

含氟烯类的调节聚合

I. 四氟乙烯与低级脂族醇的调节聚合*

林文德 陈镜泓 洪熙君 周新月 徐天霏 黄维垣

(中国科学院有机化学研究所)

前人报导^[1-3], 四氟乙烯与低级醇类化合物的调聚反应是用二烷基过氧化物或偶氮化合物引发的, 最近 Беэр^[4,5] 利用 γ 射线引发反应。但是, 这些报导均未研究反应条件与醇的结构对反应的影响。本文提出一种新的引发系统, 即在碱土金属氧化物(MgO, BaO等)存在下过氧化叔丁基的引发作用, 并研究了四氟乙烯与三种低级脂肪醇的反应规律, 即碱土金属氧化物的效应, 引发剂浓度和反应物克分子比对聚合速度和产物分子量分布的影响, 并定性地比较三种醇的链转移常数。

实 验 部 分

单体及试剂

四氟乙烯: 用气体色谱分析(硅胶柱), 纯度为 99.5% 以上。

醇类化合物: 所有用于调聚反应的醇, 都经化学方法处理除去微量水分。甲醇经金属镁(少量碘)回流除水, 沸点 64—65°。乙醇用金属钠除水, 沸点 79—80°, 异丙醇经氧化钙除水两次蒸馏, 沸点 82—83°。

碱土金属氧化物: MgO 及 BaO, 粉末状, 均为 A. R. 试剂。

表 1 四氟乙烯与甲醇、乙醇及异丙醇调聚产物物理常数^[3,5]

醇 类	调聚醇结构式	聚合度	沸 点		折 射 率		比 重	
			实验值 °C/毫米汞柱	文献值 °C	实验值 n_D^{20}	文献值 n_D^{20}	实验值 d_4^{20}	文献值 d_4^{20}
CH ₃ OH	H(CF ₂ —CF ₂) _n —CH ₂ OH	1	107—109/760	106	1.3200	1.3210	1.4468	1.4713
		2	84—86/100	139—140	1.3160	1.3178	1.6504	1.6669
		3	106—108/100	169—171	1.3169	1.3180	1.7208	1.7501
CH ₃ CH ₂ OH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n\text{CHOH} \end{array}$	1	109—111/760	110—111	1.3351		1.3427	
		2	87—89/100	138—139	1.3291		1.5529	
		3	108—110/100	—	1.3280		1.6430	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CHOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1	114—116/760	119—120	1.3502		1.2888	1.2108*
		2	94—96/100	152—153	1.3392		1.4881	1.4526*
		3	122—124/100	184—186	1.3362		1.5834	1.6114*

* 异丙醇调聚物比重, 文献值为在 d_4^{20} 时的数据。

* 1964年4月27日收到。

过氧化叔丁基: 沸点 110° , 經紅外光譜鉴定为純品, 用氫碘酸法^[6]滴定, 含量 $>98\%$ 。

实验操作

反应在附有电磁攪拌的两立升不銹鋼高压釜中进行。先将系統抽真空除去微量氧, 由液相管加入調剂、引发剂和氧化物。再从气相管压入四氟乙炔, 然后加热升温, 攪拌。反应温度一般在 $115-135^{\circ}$ 之間。当压力下降至恆定时, 即表示反应終結, 一般为 20 分钟至一小時左右。停止加热, 冷却, 回收单体, 开釜, 即得无色至微黄色粘稠状調聚物。pH 为 2—3 (甲醇調聚物) 或 5—6 (乙醇与异丙醇調聚物)。

調聚物經碳酸氫鈉中和酸性杂质, 然后离心分离固体产物。将固体产物減压蒸餾, 蒸餾液合并于液体部分。液体部分經分餾, 获得各組分产物。聚合度大于 3 的調聚物得量則由蒸干后的固体产物与蒸去 $n = 3$ 的調聚物后的液体相加而得。

四氟乙炔与三种醇类化合物調聚产物的物理常数列于表 1。

实验結果及討論

引发剂类型及浓度的影响

前人工作指出^[7-10]: 在烯类化合物与醇的調聚反应中, 二羟基过氧化物(如过氧化叔丁基)为引发剂效果較好, 偶氮化合物和过氧化苯甲酰均不适合。但是, 在四氟乙炔与甲醇的調聚反应中, 我們証明偶氮二异丁腈亦能作引发剂, 这与 Joyce^[11] 在专利中所报导的一致, 而且調聚粗产物酸性 ($\text{pH} = 6-7$) 較过氧化叔丁基引发的 ($\text{pH} = 2-3$) 为弱, 但反应較慢, 单体轉化率亦較低。

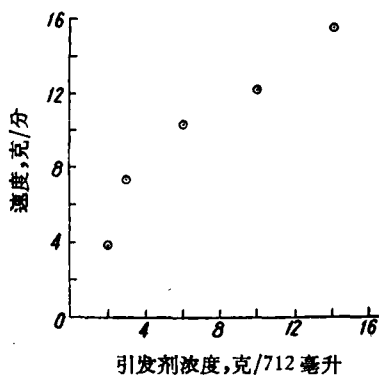


图 1 引发剂浓度与反应速度的关系

我們研究了在碱土金属氧化物 (BaO) 存在下, 过氧化叔丁基浓度对調聚反应的影响, 发现反应速度(每分钟所得調聚物重量)随引发剂浓度的增加而增大(图 1), 单体轉化率和調聚物总收率在一定范围内也随引发剂浓度的增加而增大。反之, 引发剂的效率(每克引发剂所得調聚物重)却随引发剂用量的增加显著降低(表 2)。这与 E. R. Gilliland^[7] 和 E. V. Kirkland^[9] 等人所报导的过氧化叔丁基浓度对乙炔与异丙醇調聚

反应的影响結果相似。

表 2 引发剂浓度对調聚反应的影响

CH_3OH 克分子数	C_2F_4 克分子数	引发剂 克	反应条件		調聚物得率		調聚物 (克)/分钟	引发效率 調聚物(克)/ 引发剂(克)
			時間 分	溫度 $^{\circ}\text{C}$	調聚物重 克	占原料比例 %		
17.8	5.0	2.0	60	130~140	231.8	21.7	3.9	115.5
17.8	5.0	3.0	50	120~140	368.0	34.4	7.4	123.6
17.8	5.1	6.0	37	120~130	388.7	36.0	10.3	64.8
17.8	5.0	10.0	32	115~130	384.5	36.0	12.0	38.5
17.8	5.1	14.0	25	110~120	391.8	36.3	15.7	27.9

碱土金属氧化物 (MgO, BaO) 的效应

过氧化叔丁基及碱土金属氧化物作为引发系统的研究,迄今尚未见报导。我们研究了氧化钡对三种低级醇与四氟乙烯调聚反应的聚合速度,调聚物总收率及对四氟乙烯与甲醇调聚产物分子量分布的影响。

图 2 表示纯粹过氧化叔丁基为引发剂和存在氧化钡的两种情况下的聚合速度。在同一种醇类系统中,存在氧化物时,能够增加调聚反应的速度。而且在比较各种醇的调聚速度曲线时,可以发现碱土金属氧化物对于它们的反应速度的影响大小不同,其效应按下列次序降低:甲醇 > 乙醇 > 异丙醇。

碱土金属氧化物的另一效应是提高引发剂的效率和调聚物总收率,降低调聚物分子量,增加低分子量组分(表 3)。从表 3 所列对比实验看来,其效应亦以甲醇最为显著。显然,这是

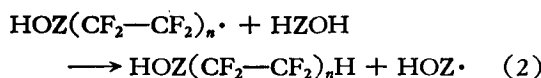
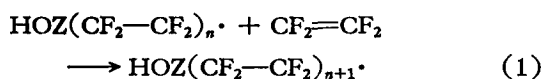


表 3 氧化钡对四氟乙烯与醇类调聚反应的影响

醇类	C ₄ F ₄ /醇类克分子	t-Bu ₂ O ₂ /醇类克分子	氧化钡	反应条件		调聚物总重克	调聚物重量, 克				调聚物重量百分比, %			
				时间分	温度, °C		n=1	n=2	n=3	n>3	n=1	n=2	n=3	n>3
甲醇	0.25	0.0032	无	55	145~150	127.5	10.3	18.3	10.4	87.5	8.1	14.4	8.2	68.6
	0.25	0.0032	有*	30	125~133	180.6	73.1	47.0	19.5	40.0	40.5	26.0	10.8	22.2
	0.31	0.0032	无	86	140~145	136.5	14.7	15.5	7.5	99.8	10.8	11.4	5.5	73.1
	0.31	0.0032	有*	56	126~130	235.7	75.1	62.8	27.9	68.0	31.9	26.6	11.8	28.9
乙醇	0.33	0.0032	无	23	142~145	176.7	102.5	46.0	15.0	10.0	58.0	26.0	8.5	5.7
	0.33	0.0032	有*	16	132~136	266.3	172.0	54.0	25.2	13.1	64.6	20.3	9.5	4.9
异丙醇	0.44	0.0032	无	6	110~116	275.9	187.0	51.7	21.5	14.0	67.8	18.7	7.8	5.1
	0.44	0.0032	有*	5	116~118	320.8	217.9	70.5	16.6	13.6	67.9	22.0	5.2	4.2

* BaO/醇类克分子比为 0.00035。

由于氧化钡的存在改变了反应(1)与反应(2)的速度常数之比,使低分子量调聚物增多。图 3 说明,引发系统中不存在氧化钡时,不同调聚物含量(重量%)与 CF₂=CF₂/CH₃OH 克分子比的关系,情况与下节所述的在 BaO 存在时的情况大致相似。但各种产物的分布则有不同,在没有 BaO 的反应中 n > 3 的产物含量较大,存在 BaO 时则主要获得 n = 1—3 的产物。

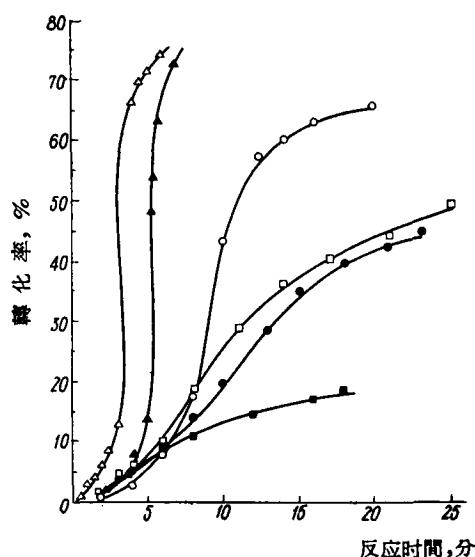


图 2 BaO 对四氟乙烯与三种醇类调聚反应速度的影响

△——异丙醇(加 BaO); ▲——异丙醇;
○——乙醇(加 BaO); ●——乙醇;
□——甲醇(加 BaO); ■——甲醇。

有关 BaO 对聚合机理的影响正在进一步研究中。

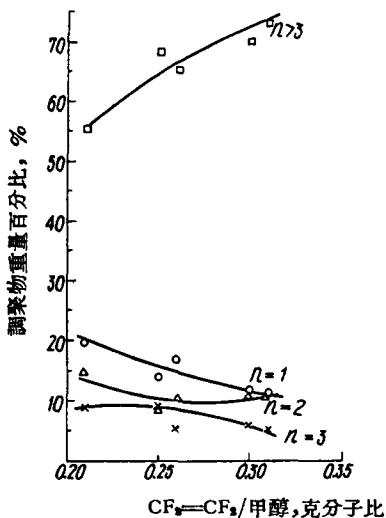


图 3 四氯乙烯与甲醇調聚产物重量分布

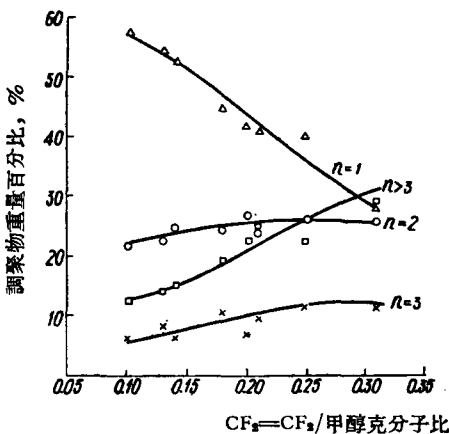


图 4 在氧化銀存在下四氯乙烯与甲醇調聚产物重量分布

反应物克分子比对产物分子量分布的影响

1. 四氯乙烯与甲醇的調聚反应

据 Kirkland^[9] 报导, 在乙烯与甲醇調聚的情况下, 乙烯的浓度与 $n = 1$ 组分实际上无关, 乙烯浓度减少到最低时, $n = 1$ 的组分也不超过 5%, 其原因可能是甲醇自由基的生成速度比乙烯加成到自由基为慢。在四氯乙烯的情况下, 調聚醇分子量分布随不同的 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$ 克分子比而改变, 且呈现一定的规律性。实验结果见表 4 及图 4。四氯乙烯与甲醇加成物 ($n = 1$) 随反应物克分子比的增加而减少, 相反地, $n > 3$ 组分的比例却上升。 $n = 2$ 组分则保持在 21—28% 的較窄范围内。这种图形类似于乙烯与异丙醇調聚物的分布图^[9]。

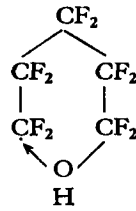
表 4 氧化銀存在下四氯乙烯与甲醇調聚反应

C_2F_4 克分子	CH_3OH 克分子	$\text{C}_2\text{F}_4 /$ CH_3OH 克分子比	反应条件		調聚物 总重 克	調聚物重量, 克				調聚物重量百分比, %			
			时间 分	温度, °C		$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n>3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n>3$
1.60	16.2	0.10	21	130~135	160.3	91.3	35.0	10.5	20.5	57.0	21.8	6.6	12.8
1.35	10.8	0.13	35	115~126	150.0	81.0	34.0	12.5	21.0	54.0	22.7	8.3	14.0
1.86	13.5	0.14	34	133~138	195.4	102.8	48.2	13.1	29.1	52.6	24.7	6.7	14.9
1.80	10.8	0.18	30	123~126	173.0	76.6	43.0	18.5	33.4	44.3	24.8	10.7	19.3
1.65	8.1	0.20	31	125~130	128.8	53.8	35.5	9.0	30.0	41.8	27.6	7.0	23.3
2.30	10.8	0.21	21	137~143	233.2	95.0	55.0	21.2	58.5	40.7	23.6	9.1	25.1
2.00	8.1	0.25	30	125~133	180.6	73.1	47.0	19.5	40.0	40.5	26.0	10.8	22.2
2.50	8.1	0.31	25	130~135	235.7	75.1	62.8	27.9	68.0	31.9	26.6	11.8	28.9

表中所有实验。t-Bu₂O₂/CH₃OH 克分子比均为 0.0032。BaO/CH₃OH 克分子比为 0.00035。

調聚物 $n = 2$ 的组分随反应物克分子比的变化没有明显的改变, 而且始終占有較高的比例, 这一现象可用 $n = 2$ 的鏈自由基 $\text{HO}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ 易生成“假环”^[11] 的假說

加以解釋



2. 四氟乙烯与乙醇的調聚反应

图 5 表示四氟乙烯与乙醇調聚产物組分与反应物克分子比的关系。n = 1 加成物曲线呈现一个高峯，而 n = 2、n = 3 和 n > 3 調聚物的組分均随反应物克分子比的加大而逐渐增加。在我們所研究的比例范围内，n 数目較大的曲线总低于 n 較小的曲线，特别是 n = 1 加成物所占的比例始終最大，这說明乙醇鏈轉移常数較甲醇为大，产物組分比例主要受鏈轉移常数所控制，而反应物克分子比在这里只居于次要因素。

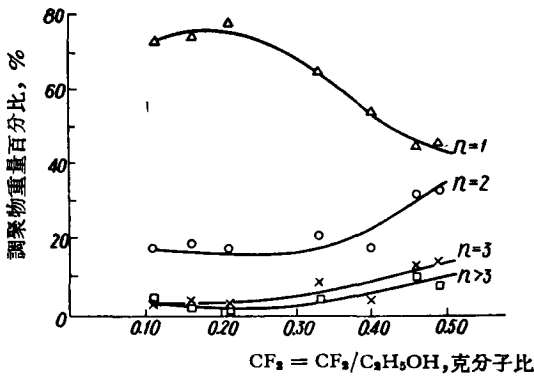


图 5 四氟乙烯与乙醇調聚产物重量分布

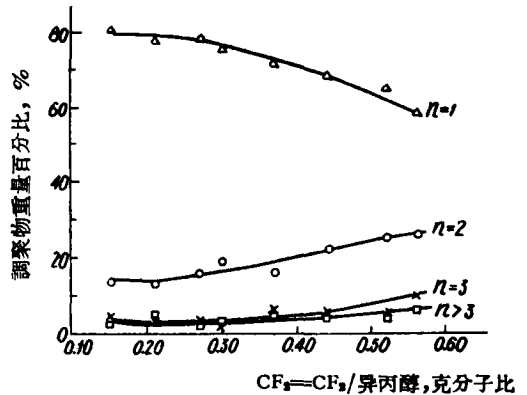


图 6 四氟乙烯与异丙醇調聚产物重量分布

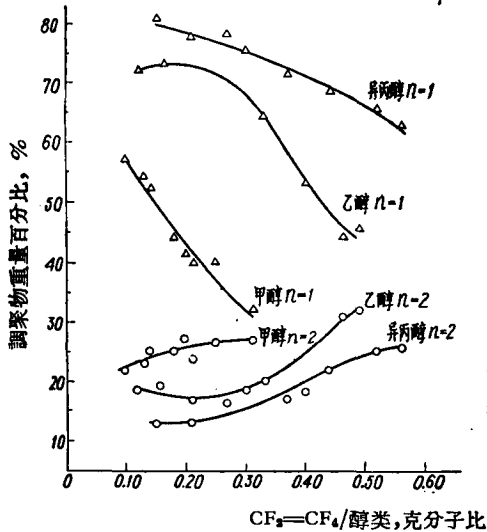


图 7 三种醇类 n = 1, 2 調聚物重量分布的比較

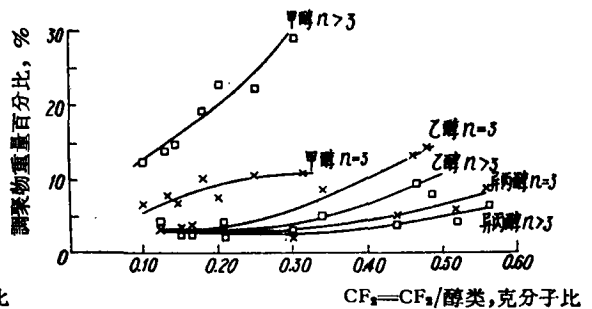


图 8 三种醇类 n = 3 及 n > 3 調聚物重量分布的比較

3. 四氟乙烯与异丙醇的調聚反应

与乙醇情况相仿, $n = 1$ 加成物所占的比例特别大(图 6), 它的曲线逐渐倾斜下降。尽管反应物克分子比从 0.12 提高到 0.56, 但 $n = 1$ 的组分仍最大, $n = 2$ 次之, $n > 3$ 最高仅为 6.7%。

从以上三种醇类化合物調聚剂的情况来看, 反应物克分子比对三种調聚产物分子量分布有一定影响, 但其程度不同, 以甲醇最显著, 乙醇次之, 异丙醇最小。

图 7 和图 8 表示, 当反应物克分子比相同时, 比較三种醇类調聚物的组分, $n = 1$ 加成产物以异丙醇为最多, 乙醇次之, 甲醇最少, 而 $n = 2, 3$ 和 > 3 的组分, 其次序恰巧相反。这说明异丙醇的 α -H—C 键由于两个甲基的存在而降低了断裂的活化能, α -H 易被攫取, 甲醇較难, 乙醇則介于中間。

摘 要

本工作提出了一种新的引发系統即在 MgO 或 BaO 存在下的过氧化叔丁基, 应用于四氟乙烯与甲醇、乙醇及异丙醇等低級脂族醇的調节聚合。对比实验証明氧化鋇具有提高反应速度和調聚物总收率及降低分子量的作用。此作用对以甲醇为調节剂的反应影响最大, 乙醇次之, 异丙醇則較小。

研究了四氟乙烯与醇类化合物的克分子比对产物分子量分布的影响。結果表明改变反应物克分子比可以較满意地控制 1:1 加成物的生成。以甲醇而言, 当反应物克分子比在 0.10—0.28 范围内, 1:1 加成物产率从 25.8% 增至 57%。

从三种醇的調聚产物百分比的比較, 得出鏈轉移常数的次序是: 甲醇 < 乙醇 < 异丙醇。

参 考 文 献

- [1] R. M. Joyce, Jr., U. S. 2,559,628 (1951); C. A., 46, 3063 (1952).
- [2] W. E. Hanford, R. M. Joyce, Jr., U. S. 2,562,547 (1951); C. A., 46, 1578 (1952).
- [3] D. R. Baer, Ind. Eng. Chem. 51, 829 (1959).
- [4] A. A. Беэр, М. Беспрозванный, Т. Лиманова, М. Филиппов, "Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР", Госхимтехиздат, 1961, стр. 21.
- [5] A. A. Беэр, П. А. Загорец, В. Ф. Иноземцев, Г. С. Повх, А. Н. Попов, Нефтехимия 2, 617 (1962).
- [6] F. H. Dickey, Ind. Eng. Chem. 41, 1673 (1949).
- [7] E. R. Gilliland, R. J. Kallal, Chem. Eng. Progr. 49, 647 (1953).
- [8] W. H. Urry, F. W. Stacey, E. S. Huysen, O. O. Juveland, J. Am. Chem. Soc. 76, 450 (1954).
- [9] E. V. Kirkland, Ind. Eng. Chem. 52, 397 (1960).
- [10] Г. А. Разуваев, Ю. А. Олзбекон, Е. И. Феботова, Усп. Хим. 4, 379 (1952).
- [11] A. A. Беэр, М. А. Беспрозванный, Хим. Наук и Пром. 4, 547 (1959).

TELOMERIZATION OF FLUORO-OLEFINS I. TELOMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH LOWER ALIPHATIC ALCOHOLS

LIN WEN-TEH, CHEN GING-XUNG, HUNG SHI-JUNG, CHOW XIN-YUE,
HSU TIAN-FEE AND HUANG WEI-YUAN
(*Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A new initiator system, di-tert-butyl peroxide in the presence of MgO or BaO, has been proposed for the telomerization of tetrafluoroethylene with lower aliphatic alcohols. Comparative studies showed that the presence of BaO enhanced the rate of telomerization and increased the total yield of telomers, as well as lowered the average molecular weight of telomers. This effect is decreased in the following order: methanol > ethanol > iso-propyl alcohol.

The telomerization was studied over a wide range of C₂F₄ alcohol molar ratios. The yield of 1:1 adduct could be satisfactorily controlled by means of the molar ratio. In the case of methanol, the percentage yield of 1:1 adduct was increased from 25.8 to 57% by increasing the molar ratio from 0.10 to 0.28. The chain transfer constant was found to follow qualitatively the sequence: methanol < ethanol < iso-propyl alcohol.