

分散聚合工艺制备聚四氟乙烯及其性能研究

朱友良 裴建云

(衢州学院化学与制药工程系,衢州 324006)

摘要 应用分散聚合工艺制备聚四氟乙烯(PTFE)分散树脂,研究了乳化剂全氟辛酸铵、稳定剂石蜡、引发剂过硫酸铵以及聚合压力对PTFE分散聚合体系稳定性和PTFE分散树脂性能的影响。结果表明,全氟辛酸铵用量为0.65%时,可确保PTFE分散聚合体系的稳定,得到没有凝聚粒子的PTFE乳液;全氟辛酸铵分步加入的方式降低了PTFE树脂的标准相对密度,提高了拉伸强度和断裂伸长率;石蜡用量为12%时,树脂粘釜现象明显改善;过硫酸铵用量0.020%、聚合压力1.5 MPa时,PTFE分散聚合速率达到76 g/(L·h),得到标准相对密度2.171、拉伸强度30.6 MPa、断裂伸长率469%的PTFE分散树脂。

关键词 聚四氟乙烯 分散聚合 工艺 性能

聚四氟乙烯(PTFE)是含氟聚合物中最主要的品种,具有化学稳定性、电绝缘性、润滑性、不粘性、耐老化性、不燃性和热稳定性等优良的综合性能,广泛应用于棒、管、板、电缆料、生料带等的制作。

我国的PTFE品级主要是悬浮料,而性能优越、应用于PTFE液压软管和PTFE膨体多孔制品制备的分散料只占少部分,并且性能与国外分散树脂差距较大,远远不能满足国内不断增长的市场需求^[1,2]。笔者进行了用分散聚合工艺制备PTFE分散树脂的研究,得到了性能优良的PTFE分散树脂。

1 实验部分

1.1 原材料

四氟乙烯(TFE):工业品,含量不小于99.8%,氧气含量不大于0.002%,浙江巨圣氟化学有限公司;

过硫酸铵:化学纯,广州市金珠江化学有限公司;

全氟辛酸铵:工业品,结晶点大于等于37.0℃,上海实业申联精细化工有限公司;

高纯水:Fe含量不大于0.008 mg/L, pH = 6 ~ 8,氧化物含量不大于0.75 mg/L,溶解氧不大于0.5 mg/L,浙江巨圣氟化学有限公司;

石蜡:工业品,58°,上海高桥石化公司精细化工厂。

1.2 试验装置

5 L高压防爆聚合釜,配有气态单体储罐、过滤器、助剂罐;反应单体通过气动切断阀和调节阀控制加入量,助剂可直接投入聚合釜,也可通过计量泵加入;聚合温度通过热水槽调节聚合釜夹套循环水温控制。

1.3 操作步骤

往聚合釜内加入高纯水、乳化剂、引发剂等助剂后,关闭聚合釜,开启搅拌,进行保压试验和真空试验,合格后用高纯氮气反复置换以清除釜内氧气,直至氧含量合格,再加入计量的TFE,升温到聚合温度开始反应,在聚合期间通过连续补加TFE以维持恒定的聚合压力。待反应结束后,停止加料和搅拌,降温,用氮气排空未反应的单体,取出PTFE乳液,经凝聚、分离、洗涤、干燥,得到PTFE分散树脂。

1.4 产品性能分析

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 1040-1992测试;

标准相对密度按HG/T 2903-1997测试。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂对PTFE分散聚合的影响

PTFE的分散聚合过程分两步:单体TFE溶于水的传质过程和TFE稀水溶液聚合反应过程。这两个过程串联,当TFE溶解速度较慢、低于聚合速率时,成为传质控制;当TFE溶解速度足够快时,则成为动力学控制。不论是聚合工艺和聚合动力学研究需要,还是PTFE的性能控制要求和为了提高聚合效率,都应在动力学控制的条件下进行PTFE的合成。

PTFE分散聚合体系中乳化剂的作用一方面是增加TFE单体在水介质中的溶解度,另一方面是使不溶于水的聚合产物PTFE微粒从水相中沉淀出来,在乳化剂作用下,形成稳定的乳液。

具有优良耐氧化性的全氟辛酸铵是PTFE分散

聚合最主要的乳化剂,全氟辛酸铵用量的选择试验结果列于表 1。由表 1 可知,乳化剂全氟辛酸铵的用量达到 0.65% 时,可确保 PTFE 分散聚合体系的稳定,得到没有凝聚粒子的 PTFE 乳液。

表 1 乳化剂全氟辛酸铵用量对聚合体系稳定性的影响	
全氟辛酸铵用量 / %	聚合体系的稳定性
0.2	聚合乳液中有凝聚粒子, 分层
0.4	聚合乳液中有凝聚粒子, 分层
0.6	聚合乳液中有极少量凝聚粒子存在
0.65	聚合乳液稳定, 乳液中没有凝聚粒子存在

乳化剂全氟辛酸铵的加入方式对 PTFE 性能有较大的影响,表 2 是试验结果。由表 2 可知,采用分步加乳化剂的方式,PTFE 的标准相对密度、拉伸强度和断裂伸长率均有明显提高。

乳化剂全氟辛酸铵 的加入方式	PTFE 性能		
	标准相对密度	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
聚合前一次性加入聚合釜中	2.180	28.4	457
聚合前加入 25%; 在聚合过程中 用计量泵均匀加入 75%	2.171	30.6	469

分散聚合初期,加入较少量的乳化剂,可减少生成的 PTFE 微粒数量;在聚合过程中,再均匀加入剩余的乳化剂,使聚合体系中的乳化剂量满足 PTFE 微核成长的需要,结果得到粒径分布窄的 PTFE 分散树脂,可有效降低糊状挤塑压力,提高成型比,改善挤出收缩率,提高 PTFE 的力学性能。

2.2 稳定剂对 PTFE 分散聚合的影响

在 TFE 分散聚合中,通常要加入稳定剂,一方面减少氟树脂在聚合釜内壁、搅拌桨上的粘结现象,另一方面减少氟树脂微粒之间因碰撞而形成大颗粒的几率,使聚合体系更加稳定,防止凝聚物的产生。通常采用石蜡作为稳定剂。表 3 为石蜡用量对 PTFE 分散聚合及性能的影响。由表 3 可知,随石蜡用量的增加,树脂粘结现象明显减少,拉伸强度、断裂

表 3 稳定剂石蜡用量对 PTFE 分散聚合及性能的影响					
石蜡用量 / %	聚合釜 粘结情况	聚合速率 / $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	PTFE 性能		
			标准相对密度	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
5	封头内壁、搅拌桨存在较多粘结物	93	2.172	27.1	432
10	封头内壁、搅拌桨存在少量粘结物	80	2.172	28.3	451
12	基本没有粘结, 每次聚合后需清洗	76	2.171	30.6	469
15	没有粘结	70	2.171	30.7	472

伸长率提高,但聚合反应速率降低。从反应速率、成本、树脂性能三方面考虑,石蜡用量选 12% 为宜。

2.3 引发剂对 PTFE 分散聚合的影响

PTFE 的分散聚合机理属自由基聚合,水溶性无机过氧化物过硫酸盐作为 TFE 聚合引发剂,具有引发效率高、聚合温度适中、安全系数高等优点;另一方面,PTFE 分散树脂的分子量比较高,通常超过 100 万,聚合时,即使采用过硫酸盐作为引发剂,PTFE 分子链中—COOH 等不稳定端基的数量也相对较小,不会影响到树脂的性能,因此选用过硫酸铵为引发剂。

在保证聚合速度足够的前提下,尽量减少引发剂的用量,以减少 PTFE 分子链中—COOH 不稳定端基数量和 PTFE 树脂中引发剂的残留量,提高 PTFE 树脂质量。

表 4 为过硫酸铵用量对 PTFE 分散聚合及性能的影响。由表 4 可知,引发剂过硫酸铵合适的用量为 0.020%。如过硫酸铵用量过多,则使 PTFE 树脂标准相对密度增大,拉伸强度和断裂伸长率降低;如过硫酸铵用量过少,虽然对提高树脂的性能有利,但明显降低了聚合反应速率。

过硫酸铵 用量 / %	聚合速率 / $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	PTFE 性能		
		标准相对密度	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0.005	41	2.168	34.8	481
0.015	53	2.170	31.9	472
0.020	76	2.171	30.6	469
0.025	92	2.183	27.1	432

2.4 聚合压力对 PTFE 分散聚合的影响

在水分散聚合工艺中,可以采用的操作压力区间是比较大的。在高压下反应比在低压下能提高聚合反应速率,提高设备利用率;另一方面,由于 TFE 聚合是剧烈的放热反应,过高的反应速率会增加放热量,给控温带来较大的困难。表 5 为聚合压力对 PTFE 分散聚合速率的影响。由表 5 可知,聚合压力提高,反应速率加快,但因受到聚合釜耐压等级和温度控制手段的限制,聚合压力不能过大,以 1.5 MPa

表 5 聚合压力对 PTFE 分散聚合速率的影响		
聚合压力 / MPa	聚合速率 / $\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	聚合釜控温情况
0.9	42	能平稳控制聚合温度在预定的区间内
1.2	53	能平稳控制聚合温度在预定的区间内
1.5	76	能平稳控制聚合温度在预定的区间内
1.8	98	聚合温度波动大

为宜。

3 结论

(1) 在 PTFE 分散聚合工艺中,乳化剂全氟辛酸铵的用量达到 0.65% 时,可确保 PTFE 分散聚合体系的稳定,得到没有凝聚粒子的 PTFE 乳液;乳化剂分步加入的方式与一次性加入相比,PTFE 的标准相对密度、拉伸强度和断裂伸长率均有明显提高。

(2) 稳定剂石蜡用量 12% 时,树脂粘釜现象明显减少。

(3) 引发剂过硫酸铵用量 0.020%、聚合压力 1.5 MPa 时,PTFE 分散聚合速率达到 76 g/(L·h),可得到标准相对密度 2.171、拉伸强度 30.6 MPa、断裂伸长率 469% 的 PTFE 分散树脂。

参考文献

- 1 黄捍国. 国内外聚四氟乙烯生产消费与市场前景. 有机氟工业, 2003 (3): 25
- 2 吕楠. 聚四氟乙烯生产现状与改性进展. 有机氟工业, 2004 (2): 10

PREPARATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE BY DISPERSION POLYMERIZATION AND STUDY ON PRODUCT PROPERTIES

Zhu Youliang, Pei Jianyun

(Department of Chemical and Medical Engineering, Quzhou College, Quzhou 324006, China)

ABSTRACT The polytetrafluoroethylene (PTFE) dispersion fine powders were prepared by dispersion polymerization. The influences of perfluorooctanoate emulsifier, paraffin wax stabilizer, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ initiator and polymerization pressure on the stability of dispersion polymerization system and PTFE properties were studied. The results showed that stable PTFE dispersion polymerization system and stable PTFE latex without gel particles were obtained by using 0.65% perfluorooctanoate as emulsifier. The standard relative density was decreased, while the tensile strength and elongation at break were improved by continuously adding perfluorooctanoate during PTFE polymerization. The phenomena that PTFE particles were stuck to the reactor were dispelled by adding 12% paraffin wax as stabilizer. The polymerization velocity reached 76 g/(L·h) and PTFE dispersion resin with standard relative density 2.171, tensile strength 30.6 MPa, and elongation at break 469% were achieved under the condition of polymerization pressure 1.5 MPa and 0.020% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as initiator.

KEYWORDS polytetrafluoroethylene, dispersion polymerization, technology, property

国内首套世界级 PPS 装置在川投建

四川得阳科技股份有限公司拥有自主知识产权的 5 000 t/a 聚苯硫醚(PPS)树脂工业装置于 2005 年 5 月初在四川投建。这标志着我国聚苯硫醚产业化全面实现提速升级。

2002 年,由四川天一科技股份有限公司提供设计、得阳科技公司自行投资率先建成国内首套 1000 t/a PPS 树脂生产线,2003 年通过国家考核验收。经专家检测,产品质量达到美国第二代 PPS 水平,其总体技术达到国际先进、国内领先水平,使我国成为世界上继美国、日本、德国之后的第四个实现 PPS 产业化的国家。该项目获 7 项国家发明专利,被列为国家高新技术产业化示范工程项目、国家科技火炬计划项目、西部重点工程建设项目、863 课题产业化项目、四川省政府一号工程。

在此基础上,得阳科技公司再投资 4.8 亿元兴建 5 000 t/a PPS 树脂工业装置。该项目 2006 年底建成后年可新增产值 5 亿元,利税近 1 亿元。得阳科技公司还将联合 PPS 上下游企业,开发粒料、薄膜、纤维等产品,实现高纯 PPS 及合金材料的各种型材产业化,打造 PPS 产业链,推动我国特种工程塑料行业及高分子新材料产业发展。据预测,未来 3 年国内 PPS 消费量将在 5 万 t 以上。该项目建成后,在技术和

产品成本上都具有较强的国际竞争力,将缓解市场需求。

(钱伯章)

铝塑管市场仍有发展空间

有关部门日前发布的消息显示,今明两年铝塑复合管的需求仍将以高于其它管材的速度增长,并且在未来几年,中国铝塑复合管的市场前景被普遍看好。

由于建设部要求从 1997 年以后,在新建住宅中限制使用镀锌管,并推荐使用铝塑复合管等新型管材,因此铝塑复合管市场一下子活跃起来,并在短短几年内成为国内一个新的投资热点,且于 2000 年初达到投资最高峰,一度出现 20 多家设备生产厂、300 多家铝塑复合管生产厂、500 多条生产线以及 30 多家配套管件生产厂。但是,经过几年的优胜劣汰和几轮整合之后,小厂已逐渐退出市场,新的竞争者进入机会很小,今后几年将保持平衡发展的态势。

由于我国住宅建筑目前仍保持强劲发展的势头,专家预计到 2008 年,塑管在国内管道市场占有率将达到 70% 以上,到 2010 年将达到 80%。新的国家政策中,铝塑管和交联铝塑管被列为建筑给水塑料管中的优选产品;同时,交联铝塑管也是建筑供暖塑料管的优选产品。随着人们对各种新型管材认识的深入,那些有完善的产品标准和应用规范的成熟产品,市场前景将会不错。

(中化)