

# 氟烯烃共聚合的研究进展

彭顺金<sup>1</sup>, 吴伟卿<sup>2</sup>, 李建宗<sup>2</sup>, 武利民<sup>1</sup>

(1. 复旦大学材料科学系, 上海 200433; 2. 广州宏昌胶粘带厂博士后工作站, 广东 广州 510800)

**摘要:**概述了氟烯烃共聚物树脂的发展,总结了氟烯烃与其他单体共聚合的相关研究。大多数情况下,氟烯烃单体的共聚合反应得到的是随机共聚物。虽然聚合反应涉及的含氟单体和共聚单体种类很多,但最终聚合物按其性能和应用主要包括热塑性弹性体、弹性体和热塑性弹性体 3 类。通过筛选一些特定功能性的单体参与聚合反应,可以使得含氟聚合物的某些性能如溶解性、交联固化性、附着力等得到补偿。此外,文中列出了一些氟烯烃单体的  $Q-e$  参数,并从理论上讨论了共聚物的结构;简述了吸电子氟烯烃单体与供电子全质子单体间的交替共聚行为,并列出了具体实例。

**关键词:**氟烯烃; 共聚合; 氟聚合物; 竞聚率

中图分类号: TQ222.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)09-0021-05

## Research progress in fluoroalkenes copolymerization

PENG Shun-jin<sup>1</sup>, WU Wei-qing<sup>2</sup>, LI Jian-zong<sup>2</sup>, WU Li-min<sup>1</sup>

(1. Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. The Doctoral Programme, Guangzhong Hongchang Adhesive Product Factory, Guangzhou 510800, China)

**Abstract:** The development of fluoroolefin copolymer resins, and the relative researches on the copolymerization between fluoroalkenes and "dry" proton monomers are summarized. In most cases, random copolymers are obtained during the copolymerization of fluorinated alkenes. The types of fluorinated monomer and co-monomer are very much involved in polymerization reaction, however, finished products can mainly be divided into thermoplastic, elastomer, and thermoelastomer according to their performance and application. Some properties of fluoropolymer, such as solubility, cross-linking curability, adhesion, etc., can be compensated by introducing some monomers with special function to the copolymerization system. In addition, the  $Q-e$  parameters of some fluorinated monomers are listed in this article. Finally, alternating copolymerization based on electron-withdrawing fluorinated monomer with electro-donating hydrogenated monomer is presented and illustrated with examples.

**Key words:** fluoroolefin; copolymerization; fluoropolymers; reactivity ratio

氟聚合物材料具有良好的热稳定性、化学惰性(耐酸碱、耐溶剂性能)、低的介电常数和吸水率、优异的耐候、耐老化及抗氧化性能、良好的阻燃性能和特殊的界面性质<sup>[1-2]</sup>,因而广泛应用于航空航天、工业工程、光学、微电子、纺织品整理等领域。当然,氟聚合物也有其自身的缺陷,主要表现在含氟均聚物材料一般具有较高的结晶性,从而造成加工困难。此外,氟聚合物在有机溶剂中有较差的溶解性,导致无法对其进行全表征分析。为了改进和克服上述不足,人们采用含氟单体和非氟单体进行共聚,如在聚合物中引入环己基改善其溶解性能、引入一些可交联的功能基团使其易于固化、引入羧基和羰基改善其在基材上的附着力等。不仅如此,含氟单体通过和非氟单体共聚,还可大大降低最终聚合物的结晶性能。在氟烯烃的分子结构中,与双键相连的氟原

子或含氟基团由于诱导效应,其反应活性要比非氟烯烃单体的低。目前,人们通过各种手段合成了许多不同的含氟单体,其中最为常用的有四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VDF)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、六氟异丁烯(HFIB)、三氟丙烯(TFP)、全氟烷基烯醚(PAVE)、四氟丙烯酸甲酯(MTFA)等。但是,全氟丁二烯、三氟苯乙烯及其衍生物和三氟溴乙烯很少使用。

## 1 氟烯烃树脂的发展

自 1938 年美国陶氏化学(Dow Chemical)公司合成聚四氟乙烯(PTFE)树脂至今<sup>[3]</sup>,氟烯烃树脂已有 60 多年的发展历史<sup>[4]</sup>,品种已多样化,而氟树脂的应用开发始于美国杜邦(Du Pont)公司的 PTFE 不粘涂料及日本的聚偏二氟乙烯(PVDF)建筑涂料。早

收稿日期: 2005-05-12; 修回日期: 2005-08-03

作者简介: 彭顺金(1964-),男,博士后,副教授,研究方向为功能高分子材料与精细化学品以及聚合物材料表面结构与性能,020-88663128-3813, pengshunjia@ yahoo.com.cn。

期的含氟聚合物主要以氟烯烃单体均聚物为代表,如 PTFE、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)、PVDF、聚氟乙烯 (PVF) 等,即所谓的第一代氟聚合物。以 PVF、PVDF、PTFE 为代表的热塑性氟碳树脂具有规整的结构,聚合物本身呈半结晶状态。该树脂一方面具有优良的耐溶剂性,另一方面由于在溶剂中的不溶解性又造成了加工和使用上的不便,所以最初的氟碳树脂只能制成水分散型涂料、粉末涂料或有机溶剂胶,这类涂料须高温烘烤成膜。第二代氟聚合物则是以氟烯烃为基础的共聚物为代表,如  $C_2H_2F_2/C_2F_3Cl$  (VDF/CTFE)、 $C_2H_2F_2/C_3F_6$  (VDF/HFP)、 $C_2F_4/C_3F_6$  (FEP)、 $C_2F_4/CF_2CFOC_3F_7$  (PFA)、 $C_2H_4/C_2F_4$  (ETFE)、 $C_2H_4/C_2F_3Cl$  (E/CTFE) 等。共聚单体的引入使得含氟共聚物的结晶性能下降,从而降低了烘烤温度,并提高了其在溶剂中的溶解性,如 Elf Atochem North America 公司的 VDF/TFE/HFP 三元共聚物及 VF/HFP 二元共聚物。为了进一步提高含氟树脂的溶解性能、增加固含量、改善施工性能,研究人员合成了含有一 OH 及—COOH 等官能团的含氟树脂,这类树脂可在常温下与异氰酸酯或氨基树脂进行交联固化,即所谓的第三代氟树脂,如氟乙烯、羟基烷基乙烯基醚共聚物 (FEVE)。

目前,全球已形成了 3 种不同用途的氟树脂行业:①以法国阿托菲纳 (ATO) 公司生产的 PVDF 树脂为主要成分的外墙高耐候性氟碳涂料,具有超强耐候性;②以杜邦公司为代表的 PTFE 不粘涂料,主要用于不粘锅、不粘餐具及不粘模具等方面;③以日本旭硝子公司 (Asahi Glass Co., Ltd) 聚羟基烷基乙烯基醚共聚物 (PFEVE) 树脂为代表的室温固化型氟碳涂料,主要应于桥梁、电视塔等难以经常施工的塔架防腐等。

## 2 含氟烯烃的共聚

目前,氟烯烃单体与非氟单体共聚制备各种工业产品已引起人们的广泛关注<sup>[5]</sup>。2 个主要的热塑性体品种:CTFE/乙烯和 TFE/乙烯(如美国 Ausimont 公司生产的 HALAR<sup>®</sup> 和 Du Pont 公司生产的 TEFZEL<sup>®</sup>) 目前都已实现产业化。旭硝子公司推出了 TFE/丙烯共聚物弹性体,商品名为 AFLAS<sup>®</sup>。自 20 世纪 80 年代以来,一些公司纷纷推出了用不同含氟共聚物树脂制备的新型含氟涂料,如旭硝子公司<sup>[6]</sup>用 CTFE/乙烯基醚共聚物制备的 LUMIFLON<sup>®</sup>、Ausimont 公司<sup>[7]</sup>用 CTFE/2-烯丙基乙二醇单醚/醋酸乙烯酯共聚物制备的 FLUOROBASE<sup>®</sup> 等。法国 Elf

Atochem 公司<sup>[8]</sup>推出了 VDF/CTFE/TFE/2-烯丙基乙二醇单醚四元含氟共聚物。日本 Daikin 公司基于 TFE 分子结构的理念,设计合成了一种全新的有机热塑性弹性体——无氯 ZEFFLE<sup>®</sup>。德国 Solvay 公司主要用 PVDF 和少量的 HFP 或 CTFE 开发了一种商品名为 Sol<sup>®</sup> 的热塑性体。Elf Atochem 公司、日本 Kureha 公司和德国 Dyneon 公司用 VDF/CTFE 或 VDF/HFP 共聚实现了柔性 PVDF 树脂商品化<sup>[9]</sup>,这些共聚物代表了当前基于 VDF 热塑性共聚物的最重要产品。现在,至少有 25 种以上具有不同性能的这类聚合物应用在不同的领域中,其性能变化主要取决于共聚单体的性质、量的多少及分布以及共聚物分子质量的大小及分布等。至于弹性体,那些基于 TFE 或 VDF 的无定形材料一般采用在乙烯基或全氟乙烯基上带有较大取代基团的共聚单体共聚得到<sup>[10]</sup>。关于这些含氟热塑性弹性体 (FTE) 材料的合成研究主要有 2 个方面:①共聚物是由 2 种单体共聚的基础研究,有关这方面的科学研究已有许多报道;②在工业应用的含氟聚合物研究,这些含氟聚合物材料大多是由 3 种及 3 种以上的不同单体共聚得到,主要是以专利报告的形式发表。

### 2.1 二元共聚

文献[11]对烯烃单体二元或多元共聚合中单体的反应性、共聚物组成、单体系列长度分布及  $Q-e$  值等都有比较全面的评述。Greenley<sup>[12]</sup>用 Kelen-Tudos 方程处理其实验数据,计算得到了约 900 个竞聚率 ( $r$ ), 提供了一个竞聚率图表,并得出如下结论:乙烯和  $\alpha$ -烯烃、烯醚和短链烯酯、 $N$ -烯烃吡咯烷酮、烯丙基类等非氟单体通常具有很高的交替共聚趋势。

表 1 和表 2 列出了不同单体用  $\gamma$  射线或自由基引发剂引发的乳液聚合或溶液聚合过程中的竞聚率。可以看出,不同的竞聚率测定方法往往会得到不同的结果,因此比较竞聚率的大小必须十分谨慎。此外,从表 1 的数据可以看出,除了 HFP、VDF 和氟取代单体的反应活性较低外,氟原子数目或连接在双键上的含氟基团越大,  $r_A \cdot r_B$  的值越小,由此可以判断聚合体系的共聚行为的变化趋势是从随机共聚到嵌段共聚;分析表 2 的数据可以发现,对于 TFE 共聚体系,含氟单体中氟原子取代数目越多,THE 的反应活性越高。

### 2.2 3 种及 3 种以上单体的共聚

为了使含氟聚合物既保留全氟材料固有的特性,又能使其与其他材料具有较好的相容性,方便实际加工应用,人们通常采用含氟单体和一些非氟的

普通单体及功能单体进行共聚,制备更为实用的含氟聚合物材料。这些共聚单体主要有烯丙基类、烯

表1 氟乙烯(物质A)与其他不同氟单体(物质B)的共聚合反应单体的竞聚率

单体 B	$r_A$	$r_B$	$r_A \cdot r_B$	$1/r_A$	文献
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	0.05	8.5	0.42	20.0	[13]
FCH=CH <sub>2</sub>	0.17	4.2~4.5	0.71~0.94	5.88	[14]
	0.20~0.43	3.8~4.9	0.76~2.11	2.33~5.00	[15]
FCH=CF <sub>2</sub>	0.7	0.5	0.35	1.43	[16]
CFCl=CF <sub>3</sub>	0.73	0.75	0.55	1.37	[17]
	0.17	0.52	0.09	5.88	
CFBr=CF <sub>2</sub>	0.43	1.46	0.63	2.33	[17]
CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	0.23	3.73	0.86	4.35	[18]
	0.32	0.28	0.09	3.13	[19]
CF <sub>3</sub> CF=CF <sub>2</sub>	6.70	0	0	0.15	[18]
	2.45	0	0	0.40	[20]
CF <sub>2</sub> =CF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OAc	0.17	3.26	0.59	5.56	[21]
CF <sub>2</sub> =CF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SAc	0.60	0.41	0.25	4.07	[22]

表2 共聚合反应中四氟乙烯与不同氟烯烃(物质M)的竞聚率

氟烯烃 M	$r_{TFE}$	$r_M$	文献
FCH=CH <sub>2</sub>	0.06	0.30	[19]
F <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	3.73	0.23	[17]
	0.28	0.32	[19]
F <sub>2</sub> C=CFH	1.14	0.46	[19]
F <sub>2</sub> C=CFCl	0.75	1.04	[23]
	0.80	1.10	[19]
F <sub>2</sub> C=CFBr	0.82	0.24	[23]
F <sub>2</sub> C=CFCH <sub>2</sub> OH	2.47	0.41	[24]
F <sub>2</sub> C=CFC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH	1.57	0.45	[24]
F <sub>2</sub> C=CFCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.00	0.10	[25]
CF <sub>3</sub> CF=CF <sub>2</sub>	15.00	0	[20]
	65.00	0	[19]
	3.50	0	[20]
F <sub>2</sub> C=CFO-R <sub>f</sub> -COOR	7.00	0.14	[26]
F <sub>2</sub> C=CFO-R <sub>f</sub> -SO <sub>2</sub> F	8.00	0.08	[27]

酯类、烯醚类、含硅氧烷不饱和单体及一些特殊的功能单体。

根据旭硝子公司CTFE-烷基烯醚共聚物分子结构的设计理念<sup>[28]</sup>,英国ICI公司开发了一种四氟乙烯-全氟醇烯丙基醚共聚物<sup>[29]</sup>,这种共聚物和丙烯酸酯类聚合物有很好的相容性,广泛应用于涂料行业;旭硝子公司基于上述分子设计技术,在含氟聚合物分子中引入聚氧乙烯结构单元,从而提高了

聚合物乳液的稳定性。日本和法国一些公司的研究人员分别用CTFE或其他含氟单体和烯丙基醇衍生物及其他单体共聚合成了不同结构的三元或四元含氟共聚物,如CTFE/羟乙基烯丙基醚/丙烯酸酯共聚物<sup>[30]</sup>、CTFE/羟乙基烯丙基醚/异丁烯共聚物<sup>[31]</sup>、VDF/TFE/CTFE/羟乙基烯丙基醚共聚物<sup>[32]</sup>、CF<sub>2</sub>=CFX/烯酯/烯醚/烯炔共聚物<sup>[33]</sup>等。这些共聚物可用异氰酸酯或三聚氰胺衍生物交联固化。专利<sup>[34]</sup>报道了用含氟单体和醋酸乙烯制得的共聚物经水解后可以提供羟基,从而改善聚合物的性能。此外,枝化的羧酸乙烯酯可以改善共聚物的溶解性。含氟单体与不饱和硅氧烷单体(如三甲氧基硅乙烯醚、烯丁基三甲氧基硅烷等)共聚合可以制备室温固化型含氟聚合物<sup>[35]</sup>。

为了提高TFE/E共聚物的机械性能,旭硝子公司和DIC公司<sup>[36]</sup>采用了带有环己基、羟基或环氧基的单体或其他一些特殊单体,如H<sub>2</sub>C=CHO(CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CONRR'等参与共聚,并申请了一系列专利。研究表明,烷基烯醚参与共聚可以改善TFE/丙烯共聚物的低温性质,降低其玻璃化转变温度( $T_g$ )。

在过去的20多年里,人们对功能性含氟共聚物,如全氟阳离子型共聚物、含氟热固性共聚物及氟弹性体等都倾注了极大的关注<sup>[37]</sup>。这些功能性聚合物可以通过氟烯烃单体与其他一些功能单体共聚或化学改性的手段制备得到<sup>[1,5]</sup>。这些引入到聚合物中的功能基团位于聚合物主链结构的侧端,使得最终聚合物的某些性能得到补偿。如羰基可以提高粘附性<sup>[38]</sup>,环己基烯醚可以改善溶解性和光泽度<sup>[39]</sup>,羟基和环氧基可以促进聚合物的交联固化<sup>[40]</sup>,而氟化基团则提供了聚合物材料特殊的表面性质等。Chavatal等<sup>[41]</sup>制备了CF<sub>2</sub>=CFC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH单体;Hu等<sup>[42]</sup>制备了端基为酰胺、酯、氰和酮的全氟烯烃单体;Yang等<sup>[43]</sup>制备了含有羧基环氧、咪唑、三甲基硅等功能基的氟单体。Tournut<sup>[8,44]</sup>将VDF与上述氟单体和非氟功能单体共聚得到了多元共聚物。显然,功能单体的共聚会在含氟聚合物分子链的骨架结构中引入了一CH<sub>2</sub>—结构单元,并对最终产品的性能产生一定的影响<sup>[44]</sup>。

### 2.3 三元交替共聚

由双受电子单体与一供电子单体或双供电子单体与一受电子单体的三元交替共聚的研究已有文献报道<sup>[45]</sup>。共聚物结构分析表明,对于马来酰亚胺/CTFE/乙烯基醚三元共聚体系(质量分数分别为25%、25%和50%)是不能形成交替共聚物的。对共

聚物结构的跟踪监测发现,聚合反应首先是形成含有少量氟单元的马来酰亚胺-乙烯基醚共聚物,随着反应的不进行,氟单元的含量逐步增加。这一结果表明,马来酰亚胺的反应性要比氟单体高。当用 CTFE(质量分数 50%)与乙烯基醚(质量分数 25%)和 *N*-乙烯吡咯烷酮(质量分数 25%)进行共聚时,无论反应时间多久,得到的共聚物组成都是相同的,这表明,2 个供电子单体有着相同的反应性。得到上述 2 个不同实验结果的一个很重要因素就是单体的  $Q$  值。实际上,*N*-马来酰亚胺的  $Q$  值(2.81)要比三氟氯乙烯和乙烯基醚的  $Q$  值(分别为 0.026 和 0.038)高得多,所以它是反应的第一单体;而 *N*-乙烯吡咯烷酮的  $Q$  值则与三氟氯乙烯和乙烯基醚的相近,这使得 3 种单体有着相似的反应性,反应得到的共聚物是一种交替系列的随机分布。

### 3 氟烯烃共聚物结构的预测

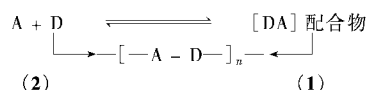
共聚物结构对于聚合物材料的化学性能及机械性能有着十分重要的影响<sup>[11]</sup>。对于随机共聚物来说,主要的研究参数包括功能基团或交联点的分布、聚合度的大小及其分散性、黏度等。显然,这些性质并不是含氟聚合物所特有的。对于交替共聚物和嵌段共聚物来说,嵌段的长度和数目是至关重要的结构参数<sup>[11]</sup>,对共聚物的晶体种类和耐化学品性、相转变温度以及含氟结构单元对非氟结构单元的屏蔽保护等都有直接的关联性。因此,预测共聚物的结构对于聚合物材料的设计有着十分重要的意义,并成为材料科学家研究的兴趣所在<sup>[46]</sup>。研究表明,共聚物结构的预测主要是采用 Price 理论,基于共聚反应中各单体反应的竞聚率实现的。Ragazzini 等<sup>[46]</sup>研究了 TFE/E 交替共聚物中不同长度交替系列的摩尔分数与乙烯单体的投料摩尔分数之间的相互关系,结果发现当乙烯单体投料摩尔分数超过 0.5 以上时,乙烯的摩尔分数越高,获得交替共聚物的可能性越小。对于非交替共聚物,尤其是 2 种单体都不能发生均聚,Moggi 等<sup>[47]</sup>利用 Guillet 理论<sup>[48]</sup>预测了 VDF/HFP 共聚物 2 个独立的 HFP 结构单元间 VDF 系列的长度。此外,单体的  $Q-e$  值对于预测共聚物的结构也是十分有用的<sup>[11]</sup>。

显然,除了全氟丁二烯单体外,其他含氟单体的  $e$  值都是较高的正值;但全质子单体除了苯乙烯和丁二烯外, $e$  值都为负值,有些负值还很高,这就意味着大多数的含氟单体比质子单体有更显著的诱导效应。通常, $e$  值的符号相反,2 种单体间就可能发

生共聚反应;两单体  $e$  值之差的绝对值越大,发生交替共聚的倾向性就越高。但这不是单体间发生共聚反应的充分条件,单体的  $Q$  值也很重要。比如,苯乙烯和氟单体间就很难发生共聚反应。据此,就可以较好地理解为什么有些不能发生均聚反应的单体(如一些烯丙基类单体)却可以和其他单体发生共聚反应。但是对于一些相同单体,不同文献报道的  $Q-e$  值出入范围很大<sup>[12,49]</sup>。比如像乙烯和丙烯这样的经典单体,其  $Q-e$  文献值至今也没有很好的一致。人们对于  $Q-e$  值的认识成为对聚合过程预测的主要制约因素。

### 4 供电子单体和受电子单体的共聚机理

众所周知,供电子单体和受电子单体(A-D, acceptor-donor)单体的共聚有 2 种重要的理论,其示意图如下:



一种理论认为,供电子单体和受电子单体共聚的链增长是经过一个配合物(1)中间态实现的;而另一种理论则认为,聚合物的链增长是直接通过游离的单体相互结合实现的。目前,这 2 种共聚机理还存有很大的争议。

#### 4.1 CTFE/乙烯基醚(VE)共聚体系

实验表明,无论单体的投料组成如何,最终得到的共聚物均为高度交替共聚物,CTFE 和 VE 的竞聚率值( $r_{\text{CTFE}}$ 、 $r_{\text{VE}}$ )分别为 0.008 和 0.011<sup>[12]</sup>。显然,很小的  $r_{\text{CTFE}} \cdot r_{\text{VE}}$  值( $10^{-4}$ )便可以使 CTFE 和 VE 具有较高的交替共聚倾向。由于存在 2 个不对称的碳原子,所以用核磁共振(NMR)难以表征制得的共聚物,从而不能解释其聚合机理。但是根据 Hanna-Ashbaugh 理论<sup>[50]</sup>,用<sup>19</sup>F NMR 测得的配合物电荷转移常数( $K$ )是很大的( $K = 1.41 \text{ mol}^{-1}$ ,  $20^\circ\text{C}$ )。因为  $K$  值较大,链增长是不可能通过电荷转移配合物机理实现,除非链增长速率很高。为了获得低分子质量的齐聚物,Jones 等<sup>[51]</sup>用  $\text{NaBH}_4$  作为转移剂,用  $\text{BuHgBr}$  引发 2-氯乙烯醚/*N*-苯基马来酰亚胺共聚;Boutevin 等<sup>[52]</sup>则选择了用硫醇作为转移剂的调聚法。

#### 4.2 VDF/VAc 共聚体系

研究表明,VDF 与醋酸乙烯酯(VAc)的共聚和调聚得到的是随机共聚物,由于电荷转移配合物常数很低,这一共聚体系很难形成交替共聚物。这也可从两单体的竞聚率加以证实: $r_{\text{VDF}} = 0.290$ ,  $r_{\text{VAc}} =$

0.515, 因为  $r_{\text{VDF}} \cdot r_{\text{VAc}}$  值(0.15)不是很小, 所以它们之间发生交替共聚的趋势不是十分显著。而且, VDF 的  $e$  值、氟乙烯的  $e$  值(0.71)和 TFE 的  $e$  值(1.69)也不是足够低(0.5), VAc 的  $e$  值为  $-0.88$ , 这表明  $Q$ 、 $e$  值对于结构预测是十分重要的。

## 5 结语

氟烯烃共聚物作为一种特种高性能材料, 现已得到社会的公认, 并越来越广泛地应用在许多高科技领域及其他行业。随着社会的进步和人们对材料性能要求的不断提高, 各种不同的含氟多功能材料(主要由多种单体共聚而成)正在不断地被开发和应用, 尤其是应用在涂料和特种塑料行业。由于氟单体的  $Q$ - $e$  值不仅对于聚合反应和共聚物结构的预测十分重要, 而且对于聚合物分子结构的设计和共聚单体对的选择也有直接指导意义, 因此氟单体  $Q$ - $e$  值的测定也就至关重要, 尤其是对共聚反应发生的可能性及聚合过程中单体间的排列行为的预测更是如此。目前工业发达国家在这方面做了比较深入系统的研究, 而国内由于受原材料和其他因素的限制, 相关研究开展得十分有限, 相关的产品不论是性能还是品种都和国外有着很大的差距。

## 参考文献

- [1] Sawada H, Umedo M, Kawase T, *et al.* [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(2): 1144 - 1153.
- [2] Hougham G, Johns K, Cassidy P F, *et al.* Fluoropolymers: synthesis and properties [M]. New York: Plenum Press, 1999.
- [3] Munekata F. [J]. Progress in Organic Coatings, 1998, 16(2): 113 - 119.
- [4] Améduri B, Boutevin B, Kostov G. [J]. Progress Polym Sci, 2001, 26(1): 105 - 187.
- [5] Boutevin B, Améduri B. In: 34th International Symposium, Prague Meeting of Macromolecules, Fluorinated Monomers and Polymers [C]. Prague, 1993. 19 - 22.
- [6] Yamauchi M, Hirono T, Kodama S, *et al.* Waterborne crosslinkable fluoropolymer for paint use [A]. In: Preprints of the Fluorine in Coatings II [C]. Munich, 1996.
- [7] Pozzio T, Lenti D, Masini L. Water based fluoroelastomeric coatings with high barrier properties [A]. In: Fluorine in Coatings I [C]. Salford (England), 1994.
- [8] Tournut C. [J]. Macromol Symp, 1994, 82: 99 - 115.
- [9] Gaboury S. [J]. Eur Coat J, 1997, (6): 624 - 627.
- [10] Tonelli C, Ajroldi G. [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87(14): 2279 - 2294.
- [11] Hemielec A E, MacGregor J F, Penidis A. Copolymerization [A]. In: Allen G, Bevington J C, Estmond C, *et al.* Comprehensive in Polymer Sci [C]. Vol 2. Pergamon, Oxford, 1989. 17, 195, 219.
- [12] Greenley R Z. [J]. J Macromol Sci Ser A, 1980, A14: 445 - 515.
- [13] Sorokin A D, Volkova E V, Naberezhnykh R A. [J]. Radiat Khim, 1972, 2: 295 - 297.
- [14] Sianesi D, Caporiccio G. [J]. J Polym Sci, 1968, 6(2): 335 - 352.
- [15] Yakubov N I, Gafurov A Kh, Asamov M K. [J]. Ush Khim Zh, 1986, (4): 29 - 32.
- [16] Yagi T, Tatemoto M. [J]. Polym J, 1979, 11(6): 429 - 436.
- [17] Moggi G, Bonardelli P, Bart J C J. [J]. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1984, 22(3): 357 - 365.
- [18] Moggi G, Bonardelli P, Russo S. [J]. Macromol, 1983, 2(1): 405 - 410.
- [19] Naberezhnykh R A, Sorokin A D, Volkova E V, *et al.* [J]. Izv Akad Nauk SSR Ser Khim, 1974, 1: 232 - 233.
- [20] Bonardelli P, Moggi G, Turturro A. [J]. Polymer, 1986, 27(6): 905 - 909.
- [21] Ameduri B, Boutevin B, Kostov G, *et al.* [J]. Macromolecules, 1999, 32(14): 4544 - 4550.
- [22] Ameduri B, Boutevin B, Kostov G, *et al.* [J]. Design Monomers and Polymers, 1999, 2(4): 267 - 269.
- [23] Moggi G, Bonardelli P, Monti M, *et al.* [J]. J Polym Sci Part B: Phys Ed, 1985, 23(6): 1099 - 1108.
- [24] Ameduri B, Boutevin B, Kostov G, *et al.* [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 73(2): 189 - 202.
- [25] Watanabe T, Mormose T, Ishigaki I, *et al.* [J]. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1981, 19(12): 599 - 602.
- [26] Miyake H, Sugaya Y, Yamabe M. [J]. J Fluorine Chem, 1998, 92(2): 137 - 140.
- [27] Gierke T D, Murn G E, Wilson F C. [J]. J Polym Sci Polym Ed, 1980, 19(7): 1687 - 1704.
- [28] Asahi Glass Co Ltd. Preparation of propylene-tetrafluoroethylene copolymer [P]. JP 54 - 033222, 1980 - 02 - 10.
- [29] Imperial Chemical Industries Ltd. Fluorocopolymer compositions [P]. EP 0294968, 1990 - 07 - 19.
- [30] Central Glass Company Limited. Continuous process for preparing chlorotrifluoroethylene [P]. US 5124494, 1992 - 06 - 23.
- [31] Daikin Ind Co Ltd. Fluorine-containing copolymer and the curable composition containing the same [P]. EP 0464704, 1992 - 01 - 08.
- [32] Elf Atochem. Curable fluorinated copolymers, their method of preparation and their use in lacquers and paints [P]. EP 0396444, 1990 - 11 - 07.
- [33] Kuwamura S, Hibi T. Waterbone Crosslinkable Fluorinated Polyolefins in Coatings [A]. In: Fluorine in Coatings II [C]. Munich, 1997.
- [34] Dainippon Inks and Chemicals. Fluoroolefin copolymer, process for production thereof and composition containing said copolymer [P]. EP 0180962, 1986 - 05 - 14.
- [35] Minnesota Mining & Manufacturing Co. Physically reinforced hydrophilic foam and method of preparing same [P]. US 3781231, 1973 - 12 - 25.
- [36] Asahi Glass Co Ltd. Modified ethylene-tetrafluoroethylene copolymer and its production [P]. JP 53 - 029813, 1979 - 09 - 25.

