



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95197326.6

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104446C

[22] 申请日 1995.12.15 [21] 申请号 95197326.6

[30] 优先权

[32] 1995. 1.18 [33] US [31] 08/374,010

[86] 国际申请 PCT/US95/16323 1995.12.15

[87] 国际公布 WO96/22313 英 1996.7.25

[85] 进入国家阶段日期 1997.7.14

[71] 专利权人 W·L·戈尔及同仁股份有限公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 H·S 吴 J·黑格巴斯 陈新康

陈建国

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 聚四氟乙烯颗粒的含水微乳状液及其制备方法

[57] 摘要

本发明描述了一种含水微乳状液的聚合过程，其中由四氟乙烯单体制得非常小的胶体聚合物颗粒。所述聚合过程包括形成至少一种液态饱和有机化合物的微乳状液；在微乳状液中加入四氟烷基单体；以及在混合物中加入自由基引发剂引发聚合。

1. 一种制备聚四氟乙烯颗粒的含水微乳状液的方法，它包括：
- 5 a) 将水、全氟化烃、一种或多种氟化表面活性剂和任选的共溶剂或无机盐混合，形成至少一种液态饱和全氟脂肪烃或芳香烃的含水微乳状液或至少一种最多含 2 个氧、硫或氮原子的液态饱和全氟脂肪烃或芳香烃的含水微乳状液，其中全氟化烃的用量为 0.1—40 重量%，表面活性剂和任选的共表面活性剂为 0.1—40 重量%，余量为水；
- 10 b) 在微乳状液中加入气态四氟乙烯单体；以及
- c) 将微乳状液的温度调节至 0—150°C，向步骤 b) 的混合物中加入自由基引发剂引发聚合，反应时间为 1—500 分钟。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中液态全氟饱和脂肪烃或芳香烃选自全氟饱和脂肪族化合物，全氟芳香族化合物，全氟烷基胺和在环内含氧、硫或氮的全氟饱和和环烷族化合物。
- 15 3. 一种聚四氟乙烯颗粒的含水微乳状液，其中平均颗粒尺寸为 0.01-0.08 微米，该微乳状液含有至少一种液态饱和全氟脂肪烃或芳香烃或至少一种含 1 或 2 个氧、硫或氮原子的液态饱和全氟脂肪烃或芳香烃，其中全氟化烃的用量为 0.1—40 重量%，表面活性剂和任选的共表面活性剂为 0.1—40 重量%，余量为水。
4. 如权利要求 3 所述的含水微乳状液，其中平均颗粒尺寸为 0.01-0.06 微米。
- 20 5. 如权利要求 3 所述的含水微乳状液，其中平均颗粒尺寸为 0.01-0.03 微米。
6. 如权利要求 3 所述的含水微乳状液，还包括氟化有机表面活性剂，所述饱和全氟脂肪烃或芳香烃的分子量低于 500。
7. 如权利要求 6 所述的微乳状液，其中烃含有 3-20 个碳原子，并含有 1 或 2 个氧或氮原子。

聚四氟乙烯颗粒的含水微乳状液及其制备方法

5 本发明的领域

本发明涉及颗粒尺寸很小的聚四氟乙烯，以及聚合四氟乙烯的方法。

本发明的背景

10 微乳状液是油、水和表面活性剂的稳定的各向同性的混合物，它是各组分互相接触而自发形成的。其它组分如盐或共表面活性剂（如醇、胺或其它两亲分子）也可以是微乳状液配方的一部分。油和水存在于由富含表面活性剂的界面层分开的不同性质的区域中。由于油或水的区域是如此的小，微乳状液用肉眼看上去是透明或半透明的。与乳状液不同，微乳状液各相平衡。

15 微乳状液主要根据组成和有时根据的温度和压力可以有几种微结构。有三种最常见的结构。一种是水包油型微乳状液，其中油包含在连续的富水区域的不同性质区域中。第二种是油包水型微乳状液，其中水包含在连续的富油区域的不同性质区域中（液滴）。第三种是双连续型微乳状液，其中存在由富含表面活性剂的膜相互分开的油和水的试样互跨缠结的通道（sample-spanning intertwined paths）。

20 乳化和微乳化的不饱和烃单体的聚合是已知的，且可获得高的反应速率、高的转变率和高的分子量。微乳状液以其光学透明度、低的粘度、小的区域尺寸、热力学稳定性和自发的形成区别于常规乳状液。与常规的乳液聚合相比，微乳化单体的聚合具有许多优点。微乳状液通常是透明至半透明的，尤其适用于光化学反应，而乳状液是混浊和不透明的。且微乳状液的结构多样性（液滴和双连续的）是由热力学决定的，而快速聚合可能俘获一些原始结构。另外，微乳状液的聚合
25 能制备稳定的单分散的微胶乳它所含胶体颗粒小于由传统乳液聚合过程制得的胶体颗粒。较小的颗粒尺寸提高了形成不发生微破裂涂层的能力。增加的表面积改进了颗粒在模塑操作过程中的熔融。

30 溶解的气态四氟乙烯乳液聚合（PTFE）或其共聚物与微乳液聚合不同是一已知过程。PTFE 或其共聚物的含水胶体分散体可在压力反应器中制备，即将气态单体或单体混合物与包含至少一种通常为氟化表面活性剂的表面活性剂、可能还有一种使介质保持在给定 pH 值的缓冲剂和一种在聚合温度下能形成自由基的引发剂的水溶液接触。自由基引发剂可为水溶性的过氧化物，或碱金属或铵的过硫酸盐。如美国专利 4,384,092 中所述，若聚合温度高于约 50℃，可单独使用过硫酸
35 盐，若聚合温度约 5—55℃，可与还原剂如亚铁盐、硝酸银或硫酸氢钠共同使用。

使用。

在没有首先形成不同性质液相的情况下，上述过程中的气态单体分子进入含水液体并进行反应形成聚合物。这样，聚合物颗粒是悬浮在含水混合物中的大颗粒；而该过程不是真正的液体在液体中的乳液聚合。有时称该过程为分散聚合。

5 曾经使用添加剂，试图改变聚合过程及其产物。例如，在美国专利 3,721,638 中，提出了在聚合四氟乙烯的水相聚合体系中可加入全氟化酮醚，但初始产物是水凝胶的形式。

10 为在含水分散体系中制备四氟乙烯的共聚物曾作多次努力。例如，EP 0612770 提出了在含二氯甲烷的含水体系中使 TFE 与氟代烷基全氟乙烯基醚共聚，获得平均粒径小于 50 纳米的分散体共聚物。在该方法中所用的一种表面活性剂为全氟辛酸盐。

美国专利 4,864,006 描述了 TFE 与六氟丙烯（HFP）的聚合，在含全氟聚醚的含水微乳状液中制备共聚物，所得共聚物颗粒的大小为 0.041 - 0.070 微米。

15 微乳状液聚合与乳液聚合机理不同。前者以液态单体而非气态单体聚合。由于聚合过程包括液态单体的异常小单元的聚合物，所得的聚合物颗粒也异常地小。然而，通常不使用液态 TFE 聚合，原因是处理液态 TFE 时存在潜在危险。

希望提供一种聚合 TFE 生成均聚物分散体的方法，使聚合物颗粒的粒径非常小。若能发现适合气态 TFE 在含水微乳状液体系中聚合的方法，则这种微乳状液的聚合体系可用于达到上述目的。该 TFE 聚合体系产生小颗粒。

20

本发明的概述

本发明的含水微乳状液聚合过程包括：

- 1) 形成最高含 2 个氧、氮或硫原子，分子量较好为低于 500 的液态饱和全氟脂肪烃或芳香烃的含水微乳状液；
- 25 2) 在微乳状液中加入气态四氟乙烯单体；以及
- 3) 加入自由基引发剂引发聚合。

按比例在水中加入液态的全氟饱和脂肪烃或芳香烃和氟化有机表面活性剂，在能形成微乳状液的温度下，形成微乳状液。

30 聚合结果，形成数量级为 80 nm（0.08 微米）或更小的非常小的含水分散体聚四氟乙烯颗粒。平均颗粒尺寸可能小于 60 纳米或甚至小于 30 纳米。

本发明的详细描述

35 本发明中叙述了用于制造异常小的聚四氟乙烯颗粒（PTFE）的含水微乳状液聚合过程，其中 TFE 气体的聚合是在液态全氟化烃的微乳化种子颗粒或微胞存在下进行的，所述液态全氟烃为最多含 2 个氧、氮或硫原子且分子量较好为低于 500 的饱和脂肪族或芳香族有机化合物。

这样制得的聚合物颗粒通常是小的，平均尺寸的数量级为 1-80 nm（0.001-

0.080 微米), 较好为 1-60 纳米, 最好为 1-30 纳米。认为形成这种异常小的聚合物颗粒的原因在于气态 TFE 的聚合是在微乳状液中的烃类有机化合物的非常小的微胞内发生的。

- 5 全氟化烃是一低分子量化合物在聚合温度下为液体。分子量较好为低于 500。全氟烃的沸点较好为低于 230 °C。全氟化烃可为全氟饱和脂肪族化合物如全氟烷烃; 全氟芳香族化合物如全氟苯或全氟十四氢菲。也可全氟烷基胺如全氟三烷基胺。它也可全氟环烷族化合物如萘烷; 较好为环内含氧或硫的杂环烷族化合物如全氟-2-丁基四氢呋喃。

- 10 全氟化烃的例子包括全氟-2-丁基四氢呋喃, 全氟萘烷, 全氟甲基萘烷, 全氟二甲基萘烷, 全氟甲基环己烷, 全氟(1,3-二甲基环己烷), 全氟二甲基十氢萘, 全氟芴, 全氟(十四氢菲), 全氟二十四烷, 全氟煤油, 八氟萘, 聚(氯三氟乙烯)低聚物, 全氟(三烷基胺)如全氟(三丙胺), 全氟(三丁胺)或全氟(三戊胺), 和八氟甲苯, 六氟苯, 和工业氟化溶剂, 如由 3M 公司制造的 Fluorinert FC-75。氟化烷烃可为直链或支链的, 所含的碳原子数目为 3 至 20 个。在分子中可以存在氧、氮或硫原子, 但每个分子中这种原子的数目应为 2 个或更少。

- 15 微乳状液的制备取决于对各组分的仔细选择。将水、全氟化烃、一种或多种氟化表面活性剂和任选的共溶剂或无机盐混和制备微乳状液。用量(全氟化烃)为 0.1-40 % (重量), 较好为 0.1-20 % (重量); 表面活性剂和任选的共表面活性剂为 1-40 % (重量), 较好为 0.1-25 % (重量); 其余为水。认为微乳化的全氟化烃是作为氟化单体进入并在其中聚合的微反应器。微乳状液的平均颗粒大小可为 1-80 纳米, 较好为 1-60 纳米, 最好为 1-30 纳米。微乳状液的形成温度为 0-150 °C, 较好为 40-100 °C。

- 20 氟化表面活性剂具有 $R_f E X$ 结构, 其中 R_f 为含 4-16 个碳原子的氟化烷基, E 为含 0-4 个碳原子的亚烷基, X 为如 $COOM$, SO_3M , SO_3NR_2 , SO_4M 之类的阴离子盐, 如季铵盐之类的阳离子部分, 或如氨氧化物 (aminoxide) 之类的两性部分, 或如 $(CH_2CH_2O)_nH$ 之类的非离子部分; M 为 H、Li、Na、K 或 NH_4 ; R 为含 1-5 个碳原子的烷基和 n 为 2-40 的基数。

当提到四氟乙烯时, 可以认为该术语包括所谓的改性的均聚物, 其中的聚合物链含有很少量来自全氟(丙基乙烯基醚)或六氟丙烯衍生单元。

- 30 为引发聚合, 将微乳状液的温度调节至 0-150 °C, 较好为 40-100 °C。聚合引发剂包括自由基引发剂, 如过硫酸盐类, 偶氮引发剂类, 过氧化物类, 或在紫外线或 γ 射线下会产生自由基的光引发剂类。引发剂的用量可为最终聚合物含量的 0.001-5 % (重量)。若希望促进微乳状液的形成, 可使用共溶剂, 如醇, 胺或其它两亲分子或盐。

- 35 将四氟乙烯单体引入反应器, 从蒸汽相进入含水微乳状液相。将液相和汽相充分搅拌对促进质量传递是重要的。对形成超细聚合物颗粒的机理还不完全清

楚。认为 TFE 单体在全氟化烃中的溶解度越高，所得原始微乳状液的颗粒大小和形状就越好。反应时间可为 1-500 分钟。

在所得分散体中生成的聚合物颗粒的平均颗粒大小为 1-80 纳米，较好为 1-60 纳米，最好为 1-30 纳米，聚合物的平均分子量为高于 100,000，较好为高于 1,000,000。与含较大颗粒的体系相比，异常小的颗粒尺寸为聚合物体系提供许多优点。该体系是含水的胶体分散体，并且是清晰不混浊的。

在产品 PTFE 聚合物中可以存在少量来自共聚单体的衍生单元，如共聚单体的存在量不大到足以改变产物的性质，换句话说，该共聚物仍然是不能熔融加工的。该共聚单体可以是 2-18 个碳原子的卤化（氯化或氟化）烯烃，例如氯乙烯、1,1-二氯乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚等等；氢化不饱和单体，例如乙烯、丙烯、异丁烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸酯等等；交联剂，例如缩水甘油基乙烯基醚、氯烷基乙烯基醚、烯丙基-缩水甘油基醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等等。

得到的超细胶体颗粒可以与其它的化学药品、聚合物、颜料、炭黑或金属混合形成复合材料，如聚合物合金，抗应变材料，涂覆在制品上的脱模剂或电子导体或屏蔽体等等。它们可制成有机溶胶的形式作为超细表面涂层涂覆在基材（例如织物、金属、陶瓷等等）上。PTFE 超细粉末也可用于制备微孔膨胀的，具有超小孔径的 PTFE 颗粒。另外，含有胶体颗粒的 PTFE（多孔或无孔）可用作各种基材上的白色颜料或改性剂，以提高耐火性、不粘性、防水性、耐污性、耐腐蚀性和耐候性。该聚合物也可用于制造隔膜，用于过滤、微滤或超滤。

试验过程

颗粒尺寸的测定

使用 COULTER N4MD 颗粒尺寸分析仪。用氦激光光散射法在 90° 的散射角下测量平均直径。在测量前，用去离子水稀释各含水分散体样品约 10,000 倍。

熔融温度

在氮吹扫下，以 10 °C/分钟的加热速率用差示扫描量热（DSC）分析法确定聚合物的熔融温度。若它在某一温度的峰处显示出主要的吸热，则该温度记作聚合物的熔融温度。

结晶热

聚合物的结晶热也用 DSC 测定，在氮吹扫下，以 10 °C/分钟的加热和冷却速率从 200 °C 升至 400 °C 并回复到 200 °C，在冷却过程中记录结晶热。

分解温度

聚合物的分解温度是用热重法 (TGA) 对固体聚合物以 20 °C/分的加热速率在空气中进行测定的。以分解温度曲线表示, 在某一温度时曲线的导数有一峰值。该温度记作聚合物的分解温度。

5

实施例 1

在 2 升反应器中加入 900 g 去离子水, 25g Fluorinert FC-75 (3M 公司), 含有至少一种全氟-(2-丁基四氢呋喃)作为主要成分)和 25 g 全氟辛酸铵 (Fluororad FC-143, 3M)。在室温下混合物形成了透明的微乳状液相, 并以约 800 rpm 的速率
10 搅拌。将反应器抽真空并用四氟乙烯气体吹扫 3 次, 以确保混合物中氧含量低于 30 ppm。将混合物温度升到并保持在约 82 °C。通入四氟乙烯气体使反应器压力升至约 11kg/cm²。泵入 1.0g 过硫酸铵引发剂在 50g 水中的溶液至反应器中, 开始反应。通过恒定地通入四氟乙烯气体使反应器内压力保持在约 11kg/cm²。过硫酸铵加入后反应进行约 60 分钟。然后再向反应器中加入 0.5g 过硫酸铵在 50g 水
15 中的溶液。反应继续进行 70 分钟后停止。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 12 % (重量)。测得聚合物平均颗粒尺寸约为 25 纳米。聚合物的差示扫描量热分析 (DSC) 表明熔融温度峰为 327 °C, 结晶热为 16.31cal/克。测得聚合物的热分解温度为 531 °C。这些是聚四氟乙烯的典型特性。

20

实施例 2

在 2 升反应器中加入 900 g 去离子水, 25g 全氟萘烷 (由 PCR 供给) 和 25 g 全氟辛酸铵 (Fluororad FC-143, 3M)。在室温下混合物形成透明的微乳状液相, 并以约 800 rpm 的速率搅拌。将反应器抽真空并用四氟乙烯气体吹扫 3 次, 以确保混合物中氧含量低于 30 ppm。将混合物的温度升到并保持在约 82 °C。恒定通入
25 四氟乙烯气体使反应器压力升至约 11kg/cm²。过硫酸铵加入后反应进行约 60 分钟。然后再向反应器中加入 1.0g 过硫酸铵在 50g 水中的溶液。反应继续进行 100 分钟后停止。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 14 % (重量)。聚合物的平均颗粒尺寸约为 20nm。聚合物的差示扫描量热分析 (DSC) 表明熔融温度峰为 325 °C, 结晶热为 16.35cal/克。测得聚合物的热分解温度为 531 °C。这些是聚四氟乙烯的典型特性。

实施例 3

35 在 2 升反应器中加入 900 g 去离子水, 50g Fluorinert FC-75 (3M) 和 50 g 全氟辛酸铵 (Fluororad FC-143, 3M)。在室温下混合物形成透明的微乳状液相,

并以约 800 rpm 的速率搅拌。将反应器抽真空并用四氟乙烯气体吹扫 3 次，以确保混合物中氧含量低于 30 ppm，将混合物的温度升到并保持在约 82 °C，通入四氟乙烯气体使反应器内压力升至约 11kg/cm²。在反应器中泵入 1.0g 过硫酸铵引发剂在 100g 水中的溶液，开始反应。通过恒定地通入四氟乙烯气体使反应器内压力保持在约 11kg/cm²。过硫酸铵加入之后反应进行约 160 分钟。然后终止反应。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 16 % (重量)。测得聚合物的平均颗粒尺寸约为 32nm。聚合物的差示扫描量热分析 (DSC) 表明熔融温度峰为 329 °C，结晶热为 16.71cal/克，测得聚合物的热分解温度为 543 °C。这些是聚四氟乙烯的典型特性。

实施例 4

在 2 升反应器中加入 900 g 去离子水，25g 全氟十四氢菲 (由 PCR 供给) 和 25 g 全氟辛酸铵 (Fluororad FC-143, 3M)。在室温下混合物形成透明的微乳状液相，并以约 800 rpm 的速率搅拌。将反应器抽真空并用四氟乙烯气体吹扫 3 次，以确保混合物中氧含量低于 30 ppm。将混合物的温度升到并保持在约 82 °C，通入四氟乙烯使反应器内压力升至约 11kg/cm²。在反应器中泵入 1.0g 过硫酸铵引发剂在 100g 水中的溶液，开始反应。通过恒定地通入四氟乙烯气体使反应器内压力保持在约 11kg/cm²。过硫酸铵加入之后反应进行约 176 分钟。然后终止反应。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 23 % (重量)。测得聚合物的平均颗粒尺寸约为 41 nm。聚合物的差示扫描量热分析 (DSC) 表明熔融温度峰为 328 °C，结晶热为 15.78cal/克，测得聚合物的热分解温度为 554 °C。这些是聚四氟乙烯的典型特性。

实施例 5

在 2 升反应器中加入 900 g 去离子水，50g Fluorinert FC-75 (3M) 和 100g 全氟辛酸铵 (Fluororad FC-143, 3M)。在室温下混合物形成透明的微乳状液相，并以约 800 rpm 的速率搅拌。将反应器抽真空并用四氟乙烯气体吹扫 3 次，以确保混合物中氧含量低于 30 ppm。将混合物的温度升到并保持在约 82 °C，通入四氟乙烯使反应器内压力升至约 11kg/cm²。在反应器中泵入 1.0g 过硫酸铵引发剂在 100g 水中的溶液，开始反应。通过恒定地通入四氟乙烯气体使反应器内压力保持在约 11kg/cm²。过硫酸铵加入之后反应进行约 172 分钟，然后终止反应。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 18 % (重量)。聚合物的差示扫描量热分析 (DSC) 表明熔融温度峰为 327 °C，结晶热为 15.43cal/克，测得聚合物的热分解温度为 527 °C。这些是聚四氟乙烯的典型特性。

实施例 6

重复实施例 5，但使用 50g 全氟萘烷（由 PCR 供给）替代 50gFluorinert FC-75，且引发剂加入后总的反应时间约为 160 分钟。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 20 %（重量）。聚合物的差示扫描量热分析（DSC）表明熔融温度峰为 328 °C，结晶热为 15.60cal/克。测得聚合物的热分解温度为 535 °C。这些是聚四氟乙烯的典型的特性。

实施例 7

10 重复实施例 5，但使用 50g 全氟庚烷（由 PCR 供给）替代 50gFluorinert FC-75，且引发剂加入后总的反应时间约为 145 分钟。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 16 %（重量）。聚合物的差示扫描量热分析（DSC）表明熔融温度峰为 326 °C，结晶热为 16.03cal/克。测得聚合物的热分解温度为 542 °C。这些是聚四氟乙烯的典型的特性。

实施例 8

重复实施例 5，但使用 50g 全氟辛烷（由 PCR 供给）替代 50gFluorinert FC-75，且引发剂加入后总的反应时间约为 160 分钟。

20 从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 18 %（重量）。聚合物的差示扫描量热分析（DSC）表明熔融温度峰为 328 °C，结晶热为 16.33cal/克。测得聚合物的热分解温度为 529 °C。这些是聚四氟乙烯的典型的特性。

实施例 9

重复实施例 5，但使用 50g 六氟苯（由 PCR 供给）替代 50gFluorinert FC-75，且引发剂加入后总的反应时间约为 178 分钟。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 20 %（重量）。聚合物的差示扫描量热分析（DSC）表明熔融温度峰为 327 °C，结晶热为 12.66cal/克。测得聚合物的热分解温度为 539 °C。这些是聚四氟乙烯的典型的特性。

实施例 10

重复实施例 5，但使用 50g 全氟三戊基胺（由 PCR 供给）替代 50gFluorinert FC-75，且引发剂加入后总的反应时间约为 180 分钟。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 21 %（重量）。聚合物的差示扫描量热分析（DSC）表明熔融温度峰为 327 °C，结晶热为 14.26cal/克。测得聚合物的热分解温度为 539 °C。这些是聚四氟乙烯的典型的特性。

实施例 11

重复实施例 5，但使用 50g 全氟 1,3-二甲基环己烷（由 PCR 供给）替代 50gFluorinert FC-75，且引发剂加入后总的反应时间约为 207 分钟。

从上述反应中产生的分散体是清晰而透明的。固体聚合物的含量约为 21 %（重量）。聚合物的差示扫描量热分析（DSC）表明熔融温度峰为 328 °C，结晶热为 15.28cal/克。测得聚合物的热分解温度为 531 °C。这些是聚四氟乙烯的典型的特性。

在实施例中产生的分散体是清晰而透明的，表明在分散体中胶体颗粒是微小的，数量级小于 0.06 微米。