



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103351446 B

(45) 授权公告日 2015.08.26

(21) 申请号 201310317382.6

倒数第 1 段至第 3 栏第 3 段。

(22) 申请日 2013.07.25

US 4569978 A, 1986.02.11, 实施例 10.

US 4360652 A, 1982.11.23, 实施例 1.

(73) 专利权人 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

审查员 李玲娟

(72) 发明人 兰军 张建新 李斌 王先荣
余金龙 赵少春 高家勇 白鲸

(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 王朋飞

(51) Int. Cl.

C08F 214/22(2006.01)

C08F 2/38(2006.01)

(56) 对比文件

US 2004171776 A1, 2004.09.02, 实施例 1,
说明书第 [0011]-[0038] 段。

CN 102585077 A, 2012.07.18, 实施例 1.

CN 101003589 A, 2007.07.25, 实施例 1.

CN 101195669 A, 2008.06.11, 实施例 1.

US 6734264 B1, 2004.05.11, 说明书第 1 栏

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高拉伸强度聚偏氟乙烯的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高拉伸强度聚偏氟乙烯 (PVDF) 的聚合方法。其特征在于,采用有机过氧化物作为引发剂,以低级烷烃作为分子量调节剂,使偏氟乙烯 (VDF) 和任选的共聚单体在低温下进行自由基聚合制备高拉伸强度的 PVDF 均聚物或共聚物的方法。得到的聚偏氟乙烯树脂结晶度高、分子量高、拉伸强度大于 60MPa。

1. 一种高拉伸强度聚偏氟乙烯的制备方法,在引发剂和分子量调节剂存在条件下,在水分散体系中,使偏氟乙烯(VDF)和另一种共聚单体进行自由基聚合;其特征在于,包括如下步骤:

(1) 向反应器中加入 pH 值调节剂、石蜡和水,制得石蜡质量体积浓度 0 ~ 1.0g/L、pH 调节剂质量体积浓度 0.5 ~ 2.0g/L 的乳液;

(2) 向步骤(1)所述反应器中加入偏氟乙烯和另一种共聚单体的混合单体,使所述反应器的压力达到 2.0 ~ 6.0MPa;聚合温度为 40 ~ 55°C;

(3) 在 2.0 ~ 6.0MPa 的压力及 40 ~ 75°C 的温度下,向步骤(2)所述反应器中加入初始引发剂引发聚合反应,然后向其中加入分子量调节剂;

(4) 向步骤(3)所述反应器中分批加入混合单体,维持所述反应器中的压力不变;连续加入引发剂,直至聚合反应结束;所述的引发剂选自过氧化二月桂酰、偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丁腈盐酸盐、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈中的一种;

(5) 反应结束后将所得聚合物进行凝聚、洗涤即得高强度的聚偏氟乙烯树脂;

其中,所述步骤(3)中加入引发剂为全部引发剂加入量的 1 ~ 5%,其余引发剂在步骤(4)中加入。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂的加入量为在水分散体系中质量体积浓度为 0.1 ~ 1g/L。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的分子量调节剂为氢气、甲烷、乙烷,丙烷,异戊烷、一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的制备方法,其特征在于,所述分子量调节剂在水分散体系中的质量体积浓度为 0.2 ~ 0.5g/L。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法,所述另一种共聚单体为四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、全氟烷基乙烯基醚中的一种或多种;

所述另一种共聚单体质量为偏氟乙烯质量的 8.5% ~ 10%。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述 pH 值调节剂选自磷酸氢二钠、硼砂、碳酸氢铵中的一种。

7. 根据权利要求 1 或 6 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中将引发剂配制成 1wt% - 10wt% 水溶液,加入反应釜。

8. 根据权利要求 1 或 6 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中将引发剂配制成水溶液,浓度控制为 3wt% ~ 8%,连续加入反应釜。

一种高拉伸强度聚偏氟乙烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机化学领域,具体涉及一种含氟聚合物的制备方法。

背景技术

[0002] 聚偏氟乙烯(PVDF)树脂主要是指偏氟乙烯均聚物或者偏氟乙烯与其他少量含氟乙烯基单体的共聚物,PVDF树脂兼具氟树脂和通用树脂的特性,除具有良好的耐化学腐蚀性、耐高温性、抗氧化性、耐候性、耐射线辐射性能外,还具有压电性、介电性、热电性等特殊性能,是目前含氟塑料中产量名列第二位的大产品,全球年产能超过4.3万吨。PVDF应用主要集中在石油化工、电子电气和氟碳涂料三大领域,由于PVDF良好的耐化学性、加工性及抗疲劳和蠕变性,是石油化工设备流体处理系统整体或者衬里的泵、阀门、管道、管路配件、储槽和热交换器的最佳材料之一。其良好的化学稳定性、电绝缘性能,使制作的设备能满足TOCS以及阻燃要求,被广泛应用于半导体工业上高纯化学品的贮存和输送,近年来采用PVDF树脂制作的多孔膜、凝胶、隔膜等,在锂二次电池中应用,目前该用途成为PVDF需求增长最快的市场之一。PVDF是氟碳涂料最主要原料之一,以其为原料制备的氟碳涂料已经发展到第六代,由于PVDF树脂具有超强的耐候性,可在户外长期使用,无需保养,该类涂料被广泛应用于发电站、机场、高速公路、高层建筑等;另外PVDF树脂还可以与其他树脂共混改性,如PVDF与ABS树脂共混得到复合材料,已经广泛应用于建筑、汽车装饰、家电外壳等。

[0003] 聚偏氟乙烯聚合工艺发展至今已经作很大的改进。以过硫酸盐等无机过氧化物作为引发剂,制备的PVDF存在不稳定的端基,从而造成热稳定性差,且制品色泽差。US3,193,539公开了采用二叔丁基过氧化物(DTBP) $[(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3]$ 作为引发剂引发聚合PVDF树脂的反应温度为 $120 \sim 145^\circ C$ 、压力为 $2.1 \sim 6.9 MPa$ 。采用DTBP作为引发剂反应温度偏高,制得的PVDF的结晶度低,且缺陷多,则其拉伸强度低。以二异丙基过氧化物二碳酸酯(IPP) $[(CH_3)_2CHOC(=O)OOC(=O)CH(CH_3)_2]$ 为引发剂合成PVDF的温度低,PVDF树脂结晶度高,但是在高温下存在易脱除氟化氢而造成热不稳定性。US 5093427公开了以甲醇作为分子量调节剂制备PVDF树脂,甲醇对聚合速率没有影响,但是不能有效控制PVDF的摩尔质量。

发明内容

[0004] 本发明采用氧化还原体系作为引发剂降低反应温度提高PVDF的结晶度,减少缺陷,提高树脂的拉伸强度。选用一种分子量调节剂封树脂末端,从而提高树脂的热稳定性,改善制品色泽。

[0005] 针对本领域的不足之处,本发明的目的是提出一种高拉伸强度聚偏氟乙烯的制备方法。

[0006] 本发明的另一目的是提出所述制备方法制备得到的聚合物。

[0007] 实现本发明上述目的的技术方案为:

[0008] 一种高拉伸强度聚偏氟乙烯的制备方法,在引发剂和分子量调节剂存在条件下,

在水分散体系中,使偏氟乙烯(VDF)和另一种共聚单体进行自由基聚合,

[0009] 其中,所述的引发剂选自过碳酸二(2-乙基己酯)、过氧化二月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丁脒盐酸盐、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈中的一种。优选偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丁脒盐酸盐。

[0010] 由于无机引发体系给树脂末端带来热不稳定基团,且给树脂带入无机杂质,造成树脂制备色泽差,本发明所用偶氮类引发剂引发温度低(引发温度40-75℃)低于现有技术采用的引发温度,更利于生成高结晶度树脂,提高其拉伸强度。

[0011] 其中,所述所述引发剂的加入量为在水分散体系中质量体积浓度为0.1~1g/L,采用连续补加的方式加入。引发剂的用量不仅影响反应速率(本技术方案中应速率为1.5g/L.min~4.5g/L.min)和分子量,对乳液粒度也有很大影响。引发剂用量不同对乳液聚合有不同的影响。引发剂用量过低,则单釜产量会降低。本技术方案的最佳产量为13Kg(以50L反应釜为基础),如果引发剂的量太少,产量只有最佳产量的1/4-3/4。引发剂少,反应速度慢,所得聚偏氟乙烯分子量低,强度也会降低。体系粘度增高。引发剂用量增加,聚合体系中引发剂浓度增加,初期形成自由基数目增加,反应速率增加,但是粒子间碰撞几率增加,链终止的频率增加,聚合物的平均分子量低。当引发剂用量过大时,容易使乳液聚合过程的稳定性降低,主要是因为过量的引发剂和乳化剂起到了电解质的作用。

[0012] 其中,所述的分子量调节剂为氢气、甲烷、乙烷,丙烷,异戊烷、一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳中的一种或多种。

[0013] 其中,所述所述分子量调节剂在水分散体系中的质量体积浓度为0.2~0.5g/L。以分段加入方式加入。这些分子量调节剂聚偏氟乙烯的分子量,可以使聚偏氟乙烯树脂的末端基团转化为 $-CF_2H$,从而增加了PVDF树脂的热稳定性,减少PVDF分子的缺陷,从而提高PVDF树脂的拉伸强度,且还会改善树脂的后续加工性能。本发明优选采用甲烷、乙烷、一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。为了得到期望的分子量,分子量调节剂的加入量与引发剂量和分子量调节剂的连转移效率有关。分子量调节剂的量过少,制备的PVDF树脂分子量过大,但是末端基团不会最大限度的转化为 $-CF_2H$,从而造成PVDF树脂的热稳定性差,增加PVDF分子的缺陷,从而降低PVDF树脂的拉伸强度,且还会不利于树脂的后续加工。分子量调节剂过多,造成聚合速率低,且树脂的分子量小,降低树脂的拉伸强度。

[0014] 其中,所述另一种共聚单体为四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、全氟烷基乙烯基醚中的一种或多种。

[0015] 所述另一种共聚单体质量为偏氟乙烯质量的0%~10%。

[0016] 所述的制备方法,具体包括如下步骤:

[0017] (1)向反应器中加入pH调节剂、石蜡和水,制得石蜡质量体积浓度0.~1.0g/L、pH调节剂质量体积浓度0.5~2.0g/L的乳液;

[0018] (2)向步骤(1)所述反应器中加入偏氟乙烯和另一种共聚单体的混合单体,使所述反应器的压力达到2.0~6.0MPa;聚合温度为40~75℃,

[0019] 3)在2.0~6.0MPa的压力及40~75℃的温度下,向步骤(2)所述反应器中加入引发剂引发聚合反应,然后向其中加入分子量调节剂;

[0020] (4)向步骤(3)所述反应器中分批加入混合单体,维持所述反应器中的压力不变;连续加入引发剂,直至聚合反应结束;

- [0021] (5) 反应结束后将所得聚合物进行凝聚、洗涤即得高强度的聚偏氟乙烯树脂。
- [0022] 其中,所述 pH 值调节剂选自磷酸氢二钠、硼砂、碳酸氢铵中的一种。
- [0023] 其中,所述步骤(3)中加入引发剂为全部引发剂加入量的 1~5%,其余引发剂在步骤(4)中加入。
- [0024] 具体地,所述步骤(3)中将引发剂配制成 1wt%-10wt% 水溶液,加入反应釜。步骤(4)中将引发剂配制成水溶液,浓度控制为 3wt%~8%,连续加入反应釜。可采用计量泵以 5ml/min~20ml/min 的速度加入。
- [0025] 本发明所述制备方法制备得到的聚合物。所得到的聚偏氟乙烯树脂拉伸强度大于 60MPa。
- [0026] 本发明的有益效果在于:
- [0027] 采用偶氮类引发剂,相比于现有技术中常规的无机引发剂,加快了聚合速率,而且产物色泽更好,强度提高;通过控制分子量调节剂的种类和加入量,控制了产物的分子量,保证制备得到的聚偏氟乙烯有良好的机械性能。

具体实施方式

[0028] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。若未特别指明,实施例中所用的试剂均为常规市售试剂,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。

[0029] 聚偏氟乙烯的性能测试方法如下:

[0030] (1) PVDF 树脂的结晶度测定

[0031] 使用 TA instrument Japan 株式会社的 DSC2920 作为装置,以下述条件进行 DSC 测定(差示扫描热量测定)。在 60°C~熔解终止温度(约 190°C)引出计算吸热量的基线,设 PVDF 的结晶熔解热量为 104.7(J/g),计算出结晶度。

[0032] 试样重量:约 5mg

[0033] 试样皿:铝盘

[0034] 升温速度:5°C/min

[0035] 吹扫气体:氮气

[0036] 气体流量:20ml/min.

[0037] (2) PVDF 树脂的重均分子量测定

[0038] 将 PVDF 树脂以 1.0mg/ml 的浓度溶解在 DMF 中,得到试样液,使用 50ml 该试样液,在以下条件下进行 GPC 测定,求出其重均分子量(PMMA 换算)。

[0039] 装置:HLC-8220GPC(东曹株式会社)

[0040] 柱:Shodex KF-606M, KF-601

[0041] 移动相:0.6ml/min DMF

[0042] 检测器:示差折光检测器

[0043] (3) 拉伸强度测试方法根据 ASTM D638。

[0044] (4) 熔点测试方法根据 ASTM D3148。

[0045] 实施例 1

[0046] 在 50L 的高压反应釜中进行本发明的间歇式自由基乳液制备,以制备聚偏氟乙烯

树脂。在反应釜中加入 30L 无离子水,加入固体石蜡 20g,硼砂 35g。然后反应釜中蒸气空间的空气先用氮气置换至氧含量小于 30ppm。然后利用偏氟乙烯 (VDF) 单体置换反应釜,使其氧含量小于 20ppm。通过计量泵向反应釜中加入 300g5wt% 的全氟辛酸铵水溶液。开启反应釜搅拌,将反应釜液相温度升至 45℃。采用隔膜压缩机加入纯偏氟乙烯(VDF)至反应釜压力 4.0MPa。

[0047] 加入 20g 的 5wt% 的偶氮二异丁酸二甲酯的水溶液开始引发反应。在反应过程中用补加偏氟乙烯 (VDF) 单体维持反应釜压力 4.0MPa,反应温度 45℃,加入分子量调节剂甲烷 12g。反应过程中采用计量泵以 10ml/min 的速度连续补加浓度为 5wt% 的偶氮二异丁酸二甲酯的水溶液引发剂。反应时间为 130min,停止搅拌,回收反应釜中未反应混合单体,且放出乳液。乳液固含量为 26.1%。反应速率为 2.6g/(L.min)。将乳液机械凝聚洗涤,真空干燥,送样检测结果见表 1。

[0048] 本实施例产量为 13Kg,产物分子量 Mw 为 410 万;本技术方案合成的乳液粒径大,平均粒径为 0.26 μm。一般分子量越大,乳液粒径就越大。常规聚偏氟乙烯乳液的平均粒径为 0.22 μm 左右。

[0049] 对比实施例 1

[0050] 在实施例 1 的基础上减少连续补加引发剂的量。反应过程中采用计量泵以 5ml/min 的速度连续补加浓度为 2wt% 的偶氮二异丁酸二甲酯的水溶液引发剂。反应速度慢,且到后期反应速度接近零,停止反应。投料量只有预计的 2/3。反应时间为 180min,乳液固含量为 17.5%。反应速率为 1.2g/(L.min)。将乳液机械凝聚洗涤,真空干燥,送样检测结果见表 1。产物聚偏氟乙烯乳液的平均粒径为 0.22 μm。如果引发剂的量太少,则单釜产量会降低,本对比产量只有 6Kg。引发剂少,反应速度慢,所得聚偏氟乙烯分子量低,强度也会降低。

[0051] 对比实施例 2

[0052] 在实施例 1 的基础上提高反应温度至 75℃,其他条件不变。反应时间为 90min。乳液固含量为 26.4%,反应速率为 3.8g/(L.min)。将乳液机械凝聚洗涤,真空干燥,送样检测结果见表 1。产物聚偏氟乙烯乳液的平均粒径为 0.22 μm。

[0053] 表 1 检测结果

[0054]

项目	单位	实施例 1	对比实施例 1	对比实施例 2
熔点	℃	166	167	166
结晶度	%	68	63	59
分子量	万	356	312	239
拉伸强度	MPa	62.5	58.3	51.0

[0055] 实施例 2

[0056] 在 50L 的高压反应釜中进行本发明的间歇式自由基乳液制备,以制备聚偏氟乙烯树脂。在反应釜中加入 30L 无离子水,加入液体石蜡 15g,硼砂 35g。然后反应釜中蒸气空

间的空气先用氮气置换至氧含量小于 30ppm。然后利用偏氟乙烯 (VDF) 单体置换反应釜,使其氧含量小于 20ppm。通过计量泵向反应釜中加入 300g5wt% 的全氟辛酸铵水溶液。开启反应釜搅拌,将反应釜液相温度升至 55℃。采用隔膜压缩机加入纯偏氟乙烯(VDF)至反应釜压力 4.0MPa。

[0057] 加入 15g 的 5wt% 的偶氮二异丁脒盐酸盐的水溶液开始引发反应。在反应过程中用补加偏氟乙烯 (VDF) 单体维持反应釜压力 4.0MPa,反应温度 55℃,加入分子量调节剂甲烷 12g。反应过程中采用计量泵以 10ml/min 的速度连续补加浓度为 7.5wt% 的偶氮二异丁脒盐酸盐的水溶液引发剂。反应达到预定投料量后,停止搅拌,回收反应釜中未反应混合单体,且放出乳液。反应时间为 110min,乳液固含量为 26.1%。反应速率为 3.0g/(L.min)。将乳液机械凝聚洗涤,真空干燥,送样检测结果见表 2。

[0058] 产物分子量 Mw 为 410 万,平均粒径为 0.26 μm。

[0059] 实施例 3

[0060] 在 50L 的高压反应釜中进行本发明的间歇式自由基乳液制备,以制备聚偏氟乙烯树脂。在反应釜中加入 30L 无离子水,加入液体石蜡 15g,硼砂 35g。然后反应釜中蒸气空间的空气先用氮气置换至氧含量小于 30ppm。然后利用偏氟乙烯 (VDF) 与六氟丙烯(HFP) 的混合单体置换反应釜,使其氧含量小于 20ppm。通过计量泵向反应釜中加入 300g5wt% 的全氟辛酸铵水溶液。开启反应釜搅拌,将反应釜液相温度升至 55℃。采用隔膜压缩机加入偏氟乙烯(VDF)与六氟丙烯(HFP)的混合单体(六氟丙烯为偏氟乙烯质量的 8.5%)至反应釜压力 4.0MPa。

[0061] 加入 20g 的 5wt% 的偶氮二异丁脒盐酸盐的水溶液开始引发反应。在反应过程中用补加偏氟乙烯 (VDF) 单体维持反应釜压力 4.0MPa,反应温度 55℃,加入分子量调节剂甲烷 12g。反应过程中采用计量泵以 10ml/min 的速度连续补加浓度为 9wt% 的偶氮二异丁脒盐酸盐的水溶液引发剂。反应达到预定投料量后,停止搅拌,回收反应釜中未反应混合单体,且放出乳液。反应时间为 115min,乳液固含量为 27.5%。反应速率为 3.2g/(L.min)。将乳液机械凝聚洗涤,真空干燥,送样检测结果见表 2。

[0062] 产物分子量 Mw 为 410 万,平均粒径为 0.26 μm。

[0063] 表 2 检测结果

[0064]

项目	单位	实施例 2	实施例 3
熔点	℃	166	148
结晶度	%	67.5	65.2
分子量	万	348	362
拉伸强度	MPa	61.3	60.8

[0065] 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。