



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I703169 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：107126210

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 27 日

(51) Int. Cl. : C08F38/00 (2006.01)

C08F8/26 (2006.01)

C08F14/18 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

(30) 優先權：2017/09/12 日本

2017-174829

(71) 申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：四元佑樹 YOTSUMOTO, YUKI (JP) ; 矢野遼一 YANO, RYOUICHI (JP) ; 富田真裕 TOMITA, MASAHIRO (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

JP 58-059208A

US 4678842A

US 5744561A

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 28 頁

(54) 名稱

聚二氟乙炔、聚二氟乙炔之製造方法、前驅物聚合物、成形體及粉末

(57) 摘要

提供一種新穎的聚二氟乙炔。本發明為一種聚二氟乙炔，其特徵為具有 C=C 鍵及 C-F 鍵，在 25°C 下對於二甲基甲醯胺(DMF)之溶解量為 0.2g/10g 以下。



I703169

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚二氟乙炔、聚二氟乙炔之製造方法、前驅物聚合物、成形體及粉末

【中文】

提供一種新穎的聚二氟乙炔。本發明為一種聚二氟乙炔，其特徵為具有 C=C 鍵及 C-F 鍵，在 25°C 下對於二甲基甲醯胺 (DMF) 之溶解量為 0.2g/10g 以下。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚二氟乙炔、聚二氟乙炔之製造方法、前驅物聚合物、成形體及粉末

【技術領域】

【0001】本發明為關於聚二氟乙炔、聚二氟乙炔之製造方法、前驅物聚合物、成形體及粉末。

【先前技術】

【0002】近年來導電性聚合物備受矚目。作為代表性的導電性聚合物，可舉出聚乙炔。聚乙炔係以乙炔作為原料而製造的，但製造之際需要使用大量的觸媒，並不適合於工業製程。又，聚乙炔亦具有所謂的在空氣中易氧化劣化之問題。因此，進行著其他的導電性聚合物之開發，作為其一例為對於聚二氟乙炔進行檢討。

【0003】例如，專利文獻1中提案著一種以一般式 $(-CF=CF-)_n$ (其中 n 為自然數) 所表示的聚二氟乙炔，其係以二氟伸乙烯基 $-CF=CF-$ 作為重複單位。

【0004】又，專利文獻2中提案著一種雙取代乙炔高聚合物之製造方法，其特徵為將特定的雙取代乙炔化合物，在選自 Si、As、Sb 及 P 中之至少 1 種的元素的鹵化物的存在下進行聚合。

【0005】又，專利文獻3中提案著一種含氟聚合物之

製造方法，其特徵為在支援電解質存在下，將特定的三氟乙炔基矽烷系化合物進行電化學性聚合。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1] 日本特開昭58-59208號公報

[專利文獻2] 日本特開昭59-215303號公報

[專利文獻3] 日本特開昭62-143912號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】然而，以專利文獻1及2之技術時，原料的乙炔化合物為非常地不穩定，而具有所謂的操作不易之問題。此外，所得到的聚合物會溶解於二甲基甲醯胺等的溶劑中，因此反應後的洗淨為不易，會有殘留雜質之問題。以專利文獻3之技術時，鍵結於聚合物的主鏈碳原子的矽烷基會殘留，因此無法得到完全被氟化的聚二氟乙炔。又，作為得到聚氟化乙炔之方法，亦認為有將聚偏二氟乙炔進行脫氟化氫反應之方法，但鍵結於聚合物的主鏈碳原子的氫原子會殘留，而重複單位會變成 $-CF=CH-$ ，理論上為無法得到聚二氟乙炔。

【0008】本發明為有鑑於上述之現狀，本發明之目的為提供新穎的聚二氟乙炔、聚二氟乙炔的新穎的製造方

法、用來得到聚二氟乙炔的新穎的前驅物聚合物、新穎的成形體及新穎的粉末。

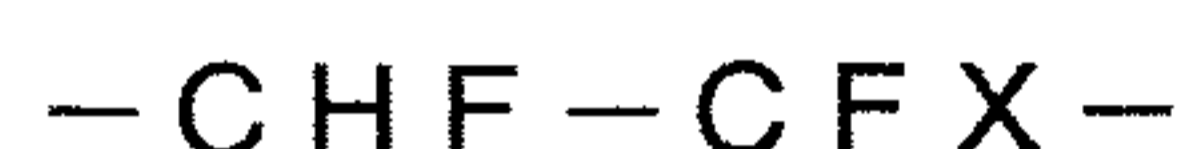
[解決課題之手段]

【0009】本發明為一種聚二氟乙炔，其特徵為具有C=C鍵及C-F鍵，在25°C下對於二甲基甲醯胺(DMF)之溶解量為0.2g/10g以下。

【0010】上述聚二氟乙炔，藉由ATR分析而得之氟化度，較佳為0.90以上。

【0011】上述聚二氟乙炔，在空氣環境下、以100°C進行2小時之加熱時，分解率較佳為1.0%以下。

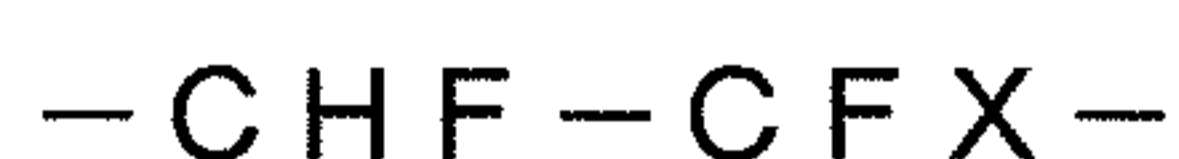
【0012】本發明亦為一種聚二氟乙炔之製造方法，其特徵為包含使由一般式(1)：



(式中，X為F、Cl、Br或I)所表示之重複單位所成之前驅物聚合物進行脫鹵化氫反應來得到聚二氟乙炔之步驟。

【0013】上述脫鹵化氫反應係較佳為藉由使上述前驅物聚合物與脫鹵化氫劑反應來進行。

【0014】本發明亦為一種前驅物聚合物，其係用來使進行脫鹵化氫反應以得到聚二氟乙炔之前驅物聚合物，由一般式(1)：



(式中，X為F、Cl、Br或I)所表示之重複單位所成，藉由聚苯乙烯換算而得之重量平均分子量為50000~1000000。

【0015】本發明亦為一種包含如上述聚二氟乙炔之成形體。

【0016】本發明亦為一種包含如上述聚二氟乙炔之粉末。

[發明的效果]

【0017】本發明之聚二氟乙炔，因為具有上述構成，故高度地被氟化，又，分子量為高。藉由本發明之聚二氟乙炔之製造方法，可容易地製造被高度氟化的高分子量的聚二氟乙炔。由本發明之前驅物聚合物，可得到被高度氟化的高分子量的聚二氟乙炔。本發明之成形體及本發明之粉末，係包含被高度氟化的高分子量的聚二氟乙炔的新穎的成形體及粉末。

【圖式簡單說明】

【0018】

[圖1] 圖1為表示氟化度的測定中使用的ATR(全反射衰減)圖譜之一例之圖。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0019】以下對於本發明進行詳細說明。

【0020】本發明之聚二氟乙炔為具有C=C鍵及C-F鍵。上述聚二氟乙炔為具有C=C鍵及C-F鍵，可藉由以

ATR(全反射衰減)法的紅外線吸收光譜來進行確認。

【0021】本發明之聚二氟乙炔，在25℃下對於二甲基甲醯胺(DMF)之溶解量為0.2g/10g以下。如此般的聚二氟乙炔為被高度地氟化，又，分子量為高。本發明之聚二氟乙炔為無極性的直線分子，對於溶劑基本上為不溶。上述溶解量，較佳為0.1g/10g以下，又較佳為0.08g/10g以下，更佳為0.05g/10g以下。

上述溶解量為藉由後述實施例中記載之方法所測定之值。

當上述溶解量為上述範圍內時，無法使用二甲基甲醯胺溶液來測定聚二氟乙炔的黏度平均分子量。上述溶解量為上述範圍內，係意味著相較於如專利文獻1所記載般的可溶解於二甲基甲醯胺中來測定黏度平均分子量之程度的該聚二氟乙炔，本發明之聚二氟乙炔為較高分子量之意思。

【0022】本發明之聚二氟乙炔為被高度地氟化。本說明書中，所謂的聚二氟乙炔被高度地氟化，係意味著鍵結於構成聚二氟乙炔主鏈的碳原子上的氟原子以外的原子比例較少之意思。上述氟原子以外的原子的代表例，如氫原子、碳原子(分支鏈的碳原子)、氧原子、矽原子、鹵素原子(除氟原子以外)等。

聚二氟乙炔為被高度地氟化，例如，可藉由使用ATR(全反射衰減)分析來測定氟化度而予以確認，氟化度只要是0.90以上，即可稱為被高度地氟化。

【0023】本發明之聚二氟乙炔，藉由ATR分析而得之上述氟化度，較佳為0.90以上，又較佳為0.95以上。

上述氟化度為藉由後述實施例中記載之方法所測定之值。

【0024】本發明之聚二氟乙炔，以實質上為被完全氟化為較佳。本說明書中，所謂的聚二氟乙炔實質上為被完全氟化，係意味著實質上不含有鍵結於構成聚二氟乙炔主鏈的碳原子上的氟原子以外的原子之意思。聚二氟乙炔實質上為被完全氟化，例如，可藉由上述進行氟化度之測定來予以確認，上述氟化度只要是0.95以上，即可稱為實質上被完全氟化。

【0025】本發明之聚二氟乙炔，在空氣環境下、以100℃進行2小時之加熱時，分解率較佳為1.0%以下。聚乙炔為具有氧化劣化性，不適合作為電線或半導體之使用。然而，本發明之聚二氟乙炔為被高度地氟化，故耐氧化劣化性為優異。上述分解率，又較佳為0.8%以下，更佳為0.6%以下。

上述分解率可藉由TG-DTA來進行測定。

【0026】本發明之聚二氟乙炔，氟原子對碳原子之比例係較佳為0.90以上，如此般的聚二氟乙炔為被高度地氟化。上述氟原子對碳原子之比例，又較佳為0.95以上。

上述碳對氟之比例，可使用例如元素分析、ESCA來進行測定。

【0027】本發明之聚二氟乙炔，以實質上僅由

-CF=CF-所表示之重複單位構成者為較佳。

聚二氟乙炔實質上僅由-CF=CF-所表示之重複單位構成，係可例如以上述的氟化度為0.95以上來表示。

【0028】本發明之聚二氟乙炔，分子量為高。本發明之聚二氟乙炔，藉由聚苯乙烯換算而得之重量平均分子量係較佳為50000~1000000。又較佳為70000~800000，更佳為100000~600000。上述重量平均分子量為依據後述的前驅物聚合物所得之重量平均分子量。

【0029】本發明之聚二氟乙炔，藉由聚苯乙烯換算而得之數平均分子量係較佳為5000~100000。又較佳為7000~100000，更佳為10000~100000。上述數平均分子量為依據後述的前驅物聚合物所得之數平均分子量。

【0030】本發明亦為一種聚二氟乙炔之製造方法，其特徵為包含使由一般式(1)：



(式中，X為F、Cl、Br或I)所表示之重複單位所成之前驅物聚合物進行脫鹵化氫反應來得到聚二氟乙炔之步驟。藉由本發明之製造方法，可容易地製造被高度氟化的高分子量的聚二氟乙炔，例如，可適合來製造上述的本發明之聚二氟乙炔。

【0031】作為製造聚二氟乙炔之方法係認為有：藉由二氟乙炔之均聚合的製造方法、與藉由前驅物聚合物之後處理反應的製造方法，但二氟乙炔之均聚合中，二氟乙炔本身為非常不穩定的物質，且於聚合之際亦必須進行極低

溫聚合，故不適合於工業製程。因此，藉由前驅物聚合物之後處理反應的製造方法為適合於工業製程。然而，未知有可高度氟化的前驅物聚合物與後處理方法。本發明之製造方法時，藉由特定的前驅物聚合物的脫鹵化氫反應(後處理)，因而可簡便地製造被高度氟化的聚二氟乙炔。

【0032】本發明之製造方法中所使用的上述前驅物聚合物，係由一般式(1)所表示之重複單位所構成。一般式(1)中的X為F、Cl、Br或I，上述前驅物聚合物係可容易地進行脫鹵化氫反應。

【0033】上述前驅物聚合物係以僅由一般式(1)所表示之重複單位所構成者為較佳。上述前驅物聚合物係僅由一般式(1)所表示之重複單位所構成，可藉由適當組合NMR、FT-IR、元素分析、螢光X射線分析來予以確認。

【0034】上述前驅物聚合物，藉由聚苯乙烯換算而得之重量平均分子量係較佳為50000~1000000。又較佳為70000~800000，更佳為100000~600000。上述重量平均分子量可藉由凝膠滲透色譜法(GPC)來求得。

【0035】上述前驅物聚合物，藉由聚苯乙烯換算而得之數平均分子量係較佳為5000~100000。又較佳為7000~100000，更佳為10000~100000。上述數平均分子量可藉由凝膠滲透色譜法(GPC)來求得。

【0036】當上述前驅物聚合物的分子量過低時，會有因後述的鹵化氫劑(鹼)而造成聚合物產生分解之虞，當分子量過高時，會有與鹵化氫劑之未反應之部分殘留之虞。

【0037】上述前驅物聚合物，融點係較佳為 150°C ~ 250°C ，又較佳為 180°C ~ 220°C 。

使用示差掃描熱量計(DSC)，以 10°C /分之速度進行昇溫時的融解熱曲線中的極大值所對應之溫度，即為上述融點。

【0038】上述脫鹵化氫反應係較佳為藉由使上述前驅物聚合物與脫鹵化氫劑反應來進行。因此，可高度地進行脫鹵化氫。

【0039】當上述前驅物聚合物為聚三氟乙烯、聚1-氯-1,2-二氟乙烯、聚1-溴-1,2-二氟乙烯或聚1-碘-1,2-二氟乙烯時，作為上述脫鹵化氫劑，可舉出乙醇鋰(lithium ethoxide)、乙醇鈉(sodium ethoxide)、乙醇鉀(potassium ethoxide)、氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、n-丁基鋰、t-丁基鋰等的鹼。

【0040】當上述前驅物聚合物為聚三氟乙烯時，作為上述脫鹵化氫劑，以使用非親核性鹼為特佳。非親核性鹼為鹼性強但親核性弱的鹼。當作為上述脫鹵化氫劑為使用非親核性鹼時，可抑制因脫鹵化氫劑所造成的對於上述前驅物聚合物的主鏈碳原子的親核性攻擊(nucleophilic attack)，因而不易引起因親核性攻擊所造成的副反應，可效率良好地進行脫鹵化氫，而可製造被更高度氟化的聚二氟乙炔。作為上述非親核性鹼，可舉出二異丙胺鋰(LDA)、四甲基哌啶鋰(LiTMP)、六甲基二矽胺化鋰(lithium hexamethyldisilazide/LHMDS)等，其中以LHMDS為較佳。

【0041】上述脫鹵化氫反應時，相對於上述前驅物聚合物的單體單位1莫耳，以使用1~10莫耳的上述脫鹵化氫劑為較佳，以使用1~5莫耳的上述脫鹵化氫劑為又較佳。

【0042】上述脫鹵化氫反應係可在溶媒中來實施。作為上述溶媒，較佳為有機溶媒，可舉出乙醇、二乙基醚、氯仿、四氫呋喃(THF)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲亞砜(DMSO)、氟系溶媒等。其中以THF、DMF為較佳。

【0043】作為上述脫鹵化氫反應的溫度，較佳為-78~-20℃，又較佳為-78~-30℃。

【0044】作為上述脫鹵化氫反應的時間，較佳為0.5~12小時，又較佳為1~6小時。

【0045】上述脫鹵化氫反應之終了後，可藉由溶媒的餾去、洗淨、離心分離、過濾、再結晶等，來將生成物分離・純化。

【0046】本發明之製造方法係可進一步包含藉由聚合一般式(I)：

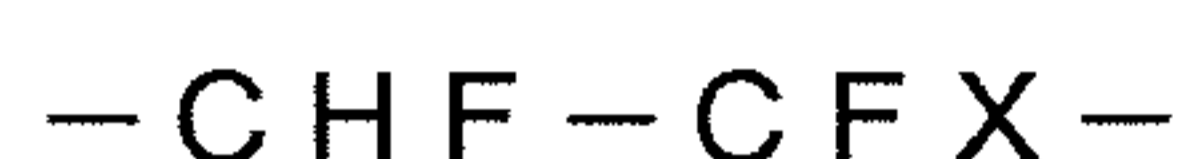


(式中，X為F、Cl、Br或I)所表示之單體(I)，來得到上述前驅物聚合物之步驟。因為單體(I)為穩定的化合物，故操作為容易。因此，可更容易地來製造被高度氟化的高分子量的聚二氟乙炔。

【0047】上述聚合係可採用懸浮聚合、乳化聚合、溶液聚合等的方法，但就後處理的容易度等之觀點而言，以水系的懸浮聚合、乳化聚合為較佳。

【0048】上述聚合中，可使用聚合起始劑、界面活性劑、鏈轉移劑、及溶媒，並可分別使用以往周知者。

【0049】本發明亦為一種前驅物聚合物，其係用來使進行脫鹵化氫反應以得到聚二氟乙炔之前驅物聚合物，其特徵為由一般式(1)：



(式中，X為F、Cl、Br或I)所表示之重複單位所成，藉由聚苯乙烯換算而得之重量平均分子量為50000~1000000。使本發明之前驅物聚合物進行脫鹵化氫反應時，可得到聚二氟乙炔。因此，本發明之前驅物聚合物係可適合使用來作為聚二氟乙炔的前驅物。此外，本發明之前驅物聚合物係藉由重量平均分子量為位於上述範圍內，故不易產生因上述的脫鹵化氫劑(鹼)所造成的聚合物的分解，又，不易殘留與脫鹵化氫劑未反應的部分。因此，只要是使用本發明之前驅物聚合物，可容易地製造被高度氟化的聚二氟乙炔。

【0050】一般式(1)中的X，較佳為F或Cl。

本發明之前驅物聚合物係以僅由一般式(1)所表示之重複單位所構成者為較佳。

上述重量平均分子量係較佳為70000~800000，又較佳為100000~600000。

又，本發明之前驅物聚合物，藉由聚苯乙烯換算而得之數平均分子量係較佳為5000~100000，又較佳為7000~100000，更佳為10000~100000。

又，本發明之前驅物聚合物，融點係較佳為 150°C ~250°C，又較佳為 180°C ~220°C。

可藉由與上述本發明之製造方法中所使用的前驅物聚合物以相同的方法，來製造本發明之前驅物聚合物。

【0051】本發明亦為一種成形體，其係包含上述本發明之聚二氟乙炔。本發明之聚二氟乙炔，分子量為極高，不易熔融加工、或溶解於溶劑中來進行加工，故難以直接成形來得到成形體。然而，本發明人藉由後述的成形體之製造方法，而成功地得到包含本發明之聚二氟乙炔之成形體。藉由成為成形體，可顯著地發揮本發明之聚二氟乙炔之特性。

【0052】本發明之成形體中，相對於成形體全量，本發明之聚二氟乙炔之含有量較佳為 95質量%以上，又較佳為 97質量%以上，更佳為 99質量%以上。本發明之成形體係以僅由本發明之聚二氟乙炔所構成者為特佳。

【0053】若本發明之成形體包含本發明之聚二氟乙炔以外的其他的成分時，作為上述的其他的成分，可舉出聚四氟乙烯 (PTFE)、由上述一般式(1)所表示之重複單位所構成之前驅物聚合物(例如聚三聚氟乙烯)等。

上述前驅物聚合物亦可以是後述的成形體之製造方法中的未反應的前驅物聚合物。

【0054】本發明之成形體可以是纖維、薄膜、薄片、桿狀、管狀等的形狀，但不限定於該等。

本發明之成形體，較佳為纖維或薄膜。

【0055】當本發明之成形體為纖維時，纖維徑較佳為1~2000 μm ，又較佳為10~1000 μm 。

又，纖維長未特別限定，可例如為0.1mm以上，或可為1mm以上。

【0056】當本發明之成形體為薄膜時，厚度較佳為1~1000 μm ，又較佳為10~500 μm 。

【0057】本發明之成形體，可適合藉由包含下述步驟之製造方法來予以製造：將由上述一般式(1)所表示之重複單位所構成的前驅物聚合物進行預成形，來得到預成形體之步驟；及，使上述預成形體中的上述前驅物聚合物進行脫鹵化氫反應，以轉化成為聚二氟乙炔，藉此來得到包含聚二氟乙炔之成形體之步驟。

【0058】上述前驅物聚合物之預成形，因應於目的之成形體之種類、用途、形狀等，可藉由射出成形、擠出成形、壓縮成形、吹塑成形、壓光機成形、流延成形、對於熔融紡糸、溶液紡糸等的一般的熱可塑性材料所使用的成形方法來予以實施。又，亦可採用組合上述成形方法之方法。

若使用其他的成分時，可於預成形之前、或於預成形時來進行添加，但不限定於此。

【0059】上述脫鹵化氫反應，可使用與上述本發明之製造方法中的脫鹵化氫反應為相同之條件來予以實施。

【0060】本發明亦為一種粉末，其係包含上述本發明之聚二氟乙炔。上述粉末係可僅由本發明之聚二氟乙炔所

構成。

【0061】本發明之粉末，平均粒子徑較佳為0.05~500 μm ，又較佳為0.1~300 μm 。

上述平均粒子徑係可藉由雷射繞射式粒度分布測定裝置或乾式粒度分布測定裝置來進行測定。

【0062】例如，在上述的本發明之製造方法中，藉由使用前驅物聚合物之粉末來作為原料，而可製造本發明之粉末。因應所需，在脫鹵化氫反應之前，亦可實施用來控制前驅物聚合物粉末的粒子形狀或粒子徑之步驟。

【0063】本發明之粉末，例如，可適合添加至本發明之聚二氟乙炔以外的其他的聚合物(成為基質之聚合物)中來作為填充料(filler)使用。

作為上述其他的聚合物，除了聚四氟乙烯[PTFE]、TFE/全氟(烷基乙烯基醚)[PAVE]共聚物[PFA]、TFE/六氟丙烯[HFP]共聚物[FEP]、乙烯/TFE共聚物[ETFE]、聚偏二氟乙烯[PVDF]等的氟樹脂；VdF/HFP共聚物等的氟橡膠；聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烴樹脂；尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍46、尼龍66、尼龍610、尼龍612、尼龍MXD6等的聚醯胺[PA]樹脂；聚對苯二甲酸乙二酯[PET]、聚對苯二甲酸丁二酯[PBT]、聚芳酯、芳香族系聚酯(包含液晶聚酯)、聚碳酸酯[PC]等的聚酯；聚縮醛[POM]樹脂；聚苯醚[PPO]、變性聚苯醚、聚醚醚酮[PEEK]等的聚醚樹脂；聚胺基雙馬來醯亞胺等的聚醯胺醯亞胺[PAI]樹脂；聚砜[PSF]、聚醚砜[PES]等的聚砜系樹脂；ABS樹脂、聚4-甲

基戊烯-1(TPX樹脂)等的乙烯基聚合物以外，可舉出聚苯硫醚[PPS]、聚酮硫化物、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺[PI]等。

【0064】作為上述聚烯烴樹脂，可舉出以聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯·丙烯共聚物、聚苯乙烯(PS)、AS樹脂(AS)、ABS樹脂(ABS)、甲基丙烯酸樹脂(PMMA)、聚甲基戊烯(PMP)、丁二烯樹脂(BDR)、聚丁烯-1(PB-1)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸苯乙炔(MS)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯·乙醇共聚物、聚氯乙烯(PVC)等的 α -烯烴的聚合所得到的高分子。

【0065】作為上述聚烯烴樹脂，以選自由低密度聚乙烯(LDPE)、線狀低密度聚乙烯(LLDPE)、茂金屬觸媒型線狀低密度聚乙烯(mLLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、及聚氯乙烯(PVC)所成之群之至少1種為較佳。以選自由低密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、茂金屬觸媒型線狀低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、及聚氯乙烯所成之群之至少1種為又較佳。

【0066】當作為填充料來使用時，本發明之粉末之使用量，以上述粉末及上述其他的聚合物的合計量的未滿95質量%為較佳，又較佳為90質量%以下，更佳為85質量%以下。又，以0.1質量%以上為較佳，又較佳為3質量%以上。

【0067】本發明之聚二氟乙炔為被高度地氟化，且分子量為高，導電性、耐氧化劣化性等為優異。因此，本發

明之聚二氟乙炔、成形體及粉末係可適用於要求該等特性的各種用途。作為上述用途，可舉出電線、電極、半導體、驅動器(actuator)等。

當本發明之成形體為纖維或薄膜之情形時，特別是可適合使用作為電極材料。

[實施例]

【0068】接下來為舉出實施例來更詳細地說明本發明，但本發明並不僅限定於該等的實施例。

【0069】實施例的各數值為藉由下述的方法所測定的。

【0070】

(溶解量)

在25°C中，將1g的聚合物混合至10g的DMF，進行1小時的攪拌，使用離心分離來進行分離，使上清液蒸發乾燥，藉由測定固形分並以作為上清液中的聚合物量來求得溶解量。

上述固形分為使用OHAUS公司製鹵素水分量儀MB45來進行測定。

【0071】

(藉由ATR分析而得之氟化度)

如下述式所般，以「將基於C=C鍵及C-F鍵的波峰中的吸光度 θ 設為基線時的吸光度最高的波峰之總和」對「將基於可歸屬的全部各個鍵結的波峰中的吸光度 θ 設為

基線時的吸光度最高的波峰之總和」之比例來求得氟化度。

[數1]

$$\frac{\text{基於C=C鍵及C-F鍵的波峰中的吸光度最高的波峰之總和}}{\text{基於可歸屬的全部各個鍵結的波峰中的吸光度最高的波峰之總和}}$$

【0072】例如，在圖1的ATR圖譜中存在：

- (1)從基於O-H鍵的波峰的0起算之吸光度高度：0.02；
- (2)從基於C-H鍵的波峰的0起算之吸光度高度：0.02；
- (3)從基於C=C鍵的波峰的0起算之吸光度高度：0.08；
- (4)從基於C-F鍵的波峰的0起算之吸光度高度：0.18。

將「(3)及(4)的吸光度為最高的波峰之總和」對「該(1)~(4)的吸光度為最高的波峰之總和」之比例，設定為氟化度。圖1的氟化度為 $(0.08+0.18)/(0.02+0.02+0.08+0.18)=0.87$ 。

上述ATR分析為使用PerkinElmer公司製SPECTRUM ONE。

【0073】

(分子量)

分子量為使用前驅物聚合物來算出。

將前驅物聚合物溶解於四氫呋喃來製成0.1wt%溶解液。

將溶解液藉由凝膠滲透色譜法(GPC)分析並以聚苯乙烯換算來決定分子量。

上述GPC分析為使用TOSOH公司製HLC-8020。

【 0074 】

(分解率)

分解率為在空氣(AIR)環境下，以100℃、2小時之條件下，藉由TG-DTA分析來算出。

上述TG-DTA分析為使用Hitachi High-Tech Science公司製TG/DTA7200。

【 0075 】

合成例1

[前驅物聚合物之合成]

在4L的玻璃襯裡製耐壓容器中裝入IE(離子交換)水1200g，進行真空氮取代後再裝入八氟環丁烷(C318)800g，開始攪拌。

進一步以槽內成為0.6MPa為止來填充三氟乙烯，在確認槽內溫度成為20℃後添加7H-十二氟庚醯基過氧化物15g，開始反應。

反應開始後，以槽內適宜地成為0.6MPa之方式來適宜地追加7H-十二氟庚醯基過氧化物及三氟乙烯，15小時後停止攪拌，將槽內氣體以氮進行取代，得到粉體80g。

將所得到的粉體以IE水進行洗淨，以120℃、24小時來使其乾燥。

經乾燥後的粉體的重量平均分子量，以聚苯乙烯換算為540000；數平均分子量，以聚苯乙烯換算為89000。

將經乾燥後的粉體以ATR進行分析之結果，檢測出基於C-F鍵的波峰、基於C-H鍵的波峰。

該聚合物的氟化度為0.73。

使用DSC(Hitachi High-Tech Science公司製X-DSC7000)，以10°C/min、30°C~300°C的溫度範圍來測定經乾燥後的粉體的融點時，得知為197°C。

【0076】

實施例1

[使用乙醇鉀的脫鹵化氫反應]

以惰性氣體環境下，在300mL的三頸燒瓶中添加合成例1的前驅物聚合物(1.0g)、乙醇50mL與乙醇鉀(2.0g)，一邊進行攪拌一邊以90°C來使其反應24小時。反應後，添加IE水並以離心分離而得到黑色粉體(0.8g)。將所得到的粉體以IE水進行洗淨，以100°C來使其乾燥24小時。

使用MicrotracBEL公司製Microtrac MT3300EXII，測定所得到的乾燥粉體的平均粒子徑之結果為250μm。

將乾燥粉體以ATR進行分析之結果，檢測出基於C=C鍵的波峰、基於C-F鍵的波峰、及進一步的基於C-H鍵的波峰與基於O-H鍵的波峰。

從依據ATR所得到的波峰強度進行計算之結果，所得到的聚合物的氟化度為0.93。

在25°C下對於DMF之溶解量為0.05g/10g。

測定在空氣環境下、100°C之分解率之結果，分解率為0.5%。

【0077】

實施例2

[使用 nBuLi 的脫鹵化氫反應]

以惰性氣體環境下，在 300mL 的三頸燒瓶中添加合成例 1 的前驅物聚合物 (3.0g) 與 THF (50mL) 並使其溶解。將燒瓶以乾冰丙酮浴冷卻至 -78°C 後，花費 3 小時滴下 nBuLi in hexane (30mL:1.6M)。滴下終了後，進而攪拌 3 小時後添加 IE 水 (100mL)。藉由過濾分離而得到黑色粉體 (2.2g)。將所得到的粉體以 IE 水、丙酮、THF 之順序來重複進行洗淨後，進一步以 IE 水洗淨，並以 100°C 來使其乾燥 24 小時。

使用 MicrotracBEL 公司製 Microtrac MT3300EXII，測定所得到的乾燥粉體的平均粒子徑之結果為 $200\mu\text{m}$ 。

將乾燥粉體以 ATR 進行分析之結果，檢測出基於 C=C 鍵的波峰、基於 C-F 鍵的波峰、及進一步的基於 C-H 鍵的波峰。

從依據 ATR 所得到的波峰強度進行計算之結果，所得到的聚合物的氟化度為 0.92。

在 25°C 下對於 DMF 之溶解量為 0.05g/10g。

測定在空氣環境下、 100°C 之分解率之結果，分解率為 0.5%。

【 0078 】

實施例 3

[使用 LHMDs 的脫鹵化氫反應]

以惰性氣體環境下，在 300mL 的三頸燒瓶中添加合成例 1 的前驅物聚合物 (3.0g) 與 THF (50mL) 並使其溶解。將燒瓶以乾冰丙酮浴冷卻至 -78°C 後，花費 3 小時滴下 LHMDs

in THF(55mL:1.0M)。滴下終了後，進而攪拌3小時後添加IE水(100mL)。藉由過濾分離而得到黑色粉體(2.2g)。

將所得到的粉體以IE水、丙酮、THF之順序來重複進行洗淨後，進一步以IE水洗淨，並以100℃來使其乾燥24小時。

使用MicrotracBEL公司製Microtrac MT3300EXII，測定所得到的乾燥粉體的平均粒子徑之結果為200 μ m。

將乾燥粉體以ATR進行分析之結果，檢測出基於C=C鍵的波峰與基於C-F鍵的波峰。

從依據ATR所得到的波峰強度進行計算之結果，所得到的聚合物的氟化度為0.96。

藉由ESCA所得之氟原子對碳原子之比例為0.95。

在25℃下對於DMF之溶解量為0.05g/10g。

測定在空氣環境下、100℃之分解率之結果，分解率為0.4%。

【0079】

比較例1

[聚偏二氟乙烯(PVDF)的脫鹵化氫反應]

以惰性氣體環境下，在300mL的三頸燒瓶中添加PVDF(3.0g)與THF(50mL)並使其溶解，所述的PVDF的重量平均分子量，以聚苯乙烯換算為550000，其數平均分子量，以聚苯乙烯換算為90000。將燒瓶以乾冰丙酮浴冷卻至-78℃後，花費3小時滴下LHMDS in THF(70mL:1.0M)。滴下終了後，進而攪拌3小時後添加IE水(100mL)。藉由過

濾分離而得到灰色粉體(2.0g)。

將所得到的粉體以IE水、丙酮、THF之順序來重複進行洗淨後，進一步以IE水洗淨，並以100℃來使其乾燥24小時。

使用MicrotracBEL公司製Microtrac MT3300EXII，測定所得到的乾燥粉體的平均粒子徑之結果為230 μm 。

將乾燥粉體以ATR進行分析之結果，未觀測到基於C=C鍵的波峰，但檢測出基於C-F鍵的波峰、及進一步的基於C-H鍵的波峰。由於未觀測到基於C=C鍵的波峰，故認為共軛部係被氟化，聚合物的主鏈的一部分係成為C-F連鏈，而成為如PTFE。

從依據ATR所得到的波峰強度進行計算之結果，所得到的聚合物的氟化度為0.85。

在25℃下對於DMF之溶解量為0.1g/10g。

測定在空氣環境下、100℃之分解率之結果，分解率為0.5%。

【0080】

實施例4

[聚二氟乙炔薄膜之製作]

將合成例1所製成的前驅物聚合物使用熱壓法來成型為200 μm 的薄膜。

將5mL的1.0M LHMDs in THF添加至培養皿，裁取1cm正方形的成型膜並浸漬於其中。於浸漬後起即進行反應，在約1分後得到具有黑色光澤的膜。

將所得到的具有黑色光澤的膜以IE水、丙酮、THF之順序來重複進行洗淨後，進一步以IE水洗淨，並以100℃來使其乾燥24小時。將乾燥膜以ATR進行分析之結果，檢測出基於C=C鍵的波峰與基於C-F鍵的波峰。

從依據ATR所得到的波峰強度進行計算之結果，所得到的聚合物的氟化度為0.96。

藉由ESCA所得之氟原子對碳原子之比例為0.96。

在25℃下對於DMF之溶解量為0.05g/10g。

測定在空氣環境下、100℃之分解率之結果，分解率為0.4%。

【0081】

實施例5

[聚二氟乙炔纖維之製作]

將合成例1所製成的前驅物聚合物使用Capillography來製作纖維徑500μm的纖維。

將5mL的1.0M LHMDs in THF添加至試管，裁取長度5cm的纖維，以施加張力之同時使該纖維浸漬於試管中。於浸漬後起即進行反應，在約2分後得到具有黑色光澤的纖維。

將所得到的具有黑色光澤的纖維以IE水、丙酮、THF之順序來重複進行洗淨後，進一步以IE水洗淨，並以100℃來使其乾燥24小時。將乾燥膜以ATR進行分析之結果，檢測出基於C=C鍵的波峰與基於C-F鍵的波峰。

從依據ATR所得到的波峰強度進行計算之結果，所得

到的聚合物的氟化度為0.96。

藉由ESCA所得之氟原子對碳原子之比例為0.96。

在25°C下對於DMF之溶解量為0.05g/10g。

測定在空氣環境下、100°C之分解率之結果，分解率為0.5%。

[產業利用性]

【0082】本發明之聚二氟乙炔、成形體及粉末，可利用於要求導電性、耐氧化劣化性等的各種用途。

藉由本發明之聚二氟乙炔之製造方法，可容易地製造被高度氟化的高分子量的聚二氟乙炔。

本發明之前驅物聚合物，可利用作為聚二氟乙炔的前驅物。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種聚二氟乙炔，其特徵為具有 C=C 鍵及 C-F 鍵，
在 25°C 下對於二甲基甲醯胺 (DMF) 之溶解量為 0.2g/
10g 以下。

【第 2 項】

如請求項 1 之聚二氟乙炔，其中，藉由 ATR 分析而得
之氟化度為 0.90 以上。

【第 3 項】

如請求項 1 或 2 之聚二氟乙炔，其中，在空氣環境下、
以 100°C 進行 2 小時之加熱時，分解率為 1.0% 以下。

【第 4 項】

一種成形體，其係包含如請求項 1、2 或 3 之聚二氟乙
炔。

【第 5 項】

一種粉末，其係包含如請求項 1、2 或 3 之聚二氟乙
炔。

【發明圖式】

圖 1

