



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101274969 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200710114293.6

CN 1671754 A, 2005.09.21, 权利要求 1、5,

(22) 申请日 2007.11.20

说明书第 5 页, 实施例 1.

(73) 专利权人 山东东岳神舟新材料有限公司  
地址 256401 山东省桓台县唐山镇

高敬民等. 水性叔氟微乳液的合成及研究. 现代涂料和涂装. 2006, 7-11.

(72) 发明人 曹守香 王汉利 周红军 于昊  
武海朋

审查员 曹敏芳

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限  
公司 37219

代理人 王绪银

(51) Int. Cl.

C08F 14/18 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 4/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1172122 A, 1998.02.04, 全文.

EP 1714986 A1, 2006.10.25, 全文.

CN 1880347 A, 2006.12.20, 全文.

US 2004225094 A1, 2004.11.11, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种含氟聚合物的微乳液聚合方法

(57) 摘要

本发明公开了一种改进的 O/W 型微乳液制备含氟聚合物的方法。在水中加入液态全氟化烃、乳化剂和共乳化剂, 形成 O/W 型微乳液。通过优化的聚合条件, 变更聚合过程的温度、压力和引发剂类型等, 能够提高聚合速度, 制备具有良好透明性和稳定性的含氟聚合物微乳液。所得的含氟聚合物颗粒粒径为 10-100nm, 不稳定端基数量较少。小的颗粒尺寸和低的表面张力, 使它们有良好的渗透性、润湿性、流平性和流变性, 因而它可以作为涂料、涂层使用。具有厚度均匀, 与基材材料的粘接力牢固, 透明性和光泽性良好等优点。

1. 一种制备含氟聚合物的微乳液聚合方法,包括下列步骤:

1) 在水中加入液态全氟化烃、乳化剂和共乳化剂,形成 O/W 型微乳液;

2) 通入混合气态单体,聚合温度为 70 ~ 90℃,聚合压力为 2MPa,采用水溶性自由基引发剂,反应时间为 0.3-0.8 小时;

3) 继续补加混合气态单体,聚合温度比步骤 2) 中高 5 ~ 15℃,聚合压力为 2-4MPa,采用油溶性自由基引发剂,反应时间为 1.5 ~ 2.5 小时;

液态全氟化烃选自八氟环丁烷、全氟戊基二氟甲烷、全氟烷基硫醚、八氟甲苯、全氟萘烷、全氟甲基环己烷或六氟苯;所用乳化剂具有  $R_fEX$  结构,  $R_f$  为含 4-16 个碳原子的氟化烷基, E 为含 0-4 个碳原子的亚烷基, X 为羧酸、磺酸盐或铵盐。

混合气态单体为四氟乙烯和一种或多种共聚单体的混合物,共聚单体为六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、乙烯或氯三氟乙烯;

步骤 2) 中预加混合气态单体中四氟乙烯所占的比例为 5-30wt%,步骤 3) 中补加混合气态单体中四氟乙烯所占的比例为 70-98wt%。

2. 一种如权利要求 1 所述的制备含氟聚合物的微乳液聚合方法,其特征在于:所用乳化剂为全氟辛酸铵或全氟壬酸铵;共乳化剂为十六烷醇、聚乙烯醇胺、正戊醇,月桂胺、椰油胺或十八胺。

3. 一种如权利要求 1 所述的制备含氟聚合物的微乳液聚合方法,其特征在于:其中水溶性自由基引发剂为过硫酸、过硼酸、过碳酸、高氯酸的钠盐、钾盐、和 / 或铵盐中的一种或几种,水溶性引发剂的质量为单体总质量的 0.005-0.01%。

4. 一种如权利要求 3 所述的制备含氟聚合物的微乳液聚合方法,其特征在于:其中水溶性自由基引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵。

5. 一种如权利要求 1 所述的制备含氟聚合物的微乳液聚合方法,其特征在于:油溶性自由基引发剂为二异丙基过氧化二碳酸酯、叔丁基过氧化丁酸酯、二(全氟丁酰基)过氧化物、全氟丁基过氧化物或全氟丙基过氧化物;油溶性引发剂的质量为单体总质量的 0.01-0.05%。

6. 一种如权利要求 5 所述的制备含氟聚合物的微乳液聚合方法,其特征在于:油溶性自由基引发剂为二(全氟丁酰基)过氧化物、全氟丁基过氧化物或全氟丙基过氧化物。

## 一种含氟聚合物的微乳液聚合方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于含氟聚合物领域,涉及含氟聚合物的微乳状液,以及微乳液聚合制备含氟聚合物的方法。

### 背景技术

[0002] 传统乳液的定义是珠滴直径在 1-10  $\mu\text{m}$  范围内,不透明的非热力学稳定体系。与传统的乳液不同,微乳液一词最早是由 Hear 和 Schalmer 于 1943 年提出的。微乳液是由油、水、乳化剂和助乳化剂组成的各向同性、热力学上稳定的、透明或半透明胶体分散体系,其分散相尺寸为纳米级,在 10-100nm 范围内。其中助表面活性剂为极性有机物,一般采用醇类。在微乳液体系中,微珠滴是靠乳化剂与助乳化剂形成的一层复合薄膜和界面层来维持其稳定的。

[0003] 制备微乳液的乳化剂和普通乳液的乳化剂一样,分子内同时含有亲水基团和亲油基团,按照乳化剂亲水基团性质的不同将乳化剂分为四类:阴离子型乳化剂,阳离子型乳化剂,非离子型乳化剂和两性乳化剂。为了达到较好的乳化效果,一般将离子型乳化剂和非离子型乳化剂一起联合使用,如 SDS 和 OP-10 一起使用。实验发现,一般情况下使用阴离子乳化剂得到的产物粒径较小,而在某些体系中使用阳离子乳化剂得到的固含量较高。共乳化剂的加入,使液滴中油水界面的表面张力急剧减小,单体形成较小液滴,共乳化剂起到稳定单体液滴的作用。实验表明宜选择分子链略长于乳化剂分子链的脂肪醇,对脂肪醇的稳定机理一般认为脂肪醇与乳化剂在油滴表面形成了一个复合的单分子膜,使乳液稳定性增加;或是乳化剂分子与脂肪醇形成凝晶相,使乳液稳定。

[0004] 根据体系中油水比例及其微观结构,可将微乳液分为水包油型(O/W,正相)微乳液、油包水型(W/O,反相)微乳液和中间态的双连续相微乳液等 3 种。因组成和温度不同,微乳液则可以连续地从 W/O 型结构向 O/W 型结构改变。当体系内富有水时,油相以均匀的小珠滴形式分散于连续相中,形成 O/W 型正相微乳液;当体系内富有油时,水相以均匀的小珠滴形式分散于连续相中,形成 W/O 型反相微乳液;而对体系内水和油的量相当的情况,水相和油相同时为连续相,二者无规连接,称为双连续相结构,此时体系处于相反转区域。微乳液这种结构上的多样化微乳液聚合反应场所提供了多种选择。

[0005] 微乳液聚合是一种纳米级分散相的乳液聚合,是乳液聚合研究的一个重要分支。微乳液和乳液一样,都是在乳化剂(和助乳化剂)的作用下形成的油水分散的混合体系,但两者之间存在明显的差别,这里只简要归纳几点。(1) 微乳液是热力学上的稳定体系,可以自发形成;而乳液只是动力学意义上的稳定,需要强力搅拌才能形成。影响微乳液这种复杂体系的热力学和结构的主要因素是油相的化学结构、水相表面活性剂和助表面活性剂的组成。(2) 微乳液小球粒径小于 100nm,呈透明或半透明或微蓝色,而乳液小球粒径为 100-500nm,体系是浑浊或半透明的。(3) 微乳液聚合体系中,单体含量常低于 10%,乳化剂含量高于 10%,而乳液聚合则恰好相反。

[0006] 尽管微乳液早已被人们所认识,但是直到 80 年代初期,才开始对其进行较广泛和

较深入地研究。自 1980 年 stoffer 等首次报道以微乳液为聚合介质以来,微乳液聚合作为乳液聚合的一个重要分支已引起了人们的高度重视。对此,国内外许多学者进行了广泛而较深入的研究。Barton、Dunn、Candan、徐相凌等、贾世军等从不同的侧面对微乳液聚合研究进行了概括和评述。

[0007] 聚合物微乳液是用微乳液聚合方法制备而成的。由于聚合物微乳液有其独到的特点,目前已合成出不少聚合物微乳液型产品,并且已经开发出诸多的用途,例如:

[0008] (1) 由于聚合物微乳液乳胶粒直径非常小,且表面张力非常低,故他们有极好的渗透性、润湿性、流平性和流变性,可渗入具有极微细凹凸图文、微细毛细孔道中和几何形状极为复杂的基体表面,因而它可以作为涂料、粘合剂、浸渍剂及油墨等制品对木器、石料、混凝土、纸张、织物及金属制件等进行高质量加工和进行高光泽性涂装可用以代替相应的溶剂型产品。

[0009] (2) 聚合物微乳液所形成的涂膜具有类似于玻璃的极好的透明性,可作金属等材料表面透明保护材料;若将其和蜡系化合物配伍,可制成具有高透明性、光泽性、滑泻性的抛光材料;还可作透明材料的填料,以改善其平滑性和光泽性;并可用于光引发聚合及其他光化学的研究。

[0010] (3) 若向常规聚合乳液中加入 10% -30% 的聚合物微乳液,由于微乳胶粒可渗入大尺寸乳胶粒所不能及的孔隙和毛细孔道内部,并可填塞于大乳胶粒之间的空隙中,这样可实现两种乳液性能互补,可以显著地提高皮膜的强度、附着力、平滑性和光泽性。

[0011] (4) 近年来,膜技术正引起各方面的关注,若将玻璃化温度高的聚合物微乳液以最密填充状态制成皮膜,可得到一种具有 5nm 以下的超微孔径的超滤膜。

[0012] 就微乳液聚合体系而言,单体主要有苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺与丙烯酸钠等,对其他单体如丙烯腈、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯等也有少量报道。微乳液聚合研究主要涉及单体均聚,而对单体共聚研究较少,而对于氟类共聚物的研究更是稀少,仅国外有所报道。目前微乳液聚合研究还处于探索阶段,离大规模工业应用还有相当一段距离,但其前景是非常广阔的,对于提高聚合物的各项性能有十分重要的现实意义。

[0013] CN1150806A 利用氟化丙烯酸类液态单体与气态单体四氟乙烯等共聚,制备了平均颗粒大小为 1-100nm 的核壳结构共聚物。

[0014] US4864006 描述了四氟乙烯 (TFE) 与六氟丙烯 (HFP) 的聚合,以在含全氟聚醚的含水微乳状液中制备共聚物。其中所得共聚物颗粒的大小为 0.041-0.070 微米。

[0015] EP 0612770 提出了在含二氯甲烷的含水体系中使 TFE 与氟代烷基全氟化乙烯基醚进行共聚。得到平均粒径小于 50nm 的分散体共聚物。

[0016] CN87103869 公开了在水分散液中,氟化单体聚合或共聚的方法是使用游离基引发剂和氟化的表面活性剂,其特征在于该聚合是在具有中性末端基的全氟聚醚中完成的,并且在水的微乳液的形式中制备的,这是为了增加聚合速率增加方法的可重现性和使用上述全氟聚醚的耗量减至最少。

[0017] CN1149300A 使用全氟化烃的含水体系制备 TFE 与 HFP 的聚合物,得到粒径小于 30nm 的共聚物颗粒。

[0018] 但是上述专利中仅以水为聚合介质和水溶性引发剂引发,所得到的四氟乙烯与六

氟丙烯共聚物分子链含有大量不稳定端基,在加工和使用过程中会使黏度升高和有气泡产生,聚合速率也较慢。

[0019] 用氟化聚合物涂覆的基材已有文献报道过,为了制造薄而均匀的涂层,通常需要昂贵的费用和对环境有危害的氟化溶剂,如 CFC 溶剂。而且以常规乳液聚合得到的颗粒大小一般为 0.1-10  $\mu\text{m}$ ,这样的颗粒大小很难在具有亚微孔结构的多孔材料上产生均匀的涂层,还会导致堵塞亚微孔结构的孔。这是应用中所不希望的。另外,如果每一次的浸渍和涂布量超过一定厚度,则覆膜会产生裂纹。在要求厚膜加工品时,一直采用反复进行浸渍和涂布的方法,但该法生产成本增加,并产生迸裂的问题。微乳液聚合得到的分散液可解决上述涂覆中存在问题。

[0020] 但是,以水为聚合介质和水溶性引发剂引发所得到的含氟聚合物分子链含有大量不稳定端基,他们均为热或水解不稳定,在加工和使用过程中会使黏度升高和有气泡产生,导致制品变色和表面不光滑,同时生成的气体可能导致设备的腐蚀,把金属离子的腐蚀物代入制品中,也限制了产品在高技术领域如半导体制造业中的进一步推广。而以有机过氧化物为引发剂时,需要考虑水解引起的引发效率低的问题。所以有采用以水为介质基础上加入一定量的非水介质,来增溶有机单体,增加聚合速度,并采用有机过氧化物引发剂改进高分子链端基稳定性。为了使工艺更完善,又按先加水介质后加有机溶剂,先低温聚合后提升温度的方法来提高聚合速率。

## 发明内容

[0021] 本发明提供一种 O/W 型微乳液制备四氟乙烯与其他共聚单体聚合的方法。

[0022] 本发明提供一种制备含氟聚合物的微乳液聚合方法,其特征在于:在水中加入液态全氟化烃、乳化剂和共乳化剂,形成 O/W 型微乳液。

[0023] 其中液态全氟化烃可以为全氟化脂肪族或芳香族烃,也可为全氟化烷基胺和杂环脂族化合物。优选的,液态全氟化烃选自八氟环丁烷、全氟戊基二氟甲烷、全氟烷基硫醚、八氟甲苯、全氟萘烷、全氟甲基环己烷、六氟苯等、全氟化三烷基胺,或全氟-2-丁基四氢呋喃。

[0024] 所用乳化剂可以为阴离子型,阳离子型或非离子型等,具有  $R_fEX$  结构, $R_f$  为含 4-16 个碳原子的氟化烷基,E 为含 0-4 个碳原子的亚烷基,X 为羧酸或磺酸盐和铵盐等。优选具有氟碳链或氟聚酯链的羧酸或磺酸的盐类,如全氟辛酸铵,或全氟壬酸铵等。为了达到较好的乳化效果,可以将离子型与非离子型乳化剂一起联合使用。

[0025] 所用共乳化剂为脂肪醇、胺类。优选的,共乳化剂为十六烷醇、聚乙烯醇胺、正戊醇、月桂胺、椰油胺、或十八胺。

[0026] 所得聚合物的平均颗粒大小为 10-100nm。

[0027] 一种制备含氟聚合物的微乳液聚合方法,包括下列步骤:

[0028] 1) 在水中加入液态全氟化烃、乳化剂和共乳化剂,形成 O/W 型微乳液;

[0029] 2) 通入混合气态单体,聚合温度为 70 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ ,聚合压力为 2MPa,采用水溶性自由基引发剂,反应时间为 0.3-0.8 小时;

[0030] 3) 继续通入混合气态单体,聚合温度比步骤 2) 中高 5 ~ 15 $^{\circ}\text{C}$ ,聚合压力为 2-4MPa,采用油溶性自由基引发剂,反应时间为 1.5 ~ 2.5 小时。

[0031] 其中液态全氟化烃可以为全氟化脂肪族或芳香族烃,也可全氟化烷基胺和杂环脂族化合物。优选的,液态全氟化烃选自八氟环丁烷、全氟戊基二氟甲烷、全氟烷基硫醚、八氟甲苯、全氟萘烷、全氟甲基环己烷、六氟苯等、全氟化三烷基胺,或全氟-2-丁基四氢呋喃。

[0032] 所用乳化剂可以为阴离子型,阳离子型或非离子型等,具有  $R_fEX$  结构,  $R_f$  为含 4-16 个碳原子的氟化烷基,  $E$  为含 0-4 个碳原子的亚烷基,  $X$  为羧酸或磺酸盐和铵盐等。优选具有氟碳链或氟聚酯链的羧酸或磺酸的盐类,如全氟辛酸铵,或全氟壬酸铵等。为了达到较好的乳化效果,可以将离子型与非离子型乳化剂一起联合使用。

[0033] 所用共乳化剂为脂肪醇、胺类。优选的,共乳化剂为十六烷醇、聚乙烯醇胺、正戊醇,月桂胺、椰油胺、或十八胺。

[0034] 混合气态单体为四氟乙烯和一种或多种共聚单体的混合物,共聚单体为六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、乙烯、或氯三氟乙烯。

[0035] 优选的,聚合过程中使用预加混合气态单体,连续补加混合气态单体的方法进行四氟乙烯和气态共聚单体的聚合。步骤 2) 中预加混合气态单体中 TFE 所占的比例为 5-30wt%,步骤 3) 中补加混合气态单体中 TFE 所占的比例为 70-98wt%。

[0036] 其中水溶性自由基引发剂为过硫酸、过硼酸、过碳酸、高氯酸的钠盐、钾盐、和 / 或铵盐中的一种或几种,优选过硫酸钾、和 / 或过硫酸铵。水溶性自由基引发剂可单独使用或组合使用。水溶性引发剂的质量为单体总质量的 0.005-0.01%。

[0037] 油溶性自由基引发剂为过氧化物类,优选二异丙基过氧化二碳酸酯、叔丁基过氧化丁酸酯、二(全氟丁酰基)过氧化物、全氟丁基过氧化物或全氟丙基过氧化物。更优选二(全氟丁酰基)过氧化物、全氟丁基过氧化物或全氟丙基过氧化物。油溶性引发剂的质量为单体总质量的 0.01-0.05%。

[0038] 聚合初期,采用水溶性自由基引发剂,可以为过硫酸、过硼酸、过碳酸、高氯酸的钠盐、钾盐、铵盐等,优选过硫酸钾、过硫酸铵。为使含氟聚合物的分子链末端不稳定端基尽可能地少,水溶性引发剂的用量要少,在 0.005-0.05% 之间较好。水溶性自由基引发剂可单独使用或组合使用。在聚合后期,采用油溶性自由基引发剂,可以为非氟化过氧化物类,如二异丙基过氧化二碳酸酯、叔丁基过氧化丁酸酯、二(全氟丁酰基)过氧化物和氟化过氧化物类,如全氟丁基过氧化物,全氟丙基过氧化物等。优选全氟化过氧化物引发剂。

[0039] 在聚合初期,以聚合温度  $X^{\circ}\text{C}$  进行反应,其中,  $70 < X < 90$ ; 聚合后期,聚合温度为  $Y^{\circ}\text{C}$ , 其中,  $Y \geq X+5$ ,  $X$  与上述相同。聚合后期,以有机过氧化物做引发剂时,存在水解引起的引发效率低的问题,通过提高聚合温度的方法可以在不损害共聚合性的条件下制造聚合物,且可以提高聚合速率。在聚合过程中,由于其反应热,温度往往会上升,但由于是在水性聚合介质中进行聚合,易于进行温度管理。聚合初期,在小于等于 2MPa 的聚合压力进行反应,在聚合后期,在 3MPa 的聚合压力下进行聚合反应。反应时间 60-240min。通过提高聚合压力的方法可以在不损害共聚合性的条件下提高聚合速率,且得到的粒径大小不会显著增大。

[0040] 用此聚合方法获得的聚合物颗粒平均粒径为 10-100nm,且粒径均匀。小的颗粒尺寸和低的表面张力,使它们有极好的渗透性、润湿性、流平性和流变性,因而它可以作为涂料、涂层使用。具有厚度均匀,与基材材料的粘结力牢固,透明性和光泽性良好等优点。也

可以与常规乳液聚合混合使用,由于微乳胶粒可渗入大尺寸乳胶粒所不能及的孔隙和毛细孔道内部,可实现两种乳液性能互补。并显著改善涂层的强度、附着力、平滑性和光泽性等性能。通过将基材材料浸在分散体中,或用分散体涂覆基材,或将分散体喷在基材上等方法来实施。之后可由任何方便的方法如加热、气提、真空蒸发等将剩余的水、表面活性剂或引发剂等排出。

### 具体实施方式

#### [0041] 实施例 1

[0042] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水,125g 八氟环丁烷和 60g 全氟辛酸铵和正戊醇 20g,以 800rpm 的转速搅拌,混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空,确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物,使压力为 2MPa,其中四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 15 : 85,快速升温使反应釜内混合物温度达到 85℃,打入浓度为 10%的水溶性引发剂过硫酸铵 20ml,继续通入补加单体混合物,四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 80 : 20,使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后,打入油溶性引发剂二(全氟丁酰基)过氧化物 10g,将温度升至 90℃,增大补加单体的进气量,使釜内压力升至 3MPa,此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的,固含量为 7.6% wt。聚合物平均粒径为 32nm。

#### [0043] 实施例 2

[0044] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水,100g 八氟环丁烷和 60g 全氟辛酸铵和正戊醇 20g,以 800rpm 的转速搅拌,混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空,确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物,使压力为 2MPa,其中四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 15 : 85,快速升温使反应釜内混合物温度达到 85℃,打入浓度为 10%的水溶性引发剂过硫酸铵 20ml,继续通入补加单体混合物,四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 80 : 20,使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后,打入油溶性引发剂二(全氟丁酰基)过氧化物 10g,将温度升至 90℃,增大补加单体的进气量,使釜内压力升至 3MPa,此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的,固含量为 8.5% wt。聚合物平均粒径为 35nm。

#### [0045] 实施例 3

[0046] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水,125g 八氟环丁烷和 70g 全氟辛酸铵和正戊醇 20g,以 800rpm 的转速搅拌,混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空,确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物,使压力为 2MPa,其中四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 15 : 85,快速升温使反应釜内混合物温度达到 82℃,打入浓度为 10%的水溶性引发剂过硫酸铵 20ml,继续通入补加单体混合物,四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 80 : 20,使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后,打入油溶性引发剂二(全氟丁酰基)过氧化物 10g,将温度升至 95℃,增大补加单体的进气量,使釜内压力升至 3MPa,此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的,固含量为 8.7% wt。聚合物平均粒径为 43nm。

#### [0047] 实施例 4

[0048] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水,125g 八氟环丁烷和 60g 全氟辛酸铵和正戊

醇 20g,以 800rpm 的转速搅拌,混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空,确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物,使压力为 2MPa,其中四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 15 : 85,快速升温使反应釜内混合物温度达到 82℃,打入浓度为 10%的水溶性引发剂过硫酸铵 20ml,继续通入补加单体混合物,四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 80 : 20,使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后,打入油溶性引发剂二(全氟丁酰基)过氧化物 11g,将温度升至 90℃,增大补加单体的进气量,使釜内压力升至 3MPa,此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的,固含量为 7.4% wt。聚合物平均粒径为 39nm。

#### [0049] 实施例 5

[0050] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水,125g 全氟戊基二氟甲烷和 60g 全氟辛酸铵和正戊醇 20g,以 800rpm 的转速搅拌,混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空,确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物,使压力为 2MPa,其中四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 15 : 85,快速升温使反应釜内混合物温度达到 80℃,打入浓度为 10%的水溶性引发剂过硫酸铵 20ml,继续通入补加单体混合物,四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 80 : 20,使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后,打入油溶性引发剂二(全氟丁酰基)过氧化物 11g,将温度升至 90℃,增大补加单体的进气量,使釜内压力升至 3MPa,此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的,固含量为 7.4% wt。聚合物平均粒径为 39nm。

#### [0051] 实施例 6

[0052] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水,125g 全氟烷基硫醚和 60g 全氟辛酸铵和正戊醇 20g,以 800rpm 的转速搅拌,混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空,确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物,使压力为 2MPa,其中四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 15 : 85,快速升温使反应釜内混合物温度达到 70℃,打入浓度为 10%的水溶性引发剂过硫酸铵 20ml,继续通入补加单体混合物,四氟乙烯与六氟丙烯的质量比为 80 : 20,使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后,打入油溶性引发剂二(全氟丁酰基)过氧化物 11g,将温度升至 80℃,增大补加单体的进气量,使釜内压力升至 3MPa,此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的,固含量为 7.4% wt。聚合物平均粒径为 39nm。

#### [0053] 实施例 7

[0054] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水,125g 八氟甲苯和 60g 全氟辛酸铵和正戊醇 20g,以 800rpm 的转速搅拌,混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空,确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物,使压力为 2MPa,其中四氟乙烯与氯三氟乙烯的质量比为 5 : 95,快速升温使反应釜内混合物温度达到 82℃,打入浓度为 10%的水溶性引发剂过硫酸铵 20ml,继续通入补加单体混合物,四氟乙烯与氯三氟乙烯的质量比为 80 : 20,使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后,打入油溶性引发剂全氟丙基过氧化物 11g,将温度升至 90℃,增大补加单体的进气量,使釜内压力升至 3MPa,此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的,固含量为 7.6% wt。聚合物平均粒径为 39nm。

#### [0055] 实施例 8



[0056] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水, 125g 全氟萘烷和 60g 全氟壬酸铵和正戊醇 20g, 以 800rpm 的转速搅拌, 混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空, 确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物, 使压力为 2MPa, 其中四氟乙烯与乙烯的质量比为 25 : 75, 快速升温使反应釜内混合物温度达到 82℃, 打入浓度为 10% 的水溶性引发剂过硫酸铵 20ml, 继续通入补加单体混合物, 四氟乙烯与乙烯的质量比为 98 : 2, 使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后, 打入油性引发剂全氟丁基过氧化物 11g, 将温度升至 90℃, 增大补加单体的进气量, 使釜内压力升至 3MPa, 此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的, 固含量为 7.4% wt。聚合物平均粒径为 39nm。

[0057] 实施例 9

[0058] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水, 125g 全氟甲基环己烷和 60g 全氟辛酸铵和正戊醇 20g, 以 800rpm 的转速搅拌, 混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空, 确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物, 使压力为 2MPa, 其中四氟乙烯与偏氟乙烯的质量比为 15 : 85, 快速升温使反应釜内混合物温度达到 82℃, 打入浓度为 10% 的水溶性引发剂过硫酸钾 30ml, 继续通入补加单体混合物, 四氟乙烯与偏氟乙烯的质量比为 70 : 30, 使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后, 打入油性引发剂叔丁基过氧化丁酸酯 11g, 将温度升至 90℃, 增大补加单体的进气量, 使釜内压力升至 3MPa, 此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的, 固含量为 7.8% wt。聚合物平均粒径为 38nm。

[0059] 实施例 10

[0060] 在 5 升反应釜中加入 2500g 去离子水, 125g 六氟苯和 60g 全氟壬酸铵和正戊醇 20g, 以 800rpm 的转速搅拌, 混合物为透明的微乳液。对反应釜进行抽空, 确保氧含量不大于 30ppm。通入少量初始单体混合物, 使压力为 2MPa, 其中四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的质量比为 15 : 85, 快速升温使反应釜内混合物温度达到 82℃, 打入浓度为 10% 的水溶性引发剂过硫酸钾 10ml, 继续通入补加单体混合物, 四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的质量比为 90 : 10, 使反应釜内压力维持 2MPa。反应 0.5 小时后, 打入油性引发剂二异丙基过氧化二碳酸酯 11g, 将温度升至 90℃, 增大补加单体的进气量, 使釜内压力升至 3MPa, 此后维持次压力和温度反应 2 小时。之后停止反应。所得的该分散液是透明的, 固含量为 8.1% wt。聚合物平均粒径为 38nm。