



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1690096 B

(45) 授权公告日 2011.05.25

(21) 申请号 200510070064.X

(22) 申请日 2005.04.27

(30) 优先权数据

10/832, 535 2004.04.27 US

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 R·A·威尔 M·杜拉利 L·黑达利

R·阿明-萨纳伊 J·施米德霍伊泽

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

C08F 114/06 (2006.01)

C08F 114/28 (2006.01)

C08F 4/38 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6512063 B2, 2003.01.28, 实施例 1.

US 6602968 B1, 2003.08.05, 权利要求 1、6,  
说明书第 3 栏第 65 行.

审查员 石腾飞

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

使用烷基磺酸盐表面活性剂制造热塑性含氟聚合物的方法

(57) 摘要

在制备含有至少 71 重量%的偏二氟乙烯和含有至少 2% 晶体聚偏二氟乙烯含量的非弹性含氟聚合物时, 选自 C7-C20 的直链 1- 链烷磺酸盐, 2- 磺酸盐和 1,2- 二磺酸盐的非氟化表面活性剂能特别有效地稳定乳液。本发明还提供了使用这些表面活性剂, 特别是结合一种或两种非离子型聚合反应引发剂制造这种含氟聚合物, 和使用机械凝结作用分离产物的方法, 以及由此制得的含氟聚合物。

1. 一种制造含氟聚合物的方法,该方法包括:

(a) 使含有表面活性剂和自由基引发剂的含水混合物与含有一种或多种含氟单体的单体原料接触;

(b) 提供足够的热量和充分搅拌,使一种或多种含氟单体聚合,从而形成含氟聚合物的分散体;和

(c) 从分散体中分离含氟聚合物;

其中,表面活性剂是选自下列的非氟化链烷磺酸盐:C7-C20 直链 1-链烷磺酸盐,C7-C20 直链 2-链烷磺酸盐,C7-C20 直链 1,2-链烷二磺酸盐,和它们的混合物;含氟聚合物是非弹性的,含有至少 71 重量%的偏二氟乙烯,并含有至少 2%的结晶聚偏二氟乙烯。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述 C7-C20 直链 1-链烷磺酸盐是 C8-C12 直链 1-链烷磺酸盐,所述 C7-C20 直链 2-链烷磺酸盐是 C8-C12 直链 2-链烷磺酸盐,以及所述 C7-C20 直链 1,2-链烷二磺酸盐是 C8-C12 直链 1,2-链烷二磺酸盐。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述 C8-C12 直链 1-链烷磺酸盐选自直链 1-辛烷磺酸盐,直链 1-癸烷磺酸盐或直链 1-十二烷磺酸盐;所述 C8-C12 直链 2-链烷磺酸盐选自直链 2-辛烷磺酸盐,直链 2-癸烷磺酸盐或直链 2-十二烷磺酸盐;以及所述 C8-C12 直链 1,2-链烷二磺酸盐选自直链 1,2-辛烷二磺酸盐,直链 1,2-癸烷二磺酸盐或直链 1,2-十二烷二磺酸盐。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述含氟聚合物含有至少 75 重量%的偏二氟乙烯。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述含氟聚合物含有至少 5%的结晶聚偏二氟乙烯。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,链烷磺酸盐是链烷磺酸的钠,钾或铵盐,或它们的混合物。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,含氟聚合物由偏二氟乙烯单元和六氟丙烯单元组成。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述自由基引发剂不是离子形式,选自烷基氢过氧化物,二烷基过氧化物,二酰基过氧化物,过氧二碳酸酯,过氧酯,偶氮引发剂,以及它们的任何组合。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述二烷基过氧化物是过氧化二叔丁基,所述过氧二碳酸酯是过氧二碳酸二异丙酯和过氧二碳酸二正丙酯。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述自由基引发剂是离子型引发剂,选自过硫酸盐。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,含氟聚合物在步骤 (b) 之后 (c) 之前构成至少 20 重量%的含氟聚合物分散体。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (c) 包括在完成步骤 (b) 之后,不添加任何盐,机械凝结含氟聚合物。

13. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法进一步包括在步骤 (b) 之前向含水混合物中添加蜡。

14. 一种含氟聚合物,采用包括下列步骤的方法制备:

(a) 使含有表面活性剂和自由基引发剂的含水混合物与含有一种或多种含氟单体的单体原料接触；

(b) 提供足够的热量和充分搅拌,使一种或多种含氟单体聚合,从而形成含氟聚合物的分散体;和

(c) 从分散体中分离含氟聚合物;

其中,表面活性剂是选自下列的非氟化链烷磺酸盐:C7-C20 直链 1- 链烷磺酸盐,C7-C20 直链 2- 链烷磺酸盐,C7-C20 直链 1,2- 链烷二磺酸盐,以及它们的混合物;含氟聚合物是非弹性的,含有至少 71 重量%的偏二氟乙烯,并含有至少 2%的结晶聚偏二氟乙烯。

15. 如权利要求 14 所述的含氟聚合物,其特征在于,所述 C7-C20 直链 1- 链烷磺酸盐是 C8-C12 直链 1- 链烷磺酸盐,所述 C7-C20 直链 2- 链烷磺酸盐是 C8-C12 直链 2- 链烷磺酸盐,以及所述 C7-C20 直链 1,2- 链烷二磺酸盐是 C8-C12 直链 1,2- 链烷二磺酸盐。

## 使用烷基磺酸盐表面活性剂制造热塑性含氟聚合物的方法

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及含氟聚合物及其制备方法。更具体地说,涉及用于制备这些含氟聚合物的非氟化表面活性剂。

[0003] 发明背景

[0004] 采用乳液方法制造含氟聚合物的方法通常在反应时使用全氟化或高氟化的表面活性剂来稳定乳液。例如,可以使用全氟化羧酸盐来稳定含氟聚合物的乳液聚合反应,最常用的例子是全氟辛酸铵。认为表面活性剂的高度氟化能防止或减少生长聚合链和表面活性剂之间在聚合反应中的原子迁移,原子迁移会导致产物分子量降低,有可能抑制聚合反应。这些含氟表面活性剂是昂贵的专用物质,但是由于其高度稳定性,它们会在环境中持续存在。因此最好能提出适合于制造含氟聚合物的非氟化表面活性剂以及使用这些表面活性剂的方法。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明一方面提供了一种制造含氟聚合物的方法。该方法包括:

[0007] (a) 使含有表面活性剂和自由基引发剂的含水混合物与含有一种或多种含氟单体的单体原料接触;

[0008] (b) 提供足够热量和充分搅拌,使一种或多种含氟单体聚合,从而形成含氟分散体;和

[0009] (c) 从分散体中分离含氟聚合物。

[0010] 表面活性剂包括选自 C7-C20 直链 1- 链烷磺酸盐, C7-C20 直链 2- 链烷磺酸盐, C7-C20 直链 1,2- 链烷二磺酸盐,及其混合的链烷磺酸盐;其中的含氟聚合物是非弹性的,并含有至少 71 重量%的偏二氟乙烯和具有至少 2%的晶体聚偏二氟乙烯。

[0011] 本发明另一方面提供了一种制造含氟聚合物的方法。该方法包括:

[0012] (a) 使含有表面活性剂和自由基引发剂的含水混合物与含有一种或多种含氟单体的单体原料接触;

[0013] (b) 提供足够热量和充分搅拌,使一种或多种含氟单体聚合,从而形成含氟聚合物分散体;和

[0014] (c) 从分散体中分离含氟聚合物。

[0015] 表面活性剂包括选自直链 1- 辛烷磺酸盐,直链 2- 辛烷磺酸盐,直链 1,2- 辛烷二磺酸盐,直链 1- 癸烷磺酸盐,直链 2- 癸烷磺酸盐,直链 1,2- 癸烷二磺酸盐,直链 1- 十二烷磺酸盐,直链 2- 十二烷磺酸盐,直链 1,2- 十二烷二磺酸盐及其混合物的链烷磺酸盐;其中含氟聚合物是非弹性的,含有至少 71 重量%的偏二氟乙烯和具有至少 2%的晶体聚偏二氟乙烯。

[0016] 本发明另一方面提供了按照上述两段任一段内容的方法制造的含氟聚合物。

[0017] 发明具体说明

[0018] 本发明提供了适用于从含氟单体制备非弹性含氟聚合物的表面活性剂。含氟聚合物从包括一种或多种表面活性剂和一种或多种自由基引发剂的聚合反应混合物的含水分

散体（通常是乳液）制得。表面活性剂与通常用于现有含氟聚合物过程的表面活性剂的区别是，前者是非氟化的。更具体地说，它们的分子结构是有限制范围的，以下将具体说明。本发明还提供了在过程中使用这些表面活性剂制备含氟聚合物的方法。可以在以调节分子量的链转移剂，在聚合反应时保持要求的 pH 范围的缓冲剂和减少或消除聚合物在聚合反应容器内表面的粘附的防污剂的存在下，进行制备含氟聚合物的聚合反应。下面将详细讨论每种成分以及制备含氟聚合物时的条件。

[0019] 本发明中使用的术语“含氟聚合物”指含有至少 71 重量%的偏二氟乙烯单元的聚合材料，余量单元是一种或多种含氟单体，乙烯和 / 或丙烯。含氟聚合物基本由偏二氟乙烯构成，以及任选的其他含氟单体单元，或者还可以包括乙烯和 / 或丙烯共聚单体单元。通常，如果包括乙烯和 / 或丙烯，则含氟聚合物除了偏二氟乙烯之外还包括其他含氟单体单元。因此这种包括乙烯和 / 或丙烯单元的含氟聚合物可以是三元共聚物或者是具有四种或更多种单体单元的聚合物。按照本发明制造的含氟聚合物通常含有可测量的结晶偏二氟乙烯，比如由差示扫描量热法 (DSC) 实验中测得存在的晶体熔点所表示。比如，它们可能含有至少 2% 的结晶偏二氟乙烯，通常至少是 5%，有些是 15% 或更高，按照 ASTM E793-01 的方法用 DSC 测得的熔化焓确定。使用以下等式根据熔化焓计算晶体百分比：

[0020]  $\% \text{ 结晶含量} = \text{测得的熔化焓 (焦 / 克)} \times (100) / (105 \text{ 焦 / 克})$ ，

[0021] 其中 105 焦 / 克是偏二氟乙烯常见晶体形式的平衡熔化焓的报道值，该常见形式称作“ $\alpha$  相”或“晶型 II”。

[0022] 含氟聚合物可以是均聚物，共聚物，三元共聚物或来自于三种以上单体的聚合物。它们通常是热塑性的，“热塑性”是指通过应用热量和（通常情况下）压力而成形的能力，比如在模塑和挤塑方法中。按照本发明的方法制得的聚合物例子包括聚偏二氟乙烯均聚物，共聚物，三元共聚物和更高级的聚合物，这些聚合物含有至少 71 重量%的偏二氟乙烯含量，通常是至少 75 重量%。在本发明的一些示例的实施方式中其含量高达约 99 重量%。本发明的特定含氟聚合物包括例如偏二氟乙烯与六氟丙烯、四氟乙烯或三氟乙烯的共聚物，以及偏二氟乙烯与四氟乙烯和六氟丙烯或与四氟乙烯和三氟乙烯的三元共聚物。其他共聚物和三元共聚物中还可以含有除了上述物质以外的含氟单体与偏二氟乙烯组合。以下具体说明适用于本发明的这些其他含氟单体的例子。

[0023] 表面活性剂

[0024] 发明人发现某些小范围内的表面活性剂特别适用于制备含氟聚合物。使用这些表面活性剂，即小范围链长的直链链烷磺酸盐和二磺酸盐，能制备具有高含量偏二氟乙烯的非弹性含氟聚合物。其原因是含氟聚合物的制备通常是在氟化表面活性剂的存在下进行的。通常使用含氟表面活性剂的重要原因是，与典型的非氟化表面活性剂相比，它们具有非常优越的稳定含氟单体和含氟聚合物的乳液的能力。

[0025] 特别值得一提的是，本发明的表面活性剂对其自由基引发剂不包含离子形式的含氟聚合物的聚合反应有效。这是非常令人吃惊的，因为虽然离子型引发剂（比如过硫酸盐）倾向于在含氟聚合物的胶乳颗粒上生成阴离子位，有助于乳液稳定性，而非离子型引发剂（比如有机过氧化物）并不是如此。没有预料到的是，本发明的表面活性剂甚至在使用不产生离子稳定性的引发剂时也能提供很好的乳液稳定性。事实上，使用本发明表面活性剂时能使聚合反应中含氟单体的负载高达反应混合物总量的 20 重量%以上，这使该表面活性

剂的效能进一步提高。乳液乳液在较高浓度时更难稳定,这是本领域中众所周知的。但是本发明的表面活性剂能够稳定这些乳液乳液。

[0026] 本发明表面活性剂在不含离子型引发剂的情况下稳定表面活性剂的能力提供了额外的好处,即分离后的产物具有较低含量的离子形式,在含氟聚合物熔化并被模塑或挤塑成适用的形状时会产生黄色。另外,含氟聚合物中的较低离子含量会降低含氟聚合物含水萃取物的电导率,提高含氟聚合物的电阻率,这对某些应用是特别有利的。这些应用包括,例如建筑物涂层,存在离子型材料会降低电阻率,导致无法对分散体进行足够的充电,在建筑基体上实现恰当的喷涂。其他要求低离子含量的应用包括用于半导体工业供水的水净化薄膜和高纯管道。

[0027] 本发明的表面活性剂中包含或主要由选自下列的链烷磺酸盐组成:C7-C20直链1-链烷磺酸盐,C7-C20直链2-链烷磺酸盐,和C7-C20直链1,2-链烷二磺酸盐。还可以使用上述物质的任意组合。通常使用C8-C12链烷磺酸盐。更具体地说,可以使用直链1-辛烷磺酸盐,直链2-辛烷磺酸盐,直链1,2-辛烷二磺酸盐,直链癸烷磺酸盐,直链2-癸烷磺酸盐,直链1,2-癸烷二磺酸盐,直链1-十二烷磺酸盐,直链2-十二烷磺酸盐,直链1,2-十二烷二磺酸盐及其组合。特别适用于本发明的表面活性剂是1-辛烷磺酸盐,2-辛烷磺酸盐,1,2-辛烷二磺酸盐,1-癸烷磺酸盐,2-癸烷磺酸盐,1,2-癸烷二磺酸盐,1-十二烷磺酸盐,2-十二烷磺酸盐,1,2-十二烷二磺酸盐及其任意混合。这里所用术语“链烷磺酸盐”和以“磺酸盐”或“二磺酸盐”结尾的术语,比如上述所用物质,指链烷磺酸或链烷二磺酸的碱金属盐,铵盐或单烷基,二烷基,三烷基或四烷基取代的铵盐。使用铵离子作为链烷磺酸盐离子的反离子能提供离子含量特别低的含氟聚合物产物。通常使用链烷磺酸钠盐,钾盐和铵盐或其任意混合。

#### [0028] 含氟单体

[0029] 本发明中使用的术语“含氟单体”指能参加自由基聚合反应的氟化和烯属不饱和和单体。本发明中使用的含氟单体可以只包含偏二氟乙烯,或者可以含有本领域中已知的各种其他含氟单体与偏二氟乙烯组合。适用于本发明的含氟单体包含至少一个氟原子,例如可以包含一个氟化烷基,氟化烷氧基或乙烯氟原子。

[0030] 适用于本发明的含氟单体的合适例子中除了偏二氟乙烯之外,还包括氟乙烯,三氟乙烯,四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)。其他含氟单体的非限制性例子包括部分或完全氟化的 $\alpha$ 烯烃,如3,3,3-三氟-1-丙烯,1,2,3,3,3-五氟丙烯,3,3,3,4,4-五氟-1-丁烯,部分氟化的烯烃六氟异丁烯,全氟化乙烯基醚,如全氟甲基乙烯基醚,全氟乙基乙烯基醚,全氟正丙基乙烯基醚和全氟-2-丙氧丙基乙烯基醚,氟化间二氧杂环戊烯,如全氟(1,3-间二氧杂环戊烯)和全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯),和基于例如2-羟乙基烯丙基醚或3-烯丙氧基丙二醇的部分或完全氟化的烯丙基单体。

#### [0031] 自由基引发剂

[0032] 适用于本发明的自由基引发剂是能自发或通过暴露于热或光而提供自由基的化合物或化合物组合(比如氧化还原体系)。加入反应混合物中的自由基引发剂的量足以引发和维持要求的反应速率的聚合反应。添加顺序根据要求的过程和乳胶性质而各不相同。适用引发剂的非限制性例子包括过硫酸盐,过氧化物,偶氮化合物和氧化还原体系,这些都是本领域中众所周知的。这里所用术语“离子型引发剂”是指包括至少一种金属阳离子和/

或铵或取代铵阳离子的盐的自由基引发剂。以下讨论各种引发剂的例子和典型使用条件。

[0033] 自由基引发剂可以包括过硫酸盐,如过硫酸钠,过硫酸钾或过硫酸铵。向反应混合物中添加的过硫酸盐量(以加入反应混合物的单体总重量为基准计)通常是约 0.005-1.0 重量%。

[0034] 自由基引发剂中可以包括有机过氧化物,如烷基氢过氧化物,二烷基或二酰基过氧化物,过氧二碳酸酯和/或过氧酯。一种适用的二烷基过氧化物是过氧化二-叔丁基(DTBP),在反应混合物中的加入量以单体总量为基准计,通常约 0.01 到 5 重量%,更优选是约 0.05 到 2.5 重量%。适用的过氧二碳酸酯引发剂例子包括过氧二碳酸二正丙酯和过氧二碳酸二异丙酯,加入反应混合物的量以单体总量为基准计通常为约 0.5 到 2.5 重量%。适用的过氧酯引发剂例子包括过氧新戊酸叔戊酯,过氧新戊酸叔丁酯和琥珀酸过氧化物。

[0035] 自由基引发剂可以包括偶氮引发剂,其适用例子是二氯化 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)。

[0036] 自由基引发剂可以包括氧化还原体系。“氧化还原体系”是指包括氧化剂,还原剂,和可选作为电子迁移介质的促进剂的体系。促进剂是处于不同氧化状态的组分,能与氧化剂和还原剂发生反应,从而加速整体反应。氧化剂包括,比如过硫酸盐;过氧化物,如过氧化氢;氢过氧化物,如氢过氧化叔丁基和氢过氧化枯烯;和氧化金属盐,比如硫酸铁。还原剂的例子包括甲醛次硫酸钠;亚硫酸钠或钾,亚硫酸氢钠或钾或偏亚硫酸氢钠或钾;抗坏血酸;和还原金属盐。典型的促进剂包括如硫酸亚铁等过渡金属盐。在氧化还原体系中,氧化剂和还原剂的用量通常占单体总量的约 0.01-0.5 重量%。使用促进剂时,其用量以单体总量为基准计通常为约 0.005 到 0.025 重量%。

[0037] 自由基引发剂可以包括如过硫酸盐等离子型引发剂与选自烷基氢过氧化物,二烷基过氧化物,二酰基过氧化物,过氧二碳酸酯,过氧酯及其组合的有机过氧化物的组合。

[0038] 特别适用于组合引发剂的过氧化物包括过氧化二叔丁基,过氧二碳酸二异丙酯和过氧二碳酸二正丙酯。

#### [0039] 链转移剂

[0040] 可以向聚合反应混合物中添加链转移剂,调节产物的分子量。可以在反应开始时一次性加入,或者在反应进行中增量或连续添加。链转移剂的添加量与添加模式取决于所用特定试剂的活性和要求的聚合产物分子量。向聚合反应中添加的链转移剂量以反应混合物中单体总重量为基准计为约 0.1 到 2 重量%。如醇,碳酸酯,酮,酯和醚等氧化化合物可以作为链转移剂。适合作为本发明链转移剂的氧化化合物例子包括异丙醇,丙酮,乙酸乙酯和碳酸二乙酯。适用的其他链转移剂包括,例如卤化碳和氢卤化碳,如氯化碳,氢氯化碳,氟氯化碳和氢氟氯化碳。具体的非限制性例子包括三氯氟甲烷和 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷。另外,可以用乙烷和丙烷作为本发明的链转移剂。

#### [0041] 缓冲剂

[0042] 聚合反应混合物中可选含有缓冲剂,以在聚合反应过程中维持受控的 pH 值。pH 值通常控制在大约 4-8,使产物中形成不需要的颜色最浅。

[0043] 缓冲剂可以包括有机或无机酸或其碱金属盐,或这些无机或有机酸的碱或盐,其有至少一个在大约 4-10 范围内,通常在大约 4.5-9.5 范围内的 pKa 值和/或 pKb 值。适用于本发明的缓冲剂例子包括本领域中众所周知的磷酸盐缓冲剂和乙酸盐缓冲剂。

[0044] 使用过硫酸盐（比如过硫酸钾）作为自由基引发剂时，缓冲剂是特别适用的。这种情况下的优选缓冲剂是乙酸钠。优选乙酸钠缓冲剂量为以向反应添加的过硫酸盐引发剂重量为基准计的约 50-150 重量%。在一个典型实施方式中，引发剂进料包含在水溶液中大致相等重量的过硫酸钾和乙酸钠。

#### [0045] 防污剂

[0046] 通常可以向反应混合物中添加如石蜡或烃油等防污剂，以尽可能减少或消除含氟聚合物对反应器部件的粘附。任何长链饱和烃蜡或油都能实现这种功能。在形成含氟聚合物之前向反应器中添加油或蜡，其用量足以尽可能减少聚合物在反应器部件上的粘附。其量通常正比于反应器的内表面积，其相对量可以是大约 1-40 毫克/厘米<sup>2</sup> 反应器内表面积。如果使用石蜡或烃油作为防污剂，则其用量通常是大约 5 毫克/厘米<sup>2</sup> 反应器内表面积。

#### [0047] 聚合过程

[0048] 按照本发明方法制备含氟聚合物的过程通常是在配备有高效搅拌系统的压力反应器中进行的，使用本领域中已知的设备。聚合反应所用压力可以选自宽压力范围，从大约 280 到 20000kPa，取决于反应设备的性能，所选定的引发剂体系以及所用单体组成。聚合反应的压力通常是大约 2000 到 11000kPa，最优选是大约 2750 到 6900kPa。聚合反应的温度为约 20 到 160°C，取决于选定的引发剂体系，通常是约 35-130°C，最优选是约 65-95°C。

#### [0049] 产物分离

[0050] 从聚合反应过程中过滤凝结的聚合物废物等固体副产物之后，聚合反应的产物是能以该形式使用的含氟聚合物胶乳。以胶乳形式使用时，可以通过添加另外的表面活性剂来稳定胶乳，这种表面活性剂是与聚合反应中所用相同或不同的离子型表面活性剂，或者是非离子型表面活性剂。或者可以使胶乳乳液凝结，分离固体的含氟聚合物，然后进行洗涤和干燥。凝结可以通过添加盐或酸进行，采用过滤等众所周知的方式分离含氟聚合物。或者可以进行机械凝结，比如使用高剪切混料机。发明人发现，在没有添加盐或其他离子型物质作为凝结剂时，机械凝结有助于生成在成形等熔化过程中不会变黄的含氟聚合物。发明人还发现这种凝结作用形成的含氟聚合物具有在产物的含水萃取物中测得的低电导率和高电阻率。这种产物在模塑或挤塑时还不易变黄。获得这些优点的特别有效的方法是，对由本发明的表面活性剂与上述非离子型引发剂组合制备的含氟聚合产物进行机械凝结。分离之后，采用洗涤或其他方法对固体含氟聚合物进行提纯，可以将其干燥成粉末，进一步加工成颗粒。

#### [0051] 实施例

[0052] 以下实施例对本发明的实施情况进行说明，这些实施例不构成对权利要求书范围的限制。在实施例中，除非另有指明，否则都使用去离子水和 ACS 试剂级别的组分。

#### [0053] 实施例 1

[0054] 使用 1-辛烷磺酸钠表面活性剂和过氧化二叔丁基引发剂，按照以下方法制备偏二氟乙烯均聚物。向 7.5 升不锈钢反应器中加入 4.330 千克水，0.004 千克石蜡，0.1000 千克表面活性剂水溶液（包括 0.00264 千克 1-辛烷磺酸钠（98 重量%活性）和 0.09736 千克水）。用氩气吹扫混合物并搅拌 0.5 小时。密封该反应器，继续搅拌，将反应器加热到 120°C。向反应器中添加 0.370 千克偏二氟乙烯和 0.017 千克过氧化二叔丁基。反应器温度稳定在 121°C，反应器压力为 4611kPa。通过在需要时添加偏二氟乙烯，使反应器温度保持



在 121℃,使反应压力保持在 4480kPa。3.5 小时之后,停止偏二氟乙烯进料。在这段时间内向反应器中加入了 1.648 千克的偏二氟乙烯。继续搅拌 0.5 小时,维持温度。停止搅拌和加热。冷却至室温之后,排出过剩的气体,倒出反应器中的胶乳,使其通过不锈钢筛网。胶乳的重量固体测量表明:固体聚合物产量占加入反应器的偏二氟乙烯进料总重量的 81 重量%。

#### [0055] 实施例 2

[0056] 使用 93 重量%活性的 1-辛烷磺酸钠和 1,2-辛烷二磺酸钠的混合物作为表面活性剂以及过硫酸钾作为引发剂,按照以下方法制备偏二氟乙烯/HFP 共聚物。向 7.5 升不锈钢反应器中加入 3.750 千克水,0.004 千克石蜡,0.3000 千克表面活性剂水溶液(包括 0.000677 千克的混合辛烷磺酸钠和 0.2993 千克的水),以及 0.1500 千克引发剂水溶液,1.00 重量%过硫酸钾和 0.90 重量%乙酸钠。用氩气吹扫混合物并搅拌 0.5 小时。密封反应器,继续搅拌,将反应器加热到 80℃。向反应器中加入 0.420 千克偏二氟乙烯,0.060 千克六氟丙烯和 18.0 克异丙醇的 5.00 重量%水溶液。反应器温度稳定在 82℃,反应器压力是 4510kPa。开始时的引发剂水溶液稳定进料速度是大约 0.075 千克/小时,在整个反应过程中保持该速度。通过在需要时以大约分别为 1/0.15/0.045 的比值添加偏二氟乙烯,六氟丙烯和 5.00 重量%的异丙醇水溶液,使反应器温度保持在 82℃,使反应压力保持在 4480kPa。1.55 小时之后,停止偏二氟乙烯,六氟丙烯和 5.00 重量%异丙醇溶液进料。这时,向反应器中添加以下量的物质:1.914 千克偏二氟乙烯,0.276 千克六氟丙烯和 0.285 千克 5.00 重量%的异丙醇溶液。继续搅拌 0.35 小时,维持温度,继续引发剂水溶液进料。停止引发剂水溶液进料,然后继续搅拌和保持反应温度 0.17 小时。停止搅拌和加热。冷却至室温之后,排出过剩的气体,倒出反应器中的胶乳,使其通过不锈钢筛网。反应中形成可以忽略的凝结物。胶乳的重量固体测量表明,以加入反应器的偏二氟乙烯和六氟丙烯单体进料总重量为基准计,固体聚合物产率为 98 重量%。用于使单体转化成聚合物的过硫酸钾量,以偏二氟乙烯和六氟丙烯单体混合重量为基准计,为 0.13 重量%。

#### [0057] 实施例 3

[0058] 使用有机引发剂并通过高剪切混料机的机械剪切使胶乳凝结而进行分离,按照以下方法制备偏二氟乙烯/HFP 共聚物。1-辛烷磺酸钠单水合物纯度 $\geq 99$ 重量%,1-癸烷磺酸钠和二叔丁基过氧化物的纯度都是 98 重量%。

[0059] 引发剂乳液:使 0.3000 千克预先制备和冷却的 0.500 重量% 1-癸烷磺酸钠水溶液,0.6800 千克冷却的水和 0.0200 千克冰冻过氧二碳酸二异丙酯均聚,制备引发剂乳液。使乳液保持在 5-10℃直到输送至反应器中。

[0060] 反应:向 7.5 升不锈钢反应器中加入 4.180 千克水,0.004 千克石蜡,0.1000 千克 5.00 重量%的 1-辛烷磺酸钠单水合物的表面活性剂水溶液,和 0.1850 千克 0.500 重量% 1-癸烷磺酸钠的另一种表面活性剂水溶液。用氩气吹扫混合物并搅拌 0.5 小时。密封反应器,继续搅拌,将反应器加热至 82℃。向反应器中加入 0.358 千克偏二氟乙烯和 0.052 千克六氟丙烯,使压力达到 4590kPa。在 0.28 小时内向反应器中添加 0.100 千克引发剂乳液,然后降低添加速率至大约 0.0600 千克/小时,在整个反应过程中保持该速率。在聚合反应引发作用下,反应器压力降低至 4480kPa,需要时以大约 1/0.135 的比值添加偏二氟乙烯和六氟丙烯的混合物,保持该压力。在反应过程中反应温度保持在 82℃。从添加引发

剂乳液开始 1.7 小时之后,停止偏二氟乙烯和六氟丙烯进料。这时,已经向反应器中添加了 1.226 千克偏二氟乙烯和 0.166 千克六氟丙烯。继续搅拌 0.33 小时,维持温度,继续引发剂乳液进料。然后停止引发剂乳液进料,在 0.17 小时的期间内保持搅拌和反应器温度。停止搅拌和加热。冷却至室温之后,排出过剩的气体,倒出反应器中的胶乳,使其通过不锈钢筛网。胶乳的 pH 值是 4。使用机械剪切使胶乳凝结,在柱中采用逆流方式用水洗涤凝结的固体,然后在喷雾干燥器中除去水分,获得干燥固体。

#### [0061] 实施例 4

[0062] 使用离子型引发剂和缓冲剂,并用盐溶液凝结胶乳进行分离,按照以下方法制备偏二氟乙烯/HFP 共聚物。1-辛烷磺酸钠单水合物纯度为  $\geq 99$  重量%,1-癸烷磺酸钠纯度为 98 重量%。

[0063] 引发剂溶液:混合 0.006331 千克过硫酸铵,0.3000 千克的 0.500 重量%的 1-癸烷磺酸钠水溶液和 0.6937 千克水,制备引发剂溶液。

[0064] 反应:向 7.5 升不锈钢反应器中添加 4.080 千克水,0.1000 千克 11.82 重量%的磷酸氢二钠缓冲水溶液,0.1000 千克 5.00 重量%的 1-辛烷磺酸钠单水合物的表面活性剂水溶液和 0.1850 千克 0.500 重量%的另一种 1-癸烷磺酸钠表面活性剂水溶液。用氩气吹扫混合物,搅拌 0.5 小时。密封反应器,继续搅拌,将反应器加热至 84°C。向反应器中加入 0.334 千克偏二氟乙烯和 0.048 千克六氟丙烯,使压力达到 4530 千帕。在 0.27 小时内向反应器中添加 0.100 千克引发剂溶液,然后降低添加速率至大约 0.0600 千克/小时,在整个反应过程中保持该速率。通过聚合反应引发,反应器压力降至 4480 千帕,按照需要以大约 1/0.135 的比值添加偏二氟乙烯和六氟丙烯的混合物,来保持该压力。在反应过程中,反应温度保持在 82°C。从添加引发剂溶液开始 2.3 小时之后,停止偏二氟乙烯和六氟丙烯进料。这时,已经向反应器中添加了 1.244 千克偏二氟乙烯和 0.168 千克六氟丙烯。继续搅拌 0.33 小时,维持该温度,继续引发剂溶液进料。然后停止引发剂溶液进料,在 0.17 小时内保持搅拌和反应温度。停止搅拌和加热。冷却至室温之后,排出过剩的气体,倒出反应器中的胶乳。胶乳 pH 值是 7。加入硫酸镁溶液使胶乳凝结。使聚合物沉降,除去水相。用水对聚合物进行 4 次浆料洗涤,过滤,在 110°C 烘箱中干燥 64 小时。

#### [0065] 实施例 5

[0066] 使用有机引发剂并通过机械剪切凝结胶乳进行分离,按照以下方法制备偏二氟乙烯均聚物。

[0067] 向 7.5 升不锈钢反应器中添加 4.330 千克水,0.004 千克石蜡和 0.1000 千克 5.817 重量%的 1-辛烷磺酸钠单水合物表面活性剂水溶液。用氩气吹扫混合物,搅拌 0.5 小时。密封反应器,继续搅拌,将反应器加热至 122°C。向反应器中添加 0.258 千克偏二氟乙烯,使压力达到 4500 千帕。在 0.1 小时内向反应器中添加 0.0174 千克过氧化二叔丁基引发剂。将反应器温度稳定并保持在 121°C,引发反应之后,在需要时加入偏二氟乙烯,使反应器温度保持在 4480 千帕。从开始添加引发剂 4.9 小时之后,停止偏二氟乙烯进料。已经向反应器中添加总计 1.348 千克偏二氟乙烯。继续搅拌 0.5 小时,维持温度。停止搅拌和加热。冷却至室温之后,排出过剩的气体,倒出反应器中的胶乳,使其通过不锈钢筛网。使用机械剪切使胶乳凝结,在柱中采用逆流方式用水洗涤凝结的固体,然后在喷雾干燥器中除去水分,获得干燥固体。

## [0068] 实施例 6

[0069] 使用离子型引发剂和缓冲剂,使用盐溶液凝结胶乳进行分离,按照以下方法制备偏二氟乙烯均聚物。

[0070] 引发剂溶液:制备 0.7035 重量%的过硫酸铵引发剂水溶液。

[0071] 反应:向 7.5 升不锈钢反应器中添加 4.230 千克水,0.100 千克 11.73 重量%的磷酸氢二钠缓冲剂水溶液,和 0.1000 千克 5.817 重量% 1-辛烷磺酸钠单水合物的表面活性剂水溶液。用氩气吹扫混合物并搅拌 0.5 小时。密封反应器,继续搅拌,将反应器加热至 123°C。向反应器中加入 0.250 千克偏二氟乙烯,至压力为 4560 千帕。在 0.23 小时内向反应器中添加 0.0300 千克引发剂溶液,然后降低添加速率至大约 0.0600 千克/小时,在整个反应过程中保持该速率。使反应器温度稳定并保持在 121°C,引发反应之后,在需要时加入偏二氟乙烯,使反应器压力保持在 4480 千帕。从开始添加引发剂溶液 2.6 小时之后,停止偏二氟乙烯进料。已经向反应器中添加了总计 1.396 千克偏二氟乙烯。继续搅拌 0.37 小时,维持温度,继续引发剂溶液进料。然后停止引发剂溶液进料,在 0.2 小时内继续搅拌并保持反应温度。停止搅拌和加热。冷却至室温之后,排出过剩的气体,从反应器中倒出胶乳。通过添加硫酸镁溶液使胶乳凝结。使聚合物沉降,除去水相。用水对聚合物进行 4 次浆料洗涤,过滤,在 110°C 烘箱中干燥 63 小时。

## [0072] 分析和测试

[0073] 对上述实施例中制备的含氟聚合物进行以下几项性能标准评价。

[0074] 按照 ASTM E 793-01 方法,使用差示扫描量热计 (DSC) 测量熔化焓,由该测定值表示物质的结晶度。结果如表 1 中所示。

[0075] 表 I :DSC 测得粉末的熔化焓

[0076]

名称	熔化焓,焦/克	%结晶度
偏二氟乙烯/HFP 共聚物		
实施例 3	42.0	40
实施例 4	37.6	36
偏二氟乙烯均聚物		
实施例 5	47.5	45
实施例 6	47.9	46

[0077] 按照上述方法计算,表 1 中所有含氟聚合物样品的结晶聚偏二氟乙烯含量都在 36 和 40%之间,因此都是半结晶的而不是无定形的。

[0078] 按照以下方法测量材料的黄度指数。

[0079] 模塑成片。使用标称 4×2 又 1/8×1/16 英尺内尺寸的矩形不锈钢镜框铸模将粉

末压塑成片。将铸模夹在 Kapton<sup>®</sup> 脱模片和不锈钢板之间,置于 232℃ 的热压机中。在热压机中采用的时间 - 压力变化是小于 10psi 为 5.0 分钟,50psi 是 3.0 分钟,500psi 为 2.0 分钟。取出层叠物置于 30℃ 的冷压机中,时间 - 压力变化是 600psi 为 6.0 分钟。从铸模中取出片状物,测量其泛黄度和厚度。对每个材料制作两个样品,标记为 A 和 B。

[0080] 泛黄度 -C 和厚度测量。按照 ASTM E 313 方法,用透射模式的色度计测量片的黄度指数。在每个片状物的三个不同点处进行测量,对结果取平均值。使用系列号为 500 的 Mitutoyo CD-S8" CT 卡钳测量片状物的厚度。在三个不同点处进行厚度测量,对结果取平均值。结果如表 II 中所示。

[0081] 表 II :模塑片的泛黄度 -C

[0082]

名称	模塑片的 平均泛黄度 -C	模塑片的平均厚度 厘米
偏二氟乙烯 /HFP 共聚物		
实施例 3, 片 A	14	0.163
实施例 3, 片 B	14	0.166
实施例 4, 片 A	58	0.206
实施例 4, 片 B	51	0.193
偏二氟乙烯均聚物		
实施例 5, 片 A	19	0.179
实施例 5, 片 B	17	0.181
实施例 6, 片 A	80	0.196
实施例 6, 片 B	81	0.194

[0083] 从表 II 数据可知,实施例 3 和 5 的偏二氟乙烯 /HFP 共聚物和偏二氟乙烯均聚物分别使用非离子型引发剂并进行机械凝结,其泛黄度远低于实施例 4 和 6 的类似聚合物,后者使用离子型引发剂(过硫酸盐),通过添加盐(过硫酸镁)进行凝结。

[0084] 按照以下方法测量电导率和电阻率,测试上述实施例粉末产物的可萃取离子及其效果。

[0085] 在粉末形式的实施例 3 和 4 的产物测量电导率。按照以下方法测量实施例 3 和 4 粉末对去离子水的电导率。在聚乙烯容器中,向 20.0 克粉末中加去离子水,使总量达到 200.0 克。同时制备不含粉末的去离子水对照例。对每种材料制备两个样品,标记为 A 和 B。用聚乙烯盖子密封容器,在涂料混合机中摇动 1.0 小时。然后使容器静置过夜。将液体吸到 PTFE 管通过玻璃微纤维过滤器(Whatman ZC GF/D 过滤器)进入聚丙烯注射器,将液

体与固体分离。将液体转移到另一个聚乙烯容器中,用电导率计测量液体的电导率。结果如表 III 中所示。

[0086] 表 III :偏二氟乙烯 /HFP 共聚物粉末水相萃取物的电导率

[0087]

名称	电导率,微西门子 / 厘米
实施例 3, 容器 A	2.16
实施例 3, 容器 B	3.16
实施例 4, 容器 A	792
实施例 4, 容器 B	808
水控制样 A	0.99
水控制样 B	0.92

[0088] 从表 III 数据可知,实施例 3 的偏二氟乙烯 /HFP 共聚物使用非离子型引发剂,进行机械凝结,使水产生的电导率远低于实施例 4 的共聚物,后者使用离子型引发剂(过硫酸盐),通过添加盐(硫酸镁)进行凝结。

[0089] 测定实施例 6 和 5 的粉末形式产物的电阻率。静电喷涂应用要求高电阻率,按照以下方法测试粉末性能。使用 Ransburg 涂料电阻率测量设备测定实施例 5 和 6 的粉末各自在异佛尔酮分散剂中形成的分散体的电阻率。进行测量之前,研磨粉末,使用 Cowles 叶片以 40 重量%的固体量将粉末分散在异佛尔酮中,至 Hegman 值达到 7.7 左右。实施例 6 的洗涤和干燥过程的性质使对其进行研磨比实施例 5 更困难。用 Ransburg 设备测定研磨之后的分散体的电阻率。结果如表 IV 所示。

[0090] 表 IV :聚偏二氟乙烯粉末在异佛尔酮中的分散体的电阻率

[0091]

名称	电阻率,千欧
实施例 5	18
实施例 6	7

[0092] 从表 IV 数据可知,实施例 5 的偏二氟乙烯均聚物使用非离子型引发剂并进行机械凝结,表现出远高于实施例 6 均聚物的电阻率,后者使用离子型引发剂(过硫酸盐)并通过添加盐(硫酸镁)进行凝结。

[0093] 虽然已经参考具体实施方式对本发明进行了描述和说明,但是并不意味着本发明限于所述具体内容。而是权利要求的范围包括可设计在其原理和范围内的其他实施例。