



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105170017 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510635260. 0

(22) 申请日 2015. 09. 30

(71) 申请人 成都晨光博达橡塑有限公司

地址 610000 四川省成都市双流县西南航空
港经济开发区腾飞六路 168 号

(72) 发明人 刘皓

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 赵丽

(51) Int. Cl.

B01F 17/44(2006. 01)

C07C 59/135(2006. 01)

C07C 51/04(2006. 01)

C07C 51/41(2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂

(57) 摘要

本发明公开了一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,所述的含氟表面活性剂由全氟烯烃、氧气和第三单体在 $-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$ 和常压下依次经光氧化、水解、除过氧处理和中和后制得,所述的第三单体为至少含一个非氟原子的烯烃或炔烃,本发明涉及的含氟表面活性剂是以 C-O-C 醚键结构为结构主体的含氟聚合物,从指标可以看出,该含氟表面活性剂不含有 8 碳直链结构的全氟辛酸及其盐,在大自然中易被分解,且已被证实对人体无害,过氧值满足 $0.001 \sim 0.1\%$,表面张力满足 $10 \sim 30\text{mN/m}$,具有表面活性剂的两亲结构,适宜工业化规模化生产。

1. 一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:所述的含氟表面活性剂由全氟烯烃、氧气和第三单体在 $-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$ 和常压下依次经光氧化、水解、除过氧处理和中和后制得,所述的第三单体为至少含一个非氟原子的烯烃或炔烃,所述的含氟表面活性剂满足:

酸值 : $< 150 \text{ mg/g}$;

过氧值 : $0.001 \sim 1\%$;

沸点 : $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$;

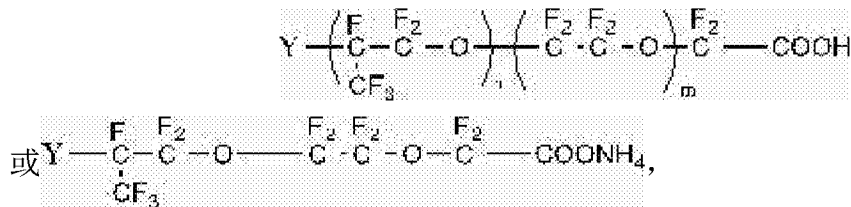
表面张力 : $10 \sim 30\text{mN/m}$;

临界胶束浓度 : $0.05 \sim 5\%$;

全氟辛酸及其盐 : 0 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:所述含氟表面活性剂的过氧值满足 $0.001 \sim 0.1\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:所述的含氟表面活性剂满足以下结构式:



其中, Y 基团选自 $\text{RF}_2\text{C}-\text{O}-$ 或 $\text{RF}_2\text{C}-\overset{\text{F}_2}{\text{C}}-\text{O}-$, R= 卤素或氢,

按聚合物的分子量计算, 卤素或氢的含量 : $1 \sim 15\%$, $n : 1 \sim 10$, $m/n : 0.01 \sim 0.03$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:在所述含氟表面活性剂的结构式中, n 为 $1 \sim 2$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:所述含氟表面活性剂的分子量为 $200 \sim 600$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:所述的光氧化包括:将全氟烯烃的温度控制在 $-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$, 将氧气和第三单体组成的混合气体通入全氟烯烃中,保持紫外光灯照射和通气时间为 $2 \sim 20\text{h}$ 后,关闭紫外光灯、排气,经室温蒸发后回收未反应的全氟烯烃,制得含酰氟端基产物,按质量比计,全氟烯烃:第三单体 = $(1 \sim 10) : 1$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:所述紫外光灯的照射功率控制在 $100 \sim 1000\text{W}$, 选择波长 $> 300\text{nm}$ 。

8. 根据权利要求 6 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:所述的水解包括:

a: 将去离子水和含酰氟端基产物混合后, 搅拌;

b: 控制步骤 a 制备物料中液相流体的温度为 $30 \sim 50^{\circ}\text{C}$, 继续向步骤 a 制备物料中加入含酰氟端基产物, 加入速度为 $1 \sim 100 \text{ L/h}$, 搅拌时间控制在 $0.5 \sim 5\text{h}$;

c: 搅拌停止后, 静止分层, 去除上层水后得到一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物。

9. 根据权利要求 8 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:按质量

比计,所述的去离子水:含酰氟端基产物 = (1 ~ 5):1。

10. 根据权利要求 9 所述的一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,其特征在于:所述的中和过程包括:

d:将步骤 c 制得的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物和去离子水混合后,搅拌;

e:向步骤 d 制备物料中加入碱金属氢氧化物水溶液或氨水水溶液,得到含氟表面活性剂。

一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂

技术领域

[0001] 本发明是一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,具体涉及用作表面活性剂使用的含氟聚合物,属于有机物的合成领域。

背景技术

[0002] 含氟聚合物是一类具有高附加值的特殊基础材料,它的发展同军事、航空、航天和核工业等尖端科学领域的使用需求关系密切。但基于国内含氟聚合物生产存在的问题,我们知道,目前国内企业生产的含氟聚合物的质量因素较低,不能满足市场需求,生产主要还是以较低端的高分子含氟产品为主,如:四氟乳液、四氟粉末等,特别是像全氟醚橡胶、氟醚油等高附加值产品仍需要进口,因此,工业发展受到桎梏。

[0003] 含氟聚合物是由氟化单体聚合而得到的,按照所用单体和聚合方法的不同,可以合成的含氟聚合物的分子结构也不同,例如:专利文献 CN103467242A(一种光氧化反应残液中六氟丙烯的回收方法,2013-12-25)中涉及的在紫外光反应釜中通过光氧化作用将六氟丙烯聚合形成聚合物,然后经蒸馏釜后得到全氟聚醚半成品,平均分子量一般在 $10^3 \sim 10^4$ 之间,除此之外,四氟乙烯单体也可聚合制备得到含氟聚合物,将四氟乙烯在紫外光的作用下通过光氧化作用而形成直链聚合物,平均分子量一般在 $10^3 \sim 10^5$ 之间。用上述专利中所报道的合成方法制备的含氟聚醚的分子量均大于 10^3 ,而且没有典型的表面活性剂两亲结构,即在分子结构中包含的亲水亲油基团,不能在溶液表面形成定向排列降低溶液的表面张力,不宜用作表面活性剂使用。

[0004] 工业上应用较多的三类含氟表面活性剂有羧酸盐类、磺酸盐类和磷酸盐类三种,在上述三类含氟表面活性剂中,磷酸盐类氟表面活性剂相对发泡性能较差;磺酸盐类氟表面活性剂虽然相对具有更好的耐氧化性,对强酸、电解质敏感性小,但表现出了全氟辛酸及其盐、全氟辛磺酸及其盐所带来的不利影响,由于 8 碳链结构的全氟辛酸及其盐、全氟辛磺酸及其盐不易被大自然所分解,很容易在自然环境中富集,并且,8 碳直链结构的全氟辛酸及其盐和全氟辛磺酸及其盐还被证实对人体有害,因此,早在 2006 年以前,美国环保署(EPA)就颁布了禁用全氟辛磺酸(PFOS)及其盐的法令以及限制全氟辛酸铵(PFOA)和一些可分解生成 PFOA 的化学品的禁用法令。

[0005] 为适应现有的市场需求,专利文献 CN103724559A(一种由全氟聚醚过氧化物合成全氟聚醚的方法,2014-04-16)提出了将光氧化法制备的中间产物全氟聚醚过氧化物置于惰性含氟溶剂中,在紫外线照射条件下,通入全氟烯烃,全氟烯烃和过氧化物反应后,形成稳定的全氟聚醚化合物。文献中所描述的合成方法,采用的原料是全氟聚醚的过氧化物,我们知道,过氧化物很不稳定,遇热极易分解爆炸,因此用上述工艺生产全氟聚醚很难实现工业化生产,存在很大的安全隐患,而且,用此法生产的全氟聚醚分子量大于 1500,且没有亲水基团结构,不具备表面活性剂的典型双亲结构,不能起到降低溶液的表面张力的作用,生产工艺复杂,需要先合成全氟聚醚的过氧化物,再以此为原料进一步的用全氟丙烯或四氟乙烯反应,得到过氧化值低于 $2 \times 10^6 \text{ mmol/g}$ 的全氟聚醚。

[0006] 除上述制备方法外,专利文献 CN103073410 (一种氟醚羧酸表面活性剂的制备方法,2013.05.01)还提出了以含氟烯烃单体、氧气、分子量调节剂为原料,在 $-40 \sim -80^{\circ}\text{C}$ 下,经紫外光引发氧化反应、水解、水洗纯化来制备氟醚羧酸成品,在该方法中,由于氧原子的引入使得作为表面活性剂的氟醚羧酸成品分子链内部含有氧原子,有助于氟醚羧酸表面活性剂的生物降解,能消除在生物体中的残留。但在实际应用过程中,我们知道,产品的化学特征并不能由其结构式中的任一分子链或基团进行表征,结构式中的任一分子链、基团或取代基的改变都有可能造成产品性质的千差万别,特别是在大规模的工业生产中,产品的微小特征或瑕疵即使在实验室制备过程中未表现出来,也极有可能在大规模的工业生产中放大,因此,在现代化的工业生产中,对产品的定性检测不仅是检验产品合格的唯一标准,也是检验产品制备过程的重要指标,只有工业产品达到技术要求后,才能保证工业化生产不被市场所淘汰。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种不含全氟辛酸的全氟表面活性剂,该含氟表面活性剂是以 C-O-C 醚键结构为结构主体的含氟聚合物,从指标可以看出,该含氟表面活性剂不含有 8 碳直链结构的全氟辛酸及其盐,在大自然中易被分解,且已被证实对人体无害,过氧值满足 $0.001 \sim 1\%$,表面张力满足 $10 \sim 30\text{mN/m}$,具有表面活性剂的两亲结构,适宜工业化生产。

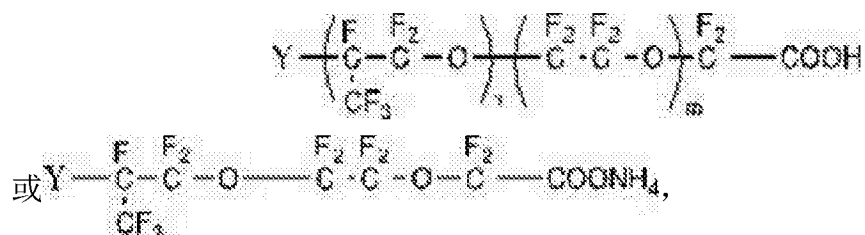
[0008] 本发明通过下述技术方案实现:一种不含全氟辛酸的全氟表面活性剂,其特征在于:所述的含氟表面活性剂由全氟烯烃、氧气和第三单体在 $-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$ 和常压下依次经光氧化、水解、除过氧处理和中和后制得,所述的第三单体为至少含一个非氟原子的烯烃或炔烃,如氯乙炔、偏氟乙烯、氯乙烯等,所述的含氟表面活性剂满足:

- 酸值 : $< 150 \text{ mg/g}$;
- 过氧值 : $0.001 \sim 1\%$;
- 沸点 : $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$;
- 表面张力 : $10 \sim 30\text{mN/m}$;
- 临界胶束浓度 : $0.05 \sim 5\%$;
- 全氟辛酸及其盐 :0。

[0009] 从含氟聚合物的指标范围可以知道,本发明涉及的含氟表面活性剂不含有 2006 年美国环保署(EPA)颁布的化学品禁用法令中提到的全氟辛酸及其盐,含氟表面活性剂产品指标满足表面活性剂的两亲特性,具有有机氟端亲油憎水、羧酸铵亲水憎油的特点,表现出来良好的表面活性剂性能。

[0010] 进一步的,所述含氟表面活性剂的过氧值满足 $0.001 \sim 0.1\%$ 。

[0011] 所述的含氟表面活性剂满足以下结构式:



其中, Y 基团选自 RF_2C-O- 或 RF_2C-CF_2-O- , R= 卤素或氢,

按聚合物的分子量计算, 卤素或氢的含量 :1 ~ 15%, n :1 ~ 10, m/n :0.01 ~ 0.03。

[0012] 在所述含氟表面活性剂的结构式中, n 为 1 ~ 2。

[0013] 所述含氟表面活性剂的分子量为 200 ~ 600。

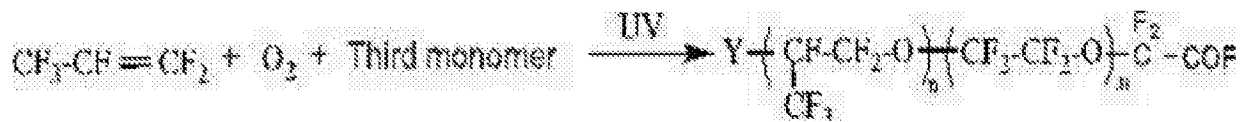
[0014] 由上述结构可知, 本发明涉及的含氟表面活性剂的结构主体为 C-O-C 的醚键结构, 不含有 8 碳直链结构, 在大自然中易被分解, 且已被证实对人体无害, 另, 含氟表面活性剂的分子量为 200 ~ 600, n :1 ~ 2, 很好的平衡了此物质的亲油和亲水基团的性能, 使得本发明所公开的工艺所合成的物质具有很好的表面性能, 可有效的降低溶液的表面张力。

[0015] 所述的光氧化包括 :将全氟烯烃的温度控制在 -20 ~ -25℃, 将氧气和第三单体组成的混合气体通入全氟烯烃中, 保持紫外光灯照射和通气时间为 2 ~ 20h 后, 关闭紫外光灯、排气, 经室温蒸发后回收未反应的全氟烯烃, 制得含酰氟端基产物, 按质量比计, 全氟烯烃 :第三单体 = (1 ~ 10):1, 进一步的, 全氟烯烃 :氧气 :第三单体 = (100 ~ 1):(100 ~ 1):1, 在合成工艺中, 上述原料的合理配比决定了所合成的含氟表面活性剂的分子量的范围和其过氧值含量, 使得含氟表面活性剂的分子量满足 200 ~ 600, 其过氧值满足 0.001 ~ 1%。

[0016] 在上述工艺流程中, 光氧化过程中过量的 (未反应的) 全氟烯烃, 不用通过精馏、水洗、碱性和干燥等复杂的回收工艺, 只需简单的蒸发冷凝回收后, 直接用于下一次的合成反应即可, 这是由于, 严格的控制了物料的配比和气体在釜内的停留时间, 大大降低分副产物的产生, 因此, 过量的原料 (全氟烯烃) 可通过简单的蒸发和冷凝, 直接用于下次反应, 无需复杂的回收处理过程, 大大降低的能耗及原料消耗, 提高工业合成效率。

[0017] 所述紫外光灯的照射功率控制在 100 ~ 1000W, 可选择高压汞灯, 选择波长 > 300nm, 上述工艺参数的选择能有效的控制产品的过氧含量, 如含氟表面活性剂成品的过氧含量高于 5%, 存在工艺安全隐患, 在后续处理过程中, 容易引起爆炸, 造成设备投资成本高, 产品收率低等影响。

[0018] 在本发明中, 光氧化反应方程式如下 :



其中, Third monomer 表示第三单体。

[0019] 水解过程是将光氧化反应产生的含酰氟端基产物进行水解, 然后除去水相的过程, 所述的水解包括 :

a :将去离子水和含酰氟端基产物混合后, 搅拌 ;

b :控制步骤 a 制备物料中液相流体的温度为 30 ~ 50℃, 继续向步骤 a 制备物料中加入含酰氟端基产物, 加入速度为 1 ~ 100 L/H, 搅拌时间控制在 0.5 ~ 5h ;

c :搅拌停止后, 静止分层, 去除上层水后得到一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物。

[0020] 含酰氟端基产物的水解方程式如下 :



总的来说, 在水解过程中, 按质量比计, 所述的去离子水 :含酰氟端基产物 = (1 ~ 5) :

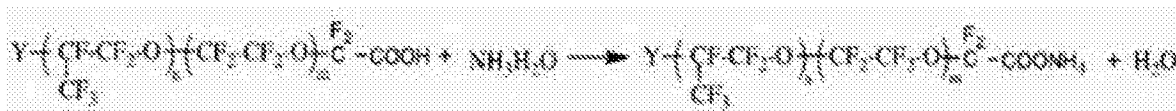
1,进一步的,去离子水;步骤A制得的含酰氟端基产物=(1.5~2):1,该配比的合理选择能保证水解后的含氟低聚物很容易通过静止分层的方法,和水相分离,不会形成乳液,避免出现无法分离的现象。

[0021] 所述的中和过程包括:

d:将步骤c制得的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物和去离子水混合后,搅拌;

e:向步骤d制备物料中加入碱金属氢氧化物水溶液或氨水水溶液,得到含氟表面活性剂。

[0022] 中和过程的反应方程式如下:



本发明与现有技术相比,具有以下优点及有益效果:

(1) 本发明主要解决了现有含氟表面活性剂对环境污染的问题及8碳直链结构的全氟辛酸及其盐和全氟辛磺酸及其盐对人体的有害影响,提出了结构主体为C-O-C醚键结构的含氟表面活性剂,该结构在大自然中很容易被分解,已被证实对人体无害,且具有表面活性剂的两亲结构。

[0023] (2) 本发明涉及的含氟表面活性剂为不含全氟辛酸及其盐的含氟低聚物,分子量可以控制在200~600之间,过氧值可以控制在0.001~1%的范围内,最好在0.001~0.1%之间,不仅具有良好的表面活性特征,应用在下游厂商时,不易发生过氧键断裂而引起爆炸,也避免了下游厂商为消除过氧键而造成的生产安全隐患,极具商业应用价值。

[0024] (3) 在本发明满足的结构式中,决定含氟聚醚羧酸盐的n值在1~10之间,最好在1~2,很好的平衡含氟表面活性剂的亲油和亲水基团的性能,除使其具有很好的表面活性外,还能有效的降低溶液的表面张力。

[0025] (4) 本发明所涉及的制备方法是采用全氟烯烃、氧气和第三单体为原料,在-20~-25℃的温度下经光氧化反应后,合成带酰氟端基且分子量在100~1000的全氟聚醚酰氟(含酰氟端基产物),并通过水解、除过氧处理和中和步骤,得到具有两亲结构,在溶液表面可以定向排列,有效降低溶液表面张力且过氧值满0.001~1%的含氟表面活性剂成品,不用进行任何处理,便可应用下游生产。该制备方法与现有技术的区别在于,反应温度高,不需要冷媒温度控制在-45℃,因此,无需复叠式制冷机组,能耗大大降低,适宜工业化规模生产。

[0026] (5) 通过本发明制备工艺的各步骤中参数的配合和适当调整,含氟聚醚羧酸盐的n值能得到精确的控制,且分子量得控制在200~600之间,得到含氟聚醚的低聚物,增加其表面活性,所生产的含氟表面活性剂的端基羧酸含量能控制在>99%,选择性高。

[0027] (6) 本发明涉及的含氟表面活性剂可采用间歇式生产工艺进行制备,为得到过氧值满足0.001~1%的含氟表面活性剂成品,采用全氟烯烃、氧气和第三单体的合理配比,以及合理温度和常压控制,来实现产物中过氧值含量的控制,经实际操作证明,上述方法能制得过氧值满足0.001~0.1%的不含全氟辛酸及其盐的含氟表面活性剂成品,具有良好的市场价值。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0029] 实施例 1:

本实施例提出了一种不含全氟辛酸的含氟表面活性剂,该含氟表面活性剂由全氟烯烃、氧气和第三单体在 -20℃和常压下依次经光氧化、水解、除过氧处理和中和后制得,其中,第三单体为至少含一个非氟原子的烯烃或炔烃,如氯乙炔,该含氟表面活性剂满足:

- 酸值 :148 mg/g ;
- 过氧值 :0.001% ;
- 沸点 :130℃ ;
- 表面张力 :10mN/m ;
- 临界胶束浓度 :0.05% ;
- 全氟辛酸及其盐 :0。

[0030] 实施例 2:

本实施例涉及的含氟表面活性剂由全氟烯烃、氧气和第三单体在 -20 ~ -25℃和常压下依次经光氧化、水解、除过氧处理和中和后制得,其中,第三单体为至少含一个非氟原子的烯烃或炔烃,如偏氟乙烯,该含氟表面活性剂满足:

- 酸值 :120mg/g ;
- 过氧值 :1% ;
- 沸点 :300℃ ;
- 表面张力 :30mN/m ;
- 临界胶束浓度 :5% ;
- 全氟辛酸及其盐 :0。

[0031] 实施例 3:

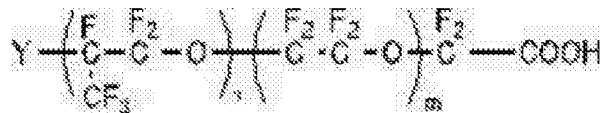
本实施例与实施例 1 的区别在于:本实施例含氟表面活性剂的过氧值满足 0.1%。

[0032] 实施例 4:

本实施例与实施例 2 的区别在于:本实施例含氟表面活性剂的过氧值满足 0.05%。

[0033] 实施例 5:

本实施例与实施例 1 的区别在于:本实施例涉及的含氟表面活性剂满足以下结构式:

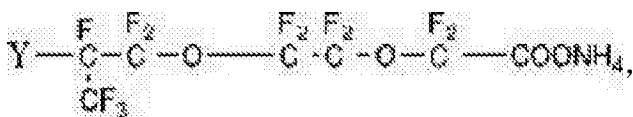


其中,Y 基团选自 RF_2C-O- , R= 卤素,

按聚合物的分子量计算,卤素或氢的含量 :1%, n :1, m/n :0.01。

[0034] 实施例 6:

本实施例与实施例 2 的区别在于:本实施例涉及的含氟表面活性剂满足以下结构式:



其中,Y 基团选自 RF_2C-CF_2-O- , R= 氢,

按聚合物的分子量计算,卤素或氢的含量:15%, n:10, m/n:0.03。

[0035] 实施例 7:

本实施例与实施例 5 的区别在于:在本实施例中,含氟表面活性剂的结构式中的 n 值为 2。

[0036] 实施例 8:

本实施例与实施例 6 的区别在于:在本实施例中,含氟表面活性剂的结构式中的 n 值为 1。

[0037] 实施例 9:

本实施例与实施例 1 的区别在于:本实施例涉及的含氟表面活性剂的分子量为 200。

[0038] 实施例 10:

本实施例与实施例 1 的区别在于:本实施例涉及的含氟表面活性剂的分子量为 600。

[0039] 实施例 11:

本实施例与实施例 1 的区别在于:本实施例涉及的光氧化包括:将全氟烯烃的温度控制在 -20°C ,将氧气和第三单体组成的混合气体通入全氟烯烃中,保持紫外光灯照射和通气时间为 2h 后,关闭紫外光灯、排气,经室温蒸发后回收未反应的全氟烯烃,制得含酰氟端基产物,按质量比计,全氟烯烃:第三单体 = 1:1。

[0040] 在本实施例中,紫外光灯的照射功率控制在 100W,如高压汞灯,选择波长 310nm。

[0041] 实施例 12:

本实施例与实施例 2 的区别在于:本实施例涉及的光氧化包括:将全氟烯烃的温度控制在 -25°C ,将氧气和第三单体组成的混合气体通入全氟烯烃中,保持紫外光灯照射和通气时间为 20h 后,关闭紫外光灯、排气,经室温蒸发后回收未反应的全氟烯烃,制得含酰氟端基产物,按质量比计,全氟烯烃:第三单体 = 10:1。

[0042] 在本实施例中,紫外光灯的照射功率控制在 1000W,如高压汞灯,选择波长 365nm。

[0043] 实施例 13:

本实施例与实施例 11 的区别在于:本实施例涉及的水解包括:

a:将去离子水和含酰氟端基产物混合后,搅拌;

b:控制步骤 a 制备物料中液相流体的温度为 30°C ,继续向步骤 a 制备物料中加入含酰氟端基产物,加入速度为 1L/H,搅拌时间控制在 0.5h;

c:搅拌停止后,静止分层,去除上层水后得到一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物。

[0044] 在上述过程中,去离子水和含酰氟端基产物的质量比为 1:1。

[0045] 实施例 14:

本实施例与实施例 12 的区别在于:本实施例涉及的水解包括:

a:将去离子水和含酰氟端基产物混合后,搅拌;

b:控制步骤 a 制备物料中液相流体的温度为 50°C ,继续向步骤 a 制备物料中加入含酰氟端基产物,加入速度为 100 L/H,搅拌时间控制在 5h;

c:搅拌停止后,静止分层,去除上层水后得到一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物。

[0046] 在上述过程中,去离子水和含酰氟端基产物的质量比为 5:1。

[0047] 本实施例涉及的中和过程包括:

d:将步骤 c 制得的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物和去离子水混合后,搅拌;

e :向步骤 d 制备物料中加入碱金属氢氧化物水溶液,得到含氟表面活性剂。

[0048] 实施例 15 :

本实施例涉及的含氟表面活性剂采用如下方式制得 :

光氧化 :将全氟烯烃的温度控制在 -23°C ,将氧气和第三单体(如氯乙烯)组成的混合气体通入全氟烯烃中,保持紫外光灯照射和通气时间为 18h 后,关闭紫外光灯、排气,经室温蒸发后回收未反应的全氟烯烃,制得含酰氟端基产物。在上述过程中,全氟烯烃、氧气和第三单体的质量比为 100 :100 :1。紫外光灯选用高压汞灯,照射功率控制在 800W,选择波长为 425nm。

[0049] 水解 :a :将去离子水和含酰氟端基产物混合后,搅拌 ;

b :控制步骤 a 制备物料中液相流体的温度为 36°C ,继续向步骤 a 制备物料中加入含酰氟端基产物,加入速度为 75 L/H,搅拌时间控制在 3.5h ;

c :搅拌停止后,静止分层,去除上层水后得到一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物。

[0050] 在上述过程中,去离子水和含酰氟端基产物的质量比为 1.5 :1。

[0051] 除过氧处理 :将一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物进行除过氧处理,获得含过氧基团小于 1g/100g 的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物。

[0052] 中和 :d :将步骤 c 制得的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物和去离子水混合后,搅拌 ;

e :向步骤 d 制备物料中加入氨水水溶液,得到含氟表面活性剂。

[0053] 实施例 16 :

本实施例涉及的含氟表面活性剂采用如下方式制得 :

光氧化 :将全氟烯烃的温度控制在 -24°C ,将氧气和第三单体(如偏氟乙烯)组成的混合气体通入全氟烯烃中,保持紫外光灯照射和通气时间为 15h 后,关闭紫外光灯、排气,经室温蒸发后回收未反应的全氟烯烃,制得含酰氟端基产物。在上述过程中,全氟烯烃、氧气和第三单体的质量比为 1 :1 :1。紫外光灯选用高压汞灯,照射功率控制在 500W,选择波长为 430nm。

[0054] 水解 :a :将去离子水和含酰氟端基产物混合后,搅拌 ;

b :控制步骤 a 制备物料中液相流体的温度为 36°C ,继续向步骤 a 制备物料中加入含酰氟端基产物,加入速度为 55 L/H,搅拌时间控制在 2h ;

c :搅拌停止后,静止分层,去除上层水后得到一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物。

[0055] 在上述过程中,去离子水和含酰氟端基产物的质量比为 2 :1。

[0056] 除过氧处理 :将一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物进行除过氧处理,获得含过氧基团小于 1g/100g 的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物。

[0057] 中和 :d :将步骤 c 制得的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物和去离子水混合后,搅拌 ;

e :向步骤 d 制备物料中加入碱金属氢氧化物水溶液或氨水水溶液,得到含氟表面活性剂。

[0058] 实施例 17 :

本实施例涉及的含氟表面活性剂采用如下方式制得 :

光氧化 :将全氟烯烃的温度控制在 -22°C ,将氧气和第三单体(如氯乙炔)组成的混合气

体通入全氟烯烃中,保持紫外光灯照射和通气时间为 10h 后,关闭紫外光灯、排气,经室温蒸发后回收未反应的全氟烯烃,制得含酰氟端基产物。在上述过程中,全氟烯烃、氧气和第三单体的质量比为 50 :100 :1。紫外光灯选用高压汞灯,照射功率控制在 600W,选择波长为 365nm。

[0059] 水解 :a :将去离子水和含酰氟端基产物混合后,搅拌 ;

b :控制步骤 a 制备物料中液相流体的温度为 40℃,继续向步骤 a 制备物料中加入含酰氟端基产物,加入速度为 20 L/H,搅拌时间控制在 1.5h ;

c :搅拌停止后,静止分层,去除上层水后得到一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物。

[0060] 在上述过程中,去离子水和含酰氟端基产物的质量比为 1.8 :1。

[0061] 除过氧处理 :将一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物进行除过氧处理,获得含过氧基团小于 1g/100g 的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物。

[0062] 中和 :d :将步骤 c 制得的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物和去离子水混合后,搅拌 ;

e :向步骤 d 制备物料中加入碱金属氢氧化物水溶液,得到含氟表面活性剂。

[0063] 实施例 18 :

本实施例涉及的含氟表面活性剂采用如下方式制得 :

光氧化 :将全氟烯烃的温度控制在 -24℃,将氧气和第三单体(如偏氟乙烯)组成的混合气体通入全氟烯烃中,保持紫外光灯照射和通气时间为 8h 后,关闭紫外光灯、排气,经室温蒸发后回收未反应的全氟烯烃,制得含酰氟端基产物。在上述过程中,全氟烯烃、氧气和第三单体的质量比为 30 :80 :1。紫外光灯选用高压汞灯,照射功率控制在 300W,选择波长为 450nm。

[0064] 水解 :a :将去离子水和含酰氟端基产物混合后,搅拌 ;

b :控制步骤 a 制备物料中液相流体的温度为 35℃,继续向步骤 a 制备物料中加入含酰氟端基产物,加入速度为 44 L/H,搅拌时间控制在 3h ;

c :搅拌停止后,静止分层,去除上层水后得到一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物。

[0065] 在上述过程中,去离子水和含酰氟端基产物的质量比为 1.8 :1。

[0066] 除过氧处理 :将一端带羧酸酸性基团的含氟低聚合物进行除过氧处理,获得含过氧基团小于 1g/100g 的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物。

[0067] 中和 :d :将步骤 c 制得的一端带羧酸及其盐的含氟油性聚合物和去离子水混合后,搅拌 ;

e :向步骤 d 制备物料中加入碱金属氢氧化物水溶液,得到含氟表面活性剂。

[0068] 将上述实施例 1 ~ 18 中涉及的含氟表面活性剂的指标参数进行检测(检测方法按国家标准进行)和数据统计,如表 1 所示。

[0069] 表 1

	数值 (mg/g)	过氧值 (%)	熔点 (°C)	表面张力 (mN/m)	临界胶束浓度 (%)	全氮辛酸及其盐
实施例 1	148	0.001	130	10	0.05	0
实施例 2	139	1	300	30	3	0
实施例 3	140	0.1	135	16.8	0.06	0
实施例 4	120	0.05	245	17.2	1.4	0
实施例 5	125	0.8	182	17.1	1.3	0
实施例 6	130	0.5	153	17.6	1.7	0
实施例 7	128	0.02	195	17.3	1.3	0
实施例 8	135	0.002	146	16.4	0.6	0
实施例 9	139	0.03	140	16.8	1.2	0
实施例 10	140	0.16	137	18.3	1.6	0
实施例 11	126	0.08	200	17.6	1.7	0
实施例 12	130	0.36	150	27	0.1	0
实施例 13	136	0.22	146	17.5	0.7	0
实施例 14	133	0.18	182	16	1.2	0
实施例 15	128	0.09	202	28	3.1	0
实施例 16	132	0.08	147	18.2	1.6	0
实施例 17	140	0.12	135	18.4	1.7	0
实施例 18	136	0.31	146	17.4	0.75	0

以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明做任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化,均落入本发明的保护范围之内。