

三氟氯乙烯共聚物及其应用进展

孙 斌 陈 科 张万里 高自宏

(浙江省化工研究院有限公司, 杭州 310023)

摘 要 综述了三氟氯乙烯共聚物的主要种类及性能特点,介绍了已商业化的三氟氯乙烯共聚物的应用领域及近年来的研究进展,并对三氟氯乙烯共聚物的发展前景进行了展望。

关键词 三氟氯乙烯共聚物,应用领域,研究进展

Progress of chlorotrifluoroethylene copolymer and application

Sun Bin Chen Ke Zhang Wanli Gao Zihong

(Zhejiang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Hangzhou 310023)

Abstract The main kinds and properties of chlorotrifluoroethylene copolymers were reviewed, the application fields and recent progress of commercial chlorotrifluoroethylene copolymers were introduced, and the future development trends of chlorotrifluoroethylene copolymers were described.

Key words chlorotrifluoroethylene copolymer, application field, recent progress

含氟聚合物^[1-2]具有优良的耐热、耐腐蚀、低表面能、低摩擦因数、电绝缘等特性,广泛应用于化工、建筑、桥梁、电子电气、汽车、军事等领域。含氟均聚物结晶度高,因此其加工和应用受到一定的限制。为了扩大含氟聚合物的应用范围,研究人员通过共聚对含氟聚合物进行改性,制备了一系列性能优异的含氟共聚物。虽然三氟氯乙烯(CTFE)共聚物^[3-5]属于含氟共聚物中规模相对较小的一类产品,但是其具有独特的性能及用途。常见的 CTFE 共聚物包括乙烯-三氟氯乙烯(ECTFE)、三氟氯乙烯-乙烯基醚(酯)、偏氟乙烯-三氟氯乙烯。除此之外,还有一些 CTFE 共聚物基本都处于实验室研究阶段,产业化应用较少。

1 CTFE 共聚物的种类

1.1 ECTFE

ECTFE 是乙烯与 CTFE 结构单元摩尔比为 1:1 的交替共聚物,可通过常规的悬浮聚合^[6-7]或者乳液聚合^[8]制备。1946 年杜邦公司成功合成了 ECTFE^[9],1974 年由美国应用化学组织实现了商业化,商品牌号为 HALAR[®]。1986 年美国 Ausimont 公司收购了应用化学组织的含氟聚合物业务,继续生产 HALAR[®]。2003 年苏威收购了 Ausimont 公司,目

前全球只有苏威公司生产 ECTFE 产品^[3]。

商业化的 ECTFE 熔点在 220~242℃ 之间,熔点的高低与加入的第三单体有关,第三单体主要用于改善产品的耐应力开裂性能。Reimschuessel 等^[10-11]在乙烯与 CTFE 的共聚过程中加入全氟烷基乙烯基醚等单体,并对聚合物组成和结构进行了表征,验证了第三单体的加入会改善产品的耐应力开裂性能。根据熔融指数、改性单体、助剂的不同,商业化的 ECTFE 可细分为诸多牌号,可应用于挤出管、棒、板材、电线、电缆、高性能膜、涂料等领域。

ECTFE 是一种部分氟化的半结晶热塑性含氟聚合物,由于乙烯和 CTFE 结构单元按摩尔比 1:1 交替形成链节,使 ECTFE 具有不同于均聚物的独特性能。ECTFE 能够抵抗强酸、苛性碱、氯、强氧化剂以及除热胺类以外的强极性溶剂,可在 pH=2~13 的范围内使用,为苛刻环境尤其是强碱性环境的防腐蚀应用提供了解决方案^[12];ECTFE 的表面光滑度比其他含氟聚合物高,可以有效地抑制颗粒堆积和微生物附着,而且非常洁净,可用于半导体、医药和食品领域;ECTFE 耐水蒸气、氯化氢和氯气的渗透性能优于一般含氟聚合物,其中耐氯渗透性是所有含氟聚合物中最好的,在一些接触氯的苛刻环境中有着广泛应用;ECTFE 具有优异的耐

高低温性能,在非承载应用环境中的连续使用温度是 $-76\sim 150^{\circ}\text{C}$,其作为绝缘材料使用时,在温度低达 -76°C 时不会脆化,而且在温度高达 120°C 时仍可以保持尺寸稳定性和介电强度;ECTFE 具有优异的耐火性,阻燃等级为最高级的 UL94 V-0,其暴露在火焰中时将分解成硬质碳,可有效防止火焰传播,可用于对耐火等级要求较高的电线、电缆;ECTFE 是所有氟塑料中热膨胀系数最低的,作为内衬材料使用时,减少了与基材复合后因热膨胀系数不同而造成的脱附影响,可延长使用寿命。

1.2 三氟氯乙烯-乙烯基醚(酯)

传统的聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯(PVDF)树脂作为涂料使用时,因为溶解性差,通常需要配制成粉体涂料或分散体涂料,然后通过高温烘烤成膜,制备的涂膜光泽性较差,从而限制了其应用。1982 年 Yamabe 等^[13]开发了三氟氯乙烯-乙烯基醚共聚物(FEVE 氟碳树脂),FEVE 氟碳树脂是由 CTFE 与乙基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚通过自由基聚合制备的 CTFE 与乙烯基醚结构单元摩尔比为 1:1 的交替共聚物。与 CTFE 均聚物相比,FEVE 的结晶度大幅度降低,可以溶解在芳烃、酯类或酮类溶剂中,通过加入助剂,可配制成溶剂型 FEVE 氟碳树脂涂料。因为羟丁基乙烯基醚单元上的羟基交联官能团的引入,加入固化剂后 FEVE 氟碳树脂可以在室温至中高温条件下固化成膜,拓宽了氟碳涂料的应用范围。20 世纪 80 年代末 90 年代初,国外研发人员通过对共聚单体进行调整,开发了一系列性能优异的二氟氯乙烯-乙烯基醚型 FEVE 氟碳树脂^[14]。我国在 20 世纪 90 年代中期,由大连塑料研究所率先开发了三氟氯乙烯-乙烯基酯型 FEVE 氟碳树脂,并由大连振邦进行了产业化生产,随后常熟三爱富、无锡万博、长兴化学等多家公司都进行了三氟氯乙烯-乙烯基醚(酯)型 FEVE 氟碳树脂的开发工作。

在三氟氯乙烯-乙烯基醚(酯)型 FEVE 氟碳树脂的分子结构中,CTFE 与共聚单体结构单元按摩尔比 1:1 形成交替共聚物。CTFE 单元对共聚单体起保护作用,保证了树脂的耐候性;乙基乙烯基醚(酯)单元提供了树脂的溶解性、柔韧性、光泽度、硬度;含羟基共聚单体单元提供了可交联羟基官能团。有时树脂结构中还会引入带羧基官能团的共聚单体,共聚单体可以提高涂料中颜填料的分散性。根据不同的用途可以调整共聚单体的比例,制备溶解

度、光泽度、固化性能等符合要求的树脂,制备的 FEVE 氟碳树脂涂料主要用于维护比较困难,需要长效防腐的领域^[15]。

近年来随着环保压力的增大,国家出台各项法律法规限制挥发性有机物(VOC)的排放,传统的溶剂型 FEVE 氟碳树脂涂料由于 VOC 含量过高,应用受到了一定限制,为此水性和粉末 FEVE 氟碳涂料用树脂的研究开发受到关注。Shoichi 等^[16]通过在共聚过程中引入聚乙氧基乙基乙烯基醚亲水大单体,制备了稳定的水性 FEVE 氟碳树脂乳液,同样也可以通过转相法^[17]制备水分散型 FEVE 氟碳树脂乳液;粉末 FEVE 氟碳树脂主要是通过薄膜蒸发工艺制备^[18]。山内优等^[19]通过调整烷基乙烯基醚单体种类,制备了高玻璃化转变温度的溶剂型 FEVE 氟碳树脂,再通过薄膜真空蒸发装置除去溶剂,制备出粉末 FEVE 氟碳树脂。由于环保型 FEVE 氟碳树脂涂料的涂膜性能、涂装工艺以及接受度与溶剂型 FEVE 氟碳树脂涂料均存在差距,因此目前的用量很小。2016 年涂料用水性氟碳树脂的销量在 900t 左右,水性 FEVE 氟碳树脂用量更少,粉末 FEVE 氟碳树脂的用量更是不足百吨,远远低于溶剂型 FEVE 氟碳树脂的用量^[20]。

除了用于涂料,研发人员还对 CTFE 与乙烯基醚的共聚结构进行修饰改性,探索三氟氯乙烯-乙烯基醚新的应用领域。David 等^[21]将 CTFE 与六氟丙烯、2-氯乙基乙烯基醚进行共聚,然后用三乙胺对共聚物进行季铵盐离子化,所制备的共聚物在空气环境下热分解温度超过 200°C ,可用于固体碱性燃料电池膜。

1.3 偏氟乙烯-三氟氯乙烯

CTFE 与偏氟乙烯的聚合属于无规共聚,偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物的结晶度比 CTFE 均聚物的结晶度大幅度降低,而且根据聚合过程中加入的偏氟乙烯比例的不同,最终共聚物的性能也不相同,当偏氟乙烯摩尔分数为 25%~70% 时,所制备的共聚物是以弹性体性能为主的无定型聚合物^[22]。偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物树脂的种类可以根据聚合物结构中 CTFE 与偏氟乙烯的摩尔比来划分。

1.3.1 偏氟乙烯与 CTFE 摩尔比为 1:1 的无规共聚物

偏氟乙烯结构单元与 CTFE 结构单元摩尔比为 1:1 的无规共聚物 $[\text{P}(\text{VDF-CTFE})(1:1)]$ 是 20 世纪 50 年代由美国 Kellogg 公司根据军方需求而

开发的氟橡胶-23 产品,商品名为 Kel-f。20 世纪 50 年代末 60 年代初,前苏联和上海市有机氟材料研究所相继研究出该产品,目前国内主要是晨光化工研究院在生产此类产品,商品牌号 F2311。

F2311 的相对分子质量在 $50 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 之间,脆化点为 $-40 \sim -20^\circ\text{C}$,可以通过常规的橡胶硫化方法成型,制备的氟橡胶除了具备普通氟橡胶的耐高温、耐油、耐化学药品、耐辐射等性能外,还具有更加突出的耐强氧化和耐腐蚀性能^[23],可用于航空、航天等领域。

1.3.2 偏氟乙烯与 CTFE 摩尔比为 1:3 的无规共聚物

偏氟乙烯结构单元与 CTFE 结构单元摩尔比为 1:3 的无规共聚物 $[\text{P}(\text{VDF-CTFE})(1:3)]$ 其结晶度一般在 $10\% \sim 20\%$,玻璃化转变温度在 30°C 左右,目前国内只有晨光化工研究院生产,商品牌号为 F2313。该共聚物具有出色的热稳定性和机械性能,起始分解温度大于 300°C ,在 450°C 完全分解^[4]。

1.3.3 偏氟乙烯与 CTFE 摩尔比为 1:4 的无规共聚物

目前国内只有晨光化工研究院生产偏氟乙烯结构单元与 CTFE 结构单元摩尔比为 1:4 的无规共聚物 $[\text{P}(\text{VDF-CTFE})(1:4)]$,其商品牌号为 F2314。该共聚物耐低温性能优异,可以在 $-190 \sim 110^\circ\text{C}$ 范围内长期使用,与金属、木材、陶瓷、纸张的粘合性能好,主要作为结构粘结剂使用^[4]。

1.3.4 偏氟乙烯与 CTFE 摩尔比为 4:1 的部分结晶共聚物

偏氟乙烯结构单元与 CTFE 结构单元摩尔比为 4:1 的部分结晶共聚物 $[\text{P}(\text{VDF-CTFE})(4:1)]$ 其玻璃化转变温度为 -28°C ,熔点为 $165 \sim 170^\circ\text{C}$,重均分子量为 28×10^4 ,结构中 CTFE 单元的摩尔分数为 20% ^[24]。该共聚物柔顺性好、黏度低、收缩性低、工作温度范围宽,主要用于电线、电缆行业。苏威公司有产业化商品,牌号为 Solef® 32008。

1.3.5 偏氟乙烯与三氟乙烯的共聚物

偏氟乙烯与三氟乙烯的共聚物 $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ 具有独特的压电、介电和铁电特征,可用于印刷记忆、传感器、驱动器、人工肌肉和能量储存装置等各种功能器件中。但 $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ 铁电聚合物的居里温度高于 110°C ,室温下的介电常数较小,因此其应用受到极大限制^[25]。在 $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ 分子结构中引入第三单体 CTFE 时,会给 $\text{P}(\text{VDF-Tr-}$

FE)铁电体结构造成晶体缺陷,使聚偏氟乙烯-三氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物 $[\text{P}(\text{VDF-TrFE-CTFE})]$ 产生铁电弛豫行为,该三元共聚物的居里温度接近室温,室温下介电常数较高,可作为铁电弛豫体材料使用^[26]。

$\text{P}(\text{VDF-TrFE-CTFE})$ 三元共聚物的制备方法通常有 2 种:一种是直接将偏氟乙烯、三氟乙烯、CTFE 3 种单体进行自由基共聚^[27-28];另一种是控制 $\text{P}(\text{VDF-CTFE})$ 脱氯^[29-30]。因为 3 种含氟单体的反应活性不同,直接共聚会导致最终共聚物的结构单元比例难以控制,而且三氟乙烯运输时存在危险性,所以目前的研究比较侧重第 2 种聚合方式。Lu 等^[30]将偏氟乙烯与 CTFE 进行共聚,然后通过化学方法控制 CTFE 结构单元脱氯,制备结构可控的 $\text{P}(\text{VDF-TrFE-CTFE})$ 。当共聚物中偏氟乙烯、三氟乙烯、CTFE 结构单元摩尔分数控制在 $78.8\%、7.2\%、14.0\%$ 时,该三元共聚物的居里温度为 23°C ,室温下介电常数可以达到 50,而且可以控制 CTFE 结构单元的氢化比例,制备出符合不同要求的弛豫铁电体材料。目前苏威公司和阿科玛公司拥有 $\text{P}(\text{VDF-TrFE-CTFE})$ 商业化产品,苏威公司产品牌号为 Solvene® T,适用于低电压高应变致动器,阿科玛公司产品牌号为 Piezotech® RT,可用于程序执行器和电容器领域。

1.4 其他 CTFE 共聚物

除了上述商业化产品外,还有很多 CTFE 共聚物还处于实验室研究阶段,Frédéric^[22]对这些新型结构的 CTFE 共聚物进行了详细的介绍,Mikes 等^[31]将 CTFE 与氟化二氧戊环共聚可以制备无定型聚合物,用该共聚物制备的薄膜柔顺、透明,并具有低折光指数,可作为光纤材料使用。CTFE 单体含有氯原子,可以通过原子转移自由基聚合(ATRP)法对 CTFE 共聚物进行修饰改性,制备一系列接枝聚合物,Zhang 等^[32]将丙烯酸叔丁酯单体通过 ATRP 法接枝到聚(三氟氯乙烯-偏氟乙烯)侧链上,然后将丙烯酸叔丁酯单元水解,制备了两亲性聚(三氟氯乙烯-偏氟乙烯)-聚丙烯酸,用于制备 pH 传感膜。

2 CTFE 共聚物的应用进展

2.1 ECTFE 应用进展

目前全球 ECTFE 一年的用量大约在几千吨,主要用于化工防腐、半导体、电线及电缆、膜材料等

特定应用领域。在化工领域,由于 ECTFE 优异的耐化学腐蚀性、耐渗透性和耐高低温性能,可以通过粉末静电喷涂方法^[5]对管道、储罐以及其他容器进行内衬涂层防腐,延长设备的使用寿命。如可用于制药行业离心机、接触酸碱环境的压力容器的涂层防腐,同样也可以将 ECTFE 树脂加工成板材、管、阀等,用于含氯环境下氯气洗涤塔的内衬防腐或次氯酸盐液体运输管路等重防腐领域。

ECTFE 还具备出色的表面光滑度和洁净性能,可用于半导体领域,主要用作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。

ECTFE 还可用于电线、电缆的绝缘和防护外套,在石油和天然气、航空、汽车、建筑领域都有应用。在石油和天然气领域,深阳极床阴极保护系统中的电缆会接触到盐、氯、酸、碱、石油基溶剂等,ECTFE 作为电缆的绝缘层可以保护铜导线免受腐蚀;ECTFE 作为防护层制备的电缆置于火焰上燃烧时不滴落,火焰移除立刻自熄,可作为高层建筑密闭空间的防火电缆;ECTFE 还可作为绝缘或护套材料用于航空或汽车的通讯线缆。

ECTFE 膜材的制备及应用是目前研究的重点。ECTFE 膜材主要包括用于污水处理、海水淡化的分离膜,以及近 2 年推出的太阳能光伏用挤出前板膜和建筑物用装饰膜等。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,但是 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^[33-36]。Hamed 等^[35]以邻苯二甲酸二乙酯和三乙酸甘油酯为潜溶剂,以 Halar[®] 901(苏威公司产品)为原料,通过 TIPS 制膜工艺制备出中空纤维膜。结果表明,该中空纤维膜具备良好的耐化学性能,可用于工业或城市污水的处理。Francesco 等^[36]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。Amcor 公司用 Halar[®] 500 树脂(苏威公司)制造的薄膜产品在紫外线照射下薄膜性能稳定,透光性好,水汽透过率低,在太阳能光伏领域可以替代玻璃用于制备轻量化、耐用型光伏前板^[37]。Toniolo 等^[38]介绍了一种可以取代玻璃用于建筑物表面防护和装饰的 ECTFE 薄膜。该薄膜厚度较大时仍具有出色的透光性,

质量轻且可自清洁,兼具耐候性、阻燃性和耐高温性能。

2.2 三氟氯乙烯-乙烯基醚(酯)应用进展

三氟氯乙烯-乙烯基醚(酯)型 FEVE 氟碳树脂主要是配制成涂料进行防腐应用,主要应用范围集中在传统防腐领域、建筑行业以及新能源领域。FEVE 氟碳树脂涂料在传统防腐领域的用量占总用量的 40%~50%^[39],其中桥梁是最主要的应用市场。桥梁使用年限一般较长,维护成本较高,所以对其钢结构、桥墩、索塔等混凝土表面进行长效防护具有重要作用。我国地域广阔,很多钢结构桥会在盐、水蒸汽、风沙、暴晒等复杂的环境下使用,而 FEVE 氟碳树脂涂料可以对该类桥梁提供长效防护,如港珠澳跨海大桥、杭州湾跨海大桥的钢结构防腐面漆均采用 FEVE 氟碳树脂涂料进行涂装防护。随着经济的快速发展,我国混凝土的用量也越来越多,很多混凝土设施所处的环境都比较恶劣,混凝土结构的老化对环境和人都有潜在的威胁,而 FEVE 氟碳树脂涂料能封闭混凝土孔隙,阻止外界条件对混凝土和钢筋的腐蚀,延缓混凝土的老化,如杭州湾跨海大桥索塔、青藏铁路箱梁、三峡大坝等混凝土结构均采用 FEVE 氟碳树脂涂料进行涂装防护^[40-41]。

FEVE 氟碳树脂涂料在建筑外墙方面应用量不大,主要是使用粉末 FEVE 氟碳树脂涂料对建筑铝幕墙进行防护和装饰^[42],而溶剂型 FEVE 氟碳树脂涂料在建筑领域应用更少,主要作为 PVDF 氟碳金属漆罩光清漆应用于高端建筑铝型材领域^[43]。

目前 FEVE 氟碳树脂涂料在风力发电、太阳能电池背板等新能源领域的用量越来越大,有赶超传统防腐涂料的趋势。在太阳能电池背板领域,苏州中来、福斯特等企业通过用 FEVE 氟碳树脂涂料以涂覆的方式与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材复合制备涂覆型背板,在背板成本与工艺方面有较大优势。在风电发电领域,风力发电设备所处的自然环境通常是比较恶劣的,尤其是在风力和温差较大、阳光曝晒的内陆地区以及受水汽、盐雾侵蚀的海上地区,传统的聚氨酯涂料不能满足风电塔筒和风机叶片的长效防护,而采用 FEVE 氟碳树脂涂料可以取得较好的防护效果^[44]。除此之外,研究人员正尝试将 FEVE 氟碳树脂涂料用于电缆领域架空导线的防腐^[45],为氟碳树脂的发展指明了方向。

2.3 偏氟乙烯-三氟氯乙烯应用进展

将 F2311 通过硫化加工方法加工成氟橡胶-23,

主要用于军事及某些特殊领域,被制作成胶带、胶布、垫片、密封件、电线外皮、防腐衬里、薄膜、油箱和浸渍制品等^[46-47]。

F2313 和 F2314 与炸药及其他组分的相容性好,可作为炸药粘结剂使用,主要用于制备聚合物粘结炸药^[48]。与 F2313 相比,F2314 作为聚合物炸药粘结剂使用更加广泛,是聚合物粘结炸药重要的粘结剂之一。

Solef® 32008 主要用于特殊领域电线、电缆的防护,最近 2 年研发人员对 Solef® 32008 在膜材领域的应用进行了研究^[49-50]。Wang 等^[49]通过液致相分离(NIPS)法用 Solef® 32008 制备了平板膜和中空纤维膜。实验结果表明,Solef® 32008 制备的膜表现出高孔隙率和窄孔径分布,与 PVDF 膜相比在膜蒸馏过程具有更高的渗透通量;Solef® 32008 膜表面更加粗糙,疏水性和拒盐性优于 PVDF 膜,在海水淡化领域应用前景广阔。

P(VDF-TrFE-CTFE)三元共聚物具有高应力和高形变,其弹性能量密度接近无机材料且响应时间在毫秒范围内,在压电作动器领域,如压电微流体泵、盲文显示设备、医学用可操纵导管、微机电设备、微透镜等方面有着广阔的应用前景。P(VDF-TrFE-CTFE)还具有高介电常数,其放电电能密度比其他储能材料高,可用于能量储存设备。除此之外,P(VDF-TrFE-CTFE)还可用于制备有机半导体薄膜晶体管和热电制冷设备^[26]。

3 结语

CTFE 共聚物具有许多独特的性能,广泛应用于化工、建筑、电子电气、新能源、航空、汽车等诸多行业。目前已实现产业化的 CTFE 共聚物主要是 ECTFE、三氟氯乙烯-乙烯基醚(酯)、偏氟乙烯-三氟氯乙烯。与四氟乙烯类共聚物树脂相比,目前 CTFE 共聚物用量还比较少,很多产品并不为人熟知。针对这一现状应充分发挥 CTFE 共聚物树脂的性能特点,对 CTFE 共聚物产品的应用领域进行延伸和拓展,同时对 CTFE 共聚物树脂进行新的探索和创新,如尝试引入新的共聚单体开发新品种,或者对 CTFE 共聚物树脂进行加工改性,开发一系列附加值高的树脂品种,努力提高其应用价值,这需要广大科研工作者的共同努力。

参考文献

[1] 陈生,李明武,王燕冬.国内外氟塑料制品的发展及应用[J].化

工新型材料,2004,32(5):1-5.

- [2] 陈鸿昌.含氟聚合物新产品的开发与应用[J].化工新型材料,2011,39(8):18-24.
- [3] 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.
- [4] 付海涛.偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物的结晶、结构及形态[D].上海:复旦大学,2004.
- [5] 龚文化,曾黎明.氟碳涂料研究及发展趋势[J].化工新型材料,2003,31(7):5-7.
- [6] Mueller M M, Morristown, Chandrasekaran S. Stress-crack resistant ethylene-perhaloethylene copolymers; US, 3847881 [P]. 1974-11-12.
- [7] Reimschuessel H K, Rahl F J, Ulmer H E, et al. Copolymers of chlorotrifluoroethylene, ethylene and perfluoroalkylethyl- enes; EP, 0185242 [P]. 1986-06-25.
- [8] Chin H B, Chandrasekaran S. Copolymerization of ethylene and chlorotrifluoroethylene in an aqueous emulsion; US, 4482685 [P]. 1984-11-13.
- [9] Hanford W E. Copolymerization of chlorotrifluoroethylene and olifen hydrocarbons; US, 2392378 [P]. 1946-01-08.
- [10] Reimschuessel H K, Rahl F J. Ethylene-chlorotrifluoroethyl- ene copolymers. I. synthesis and evaluation of compositions re- sistant to thermal stress cracking[J]. Journal of Polymer Sci- ence; Part A: Polymer Chemistry, 1987, 25: 1871-1886.
- [11] Reimschuessel H K, Marti J, Murthy N S. Ethylene-chlorotrif- luoroethylene copolymers. II. Effects of structure on resist- ance to thermal stress cracking[J]. Journal of Polymer Sci- ence; Part A: Polymer Chemistry, 1988, 26: 43-59.
- [12] Randová A, Bartovská L, Pilnáček K, et al. Sorption of organic liquids in poly (ethylene chlorotrifluoroethylene) Halar®; 901; experimental and theoretical analysis[J]. Polymer Tes- ting, 2017, 58: 199-207.
- [13] Yamabe Masaaki, Kojima Gen, Kaya Seitoku. Curable fluoro- copolymers; US, 4345057 [P]. 1982-08-17.
- [14] 何爱平.国内外 FEVE 涂料树脂的进展及溶剂型 FEVE 树脂 的合成[J].涂料技术与文摘,2011,32(4):17-29.
- [15] 李运德.FEVE 氟碳涂料的制备及应用[J].涂料技术与文摘, 2011,32(4):30-38.
- [16] Shoichi K, Toru O, Nobuyuki M, et al. Composition for an a- queous coating material; US, 5548019 [P]. 1996-08-20.
- [17] 鹭见直子,守角健,木村功,等.水性涂料用组合物及其制造方 法以及二液固化型水性涂料盒:中国,101426866A [P]. 2009- 05-06.
- [18] 巩永忠.环保型 FEVE 氟碳涂料应用与研究进展[J].涂料技 术与文摘,2015,36(11):47-56.
- [19] 山内优,石田彻.具有固化性官能团的含氟树脂粉体及其涂料 组合物的制造方法:中国,1310958C [P]. 2007-04-18.
- [20] 陈红.涂料行业经济趋势对氟碳涂料发展的影响[C].2017 氟 硅涂料行业年会论文集,常州:2017.

- [21] David V, Frédéric B, Bruno A, et al. Synthesis and modification of alternating copolymers based on vinyl ethers, chlorotrifluoroethylene, and hexafluoropropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(20): 7689-7700.
- [22] Frédéric B, Bruno A. (Co) polymers of chlorotrifluoroethylene: synthesis, properties, and applications [J]. *Chemical Review*, 2014, 114(2): 927-980.
- [23] 张亨. 聚烯烃类氟橡胶的性能及应用 [J]. *橡塑资源利用*, 2013(1): 32-34.
- [24] Zheng L B, Wang J, Yu D W, et al. Preparation of PVDF-CTFE hydrophobic membrane by non-solvent induced phase inversion: relation between polymorphism and phase inversion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 550: 480-491.
- [25] 车延超, 蒋振宇. 电话性聚合物 P(VDF-TrFE-CTFE) 的制备与介电性研究 [J]. *有机氟工业*, 2010(3): 10-12.
- [26] Thibaut S, Vincent L, Fabrice Domingues D S, et al. Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties? [J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 72: 16-60.
- [27] Giulio B, Alessio M, Bernard G, et al. Vinylidene fluoride and trifluoroethylene containing polymers; WO, 2009147030A1 [P]. 2009-12-10.
- [28] Francois B. Method for the production of terpolymers based on vinylidene fluoride, trifluoroethylene and chlorofluoroethylene or chlorotrifluoroethylene; WO, 2010116105A1 [P]. 2010-10-14.
- [29] Wang Z, Zhang Z, Chung T, et al. High dielectric VDF/TrFE/CTFE terpolymers prepared by hydrogenation of VDF/CTFE copolymers: synthesis and characterization [J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 4268-4271.
- [30] Lu Y, Claude J, Zhang Q, et al. Microstructures and dielectric properties of the ferroelectric fluoropolymers synthesized via reductive dechlorination of poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)s [J]. *Journal of America Chemistry Society*, 2006, 39(20): 6962-6968.
- [31] Mikes F, Teng H, Kostov G, et al. Synthesis and characterization of perfluoro-3-methylene-2,4-dioxabicyclo[3,3,0]octane; homo- and copolymerization with fluorovinyl monomers [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(23): 6571-6578.
- [32] Zhang M, Russell T P. Graft copolymers from poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) via atom transfer radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(10): 3531-3539.
- [33] Simone S, Figoli A, Santoro S, et al. Preparation and characterization of ECTFE solvent resistant membranes and their application in pervaporation of toluene/water mixtures [J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 90: 147-161.
- [34] Zhou B, Li Q, Tang Y, et al. Preparation of ECTFE membranes with bicontinuous structure via TIPS method by a binary diluent desalination and water treatment [J]. 2016, 57(38): 17646-17657.
- [35] Hamed K, Saeid R, Emanuele D N, et al. Preparation and characterization of ECTFE hollow fiber membranes via thermally induced phase separation (TIPS) [J]. *Polymer*, 2016, 97: 515-524.
- [36] Francesco F, Sergio S, Francesco G, et al. Organic/organic mixture separation by using novel ECTFE polymeric pervaporation membranes [J]. *Polymer*, 2016, 98: 110-117.
- [37] 中国塑料技术网. 美国推出薄膜新产品 提升美太阳能竞争力 [J]. *橡塑技术与装备*, 2016, 42(2): 66.
- [38] Toniolo P, Carella S, Halar® high clarity ECTFE film-an highly transparent film for new buildings structures [J]. *Procedia Engineering*, 2016, 155: 28-37.
- [39] 杜安梅, 陈红. 2016 氟碳涂料行业现状及发展趋势 [J]. *涂料技术与文摘*, 2017, 38(10): 51-57.
- [40] 付铁柱, 王海连, 成佳辉. FEVE 含氟树脂的结构和性能及含氟涂料的改性和应用 [J]. *有机氟工业*, 2011(4): 24-29.
- [41] 王舒钟, 高柳敬, 斋藤俊, 等. 水性 FEVE 氟碳树脂 Lumiflon 的开发和应用 [J]. *有机氟工业*, 2017(1): 41-45.
- [42] 巩永忠, 陶冶, 任环, 等. 氟碳粉末涂料在建材表面的应用进展 [J]. *涂料工业*, 2015, 45(5): 78-81.
- [43] 巩永忠, 陶冶. 建筑铝型材用氟碳粉末涂料的技术进展及应用展望 [J]. *涂料工业*, 2017, 47(11): 63-68.
- [44] 刘海涛. FEVE 涂料的研究及其在新能源领域应用进展 [J]. *中国建材科技*, 2017, 26(4): 58-60.
- [45] 胡渊蔚, 华建飞, 党朋. 架空导线的几种防腐措施 [J]. *电线电缆*, 2017(4): 12-14.
- [46] 张在利, 曾子敏, 李嘉. 氟橡胶性能、应用及我国氟橡胶工业发展现状 [J]. *化工新型材料*, 2003, 31(2): 9-12.
- [47] 陈立义, 张海波. 一种新型偏氟乙烯与三氟氯乙烯氟橡胶的合成研究 [J]. *有机氟工业*, 2012(1): 12-15.
- [48] 罗世凯. PBX 氟聚合物粘结剂的辐射效应研究 [D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2002.
- [49] Wang J, Zheng L, Zhang X, et al. Fabrication of hydrophobic flat sheet and hollow fiber membranes from PVDF and PVDF-CTFE for membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 497: 183-193.
- [50] Zheng L, Wang J, Li J, et al. Preparation, evaluation and modification of PVDF-CTFE hydrophobic membrane for MD desalination application [J]. *Desalination*, 2017, 402: 162-172.

收稿日期: 2018-04-19

修稿日期: 2019-06-21