

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200380105085. X

[51] Int. Cl.

C08K 3/08 (2006.01)

C09D 127/18 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

B05D 1/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338123C

[22] 申请日 2003.12.2

[21] 申请号 200380105085. X

[30] 优先权

[32] 2002.12.6 [33] US [31] 60/431,391

[86] 国际申请 PCT/US2003/038368 2003.12.2

[87] 国际公布 WO2004/052975 英 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.3

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·拉欣詹尼

[56] 参考文献

EP1188808A 2002.3.20

EP1031384A 2000.8.30

EP0226668A 1987.7.1

审查员 相 欣

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

用于旋转涂衬中空制品内表面的含氟聚合物
组合物

[57] 摘要

本发明涉及四氟乙烯/全氟(乙基乙烯基醚)共聚物颗粒和金属粉末的组合物,所述金属粉末使得所述组合物可用于旋转涂衬中空制品内表面,其中得到的衬里粘附于该表面。

1. 一种用于旋转涂衬中空制品内表面的含氟聚合物组合物, 所述组合物包含四氟乙烯/全氟(乙基乙烯基醚)共聚物颗粒和增粘的不促进气泡的金属粉末, 所述共聚物颗粒具有小于 80 个不稳定的端基/ 10^6 个碳原子, 且所述的金属粉末包含锌、锡、铜或其组合。

2. 权利要求 1 的含氟聚合物组合物, 其中所述组合物中的所述金属粉末的量少于 5%重量。

3. 权利要求 2 的含氟聚合物组合物, 其中所述量不大于 2%重量。

10 4. 一种含氟聚合物组合物, 所述组合物通过将权利要求 1 的含氟聚合物组合物旋转涂衬中空制品内表面而得到。

5. 一种用于旋转涂衬中空制品内表面的方法, 所述方法包括在所述中空制品内部加入一种组合物, 该组合物包含四氟乙烯/全氟(乙基乙烯基醚)共聚物颗粒和增粘的不促进气泡的金属粉末, 所述共聚物具有小于 80 个不稳定的端基/ 10^6 个碳原子, 且所述的金属粉末包含锌、锡或铜或其组合, 旋转所述制品将所述组合物分散在所述内表面, 在旋转的同时加热所述制品, 以熔化所述共聚物颗粒, 在所述内表面形成所述组合物的连续的衬里, 并冷却所述制品, 结果得到粘附于所述表面的所述衬里。

20 6. 权利要求 5 的方法, 所述方法还包括在所述衬里上形成旋转涂衬的四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物罩面层, 所述罩面层不含所述金属粉末。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述罩面层比所述衬里厚。

8. 一种旋转衬里, 所述衬里通过权利要求 5 的方法形成。

25

用于旋转涂衬中空制品内表面的含氟聚合物组合物

5

发明背景

1.发明领域

本发明涉及含氟聚合物组合物以及这种组合物用于中空制品内表面的旋转涂衬的用途。

2.相关技术的描述

10

J.Scheirs 在现代含氟聚合物(Modern Fluoropolymers, John Wiley & Sons(1997))中描述了旋转涂衬方法,所述方法包括以下步骤:将足量的粉末形式的含氟聚合物加入钢制容器中,以在该容器的内表面涂覆所需厚度的含氟聚合物,随后在烘箱中以三维方向旋转该容器,以熔化该含氟聚合物,从而将含氟聚合物覆盖在该容器的内表面并形成无缝的衬里(315 页)。由于形成衬里的含氟聚合物的化学惰性以及相对于该容器的内表面(如果没有该衬里,则该容器的内表面将暴露于腐蚀性物质中)连续的衬里,得到的含氟聚合物衬里保护该容器免遭该容器存储或处理的腐蚀性物质的腐蚀。因此,该衬里没有孔洞,甚至没有针眼,这些孔洞或针眼将使腐蚀性物质渗透衬里,腐蚀该容器的结构材料。

20

25

J.Scheirs 还阐明了容器与含氟聚合物衬里之间的关系。对于某些含氟聚合物,特别是乙烯与四氟乙烯(ETFE)或三氟氯乙烯(ECTFE)和聚偏二 1,1-氟乙烯(PVDF)的共聚物,该衬里粘附于容器的内表面,而对于全氟化的可熔融加工的聚合物,如四氟乙烯/六氟丙烯(FEP)和四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)(PFA),这类聚合物仅在容器内形成松动的衬里(314 页)。可用于旋转涂衬的 PFA 已经有四氟乙烯/全氟(丙基乙烯基醚)。通过容器内表面的构造将松动的衬里固定,即机械锁定在某个位置,以便为该容器提供必要的保护。衬里松动的原因在于全氟化聚合物的高收缩,当带有衬里的容器从旋转涂衬操作冷却

时, PFA 的收缩甚至超过了 FEP 的收缩, 使得衬里从容器的内表面分离。虽然在某些应用中这是满意的, 但是在这类容器(例如管道)中, 衬里与容器的内表面之间缺少粘附力是不利的, 在这类容器中机械约束衬里的移动的机会受到了限制, 特别是当管长增加时。腐蚀性物质(例如油)通过管道(特别是当该物质的流量变化时)使衬里受到机械应力, 这种应力会引起衬里破裂和损坏。

日本专利 2904593(1992 年 9 月 24 日以公开 H4-267744 首次公开), 公开了使用 PFA 氟树脂旋转涂衬容器, 在旋转涂衬过程中起泡, 并且通过加入 0.1-30%重量的细粉末解决了气泡问题, 公开了在 PFA 氟树脂中加入无机粉末或金属粉末, 例如玻璃、硅、锌、铝、铜等。优选细粉末的量为 5%重量, 得到的衬里的厚度为 2.0mm(80 密耳)。没有公开对于旋转涂衬涂层的粘附力的影响。但是公开了细粉末的影响, 也即是使气泡粘附于自由移动的细粉末颗粒上, 以便释放至外面, 从而气泡不会残留在涂层中。但是该细粉末的存在引起了另一个问题, 即细粉末会沉积在涂层的表面, 成为储存在该容器内化学品中的杂质。该专利通过在衬里(第一层)上涂覆不含细粉末的第二层旋转衬里解决了该问题。保持第二层比第一层薄, 以便在第二层中形成小气泡, 并且第二层的厚度公开为 0.5-1.0mm(20-40 密耳)。

美国专利 5,760,151(1998)公开了 PFA 含氟聚合物的发展历史, 其中该含氟聚合物是指四氟乙烯(TFE)/全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)的共聚物, 其中该烷基含 1 至 8 个碳原子。直至美国专利'151 出现, 唯一作为商品供应的 PFA 共聚物是 TFE/全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)共聚物, 并且确实 TFE/PPVE 共聚物曾经是唯一的应用于旋转涂衬的 PFA 含氟聚合物。因此, 应当理解的是上述参考文献 Scheirs 和日本专利 2904593 都是指 TFE/PPVE 共聚物。

美国专利'151 公开了一个发现, TFE/全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)共聚物跟 TFE/PPVE 共聚物相比表现出改进的拉伸性能(实施例 8 和比较实施例 B)和较快的可挤出性(实施例 9 和比较实施例 C)。

TFE/PEVE 在高剪切率下的惊人高的可挤出性(第 3 栏第 55-57 行)导致了它的商业化, 因此 TFE/PEVE 共聚物有商品供应。

发明概述

5 本发明发现在旋转涂衬过程中将 TFE/PPVE 共聚物和某些在所述组合物中少量存在的金属粉末的旋转涂衬组合物涂敷到中空制品的内表面上时, 所述旋转涂衬组合物粘附于该表面上。然而, 已发现用 TFE/PEVE 共聚物代替 TFE/PPVE 共聚物的旋转涂衬组合物提供更好的粘附力。因此本发明的目标在于用 TFE/PEVE 共聚物改进
10 旋转涂衬组合物以及这种组合物在旋转涂衬过程中的用途。

因此, 本发明的组合物包含四氟乙烯/全氟(乙基乙烯基醚)(TFE/PEVE)共聚物的颗粒和增粘的不促进气泡的金属粉末。这种组合物可为获得无气泡的粘附的旋转衬里的组合物或衬里本身。某些金属粉末, 如铝金属粉, 在衬里成型时促进气泡, 这种粉排除在
15 本发明之外。优选的使 TFE/PEVE 共聚物粘附于其涂覆的表面(即中空制品的内表面)上的金属粉末为锌粉、锡粉、铜粉或其组合。这些金属粉末使用少量, 少于 5%重量, 并且优选不多于 2%重量。

本发明的方法可描述为一种用于旋转涂衬中空制品内表面的方法, 所述方法包括: 包括往中空制品的内部加入包含四氟乙烯/全氟(乙
20 基乙烯基醚)共聚物颗粒和增粘的不促进气泡的金属粉末的组合物, 在旋转的同时加热所述制品, 以熔化所述共聚物颗粒, 在所述内表面上形成所述组合物的连续的衬里, 冷却所述制品, 结果得到粘附于所述表面的所述衬里。

本发明的另一方面为由本发明的组合物通过将该组合物(共聚物)
25 熔融和冷却(例如采用上述的旋转涂衬方法)形成的衬里(涂层、薄膜或片材)的组合物。

发明详细描述

旋转涂衬的方法步骤为常规步骤。因此，应当理解的是往中空内部加入所述组合物后、开始旋转步骤之前，将制品的中空内部密封。通常被加衬的中空制品的内表面由碳钢或不锈钢制成。本发明涉及用于旋转涂衬的组合物，并且特别是作为旋转涂衬组合物的 TFE/PEVE 和金属粉末的组合。

欧洲专利 EP 0 226 668 B1 公开了 TFE/全氟烷基乙烯基醚(PAVE)旋转涂衬颗粒的制备，其中所述乙烯基醚共聚单体包含 3-8 个碳原子，特别公开了全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)和全氟(庚基乙烯基醚)，TFE/PPVE 共聚物为用于各实施例的共聚物。通过溶剂辅助造粒制备共聚物颗粒，该方法包括以下步骤：形成所述共聚物的水分散体的凝胶，在与水不混溶的液体的存在下机械搅拌该凝胶以形成颗粒，随后干燥该颗粒。得到颗粒的平均粒径为 200-3000 μm ，并且基本为球形系数小于 1.5 的球形。本发明中所用的 TFE/PEVE 共聚物的颗粒可以是 EP 0 226 668 中公开的颗粒，并具有相同的粒径和球形，这些特征的测定方法如跟该公开中所公开。还可通过将颗粒加热至低于开始熔化的温度，将所述共聚物颗粒加热硬化，以便防止颗粒熔化，加热足够的时间使颗粒硬化，以便自由流动。如 EP0226 668 中所述，加热硬化的特征在于颗粒的磨耗系数至少为 60。用于本发明中的 TFE/PEVE 共聚物颗粒也可采用其他方法制备，例如美国专利号 6,632,902 中所述，将共聚物熔融挤出，并将挤出物切成小立方体，其中这些小立方体的平均颗粒尺寸为 200-1200 μm 。用于本发明的共聚物颗粒的平均颗粒尺寸优选为约 100-3000 μm ，更优选约 400-1100 μm 。

所述共聚物本身通常通过四氟乙烯与全氟(烷基乙烯基醚)的水分散体共聚制备。得到的共聚物为在水分散介质中的细微颗粒形式，这些细微颗粒的平均粒径约为 0.2 μm ，通常称为初级颗粒粒径。当通过 EP 0 226 668 的造粒方法制备时，用于本发明方法中的共聚物颗粒通常为二级颗粒，意义为初级粒子的附聚物。当通过挤出/切割制

备该颗粒时，该颗粒也大于原始初级颗粒。

所述共聚物将包含足够的 PEVE 共聚单体单元使得所述共聚物熔融可流动，例如采用 ASTM D 3307 中公开的方法测定，在 372℃ 下表现出的熔体流动速率(MFR)约 1-50g/10min，更优选为约 2-30g/10min。具有这类 MFR 的共聚物在熔融状态中表现出足够的流动性，以便将共聚物颗粒转变为连续的衬里，并且该衬里具有足够的韧性以耐受旋转涂衬制品使用中伴随的热和机械冲击。因此，所述共聚物将包含占所述共聚物总重量的约 1-18%，优选 3-12% 的 PEVE。可存在少量的其他共聚单体以改进所述共聚物的特性，但是其量小于 PEVE 的含量。所述共聚物可为部分结晶或无定形的。优选所述共聚物为部分结晶的。“部分结晶”是指聚合物具有部分结晶度，其特征在于可根据 ASTM D 3418 检测到其熔点，并且熔融吸热量至少为约 3J/g。根据上述定义，不为晶体的可熔融加工的聚合物为无定形的聚合物。无定形的聚合物包括弹性体，其区别之处在于根据 ASTM D 3418 测定的玻璃化转变温度小于约 20℃。

如 EP 0 226 668 中所述，如此合成的共聚物具有不稳定的端基，这些端基在加热时可分解为挥发性的产物(例如 CO_2 和 HF)，从而在旋转衬里中产生气泡和砂眼。在本文中，通过将所述共聚物颗粒在氟中暴露足够的时间，从而将共聚物中的不稳定的端基的含量降低至小于约 80 个/ 10^6 个碳原子来稳定共聚物。这种氟处理可用在用于本发明中的共聚物颗粒上以达到相同的目的，这些端基的总数小于约 80 个不稳定的端基/ 10^6 个碳原子，优选小于约 50，更优选小于约 10，还更优选小于约 3 个不稳定的端基/ 10^6 个碳原子。不稳定的端基的实例有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 和 $-\text{COF}$ 。将这些端基暴露于氟中，将这些不稳定的端基转化为非常稳定的 $-\text{CF}_3$ 端基。不稳定的端基的分析方法公开于 EP 0 226 688。

用于本发明的旋转涂衬组合物中的 TFE/PEVE 可为按照上述的方法稳定，或者可为使用无机盐(如过硫酸钾)进行聚合反应，得到总

共含有至少大约 400 个不稳定的端基/ 10^6 个碳原子的具有上述 MFR 特征的共聚物。所述共聚物也可被部分稳定化, 例如用氟处理, 但程度上不如形成稳定的共聚物。为了简化起见, 具有至少约 80 个不稳定端基/ 10^6 个碳原子(即包含如此聚合的和部分稳定的)的共聚物被认为是不稳定的。

采用用于形成衬里的共聚物来制备粘附于中空制品内表面的 TFE/PEVE 共聚物, 所述衬里为包含所述共聚物、增粘剂、不促进气泡的金属粉末的组合物。优选的金属粉末为由以下金属形成或包含以下金属的粉末: 锌、锡、铜或其组合。这些金属粉末的组合物实例为其混合物及其合金。合金的实例包括 Zn/Cu(黄铜)和 Cu/Sn(青铜)。某些粉末添加剂(例如铝或氧化铝)在旋转涂衬方法期间在旋转涂衬组合物中产生气泡, 因此是不适合的。旋转涂衬组合物的金属粉末组分为粉末形式, 粒径通常不大于约 $100\text{ }\mu\text{m}$, 优选小于约 $60\text{ }\mu\text{m}$ 。粉末粒径小于约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 是不必要的。因此至少约 75%重量, 优选至少约 90%重量的金属粉末颗粒的粒径为约 $1\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ 。所述金属粉末可简单地与稳定的共聚物或不稳定的共聚物颗粒混合, 形成加入到被旋转涂衬的中空制品内部的组合物。当使用了这样的粉末时, 在氟化处理之后混合所述金属粉末与所述共聚物, 使得氟不与金属粉末反应。优选将美国专利号 6,632,902 的 TFE/PAVE 小立方体氟化, 形成稳定的共聚物, 并将这些共聚物用于实施例中, 除非另有说明, 否则将所有的 TFE/PAVE 小立方体氟化以形成稳定的共聚物。

无论 TFE/PEVE 共聚物是否稳定, 其熔融密度为 1.74g/cc , 冷却至室温后, 该共聚物的密度为 2.15g/cc 。这种熔融状态和固体状态之间密度的较大差别表明旋转衬里从熔融冷却后发生了很大的收缩, 这就是即使当内表面粗糙时(例如经过喷钢砂处理), 共聚物衬里也不粘附于中空制品的内表面的原因。令人惊奇的是, 在共聚物中掺入少量粉末足以使衬里粘附于内表面, 优选达到剥离强度至少为约 25 lb/in (4.4 kN/m)。这种粉末的量至少为约 0.2%重量, 优选 0.3-1.2%

重量，更优选约 0.4-1.0%重量。这里公开的“%重量”基于共聚物/粉末组合物的总重量计算。不足量的金属粉末不能赋予所需的粘附力，而当金属粉末的量超过约 1.2%时，粘附力不再有明显的提高。相反，粘附力减小，并且底涂层的韧性也减小。

- 5 衬里的厚度可为至少约 30 密耳(0.75mm)，优选至少约 50 密耳(1.25mm)，例如最高可达约 1000 密耳(25mm)，虽然优选厚度为约 50-100 密耳(1.25-2.5mm)。衬里的厚度为衬里最薄处的厚度。具有平板表面的进行旋转涂衬的内表面倾向于在接近平板表面的中心处具有较薄的旋转衬里，而圆柱形内表面则倾向于得到均匀厚度的旋转衬里。
- 10

- 不管 TFE/PEVE 共聚物是否稳定化过，旋转涂衬组合物中的金属粉末的存在使得旋转涂衬过程形成光滑的无气泡的衬里。“光滑”是指在衬里表面或内部无弧坑、砂眼或团块。团块为从衬里的暴露的表面突出的被包裹的气泡。没有砂眼也表明衬里在被旋转涂衬的中空制品的内表面上形成了连续的涂层。“无气泡”是指用肉眼观察不到衬里中的气泡，也观察不到气泡的残留(例如砂眼或弧坑)。
- 15

 令人惊奇的是，含有 TFE/PEVE 共聚物和金属粉末的旋转涂衬组合物在被旋转涂衬加工的中空制品内表面上的附着力比相应的含有 TFE/PPVE 共聚物的组合物要强得多。

- 20 令人惊奇的是，使用未稳定的共聚物得到的附着力要大于使用相同量的相同金属粉末增粘剂的稳定的共聚物得到的附着力。

- 如果不考虑所述金属粉末将会污染中空制品中的液体(转运或储存)，在所述旋转涂衬组合物中少量金属粉末的存在及其在通过旋转涂衬方法由所述组合物形成的衬里中的最终保留使得所述衬里可以用作中空制品内表面的单层涂层。在旋转涂衬过程中金属粉末未迁移到衬里表面，假使金属粉末迁移了，那么就不会产生衬里与表面的粘附。相反，金属粉末分散在旋转涂衬方法所形成的衬里中。
- 25
- 对存放的液体要求特别高纯度的应用中，通过旋转涂衬方法在上述

衬里上涂覆由全氟(烷基乙烯基醚)共聚物组成的罩面层,即没有金属粉末的涂层。烷基可含 1-8 个碳原子。为了获得附着的优点,在衬里(底涂层)中要求共聚物的烷基是 PEVE 时,罩面层共聚物中的烷基优选为全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、PEVE 或 PPVE,它们都有足够的化学类似性,可以附着于底涂层。罩面层共聚物是颗粒状的,可以用与衬里(底涂层)组合物中使用的共聚物颗粒同样的参数来表征,虽然罩面层共聚物的颗粒特征可不同于衬里(底涂层)共聚物的颗粒特征。罩面层共聚物不需要稳定化,但优选稳定化,以便提供具有最大化学惰性的接触存放在旋转涂衬的中空制品内液体的表面。所述共聚物可以用上述的氟处理来稳定化。或者,可在特定的共聚方法中形成时稳定所述共聚物,例如通过美国专利 5,981,673 中公开的聚合方法,其中用具有这类稳定的端基(例如全氟烷基、全氟烷氧基或全氟烷基)形成所述共聚物。

可在衬里冷却后,通过与用来形成衬里(底涂层)相同的旋转涂衬方法来涂覆罩面层,即往已加衬里的中空制品内部加入稳定的或不稳定的共聚物颗粒,随后将该中空制品重新加热,并在烘箱内旋转,使得装入制品的中空内部的共聚物颗粒在 TFE/PEVE 共聚物/金属粉末添加剂衬里上形成涂层。罩面层依靠罩面层和底涂层中共聚物的类似性附着在底涂层上。这种附着表现为在冷却后和使用中罩面层与底涂层之间不分层。

优选罩面层的厚度至少为底涂层的厚度的 $2/3$,更优选罩面层的厚度大于底涂层的厚度。底涂层粘附于中空制品的内表面,罩面层粘附于底涂层,从而在中空制品内表面形成厚的粘附的全氟聚合物整个涂层。优选罩面层的厚度至少为约 1.5mm(60 密耳),最优选至少约 2.5mm(100 密耳),并且整个涂层(底涂层+罩面层)的厚度至少为约 2.75mm(110 密耳),更优选至少约 4mm(160 密耳)。罩面层可更厚,例如最高可达约 100mm(4000 密耳),整个层的厚度也可更厚,例如最高可达约 125mm(5000 密耳)。底涂层相对于罩面层的厚度可

以薄一些，因为底涂层只需要形成罩面层的锚底涂层，以形成旋转涂衬的表面的保护层和接触中空制品内的内容物的化学惰性表面。

实施例

5 在下面的实施例中，所用的 TFE/PEVE 共聚物为市售的，其特征在于 MFR 为 15g/10 分钟，所用的 TFE/PPVE 共聚物为市售的，其特征在于 MFR 为 6g/10 分钟。每种共聚物都是颗粒状。TFE/PEVE 共聚物的平均粒径是 1000 μm ，TFE/PPVE 共聚物的平均粒径是 475 μm 。每种共聚物都是已聚合的和不安定的。当使用了金属粉末时，
10 这种粉末与滑石粉的细度相当，其中至少约 90%重量的颗粒的粒径为 2-40 μm 。用于实施例的旋转涂衬组合物通过将所需量的共聚物颗粒与粉末干混制备。将得到的组合物(混合物)加入被旋转涂衬的模具中，其量为可得到所需厚度的衬里。模具为类似书的平的矩形盒子，其中两个主要的相对的内表面为需要加衬的底材的试验板，剩下的
15 较小的内表面包含固定两块试验板并形成发生旋转涂衬所需要的外壳的框架。将模具置于烘箱中并进行多轴旋转，供给烘箱熔化该共聚物颗粒所需要的热量，结果用该组合物将模具的内表面(包括两块试验板)加衬。一旦完成了旋转涂衬，则冷却烘箱，并将旋转涂衬的试验板从模具上分离，以观察旋转衬里的质量。当在试验板上的旋转衬里具有粘附的外观时，即衬里粘附于试验板的边缘并且试验板
20 弯曲，原因是在模具的冷却期间，衬里的收缩大于试验板的收缩，根据 ASTM D 413 的方法测定在试验板上的衬里的粘附的剥离强度。衬里的无气泡特性通过用肉眼观察衬里确定。在衬里厚度范围内，没有可见的气泡，并且衬里的表面光滑，即没有砂眼、团块和弧坑
25 时，则认为衬里无气泡。

本发明的方法通常可用于旋转涂衬中空制品的内表面，其中所述内表面可由各种不同的材料组成，例如碳钢和不锈钢。本发明使得衬里粘附于内表面的事实使本发明的实践对于衬里管道(包括管道)

- 特别有价值。对于管道，衬里与管道之间仅有的机械连接为管道各端的法兰。法兰之间的管道越长，由于流体的机械作用或温度的变化，施加于衬里上的机械应力越大，特别是快速或急剧的温度变化，当衬里未粘附于管道的内表面时，这种变化可破坏衬里的完整性。
- 5 不依赖于管道内表面的衬里的挠曲能使衬里破裂。通常衬里对中空制品的内表面以及特别是管道的内表面的粘附增强了衬里，因此保持了其完整性并延长了其寿命。

实施例 1

- 10 在烘箱温度为 740°F(380°C)下进行一系列旋转涂衬，模具的旋转时间为 120 分钟，其中试验平板为 304 不锈钢，在不锈钢上喷有氧化铝颗粒和玻璃珠的混合物(16 号粗砂(16 grit))，并且其中加入到模具中的旋转涂衬组合物的量足以形成厚度为 90 密耳(2.3mm)的衬里。

- 15 当旋转涂衬材料仅由 TFE/PEVE 共聚物颗粒或 TFE/PPVE 共聚物颗粒组成时，得到的衬里不粘附于模具的内表面，特别是不粘附于形成模具主要内表面的试验平板。

- 当旋转涂衬材料为两种共聚物之一和 0.5%重量的 Zn 粉的组合物时，得到的衬里粘附于模具的内表面，但是含 TFE/PEVE 共聚物的衬里的附着力明显更大。TFE/PEVE 共聚物衬里的剥离强度是 77.4 lb/in(13.55 kN/m)，而含 TFE/PPVE 共聚物的衬里的剥离强度是 34.77 lb/in(7.65 kN/m)。
- 20

- 当模具的试验平板由碳钢(例如 1018 钢)制成时，附着的优点就更明显。含 TFE/PEVE 共聚物的衬里的剥离强度为 96.2 lb/in(16.8 kN/m)。含 TFE/PPVE 共聚物的衬里的剥离强度为 44.3 lb/in(7.75 kN/m)。
- 25

当用锡粉或铜粉代替锌粉时，得到了类似的结果。所有的衬里都光滑无气泡。

实施例 2

在与实施例 1 同样的参数下进行了一系列旋转涂衬，以比较稳定的 TFE/PEVE 共聚物与不稳定的 TFE/PEVE 共聚物。稳定的 TFE/PEVE 共聚物颗粒制备方法如下：用氟处理该共聚物颗粒，以获得具有少于 10 个不稳定的端基/ 10^6 个碳原子的共聚物。各种旋转涂衬组合物均含有 1%重量的锌粉。对碳钢试验平板，含不稳定的共聚物的衬里的剥离强度为 109 lb/in(19.16 kN/m)，而含稳定的共聚物的衬里的剥离强度为 53 lb/in(9.28 kN/m)。两种衬里都光滑无气泡。

对于这两种共聚物组合物，当金属粉末浓度从 1%重量增加时，剥离强度减小。当锌粉浓度为 5%重量时，含稳定的共聚物的衬里的剥离强度下降至 14 lb/in(2.45 kN/m)。

实施例 3

用不含任何金属粉末的稳定的 TFE/PPVE 共聚物罩涂实施例 1 和实施例 2 的衬里，方法是在加衬模具的内部加入足量的该共聚物颗粒，以提供 100 密耳(2.5mm)厚度的罩面层。旋转涂衬的温度为 650°F(343°C)，模具的旋转时间是 180 分钟。得到的罩面层粘附在衬里(底涂层)上，并且光滑无气泡。