



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1968994 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200580013600.0 (56) 对比文件
CN 1235572 A, 1999.11.17, 实施例.
(22) 申请日 2005.04.29
审查员 李宗剑
(30) 优先权数据
10/836,657 2004.04.30 US
(85) PCT申请进入国家阶段日
2006.10.27
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2005/014679 2005.04.29
(87) PCT申请的公布数据
W02005/108436 EN 2005.11.17
(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72) 发明人 G·A·查普曼 D·E·比德斯特拉普
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 韦欣华 赵苏林
(51) Int. Cl.
C08J 3/00 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称
减少发烟的含氟聚合物

(57) 摘要
本发明涉及降低可熔融加工的含氟聚合物中的低聚物含量,从而使含氟聚合物含有的低聚物比原始聚合的含氟聚合物低至少 25ppm。

1. 可熔融加工的含氟聚合物,含有比原始聚合的所述含氟聚合物低至少 25ppm 的低聚物,所述含氟聚合物不含碱金属和碱土金属,所述低聚物为微粒并包括从 $C_{11}F_{24}$ 到 $C_{20}F_{42}$ 的全氟化的化合物。

2. 权利要求 1 所述的可熔融加工的含氟聚合物,含有比原始聚合的所述含氟聚合物低至少 200ppm 的低聚物。

3. 含有降低了的低聚物含量的可熔融加工的含氟聚合物,通过熔化所述含氟聚合物、建立所述熔融含氟聚合物的无限表面,使该无限表面与气体接触,使所得到的熔融含氟聚合物的脱挥发而制备,所述含氟聚合物不含碱金属和碱土金属,所述低聚物为微粒并包括从 $C_{11}F_{24}$ 到 $C_{20}F_{42}$ 的全氟化的化合物。

4. 可熔融加工的含氟聚合物,在进行烟雾探测仪测试时,在最高连续使用温度下,所述含氟聚合物显示的电压变化仅为原始聚合的含氟聚合物的电压变化的 25% 以下,所述含氟聚合物不含碱金属和碱土金属。

5. 减少了微粒排放的可熔融加工的四氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物,特征在于,进行烟雾探测仪测试时,所述共聚物的电压变化在 200°C 下不大于 0.025 伏,在 350°C 下不大于 2 伏,所述共聚物不含碱金属和碱土金属。

减少发烟的含氟聚合物

[0001] 发明的背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及可熔融加工的含氟聚合物,其特征为减少高温下的微粒排放。

[0004] 2. 相关技术描述

[0005] 含氟聚合物可以描述为具有一定的数均分子量或重均分子量,但众所周知,它是由分子量各不相同的聚合物链组成的。较小的聚合物链构成聚合物中的低分子量部分,可称其为低聚物。这些低聚物在熔融加工中具有一定挥发性,能从熔融聚合物本体中分离出来,形成能引起如 Seidel 等所揭示的聚合烟尘热的微粒, (“加热四氟乙烯均聚物及其与六氟丙烯和全氟丙基乙烯基醚的共聚物所产生的烟雾的化学、物理和毒理学特征”, Chem. Res. Toxicol. 1991, 4, 229-236)。

[0006] 需要拥有减少高温下微粒排放的含氟聚合物。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供显著减少微粒排放的可熔融加工的含氟聚合物以满足这种需求。如 Seidel 等报道的,由可从含氟聚合物中脱除的低聚物的量所决定的,含氟聚合物中存在的微量低聚物可以以百万分率(重量)(ppm)度量。本发明含氟聚合物的特点在于含氟聚合物含有比原始聚合物少至少约 25ppm 的低聚物。含氟聚合物中的低聚物量是在聚合过程中聚合物链过早终止的结果。这是含氟聚合物中原始聚合的(as-polymerized)低聚物的含量。

[0009] 本发明含氟聚合物的特征还在于其制备方法,即降低了原始聚合的低聚物的含量。这样,通过融化含氟聚合物,建立熔融含氟聚合物的无限表面(infinite surface),使该无限大表面与气体接触,使所得到的熔融含氟聚合物脱挥发,得到低聚物含量降低了的含氟聚合物。也优选实施这种方式,从而将原始聚合的含氟聚合物中的低聚物含量降低至少 25ppm。

[0010] 由于从含氟聚合物中排放的挥发性物质是微粒物质(这里称为低聚物),降低低聚物的含量以得到本发明所述含氟聚合物可表征为减少微粒排放(用电离烟雾探测仪的电压变化来检测)。根据本发明的这个实施方式得到的含氟聚合物在进行烟雾探测仪测试时的特征在于:在含氟聚合物的最高连续使用温度下显示的电压变化仅为原始聚合的含氟聚合物所显示的电压变化的 25% 以下。含氟聚合物的最高连续使用温度由含氟聚合物的生产商制定和公布。烟雾探测仪测试基本上是 Seidel 等提到的测量设备和步骤,将在下文中做更详细的说明。

[0011] 在以上所有的本发明实施方式中,含氟聚合物是可熔融加工的,因为降低原始聚合物中低聚物含量的方法涉及熔融加工。该含氟聚合物还不含有碱金属和碱土金属,从而避免此种金属对含氟聚合物的熔融加工产生任何有害影响。

[0012] 对于可熔融加工的四氟乙烯/六氟丙烯(TFE/HFP)共聚物(通常称为 FEP),本发明降低 FEP 微粒排放表征为,在进行烟雾探测仪测试时,所述 FEP 显示的电压变化在 200°C 下不超过 0.025 伏左右,在 350°C 下不超过 2 伏左右,所述含氟聚合物不含碱金属和碱土金

属。

[0013] 发明详述

[0014] 可熔融加工的含氟聚合物中低聚物含量可表征为,在工业上最可能使用的降低低聚物含量的条件下降低低聚物含量。特别是,含氟聚合物的熔体挤出有时包括就在挤出物从挤出机中排出之前,在挤出机中形成的脱挥发区。挤出机内部含氟聚合物熔体的高温为低聚物提供了最佳的挥发时机,随后形成的脱挥发区为从熔融聚合物中脱除低聚物提供了最佳时机。已知在挤出之后,在远低于含氟聚合物的熔化温度的高温下,喷射含氟聚合物固体床层以脱除残存于固体中的残余气体,但喷射不能脱除较高沸点的低聚物,且喷射温度必须保持足够低,以避免被喷射的含氟聚合物颗粒粘在一起,即“结块”(block)。

[0015] 根据本发明,在增加低聚物脱除机会的特定工艺中对含氟聚合物进行熔体挤出和脱挥发,这种工艺的操作方式将新的低聚物含量低的含氟聚合物与原始聚合的相同含氟聚合物的低聚物含量相区别。该特定工艺包括熔融含氟聚合物,建立熔化的含氟聚合物的无限表面(与液体沸腾类似),其中分子能从液体的任何部分和所有部分离开液体。这种工艺的一个关键方面是熔融聚合物的无限表面与气流接触。气体从聚合物熔体吹扫挥发性低聚物。这体现在下一步骤对熔融聚合物进行脱挥发,在真空系统中收集低聚物,将它的重量与进行熔融加工的含氟聚合物的重量进行比较。省略气体时,如上所述的低聚物脱除量低于使用气体时的脱除量的1/10。不用气体时,使用气体时脱除的较大量的低聚物残存于含氟聚合物中。该数量可被认为是包括在存在于含氟聚合物的低聚物的原始聚合量之中。

[0016] 刚才描述的方法不是常规的含氟聚合物熔融加工的方法,其通常使引起含氟聚合物降解的含氟聚合物暴露在高熔体温度中的时间最低化,并避免含氟聚合物暴露在引起含氟聚合物降解的高剪切中。这种预防措施的例外是美国专利4,626,587公开的FEP的强化挤出机剪切,以除去聚合物链HFP二单元组和三单元组,其中对降解的聚合物进行挤出后氟处理以消除肉眼可见的降解效果。可通过挤出的含氟聚合物的褪色来观察降解。另外,从抗扰寿命、拉伸强度或断裂伸长等一种或更多种物理性质的退化明显看出降解。然而,本发明制备含氟聚合物的特定方法可以在含有这样一个区域的挤出机中进行,在该区域中熔融含氟聚合物在没有过度剪切,避免降解的时间/温度条件下进行表面更新,向该区域注入气体,与不断再生的熔融含氟聚合物表面接触,以扫除挥发的低聚物。表面更新产生类似于液体沸腾的无限表面,其中表面的量是不可测量的,但由气体从熔体中扫除低聚物的能力显示了它的无限性质,揭示了内部熔融树脂被带入气体/熔融聚合物界面的程度。不能测量表面更新的程度,但通过从含氟聚合物中脱除低聚物来显示其存在。然后将熔融含氟聚合物推进到脱挥发区,在那里,低聚物从熔融聚合物中脱除。挤出螺杆的较短螺距或反向螺距(相比于推动熔融含氟聚合物进入脱挥发区的螺杆元件的螺距)产生的熔融含氟聚合物塞将表面更新区和脱挥发区分隔开。这使得气体与表面更新区中的熔融含氟聚合物密切接触,而不会过早地在脱挥发区中排除。脱挥发区中使用的真空较小,以防止气体过早从表面更新区排除。尽管存在着分隔表面再生区和脱挥发区的熔融含氟聚合物塞,从表面更新区中的含氟聚合物中挥发和吹扫出来的低聚物在脱挥发区中被除去。脱挥发后,冷却含氟聚合物。

[0017] 熔融聚合物在气体接触下进行的表面更新建立了熔融含氟聚合物的无限表面,使低聚物可以从含氟聚合物中脱除。这种脱除在表面更新区的停留时间很短,通常少于60秒

左右。

[0018] 对含氟聚合物实施这种工艺时,含氟聚合物处于最有利于将低聚物从含氟聚合物中脱除的挤出机条件下,只要挤出机中也进行脱挥发。在没有气体引入表面更新区,对熔融含氟聚合物进行脱挥发时,脱挥发作用所收集的低聚物的数量达到 2ppm。当以同样的方法处理相同的含氟聚合物,但将氮气等惰性气体引入表面更新区时,所收集到的低聚物的数量比没有使用气体时收集到的多 10 倍。脱除了至少 25ppm 的低聚物。当在表面更新区引入氟气等活性气体时,所收集到的低聚物的数量比没有使用气体时收集到的多 100 倍。从含氟聚合物中脱除了至少 200ppm 的低聚物。有关这方面信息和用于获得这种改进的挤出设备的详情的例子在本文后面部分描述。

[0019] 虽然使用氟气等活性气体获得最佳结果,但是使用非活性气体得到 10 倍以上的改进也是有价值的贡献。另外,当含氟聚合物在聚合物链中含有氟-反应性单元,如在四氟乙烯/乙烯共聚物中含有乙烯单元时,只能使用非活性气体。

[0020] 含氟聚合物还可以进行烟雾探测仪测试以测量本发明含氟聚合物中减少的微粒,以此作为与原始聚合的含氟聚合物相比,其降低的低聚物含量的指标,其必要的测量设备和操作步骤参照 Seidel 等的文献,将在本文后面部分详细描述。

[0021] 以上描述的特定方法通用于含氟聚合物,其中温度、耐受的剪切力和停留时间等条件取决于具体的含氟聚合物。对这连同获得气体注入区的无限表面状态的挤出机组件(元件)进行选择,从而达到脱除低聚物而不降解含氟聚合物。挤出机元件在实施例中描述。根据获得含氟聚合物的无限表面而不对含氟聚合物产生不利影响的需要来选择挤出机元件。实施例提供了符合进行熔融加工的含氟聚合物的熔融加工特性的知识以及获得无限表面以提供最佳低聚物脱除的要求的元件选择与布置。

[0022] 具有降低的低聚物含量的可熔融加工的含氟聚合物的例子为四氟乙烯(TFE)与其量足以使共聚物可熔融加工的一种或更多种共聚单体的共聚物。共聚单体可以是全氟化的,或者除了氟以外,氢和氯等其它一价原子可以在碳原子链上取代,成为连在碳原子链上的醚键的侧基,但含氟聚合物中含有至少约 35 重量%的氟。“可熔融加工的”指在加热时,含氟聚合物可流动,这与聚四氟乙烯不同,聚四氟乙烯具有很高的熔体粘度以至于加热时不能流动。含氟聚合物的可熔融加工性也意味着可以用挤出和注射成型等加工方法,将其熔融制成膜、纤维、管材、线缆包皮等最终制品。脱除低聚物可以是熔融制造得到所要的最终产品的方法的一部分,也可以与熔融制造分开,首先形成粒子,该粒子随后用于所需最终制品的熔融制造。

[0023] 可熔融加工性一般要求熔体粘度不超过 $10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。优选为约 10^2 - $10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$,最优选为约 10^4 - $10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。根据作如下改进的 ASTM D1238-52T 法测量可熔融加工的全氟聚合物的熔体粘度:机筒(cylinder)、喷孔(orifice)和活塞接头(piston tip)用抗腐蚀合金 Haynes Stellite19(Haynes Stellite 公司制造)制成。如 ASTM D2116 和 ASTM D3307 对全氟聚合物规定的那样,将 5.0 克样品装入内径为 9.53mm(0.375 英寸)的机筒中,温度保持在 $372^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。样品装入机筒 5 分钟后,在 5000 克的负荷(活塞附加重物)下,挤压通过直径为 2.10mm(0.0825 英寸)、长度为 8.00mm(0.315 英寸)的方孔。这相当于 44.8kPa(每平方英寸 6.5 磅)的剪切应力。以 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 计的熔体粘度计算为 53170,将其除以以克/10 分钟计的挤出速率观察值。聚合物链中含有羟基的含氟聚合物的熔体粘度可根据用于这些特

定聚合物的 ASTM 规程（如 ASTM D3159 和 ASTM D5575 等）来确定。

[0024] 含氟聚合物的一个例子为 TFE 与六氟丙烯 (HFP) 的共聚物,通常称为 FEP。FEP 中可以存在全氟乙基乙烯基醚或全氟丙基乙烯基醚等其它共聚单体。乙烯也可以与 TFE 和 HFP 共聚形成 EFEP。含氟聚合物的另一个例子为 TFE 与全氟烷基乙烯基醚 (PAVE) 和全氟二甲基间二氧杂环戊烯 (PDD) 的共聚物。TFE/PAVE 共聚物通常称为 PFA,它可包括 MFA。PAVE 包括全氟烷基乙烯基醚,其中烷基含有 1-8 个碳原子,优选 1-3 个碳原子,如全氟丙基乙烯基醚 (PPVE)、全氟乙基乙烯基醚 (PEVE) 和全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 或其混合物。TFE/PMVE 和 PPVE 的共聚物通常称为 MFA。PFA 通常用于挤出和注射成型以制备用于半导体生产的加工设备,其中该加工设备的极高纯度和化学惰性是必需的。已开发了许多技术用于增强 PFA 的化学惰性和提供 PFA 制造的设备的光滑表面。在半导体生产中即使是微量排放的微粒也会污染半导体,导致其废弃。

[0025] 含氟聚合物的又一个例子为聚合物链中含有烃基的那些,例如四氟乙烯或三氟氯乙烯与乙烯的共聚物(分别称为 ETFE 和 ECTFE)和四氟乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯的共聚物(称为 THV)。

[0026] 含氟聚合物可以是晶状的或无定形的。晶状指聚合物有一定的结晶性,其特征为具有根据 ASTM D3485 测量的可测定熔点,熔融吸热量为至少约 3J/g。不是如前面所定义的晶状的可熔融加工的聚合物为无定形的。无定形聚合物包括高弹体,其特征是具有小于约 20°C 的玻璃转化温度(根据 ASTM D3418 测量)

[0027] 除了具有降低的低聚物含量,本发明含氟聚合物还应不含其它可能的污染源。该聚合物中可能存在的最普遍的污染之一是诸如从用于进行形成含氟聚合物的聚合作用的引发剂产生的碱金属(离子)或碱土金属(离子)。从聚合介质中制备用于投料至熔融加工设备中的含氟聚合物的操作包括从聚合物中脱除这种金属的步骤,从而避免在熔融加工由其产生任何不良影响。根据本发明,聚合体系中不加入碱金属或碱土金属,由此,含氟聚合物不含此种金属。而是使用不含此种金属的聚合引发剂,如过硫酸铵。基本不含碱金属和碱土金属是指含氟聚合物中含有不超过 10ppm,优选不超过 5ppm 的碱金属和碱土金属。

实施例

[0028] 实施例中的所有熔融加工均在表面更新区配有注入探头并在脱挥发区有一个真空口(vacuum port)的 57mm 双螺杆挤出机中进行,该探头是具有嵌在挤出机料桶内表面的纵向穿孔开口的棒。双螺杆挤出机将熔融含氟聚合物喂入带有压出板(die)的 120mm 单螺杆挤出机。双螺杆挤出机的作用是熔融树脂和脱除低聚物,单螺杆挤出机起熔体泵的作用,以产生推动树脂通过过滤网组件(screen pack)和压出板所必需的压力。将排出压出板的聚合物切割和冷却。

[0029] 上述双螺杆挤出设备为 Coperion 公司生产的 **Kombiplast®** 挤出机。那些与聚合物熔体接触的部件采用抗腐蚀材料。双螺杆挤出机具有两个并排安置的同向旋转螺杆。螺杆的结构设计为互相啮合的轮廓,具有狭窄间隙(close clearances),使它们为自洁的。螺杆结构包括捏合盘、混合元件和传送螺纹衬套(conveying screw bushings)。挤出机的第一个 15 长度/直径单位(L/D,L 是挤出机料桶的内部长度,D 是衬套的直径)是熔融区。这包括进料、固体传送和捏合盘部件。捏合盘部件提供强剪切力,确保聚合物的适当熔融。

熔融部分以左向旋转的衬套（向后泵送）结束，形成一个熔体封，确保完全填满最后的捏合盘。熔体封构成表面更新区的入口。

[0030] 下一个 19L/D 含有产生熔融含氟聚合物的无限表面和将熔融含氟聚合物传送到脱挥发区的挤出机螺杆元件。挤出机元件包括混合元件，当熔融含氟聚合物经过表面更新区时，实现低剪切下的表面更新。组成表面更新区的元件包括一个 80mm 底切传送衬套（undercut conveying bushing）（也称为 SK 衬套，其中元件的长度和该元件旋转一次中的螺纹螺距（pitch of the helical flight）均为 80mm），一个从底切到标准过渡的 40mm 传送衬套（也称为 SK-N 衬套，其中元件的长度为 40mm，元件旋转一次中的螺纹螺距为 80mm），两个 40mm 传送衬套（元件的长度和该元件旋转一次中的螺纹螺距均为 40mm），两个 30mm ZME 元件（其中元件的长度为 30mm，元件旋转一次中的螺纹螺距为 15mm），一个 40mm 传送衬套，三个 ZME 元件（元件的长度和该元件旋转一次中的螺纹螺距均为 40mm），两个 40mm 传送衬套，四个 TME 元件（元件的长度为 20mm，没有螺距），两个 40mm 传送衬套，三个 TME 元件，两个 40mm 传送衬套，两个 ZME 元件，两个 40mm 传送衬套，一个 30mm 传送衬套（元件的长度和该元件旋转一次中的螺纹螺距均为 30mm）和一个 20mm 左向旋转的衬套（其中元件的长度为 20mm，元件旋转一次中的螺纹螺距为 40mm），相对于脱挥发区，它们提供了一个熔体封。

[0031] ZME 元件如美国专利 5,318,358 的图 4 所示是多个元件，如本发明图 1 所示，相对于熔融含氟聚合物通过挤出机的前进方向，是逆向泵送。这些元件在螺杆的螺纹的周边具有槽口，使得熔融含氟聚合物能碎成小股流沿含氟聚合物的前进方向流动。TME 元件与 ZME 元件相似，但它们的泵送活动是不确定向的，即它们类似一个齿轮。SME 元件与 ZME 元件相似，但它们是正向泵送的。每一个 ZME、TME 和 SME 元件在其各自的螺纹周边具有至少 10 个槽口。所有这些元件是双叶的（每个元件两片螺纹），但 ZME 除外，它只有一叶（一个螺纹），TME 元件是一个圆柱槽口圆盘。

[0032] 在传送衬套和 ZME 元件之间有一个 1mm 厚的间隔环。构成表面更新区的元件不会使熔融含氟聚合物充满该区，也就是说，存在着蒸汽空间，与由多个 ZME、TME 和 SME 元件产生和再产生的小股熔融含氟聚物流接触。表面更新区包括一个位于该区起点附近的气体注入口以向该区供给气体（要是用于实施例的特定熔体加工中）。熔融含氟聚合物在表面更新区中的停留时间为 35 秒。

[0033] 下一个 5L/D 含有真空提取段（脱挥发区）。脱挥发区包括熔体推进元件，它们提供自由体积，从而使熔融聚合物暴露在低于大气压的压力下，这样活性和腐蚀性的气体不会逸入大气中。实施例中，脱挥发区使用的真空度为 13.7psia(95kPa)。

[0034] 实施例中提供的脱挥发区中的有效推进元件是底切衬套（SK）。最后 2L/D 用于提供真空封和将熔融聚合物泵送入单螺杆挤出机中。在脱挥发区中应用的真空与真空源和脱挥发区之间的圆柱腔相联系，在穿过横穿该腔体的 50 目配衡筛处使用真空。挥发的低聚物冷凝在这个筛子上。取出筛子，对冷凝在筛子上的低聚物称重，得到所脱除的低聚物的数量。对该低聚物的重量和用筛子收集低聚物期间在挤出机中加工的含氟聚合物熔体的重量进行比较，得到在脱除低聚物之前的含氟聚合物中原先含有的低聚物的重量比例。没有筛子或其它收集设备，就不能检测作为熔融加工操作一部分的脱除低聚物的效果。

[0035] 从筛子中回收的蜡状固体，在气相色谱（GC）中加热到 250℃，分析所得到的气流。GC 峰显示从 $C_{11}F_{24}$ 到 $C_{20}F_{42}$ 的全氟化的碳化合物的宽分布。一些残留物质显示甚至存在着

更高沸点的组分。该分析表明,蜡状固体是氟代烃低聚物的混合物。

[0036] 双螺杆挤出机排空至单螺杆熔体泵中,熔体泵设计成在低剪切速率下产生过滤和粒子形成所需的压力。挤出的熔体通过具有 250 个 2.5mm 挤出孔的压出板熔融切割。用流水冷却粒子。

[0037] 双螺杆挤出机和单螺杆挤出机操作时,除了压出板温度设置为 350℃外,机筒的设置点温度为 300℃。

[0038] 实施例 1

[0039] 以四氟乙烯 (TFE) 与 12.0-12.3 重量%六氟丙烯 (HFP) (也就是 3.8 的 HFPI) 和 1.1-1.3 重量%全氟乙基乙烯基醚 (PEVE) 的共聚物 (通常称为 FEP,用过硫酸铵 (APS) 引发剂聚合) 的压实薄片作为给料物质。该聚合物的初始熔体流动速率 (MFR) 为 31.9-32.5,在聚合时或以后加入的配料中不含碱金属和碱土金属。在运行后打开真空系统 60 分钟,而不向表面更新区内注入任何气体,在真空系统的筛子上观察到一些蜡状物质的小颗粒。蜡状物质占通过挤出机加工的聚合物的重量比为 2ppm。从运行后的筛子上加上低聚物的重量中减去运行前的筛子重量,从而确定所收集到的低聚物重量,比较该低聚物重量与在熔体加工运行过程中加工的含氟聚合物熔体重量以确定该比例。

[0040] 实施例 2

[0041] 按实施例 1 相似方法,使用与实施例 1 相同的含氟聚合物,除了不注入任何气体的操作运行 10 分钟外,进行熔体加工。以氮气与含氟聚合物的重量比为 9500ppm 注入氮气 40 分钟。取出筛子。筛子上覆盖着蜡状固体,与实施例 1 分析的物质相似,但数量大得多。蜡状物质 (低聚物) 与在注入氮气的 40 分钟运行内通过挤出机加工的含氟聚合物的重量比为 50ppm (扣除在未注入氮气的 10 分钟运行中所收集的低聚物数量后的净含量)。

[0042] 实施例 3

[0043] 按实施例 1 相似方法,使用与实施例 1 相同的含氟聚合物,除了不注入任何气体的操作运行 5 分钟外,进行熔体加工。然后向挤出机中注入由含 10 摩尔% F_2 的 N_2 组成的氟化剂 (以氟重量计,为 1300ppm) 15 分钟。然后以氮气与含氟聚合物的重量比为 9500ppm 单独注入氮气 20 分钟。不注入任何气体下,继续运行 5 分钟,以促进从熔融含氟聚合物中排出氟。取出筛子。筛子上有一厚层蜡状固体,与实施例 2 所得到的物质相似,但数量大得多。蜡状物质与在熔体加工期间通过挤出机的含氟聚合物的重量比为大于 500ppm (扣除在未向挤出机注入氟的 30 分钟运行期间所收集的低聚物数量后的净含量)。在实施例 2 和 3 中,为防止筛子上收集的低聚物堵塞真空系统,在运行时间达到 60 分钟前停止运行。实施例 3 中,即使低聚物的累积量超过实施例 2 的,也允许运行,直至脱挥发区不再吸取真空。

[0044] 实施例 2 和 3 中脱除的低聚物的数量表示从起始含氟聚合物 (即,原始聚合的含氟聚合物) 中低聚物含量的降低量。从这些实施例可以看出,25ppm 低聚物的最小脱除量是容易实现的,在使用氟作为气体时,也容易实现脱除至少 200ppm 低聚物。如实施例 1 那样不使用气体时所脱除的少量低聚物表明当挤出机中包含脱挥发区时,脱除量比传统挤出法的更大。

[0045] 在下面的实施例中,用进行烟雾探测仪测试时微粒的减少量来测试含氟聚合物本身的低聚物含量。该测试的运行方式是捕捉来自烟雾探测仪的电离室的电压信号,当被测含氟聚合物在高温下流经电离室时排放出微粒时,监控该信号。当低聚物颗粒经过电离室

时,电压信号发生变化,该变化量与经过电离室的微粒数量成正比。通过监控这种电压变化,可以识别树脂中的低聚物含量的差异。

[0046] 更详细地,烟雾探测仪测试操作如下:在特定的温度下,在送风炉 (air-supplied furnace) 中加热含氟聚合物样品。样品排放的微粒集中 (不进行冷凝) 于烟筒 (作为加热样品上方的罩子), 跟随空气流入含有烟雾探测仪的 20 升容器中。20 升容器的用途是提供滞留体积,从而使烟雾探测仪的电离室有充足的时间探测流经电离室的物质。用简易长条纸记录器记录烟雾探测仪的输出电压的变化。气体通过脱水器离开 20 升容器,收集所排放的任何微粒,用于随后的粒度分析。粒度分析表明与电压变化有强相关性,证实烟雾探测仪是良好的微粒探测仪。然后,气流通过流量计,然后进入真空室 (house vacuum)。对系统中的气流加以控制是理想的,因为烟雾探测仪的电压输出与经过电离室的微粒浓度成正比。

[0047] 炉子方面,使用 Thermolyne 6000 型灰化炉。以 37slpm 速度向炉子送风。用一个焊在 3/8" (0.95cm) ID 不锈钢管道上的直径为 5" (12.7cm) 的不锈钢漏斗将来自烘箱的气体传送到 20 升容器 (带有密封盖和浇注槽的 **Qorkpak®** 桶) 中。不锈钢管道通过容器顶部的浇注槽中的 4 号塞子,穿越该桶。出口气体和烟雾探测仪电压引线通过 2 孔的 12 号塞子从桶中穿过,压入接近桶底 2 英寸 (5.1cm) 的洞口,选择该位置以确保空气有效流经烟雾探测仪的电离室。

[0048] 所用烟雾探测仪为 **Kedde®** 牌电离烟雾报警器,型号 0916。该烟雾探测仪含有 0.9 微居里的镅 241 源 (半衰期为 432 年) 和 MotorolaMC145017P 电离烟雾探测仪集成电路芯片。探测仪的使用年数不到两年。电压引线焊接在芯片的位置 14、15 和 16 上,由 9 伏标准电池提供电力。暴露于空气中,该电路的电压输出为 4.9-5.0V。烟雾探测仪位于 20 升容器的中部的以不导电物填充的 PTFE 密封垫包被的三脚架上。

[0049] 本试验中使用的长条纸记录器为 Cole-Parmer 100mm 0-5V 型,走纸速度为 1cm/min。本装置中的真空脱水器是装有 100±0.5g 的 HPLC 级水的 250mL 量筒 (购自 J. T. Baker),通过乳胶管与 20 升容器和流量计相连。流量计是 Gilmont13 号流量计,范围为 200-14,000mL/min。空气流经本系统,通过该流量计确定为 6L/min,通过与真空室连接直接得到调节。

[0050] 本测试中测定的含氟聚合物样品为热压的 25mil (0.64mm) 膜 (350°C 下 5 分钟,然后冷压 5 分钟)。1.00±0.05g 重的方形膜置于温度范围为 200°C -350°C 的烘箱中 60 分钟,同时用长条记录纸记录烟雾探测仪的电压输出变化。这些温度分别模拟高的操作温度和熔体加工温度,200°C 是 FEP 的最高操作温度。每个试验的真空阱中装有洁净水,气体鼓泡通过真空阱 60 分钟,从烘箱中取出样品,继续鼓泡通气 5 分钟,气体收集时间总共为 65 分钟。然后撤除真空阱,继续吹扫系统 5 分钟以除去任何残留的物质,这样总的系统吹扫时间为 10 分钟。膜样品的加热在小的 5" (12.7cm) 直径的铝制平底锅 (已预热至 385°C) 中进行 10 分钟,以除去残留的加工油。

[0051] 对于每一个测试样品,最大电压变化表达为基线 (空) 值与整个走纸过程中长带记录纸上记录的最低电压之间的差值。这与基线电压与电压变化曲线之间的面积的积分良好相关。

[0052] 实施例 4

[0053] 对实施例 1-3 的熔融加工所得到的含氟聚合物薄膜样品进行烟雾探测仪测试,在

该含氟聚合物的最高连续使用温度 (200°C) 下得到如下结果：

	含氟聚合物处理	电压变化 - 伏特
[0054]	无气体	0.6
	氮气	0.45
	氟气	无变化

[0055] 使用氮气时的电压变化是没使用气体时的电压变化的 75%，而使用氟气时的电压变化甚至不到没使用气体时的电压变化的 25%。

[0056] 实施例 5

[0057] 对实施例 1-3 的熔融加工所得到的含氟聚合物薄膜样品进行烟雾探测仪测试，在 350°C 下得到如下结果：

	含氟聚合物处理	电压变化 - 伏特
[0058]	无气体	2.4
	氮气	1.9
	氟气	1.7

[0059] 与 200°C 相比，在 350°C 进行测试时的电压变化更大，表明含氟聚合物中残存的低聚物数量相对较大，即，只有在 200°C 以上才具有明显的蒸汽压力。

[0060] 购自另一个生产商的 FEP 样品（标签为 NP-101）给出的电压变化为 2.5 伏。