

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 214/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814097.4

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100358925C

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02814097.4

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 12 [33] US [31] 09/904,235

[86] 国际申请 PCT/US2002/010702 2002. 4. 5

[87] 国际公布 WO2003/006516 英 2003. 1. 23

[85] 进入国家阶段日期 2004. 1. 12

[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 T·J·伯龙 L·P·陈

R·科白克 F·科罗斯

G·伯卡德

[56] 参考文献

US4262101 1984.4.14

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

防应力开裂的含氟聚合物

[57] 摘要

本发明提供了包含共聚单元的含氟热塑性组合物，所述共聚单元衍生自约 94 - 97.5mol% 四氟乙烯(TFE)、约 2 - 3mol% 全氟(丙基乙烯醚)(PPVE)和约 0.5 - 3mol% 六氟丙烯(HEP)。 本发明还提供了包含共聚单元的含氟热塑性组合物，所述共聚单元衍生自约 94 - 97mol% TFE、约 0.75 - 3mol% PPVE 和约 1.5 - 3.5mol% HEP。 这些含氟热塑性组合物开裂前的双向挠曲次数(挠曲寿命)符合以下方程： $\log(\text{挠曲寿命}) \geq 0.71 + 4.0 * (MFI^{-0.294})$ 。 本发明还提供了制备含氟热塑性组合物的方法和提高防应力开裂性的方法。 本发明还提供了含氟热塑性制品。

1. 一种氟代热塑性聚合物, 包含衍生自以下物质的共聚单元:

94—97.5mol%四氟乙烯;

2—3mol%全氟(丙基乙烯醚);

0.5—3mol%六氟丙烯;

所述氟代热塑性聚合物开裂前的双向挠曲次数, 即挠曲寿命, 符合以下方程:

$$\log(\text{挠曲寿命}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294});$$

用 DSC 测定, 所述氟代热塑性聚合物在 300℃ 以上没有明显熔点峰。

2. 一种氟代热塑性聚合物, 包含衍生自以下物质的共聚单元:

94—97mol%四氟乙烯;

0.75—3mol%全氟(丙基乙烯醚);

1.5—3.5mol%六氟丙烯;

所述氟代热塑性聚合物开裂前的双向挠曲次数, 即挠曲寿命, 符合以下方程:

$$\log(\text{挠曲寿命}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294});$$

用 DSC 测定, 所述氟代热塑性聚合物在 300℃ 以上没有明显熔点峰。

3. 氟代热塑性聚合物, 由衍生自以下物质的共聚单元构成:

(i) 94—97.5mol%四氟乙烯, 2—3mol%全氟(丙基乙烯醚)和 0.5—3mol%六氟丙烯; 或

(ii) 94—97mol%四氟乙烯, 0.75—3mol%全氟(丙基乙烯醚)和 1.5—3.5mol%六氟丙烯;

所述氟代热塑性聚合物开裂前的双向挠曲次数, 即挠曲寿命, 符合以下方程:

$$\log(\text{挠曲寿命}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294});$$

用 DSC 测定, 所述氟代热塑性聚合物在 300℃ 以上没有明显熔点峰。

4. 如权利要求 1 所述的聚合物, 其特征在于它还包含一种或多种其它共聚单体, 所述单体选自: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

5. 如权利要求 2 所述的聚合物, 其特征在于它还包含一种或多种其它共聚单体, 所述单体选自: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

6. 如权利要求 3 所述的聚合物, 其特征在于它还包含一种或多种其它共聚单体, 所述单体选自: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

7. 由前述权利要求中任一项所述聚合物制成的制品。

8. 提高制品的防应力开裂性的方法, 所述方法包括以下步骤:

a) 形成权利要求 1-6 中任一项所述的聚合物;

b) 用所述聚合物形成制品, 所述制品可以具有下列形式: 管材、管件、薄膜和涂层。

防应力开裂的含氟聚合物

发明领域

本发明涉及可熔融加工的含氟聚合物，它在挤出后的防应力开裂性增强，并具有光滑表面。

发明背景

四氟乙烯 (TFE) 与六氟丙烯 (HFP) 的共聚物通常称作氟化乙烯-丙烯 (FEP) 树脂。其中 HFP 的含量通常约在 10—20wt% 范围内。FEP 树脂可进行熔融加工，因为它的熔体粘度能充分满足常规熔融加工的要求。但是，FEP 不具有 PTFE 那样的高温性质和热稳定性。根据 HFP 含量的不同，这些树脂的晶体熔点约在 250—270℃ 之间，最高使用温度约为 200℃。其典型用途包括用于电线绝缘和生产模制品。

TFE 与全氟(丙基乙烯醚) (PPVE) 的共聚物一般称作全氟烷氧基 (PFA) 树脂。其中 PPVE 的含量通常约在 2—10 wt% 范围内。与 FEP 树脂相比，PFA 树脂在高温通常具有更好的热稳定性和机械性质。PFA 树脂也具有熔融加工性，其晶体熔点约为 300℃—310℃，性质类似于 PTFE。典型用途包括管具管件、管材和薄膜的膨胀接头和内衬。用 PFA 生产的设备广泛应用于半导体工业，用以应付苛刻的化学操作。

发明概述

简言之，本发明提供了一种包含共聚单元的含氟热塑性组合物，所述共聚单元衍生自约 94—97.5mol% 四氟乙烯 (TFE)、约 2—3mol% 全氟(丙基乙烯醚) (PPVE) 和约 0.5—3mol% 六氟丙烯 (HFP)。所述含氟热塑性组合物开裂前的双向挠曲次数(挠曲寿命)符合以下方程：

$$\log(\text{挠曲寿命}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294}),$$

其中，MFI 是熔体流动指数，单位 g/10min，将在下面介绍。

另一方面，本发明提供了一种包含共聚单元的含氟热塑性组合物，所述共聚单元衍生自约 94—97mol% 四氟乙烯、约 0.75—3mol% 全氟(丙基乙烯醚) 和约

1.5—3.5mol%六氟丙烯。所述组合物也具有很小的挠曲寿命，符合上述方程。

本发明还提供了改善防应力开裂性的方法。本发明进一步提供了制备含氟热塑性组合物的方法，该方法包括如下步骤：(a)按比例提供共聚单体，所述单体选自(i)约94—97.5mol% TFE、约2—3mol% PPVE和约0.5—3mol% HFP；或(ii)约94—97mol% TFE、约0.75—3mol% PPVE和约1.5—3.5mol% HFP；(b)使共聚单体聚合，产生含氟热塑料，然后(c)用含氟热塑料形成制品，该含氟聚合物的熔体流动指数小于约25g/10min，防应力开裂性大于24小时，且/或含氟聚合物开裂前的双向挠曲次数(挠曲寿命)符合以下方程：

$$\log(\text{挠曲寿命}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI})^{-0.294}。$$

本发明还提供含氟热塑性制品，如管材、管具、薄膜和涂层。

本发明的优点是提供了一种可熔融加工的含氟热塑性组合物，它可应用在对防化学性和防应力开裂性要求较高的用途上。

本发明的其他特点和长处从下面对本发明的详细描述和权利要求中可以看出。上面对本发明的一些原理的概括并不意味着阐述适用于本发明所有的每个实施方式。下面将利用这里所揭示的原理更具体地说明某些优选实施方式。

本发明优选实施方式

本发明的发明人业已发现，防应力开裂性具有特殊重要性。原来用于改善四氟乙烯基塑料的防应力开裂性的方法是加入全氟丙基乙烯醚(PPVE)，但此方法也存在一些问题，例如在聚合过程中难于化合，所得含氟聚合物在较宽的温度范围内具有多个熔点，含氟聚合物成本高。本发明解决了这些问题，并且改善了含氟聚合物的防应力开裂性。

本发明提供了含氟热塑性组合物。此组合物可看作对本领域中PFA含氟热塑性塑料类聚合物的改性，它们通常是TFE与少量PPVE的共聚物。本发明的含氟热塑性组合物包含特定比例的一些共聚单元，所述单元衍生自TFE、PPVE和HFP的组合。

令人惊奇的是，与已知材料相比，本发明的含氟热塑性组合物在PPVE含量较低的情况下具有更高的性能。测试结果显示了这种更高的性能，如防应力开裂性和挠曲寿命。

本发明中，参与共聚的至少有三个含氟单体。基本组分是四氟乙烯(TFE)，它在本发明的含氟热塑性组合物中至少占共聚单体的大约90mol%，更宜占至少

94mol%。

与 TFE 共聚的至少有另外两种含氟单体。这些单体包括全氟丙基乙烯醚 (PPVE) 和六氟丙烯 (HFP)。PPVE 的含量约为 0.5—5mol%，更宜为约 0.75—3mol%。HFP 的含量约为 0.25—5mol%，更宜为约 0.5—3.5mol%。

在这里，上述三种组分的摩尔百分数之和为 100mol%。当有其他材料与这三种组分进行共聚时，它的存在量在包括前三种共聚单体和其他任何材料在内的总组成中，宜低于约 10mol%，更宜低于约 5mol%，最好低于约 2mol%。在这样一种实施方式中，此处所述 TFE、PPVE 和 HFP 的 mol% 含量是相对于它们三者而言的，不包括第四种或其他材料。

在一个特定实施方式中，共聚单元由约 94—97.5mol% TFE、约 2—3mol% PPVE 和约 0.5—3mol% HFP 组成。在另一种特定实施方式中，共聚单元由约 94—97mol% TFE、约 0.75—3mol% PPVE 和约 1.5—3.5mol% HFP 组成。

在另一个特定实施方式中，共聚单元由约 94—97.5mol% TFE、约 2(更宜高于约 2.1，某些情况下高于 2.5)—3mol% PPVE 和约 0.5—3mol% HFP 组成。在另一种特定实施方式中，共聚单元由约 94—97mol% TFE、约 0.75—3mol% PPVE 和约 1.5(更宜为约 1.9，甚至更宜为约 2.2)—3.5mol% HFP 组成。

在不超出本发明范围的情况下，少量其他含氟单体和/或非含氟单体可以与上述组分进行共聚。其他单体包括，例如，全氟乙烯醚，如 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

在某些含氟聚合物的用途中，如在对纯度和/或热稳定性要求较高的半导体用途中，其他单体，尤其是那些未完全氟化的单体应当避免，因此，本发明的含氟热塑性组合物可基本上由所述特定共聚单体以上述比例组成。

随着共聚单体含量的增加，基于 TFE 的含氟热塑料的熔点下降。随着共聚单体含量的进一步增加，用差示扫描量热法有可能观察到一个以上的熔点峰。额外的熔点峰常常出现在高于所需熔点峰的温度上。本发明的一个特点是，用差示扫描量热法 (DSC) 根据 ASTM D 4591 进行测定时，在 300℃ 以上没有观察到明显的熔点峰。这意味着高于 300℃ 的任何峰在 DSC 曲线 (扫描速度为 10℃/分钟) 以下区域的面积之和约小于组合物的 10%，更宜小于约 5%，甚至更宜为约 0%。本发明允许组合物具有低于 300℃ 的熔点峰，但熔化结束时的温度可以高于 300℃。

在本发明的多数组合物中，不存在高于 300℃ 的熔点峰。因此，本发明的氟代热塑料的主熔点峰低于约 300℃，甚至低于约 290℃，高于约 250℃，至少为 270℃ 更好。

本发明的含氟聚合物组合物的一个重要性质是具有光滑表面。对于含有氟代热塑性组合物的氟代热塑性制品，较粗糙的表面可能在其使用寿命内，聚集杂质或为讨厌的生物提供生长场所。表面粗糙度可以利用市售仪器通过光学干涉法测定。一种仪器是 Veeco, Inc., Tucson, AZ 生产的 Wyko Optical Profiler Model NT330。计算样品表面的平均粗糙度，确定样品表面粗糙度对此平均值的偏差。对此平均值的绝对偏差的平均值记作绝对粗糙度 Ra，单位 nm。本发明的氟代热塑性组合物的 Ra 通常低于约 150nm，更宜低于约 125nm，甚至更宜低于约 100nm。组合物的分子量和熔融操作后的冷却速度会影响表面粗糙度。因此，增加分子量或以更高速度冷却给定组合物，可最大程度减小球粒尺寸，从而减小表面粗糙度。

本发明的含氟聚合物组合物的另一重要性质是防应力开裂性。此性质可以这样测定，即将含氟聚合物样品弯成小半径圆环，然后使之在已知能引起应力开裂的环境中接受一种产生应力开裂的试剂作用。

应力开裂试剂是那些已知能导致应力开裂的材料。这样的试剂包括，例如，烷烃如异辛烷，低级醇如甲醇，及表面活性剂如氟代表面活性剂和含有表面活性剂的流体。这些试剂的活性可随着温度的升高和浓度的增加而提高。实施方式之一中，制品接受试剂的作用至少持续 30 天而不出现应力开裂。

已知能引起应力开裂的环境可以是放置制成品的实际环境。为了加快测试，可以使环境作用更加剧烈，如提高温度，使用浓度更高或活性更强的试剂，且/或提高施加在制品上的应力。本发明的材料可与已知材料进行快速比较，方法是将样品弯成小半径圆环，如 5mm；使用溶剂，如异辛烷；使用更高的温度，如高于约 70℃。受环境作用直至开裂的持续时间以小时为单位记录。

分子量也已用作防应力开裂性的指标，因为分子量越高，防应力开裂性越强。熔流指数(MFI)与分子量相关，且容易测定。因此，具有相近 MFI 的两种材料可以作为具有相近分子量的材料进行比较。在本发明中，具有不同组成的材料可以在高 MFI(低分子量)下测定，作为快速测定的另一种形式，它可以与一种或多种其他加速因素组合使用。熔流测试的典型条件包括 372℃ 的温度和 5kg 的重量，更多的细节证述于 ASTM D-1238。该标准方法记录下 10 分钟内挤出的材料的重量(克)。

本发明的含氟热塑性组合物的一些特定实施方式具有低于约 10g/10min 的 MFI, 更宜低于约 8g/10min, 甚至更宜低于约 5g/10min。

当含氟热塑性组合物的熔体流动指数小于约 25g/10min 时, 本发明提供了防应力开裂性(这里记作 SCR, 所用条件为: 样品厚度 3mm, 弯曲半径 5mm, 溶剂为异辛烷, 温度 80°C)大于 24 小时的含氟热塑性聚合物。更好的是, 熔体流动指数小于约 15g/10min 的含氟热塑性组合物的 SCR 也大于 7 天。还要好的是, 熔体流动指数小于约 5g/10min 的含氟热塑性组合物的 SCR 也大于 30 天。

挠曲疲劳强度(“挠曲寿命”)的增大也与防应力开裂性的增大相关。在此测试中, 称取一薄薄膜条, 以每分钟约 250 次双向(前后来回)挠曲的频率进行幅度为 90°的挠曲, 直至薄薄膜条折断。折断前的挠曲次数记作挠曲寿命。更详细的资料见 ASTM D-2176。

本发明的发明人已经发现, 在一特定组成下, 本发明材料的挠曲寿命按照下面方程所示关系随 MFI 的降低而增加:

$$\log(\text{挠曲寿命}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294})。$$

在某些实施方式中, 挠曲寿命还要高, 此方程在 y 轴上的截距也更高, 如 1.0 甚至 1.5, 而不是 0.71。

因此, 当特定组合物在 SCR 和/或挠曲寿命的快速测试中显示良好的结果时, 可降低该材料的 MFI, 以进一步提高该含氟聚合物材料在其目标终端用途中的防应力裂列性。但进行比较的各种材料的 MFI 应当匹配, 以消除因 MFI 降低而可能带来性能上的不公开。

除上述参数外, 可降低活性端基含量, 以改善操作性并/或提供其他好处。一般地, 在含氟聚合物中, 活性端基的含量宜低于约 150 个此类端基/每 100 万碳原子(亦称 150ppm)。如果需要, 可通过本领域已知方法将活性端基含量减少到 10ppm 甚至更低。在某些用途中, 如对热稳定性和/或纯度要求更高的地方, 需要的活性端基含量较低。

本发明还提供了一种提高防应力开裂性的方法, 它包括如下步骤: 如上所述制成含氟热塑性组合物, 用此组合物形成制品, 使此制品接受应力开裂试剂作用。

本发明还提供了制备含氟热塑性组合物的方法, 它包括如下步骤: (a) 按比例提供共聚单体 TFE、HFP 和 PPVE, (b) 然后使共聚单体聚合, 产生含氟热塑料, 所述单体选自(i) 约 94—97.5mol% TFE、约 2—3mol% PPVE 和约 0.5—3mol%

HFP; 或(ii) 约 94—97mol% TFE、约 0.75—3mol% PPVE 和约 1.5—3.5mol% HFP。此后用含氟热塑料形成制品, 如通过口型挤出涂敷在表面上或线棒上, 形成薄膜或管材, 或者挤入模子产生所需形状的制品。这样形成的含氟聚合物的熔体流动指数小于约 25g/10min, 防应力开裂性大于 24 小时, 且/或含氟聚合物开裂前的双向挠曲次数(挠曲寿命)符合以下方程:

$$\log(\text{挠曲寿命}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294})。$$

这样产生的含氟聚合物的防应力开裂性(3mm 厚样品, 弯曲半径 5mm, 异辛烷, 80℃)也可以大于具有相近熔体流动指数的含氟热塑性组合物比较例。此含氟热塑性组合物的防应力开裂性也可以大于具有相近熔体流动指数且 PPVE 含量较高的含氟热塑性组合物比较例。

组合物中可以加入添加剂, 如碳黑、稳定剂、增塑剂、颜料、润滑剂、填料以及含氟聚合物化合中常用的加工助剂。

本发明在半导体用途中非常有用, 因为光滑表面、高纯度和防环境应力开裂性是半导体用途所需要的性质。本发明也可用于有形制品, 如管材、管件、薄薄膜和涂层。

本发明的目标和优点将通过下面的一些实施例进一步阐述, 但这些实施例中引用的具体材料和用量, 以及其他条件和细节, 不应理解为对本发明的不当限制。

实施例

测试方法

防应力开裂性(SCR) 总体上可参照 ISO 4599 所述程序, 该标准参考结合于此。在 360℃和 49 巴压力下加压模塑出 3mm 厚的样品板, 然后以 40℃/min 的速度冷却至室温。从板上切下宽 6mm 和长 36mm 的样品, 在样品的一个面上沿宽度方向刻一个深 0.1mm 的槽。每种材料的三个样品弯成半径 5mm 的环, 然后浸在 80℃的辛烷中。定期检查样品, 对每个样品记录明显出现应力开裂的时间(失效指标 A1), 单位为小时。

熔体流动指数(MFI) 按照 ASTM D-1238 所述方法进行, 采用 Tinius Olsen 挤出塑度计, 温度 372℃, 质量 5kg, 表示结果的单位为 g/10min。

挠曲寿命 挠曲疲劳强度(“挠曲寿命”)测试在 Frank 建于 1967 年的 956 型 102 号装置上进行。测试了宽度 15mm、厚度 1.0mm、最小长度 100mm 的薄

薄膜条子。用胶带将尺寸约为 DIN A5 的薄膜样品固定在一块薄膜器的鼓上，将拉刀系统放置到位，旋转切割鼓，通过预先调整好的刀间距离形成薄膜条子。将薄膜条子夹到挠曲疲劳(Frank)装置的螺旋夹子中，悬挂约 1530g 的重物。在夹持设备中使受重薄膜条子双向来回弯曲 90°角，弯折频率为 250 次/分钟，直至出现开裂。装置上有计数器记录开裂前双向弯曲的次数。材料的挠曲疲劳强度，或者挠曲寿命为 3 个样品开裂前双向挠曲次数(来回挠曲次数)的平均值。

表面粗糙度 测定了挤出管材内壁的表面粗糙度。用刀片切出样品，用 Au-Pd 涂敷两次，每次 30 秒。用 VSI 型光学干涉仪(Wyko NT330 轮廓仪)对样品成像。绝对粗糙度 Ra 定义为对平均平面的表面绝对偏差的平均值，计算每个样品的绝对粗糙度。

实施例 1 制备含氟聚合物

在总容量为 40L、带叶轮搅拌器的聚合反应器中装入 30L 去离子水和 122g 30wt%全氟辛酸铵溶液。密封反应器，抽真空，用氮气吹扫，然后加热到 70℃。

用泵向反应器中打入 240g 液态 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ (PPVE-1) 和 0.02 巴压力的乙烷，随后搅拌，同时加入 TFE 直至总压力为 12.0 巴。然后加入 HFP，直到总压力为 17.0 巴。聚合反应通过泵入 2g 溶解于 100mL 去离子水中的过硫酸铵 (APS) 引发。当压力开始下降时，根据 FEF/PPVE/HFP 的目标比例添加 TFE，将总压维持在 17.0 巴。对容器壁进行冷却使产生的热量散去，将温度维持在 70℃。在反应器中总共加入 12kg TFE 之后，中断单体的加入，释放反应器压力，用氮气冲搅反应器数次。将得到的 42kg 聚合物分散液从反应器底部排出，分散液固体含量为 31%。将分散液转移到 180L 搅拌容器后，加入去离子水和 200mL 浓盐酸，使体积增加到 100L。搅拌分散液，直到固体与水相分离。

搅拌后沉淀形成的絮状粉末用 6.9L 石油馏分造粒，石油馏分利用水蒸汽赶走，在剧烈、彻底搅拌下，用去离子水洗涤所得粒状产物 6 次，每次 100L。在氮气气氛下 250℃干燥湿粉末 12 小时。这样得到 12.1kg 本发明的三元共聚物，经 FTIR 测定，它含 PPVE 2.9wt%(1.1mol%)，含 HFP 4.3wt%(3.0mol%)，其余为 TFE。

经测定，此共聚物的熔体流动指数(MFI)为 25g/10min，防应力开裂性超过 3 天(81h)。根据 DSC 测定，此共聚物的熔点为 284℃，没有观察到 300℃以上的熔点峰。

实施例 2

如实施例 1 所述制备含氟聚合物,使其含 PPVE 4.7wt%(1.8mol%),含 HFP 2.7wt%(1.9mol%),其余为 TFE。经测定,此共聚物的熔体流动指数(MFI)为 22g/10min。将此材料置于防应力开裂性测试条件下超过 5 个月,也没有观察到裂纹。

实施例 2 表明,改变 PPVE 和 HFP 的量,可以得到应力寿命更长的材料。根据 DSC 测定,此共聚物的熔点为 290℃,没有观察到 300℃ 以上的熔点峰。

比较例 1-2

比较例 1(CE1)为 Dyneon™PFA X 6525N,比较例 2(CE2)为 Dyneon™PFA 6515N,均可购自 Dyneon LLC, Oakdale, MN,但也可以按照实施例 1 的方法制备,只是不加入 HFP。每种材料含 3.6wt% PPVE,其余为 TFE。CE1 的 MFI 为 24g/10min,而 CE2 的 MFI 为 15g/10min。材料 CE1 一暴露在异辛烷中即开裂,而材料 CE2 的防应力开裂性为 24h。

比较例 3

此比较例是含 3.1wt% PPVE 和 0.4wt% HFP、其余为 TFE 的含氟聚合物,先前是 Hoechst 出售的 PFA 6515,但也可以如实施例 1 所述进行制备。比较例 3(CE3)的 MFI 为 15g/10min,一暴露于 SCR 测试条件下即开裂。

尽管实施例 1 的三元共聚物的 MFI 比较例 1-3 高(因而分子量低),但它在防应力开裂性测试中的表现明显好于后三者,这出乎意料。除了分子量更高外,所有比较材料的 PPVE 含量高于实施例 1。

这些实施例表明,加入少量的 HFP 可显著提高 PFA 的防应力开裂性。

表 1 组成与测试结果

实施例	PPVE	HFP	MFI	SCR(h)	Tm(°C)
1	2.9	4.3	25	81	284
2	4.7	2.7	22	>5 个月	290
CE1	3.6	0	24	0	310
CE2	3.6	0	15	24	310
CE3	3.1	0.4	15	0	310

实施例 3

如实施例 1 所述制备含氟聚合物,使其含 PPVE 5.5wt%(2.2mol%),含 HFP 2.1wt%(1.5mol%),其余为 TFE。经测定,此共聚物的熔体流动指数(MFI)为 3.4g/10min。根据 DSC 测定,此共聚物的熔点为 280℃,没有观察到 300℃以上的熔点峰。

比较例 4

如实施例 1 所述制备含氟聚合物,使其含 PPVE 6.7wt%,其余为 TFE。经测定,此共聚物的熔体流动指数(MFI)为 3.4g/10min,同实施例 3 一样。

表 2 组成和测试结果

实施例	PPVE	HFP	MFI	挠曲寿命	Tm(℃)
3	5.5	2.1	3.4	32,247	280
CE4	6.7	0	3.4	26,337	303,313

比较实施例 3 和比较例 4(CE-4)可以看到, MFI 相同时, 加入 HFP 并降低 PPVE 含量可以提高挠曲寿命。挠曲寿命是已知与防应力开裂性相关的测定量。

此外, CE-4 有两个熔点峰, 均高于 300℃, 这使得它比实施例 3 的材料更难加工。因此, 提高 PPVE 含量可导致多个高于 300℃的熔点峰, 并且更难加工。

实施例 4

如实施例 1 所述制备含氟聚合物, 但规模更大, 使其含 PPVE 5.6wt%(2.2mol%), 含 HFP 1.3wt%(0.9mol%),其余为 TFE。经测定, 此共聚物的熔体流动指数(MFI)为 2.5g/10min。用氟处理此共聚物, 以减少活性端基的含量。

用 Davis Standard 挤出机将粒状材料挤成外径 0.5 英寸(12.7mm)、壁厚 0.06 英寸(1.5mm)的管材。所述挤出机有一个直径为 1.5 英寸(38.1mm)的常规混合螺杆, 长度/直径比为 26, 压缩比为 2.6:1。口型内外环直径分别为 1.580 英寸(40mm)和 1.185 英寸(30mm)。挤出螺旋速度为 20.5rpm。温度数据和其他挤出条件列于表 3。管材在室温下于循环水冷却槽中淬冷。用光学干涉仪法测定管材内壁的表面粗糙度, 结果列于表 3。

根据 DSC 测定，此共聚物的熔点为 289℃，没有观察到 300℃ 以上的熔点峰。经测定，活性端基的浓度为 10ppm。

比较例 5

此比较例是市售 PFA 共聚物(TFE，含少量 PPVE(4.2wt%))，可以商品名 Dyneon™PFA X6502 UHP 购于 Dyneon LLC, Oakdale, MN。此共聚物的熔点为 310℃，MFI 为 2.2g/10min。如实施例 4 所述挤成管材，用光学干涉仪法测定内壁的表面粗糙度，结果列于表 3。

表 3 挤出条件和测试结果

实施 例	挤出线速度		温度(℃)				Ra (nm)
	(ft/min)	(cm/min)	区域 1	区域 2	区域 3, 4	口型末端	
4	2.6	79.2	310	330	350	360	85
4	2.4	73.2	330	350	370	380	93
4	3.6	109.7	350	370	390	400	73
CE5	2.6	79.2	310	330	350	360	194
CE5	2.4	73.2	330	350	370	380	157
CE5	3.4	103.6	350	370	390	400	322

比较上面的绝对粗糙度 Ra 可以看到，由实施例 4 组合物制备的材料挤出成管材后，与在类似条件下进行挤出的比较例 5 相比，其表面更加光滑。

对本领域的技术人员而言，在不背离本发明的范围和原理的情况下，对本发明进行各种修改和变换是显而易见的。应当理解的是，前述阐释性实施方式不对本发明构成不恰当的限制。这里引用的所有出版物和专利都同样程度的等参结合于此考，如同对每一出版物或专利都具体而独立地进行说明参考结合于此。