(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 203545924 U
(45)授权公告日 2014.04.16

(21)申请号 201320649117.3

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

(22)申请日 2013.10.21

(73)专利权人 应悦
地址 100036 北京市海淀区北京矿业大学学院路丁 11 号 2011 本

(72)发明人 应盛荣 姜战 应悦

(74)专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理事务所（普通合伙） 11411
代理人 耿映曦

(51)Int.Cl.
C08F 114/26(2006.01)
C08F 214/26(2006.01)
C08F 214/28(2006.01)
C08F 2/24(2006.01)
C08F 2/30(2006.01)
C08F 2/48(2006.01)
C08F 2/01(2006.01)

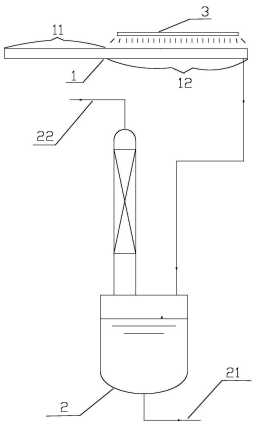
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)实用新型名称

在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备

(57)摘要

本实用新型公开了在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，包括微通道反应装置、紫外线灯、气液分离装置、以及将所述微通道反应装置和气液分离装置连接起来输送反应物料的管道，微通道反应装置内设有反应热冷却器，气液分离装置设有微乳液排出口和单体气体排出口，紫外线灯设置于微通道反应装置上方。本实用新型的优点和有益效果在于：聚合速度快，可低温引发聚合，聚合反应安全性高，反应设备简单，投资少，生产成本低。



CN 203545924 U

1. 在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，其特征在于，包括微通道反应装置、紫外线灯、气液分离装置、以及将所述微通道反应装置和气液分离装置连接起来输送反应物料的管道，所述微通道反应装置内设有反应热冷却器，所述气液分离装置设有微乳液排出口和单体气体排出口，所述紫外线灯设置于微通道反应装置上方。

2. 根据权利要求 1 所述的在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，其特征在于，所述微通道反应装置为单个微通道反应器，或者两个以上微通道反应器通过串联或并联组成的微通道反应器组。

3. 根据权利要求 2 所述的在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，其特征在于，所述微通道反应器包括混合段和聚合段，所述紫外线灯设置于聚合段的上方，所述聚合段为玻璃或者石英材质。

4. 根据权利要求 2 或 3 任一所述的在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，其特征在于，所述微通道反应器的深度和宽度为 0.1μm ～ 100μm。

5. 根据权利要求 1 ～ 3 任一所述的在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，其特征在于，所述紫外线灯为发射光线的主波峰为 480nm ～ 300nm 的紫外线灯。

6. 根据权利要求 4 所述的在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，其特征在于，所述紫外线灯为发射光线的主波峰为 480nm ～ 300nm 的紫外线灯。

在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备

技术领域

[0001] 本实用新型涉及化工领域，特别涉及在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备。

背景技术

[0002] 若两种或两种以上互不相溶的液体经混合乳化后，分散液滴的直径在 5nm ～ 100nm之间，则该体系称为微乳液。微乳液为透明分散体系，其形成与胶束的加溶作用有关，又称为“被溶胀的胶束溶液”或“胶束乳液”。通常由油、水、表面活性剂、助表面活性剂和电解质等组成的透明或半透明的液状稳定体系。分散相的质点小于0.1μm，甚至小到数十埃。其特点是分散相质点大小在0.01～0.1μm间，质点大小均匀，显微镜不可见；质点呈球状；微乳液呈半透明至透明，热力学稳定，如果体系透明，流动性良好，且用离心机 100g 的离心加速度分离五分钟不分层即可认为是微乳液；与油、水在一定范围内可混溶。分散相为油、分散介质为水的体系称为 O/W 型微乳状液，反之则称为 W/O 型微乳状液。O/W 型微乳液聚合的特征是聚合反应的场所不是增溶胶束，而是乳化单体液滴，种核的生成以及粒子的成长，均在单体液滴内发生；聚合物粒子的平均粒径与初始单体液滴的直径基本相同。自 1980 年 stoffer 等首次报道以微乳液为聚合介质以来，微乳液聚合作为乳液聚合的一个重要分支已引起了人们的高度重视。微乳液聚合反应平稳、快速，反应过程无须搅拌，因此设备简单，安全可靠；聚合产物是粒径极小、单分散性较好、稳定性高的高分子微乳胶，经过处理后可得到相对分子量高、分布窄的聚合物；对于提高聚合物的各项性能有十分重要的现实意义；微乳液聚合的应用前景非常广阔。

[0003] 现有技术中也有微乳液聚合聚全氟乙丙烯和由六氟丙烯、四氟乙烯、三氟丙烯三元聚合微乳液的方法，但是，存在以下问题：1、将气相单体直接通入聚合釜内，或者是气相聚合后的物料“混入”已形成的微乳液中，或者是气相物料溶解于微乳液中的聚合反应，但并非是真正意义上的微乳液聚合；而且，在聚合釜内由于气相单体的聚集，存在爆聚的危险性；2、使用自由基引发剂引发聚合，其聚合温度较高；3、在聚合反应过程中需要不断补加单体和引发剂。

实用新型内容

[0004] 为了解决上述问题，本实用新型提供一种在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备。本实用新型要解决的技术问题是：现有技术聚合速度慢，引发聚合温度高，聚合反应危险性大，反应设备负责，投资高、生产成本高。为了实现上述技术目的，本实用新型的技术方案为：在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，包括微通道反应装置、紫外线灯、气液分离装置、以及将所述微通道反应装置和气液分离装置连接起来输送反应物料的管道，所述微通道反应装置内设有反应热冷却器，所述气液分离装置设有微乳液排出口和单体气体排出口，所述紫外线灯设置于微通道反应装置上方。

[0005] 上述方案中，所述微通道反应装置为单个微通道反应器，或者两个以上微通道反应器通过串联或并联组成的微通道反应器组；

[0006] 上述方案中，所述微通道反应器包括混合段和聚合段，所述紫外线灯设置于聚合段的上方；所述聚合段为玻璃或者石英材质。

[0007] 上述方案中，所述微通道反应器的深度为 0.1μm ～ 100μm。

[0008] 上述方案中，所述紫外线灯为主波峰为 480nm ～ 300nm 的紫外线灯。

[0009] 使用本实用新型在微乳液形态下制备含氟聚合物的方法为：将纯水、表面活性剂、助表面活性剂、所需聚合的液态含氟单体以及光引发剂进入已经氮气充分清洗的微通道反应装置内，在混合段充分混合，形成单体和水组成的 O/W 微乳液；微乳液进入聚合段，在紫外线灯的照射下，引发聚合，成为微乳液含氟聚合物，同时，反应热使液态单体转化为气态单体；然后将含氟聚合物微乳液和未聚合的液态单体在气液分离设备中分离，含氟聚合物微乳液从微乳液排出口排出，未聚合的气态单体从单体气体排出口回收。

[0010] 本实用新型提供了在微乳液形态下制备含氟聚合物的设备，本实用新型的优点和有益效果在于：聚合速度快，可低温引发聚合，聚合反应安全性高，反应设备简单，投资少，生产成本低。

附图说明

[0011] 为了更清楚地说明本实用新型实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本实用新型的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0012] 图 1 为本实用新型设备的结构示意图。

[0013] 图中：1、微通道反应器 11、微通道反应器的混合段 12、微通道反应器的聚合段 2、气液分离装置 21、气液分离装置的微乳液排出口 22、气液分离装置的单体气体排出口 3、紫外线灯

具体实施方式

[0014] 下面结合附图和实施例，对本实用新型的具体实施方式作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本实用新型的技术方案，而不能以此来限制本实用新型的保护范围。

[0015] 如图 1 所示，本实用新型的设备包括：包括微通道反应器 1、紫外线灯 3、气液分离装置 2、以及将所述微通道反应器 1 和气液分离装置 2 连接起来输送反应物料的管道；微通道反应器 1 包括混合段 11 和聚合段 12，紫外线灯 2 设置于微通道反应器聚合段 12 的上方，微通道反应器 1 的聚合段 12 的出料口通过管道与气液分离器装置 2 的进料口相连接，气液分离装置 2 设有微乳液排出口 21 和单体气体排出口 22。实施例中使用的紫外线灯为毛细管超高压水银灯，其所发光线的主波峰为 300nm ～ 480nm。

[0016] 实施例 1

[0017] 反应物的种类、名称及重量如下表：

[0018]

种类	名称或特性	重量（g）
含氟单体	液态四氟乙烯	500
表面活性剂	杜邦 Capstone FS-10	12
助表面活性剂	99.5%的 1,2-丙二醇	60
光引发剂	α-氨基苯乙酮	6
纯水	电导率 0.005μS/cm (电阻率 18.2 MΩ.cm)	5000

[0019] 用氮气充分清洗的微通道反应器，将上述反应物输入微通道反应器的混合段，上述反应物充分混合后，自发形成微乳液；开启毛细管超高压水银灯，微乳液进入微通道反应器的聚合段，聚合温度控制在 25℃～ 28℃；聚合压力控制在 3.95MPa ～ 4.05MPa；聚合时间为 25min；然后将微通道反应器聚合段内的反应体系输送入气液分离装置，在气液分离装置中，反应体系分离得到聚四氟乙烯微乳液 5575g，未聚合的四氟乙烯气体回收再利用。

[0020] 实施例 2

[0021] 反应物的种类、名称及重量如下表：

[0022]

种类	名称或特性	重量（g）
含氟单体	液态四氟乙烯	500
表面活性剂	杜邦 Capstone FS-10	12
助表面活性剂	99.9%的正戊醇	60
光引发剂	α,α-二烷氧基苯乙酮	8
纯水	电导率 0.005μS/cm (电阻率 18.2 MΩ.cm)	5000

[0023] 用氮气充分清洗的微通道反应器，将上述反应物输入微通道反应器的混合段，上述反应物充分混合后，自发形成微乳液；开启毛细管超高压水银灯，微乳液进入微通道反应器的聚合段，聚合温度控制在 27℃～ 30℃；聚合压力控制在 3.95MPa ～ 4.05MPa；聚合时间为 35min；然后将微通道反应器聚合段内的反应体系输送入气液分离装置，在气液分离装置中，反应体系分离得到聚四氟乙烯微乳液；将聚四氟乙烯微乳液加温破乳处理，过滤并清洗物料，130℃烘干，得到聚四氟乙烯细粉 465g；回收四氟乙烯 33g。

[0024] 实施例 3

[0025] 反应物的种类、名称及重量如下表：

[0026]

种类	名称或特性	重量（g）
含氟单体	液态四氟乙烯	410
	液态六氟丙烯	95
表面活性剂	杜邦 Capstone FS-10	12
助表面活性剂	99.5%的 1,2-丙二醇	60
光引发剂	2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基磷化氢氧化物	5
纯水	电导率 0.005μS/cm (电阻率 18.2 MΩ.cm)	5000

[0027] 用氮气充分清洗的微通道反应器，将上述反应物输入微通道反应器的混合段，上述反应物充分混合后，自发形成微乳液；开启毛细管超高压水银灯，将微乳液输入微通道反应器的聚合段，聚合温度控制在 26℃～ 28℃；聚合压力控制在 3.95MPa ～ 4.05MPa；聚合时间为 40min；然后将微通道反应器聚合段内的反应体系输送入气液分离装置，在气液分离装置中，反应体系分离得到聚全氟乙丙烯微乳液；将聚全氟乙丙烯微乳液加温破乳处理，过滤并清洗物料，130℃恒温 2 小时烘干，然后升温至 190℃，恒温 4 小时，得到无结块的聚全氟乙丙烯细粉 503g。

[0028] 实施例 4

[0029] 反应物的种类、名称及重量如下表：

[0030]

种类	名称或特性	重量（g）
含氟单体	液态四氟乙烯	200
	液态六氟丙烯	280

[0031]

	液态三氟丙烯	20
表面活性剂	杜邦 Capstone FS-10	25
助表面活性剂	99.5%的正丙醇	65
光引发剂	联苯酰酮缩醇	7.5
纯水	电导率 0.005μS/cm (电阻率 18.2 MΩ.cm)	5000

[0032] 用氮气充分清洗的微通道反应器，将上述反应物输入微通道反应器的混合段，上述反应物充分混合后，自发形成微乳液；开启毛细管超高压水银灯，将微乳液输入微通道反应器的聚合段，聚合温度控制在 30℃～ 32℃；聚合压力控制在 3.95MPa ～ 4.05MPa；聚合时间为 60min；然后将微通道反应器聚合段内的反应体系输送入气液分离装置，在气液分离装置中，反应体系分离得到共聚物微乳液 5576g。

[0033] 实施例 5

[0034] 反应物的种类、名称及重量如下表：

[0035]

种类	名称或特性	重量（g）
含氟单体	液态四氟乙烯	500
表面活性剂	壬基酚聚氧乙烯醚 TX-10	15
助表面活性剂	99.9%的乙醇	65
光引发剂	羟甲基安息香	10
纯水	电导率 0.005μS/cm (电阻率 18.2 MΩ.cm)	5000

[0036] 用氮气充分清洗的微通道反应器，将上述反应物输入微通道反应器的混合段，上述反应物充分混合后，自发形成微乳液；开启毛细管超高压水银灯，将微乳液输入微通道反应器的聚合段，聚合温度控制在 29℃～ 30℃；聚合压力控制在 3.92MPa ～ 4.05MPa；聚合时间为 25min；然后将微通道反应器聚合段内的反应体系输送入气液分离装置，在气液分离装置中，反应体系分离得到聚四氟乙烯微乳液；将聚四氟乙烯微乳液加温破乳处理，过滤并清洗物料，130℃恒温烘干，得到聚四氟乙烯细粉 463g；回收四氟乙烯 35g。

[0037] 实施例 6

[0038] 反应物的种类、名称及重量如下表：

[0039]

种类	名称或特性	重量（g）
含氟单体	液态四氟乙烯	410
	液态六氟丙烯	95
表面活性剂	烷基酚聚氧乙烯醚 OP-10	15
助表面活性剂	99.9%的 2-辛醇	66
光引发剂	4-苯甲酰-1,3-二氧戊环衍生物	8
纯水	电导率 0.005μS/cm (电阻率 18.2 MΩ.cm)	5000

[0040] 用氮气充分清洗的微通道反应器，将上述反应物输入微通道反应器的混合段，上述反应物充分混合后，自发形成微乳液；开启毛细管超高压水银灯，将微乳液输入微通道反应器的聚合段，聚合温度控制在 27℃～ 28℃；聚合压力控制在 3.95MPa ～ 4.42MPa；聚合时间为 20min；然后将微通道反应器聚合段内的反应体系输送入气液分离装置，在气液分离装置中，反应体系分离得到聚全氟乙丙烯微乳液；将聚全氟乙丙烯微乳液加温破乳处理，过滤并清洗物料，130℃恒温 2 小时烘干，然后升温至 190℃，恒温 3 小时，得到无结块的聚全氟乙丙烯细粉 501g。

[0041] 以上所述仅为本实用新型的较佳实施例而已，并不用以限制本实用新型，凡在本实用新型的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本实用新型的保护范围之内。

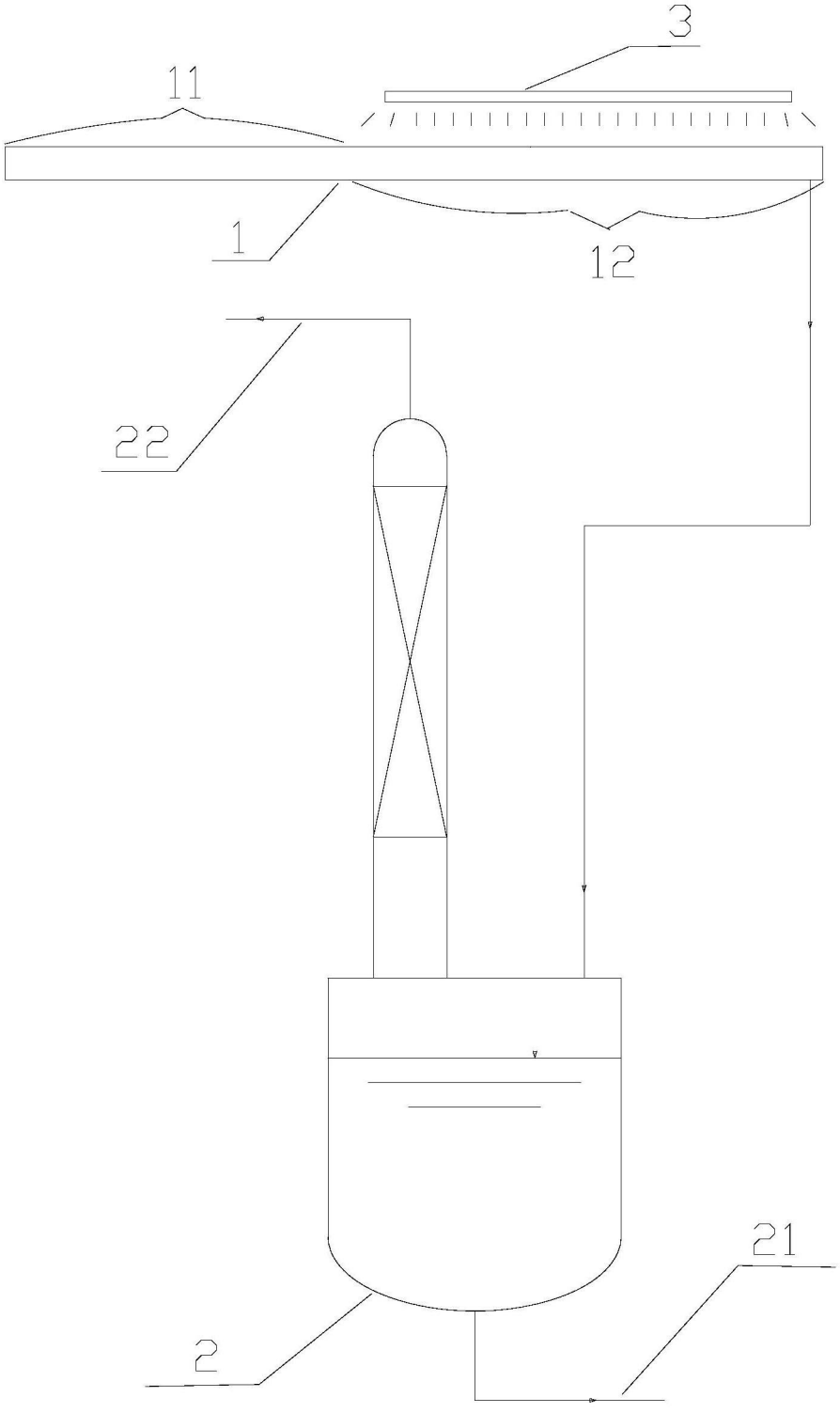


图 1