(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 203212514 U
(45)授权公告日 2013.09.25

(21)申请号 201320051193.4

(22)申请日 2013.01.30

(73)专利权人 应悦
地址 324000 浙江省衢州市浮石北路 75 号
专利权人 姜战

(72)发明人 应悦 姜战

(74)专利代理机构 浙江永鼎律师事务所 33233
代理人 陆永强

(51)Int.Cl.
*C08F 14/18*(2006.01)
*C08F 2/01*(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

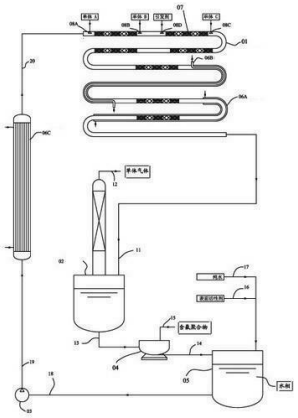
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)实用新型名称

一种制备含氟聚合物和含氟共聚物的装置

(57)摘要

本实用新型公开了一种制备含氟聚合物和含氟共聚物的装置。该装置包括：聚合反应管道、气液分离设备、固液分离设备、水相循环罐、循环泵、恒温器；聚合反应管道进口端与恒温器出口相连接，聚合反应管道出口端与气液分离设备相连接；气液分离设备的液体输出端与固液分离设备相连，固液分离的液体输出端与水相循环罐相连；循环泵的进口与水相循环罐相连接，循环泵的出口与恒温器进口相连接；聚合反应管道上沿长度方向设置有多个进料管，每根进料管与聚合反应管道的交接处都设置有一个喷嘴。本实用新型具有聚合效率高、生产操作简单、方便、反应均匀、聚合温度可控、避免了单体局部积聚的优点。



CN 203212514 U

1. 一种制备含氟聚合物和含氟共聚物的装置，其特征在于，包括：

聚合反应管道、气液分离设备、固液分离设备、水相循环罐、循环泵、恒温器；

聚合反应管道进口端与恒温器出口相连接，聚合反应管道出口端与气液分离设备相连接；

气液分离设备的液体输出端与固液分离设备相连，固液分离的液体输出端与水相循环罐相连；

循环泵的进口与水相循环罐相连接，循环泵的出口与恒温器进口相连接；

聚合反应管道上沿长度方向设置有多个进料管，每根进料管与聚合反应管道的交接处都设置有一个喷嘴；

聚合反应管道上还设有内置或外置的换热管；

在聚合反应管道内的一个或多个部位还设置有静态混合器；

水相循环罐上设置有多个用于输入纯水、表面活性剂等物料的进料管；

循环泵可使水相循环罐内的水相在本装置内循环。

2. 如权利要求 1 所述的制备含氟聚合物和含氟共聚物的装置，其特征在于，所述的聚合反应管道是由耐压无缝管制造而成的，其长度与管径之比为 100-12000。

3. 如权利要求 1 所述的装置，其特征在于，聚合反应管道内的水相流速为 6-25m/s。

# 一种制备含氟聚合物和含氟共聚物的装置

## 技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种含氟聚合物和含氟共聚物的装置，还涉及一种利用该装置把含氟单体进行连续聚合或共聚的制造工艺。

## 背景技术

[0002] 含氟聚合物具有一系列优异的功能和特性，例如：耐高温、耐低温、耐腐蚀、耐气候抗老化、高绝缘性、介电性能稳定、高润滑、无毒害等种种实用性能，使它可在化学工程、石油化工、建筑工程、航空工业、纺织行业、汽车、光学、及微电子行业等国民经济的许多领域大显身手。诸如化工防腐蚀管道及设备上的衬里和涂层、超纯物质的过滤材料、耐高低温的液压传递软管、耐各种苛刻环境之密封垫圈、低摩擦之桥梁伸缩滑块、各类无油润滑活塞环、高温高频电子仪器的绝缘、可挠电缆、高级印刷线路板、压电压热性能材料、无油烹调饮具的脱模涂层、人体血管及心肺脏器的代用品等等，都只是它在这些领域的代表性用途。随着制造与加工技术的进步，必将有更多的含氟聚合物产品应用在各行各业的各个部门；因此，开发含氟聚合物的制造方法，具有极大的经济价值和社会价值。

[0003] 含氟聚合物分为均聚物和共聚物，均聚物是一种单体聚合反应后的产物，如：聚四氟乙烯（PTFE，简称 F4）、聚三氟氯乙烯（PCTFE，简称 F3）、聚偏氟乙烯（PVDF，简称 F2）、聚氟乙烯（PVF，简称 F1）等；共聚物是 2 种或 2 种以上单体共同聚合反应后的产物，如：四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 - 聚全氟乙丙烯（FEP，简称 F46）、四氟乙烯与全氟代烷基乙烯基醚共聚物 - 可熔性聚四氟乙烯（PFA）、偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物（Kel-F，简称 F23）、偏氟乙烯与四氟乙烯共聚物（ΦOomph，简称 F24）、偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物（vitonA，简称 F26）、三氟氯乙烯与乙烯共聚物（Halar，简称 F30）、四氟乙烯与乙烯共聚物（Tefzel，简称 F40）、偏氟乙烯与六氟异丁烯共聚物（CM-1）、偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物、偏氟乙烯和六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯和六氟丙烯及四氟乙烯三元共聚物等。

[0004] 目前国内外合成均聚物的主要方法有乳液聚合法、悬浮聚合法、后乳化法和剪切乳化法，其中常用的方法是乳液聚合法和悬浮聚合法。合成共聚物常用的方法也是乳液聚合法和悬浮聚合法，只是在聚合釜内分别加入 2 种或 2 种以上的单体。

[0005] 乳液聚合是指借助乳化剂的作用，在机械搅拌或振荡下，单体在水中形成乳液而进行的聚合；乳液聚合反应产物为胶乳，可直接应用，也可以把胶乳破坏，经洗涤、干燥等后处理工序，得粉状或针状聚合物。乳液聚合可以在较高的反应速度下，获得较高分子量的聚合物，物料的粘度低，易于传热和混合，生产容易控制，残留单体容易除去。乳液聚合的缺点是聚合过程中加入的乳化剂等影响制品性能。为得到固体聚合物，需要经过凝聚、分离、洗涤等工艺过程。

[0006] 悬浮聚合是指单体在机械搅拌或振荡下，通过分散剂的作用，单体分散成液滴，通常悬浮于水中进行的聚合过程，故又称珠状聚合。特点是：反应器内有大量水，物料粘度低，容易传热和控制；聚合后只需经过简单的分离、洗涤、干燥等工序，即得树脂产品，可直接用于成型加工；产品较纯净、均匀。缺点是反应器生产能力和产品纯度较低，而且，不能采用连

续法进行生产。

[0007] 现有含氟聚合物的生产工艺，尽管配方不同，温度、压力、聚合时间等的工艺参数不同，但它们的制备都是以水相形式在反应釜内完成的，即如图 1 所示的装置内完成。在生产过程中存在以下缺点：

[0008] 1、不能进行连续生产；每一釜反应完毕，需要清理反应釜，需要重新配料。因此产品产量小，不能大规模生产。

[0009] 2、由于工艺控制难度大，每一釜在配料、工艺控制等方面存在较大误差，使得这一釜产品与上一釜产品的质量存在较大差异，产品质量不稳定。

[0010] 3、水相中物料（包括纯水、表面活性剂、引发剂、分散剂、调聚剂、PH 值调节剂、稳定剂、链转移剂等的几种或全体），随着单体的不断加入，其中的组分含量一直在变化，相当于单体聚合条件是在不断变化中的，由此导致本釜中的产品质量也存在差异，影响了使用效果。

[0011] 4、反应釜一般都是采用搅拌桨的方式，但由于釜的结构和搅拌桨的结构所限定，搅拌并不能保证釜内物料达到均匀，而提高搅拌强度不仅增加能耗，效果也很有限；因此釜内各点的聚合是不均匀的。

[0012] 5、由于釜式反应器的特征，反应釜的上部留有空间，如果搅起的物料不能到达此空间或搅拌不够均匀时，单体气体会在某处积累，产生自聚。如果自聚的物料较多，就会发生爆炸。

[0013] 6、由于单体聚合是放热反应，聚合时产生的热能很大；反应釜的传热面积小，传热效果不理想，因此单体只能以气体的形态进入反应釜，使得聚合反应时间长、产量低；而且如果没有控制好聚合温度，过温时也会导致爆炸。

[0014] 7、完成聚合后的物料相互发生胶粘，需要捣碎装置进行分离或破碎后，才能达到使用要求。

## 发明内容

[0015] 本实用新型的目的是针对现有技术的不足，提供一种含氟聚合物和含氟共聚物的制备装置，这是一种适合连续聚合的装置，聚合反应在管道内的水相中进行。

[0016] 本实用新型采用的技术方案如下：一种制备含氟聚合物和含氟共聚物的装置，包括：

[0017] 聚合反应管道、气液分离设备、固液分离设备、水相循环罐、循环泵、恒温器；

[0018] 聚合反应管道进口端与恒温器出口相连接，聚合反应管道出口端与气液分离设备相连接；

[0019] 气液分离设备的液体输出端与固液分离设备相连，固液分离的液体输出端与水相循环罐相连；

[0020] 循环泵的进口与水相循环罐相连接，循环泵的出口与恒温器进口相连接；

[0021] 聚合反应管道上沿长度方向设置有多个进料管，每根进料管与聚合反应管道的交接处都设置有一个喷嘴；

[0022] 聚合反应管道上还设有内置或外置的换热管；

[0023] 在聚合反应管道内的一个或多个部位还设置有静态混合器；

[0024] 水相循环罐上设置有多个用于输入纯水、表面活性剂等物料的进料管；

[0025] 循环泵可使水相循环罐内的水相在本装置内循环。

[0026] 作为优选，所述的聚合反应管道是由耐压无缝管制造而成的，其长度与管径之比为 100-12000。

[0027] 作为优选，单体是在液体状态下，通过喷嘴以微小液滴的形态，进入到已在管道内流动的水相中。

[0028] 作为优选，聚合反应管道内的水相流速为 6-25m/s。

[0029] 与现有技术相比，本实用新型具有以下有益效果：

[0030] 1、水相在装置内循环，聚合反应在管道内的水相中完成，是以液体微滴的形态进行的，聚合效率高。

[0031] 2、聚合反应、气液分离、固液分离等步骤都是连续、循环进行的，是在不同设备中完成的；这样就可以实现连续生产，工业化生产效率大大提高。

[0032] 3、聚合反应管道结构简单，制造容易，投资省。

[0033] 4、生产操作简单、方便，依据现有的计算机、仪表、电气等装备技术，即可形成全自动化生产系统和控制系统。

[0034] 5、水相内的物质可在每一次循环后进行增减，使得单体的聚合是在稳定的配比下进行，产品质量稳定。

[0035] 6、换热非常简单、可靠。聚合反应管道内外均可设置换热管，还可设置恒温器换热等形式；换热面积大大增加，即使聚合效率增加使得反应热增加很多，但对反应温度的控制仍然很容易，可使聚合反应始终处于最佳温度进行；而且还可避免因过热而发生的爆炸。

[0036] 7、聚合反应管道内的静态混合器对流动液体的搅拌强度，与反应釜内搅拌桨对液体的搅拌强度相比，至少提高 10 倍以上；避免了搅拌不均匀现象。

[0037] 8、由于聚合反应管道内的物料是充满管道而且在快速流动，单体不会产生局部积累的现象。完成聚合的物料也不会产生粘接，使得后续处理变得简单。

[0038] 9、由于搅拌更均匀、聚合温度可控、避免了单体局部积聚，因此生产过程的安全性能大大提高。

## 附图说明

[0039] 图 1 原有技术的装置图。

[0040] 图 2 本实用新型的装置 200。

[0041] 01 聚合反应管道；

[0042] 02 气液分离设备；

[0043] 03 循环泵；

[0044] 04 固液分离设备；

[0045] 05 水相循环罐；

[0046] 06A 聚合反应管道的外置换热管；

[0047] 06B 聚合反应管道的内置换热管；

[0048] 06C 恒温器；

[0049] 07 静态混合器；

[0050] 08A 聚合反应管道内的单体 A 进口和喷嘴，与单体 A 的容器相连；

[0051] 08B 聚合反应管道内的单体 B 进口和喷嘴，与单体 B 的容器相连；

[0052] 08C 聚合反应管道内的单体 C 进口和喷嘴，与单体 C 的容器相连；

[0053] 08D 聚合反应管道内的引发剂进口和喷嘴，与引发剂的容器相连；

[0054] 11 气液分离设备上的回流管接口，与聚合反应管道相连；

[0055] 12 气液分离设备上的单体出口；

[0056] 13 气液分离设备上的液体出口，与固液分离设备的物料进口相连；

[0057] 14 固液分离设备上的液体出口，与水相循环罐的物料进口相连；

[0058] 15 固液分离设备上的固体出口；

[0059] 16 水相循环罐上的表面活性剂进口，与表面活性剂容器相连；

[0060] 17 水相循环罐上的纯水进口，与纯水容器相连；

[0061] 18 循环泵进口，与水相循环罐相连接；

[0062] 19 循环泵出口，与恒温器进口相连；

[0063] 20 恒温器出口，与聚合反应管道进口相连。

## 具体实施方式

[0064] 实施例 1，参见图 2，本实用新型提供了制备含氟聚合物和含氟共聚物的装置 200，包括：聚合反应管道 01、气液分离设备 02、固液分离设备 04、水相循环罐 05、循环泵 03、恒温器 06C。聚合反应管道 01 进口端与恒温器 06C 出口 20 相连接，聚合反应管道 01 出口端与气液分离设备 02 的回流管接口 11 相连接。气液分离设备 02 的液体输出端 13 与固液分离设备相连，固液分离设备的液体输出端 14 与水相循环罐 05 相连。气液分离设备 02 上还设置有单体出口 12。固液分离设备 04 上还设置有固体出口 15。循环泵 03 的进口 18 与水相循环罐相连接，循环泵的出口 19 与恒温器 06C 进口相连接。聚合反应管道 01 上沿长度方向设置有四个进料管，分别是单体 A、单体 B、单体 C 和引发剂四个进料管。每个进料管与聚合反应管道的交接处设置有一个喷嘴。如图所示，单体 A 的进料管与聚合反应管道 01 的交接处设置有一喷嘴 08A，单体 B 的进料管与聚合反应管道 01 的交接处设置有一喷嘴 08B，单体 C 的进料管与聚合反应管道 01 的交接处设置有一喷嘴 08C， 引发剂的进料管与聚合反应管道 01 的交接处设置有一喷嘴 08D。单体和引发剂在液体状态下，分别通过喷嘴以微小液滴的形态，进入到已在管道内流动的水相中。聚合反应管道内的水相流速为 6-25m/s。聚合反应管道的管道长度与管径之比为 100-12000。聚合反应管道 01 上还设有内置换热管 06B 和外置换热管 06A。在聚合反应管道 01 内的多个部位还设置有静态混合器 07。水相循环罐 05 上设置有用于输入纯水的进料管 17 和用于输入表面活性剂 16 的进料管。循环泵 03 可使水相循环罐 05 内的水相在本装置内循环。

[0065] 利用以上装置先在水相循环槽中加入纯水、表面活性剂等，开启循环泵 03，使水相处于循环状态。

[0066] 引发剂按照配比，通过喷嘴 08D 喷入聚合反应管道 01，进入到已在聚合反应管道 01 内流动的水相中。

[0067] 单体 A 以液体形态，按照配比，通过喷嘴 08A 喷入聚合反应管道，进入到已在聚合反应管道内流动的水相中；在引发剂的作用下，单体在聚合反应管道内发生聚合。静态混

合器 07 在管道内使流动的物料起到强烈搅拌和混合的作用。在完成 95% 质量单体的聚合后，物料进入气液分离设备，把未聚合的单体气体分离并从气液分离设备上的单体出口 12 输出装置外；气液分离设备下部的固液混合物料通过气液分离设备上的液体出口 13 进入固液分离设备，分离出的固体物就是单体聚合物，通过固液分离设备上的固体出口 15 输出本装置；分离出的液体通过固液分离设备上的液体出口 14 进入水相循环槽，在循环泵 03 作用下继续在装置内循环。

[0068] 聚合过程生产的热能通过外置换热管 06A、内置换热管 06B、恒温器 06C 带走；当管道内物料温度低于设定值时，通过恒温器 06C 进行加热。

[0069] 喷嘴 08B、喷嘴 08C 的进口处于关闭状态，没有单体 B 或单体 C 进入本装置；该实施例为制备含氟聚合物的实施例。

[0070] 实施例 2，本实施例的装置与实施例 1 的装置结构相同；只是本实施例为 2 种含氟单体制备共聚物的实施例。具体工艺如下：

[0071] 先在水相循环槽中加入纯水、表面活性剂等，开启循环泵，使水相处于循环状态。

[0072] 引发剂按照配比，通过喷嘴 08D 喷入聚合反应管道，进入到已在管道反应器内流动的水相中。

[0073] 单体 A 以液体形态，按照配比，通过喷嘴 08A 喷入聚合反应管道，进入到已在聚合反应管道内流动的水相中；单体 B 以液体形态，按照配比，通过喷嘴 08B 喷入聚合反应管道，进入到已在聚合反应管道内流动的水相中。在引发剂的作用下，单体 A 和单体 B 在聚合反应管道内发生聚合。静态混合器在管道内使流动的物料起到强烈搅拌和混合的作用。单体 A 在完成 30% 质量的聚合后及单体 B 在完成 100% 质量的聚合后，物料进入气液分离设备，把未聚合的单体气体分离并从气液分离设备上的单体出口 12 输出装置外；气液分离设备下部的固液混合物料通过气液分离设备上的液体出口 13 进入固液分离设备，分离出的固体物就是单体聚合物，通过固液分离设备上的固体出口 15 输出本装置；分离出的液体通过固液分离设备上的液体出口 14 进入水相循环槽，在循环泵作用下继续在装置内循环。

[0074] 聚合过程生产的热能通过外置换热管 06A、内置换热管 06B、恒温器 06C 带走；当管道内物料温度低于设定值时，通过恒温器 06C 进行加热。

[0075] 喷嘴 08C 的进口处于关闭状态，没有单体 C 进入本装置；该实施例为 2 种含氟单体制备共聚物的实施例。

[0076] 实施例 3，本实施例的装置与实施例 1 的装置结构相同；只是本实施例为 3 种含氟单体制备共聚物的实施例。具体工艺如下：

[0077] 先在水相循环槽中加入纯水、表面活性剂等，开启循环泵，使水相处于循环状态。

[0078] 引发剂按照配比，通过喷嘴 08D 喷入聚合反应管道，进入到已在管道反应器内流动的水相中。

[0079] 单体 A 以液体形态，按照配比，通过喷嘴 08A 喷入聚合反应管道，进入到已在聚合反应管道内流动的水相中；单体 B 以液体形态，按照配比，通过喷嘴 08B 喷入聚合反应管道，进入到已在聚合反应管道内流动的水相中；单体 C 以液体形态，按照配比，通过喷嘴 08C 喷入聚合反应管道，进入到已在聚合反应管道内流动的水相中。在引发剂的作用下，单体 A、单体 B、单体 C 在聚合反应管道内发生聚合。静态混合器在管道内使流动的物料起到强烈搅拌和混合的作用。单体 A、单体 B、单体 C 在分别完成 10%、70%、99% 质量的聚合后，物料进入气

液分离设备，把未聚合的单体气体分离并从 12 输出装置外；气液分离设备下部的固液混合物料通过气液分离设备上的液体出口 13 进入固液分离设备，分离出的固体物就是单体聚合物，通过固液分离设备上的固体出口 15 输出本装置；分离出的液体通过固液分离设备上的液体出口 14 进入水相循环槽，在循环泵作用下继续在装置内循环。

[0080] 聚合过程生产的热能通过外置换热管 06A、内置换热管 06B、恒温器 06C 带走；当管道内物料温度低于设定值时，通过恒温器 06C 进行加热。

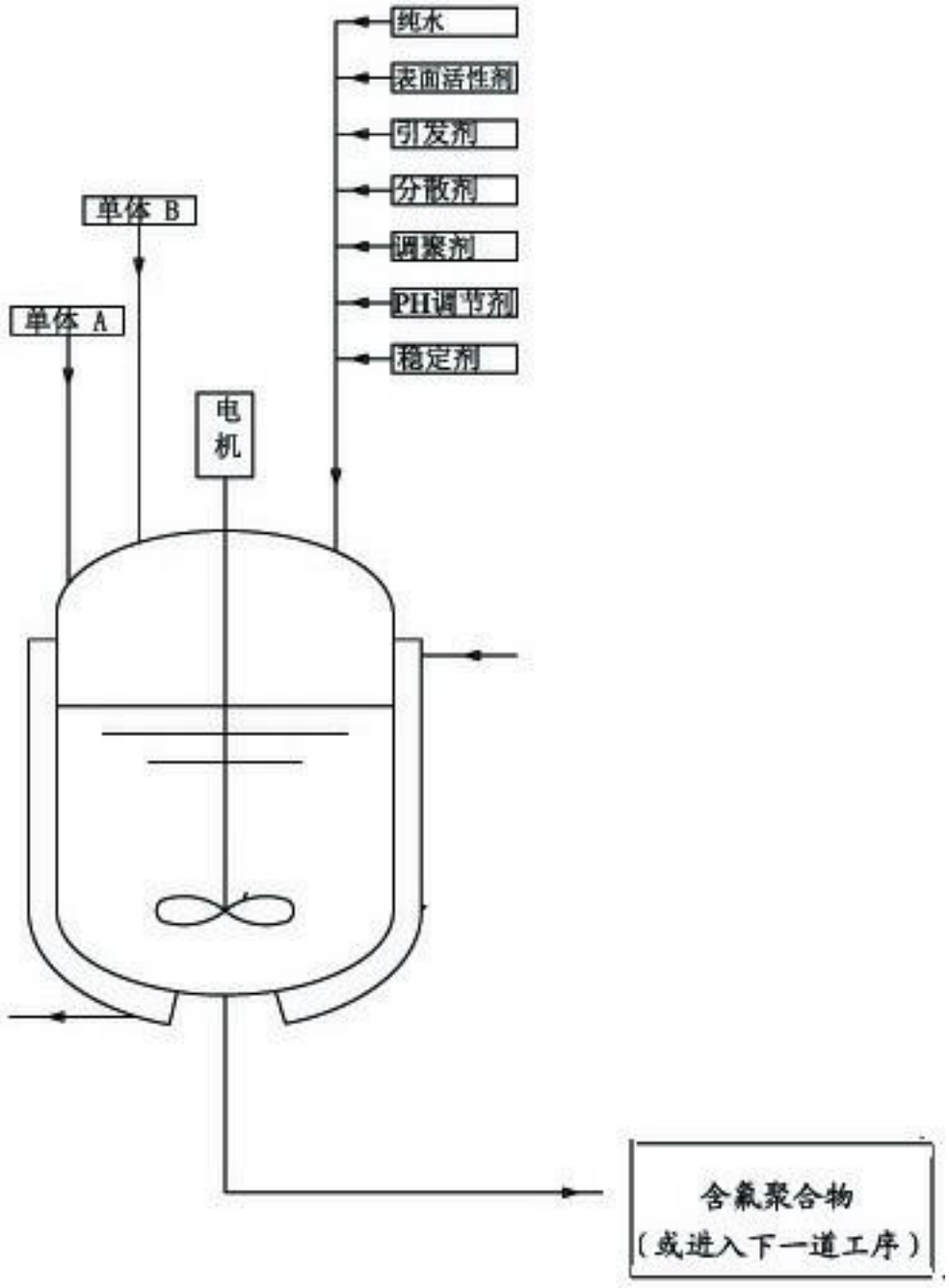



图 1

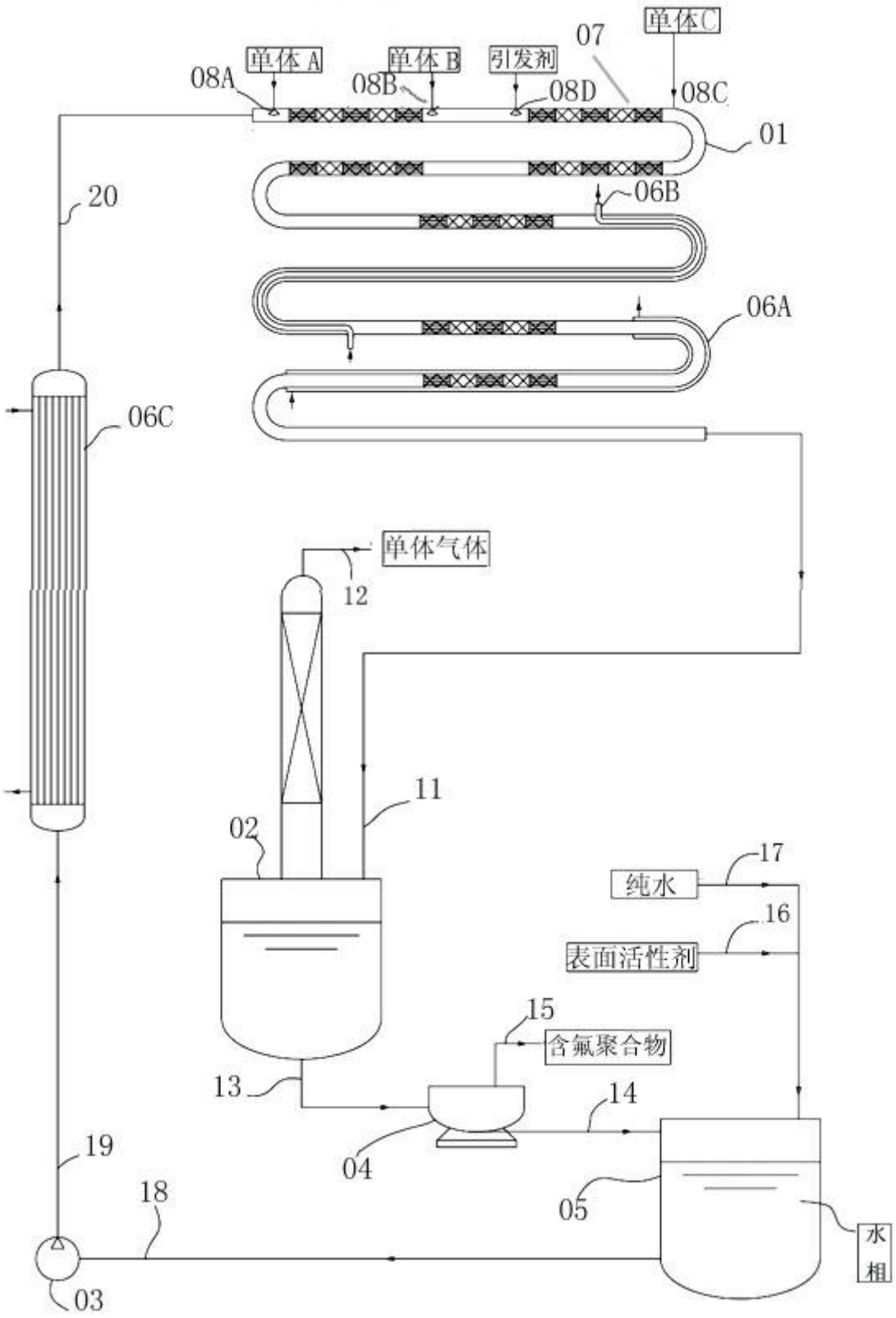

单体C
07
单体A
单体B
引发剂
08A
08B
08D
08C
01
20
06B
06A
06C
单体气体
12
11
02
17
纯水
16
表面活性剂
15
含氟聚合物
13
14
04
05
19
18
水相
03

图 2