

氧对四氟乙烯悬浮聚合的影响*

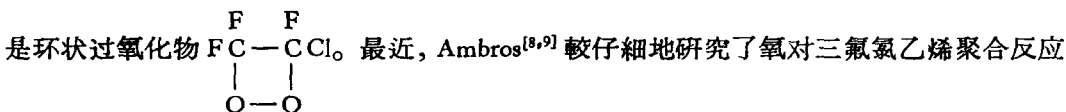
趙立桐 姜承德** 楊彩云 高国經

(中国科学院应用化学研究所)

含氟单体的聚合极易受杂质的影响,氧气是影响聚合反应的物质,因此,研究氧对含氟单体聚合的影响是颇有意义的。

氧对自由基引发聚合的影响早已引起人们的注意,并且对于一些常用的单体作了比较仔细的研究。当有氧存在时,乙烯系单体的聚合反应有一个阻化期,在阻化期内氧与单体发生交替效应很大的共聚反应^[1,2],生成 $\left(\begin{array}{c} X \\ | \\ C-CH_2-O-O \\ | \\ H \end{array} \right)_n$ 型的过氧化聚合物^[3]。当单体为氯乙烯^[4,5]或偏氯乙烯^[6]时,由于其过氧化聚合物分解放出氯化氢而使聚合介质的酸度增加。因此,氧对含卤素单体聚合的影响较之对一般单体更为复杂。

研究氧对含氟单体聚合的影响的工作较少,且不深入。Myers^[7]研究过氧与三氟氯乙烯的反应,发现反应后在水中产生草酸,氟离子,氯离子及少量过氧化物。他认为中间物是环状过氧化物



最近, Ambros^[8,9]较仔细地研究了氧对三氟氯乙烯聚合反应的影响,他发现氧与三氟氯乙烯反应生成过氧化聚合物 $(C_2ClF_3O_2)_n$,氧使三氟氯乙烯之本体聚合产生一个阻化期,而后过氧化聚合物分解引发三氟氯乙烯的本体聚合。关于氧对四氟乙烯聚合的影响,文献报导更少,仅见专利上报导氧能引发四氟乙烯的聚合^[10]。

我们研究了氧对四氟乙烯悬浮聚合的影响,并且对所得聚合物的结构及性质进行了一些鉴定,希望能得到氧对四氟乙烯聚合影响的较深入的了解。

实 验 部 分

我们采用下面的配方,进行氧对四氟乙烯水液悬浮聚合影响的研究。

原料及试剂	C ₂ F ₄	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	水
用量,克	5.3	0.075	0.4	40

所用的四氟乙烯以低温分馏精制,经气体色谱分析呈现单一组分。过硫酸铵经过分析其纯度为99.1%。磷酸氢二钠为分析纯。所用的水是二次蒸馏水,用前煮沸并通以氮气。实验所用的氧气经过分析,纯度为98.6%。聚合温度为50°C,控制在±0.1°C。

聚合反应在有电磁搅拌的一百毫升高压釜内进行,高压釜装有一只读数至0.2公斤/厘米²刻度的压力表。进行实验时,先将磷酸氢二钠加入高压釜,然后加入脱氧之蒸馏水,再把过硫酸铵置于附加在搅拌棒上的小盘中。将高压釜盖严并待水冷冻结冰后,将高压釜抽空,通入精制的氮气至常压,如此反复三次,最后将釜抽空,以U形管水银压力计为度

* 1964年3月30日收到。

** 长春化学学院实习学生。

量加入定量氧气后,再通氮气至常压。然后将高压釜热至 50°C , 压入四氟乙烯至压力到 15 公斤/厘米²。关闭加料入口后,用力摇动高压釜,使小盘中之引发剂落入水中,即行记录时间,作为反应开始。开动电磁搅拌,进行反应,至压力表指针开始下降时,算作阻化期完了,所经过的时间就算作阻化期。当聚合反应到预定的转化率后即行停止实验,并立即测定水相之 pH 值。再以茜素红-S 为指示剂,用硝酸钍滴定法测定水溶液中之氟离子含量。所得聚合物,用甲醇与水之混合溶液洗涤,过滤并烘干。将聚合物冷压成薄片测定其红外光谱,并在 Chevenard 热天平上测定其热分解行为。

结果及讨论

一、聚合阻化期与加氧量之关系

按上述方法进行了不同加氧量的聚合实验,测得其阻化期与加氧量之关系,列于表 1,并绘成图 1。由图 1 可以看出,阻化期随加氧量之增加而延长,但其延长之趋势随加氧量之增加而渐缓。

表 1 阻化期与加氧量之关系

加氧量, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{F}_4$ 克分子比 $\times 10^2$	0.001	0.94	1.9	2.8	3.8	7.0
阻化期, 分	12	46	57	73	88	114

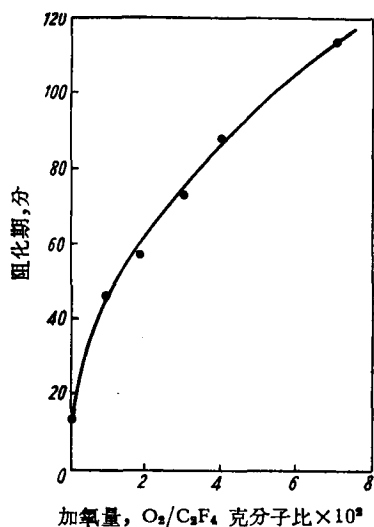


图 1 阻化期与加氧量的关系

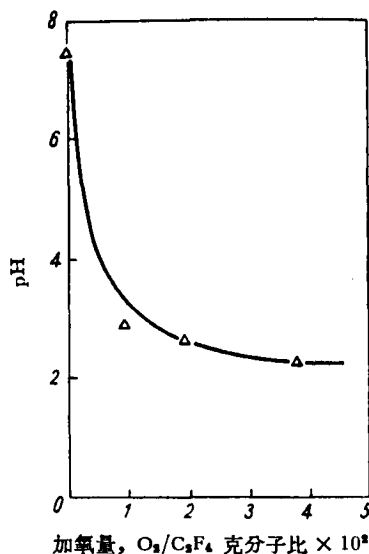


图 2 pH 值变化与加氧量的关系

二、聚合后水相 pH 值及其氟离子含量

聚合前水相之 pH 值经测定为 9.1, 聚合后水相 pH 值及氟离子产量列于表 2。由表 2 选取不同加氧量但转化率相同 (87%) 的实验的 pH 值 (其中加氧量与单体克分子比为 1.9×10^{-2} 者其转化率为 93%), 绘成图 2。由图 2 可以看出聚合后水相 pH 值下降, 其下降程度随加氧量之增加而增加。又由表 2 也可以看出, pH 值下降程度有随转化率增加

表2 聚合后水相 pH 值及氟离子产量与加氧量及轉化率之关系

实验编号	加 氧 量		轉 化 率 %	pH 值	氟离子产量 毫克分子
	毫克分子	O ₂ /C ₂ F ₄ 克分子比×10 ³			
O _x -034	0.00057	0.001	87	7.45	0.079
O _x -036	0.00057	0.001	87	7.49	0.069
O _x -012	0.00057	0.001	93	7.10	0.122
O _x -038	0.50	0.94	87	2.98	2.310
O _x -039	0.50	0.94	87	2.99	2.564
O _x -014	1.0	1.9	62	2.95	3.869
O _x -002	1.0	1.9	93	2.64	3.778
O _x -001	1.0	1.9	95	2.43	4.217
O _x -003	2.0	3.8	4	3.44	1.501
O _x -006	2.0	3.8	58	2.99	4.646
O _x -008	2.0	3.8	80	2.82	5.980
O _x -004	2.0	3.8	87	2.25	6.512
O _x -009	3.7	7.0	1	—	1.562
O _x -010	3.7	7.0	28	—	4.821
O _x -013	3.7	7.0	66	—	9.408

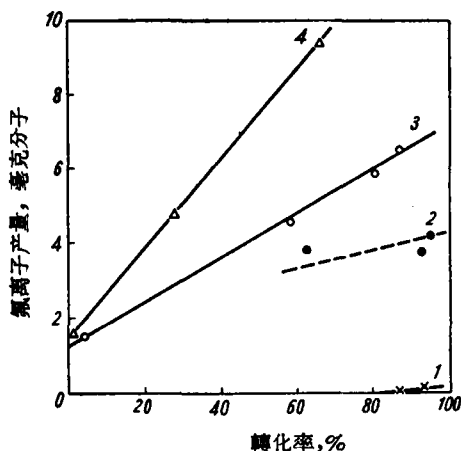


图3 氟离子产量与加氧量及轉化率的关系

加氧量 (O₂/C₂F₄ 克分子比×10³):

1—0.001; 2—1.9;

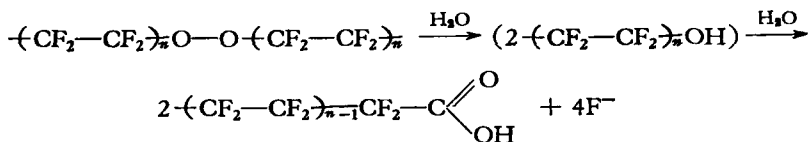
3—3.8; 4—7.0。

而增加之趋势。

将表2中所列之氟离子产量按其随加氧量及轉化率之变化繪成图3。由图3可以看出,轉化率相同时,氟离子产量随加氧量之增加而增加,而对相同的加氧量則随轉化率之增加而增加。

另外,我們测定了部分实验的聚合后水溶液中的草酸含量*,发现其产量很低,以 C₂O₄²⁻計,其克分子比約为氟离子产量的 1/10 到 1/30。

根据前人工作^[9,11]及上述結果,我們认为在阻化期內四氟乙烯与氧作用生成 $-(CF_2-CF_2)_n$ —O—O— $(CF_2-CF_2)_m$ 型的过氧化聚合物,遇水后可能按下式发生水解作用而生成氟离子。同时,生成末端为羧基之聚合物。



当式中 $n = 1$ 时則产生草酸。根据測得的草酸与氟离子量相比的結果,可以推想四氟乙烯与氧生成的过氧化物中其四氟乙烯鏈节的 n 值为 1 的不是很多。

* 草酸含量之测定,采用高锰酸钾滴定法。滴定时样品已放置約二个月,实验証明,聚合时加入之过硫酸铵,这时对于分析已无影响。另外,实验也証明在聚合实验条件下过硫酸铵不使已知草酸的量发生变化。

根据上述过氧化物的分解反应, 如果过氧化物全部分解时, 每有一个—O—O—键节应产生四个氟离子。另外, 高分子末端的硫酸酯基团水解后也产生氟离子。考虑到实验 O_x-012, 其加氧量低而转化率高, 过氧键节的分解趋于完全, 且由末端基产生之氟离子量占总的氟离子产量的大部分。因此, 选定这一实验的数据来计算由末端水解产生之氟离子量。假定此实验中高分子的过氧键节及末端硫酸酯基已全部水解, 则其由于末端基产生的氟离子量应为测得之氟离子产量与其加入氧量四倍的差数, 即是 $0.122 - 0.00057 \times 4 = 0.12$ 毫克分子。其他各实验的单体及引发剂用量都是同样的, 因此, 当转化率较高时可以近似地认为其他实验中来自末端基的氟离子亦为 0.12 毫克分子。将一些实验中氟离子产量减去此数值, 再与加入氧量相比, 结果列入表 3。由表 3 可以看到, 对于转化率较高的实验二者之比接近于 4, 对于转化率低之实验则与 4 相差较大。当然, 这种计算是近似的, 但所得结果仍然支持了上述的过氧化聚合物水解反应式, 同时也表明生成的过氧化聚合物有一定的稳定性, 并不在生成之后, 立即全部水解。

表 3 氟离子产量与加氧量之比值

实验编号	转化率 %	氟离子产量 - 0.12 毫克分子	加氧量 毫克分子	F ⁻ /O ₂
Ox-038	87	2.19	0.5	4.4
Ox-001	95	4.1	1.0	4.1
Ox-004	87	6.39	2.0	3.2
Ox-013	66	9.29	3.7	2.5

三、聚合物的红外光谱*

选择了加氧量最多的试剂 Ox-013 和加氧量最少的试剂 Ox-012 进行红外光谱测定。图 4 表示出所得结果。由图可以看出加氧量最多的样品在 1680 厘米⁻¹, 1780 厘米⁻¹, 1810 厘米⁻¹, 3560 厘米⁻¹ 等处有明显的吸收, 在 2900—3500 厘米⁻¹ 处有吸收带。而加氧量最少的样品在 1680 厘米⁻¹, 3560 厘米⁻¹ 及 2900—3500 厘米⁻¹ 处没有明显吸收, 只是在 1780 厘米⁻¹ 及 1810 厘米⁻¹ 处有较弱的吸收。这表示有氧存在下进行四氟乙烯聚合时, 所得聚合物含有较多的羧基及其盐类^[11]。这也为上述过氧化物水解产生羧酸提供一个证据。由于产生的羧酸不溶于水而存在于高聚物中, 表明过氧化聚合物 $-(C_2F_4)_n-O-O-$ 的 n 有较大的数值, 否则水解生成之羧酸则能溶于水而不能在聚合物的红外光谱上显示出来了。

四、聚合物的耐热性与加氧量之关系

为了鉴定聚合时氧的存在对所得聚合物的耐热性的影响, 测定了聚合物在等速升温下的失重曲线。

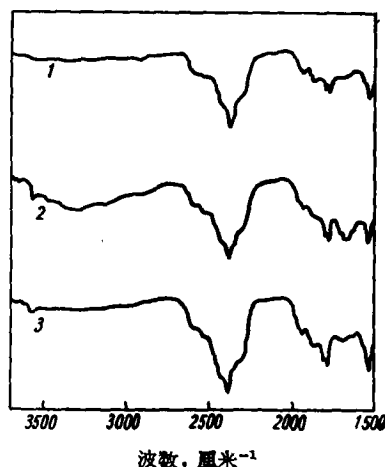


图 4 不同加氧量时所得聚合物及热处理后聚合物的红外光谱

- 1—试样 Ox-012, 加氧量为 0.001×10^{-3} , O₂/C₂F₄ 克分子比
 2—试样 Ox-013, 加氧量为 7.0×10^{-3} , O₂/C₂F₄ 克分子比
 3—试样 Ox-013, 在 250°C 加热三小时

* 红外光谱由本所席时权同志测定, 谨此致谢。

表 4 聚合物耐热性与加氧量之关系

加氧量, O_2/C_2F_4 克分子比 $\times 10^3$	0.001	0.94	1.9	3.8	7.0
开始失重温度, $^{\circ}C$	418	291	273	265	254
400 $^{\circ}C$ 时累积失重百分数, %	0.0	0.32	0.38	0.65	0.86
500 $^{\circ}C$ 时失重速率, 毫克/分	0.38	0.44	0.70	1.00	1.30

所用样品重量为 200 毫克, 升温速度为 150 $^{\circ}C$ /小时, 最高温度到 500 $^{\circ}C$ 。根据曲线再经计算求得开始失重温度、400 $^{\circ}C$ 时累积失重百分数及 500 $^{\circ}C$ 时的失重速率。表 4 中列出所得结果。把表中数据绘成图 5, 则明显地看出聚合物开始失重温度随加氧量开始增加而

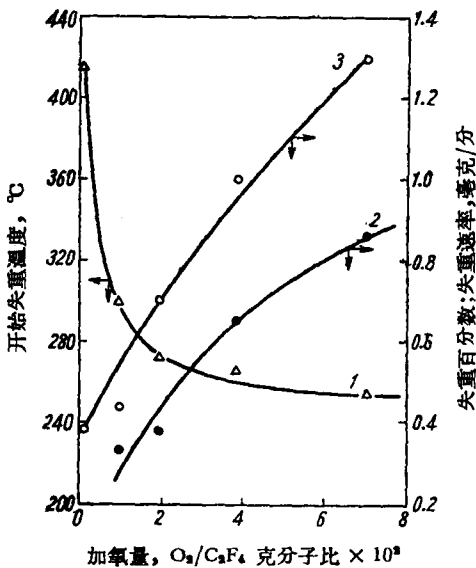


图 5 聚合物耐热性与加氧量的关系

1——开始失重温度; 2——累积失重百分数;
3——失重速率。

有很大下降。氧量继续增加时则变化较小而趋于一定数值($\sim 250^{\circ}C$)。因此推想, 此温度可能是聚合物某一结构发生热分解的温度。为了了解这一变化, 将含氧量最高的样品 O_x-013 在 250 $^{\circ}C$ 于空气中加热三小时, 再测定其红外光谱, 发现在 1680 厘米 $^{-1}$ 处之吸收大大减少 (见图 4, 曲线 3), 这表明聚合物所显示之开始失重温度可能是羧酸盐基团热分解的表现。另外也可以看到 400 $^{\circ}C$ 时累积失重及 500 $^{\circ}C$ 时失重速率随加氧量之增加而增大。这表明聚合时氧的存在不但降低聚合物的热分解温度, 而且使分解速度加大, 从而导致聚合物的热稳定性显著下降。

结 论

1. 氧阻化四氟乙烯的引发剂引发的聚合, 阻化期随加氧量之增加而延长。
2. 对于四氟乙烯的水液悬浮聚合, 氧的存在使聚合后水相的 pH 值下降, 在水溶液中产生大量氟离子, 其产量随加氧量及转化率之增加而增加。
3. 有氧存在下聚合时, 生成的聚合物中有较多的羧基及其盐类。
4. 根据测定聚合后水相中氟离子及草酸的结果推论, 氧存在下聚合时生成的过氧化物 $-(C_2F_4)_n-O-O-$ 并不迅速完全水解, 大部分的 n 值大于 1。
5. 聚合时氧的存在, 降低了聚合物的耐热性, 使聚合物的热分解温度降低, 热分解加快。其开始失重可能是由于羧酸盐基团的分解。

参 考 文 献

- [1] G. V. Schulz, G. Henrici, Makromol. Chem. 18/19, 437 (1956).
- [2] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Makromol. Chem. 24, 64 (1957).
- [3] C. E. Barnes, R. M. Eloffson, G. D. Jones, J. Am. Chem. Soc. 72, 210 (1950).
- [4] 平田稔、前本権一, 高分子化学(日本) 15, 458 (1958).

- [5] Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ж. Общ. Хим. **28**, 983 (1958).
[6] Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Высокомол. Соед. **2**, 1239 (1960).
[7] R. L. Myers, Ind. Eng. Chem. **45**, 1783 (1953).
[8] D. Ambros, Chem. Průmysl **11**, 60 (1961).
[9] D. Ambros, Chem. Průmysl **12**, 377 (1962).
[10] R. M. Joyce, U. S. Patent, 2,394,243.
[11] M. I. Bro, C. A. Sperati, J. Polymer Sci. **38**, 289 (1959).

THE EFFECT OF OXYGEN IN THE SUSPENSION POLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE

CHAO LI-TUNG, CHIANG CHENG-TEH, YANG TSAI-YON AND KAO KO-CHING

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effect of oxygen in the suspension polymerization of tetrafluoroethylene initiated by ammonium persulfate has been investigated. As usual, oxygen acts as an inhibitor in this radical initiated polymerization and the induction period increases with the amount of oxygen present in the system. In the presence of oxygen, pH of the aqueous medium drops considerably after polymerization, with simultaneous production of fluoride ions, the concentration of which increases with both the amount of oxygen and polymerization conversion.

The product obtained from the polymerization of tetrafluoroethylene in the presence of oxygen contains considerable amount of carboxylic and carboxylate groups as indicated by its infrared spectra. According to the measurements of fluoride ion and oxalic acid concentrations of the resulting aqueous medium, it seems that the polymeric peroxide, $\left[\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-O-O-} \right]_m$, formed in the initial stage of polymerization in the presence of oxygen, does not decompose instantaneously and completely during the course of polymerization. The value of n is generally greater than one.

The heat stability of the polymers thus formed is poor—low in thermal decomposition temperature and fast in thermal decomposition rate. The initial thermogravimetric loss is probably due to the decomposition of carboxylate groups attached in the polymer.