



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95192915.1

[43]公开日 1997年4月9日

[11] 公开号 CN 1147262A

[22]申请日 95.4.28

[30]优先权

[32]94.5.2 [33]US[31]08/236,852

[86]国际申请 PCT/US95/05297 95.4.28

[87]国际公布 WO95/29943 英 95.11.9

[85]进入国家阶段日期 96.11.4

[71]申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72]发明人 R·M·阿滕

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

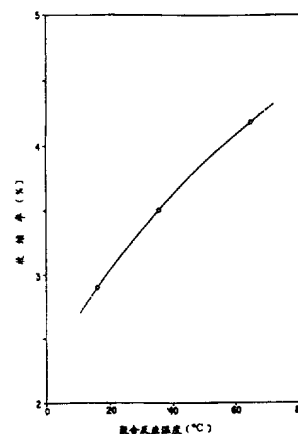
代理人 邵红 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 四氟乙烯的悬浮聚合

[57]摘要

一种四氟乙烯悬浮聚合成聚四氟乙烯的方法，其特征在于在低温开始聚合而在反应过程中升温至较高温度。



权 利 要 求 书

1. 四氟乙烯的悬浮聚合方法，其中使用一种含水介质以及有聚合引发剂存在，以形成非可原纤化（non - fibrillatable）的聚四氟乙烯，其改进包括：

5 （a）在最高至约 20 °C 的温度下开始聚合；

 （b）随着聚合的进行，允许所述温度升至至少为约 30 °C 的升高的温度；以及

 （c）在所述升高的温度下基本上完成聚合，

10 结果获得的聚四氟乙烯具有完全在所述起始温度聚合所得聚四氟乙烯的收缩特性，生产率比完全在所述起始温度聚合得到的要高。

2. 权利要求 1 的方法，其中（b）中的升高的温度为至少约 35 °C。

3. 权利要求 1 的方法，其中（b）中的升高的温度为至少约 40 °C。

4. 权利要求 1 的方法，其中至少一种共聚单体以这样一种浓度存在：即得到的聚合物中含有的源自共聚单体的单元不超过约 0.2mol %。

说明书

四氟乙烯的悬浮聚合

发明领域

5 本发明的领域为悬浮聚合方法制备聚四氟乙烯。

发明概要

四氟乙烯 (TFE) 聚合制备聚四氟乙烯 (PTFE) 的两种通用的方法为人熟知, 每种方法得到明显不同特性的聚合物。乳液 (分散) 方法聚合 TFE 产生一种平均粒径典型为约 $0.2\mu\text{m}$ 的 PTFE 颗粒水分散物。

10 PTFE 悬浮颗粒通常具有在切应力作用下原纤化 (fibrillating) 的特性。聚合的悬浮产物可以浓缩和/或稳定化以及用作一种含水分散物, 或者可以凝聚并干燥, 得到一种有时被称为凝聚的分散树脂或细粉的 PTFE 树脂。制品通常从细粉在接近室温的温度利用分散颗粒可原纤化的特性, 采用润滑挤出 (lubricated extrusion) (糊状挤出 (paste extrusion))

15 的方法加工而成, 接着除去润滑剂, 然后将 PTFE 熔融 (烧结)。TFE 聚合的悬浮方法通常包括水介质的剧烈搅拌, 产生非可原纤化 (non - fibrillatable) 的固体颗粒, 其通常是不规整、纤维状和粗糙的。PTFE 生树脂通常要进行整理阶段的加工如切割或切割成粒, 以获得所希望的具加工性质的树脂。由 TFE 悬浮聚合得到的 PTFE 树脂 (颗粒状 PTFE), 通常

20 经在室温下加压, 然后烧结, 接着任选地进行机加工, 如采用适合于粉末冶金用的技术制成最后的制品。

聚合 TFE 的各种的悬浮方法如使用不同的引发剂, 不同的压力, 不同的表面活性剂, 防止聚合釜粘结的各种添加剂, 影响颗粒物理性质的各种氟碳或氟氯碳液体, 低浓度加入即可改进烧结性质的各种单体等均

25 为人熟知。

在悬浮方法中利用不同温度也为人熟知。在高的温度如 $50 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 TFE 悬浮聚合, 如 Brubaker 在美国专利 2,393,967 中所述, 得到了比较高的反应速率并与冷却能力相同的聚合相比具有好的空间 - 时间产率。在选定羧酸存在下 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温聚合例举于 Gangal 的美国专利 4,189,551

30 中。Kometani 等在美国专利 3,462,401 的几个实例中列举了在水不溶的有机液体存在下, 温度低至 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的聚合的例子。Felix 等在美国专利

5.153.285 中例举了在 15 °C 及 70 °C 下, 惰性气体存在时 TFE 的悬浮聚合, 70 °C 聚合时加有低浓度的全氟(丙基-乙烯基醚), 该专利声明聚合过程中温度基本上保持不变。低温制得的粒状 PTFE 的性质是某些应用所希望的。在 TFE 悬浮聚合经多年发展之后, 用低温聚合获得 PTFE 性质来补偿产量降低已被实践所接受。已在高温聚合得到高空间-时间产率下的一组性质和低温聚合低空间-时间产率下的不同性质间做出选择。非常诱人的是已经有一种悬浮聚合方法, 能在接近高温聚合的速率时得到低温聚合的性质而又不需要投资热转移设备以用来保持低温。

Toyoda 等在美国专利 3,624,064 中描述了一种包括 TFE 在内的氟化单体的悬浮聚合方法, 此方法中反应主要在低于单体临界温度时, 由主要处于液态的单体开始的。随后, 温度升高至临界温度以上以缩短聚合时间及增加产率。温度升高可逐步进行, 同时压力釜中的压力升至高于起始压, 或者逐渐达到恒压。升温时间一般被认为是在聚合产率达全部加入的单体的 80 - 95 % 的时间。该时间以压力釜中压力下降为标志, 大致上相当于液相单体耗尽。在仅有的 TFE 聚合实例中, 起始聚合温度为 25 °C, 虽然向压力釜中加 TFE 的步骤中使用的温度要低得多。当 10 小时后压力开始下降时, 升温至 45 °C, 显然采用逐步升温。从给出的数据, 计算得到的空间-时间产率为 0.19g/l · min。

本专利通过提供一种同时具有低温聚合性质及高的时间-空间产率的方法, 解决了如下问题, 即: 使 PTFE 获得了低温悬浮方法能获得的性质, 而仅以牺牲生产率 (production rate) 为代价。

发明概要

本发明提供了一种四氟乙烯悬浮聚合的改进方法, 使用含水介质, 在聚合引发剂存在下形成非可原纤化的聚四氟乙烯。改进项包括:

- (a) 聚合起始温度高至约 20 °C,
- (b) 随着聚合进行, 在聚合中允许从所述温度升至至少为约 30 °C 的提高了的温度,
- (c) 在所述的提高了的温度下基本上完成聚合, 结果是得到这样一种聚四氟乙烯: 它具有完全在所述的起始温度下聚合得到的聚四氟乙烯的收缩性质, 而生产率比完全在起始温度进行的聚合的生产率要高。

附图简要说明

图 1. 是在对比实施例 A - C 中进行的 TFE 悬浮聚合的标称 (nominal) 反应温度对收缩率的图。

详述

5 已发现 可在低温下开始聚合, 然后随着聚合的进行, 升至较高温度的方法来制备 PTFE, 令人惊讶的是虽然大部分 PTFE 是在较高温度下形成的, 但产生的 PTFE 却具有类似于等于起始低温的恒温下制得的聚合物的性质。

10 用本发明的方法制得的 PTFE 具有用从前所知道的悬浮聚合方法制得的 PTFE 所普遍具有的非原纤化性质。这种产品, 经切割或切割并造粒的适当整理, 是众所周知的粒状树脂, 或模塑树脂, 也可用作生挤出树脂。

15 悬浮聚合的 PTFE 通常分子量很高以致聚合物被认为不能熔融加工。这样的分子量通常相当于标准比重 (SSG) 低于 2.25, 更普遍认为相当于低于标准比重 2.20, SSG 是一个随分子量增加而降低的参数。其与数均分子量的关系为人熟知, 例如参见 Sperati & Starkweather, Fortschr. Hochpolym - Forsch. 2, 465 (1961)。

20 任选地, 可以用少量的至少一种共聚单体。如作为这样的共聚单体的例子有全氟丁基乙烯和全氟(烷基乙烯基醚)例如全氟(丙基乙烯基醚)。任选的共聚单体的浓度充分低, 以使聚合物依然不可熔融加工。聚合物中任选共聚单体的浓度一般低于 0.2mol%, 通常更低的多。含有低浓度共聚单体的聚合物常被称为改性 PTFE。这里所用的 PTFE 包括改性 PTFE 和真正的 PTFE 均聚物。

25 本发明的方法中除温度控制外与本领域所熟知的 TFE 悬浮聚合方法相似。一种常规的悬浮聚合方法包括将液体介质预先装入一个搅拌的压力釜中, 预先加少量其它组分, 脱氧, 压入 TFE 至预定的水平, 搅拌, 使体系达到要求温度, 加入引发剂, 按预定量加入更多的 TFE 并调好温度。四氟乙烯悬浮聚合方法通常在水介质中进行。水易于获得, 在很宽的温度范围是液体, 在杂质质量降至很低时, 基本上不调聚 (non-telogenic), 便宜且完全。本发明的方法用一种含水介质。先有技术的
30 悬液聚合方法中配方及操作条件不受设备限定, 普通地选择 (commonly selected) 之以维持整个聚合过程中温度大约恒定。

5 本发明的方法中任何工作压力均可应用。高压下反应比低压有利于增加反应速率。但是，TFE 聚合为高放热反应，高的反应速率会增加放热，因此当温度升高时必须将热量除去或进行调整。可用的压力由设备的设计和 TFE 处理中所涉及的完全考虑决定。通常，TFE 的悬液聚合压力范围为 0.3 - 7MPa，一般的压力范围为 0.7 - 3.5MPa。虽然通常保持恒定 TFE 压力，压力亦可变化。

10 本发明中实际应用的引发剂包括在所采用的温度范围有效的任何 TFE 聚合的自由基引发剂。因为本发明的方法开始于低温，引发剂应能在低温以足够的速率产生自由基。优选的引发剂包括，如高锰酸钾体系，和各种其它氧化还原体系如过硫酸铵/亚硫酸氢盐/硫酸铁或溴酸盐/亚硫酸氢盐。

15 其它成分能用于由本发明进行的 TFE 聚合的配方中，其它成分包括，如表面活性剂，减少粘釜的添加剂，着色抑制剂 (color inhibitors) 等。这些成分并非必需，通常作为配料的一部分预先加入反应釜。如果要得到改性 PTFE，配方中通常还包括共聚单体作为预先加入物的一部分，但共聚单体的性质如反应性和挥发性将影响加入时间和方式。

20 本发明方法之特征在于低温开始 TFE 聚合，而随着聚合的进行允许温度升至一较高温，并在较高温下基本结束聚合。聚合起始温度是聚合开始 (启动 (kick-off)) 时测得的温度。因为启动一般是可以测定的。通常，压力下降意味着启动，表明反应正在消耗 TFE。因为使用含水介质，考虑到溶解的成分和操作压力对冰点的影响，聚合起始温度必须高到使水处于液体状态。启动温度高至约 20 °C 是所希望的。优选启动温度在大约 0° - 20 °C 范围。聚合中温度达到至少约 30 °C，优选为至少约 35 °C，最优选为至少 40 °C。在分批加料过程中温度持续升高，但分批加料结束时的温度并不是反应的最高温度。如可以降低压力以减慢反应或采用一种让反应减慢的步骤以消耗反应釜中的残余单体，同时伴随温度降低。如上所述，反应被认为主要是在聚合过程的较高温下完成，但也如上所讨论的那样要估计到各种温度的可能情况。为了从本发明的方法获得大的效益，希望在分批加料所产生的 PTFE 中至少有 35 % 是在
25 30 高于 20 °C 时产生的，优选至少 45 %，最优选至少 55 %。“在较高温基本完成”的意思是在高于 20 °C 时形成的 PTFE 占分批加料总共生成的

PTFE 的分数达到上句中所述的程度。更确切地说，全部形成的 PTFE 的这些分数形成于约 30 °C 或更高温度。

5 如果传热能力足够，则通过调节传热系统而控制温度分布型，使升至所需温度。但是，本发明方法的特别优点在于能超过任何形状聚合设备的传热能力，因而能获得相当于超过传热极限的反应速率。一种优选的操作模式是在符合设备设计及操作经济的前提下设定高水平的传热，然后通过选择配方变量如引发剂用量或使用表面活性剂以及操作参数如 TFE 压力来控制温度。虽然在本发明下面的实施例中的 TFE 压力保持恒定，但除了在分批加料的最后采用反应 - 降低反应步骤 (react - down
10 procedure) 外，可以改变压力以影响反应速率，从而影响放出的反应热并最终影响温度。因此，在本发明的实际操作中，可以通过调节传热，选择配方，控制操作参数等使温度升高。“允许温度升高”一词的意思包括所有这些调节温度的模式。通常，当温度升高至高于起始温度时聚合反应不断进行下去。

15

实施例

以下实施例和比较实施例中所述的聚合反应均在一个围有夹套的 37.9 升不锈钢压力釜中进行，传热液体在夹套中循环达到加热或冷却的目的。压力釜装有安装在垂直轴上的搅拌器，该搅拌器为双叶片、有 45 度角、扁平下向。气相温度由安装在靠近压力釜顶部小洞内的热电偶测
20 量。以下报告的压力都基于绝对标准 (absolute basis) 。

湿的 PTFE 聚合产物在约 3° - 7 °C，在高速粉碎机 (型号 VFSTS - 06 - SSB, Taylor, Stiles & Co.) 中通过切割整理然后在空气循环烘箱中于约 150 °C 烘 24 - 48 小时。

25 生成的 PTFE 树脂的平均颗粒尺寸用 Sharples Micromerograph (型号 XC, Val - Dell 公司) 仪测量。

经整理的 PTFE 树脂按 ASTM Specification D - 4894 方法表征，ASTM 方法描述了如下程序：模塑、烧结、测定标准比重 (SSG, 分子量的一种间接表示) 和收缩率的测定。收缩率在本发明作为说明本发明优点的一个参数，如本领域所知，收缩率并不单独取决于聚合温度。在
30 这些实验中，SSG 大致保持恒定，说明分子量不变化。

所报告的空间一时间产率是根据空压力釜的体积及两个不同的时

间，两次测量都从聚合开始启动测量，其时进料阀打开以便连续加入 TFE。第一个时间终点为 TFE 进料阀关闭时，第二个时间终点是压力釜放空时。在同一实验中，这两个终点一致。

对比实施例 A

5 压力釜中加入 21.3L 的去离子水，1g 草酸和 0.2g 偏亚硫酸氢钾。通过先压入 1540g TFE 和再抽真空以除去压力釜中的氧。加 TFE 至压力釜的压力为 2.17 MPa，冷至 15 °C，700 rpm 下搅拌。在分批加料期间，高锰酸钾溶液（0.008g/l）连续地以 25ml/min 流量注入压力釜。注入引发剂溶液 16 分钟后，可观察到压力稍有下降，表明聚合开始（启动），
10 打开 TFE 进料阀，添加的 TFE 单体继续加入压力釜以使在其随后的反应过程中压力维持在 2.17 MPa。在反应过程中，在蒸汽空间观察到的最高温度为 18 °C。从启动开始，100 分钟后 5080g TFE 转化为聚合物，此时关闭 TFE 进料阀且将压力釜从 2.17 MPa 放空。空间-时间产率为 1.34g/l · min。回收聚合物，切成平均尺寸为 18μm 的颗粒，干燥。SSG
15 为 2.167，收缩率为 2.9 %。

对比实施例 B

压力釜中加入 21.8 L 去离子水，0.7g 全氟辛酸铵(C - 8)和 0.0023g 的辛基苯酚聚乙氧基乙醇表面活性剂（Triton[®] X - 100，Rohm & Haas），即 10ml 浓度为 0.023g/l 的溶液，如前除去氧气。压力釜加 1090g
20 TFE 使压力为 1.83 MPa，加热至 35 °C 并 700 rpm 下搅拌。为了引发反应，在 6 分钟内以 50ml/min 速度加入 0.75g 过硫酸铵（APS）即 300ml 浓度为 2.5g/l 的溶液，然后在 8min 内以 50ml/min 的速度加入 0.075g 的高锰酸钾即 150ml 浓度为 0.5g/l 的溶液。反应启动后，通过连续加入
25 TFE 单体使压力维持在 1.83MPa。在反应过程中，蒸汽空间观察到的最高温度为 41 °C。当 TFE 进料阀打开 33 分钟后已加 4540g TFE 使压力维持稳定。此时搅拌速度调至 600 rpm。在进料阀打开 58 分钟时，已有总共 8440g 的 TFE 单体加入压力釜以维持压力。关闭进料阀，可观察到于 14 分钟内压力下降至 0.16 MPa，此时压力釜放空。从进料阀关闭计算得空间-时间产率为 3.84g/l · min，从压力釜放空计算得空间-时间
30 产率为 3.49g/l · min。回收聚合物，切成平均尺寸为 3μm 的颗粒，干燥。SSG 为 2.163，收缩率为 3.5 %。

对比实施例 C

如对比例 B，向压力釜中加入去离子水，C - 8 和 “Triton” X - 100，如前除去氧气。向压力釜中加 820g TFE 单体至压力达 1.83MPa，加热至 65℃，600 rpm 下搅拌。在 6 分钟内以 50ml/min 速度注入 0.3g 的 APS 即共 300ml 浓度 1g/l 的溶液使反应引发。进料阀打开继续加入 TFE 以维持压力 1.83MPa。蒸汽空间中观察到的最高温度为 80℃。进料阀打开后 77 分钟，已加 8720g TFE 以维持压力，然后关闭进料阀。在 4 分钟内压力降至 0.16MPa 然后压力釜放空。按压力釜关闭计算得空间 - 时间产率为 2.99g/min，按压力釜放空计算得空间 - 时间产率为 3.11g/l · min。回收聚合物，切成平均尺寸 20μm 的颗粒，干燥。SSG 为 2.167，收缩率为 4.2%。

对比实施例概述

对比实施例 A - C 在标称恒定的温度下实施。总之，它们显示出收缩率随反应温度增加。其图解说明示于图 1，图 1 中测定的收缩率对标称聚合温度即起始温度作图。只观察到温度稍有增加，这表明它们是在同样或接近的速度下进行。聚合速度相应于设备的散热能力和所选定的反应温度下的冷却流体。空间 - 时间产率的值表明在低温下进行聚合是降低了产量但获得低聚合温度下所得 PTFE 的性质。

实施例 1

如对比实施例 B 所述，压力釜中加 21.3L 去离子水，1g 草酸，0.1g 偏亚硫酸氢钾，0.7g C - 8 和 0.0023g Triton[®] X - 100，此处再加 0.1g 磷酸钾。搅拌器转速为 800 rpm。压力釜中加约 1450g TFE 至压力达 2.17 Mpa，冷却至 15℃。为了引发聚合，将高锰酸钾水溶液（0.01g/l）在反应过程中以 25ml/min 连续注入压力釜。引发剂溶液注入历时 15 分钟，其后可观察到压力稍有下降，表明聚合开始（启动），打开 TFE 进料阀，继续加 TFE 单体使压力维持在 2.17MPa。当聚合反应进行时，蒸汽空间的温度持续升高，反应速度也持续升高。这些观察结果汇总在表 1 中，它表示温度和启动（TFE 进料阀打开）后不同时间向压力釜中加入 TFE 的累积量。启动后 54 分钟，已加入了 5810g TFE 以维持压力，温度和聚合速度都快速增加，将单体进料阀关闭，可观察到在 3 分钟内压力下降至 0.16MPa，此时压力釜中几乎全部 TFE 已经反应，加

预先加料时的 TFE，使反应的 TFE 总量达约 7260g。压力釜放空并回收聚合物，切成平均尺寸 17 μ m 的颗粒，干燥。SSG 为 2.168，收缩率为 2.8 %。

如表 1 所示，在 20 $^{\circ}$ C 或更高温度，包括预先加入的 TFE 约 76 % 单体转化为聚合物，在 26 $^{\circ}$ C 或更高温度，转化的单体约为 61 %，在 36 $^{\circ}$ C 或更高温度时转化的单体约为 37 %，假定温度直至短暂的反应 - 降低期结束仍不降至 36 $^{\circ}$ C 以下。空间 - 时间产率按进料阀关闭计算得 2.84g/l \cdot min，按压力釜放空计算得 3.36g / l \cdot min，这些值比恒定低温下操作得到的值明显要高，这样尽管分批加入的大部分单体在较高温度聚合，得到的 PTFE 具有全部单体在 14 $^{\circ}$ C 或接近 14 $^{\circ}$ C 的开始温度下聚合得到的 PTFE 的收缩率，见对比实施例 A。

表 1. 实施例 1 的温度和速度

时间 (min)	温度 ($^{\circ}$ C)	TFE 加入量 (g)	PTFE (g)
0	14	0	0
15	10	410	410
	20	1000	1000
	30	1770	1770
	40	2860	2860
	50	4540	4540
20	54	*	5810
	57	*	7260

* 未记录

实施例 2

除了用 0.5g 全氟癸酸铵代替 C - 8 用 Triton $^{\circ}$ X - 100 外，按实施例 1 同样的配料向压力釜中加料，压力釜中压入约 1630g 的 TFE 使压力达 2.17MPa。批量加样方式似实施例 1，但如表 2 所示，平均聚合速度加快。如前所述回收的聚合物切成平均尺寸 20 μ m 的颗粒并干燥。SSG 为 2.164，收缩率为 2.9 %。

如表 2 所示，包括预先的加料，在 22 $^{\circ}$ C 或更高温度时 TFE 总量的约 84 % 转化为聚合物，在 36 $^{\circ}$ C 或更高温度时约 72 %，在 46 $^{\circ}$ C 或更高温度时约 44 %，再次假定直至短暂反应 - 降低期终止时温度仍不降至 46 $^{\circ}$ C 以

下。空间 - 时间产率按进料阀关闭计算得 $3.45\text{g/l} \cdot \text{min}$ ，按压力釜放空计算得 $4.16\text{g} / \text{l} \cdot \text{min}$ ，这些均比在恒定低温下获得的明显地高。尽管在这个例子中，大部分的 PTFE 在比实施例 1 更高的温度下生成，得到的 PTFE 具有全部加料在 16°C 或接近 16°C 起始温度聚合得到的 PTFE 的收缩率。见比较实施例 A。

表 2. 实施例 2 的温度和速度

时间 (min)	温度 ($^\circ\text{C}$)	TFE 加入量 (g)	PTFE (g)
0	16	0	0
10	17	540	540
20	22	1140	1140
30	36	2000	2000
40	46	4040	4040
43	*	5630	5630
46	*	5630	7260
15	* 未记录		

图 1

