

# 聚合釜釜型对偏氟乙烯乳液聚合的影响

方 敏<sup>1</sup>, 吴剑武<sup>2</sup>, 傅公维<sup>1</sup>, 罗克强<sup>2</sup>, 王小红<sup>1</sup>

(1. 浙江蓝天环保高科技股份有限公司, 浙江 杭州 310011; 2. 温州市工业科学研究院, 浙江 温州 325000)

**摘要:**偏氟乙烯 (VDF) 乳液聚合工艺的聚合效果关键是取决于 VDF 单体与水介质中助剂之间的传质效率。为研究较佳的聚合工艺参数, 分别采用立式和卧式聚合釜, 投入种类和规格相同的原料, 在相同的温度和压力等操作条件下, 研究较佳的 VDF 乳液聚合工艺参数。实验结果显示: 釜型及搅拌桨形式在很大程度上影响了传质效率, 采用卧式聚合釜能以较少的引发剂和乳化剂, 得到较快的反应速率、较高的含固质量分数, 且乳液稳定性更佳。因此可以认为卧式聚合釜是 VDF 乳液聚合较佳的聚合设备。

**关键词:**偏氟乙烯; 乳液聚合; 卧式聚合釜; 立式聚合釜; 含固质量分数; 乳液稳定; 聚合速率

**中图分类号:** TQ 316.334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954 (2008) 05-0032-04

## Effect of autoclave shape on emulsion polymerization of vinylidene fluoride

FANG Min<sup>1</sup>, WU Jian-wu<sup>2</sup>, FU Gong-wei<sup>1</sup>, LUO Ke-qiang<sup>2</sup>, WANG Xiao-hong<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Lantian Environmental Protection Hi-Tech Co., Ltd, Hangzhou 310011, Zhejiang Province, China;

2. Wenzhou Industrial Science Research Institute, Wenzhou 325000, Zhejiang Province, China)

**Abstract:** The polymerization effect of vinylidene fluoride (VDF) emulsion is dependent on the mass transfer efficiency between VDF and hydrotrope. To study the better polymerization process parameters with the same kind and standard material under the same operating conditions of temperature and pressure, vertical autoclave and horizontal autoclave were used in the experiment respectively. The experimental results indicate that the shape of autoclave and the type of stirring paddle influence the mass transfer efficiency to a great extent. Horizontal autoclave can obtain faster polymerizing speed, higher latex solid mass fraction, and better latex stabilization with less initiators and emulsifier. Therefore, horizontal autoclave can be considered as preferable equipment for emulsion polymerization of VDF.

**Key words:** vinylidene fluoride; emulsion polymerization; horizontal autoclave; vertical autoclave; solid mass fraction; latex stabilization; polymerizing speed

聚偏氟乙烯 (PVDF) 是一种综合性能较佳的含氟树脂, 具有优良的耐热、耐腐蚀性能, 卓越的耐紫外线、耐射线能力, 优异的机械强度、抗蠕变性能, 较高的体积电阻、击穿强度等。PVDF 的应用领域比较广泛, 如石化、医药等行业中, 用作管道、阀门、容器或储槽的内衬等; 建筑行业中使用含 PVDF 树脂质量分数 75% 以上的外墙涂料可保持 20 a 以上不粉化<sup>[1]</sup>; 在电气工程中, PVDF 及其改性树脂作为锂离子电池粘接剂、隔膜的应用量也非常可观。

PVDF 树脂合成工艺一般采用悬浮聚合和乳液聚合。悬浮聚合工艺对温度和压力的要求相对低一些, 得到的聚合物后处理较简便, 产物纯度、结晶度

较高<sup>[2]</sup>。缺点是聚合反应速率较慢, 物料刚性过强。而乳液聚合工艺聚合速率快, 设备的利用率高。缺点是对设备的温度等级和压力等级要求较高, 釜型结构和搅拌桨形式对聚合过程有较明显的影响, 聚合物后处理较复杂, 要得到高纯度的产物有一定困难。

目前, 国内 VDF 乳液聚合的常用设备一般是立式聚合釜, 装置规模多在 0.5—10 m<sup>3</sup>, 搅拌形式以推进式和涡轮式为主, 年产量 500—1 000 t。国外 PVDF 树脂产量上万 t 的跨国大公司, 如 Arkema 和 Solvay 等公司的聚合专利中, 提及聚合装置时, 往往优选卧式聚合釜, 但未见有有关卧式釜结构的相

关报导。

以有机过氧化物为引发剂的 VDF 乳液聚合工艺, VDF 单体与水介质中助剂之间的传质效果是关键。从理论上分析,立式和卧式釜比较,气液传质面积有较大差别;由于采用的搅拌桨形式不同,因而气相 VDF 单体进入液相的难易程度也有所不同。

本文所做的 VDF 乳液聚合工艺研究,分别采用了传统的立式釜(配通用的锚式桨)和温州工科院特制的卧式釜(配螺带桨)。通过比对分析 2 个聚合釜里助剂浓度的需求量、乳液含固质量分数和聚

合反应速率等主要反应参数的差距,得出该聚合工艺较合适的反应釜型。

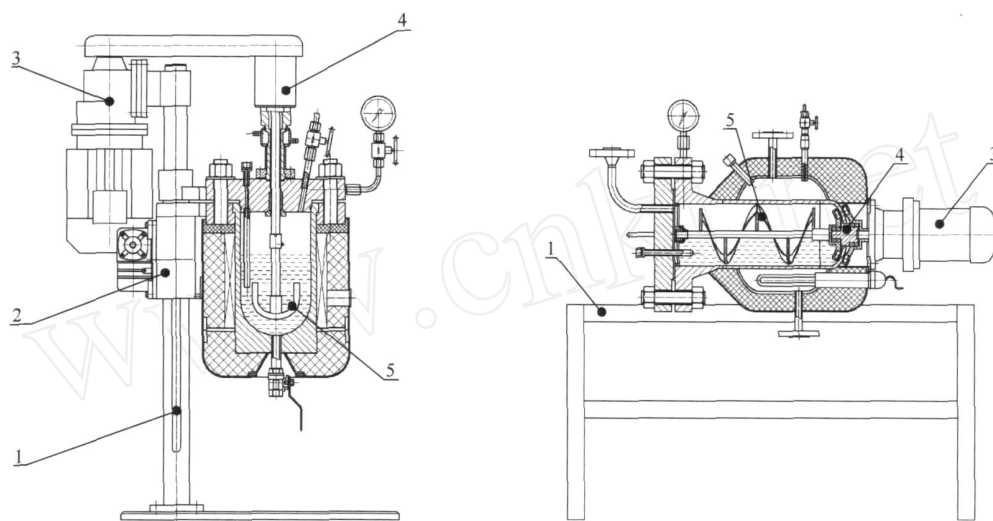
## 1 实验部分

### 1.1 试剂和原料

VDF 单体(质量分数 99.99%),有机引发剂,乳化剂,调聚剂,分析纯的酯或醇。

### 1.2 聚合设备

5 L 立式聚合釜和 5 L 卧式聚合釜釜型结构见图 1。



1 立柱(支座); 2 立式升降装置; 3 电机减速器; 4 磁力驱动器; 5 搅拌桨

图 1 立式和卧式聚合釜釜型结构

Fig 1 Shape and structure of vertical autoclave and horizontal autoclave

聚合反应需要在较高的压力下进行,图中所示的立式聚合釜和卧式聚合釜均采用磁力密封传动装置,并且使用 PVDF 作为搅拌轴的轴套材料,取代以

往使用的碳石墨材料,消除了搅拌过程中的碳颗粒污染。设备主要参数见表 1。

表 1 立式釜和卧式釜的主要参数

Table 1 Major parameter of vertical autoclave and horizontal autoclave

釜型	釜体内径 /mm	长径比	设计压力 /MPa	设计温度 /	搅拌功率 /kW	搅拌桨形式
5 L 立式聚合釜	165	1.8	9.0	250	0.55	锚式搅拌桨
5 L 卧式聚合釜	143	2.5	9.0	250	0.37	单螺带式桨

### 1.3 乳液聚合方法

将水、部分乳化剂和蜡预先加入聚合釜中,抽真空,高纯氮气置换除氧。加进少量单体,升温到预定反应温度,再补加单体到预定反应压力。用计量泵打入部分引发剂,聚合反应开始。随后通过间断补

加单体和引发剂,维持反应在较恒定的压力下进行。待预定单体量补加完,继续反应到一定的压降,停止搅拌,释放余气,收获聚合产物。

聚合乳液经过滤后,再破乳凝聚、充分洗涤、干燥,成为最终产物。

## 2 结果和讨论

### 2.1 乳化剂质量分数的变化对乳液稳定的影响

对含氟树脂来说,最佳乳化剂种类是全氟羧酸<sup>[3]</sup>,乳化剂在乳液聚合中的作用至关重要。我们

分别采用立式和卧式聚合釜,在预定的反应压力、时间和温度下,考察乳化剂质量分数对聚合的影响,实验结果见表 2。

表 2 乳化剂质量分数对乳液聚合反应的影响

Table 2 Influence of emulsifier mass fraction on emulsion polymerization

釜型及操作条件	编号	引发剂质量分数 /10 <sup>-3</sup>	乳化剂质量分数 /10 <sup>-3</sup>	单体投料质量 /g	乳液含固质量分数 /%
立式	1		0.50	1 200	全部凝聚
(压力: 4.5 MPa,	2	0.3	0.80	1 300	大部分凝聚
温度: 76 °C,	3		0.90	1 100	
反应时间: 5 h)	4		1.00	1 200	22.16
	6		1.00	1 200	22.40
卧式	7	0.2	0.90	1 250	23.64
(压力: 4.5 MPa,	8		0.60	1 350	25.00
温度: 76 °C, 反应时间: 2 h)	9		0.35	1 450	26.01

表 2 中立式聚合釜的实验结果显示:要想得到稳定的乳液,乳化剂质量分数必须要满足保胶的需求。当乳化剂质量分数偏低(1<sup>#</sup>实验),或单体的投料质量较大(2<sup>#</sup>实验)时,乳液会出现破乳凝聚现象。表中的 4<sup>#</sup>实验,是采用立式聚合釜所能达到的较高含固质量分数和它同时必须的乳化剂质量分数。表中卧式聚合釜的 4 次有代表性的实验数据显示:随着乳化剂质量分数逐渐减少和单体投料质量逐渐增加,乳液并没有出现破乳现象,乳液在此配比条件下能够依然保持稳定,且得到的聚合物乳液含固质量分数随反应量提高缓慢增加。表中的 9<sup>#</sup>实验,是采用卧式聚合釜所能达到的较高乳液含固质量分数和必须的乳化剂质量分数。

通过实验结果比较分析,要得到同样的乳液含固质量分数,采用卧式聚合釜可以大幅度降低乳化剂质量分数。从严格意义上讲,VDF乳液聚合并不是真正的乳液聚合,因为乳化剂质量分数往往低于临界胶束质量分数,聚合反应场所不是在胶束中,而是在水介质中。乳化剂的存在只是降低了水的表面张力,在合适的搅拌装置的帮助下,VDF单体得以与分散在水中的自由基接触,随聚合反应的不断发生,聚合产物从水介质中沉淀出来,成为乳状液,乳化剂对聚合物微粒有一定的保护作用,防止颗粒间相互聚并。在立式聚合釜中,为使 VDF 单体能充分地与水介质接触,让部分 VDF 单体以细小气泡的形式分散于水中,不得不通过提高转速以达到湍流的

效果,但同时增加了锚式桨的剪切动能。随着反应量的逐渐增加,聚合粒子会慢慢长大,此时如果受到较强剪切作用,即使加入了较多的乳化剂给予保护也极易发生聚并,出现破乳。而卧式聚合釜运转时,螺带桨的一半总是裸露于气相中,当上部桨叶进入液相时,其背侧形成负压有利于吸入单体<sup>[4]</sup>。因此,采用卧式聚合釜,能以较低的转速实现将气相单体带入液相介质的目的。相比较而言,卧式釜的搅拌速率比立式釜低得多,剪切作用很弱,对乳液稳定有积极作用,在乳化剂的保护下,聚合粒子很容易稳定长大,不仅可以制备较高含固质量分数的乳液,同时还减少了乳化剂的用量。

### 2.2 聚合釜型对助剂质量分数和聚合速率的影响

分别采用 5 L 立式和卧式聚合釜,聚合温度 76 °C,反应压力为 4.0—4.5 MPa,进行 2 组有关反应助剂质量分数与乳液含固质量分数、聚合速率的比对实验。表 3 列出了这 2 组实验的主要投料质量、操作条件及产物性能。

表 2 中对 2 组实验数据做了统计分析,可以看到在相似的实验环境下,相比立式聚合釜,采用卧式聚合釜引发剂质量分数降低了 40%,乳化剂质量分数降低了 58%,平均聚合速率却提高了 1.35 倍,反应后聚合物的乳液含固质量分数也提高了 32%。图 2 直观地表现出各个实验批次里主要反应助剂的质量分数,图 3 则展示了各实验批次的聚合速率和乳液含固质量分数的变化。

表 3 比对实验主要参数表

Table 3 Major data of contrast experiment

釜型	编号	单体 VDF 质量 /g	引发剂质量分数 /10 <sup>-3</sup>	乳化剂质量分数 /10 <sup>-3</sup>	乳液含固 质量分数 /%	聚合时间 /h	聚合速率 /(g·h <sup>-1</sup> )
立式釜	1	1 000	0.32	1.40	13.27	4.96	24.80
	2	1 100	0.30	1.31	18.33	5.48	25.53
	3	1 100	0.31	1.35	20.12	5.31	28.24
	4	1 200	0.26	1.18	21.54	4.57	36.26
	平均值	1 100	0.30	1.31	18.32	5.08	28.71
卧式釜	6	1 200	0.25	0.75	20.60	1.88	83.15
	7	1 400	0.20	0.63	26.01	2.34	89.56
	8	1 300	0.14	0.46	25.00	1.92	104.15
	9	1 300	0.14	0.34	25.13	1.87	107.56
	平均值	1 300	0.18	0.55	24.19	2.00	96.11

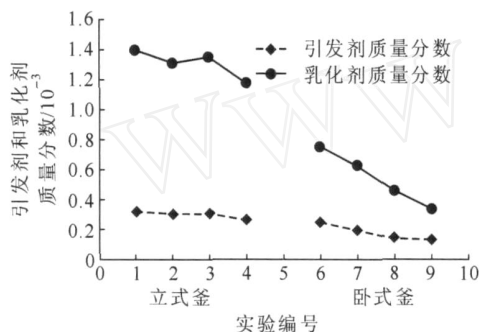


图 2 聚合釜型对引发剂和乳化剂质量分数的影响

Fig. 2 Influence of autoclave shape on mass fraction of initiator and emulsifier

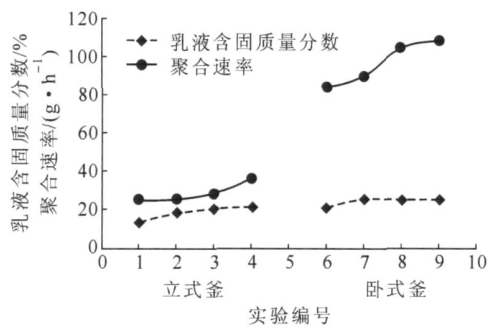


图 3 聚合釜型对乳液含固质量分数和聚合速率的影响

Fig. 3 Influence of autoclave shape on latex mass fraction of emulsion and polymerizing speed

从上面所列的实验数据可看出,在卧式聚合釜中,采用质量分数较低的引发剂和乳化剂,得到了含固质量分数较高的聚合物乳液,其聚合速率也比立

式聚合釜有大幅度提高。

### 3 结论

VDF乳液聚合是气液相传质反应,卧式聚合釜与立式釜相比,气液接触的面积大,有效的传质面积大,对引发自由基聚合和促进聚合链的增长都有帮助。采用卧式聚合釜乳化剂用量可以较低,而得到的乳液含固质量分数较高;引发剂质量分数较低,搅拌速率较慢,其聚合反应速率却有较大幅度提高。VDF乳液聚合工艺,较合适的聚合设备是卧式聚合釜。

### 参考文献:

- [1] Wakamori H, Suzuki F, Horie K Vinylidene fluoride polymer and method of making same [P]. US: 5283302, 1994-02-01.
- [2] Wakamori H, Suzuki F, Horie K Vinylidene fluoride polymer and method of making same [P]. US: 5344904, 1994-09-06.
- [3] Barber, Leonard A. Emulsion polymerization of vinylidene fluoride polymers in the presence of trichlorofluoromethane as chain transfer agent [P]. US: 4569978, 1986-02-11.
- [4] 周其云,潘仁云,唐舜英,等. 偏氟乙烯聚合反应器气液传质特性的研究 [J]. 合成树脂及塑料, 1994, 11 (2): 10—20.