

三氟氯乙烯基聚合物的合成与应用研究进展

陈伟峰, 曹景同, 孟庆文, 余国军, 邱堪辉

(巨化集团有限公司, 浙江 衢州 324004)

[摘要] 阐述聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 和乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (ECTFE) 2种三氟氯乙烯基聚合物的结构、性能, 介绍国内外PCTFE和ECTFE的合成方法及改性研究进展。指出国内亟待开发高品质三氟氯乙烯基聚合物树脂和制品, 并尽快实现产业化; 加大三氟氯乙烯基聚合物改性研究力度, 上下游联合, 共同拓展新的应用领域, 进一步提高产品附加值, 促进三氟氯乙烯基产品高质量发展。

[关键词] 三氟氯乙烯; 聚三氟氯乙烯; 乙烯-三氟氯乙烯共聚物; 结构; 性能; 合成工艺; 改性

[中图分类号] TQ316.3 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2024) 09-0053-07

Research progress on synthesis and application of trifluorochloroethylene based polymers

CHEN Weifeng, CAO Jingtong, MENG Qingwen, YU Guojun, QIU Kanhui

(Juhua Group Co., Ltd., Quzhou 324004, China)

Abstract: The structures and properties of two trifluorochloroethylene based polymers such as polytrifluorochloroethylene (PCTFE) and ethylene trifluorochloroethylene copolymer (ECTFE) are expounded, the research progress on their synthesis process and modifications are introduced. It is pointed out that there is an urgent need to develop high-quality trifluorochloroethylene based polymer resins and products domestically, and to achieve industrialization as soon as possible; Increase research efforts on the modification of trifluorochloroethylene based polymers, collaborate upstream and downstream, jointly expand new application areas, further improve product added value, and promote high-quality development of trifluorochloroethylene based polymers.

Key words: trifluorochloroethylene; PCTFE; ECTFE; structure; properties; synthesis process; modification

0 引言

聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 和乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (ECTFE) 是最重要的2种三氟氯乙烯基聚合物, 因其在特定领域具有抗水汽渗透性、防腐性、光透明性、抗蠕变性等优异性能, 一直备受关注。1934年, 德国IG Farbenindustrie AG公司的研发人员SCHLOFFER和SCHERER^[1]首次制备出PCTFE, 但因性能较差, 无法实际应用。1938年, 随着曼哈顿计划开展, PCTFE作为分离铀同位素的材料获得迅速发展。之后, Hooker公司对PCTFE润滑油进行商业化生产, 美国3M (明尼苏达矿业及机器制造公司)、Honeywell (霍尼韦尔), 日本大金等^[2]公司也相继开发出PCTFE产品, 并实现商业化。国内对PCTFE的研究晚于欧美, 始于20世纪60年代, 截至目前, 尚未实现商业化。

ECTFE是乙烯和三氟氯乙烯 (CTFE) 摩尔比近乎1:1的交替共聚物, 最早于1946年由杜邦公司^[3]合成, 1947年, 美国应用化学组织 (现苏威

公司) 实现了商业化。目前, 全球范围内的产能集中于苏威公司^[4], 而国内只有少数公司建有中试装置, 未见产业化报道。

PCTFE的性能主要取决于分子量与结晶度, 低分子量时熔融温度低, 具备较好的流动性与润滑性, 通常可作为润滑油使用, 高分子量时具有较好的热稳定性。低结晶度PCTFE拥有良好的延展性及透明度, 高结晶度PCTFE虽然透明度略差, 但其具备较高的力学强度以及较强的气体、液体阻隔能力。ECTFE作为CTFE与乙烯的共聚物, 具有优异的耐腐蚀性、耐候性和阻隔性, 以及良好的拉伸、弯曲和耐磨性能。ECTFE的强度、耐磨性和抗蠕变性均显著大于PTFE (聚四氟乙烯) 和FEP (氟乙烯丙烯共聚物), 被广泛用于防腐涂料和衬里、膜材料、电气材料等。

[收稿日期] 2024-08-05

[作者简介] 陈伟峰 (1977-), 男, 浙江衢州人, 高级工程师, 从事含氟聚合物和含氟精细品研究。E-mail: polymer2005@163.com

1 (聚四氟乙烯)三氟氯乙烯基聚合物的结构

1.1 PCTFE

PCTFE作为最早被发现并商业化的氟聚合物之一，科学家针对其结构，开展了一系列研究。PCTFE分子的主干被氟原子和氯原子紧密包裹，防止碳骨架暴露（见图1）。PCTFE是一种半结晶聚合物，结晶度在40%~80%。

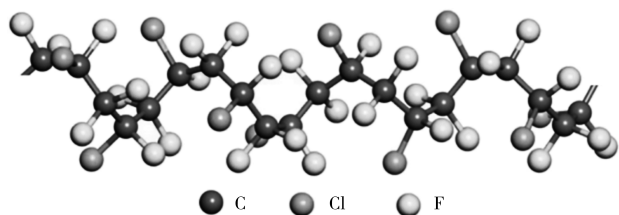


图1 PCTFE的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of PCTFE

1973年，MENCIK等^[5]发现PCTFE为准六方晶系（晶格参数 $a=b=0.644$ nm, $c=4.15$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$ 和 $\gamma=120^\circ$ ）。PRICE等^[6]发现PCTFE在175~190℃的结晶以异相成核为主，而在150~175℃的结晶过程以均相成核和异相成核结合为主；同时，其也提到了分子量对结晶速率的影响。HOFFMAN等^[7-8]发现PCTFE的晶体生长类似于聚乙烯球晶，由折叠链结晶组成，并研究了不同温度条件下PCTFE分段弛豫的过程和机制，通过计算达到链段排列平衡状态所需的弛豫时间和能量势垒，并比较实际弛豫时间和活化能，提出在PCTFE晶体阶段至少有3种 α 弛豫，即晶体内链的耦合翻转、短分子链的轴旋转以及晶体内链的微小旋转和折叠链晶体粗糙表面上的微小折叠运动。TATSUNO等^[9]发现，在120℃以上的晶域内PCTFE发生了剧烈的分子运动。因此他们得出结论，PCTFE晶体比其他半晶体氟聚合物（如聚偏氟乙烯等）更具流动性，表明PCTFE中存在结构缺陷。

1.2 ECTFE

1972年，SIBILIA等^[10]研究发现乙烯和三氟氯乙烯按摩尔比1:1聚合得到的ECTFE，其内部结构是半结晶的，熔点高达241℃。

2022年，YANG等^[11]通过差示扫描量热法（DSC）、偏振光显微镜（POM）和X射线衍射（XRD）研究了ECTFE的等温（IT）和非等温（NIT）结晶动力学、形貌和结构，得到ECTFE的平衡熔点为238.66℃，等温结晶的活化能为-137.68 kJ/mol，ECTFE存在球状或六方晶系结构。

2 三氟氯乙烯基聚合物的性能

2.1 PCTFE性能

2.1.1 化学性能

高含量的氟和氯赋予了PCTFE出色的耐化学腐蚀性和化学惰性，PCTFE只会高温下被熔融碱金属或氯磺酸腐蚀，可用于制作防腐蚀泵阀，输送温度不超过100℃的强酸强碱等腐蚀性介质。此外，由于存在氯原子，PCTFE的对称性较差，因此，PCTFE的透明度、可加工性和抗蠕变性都比PTFE好得多。

2.1.2 热性能

PCTFE的玻璃化转变温度为71~99℃，熔点为211~216℃，当温度超过310℃时，PCTFE在O₂存在下分解为—CF=CF₂、CF₂=CFCl、CF₂=CCl₂等。ZULFIQAR等^[12]研究了PCTFE的热解过程，发现PCTFE分解为CTFE单体，CTFE单体是由C—C键裂解产生的端链自由基生成的；同时，氯原子发生分子内转移，即链端自由基从其他序列中夺取氯原子，导致链断裂、降解和转移反应。此外，MA等^[13]发现PCTFE作为低温聚合物，在液氮、液氧和液化天然气中表现出优异的低温韧性和蠕变持久性。因此，PCTFE被广泛用作液化天然气、液氧、液氮输送管道的内衬材料，以及用于液体燃料密封、低温阀门等。

2.1.3 机械性能

用氯原子代替聚四氟乙烯中的氟原子可以改善机械性能，包括抗拉强度、抗压强度和蠕变停留时间^[14]。PCTFE的力学性能调整可以通过控制其结晶度和分子量来实现。例如，结晶度高的PCTFE脆性大，冲击强度和断裂伸长率下降，而结晶度低的PCTFE韧性较好。BROWN等^[15]研究了PCTFE在不同温度和应变速率条件下的拉伸和压缩响应，发现PCTFE的拉伸和压缩恢复具有明显的不对称性，且强烈依赖于温度和应变速率，当温度高于 T_g 时，PCTFE的机械韧性显著提高。ZHANG等^[16]发现PCTFE试样的硬度和弹性恢复率随着温度的降低而增加，但压缩比却呈下降趋势。

2.1.4 介电性能

PCTFE具有宽频低介电常数和介电损耗的特性，是高频通信材料的极佳选择。因PCTFE具备良好的电气性能，因此可用作潮湿环境下的电缆、插件、电路板等电气部件的包覆材料。HARA等^[17]发现结晶区域和端基的偶极作用对低分子量PCTFE介电性能有强烈的影响。SCOTT等^[18]研究了低频

条件下 PCTFE 的介电弛豫松弛过程,发现高结晶度的 PCTFE 存在 3 个介电损耗峰,分别对应于球晶内部晶片表面的损耗、非晶区域分子链段的运动及晶区内部缺陷的重组。宋杭岭等^[19]发现 PCTFE 结晶形态对其高频介电性能会产生影响,低结晶度和较小结晶尺寸的 PCTFE 具有更低的介电常数与介电损耗。

2.1.5 阻隔特性

PCTFE 的水蒸气阻隔性能极优,对水蒸气的透过率仅为 $0.171 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,是目前各类塑料中最佳的水蒸气阻隔材料。通常作为封装膜用于航天航空、国防、医疗设备、电子元件等领域,占 PCTFE 市场份额的 75%。美国 Honywell 公司生产的 Aclar 薄膜,可以用作对水分敏感的制品或者备件包装。此外,PCTFE 对红外光和紫外光的吸收率较低,部分 PCTFE 薄膜产品透光率可高达 90%。

2.2 ECTFE 性能

2.2.1 化学性能

ECTFE 是一种以耐化学腐蚀性而闻名的聚合物,适用于各种工业应用。它耐高浓度/高温下的酸、腐蚀性介质、氧化剂和许多溶剂,类似于聚四氟乙烯。截至目前,还没有一种物质能在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下侵蚀 ECTFE 或使其产生裂缝。ECTFE 的连续使用温度范围为 $-76 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$,在工程应用中无需添加抗紫外线剂、耐热稳定剂、增塑剂、润滑剂或阻燃剂等添加剂,且具有突出的抗冲击性能,力学强度优异。因此可被用于制作阀门、管道、泵、容器、储槽的内衬或者防腐蚀涂料,被广泛应用于化学化工、石化、医药等领域。

ECTFE 对大分子具有抗渗透性,这种抗渗透性通常比较缓慢,在实际应用中并不明显。不过,小分子可能会透过聚合物基质。在 ECTFE 作为衬里或涂层时,某些小分子的渗透性决定了设备的寿命。 H_2O 、 O_2 、 Cl_2 、 H_2S 、 HCl 、 HF 、 HBr 、 N_2 、 H_2 和 CH_3OH 等小分子在聚合物基体中具有相对流动性,会产生可测量的影响。ECTFE 由于聚合物链中含有氯原子,它占据了自由体积,限制了小分子在材料中的移动,常被用来保护纤维增强塑料 (FRP) 或钢材等底层免受腐蚀性物质的侵蚀。

苏威公司 Halar901 树脂可以被制作成膜,用于海水处理、污水淡化。苏威 Halar500 树脂制作的膜,在紫外线照射下薄膜性能稳定,水汽透过率低,透光性好,可替代玻璃用于光伏面板。此外,ECTFE 还可取代玻璃,用于建筑物表面的装饰和防

护薄膜,且 ECTFE 薄膜阻燃、耐高温等性能表现十分优越。

就阻燃性而言,ECTFE 的极限氧指数为 52%,这一数值介于极限氧指数为 95% 的全氟化聚合物 PTFE、PFA (全氟烷基乙烯) 和 FEP 与其他部分氟化聚合物 (如极限氧指数为 44% 的 PVDF (聚偏二氟乙烯) 或极限氧指数为 30% 的 ETFE) 之间。

ECTFE 是一种电绝缘体,具有高电阻率、低介电常数和低耗散因子,可用于电线电缆的护套。ECTFE 具有良好的抗紫外线 (UV) 性能,尤其是抗 UV-A 和 UV-B。

2.2.2 表面特性

ECTFE 与所有其他含氟聚合物的区别在于它独特的表面光滑性与洁净性能,有利于颗粒脱落,避免颗粒捕获,减少生物膜和菌落的形成,被用作半导体领域的洁净通风管路的涂层防腐系统,可以降低污染物堆积并减少腐蚀,保持系统的洁净。

3 三氟氯乙烯基聚合物的合成

3.1 PCTFE 的合成方法

目前,PCTFE 合成主要采用自由基聚合工艺,其中工业上以悬浮聚合工艺和乳液聚合工艺为主。聚合反应一般通过自由基引发,常采用氧化-还原体系。此外,还可以通过溶液聚合或由紫外线、 γ 射线辐射引发聚合。

3.1.1 悬浮聚合

PCTFE 的悬浮聚合通常在低温低压下进行,以水或水/醇混合溶液作为反应介质。在反应过程中需要添加促进剂、pH 缓冲剂、链转移剂和分子量调节剂来促进反应并调节产物性能。韦昌佩^[20]发现在提高聚合反应压力,增加反应体系单体浓度的同时,加入少量能起到乳化作用的表面活性剂,可以实现控制 PCTFE 的反应速率和分子量。但目前悬浮聚合合成 PCTFE 有其自身的局限性,即在聚合反应过程中,受到引发剂、链转移剂、重排反应等影响,其分子链端易引入酰氟、羧基等不稳定基团。这些不稳定基团在加工时容易受热分解或者发生交联反应,导致 PCTFE 的热稳定性降低、产品变色等问题。如何解决这一问题,成为目前悬浮聚合研究的重点。

正大能源材料 (大连) 有限公司^[21]公开了一种耐高温降解的聚三氟氯乙烯的制备方法,即以去离子水为介质,在还原剂存在下采用无机过氧化物引发剂引发三氟氯乙烯 (CTFE) 聚合,反应温度 $20 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$,反应压力 $0.4 \sim 1.5 \text{ MPa}$,经过过滤、洗

漆和烘干后用 F_2/N_2 混合气进行氟化封端处理,得到耐高温降解的聚三氟氯乙烯树脂。该树脂具有良好的可加工性能,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的加工温度下不降解变色。但通过 F_2 进行端基化处理,增加了分子结构破坏的可能性,且不利于节能环保。

山东华夏神州新材料有限公司^[22]在溶剂中加入pH缓冲剂和分子量调节剂,在氧化还原引发剂(过硫酸盐和亚硫酸氢盐的混合物)引发下反应,控制温度 $10\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$,从而得到一种具备高温稳定性、 $240\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ 下不降解变色的PCTFE树脂。

3.1.2 乳液聚合

乳液聚合时反应体系中,除了单体以外,还需要加入引发剂、乳化剂、pH缓冲剂和分散介质等。早期的乳液聚合合成PCTFE,引发剂选用的是碱金属过硫酸盐或者亚硫酸氢盐,乳化剂选用的是全氟羧酸或氯氟羧酸及其盐^[23-24]。

ENOKIDA等^[25]使用羧酸盐作为乳化剂,采用乳液聚合法成功合成了一种稳定的PCTFE聚合物。

中化蓝天集团有限公司^[26]公开了一种PCTFE树脂的制备方法,采用长径比 ≥ 1.0 的卧式反应釜作为聚合设备;以三氟氯乙烯单体或三氟氯乙烯单体与其他共聚单体在恒压条件下发生聚合反应,提高了反应速率和聚合效率;采用半机械、半化学的凝聚方式,有效分离乳液中的杂质。通过湿热处理减少残留不稳定基团,有效降低产品的挥发分,大大提高产品的外观。

3.1.3 本体聚合

PCTFE的本体聚合通常采用有机过氧化物,如碱金属氟化物^[27]、过氧化苯甲酰^[28]、二叔丁基过氧化物^[29]等作为引发剂,在液相或者气相中引发单体聚合反应。与悬浮聚合和乳液聚合相比,本体聚合转化率更高,更容易进行后处理。但是本体聚合需要在超高的温度或者压力下进行反应,甚至需要临界 CO_2 或者紫外线来启动反应。这些都限制了本体聚合在PCTFE工业生产上的应用。REARICK等^[30]采用本体聚合的方法,在卧式反应釜中获得了 $w(\text{固})12\%$ 以内的PCTFE乳液。

3.2 ECTFE的合成方法

3.2.1 悬浮聚合

悬浮聚合,一般以水作为反应介质,通过气态乙烯与三氟氯乙烯悬浮液进行接触,调节乙烯压力或者反应温度控制聚合物的组分。所形成的聚合物的物理或机械性能,不仅取决于聚合物组分,还取决于单体的交替程度。而单体的交替程度,在很大

程度上取决于反应温度。水介质的pH会影响聚合速率。水介质的pH可由缓冲剂控制,为 $7\sim 12$,最好介于 $7\sim 9$ ^[31]。SCOGGINS等^[32]公开了一种使用氧化剂和还原剂使三氟氯乙烯和乙烯共聚的工艺,通过加入足量的水溶性缓冲化合物,可使pH保持在 $7\sim 12$ 。

悬浮聚合采用的引发剂,大多为过氧化物,引发剂的用量一般依据聚合反应的条件以及引发剂的类别而定,通常为单体总质量的 $0.05\%\sim 0.50\%$ 。悬浮聚合需要加入表面活性剂,含氟类表面活性剂最佳。KATO等^[33]采用链转移系数小的、分子式为 $C_nF_{2n+1}CO_2X$ 或 $C_nF_{2n+1}SO_3X$ (n 是 $4\sim 12$ 的整数, X 是 NH_4 或碱金属)的含氟表面活性剂,通过悬浮聚合法,成功制得组成均一、性能良好的含氟聚合物。

3.2.2 乳液聚合

这是目前国内外合成聚合物采用最多的方法,即以含氟的乙烯基化合物进行自由基乳液聚合,或将含氟单体与不含氟烯烃单体共聚制得含氟聚合物乳液。乳液聚合法具备高聚合速率,可以得到高分子量的聚合物。王文贵^[34]采用全氟辛酸铵为乳化剂、过硫酸铵为引发剂、硼砂为pH缓冲剂通过乳液聚合的方法,得到ECTFE乳液,并经破乳、洗涤、干燥,最终得到ECTFE。但此种方法使用的乳化剂全氟辛酸铵对环境不友好,已被明令禁止使用。

中化蓝天集团有限公司高自宏等^[35]提供了一种ECTFE的合成方法,至少由乙烯、三氟氯乙烯、 $CF_3-CX=CY_2$ (X, Y 独立地选自 H, F, Cl 或 Br)和 $R-O-CH=CH_2$ (R 选自 C_2-C_{16} 的直链烷基、支链烷基、环烷基或被 Cl, Br 取代的 C_2-C_{16} 的直链烷基、支链烷基、环烷基)4种单体共聚而成。根据此种方法合成的ECTFE适合用于防腐/防止微生物附着设备的保护。此外,其还公开了一种熔喷用ECTFE制备方法,共聚单体包括乙烯、三氟氯乙烯和改性单体A($R_n-(CF_2)_m-O-CF=CF_2$)。根据此种方法合成的乙烯-三氟氯乙烯共聚物具有良好的机械强度、较低的熔融温度、超高的熔融指数,可用于制备熔喷无纺布(用于工业过滤的滤芯)^[36]。

4 三氟氯乙烯基聚合物的改性

PCTFE和ECTFE在很多领域得到广泛的应用,比如薄膜包装材料(PCTFE可用于药物、医疗器械、场致发光组件、电子元件、军用物品和航空航天等领域的封装膜)、低温耐腐蚀材料(PCTFE

压缩强度大, 适宜用作化工设备的耐高压防腐垫片; ECTFE可用于设备/容器内衬涂层防腐)、膜材料 (ECTFE用于污水处理、海水淡化的分离膜) 等, 但仍然存在一些缺点。比如 PCTFE 仅溶于少数高温剧毒有机溶剂 (100 °C 以上), 因此无法通过溶剂法进行处理; PCTFE 具有较高的熔化温度 (T_m) 和熔体黏度, 使得熔体加工相当困难和昂贵; 结晶速率高且结晶度高, 导致 PCTFE 的韧性较差, 限制了 PCTFE 的进一步发展。而 ECTFE 的传统合成溶剂毒性较大, 给环境带来较大压力。聚合物改性是优化其性能和拓宽其应用领域的常用方法。

4.1 PCTFE 的改性研究

4.1.1 共聚改性

PCTFE 的共聚改性是在 PCTFE 聚合过程中加入其他单体与之共聚, 从而改善 PCTFE 材料的部分缺陷。其共聚过程可通过传统自由基聚合反应与可控自由基聚合反应实现, 共聚单体的种类也非常丰富。目前, 研究较多的 PCTFE 共聚物主要有 ECTFE 和三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物 (P(CTFE-co-VDF))^[37]。除此以外, 科研工作者也实现了 CTFE 与丙烯^[38]、异丁烯^[39]、丙烯酸 (酯) 类^[40]、乙烯基醚类等共聚单体的共聚。

P(CTFE-co-VDF)^[41] 是偏氟乙烯和三氟氯乙烯的无规共聚物, 通过传统自由基共聚或可控自由基聚合^[42], 其结构为 $[(CF_2CFCl)_x(CH_2CF_2)_y]_n$ 。P(CTFE-co-VDF) 在 1955 年首次被合成, 随后 Kellogg 公司以 Kel-F 为商品名将其商业化。P(CTFE-co-VDF) 在聚合过程中可添加不同比例的 VDF 单体, 使得到的共聚物性能产生差异。VDF 的数量对共聚物的性能至关重要。例如, 只含有少量 VDF 的共聚物是半结晶的, 仍然保持热塑性。VDF 的引入破坏了 PCTFE 分子链的规整性, 共聚物结晶度较 PCTFE 大幅度下降, 熔点也比 PCTFE 低, 更适合热塑性加工。当 VDF 摩尔分数为 30% ~ 75% 时, 所制备的共聚物则成了以弹性体性能为主的无定型聚合物, 具有耐高温、耐油、耐化学药品、耐辐射等性能, 同时使用二胺、二苯酚或过氧化物等交联剂可对其进行交联。

4.1.2 共混改性

聚合物共混改性是通过物理共混改善聚合物综合性能的一种高效便捷的方法。冯钠等^[43]通过添加稀土稳定剂, 改善了 PCTFE 在加工过程中的不稳定性, 随着稳定剂量增加, PCTFE 的动态热稳定性显著提高。当加入 6phr 稳定剂时, 机械韧性和

加工能力得到了同步提高。吴磊等^[44]通过将 PCTFE 和成核剂共混, 可以提高 PCTFE 的机械性能和加工性能。李季等^[45]将 PCTFE 与核壳丙烯酸酯共聚物 (ACR) 或 CTFE 共聚物共融混合, 增强了 PCTFE 的韧性, 其机制是由于界面相容性增强, 导致晶体尺寸和结晶度减小。

除 PCTFE 的增韧外, 还对 PCTFE 的力学性能改性进行了研究。WEI 等^[46]在 PCTFE 中加入碳纤维 (CFs), 研究了 CFs 含量和长度对复合材料力学性能的影响。结果表明, 随着 CFs 含量的增加, 抗弯强度先上升后下降。此外, 长度小于 5 mm 的 CFs 具有更好的强化效果。温家亮等^[47]采用挤压压缩法制备了 CFs 增强的 PCTFE 复合材料, 在短螺杆挤出机和低挤出速率下, PCTFE 熔体分解较少, 明显提高了抗压强度和抗压模量。

MABRY 等^[48]在 PCTFE 中引入了一种氟化多聚低聚硅氧烷 (POSS), 证明了该填料使复合材料具有良好的疏水性。改性后, 加工性能的改善并没有削弱 PCTFE 的热稳定性和机械性能。

4.1.3 表面改性

在某些特定的应用领域, PCTFE 需与其他材料复合, 以弥补其不足, 提高综合性能。为此, 需要 PCTFE 对其他材料有足够的黏附力。然而, 由于 PCTFE 材料表面能较低, 通常需要进行表面改性以降低其与附着材料的界面张力。与其他氟树脂相比, PCTFE 由于氯原子的存在而具有独特的反应活性。因此, 可以通过亲核取代和消除反应在 PCTFE 中引入活性官能团。SIERGIEJ 等^[49]在氦气环境下通过将苯基锂与 PCTFE 在 THF 中反应得到苯基修饰的 PCTFE 材料, PCTFE 中的氯原子被苯基所取代。OKUBO 等^[50]利用常压非热等离子接枝聚合的方法对 PCTFE 薄膜进行表面改性, 经改性的薄膜水接触角由 91° 下降到 42°, 在 T 型剥离试验中, PCTFE 薄膜与铝箔剥离强度达到了 13.3 N·mm。

4.2 ECTFE 的改性研究

ECTFE 在室温下不溶于任何溶剂, 不能用传统的干法或湿法成膜, 但 ECTFE 在升温后可溶于某些特定溶剂, 可以通过热致相分离 (TIPS) 法制备中空纤维膜或平板膜。URSINO 等^[51]研究了一低熔点乙烯-氯三氟氯乙烯 (LMP ECTFE), 并将其用作制备耐溶剂平板膜的聚合物。在测试的不同类型的无毒溶剂中, 选择己二酸二乙酯 (DEA) 通过热诱导相分离 (TIPS) 制备平板膜, 发现新开发的 LMP ECTFE 膜非常适合有机溶剂分离。FALBO

等^[52]以Halar@901为原料,通过TIPS法于180℃制备了平板膜。该平板膜具有良好的有机溶剂选择性且通量高,可以通过渗透蒸发法分离有机溶剂混合物,如可以分离乙醇/环己烷混合物。

5 展望

三氟氯乙烯基聚合物尤其是PCTFE树脂和ECTFE树脂在航空航天、新能源、半导体、电子通信等领域仍具有不可替代性,且应用前景广阔,其生产技术被跨国公司垄断。因此,国内亟待开发高品质三氟氯乙烯基聚合物树脂和制品,并尽快实现产业化。此外,国内还应加大三氟氯乙烯聚合物改性研究力度,上下游联合,共同拓展新的应用领域,进一步提高产品附加值,促进三氟氯乙烯基聚合物产品高质量发展。

[参考文献]

- [1] 林宇,江纬,叶海华,等.含氟聚合物的研究进展及应用[J].广州化工,2022,50(22):45-49.
LIN Y, JIANG W, YE H H, et al. Research Progress and Application of Fluoropolymers [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(22): 45-49.
- [2] 于国健.聚三氟氯乙烯结晶行为及增韧改性研究[D].大连:大连工业大学,2014.
YU G J. Study on crystallization behavior and toughening modification of PCTFE [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2014.
- [3] HANFORD W E. Copolymerization of chlorotrifluoroethylene and olifen hydrocarbons:US2392378[P].1946-01-08.
- [4] 王文贵,杨勇,陈秉倪.乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)的研究进展[J].有机氟工业,2007(2):28-32.
WANG W G, YANG Y, CHEN B N, et al. Research progress of ECTFE[J]. Organo - Fluorine Industry, 2007(2):28-32.
- [5] MENCIK Z. Crystal structure of polychlorotrifluoroethylene [J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 1973, 11(8): 1585-1599.
- [6] PRICE F P. The development of crystallinity in polychlorotrifluoroethylene [J]. Journal of the American Chemical Society, 1952, 74(2):311-318.
- [7] HOFFMAN J D, WEEKS J J. Rate of spherulitic crystallization with chain folds in polychlorotrifluoroethylene[J]. The Journal of Chemical Physics, 1962, 37(8):1723-1741.
- [8] HOFFMAN J D, WILLIAMS G, PASSAGLIA E. Analysis of the α , β , and γ relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: Dielectric and mechanical properties [J]. Journal of Polymer Science : Polymer Symposia, 1966, 14(1): 173-235.
- [9] TATSUNO H, AIMI K, ANDO S. Solid-state ¹⁹F MAS NMR study on the conformation and molecular mobility of poly(chlorotrifluoroethylene)[J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 2007, 45(5):401-409.
- [10] SIBILIA J P, ROLDAN L G, CHANDRASEKARAN S. Structure of ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymers [J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 1972, 10(3):549-563.
- [11] YANG X D, YU B, SUN H, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene chlorotrifluoroethylene) [J]. Polymers, 2022, 14(13):2630.
- [12] ZULFIQAR S, RIZVI M, MUNIR A, et al. Thermal degradation studies of copolymers of chlorotrifluoroethylene and methyl methacrylate [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 52(3):341-348.
- [13] 马振彦,李文双.聚三氟氯乙烯的性能与应用[J].有机氟工业, 2005(4):11-12.
MA Z Y, LI W S. Properties and Application of Polychlorotrifluoroethylene [J]. Organo-Fluorine Industry, 2005(4): 11-12.
- [14] TENG H. Overview of the development of the fluoropolymer industry[J]. Applied Sciences, 2012, 2(2):496-512.
- [15] BROWN E N, RAE P J, ORLER E B. The influence of temperature and strain rate on the constitutive and damage responses of polychlorotrifluoroethylene (PCTFE, Kel-F 81) [J]. Polymer, 2006, 47(21):7506-7518.
- [16] ZHANG X H, ZHOU J Y. Study on Low Temperature Performance of Ultra-low Temperature Valves with PCTFE Gasket[J]. Chem Eng Machinery, 2017, 44(5):497-501.
- [17] HARA T. Dielectric Properties of Low Molecular Weight Polychlorotrifluoroethylene [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1967, 6(2): 135.
- [18] SCOTT A H, SCHEIBER D J, CURTIS A J, et al. Dielectric properties of semicrystalline polychlorotrifluoroethylene [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry, 1962, 66:269-305.
- [19] 宋杭岭,韩艾纯,张瑶,等.聚三氟氯乙烯结晶形态调控对其高频介电性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(6): 49-53.
SONG H L, HAN A C, ZHANG Y, et al. Effects of Crystalline Morphology on the High-Frequency Dielectric Properties of Poly (trifluorochloroethylene) [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2018, 34(6): 49-53.
- [20] 韦昌佩. PCTFE 分子量控制和提高聚合速率方法[J]. 有机氟工业, 2023(1):8-9.
WEI C P. PCTFE molecular weight control and methods for improving polymerization rate [J]. Organo - Fluorine Industry, 2003(1):8-9.
- [21] 李文双,姜叶葳,唐华,等.一种聚三氟氯乙烯的制备方法: CN103172773A[P].2013-06-26.
LI W S, JIANG Y W, TANG H, et al. A method for preparing polytetrafluoroethylene: CN103172773A[P]. 2013-06-26.
- [22] 王汉利,张琳涵,王军.聚三氟氯乙烯树脂的制备方法: CN105542046A[P].2016-05-04.
WANG H L, ZHANG L H, WANG J, et al. Preparation method of polytetrafluoroethylene resin: CN105542046A[P]. 2016-05-04.
- [23] GURNANI P, PERRIER S. Controlled radical polymerization in dispersed systems for biological applications [J]. Progress in Polymer Science, 2020, 102: 101209.
- [24] 丁志成. 偏氯乙烯-丙烯酸酯乳液聚合及其性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2019.

- DING Z C. Synthesis and Properties of Emulsion copolymerization of vinylidene chloride and acrylate [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2019.
- [25] ENOKIDA T, YAMADA O. Process for producing fluorinated copolymer, fluorinated copolymer, crosslinkable composition containing same and sealant; US6281312[P]. 2001-08-28.
- [26] 张廷健, 张建新, 汪仲权, 等. 一种聚三氟氯乙烯树脂及其方法; CN106832072B[P]. 2019-05-17.
ZHANG T J, ZHANG J X, WANG Z Q, et al. A type of polytetrafluoroethylene resin and its method; CN106832072B [P]. 2019-05-17.
- [27] LAZÁR M. Influence of the solvent on the polymerization velocity of trifluorochloroethylene [J]. Journal of Polymer Science, 1958, 29(120): 573-578.
- [28] 于涛. 离子液体作溶剂的自由基聚合行为研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2017.
YU T. The Behaviors Investigation of Free Radical Polymerization with Ionic Liquids as Solvent [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2017.
- [29] HARRIMAN L W, TEUMAC F N. Process for polymerizing chlorotrifluoroethylene; US3244684 [P]. 1966-04-05.
- [30] REARICK J S, SCHAAF R P. Process for polymerizing $CF_2=CFCl$ in slurry systems; US2742454A[P]. 1956-04-17.
- [31] CHIN H B, CHANDRASEKARAN S. Copolymerization of ethylene and chlorotrifluoroethylene in an aqueous emulsion; US4482685[P]. 1982-09-30.
- [32] SCOGGINS L. Copolymerization of chlorotrifluoroethylene and ethylene using a redox catalyst; US3767634[P]. 1973-10-23.
- [33] KATO K, FUNAKI A, TAKAKURA T. Method for producing a fluorine-containing copolymer; US5663251[P]. 1997-09-02.
- [34] 王文贵. 乙烯/三氟氯乙烯共聚物的合成及其性能研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
WANG W G. Synthesis and properties of the ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymers [D]. Shanghai: Tongji University, 2008.
- [35] 高自宏, 张万里, 秦胜, 等. 一种新型结构的乙烯-三氟氯乙烯共聚物. 其制备方法及应用; CN104892811A[P]. 2015-09-09.
GAO Z H, ZHANG W L, QIN S, et al. A new structure copolymer of ethylene and trifluorochloroethylene, its preparation method and application; CN104892811A[P]. 2015-09-09.
- [36] 张万里, 孙斌, 陈科, 等. 一种熔喷用乙烯-三氟氯乙烯共聚物及其制备方法; CN114349888A[P]. 2022-04-15.
ZHANG W L, SUN B, CHEN K, et al. A melt blown ethylene trifluorochloroethylene copolymer and its preparation method; CN114349888A[P]. 2022-04-15.
- [37] BOSCHET F, AMEDURI B. (Co) polymers of chlorotrifluoroethylene: synthesis, properties, and applications [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(2): 927-980.
- [38] ISHIGURE K, TABATA Y, OSHIMA K. ^{19}F Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Tetrafluoroethylene-Propylene Copolymers [J]. Macromolecules, 1973, 6(4): 584-588.
- [39] ISHIGURE K, TABATA Y, OSHIMA K. Nuclear Magnetic Resonance Spectra of a Isobutylene-Chlorotrifluoroethylene Copolymer [J]. Macromolecules, 1970, 3(1): 27-29.
- [40] THOMAS W M, O'SHAUGHNESSY M T. Kinetics of chlorotrifluoroethylene polymerization [J]. Journal of Polymer Science, 1953, 11(5): 455-470.
- [41] REDDY C K, RAJU L Y, SRINIVAS P V, et al. Preparation and characterization of core-shell nanoparticles containing poly (chlorotrifluoroethylene-co-ethylvinylether) as core [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3): 1807-1814.
- [42] AMEDURI B. From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6632-6686.
- [43] 冯钠, 于国健, 李文双, 等. 稀土复合稳定剂对聚三氟氯乙烯材料的稳定作用 [J]. 塑料科技, 2014, 42(6): 109-112.
FENG N, YU G J, LI W S, et al. Effect of Rare Earth Compound Stabilizer on Polytrifluorochloroethylene Materials [J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(6): 109-112.
- [44] 吴磊, 张德顺, 胡伟, 等. 单环羧酸盐成核剂改性聚三氟氯乙烯; CN104693649A[P]. 2015-06-10.
WU L, ZHANG D S, HU W, et al. Polytetrafluoroethylene modified by monocyclic carboxylate nucleating agent; CN104693649A[P]. 2015-06-10.
- [45] 李季, 冯钠, 张桂霞, 等. 核-壳结构 ACR 增韧改性 PCTFE 的性能与结晶行为 [J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(3): 40-43.
LI J, FENG N, ZHANG G X, et al. Performance and crystallization behavior of PCTFE toughened by core-shell ACR [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(3): 40-43.
- [46] 韦昌佩, 石拓. 增强聚三氟氯乙烯的研究 [J]. 有机氟工业, 1995 (1): 1-3.
WEI C P, SHI T. Studies on Reinforced Polychlorotrifluoroethylene [J]. Organo-Fluorine Industry, 1995(1): 1-3.
- [47] 温家亮, 翟英文, 崔俞, 等. CF 增强聚三氟氯乙烯复合材料加工工艺 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(1): 58-61.
WEN J L, ZHAI Y W, CUI Y, et al. Processing Technology of CF Reinforced Polychlorotrifluoroethylene Composite [J]. Eng Plastics Appl, 2018, 46(1): 58-61.
- [48] MABRY J M, VIJ A, VIERS B D, et al. Hydrophobic Silsesquioxane Nanoparticles and Nanocomposite Surfaces: An Overview of the Synthesis and Properties of Fluorinated Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes (POSS) and Fluorinated POSS Nanocomposites [J]. Science and Technology of Silicones and Silicone-Modified Materials, 2007, 964: 290-300.
- [49] SIERGIEJ R W, DANIELSON N D. Phenyl-modified Kel-F as a column packing for liquid chromatography [J]. Analytical Chemistry, 2002, 55(1): 17-22.
- [50] OKUBO M, TAHARA M, SAEKI N, et al. Surface modification of fluorocarbon polymer films for improved adhesion using atmospheric-pressure nonthermal plasma graft-polymerization [J]. Thin Solid Films, 2007, 516(19): 6592-6597.
- [51] URSINO C, SIMONE S, DONATO L, et al. ECTFE membranes produced by non-toxic diluents for organic solvent filtration separation [J]. RSC Advances, 2016, 6(84): 81001-81012.
- [52] FALBO F, SANTORO S, GALIANO F, et al. Organic/organic mixture separation by using novel ECTFE polymeric pervaporation membranes [J]. Polymer, 2016, 98: 110-117.