



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109912815 B

(45) 授权公告日 2021.11.05

(21) 申请号 201910163336.2

C08L 39/06 (2006.01)

(22) 申请日 2019.03.05

C09D 127/18 (2006.01)

D06M 15/256 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109912815 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.06.21

CN 101137711 A, 2008.03.05

CN 101137711 A, 2008.03.05

(73) 专利权人 山东东岳高分子材料有限公司

CN 101538394 A, 2009.09.23

地址 256401 山东省淄博市桓台县唐山镇

CN 104203386 A, 2014.12.10

工业路1707号

JP 2013204181 A, 2013.10.07

(72) 发明人 王佰春 陈越 付师庆 王莹

审查员 梁俊实

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司

公司 37219

代理人 杨磊

(51) Int. Cl.

C08J 3/05 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高再分散性氟塑料水性分散液及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种高再分散性氟塑料水性分散液及其制备方法与应用,该氟塑料水性分散液的主要成分包括聚四氟乙烯、水溶性树脂PVP、表面活性剂和去离子水;所述的聚四氟乙烯的含量为氟塑料水性分散液质量的30~70%,聚四氟乙烯以干料计;所述的水溶性树脂PVP的含量为聚四氟乙烯干料质量的0.05~0.3%;所述的表面活性剂的含量为聚四氟乙烯干料质量的2.5~4.0%。本发明通过减少聚四氟乙烯浓缩分散液中表面活性剂的含量,同时加入水溶性树脂PVP,大大改善了浓缩分散液的再分散性,得到的分散液性能稳定;本发明制备的氟塑料水性分散液在具有良好的再分散性的同时,具有很好的机械稳定性。

1. 一种高再分散性氟塑料水性分散液,其特征在于,该氟塑料水性分散液的主要成分包括聚四氟乙烯、水溶性树脂PVP、表面活性剂和去离子水;所述的聚四氟乙烯的含量为氟塑料水性分散液质量的30~70%,聚四氟乙烯以干料计;所述的水溶性树脂PVP的含量为聚四氟乙烯干料质量的0.05~0.3%;所述的表面活性剂的含量为聚四氟乙烯干料质量的3.0~4.0%;所述的表面活性剂为表面活性剂TMN-10;所述的水溶性树脂PVP的平均分子量为1300000;

其制备方法包括步骤如下:

(1) 向聚四氟乙烯水性聚合液中加入表面活性剂,调节体系的pH值为9~10,加热浓缩得到聚四氟乙烯浓缩分散液;所述的聚四氟乙烯浓缩分散液中表面活性剂的含量为聚四氟乙烯干料质量的1.5~2.5%;所述的聚四氟乙烯水性聚合液中聚四氟乙烯干料的质量含量为15~35%,平均粒径为0.15~0.30 μm ;

(2) 向聚四氟乙烯浓缩分散液中加入表面活性剂,使体系中表面活性剂的总含量为聚四氟乙烯干料质量的3~4%,加入水溶性树脂PVP,使水溶性树脂PVP含量为聚四氟乙烯干料质量的0.05~0.3%,调节体系pH值为9~10,加入去离子水调整体系的聚四氟乙烯干料的质量含量为30~70%,得到高再分散性氟塑料水性分散液。

2. 根据权利要求1所述的高再分散性氟塑料水性分散液,其特征在于,步骤(1)中所述的表面活性剂的加入量为聚四氟乙烯干料质量的12~20%。

3. 根据权利要求1所述的高再分散性氟塑料水性分散液,其特征在于,步骤(1)中所述的浓缩加热步骤为:将体系加热至75~90 $^{\circ}\text{C}$ 后静置3~4h,待上层形成大量透明水溶液层,将体系静置至室温,上层形成透明水溶液层,下层为浓缩的乳液层,除去上层水溶液层,可得到聚四氟乙烯浓缩分散液。

4. 根据权利要求1所述的高再分散性氟塑料水性分散液,其特征在于,步骤(1)中所述的聚四氟乙烯浓缩分散液中聚四氟乙烯干料的含量为聚四氟乙烯浓缩分散液质量的61~75%。

5. 根据权利要求1所述的高再分散性氟塑料水性分散液,其特征在于,步骤(1)、(2)中采用氨水调节体系的pH值,所述氨水的质量分数为25~28%。

6. 权利要求1所述的高再分散性氟塑料水性分散液的应用,应用于涂料、玻璃布浸渍加工制品。

一种高再分散性氟塑料水性分散液及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高再分散性氟塑料水性分散液及其制备方法与应用,属于化工合成技术领域。

背景技术

[0002] 聚四氟乙烯浓缩分散液由四氟乙烯分散聚合制得的分散液在乳化剂的存在下加热浓缩即得聚四氟乙烯浓缩分散液,它具有优异的耐腐蚀性、耐候性、耐溶剂性、低摩擦系数、耐磨性、耐冲击性等,可用于浸渍石棉、玻璃纤维及陶瓷、石墨等多孔材料,形成在化学稳定性、非粘性、耐候性等方面显示出优异特性的膜,也可配成涂料,纺丝制成聚四氟乙烯纤维,用作防粘、防腐或密封材料,因而在烹调装置、配管的衬层、玻璃布浸渗膜等用途中广泛使用。

[0003] 机械稳定性是指乳液经受机械操作时的稳定性,因为在制备涂料过程中,要经泵送、搅拌及涂装时的喷涂等操作,因此乳液及其涂料要经受得住机械操作。现有的聚四氟乙烯浓缩分散液机械稳定性较差,容易结块生成凝集物。

[0004] 聚四氟乙烯浓缩分散液在储存过程中,如果长时间静止存放,会产生沉降现象,再分散性较差的产品会在在底部会产生凝集物,影响其使用。

[0005] 因此,需要制备一种聚四氟乙烯水性分散液,使该分散液在加工应用过程中不仅具有良好的机械稳定性,还能使其具有良好的再分散性,以利于长时间储存性能也不会发生变化。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种高再分散性氟塑料水性分散液及其制备方法与应用。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种高再分散性氟塑料水性分散液,该氟塑料水性分散液的主要成分包括聚四氟乙烯、水溶性树脂PVP、表面活性剂和去离子水;所述的聚四氟乙烯的含量为氟塑料水性分散液质量的30~70%,聚四氟乙烯以干料计;所述的水溶性树脂PVP的含量为聚四氟乙烯干料质量的0.05~0.3%;所述的表面活性剂的含量为聚四氟乙烯干料质量的2.5~4.0%。

[0009] 根据本发明,优选的,所述的水溶性树脂PVP的平均分子量为50000~1300000。

[0010] 根据本发明,优选的,所述的表面活性剂为非离子型表面活性剂;进一步优选表面活性剂TMN-10。

[0011] 根据本发明,上述高再分散性氟塑料水性分散液的制备方法,包括步骤如下:

[0012] (1) 向聚四氟乙烯水性聚合液中加入表面活性剂,调节体系的pH值为9~10,加热浓缩得到聚四氟乙烯浓缩分散液;

[0013] (2) 向聚四氟乙烯浓缩分散液中加入表面活性剂,使体系中表面活性剂的总含量为聚四氟乙烯干料质量的2.5~4%,加入水溶性树脂PVP,使水溶性树脂PVP含量为聚四氟

乙烯干料质量的0.05~0.3%，调节体系pH值为9~10，加入去离子水调整体系的聚四氟乙烯干料的质量含量为30~70%，得到高再分散性氟塑料水性分散液。

[0014] 根据本发明的制备方法，优选的，步骤(1)中所述的聚四氟乙烯水性聚合液中聚四氟乙烯干料的质量含量为15~35%，平均粒径为0.15~0.30 μm 。

[0015] 根据本发明的制备方法，优选的，步骤(1)中所述的聚四氟乙烯水性聚合液的制备方法为现有技术，可通过下述方法制备：四氟乙烯以过硫酸铵或琥珀酸过氧化物为聚合引发剂，在多氟羧酸铵等的聚合乳化剂水溶液中搅拌下加压聚合，通过分散聚合法得到。

[0016] 根据本发明的制备方法，优选的，步骤(1)中所述的表面活性剂的加入量为聚四氟乙烯干料质量的12~20%。

[0017] 根据本发明的制备方法，优选的，步骤(1)中所述的浓缩加热步骤为：将体系加热至75~90 $^{\circ}\text{C}$ 后静置3~4h，待上层形成大量透明水溶液层，将体系静置至室温，上层形成透明水溶液层，下层为浓缩的乳液层，除去上层水溶液层，可得到聚四氟乙烯浓缩分散液。

[0018] 根据本发明的制备方法，优选的，步骤(1)中所述的聚四氟乙烯浓缩分散液中表面活性剂的含量为聚四氟乙烯干料质量的1.5~2.5%；聚四氟乙烯干料的含量为聚四氟乙烯浓缩分散液质量的61~75%。

[0019] 根据本发明的制备方法，优选的，步骤(1)、(2)中采用氨水调节体系的pH值，所述氨水的质量分数为25~28%。

[0020] 根据本发明，所述的高再分散性氟塑料水性分散液的应用，应用于涂料、玻璃布浸渍等加工制品。

[0021] 本发明的技术特点及有益效果如下：

[0022] 1、本发明通过减少聚四氟乙烯浓缩分散液中表面活性剂的含量，同时加入一定量的水溶性树脂PVP，大大改善了浓缩分散液的再分散性，制备得到的氟塑料水性分散液长时间储存也可以再分散均匀，保证了分散液的性能稳定。

[0023] 2、本发明制备的氟塑料水性分散液在具有良好的再分散性的同时，具有很好的机械稳定性，在经受机械加工过程中不易破乳，具有良好的加工性能。

[0024] 3、本发明制备的氟塑料水性分散液用于涂料上，得到的涂料抗冲击性较好，可以制备平整、均匀的涂层；用于浸渍加工品，得到的浸渍加工品具有表面光泽度好、极限膜裂厚度高、平滑度、耐龟裂性优异等特点。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例，对本发明作进一步描述，但不限于此。

[0026] 实施例中所述实验方法，如无特殊说明，均为常规方法；所述试剂和材料，如无特殊说明，均可从商业途径获得。

[0027] 实施例中所用聚四氟乙烯水性聚合液通过如下方法制备得到：四氟乙烯以过硫酸铵或琥珀酸过氧化物为聚合引发剂，在多氟羧酸铵等的聚合乳化剂水溶液中搅拌下加压聚合，通过分散聚合法得到，以聚合液的重量为基准，聚四氟乙烯的质量含量为30%，其平均粒径为0.20 μm 。

[0028] 实施例中所用非离子型表面活性剂为表面活性剂TMN-10，美国陶氏化学DOW有售；

[0029] 所用的水溶性树脂PVP为水溶性树脂PVP K90，平均分子量为1300000，德国巴斯夫

公司有售。

[0030] 实施例1

[0031] 一种高再分散性氟塑料水性分散液的制备方法,包括步骤如下:

[0032] (1)向3kg聚四氟乙烯水性聚合液中加入112.5g非离子型表面活性剂搅拌均匀,加入质量分数为25%的氨水调节体系的pH值为10,将体系加热至87℃,在87℃静置3h,待上层形成大量透明水溶液层,将体系静置至室温,上层形成透明水溶液层,下层为浓缩的乳液层,除去上层水层,可得到聚四氟乙烯浓缩分散液。测试聚四氟乙烯浓缩分散液,得到聚四氟乙烯干料的含量为聚四氟乙烯浓缩分散液质量的65%,非离子型表面活性剂的含量为聚四氟乙烯干料质量的1.8%;

[0033] (2)向聚四氟乙烯浓缩分散液中加入非离子型表面活性剂,使非离子型表面活性剂的总含量为聚四氟乙烯干料质量的3.0%,加入水溶性树脂PVP K90,使水溶性树脂PVP K90含量为聚四氟乙烯干料质量的0.3%,加入质量分数为25%的氨水调节体系的pH值为10,加入去离子水调整体系中聚四氟乙烯干料的质量含量为60%(以体系总质量为基准),得到高再分散性氟塑料水性分散液。

[0034] 实施例2

[0035] 一种高再分散性氟塑料水性分散液的制备方法,同实施例1,不同之处在于:

[0036] 步骤(2)中,向聚四氟乙烯浓缩分散液中加入非离子型表面活性剂,使非离子型表面活性剂的总含量为聚四氟乙烯干料质量的3.5%,加入水溶性树脂PVP K90,使水溶性树脂PVP K90含量为聚四氟乙烯干料质量的0.3%,加入质量分数为25%的氨水调节体系的pH值为10,加入去离子水调整体系中聚四氟乙烯干料的质量含量为60%(以体系总质量为基准),得到高再分散性氟塑料水性分散液。

[0037] 实施例3

[0038] 一种高再分散性氟塑料水性分散液的制备方法,同实施例1,不同之处在于:

[0039] 步骤(2)中,向聚四氟乙烯浓缩分散液中加入非离子型表面活性剂,使非离子型表面活性剂含量为聚四氟乙烯干料质量的4.0%,加入水溶性树脂PVPK90,使水溶性树脂PVPK90的含量为聚四氟乙烯干料质量的0.1%,加入质量分数为25%的氨水调节体系的pH值为10,加入去离子水调整体系中聚四氟乙烯干料的质量含量为60%(以体系总质量为基准),得到高再分散性氟塑料水性分散液。

[0040] 对比例1

[0041] 一种氟塑料水性分散液的制备方法,同实施例1,不同之处在于:

[0042] 步骤(2)中,向聚四氟乙烯浓缩分散液中加入非离子型表面活性剂,使非离子型表面活性剂含量为聚四氟乙烯干料质量的6.0%,加入质量分数为25%的氨水调节体系的pH值为10,加入去离子水调整体系中聚四氟乙烯干料的质量含量为60%(以体系总质量为基准),得到氟塑料水性分散液。

[0043] 对比例2

[0044] 一种氟塑料水性分散液的制备方法,同实施例1,不同之处在于:

[0045] 步骤(2)中,向聚四氟乙烯浓缩分散液中加入非离子型表面活性剂,使非离子型表面活性剂含量为聚四氟乙烯干料质量的8.0%,加入质量分数为25%的氨水调节体系的pH值为10,加入去离子水调整体系中聚四氟乙烯干料的质量含量为60%(以体系总重量为基

准),得到氟塑料水性分散液。

[0046] 对比例3

[0047] 一种氟塑料水性分散液的制备方法,同实施例1,不同之处在于:

[0048] 步骤(2)中,向聚四氟乙烯浓缩分散液加入非离子型表面活性剂,使非离子型表面活性剂含量为聚四氟乙烯干料质量的4.0%,加入质量分数为25%的氨水调节体系的pH值为10,加入去离子水调整体系中聚四氟乙烯干料的质量含量为60%(以体系总质量为基准),得到氟塑料水性分散液。

[0049] 试验例

[0050] 将实施例1-3及对比例1-3制备的氟塑料水性分散液进行聚四氟乙烯干料的含量和表面活性剂的含量、pH值、25℃下的粘度、25℃下机械稳定性以及60天后氟塑料水性分散液的再分散性的测定。

[0051] 1、聚四氟乙烯干料的含量和表面活性剂的含量的测定

[0052] 测试方法如下:

[0053] 聚四氟乙烯(PTFE)干料的含量:在直径为10cm的铝碗中取约10g分散液,于110℃干燥1小时,进而于300℃干燥1小时,得到加热残渣,聚四氟乙烯干料的含量(P)的计算公式为:

[0054] $P=Z/X \times 100\%$

[0055] 其中:P为分散液中聚四氟乙烯干料的含量,以质量百分比表示;Z为加热残渣的质量(g);X为分散液的质量(g)。

[0056] 表面活性剂的含量:在直径为10cm的铝碗中取约10g分散液,于110℃加热1小时得到加热残渣I,进而于300℃将所得加热残渣I加热1小时,得到加热残渣II,表面活性剂的含量(N)的计算公式为:

[0057] $N=[(Y-Z)/Z] \times 100\%$

[0058] 其中:N为表面活性剂的含量,以质量百分比表示;Y为加热残渣I的质量(g);Z为加热残渣II的质量(g)。

[0059] 2、pH值及粘度的测定

[0060] 用pH计测定氟塑料水性分散液的pH值;用旋转粘度计(DV- II+美国BROOKFIELD)测定氟塑料水性分散液在25℃下的粘度。

[0061] 3、25℃下机械稳定性的测定

[0062] 机械稳定性测试方法如下:

[0063] 使用器具:

[0064] 蠕动泵、硅胶管、100mL烧杯、200目尼龙滤布

[0065] 测试方法:

[0066] ①将硅胶管接到蠕动泵上;

[0067] ②取150g氟塑料水性分散液放入100mL烧杯中;

[0068] ③控制室温在25℃左右;

[0069] ④调整蠕动泵的进出量是200mL/min;

[0070] ⑤在上述条件下将氟塑料水性分散液循环2小时;

[0071] ⑥2小时后用200目滤网过滤收集分散液中的凝聚物,并用纯水将凝聚物冲洗干

净；

[0072] ⑦将取出的凝聚物放到烘箱中,在120℃下干燥2小时；

[0073] ⑧干燥后,测量凝聚物的质量M。

[0074] ⑨计算氟塑料水性分散液的机械稳定性,计算方法如下

[0075] 机械稳定性(%) = $[M / (150 \times P)] \times 100\%$,

[0076] 其中,M为凝聚物的质量(g);P为聚四氟乙烯干料的含量,以质量百分比表示。机械稳定性数值越小,机械稳定性越好,机械搅拌时越不容易出现凝集物。

[0077] 4、再分散性的测定

[0078] 测试方法如下：

[0079] 使用器具：

[0080] 500mL量筒、200目尼龙滤布、恒温烘箱、封口胶带

[0081] 测试方法：

[0082] ①取500mL氟塑料水性分散液,用200目尼龙滤布过滤后加入到500mL量筒中；

[0083] ②用胶带将量筒口密封；

[0084] ③将封好口的量筒放到恒温烘箱中,静止存放60天；

[0085] ④调整恒温烘箱温度为25℃；

[0086] ⑤60天后取出量筒后将量筒倒置,观察量底部是否有凝集物；

[0087] 再分散性好的氟塑料水性分散液,量筒底部不会有凝集物。

[0088] 上述测试结果如下表1所示。

[0089] 表1实施例1-3及对比例1-3制备的氟塑料水性分散液性能测试结果

[0090]	项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
	非离子表面活性剂含量(%)	3.0	3.5	4.0	6.0	8.0	4.0
	PVP K90 含量(%)	0.3	0.3	0.1	0	0	0
	PTFE 含量(%)	60.5	60.4	60.4	60.4	60.2	60.2
[0091]	pH	10.1	10.1	10.0	10.0	10.0	10.0
	25℃粘度	22.5	22.8	23.1	25.5	26.7	22.8
	机械稳定性	8.8	8.4	8.8	7.7	6.5	15.8
	60 天后的再分散性	分散均匀无凝集物	分散均匀无凝集物	分散均匀无凝集物	下面有凝集物	下面有凝集物	分散均匀无凝集物

[0092] 由上表可以看出实施例1-3制备的氟塑料水性分散液和对比例1-3制备的氟塑料水性分散液相比,实施例1-3制备的氟塑料水性分散液的再分散性有明显的改善。对比例3

制备的分散液的再分散性虽然有改善,但是其机械稳定性较差。所以本发明制备的氟塑料水性分散液在明显改善氟塑料水性分散液的再分散性的同时,还能保持很好的机械稳定性。