1微米孔大小的过滤器来收集不溶的基质聚合物来指示时，几乎收集不到不溶的基质聚合物。

[0067] 本发明中使用的基质聚合物的任何基质溶液或其混合物均可通过将特定的纤维素醚溶解在约5-10重量％的氢氧化钠溶液中而制备。

[0068] 对于羟丙基纤维素基质聚合物而言，优选材料的特征是：当2重量％的羟丙基纤维素基质聚合物溶解于10％氢氧化钠溶液中时，在25℃测得的粘度至少为90mPa.sec，尽管具有较低粘度材料的溶液也可成功地进行纺丝。

[0069] 本发明方法中使用的纺丝组合物是通过混合含氟聚合物颗粒的水分散体和基质聚合物的溶液后制得的。如上面描述的非熔融加工的含氟聚合物颗粒的水分散体被用于本方法中。基质聚合物的溶液应当是清澈的，并且具有能够确保与分散体进行良好混合的粘度。优选地，溶液中的基质聚合物的浓度是3-10重量％。然后，将这些组分混合，使得聚合物颗粒与那些在中间纤维结构中的基质聚合物的重量比率为约3-10到约21-1，优选为约9-1。

[0070] 由本发明提供的纺丝组合物取得了许多以下描述的方法优点。

[0071] 方法：

[0072] 本发明提供了一种用于对非熔融加工的含氟聚合物纤维进行分散纺丝的方法，包括：

[0073] (a)形成SSG小于约2.40的非熔融加工的聚四氟乙烯或改性的聚四氟乙烯颗粒的水分散体和基质聚合物的水溶液的混合物，水分散体含有脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，且基本上不含带芳香族基团的表面活性剂，脂肪醇乙氧基化物具有由热重分析(TGA)测定为低于约300℃的20％剩余温度，且分散体中氟化表面活性剂含量小于约300ppm；

[0074] (b)将混合物挤出到含有离子浓缩物的凝固浴中，基质聚合物发生凝固形成中间纤维结构；以及

[0075] (c)该中间纤维结构经烧结使基质聚合物分解，并使非熔融加工的含氟聚合物颗粒聚结以形成纤维。

[0076] 分散纺丝是指将不溶聚合物颗粒的分散体与可溶基质聚合物的溶液混合，并使该混合物与凝固溶液接触，使基质聚合物变为不溶，从而发生凝固的过程。

[0077] 分散纺丝适用于由非熔融加工的含氟聚合物生产纤维。这些很难通过熔融挤出或溶液纺丝形成的聚合物可由氟化的聚合物颗粒的水分散体与适合的基质聚合物溶液的混合物成功地进行纺丝。当该混合物与适当的凝固浴接触时，形成了一种中间结构。尽管这种中间结构的机械性能完好，但通常会将该中间结构加热到足够高温度以使含氟聚合物颗

粒聚结，得到最终的烧结的结构。进行烧结时，聚合物分解形成挥发性气体和碳质残渣。本发明的一个优点是，烧结辊的温度可降低，这是由于在形成部分纺丝组合物的氟化的聚合物颗粒的水分散体中存在的非离子表面活性剂具有较低的20％剩余温度之故。较低的烧结辊的温度将获得能量成本的削减。并且，非离子表面活性剂中基本上没有可热分解而转化为有害有机芳香族化合物的芳香族基团。这样，就能够获得更清洁的空气和水排放，并防止了在烧结辊上产生焦油状的集结物。总的来说，本发明提供了环境上更清洁的生产含氟聚合物纤维的方法。

[0078] 优选的是将基质聚合物溶液和氟化的颗粒分散体挤出到能快速使产品发生凝胶化的凝固液中来形成纤维。然后，所形成的产品经过清洗和进一步处理。凝固液的组成在一定程度上取决于使用的特定的基质聚合物。可用的凝固液包括但不限于40％的醋酸铵-5％的乙酸、30％的乙酸，或30％的氯化钙等多种常用的水溶液。对于本发明中所用的纤维素醚来说特别有价值的是5％的硫酸-8％的硫酸钠溶液。可对凝固浴的温度进行调节，使其提供中间纤维结构最佳的性能，这样的温度通常在20℃-90℃的范围。

[0079] 优选对本发明中生产的中间纤维结构清洗而使其基本上不含离子和杂质，但又基本无强度损失。基本上不含离子和杂质是指在将中间的纤维浸入水中后，去离子清洗水的pH和导电性不发生变化。洗过的中间的纤维的自支持长度至少为30cm。

[0080] 本发明的含具有较低20％剩余温度并几乎不含带有芳香族基团的脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的纺丝组合物的另一优点是，在清洗水中产生较少的泡沫。减少的泡沫生成可由5分钟泡沫高度测试来定量，结果示于表2中。用于本发明中的脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的5分钟泡沫高度显著低于烷基酚乙氧基化物(Triton ® X-100)。用于本发明中的脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂的5分钟泡沫高度优选低于100nm，更优选低于50mm，最优选低于约20mm。较少的泡沫可使纤维处理器所需的控制和减少泡沫生成的耗时工作减少。较少的泡沫防止了纤维纺丝的断裂并提高生产率。

[0081] 清洗步骤之后，纤维通过初始张力调整辊，并由静止的栅或梳穿过来部分地对纤维进行脱水，然后经过热的拉伸辊来分解基质聚合物并烧结含氟聚合物。对于连续纤维的制造可采取进一步的拉伸和漂白步骤，或者可进行将纤维切短来生产作为聚合物添加剂的PTFE浮冰块的步骤。发现用本发明的纺丝组合物制备的纤维具有更好的伸长率，这就减少了在热拉伸中常见的纤维断裂的发生，从而取得更好的生产率。

[0082] 由本发明生产的含氟聚合物纤维具有多种用途，但在防水服装、过滤纤维以及与工程塑料、高温密封件和垫圈中尤为有用。由于使用了具有较低20％剩余温度并几乎不含带有芳香族基团的脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂，含氟聚合物纤维非常适合于与聚甲醛混合。由于用于本发明中的表面活性剂燃烧后更为清洁，因而其将产生更少的可进攻聚甲醛树脂的甲醛基团的残渣。在过去的纤维生产中，通常是将烧结的纤维进一步在烘箱中烘焙以除去由烷基酚乙氧基化物的酚基产生的残渣。而由本发明的纤维组合物生产的纤维没有残余的酚基，并在烧结后具有可接受的pH，从而能够消除耗时耗资的烘箱烘焙步骤。改进的含氟聚合物纤维加强的聚甲醛产品尤其适用于高温密封件和垫圈。聚甲醛（有时称为缩醛树脂）是一类描述于如美国专利5,318,813、5,344,882、和5,286,807中聚甲醛组合物，并且可由位于Wilmington(威尔明顿)，Delaware(特拉华州)的E.I.du Pont de Nemours andCompany购买，其商标名为DELRIN ®。

[0083] 用于性能测定的方法

[0084] 原始分散体性能：

[0085] PTFE原始（聚合的）分散体的固体含量是通过称重的方法将重量确定的分散体的等分液蒸干，并称重干的固体来测定的。固体含量是基于PTFE和水的总重量，并以重量%表示。另外，固体含量也可通过使用液体比重计来测定，先测定分散体的比重，然后对照与固体含量的比重相关的表得到。（该表是由水的密度和聚合的PTFE的密度得到的代数表达构建的。）

[0086] 原始分散体颗粒尺寸(RDPS)是通过光子相关光谱测量的。

[0087] 表面活性剂含量：

[0088] 稳定的分散体的表面活性剂和固体成分是通过称重的方法按照通用的ASTM D-4441将少量重量确定的分散体的等分液蒸干来测定的，但所用的时间和温度不会导致表面活性剂被蒸发。然后将该样品在380℃加热，以除去表面活性剂，再进行称重。表面活性剂的含量通常是以基于PTFE固体的重量%表示。

[0089] 树脂性能：

[0090] PTFE细粉末树脂的标准比重(SSG)是按照ASTM D-4895的方法测量的。如果存在表面活性剂，可在由ASTM D-4895测定SSG之前，按照ASTM-D-4441中的提取步骤将其除去。

[0091] 熔融蠕变粘度(MCV)是在380℃下进行测量的，测量采用的是对美国专利3,819,594中描述的拉伸蠕变方法的改进，即对室温下的模具施加200kg/cm^2(19.6 MPa)模压，保持2分钟，使用随MV改变的负荷（样品长条下悬挂的总重量）获得适合测量用的蠕变速率，在施加负荷后等待至少30分钟，待到弹性响应结束后再选取粘性响应（蠕变）数据用于计算。

[0092] 共聚物组成：

[0093] 改性的PTFE树脂中的共聚单体含量是使用描述在美国专利4,837,267中的方法由傅立叶转换红外光谱测定的。对于PPVE改性的PTFE，使用了由校正曲线获得的倍乘因子0.97来将在995cm^{-1}处和在2365cm^{-1}处的吸收比率转换成以重量%计的PPVE的含量。

[0094] 20%剩余温度和热分解温度：

[0095] 表面活性剂的20%剩余温度和热分解温度是采用改进的ASTM方法E-1131，在空气中由热重分析(TGA)测定的。测量20%剩余温度时，测试样品具有至少90重量%的表面活性剂成分。如果待测的表面活性剂含有超过10重量%的水或其它挥发性溶剂，需除去该溶剂至其含量不超过10%。另外，也可基于样品中表面活性剂成分的重量分数来重新计算残渣重量，从而对超过10%的溶剂进行校准。样品以10℃/min的速度从室温加热到204℃。达到204℃时，加热速率降低到2℃/min，直到样品达到482℃。到482℃时，重新以10℃/min的速度加热样品直到600℃。使重量损失达到原始样品的20%残余额时的温度即为20%剩余温度。

[0096] 所选非离子表面活性剂的20%剩余温度和热分解温度结果总结于表1中。

[0097] 表1

[0098]

表面活性剂	醇结构	室温下表面活性剂状态	浊点 ℃	20％剩余温度℃	热分解温度 ℃
Genapol ® X 080	支链的	液体	75	274	228
Serdox ® NBS 6,6	伯,直链	液体	64	242	220
Tergltol ® 15-S-9	仲,直链	液体	60	--	225
Triton ® X-100	烷基酚	液体	65	295	266
Tergitol ® TMN-100X	仲,支链的	液体	65	281	226
Tergitol ® TMN-10	仲,支链的	液体	76	260	225
Tergitol ® TMN-6	仲,支链的	液体	36	244	223
Neodol 1-7	伯,直链	液体	58	250	218

[0099] Tergitol ® 由 Dow Chemical Corporation 生产。

[0100] Serdox ® 由 Servo Huls,Delden,the Netherlands 生产。

[0101] Neodol ® 由 Shell Chemical 生产。

[0102] Genapol ® 可由 Clariant GmbH 获得。

[0103] Triton ® 由 Dow Chemical Corporation 生产。

[0104] 泡沫数据

[0105] 由非离子表面活性剂产生的泡沫的程度可通过 Ross-Miles 泡沫测试（ASTM D 1173-53,2001 年再次通过审批）量化,其中,将表面活性剂液滴滴入位于滴加了相同表面活性剂的表面活性剂溶液之上的柱中。表面活性剂的浓度是在 25℃（77 ℉）的水溶液中,含 0.1wt％的表面活性剂。泡沫高度在滴入后立即测量,然后过 5 分钟后再次测量。5 分钟

后的测量被称为 5 分钟泡沫高度。

[0106] 表 2

[0107]

表面活性剂	醇结构	初始高度 (mm)	5 分钟后高度 (mm)
Triton ® X-100	烷基酚	160	145
Tergitol ® 100X	仲,支链的	150	24
Tergitol ® TMN-10	仲,支链的	113	10
Tergitol ® TMN-6	仲,支链的	118	5
Tergitol ® 15-S-9	仲,直链	95	20