



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103665215 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310636962. 1

(22) 申请日 2013. 11. 29

(71) 申请人 中昊晨光化工研究院有限公司
地址 643201 四川省自贡市富顺县晨光路
135 号

(72) 发明人 张金刚 张劲松 徐勇 李静龙

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限
公司 11002

代理人 王文君

(51) Int. Cl.

C08F 14/26(2006. 01)

C08F 8/00(2006. 01)

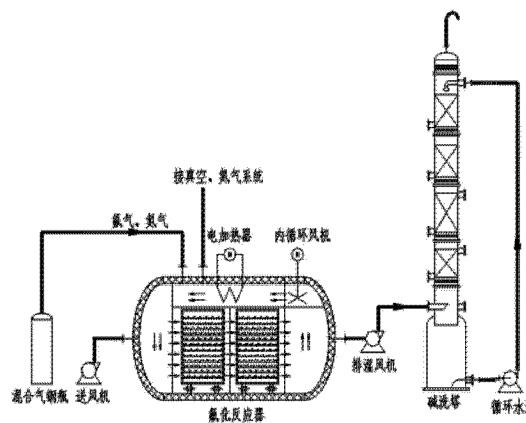
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种 PTFE 悬浮树脂的端基氟化处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 PTFE 悬浮树脂的端基氟化处理方法, 先将 PTFE 树脂湿料干燥至水分含量 0. 05-0. 1%, 再与氟氧混合气在高温高压条件下发生氟化分解反应, 生成 HF、CO₂、SO₃。本发明通过控制各风道风量和风速, 使 PTFE 树脂含水量大大降低, 从现有的 1% 降低至 0. 01%; 同时利用氟气的活性, 在高温高压条件下将 PTFE 分子的磺酸端基和羧酸端基分解, 90% 的端基被裂解成三氧化硫和二氧化碳气体, 随尾气排放。通过本发明所采用的技术方案得到的 PTFE 分子, 含水量及端基含量都明显大大降低, 从而实现提高 PTFE 悬浮树脂的加工性能的目的。



1. 一种 PTFE 悬浮树脂的端基氟化处理方法,其特征在于,先将 PTFE 树脂湿料干燥至水分含量 0.05-0.1%,再与氟氧混合气在高温高压条件下发生氟化分解反应,生成 HF、CO₂、SO₃。

2. 根据权利要求 1 所述端基氟化处理方法,其特征在于,所述氟氮混合气中氟:氧以体积比计 1:2-5。

3. 根据权利要求 1 所述端基氟化处理方法,其特征在于,通入氟氧混合气前,须先控制系统压力为 -0.07--0.09MPa,再通入氟氮混合气。

4. 根据权利要求 1 所述端基氟化处理方法,其特征在于,所述氟化分解反应条件为:压力 0.5-0.7MPa,温度 200-300℃,反应时间 8-9h。

5. 根据权利要求 1 所述端基氟化处理方法,其特征在于,具体步骤如下:

1)、先将经振动筛分水后的 PTFE 湿料均匀的装入到网盘中,网盘孔径为 60 ~ 100 目,然后放到氟化反应器中;

2)、开启送风机、排湿风机、内循环风机和电加热器,PTFE 湿料中夹带的水分通过排湿风机蒸发排放到氟化反应器外;

当 PTFE 物料中的水含量降至 0.05-0.1% 时,关闭送风机和排湿风机,准备通入氟气进行端基处理;

3)、先对氟化反应器抽空,当系统压力为 -0.07--0.09MPa 时,通入氟气和氮气的混合气,当烘箱内的压力升至 0.5-0.7MPa 时,停止进气,开启内循环风机和电加热器进行强制循环、换热,控制烘箱内的温度为 200-300℃,PTFE 分子的端基在进行氟化分解反应;

4)、氟化分解反应进行 8-9h 后,开启尾气吸收系统;氟化反应器内的未参与反应的氟气、氮气以及分解生成的 HF、CO₂、SO₃ 混合气体进入尾气吸收系统中的碱洗塔进行洗涤,生成碱液;

5)、当氟化反应器内的压力降至 0.04-0.06MPa 后,用氮气进行置换、抽真空,当检测氟的残留量小于 1mg/m³ 后,开启送风机、排湿风机进行物料冷却、包装。

6. 根据权利要求 5 所述端基氟化处理方法,其特征在于,从所述氟化反应器底部吸入的循环风经过内循环风机升压,再经电加热器加热至 200-300℃ 后送至出风风道,再经出风风道上的出口均匀的流经每个网盘的顶面和底面,网盘表面的风速为 3-5m/s,通过内循环风机的变频器调节风量和风速,最后再经过回风风道将氟化反应器内的气体送回内循环风机。

一种 PTFE 悬浮树脂的端基氟化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 PTFE 悬浮树脂的端基氟化处理方法,属于高分子材料领域。

背景技术

[0002] 悬浮 PTFE 树脂的合成一般包括聚合反应、粉碎、干燥等几个步骤。传统的聚合工艺是将无机引发剂(过硫酸盐等)和去离子水加入到反应釜中,然后通入 TFE 单体维持在一定温度和压力的工况下进行聚合反应,最后得到 PTFE 悬浮树脂。聚合反应机理如下:

[0003] 1)链引发:包括引发剂分解为初级自由基和初级自由基与单体加成形成单体自由基。

[0004] 氧化还原体系: $S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot -} + Fe^{3+}$

[0005] $S_2O_8^{2-} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot -} + HSO_3^{\cdot}$

[0006] 链增长:四氟乙烯与单体自由基反应

[0007] $SO_4^{\cdot -} CF_2CF_2 \cdot + nCF_2=CF_2 \rightarrow SO_4-CF_2(CF_2CF_2)_nCF_2 \cdot$

[0008] 链终止:

[0009] $SO_4^{\cdot -} CF_2(CF_2CF_2)_nCF_2 \cdot + \cdot CF_2(CF_2CF_2)_mCF_2SO_4^{\cdot -} \rightarrow SO_4^{\cdot -} CF_2(CF_2CF_2)_{m+n+1}CF_2SO_4$

[0010] $SO_4^{\cdot -} CF_2(CF_2CF_2)_{m+n+1}CF_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_3^- CF_2(CF_2CF_2)_{m+n+1}COOH$

[0011] (副反应)。

[0012] 传统的干燥工艺是采用气流干燥法,其主要流程见附图 1。其中,具体控制参数如下:

[0013] (1)、物料在干燥管内的停留时间为 3 ~ 10 秒。

[0014] (2)、尾气的控制温度为 100℃。

[0015] (3)、热空气的进气温度小于 250℃

[0016] (4)、水含量为 0.02 ~ 0.04%。

[0017] 由于聚合时得到的 PTFE 分子端基含有磺酸基团和羧酸基团,当用户进行悬浮 PTFE 树脂加工时,必须进行高温固化,温度大约为 320℃左右,此时 PTFE 分子上的端基会发生裂解,生成 SO_3 或 CO_2 并挥发,在树脂制品的表面形成气孔或者气泡,进而导致制品表面凹凸不平,严重者会导致制品无法使用。

[0018] 然而现有工艺的干燥设备基本都是气流干燥,整个系统是在微正压下进行工作的。较低的干燥温度和压力无法使 PTFE 分子端基的基团在短时间内裂解,因而有必要对现有干燥系统进行改造,将 PTFE 分子端基的磺酸基团和羧酸基团基尽可能在干燥过程中裂解,从而保证后期良好的加工性能。

发明内容

[0019] 本发明的目的是提供一种 PTFE 悬浮树脂的端基氟化处理方法。

[0020] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0021] 一种 PTFE 悬浮树脂的端基氟化处理方法,先将 PTFE 树脂湿料干燥至水分含量

0.05-0.1%，再与氟氧混合气在高温高压条件下发生氟化分解反应，生成 HF、CO₂、SO₃。

[0022] 在上述端基氟化处理方法中，所述氟氮混合气中氟：氧以体积比计 1:2-5。

[0023] 在上述端基氟化处理方法中，通入氟氧混合气前，须先控制系统压力为 -0.07--0.09MPa，再通入氟氮混合气。

[0024] 所述氟化分解反应条件为：压力 0.5-0.7MPa，温度 200-300℃，反应时间 8-9h。

[0025] 作为本发明优选的实施方式，上述端基氟化处理方法，具体包括如下步骤：

[0026] 1)、先将经振动筛分水后的 PTFE 湿料均匀的装入到网盘中，网盘孔径为 60 ~ 100 目，然后放到氟化反应器中；

[0027] 2)、开启送风机、排湿风机、内循环风机和电加热器，PTFE 湿料中夹带的水分通过排湿风机蒸发排放到氟化反应器外；

[0028] 当 PTFE 物料中的水含量降至 0.05-0.1% 时（主要是根据干燥时间来确定，一般在 250℃ 下，10 个小时），关闭送风机和排湿风机，准备通入氟气进行端基处理；

[0029] 3)、先对氟化反应器抽空，当系统压力为 -0.07--0.09MPa 时，通入氟气和氮气的混合气，当烘箱内的压力升至 0.5-0.7MPa 时，停止进气，开启内循环风机和电加热器进行强制循环、换热，控制烘箱内的温度为 200-300℃，PTFE 分子的端基在高温下进行氟化分解反应；

[0030] 4)、氟化分解反应进行 8-9h 后，开启尾气吸收系统；氟化反应器内的未参与反应的氟气、氮气以及分解生成的 HF、CO₂、SO₃ 等混合气体缓慢进入尾气吸收系统中的碱洗塔进行洗涤，生成 KF 等碱液；

[0031] 5)、当氟化反应器内的压力降至 0.04-0.06MPa 后，用氮气进行置换、抽真空，当检测氟的残留量小于 1mg/m³ 后，开启送风机、排湿风机进行物料冷却、包装。

[0032] 在本发明中，从氟化反应器底部吸入的循环风经过内循环风机升压，再经电加热器加热至 200-300℃ 后送至出风风道，在风道内风的动压降低，静压提高，进而可以保证每个出风口的风量、风压均匀，再经风道上的出口均匀的流经每个网盘的顶面和底面，网盘表面的风速为 3-5m/s，通过内循环风机的变频器调节风量和风速，最后再经过回风风道将氟化反应器内的气体送回内循环风机。

[0033] 本发明通过控制各风道风量和风速，使 PTFE 树脂含水量大大降低，从现有的 1% 降低至 0.01%；同时利用氟气的活性，在高温高压条件下将 PTFE 分子的磺酸端基和羧酸端基分解，90% 的端基被裂解成三氧化硫和二氧化碳气体，随尾气排放。通过本发明所采用的技术方案得到的 PTFE 分子，含水量及端基含量都明显大大降低，从而实现提高 PTFE 悬浮树脂的加工性能的目的。

附图说明

[0034] 图 1 为传统 PTFE 悬浮树脂的干燥方法。

[0035] 图 2 为本发明 PTFE 悬浮树脂的端基处理方法。

[0036] 图 3 为本发明氟化反应器的工作原理图。

具体实施方式

[0037] 以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

[0038] 实施例 1

[0039] 以某一生产合成得到的 PTFE 悬浮树脂为例,对其进行湿料处理,如图 2、图 3 所示:

[0040] 1)、先将 PTFE 湿料均匀的装入到 80 目网盘中,然后放到氟化反应器中;

[0041] 2)、开启送风机、排湿风机、内循环风机和电加热器,PTFE 湿料中夹带的水分会在高温下蒸发,并通过排湿风机排放到氟化反应器外;当 PTFE 物料中的水含量降至 0.1% 时,关闭送风机和排湿风机,准备通入氟气进行端基处理;

[0042] 3)、先对氟化反应器抽空,当系统压力为 -0.08MPa 时,通入氟气和氮气的混合气,氟气:氮气=1:3,当烘箱内的压力为 0.6MPa 时,停止进气,开启内循环风机和电加热器进行强制循环、换热,控制烘箱内的温度为 $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$,PTFE 分子的端基在高温下进行氟化分解反应;

[0043] 4)、氟化分解反应进行 9h 后,开启尾气吸收系统;氟化反应器内的未参与反应的氟气、氮气以及分解生成的 HF、 CO_2 、 SO_3 等混合气体缓慢进入尾气吸收系统中的碱洗塔进行洗涤,生成 KF 等碱液;

[0044] 5)、当氟化反应器内的压力降至 0.05MPa 后,用氮气进行置换、抽真空,当检测氟气的残留量 $0.92\text{mg}/\text{m}^3$ 合格后,开启送风机、排湿风机进行物料冷却、包装。

[0045] 对分离后 PTFE 成品检测,其含水量为 0.01%;利用红外检测 PTFE 端基含量为 10%。

[0046] 实施例 2

[0047] 本实施例提供一种 PTFE 湿料处理的方法,具体如下:

[0048] 1)、先将 PTFE 湿料均匀的装入到 60 目网盘中,然后放到氟化反应器中;

[0049] 2)、开启送风机、排湿风机、内循环风机和电加热器,PTFE 湿料中夹带的水分会在高温下蒸发,并通过排湿风机排放到氟化反应器外;当 PTFE 物料中的水含量降至 0.05% 时,关闭送风机和排湿风机,准备通入氟气进行端基处理;

[0050] 3)、先对氟化反应器抽空,当系统压力为 -0.07MPa 时,通入氟气和氮气的混合气,氟气:氮气=1:2,当烘箱内的压力为 0.5MPa 时,停止进气,开启内循环风机和电加热器进行强制循环、换热,控制烘箱内的温度为 $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$,PTFE 分子的端基在高温下进行氟化分解反应;

[0051] 4)、氟化分解反应进行 9h 后,开启尾气吸收系统;氟化反应器内的未参与反应的氟气、氮气以及分解生成的 HF、 CO_2 、 SO_3 等混合气体缓慢进入尾气吸收系统中的碱洗塔进行洗涤,生成 KF 等碱液;

[0052] 5)、当氟化反应器内的压力降至 0.06MPa 后,用氮气进行置换、抽真空,当检测氟气的残留量 $0.91\text{mg}/\text{m}^3$ 后,开启送风机、排湿风机进行物料冷却、包装。

[0053] 对分离后 PTFE 成品检测,其含水量为 0.012%;利用红外检测 PTFE 端基含量为 11%。

[0054] 实施例 3

[0055] 本实施例提供一种 PTFE 湿料处理的方法,具体如下:

[0056] 1)、先将 PTFE 湿料均匀的装入到 100 目网盘中,然后放到氟化反应器中;

[0057] 2)、开启送风机、排湿风机、内循环风机和电加热器,PTFE 湿料中夹带的水分会在高温下蒸发,并通过排湿风机排放到氟化反应器外;当 PTFE 物料中的水含量降至 0.08% 时,

关闭送风机和排湿风机,准备通入氟气进行端基处理;

[0058] 3)、先对氟化反应器抽空,当系统压力为 -0.09MPa 时,通入氟气和氮气的混合气,氟气:氮气=1:5,当烘箱内的压力为 0.7MPa 时,停止进气,开启内循环风机和电加热器进行强制循环、换热,控制烘箱内的温度为 $200\text{--}300^\circ\text{C}$,PTFE 分子的端基在高温下进行氟化分解反应;

[0059] 4)、氟化分解反应进行 8h 后,开启尾气吸收系统;氟化反应器内的未参与反应的氟气、氮气以及分解生成的 HF、 CO_2 、 SO_3 等混合气体缓慢进入尾气吸收系统中的碱洗塔进行洗涤,生成 KF 等碱液;

[0060] 5)、当氟化反应器内的压力降至 0.04MPa 后,用氮气进行置换、抽真空,当检测氟气的残留量 $0.89\text{mg}/\text{m}^3$ 后,开启送风机、排湿风机进行物料冷却、包装。

[0061] 对分离后 PTFE 成品检测,其含水量为 0.013% ;利用红外检测 PTFE 端基含量为 15% 。

[0062] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

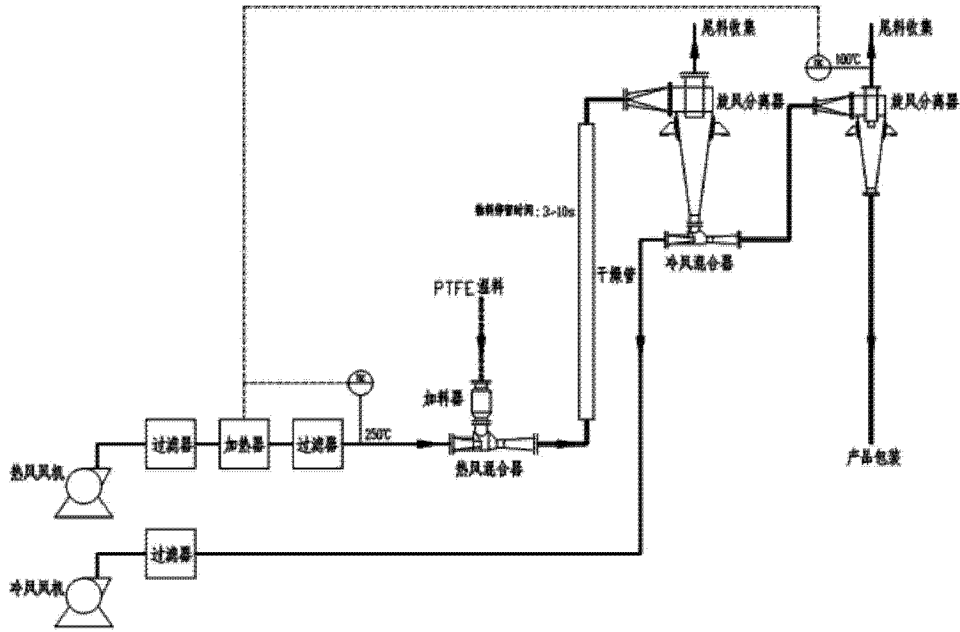


图 1

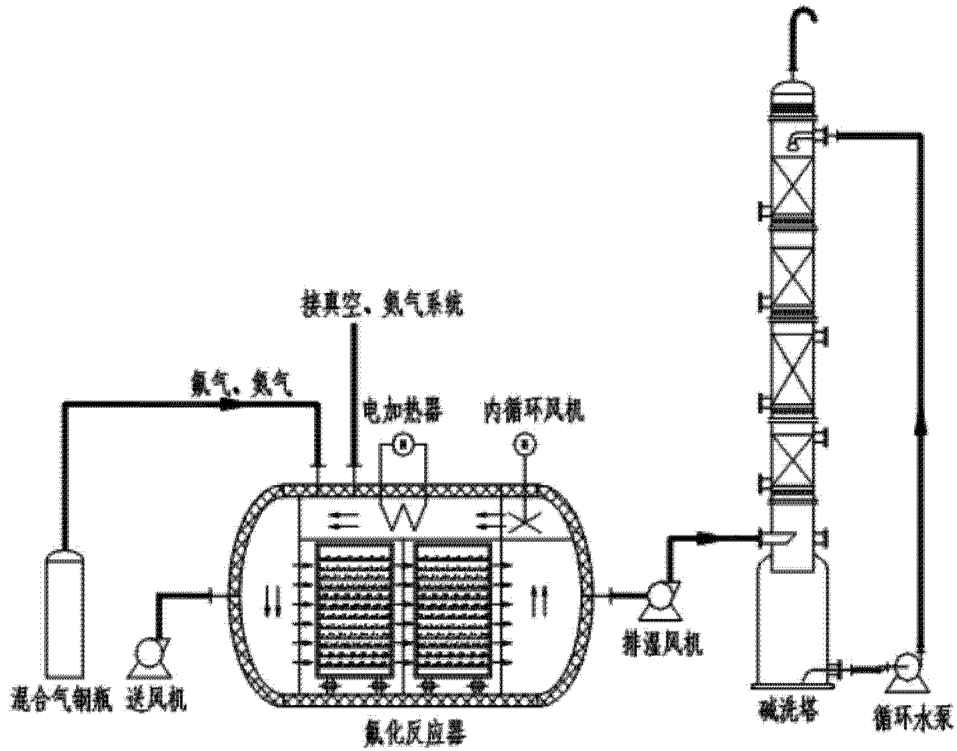


图 2

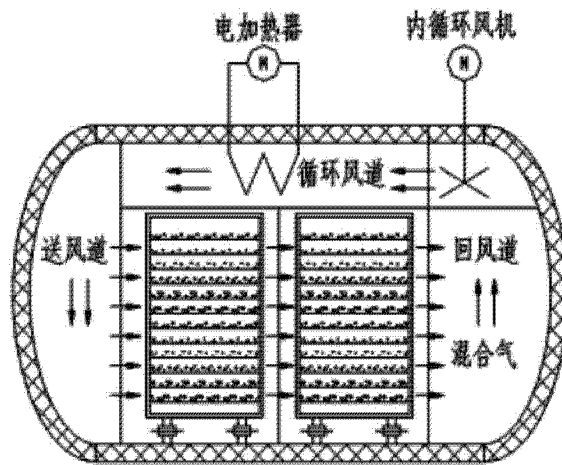


图 3