

带功能基的全氟烷基乙烯基醚的研究

3、四氟乙烯与-7, 7-二氯-3-氧杂全氟庚烯-1的 共聚反应及共聚物的转化*

马敬骥 张林昌 黄浩强

李绍伟 成为宏 戴行义

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

摘 要

研究了二个新的全氟烷基乙烯基醚 7, 7-二氯-3-氧杂全氟庚烯-1 (M_0) 和 10, 10-二氯-3, 6-二氧杂全氟 5-甲基癸烯-1 (M_1)-与四氟乙烯 (TFE) 的共聚反应, 聚合物的性质, 并测定了 TFE- M_0 竞聚率。竞聚率的测定证明 M_0 较其它已报道的全氟烷基乙烯基醚的聚合活性都大。TFE- M_0 共聚物通过化学反应可转化成相应的全氟羧酸甲酯树脂。

关键词 全氟烷基乙烯基醚-7, 7-二氯-3-氧杂全氟庚烯-1, 10, 10-二氯-3, 6-二氧杂全氟-5-甲基癸烯-1、全氟羧酸甲酯树脂

全氟烷基乙烯基醚 $R_fOCF=CF_2$ 是一类新的全氟乙烯基单体。这类单体的聚合活性较小, 一般都不能生成均聚高聚物, 它们通常都与聚合活性较高的四氟乙烯 (TFE) 共聚。本文报道四氟乙烯与二个新的全氟烷基乙烯基醚-7, 7-二氯-3-氧杂全氟庚烯-1 (M_0) 及 10, 10-二氯-3, 6-二氧杂全氟 5-甲基癸烯-1 (M_1)^[1] 的共聚反应。我们测定了 M_0 与 TFE 的竞聚率, 研究了溶液聚合和乳液聚合二种体系的共聚结果及其共聚物的化学转化。

实 验 部 分

熔融指数用 XRZ-400-1 型仪测定; TG 热失重用岛津 LTD 热天平测定; IR 谱用岛津 IR-400 型仪测定。

1. TFE- M_0 (M_1) 竞聚率的测定

将聚合用不锈钢弹(容积 180ml) 抽真空, 吸入精确称量的 M_0 (或 M_1)、0.15ml IPP (二异丙基二过碳酸酯) 和 F_{113} (1.1.2-三氯-1.2.2-三氟乙烷) 使尽可能充满反应器。将钢弹在干冰-丙酮中冷却, 通入约 10g TFE, 用感量为 ± 25 mg 天平准确称量加入的 TFE 重。将钢弹置于 60℃ 恒温振荡水浴中, 压力恒定后读压力数, 待压力下降 0.05mPa 后停止聚

* 1987 年 12 月 4 日收到。

表 1 单体起始配比与共聚物组成关系

编 号	m_m	m_p^*	编 号	m_m	m_p^*
1	0.2925	0.4804	6	0.6354	0.7803
2	0.4293	0.5164	7	0.6964	0.7951
3	0.4899	0.5794	8	0.7172	0.8442
4	0.5216	0.5653	9	0.8190	0.8809
5	0.6114	0.6885			

* 聚合单体转化率控制在 1% 左右; m_m 起始投料单体中 TFE mol%; m_p 共聚物中 TFE mol%.

合。将反应器在冰水中冷却并放去未反应的 TFE, 反应液倒入蒸馏水中蒸去未反应的 M_0 (或 M_1), 残留物中滤出固体聚合物, 用甲醇洗涤数次, 烘干, 从含氯量计算其组成, 结果见表 1。

2. TFE- M_0 的溶液法共聚

将 2l 聚合釜抽真空并吸入 F_{113} 500ml 和指定量 M_0 , 将釜温恒定在 60°C, 通过 TFE 计量釜加入指定量 TFE, 通过计量泵加入 200mg IPP (溶于 30ml F_{113} 中), 数分钟后压力开始下降, 连续补充 TFE 使压力恒定, 聚合至约 30% 转化率后终止聚合, 将糊状反应物转移到烧瓶中, 加水蒸去溶剂和 M_0 , 残留物中滤出聚合物。聚合结果见表 3。

表 2 PFE- M_0 共聚竞聚率

竞 聚 率	F-R 法	Kelen 法	计 算 法
r_{1TFE}	1.69	1.90	1.643 ± 0.259
r_{2M_0}	0.64	0.88	0.589 ± 0.204

表 3 溶液聚合中 TFE- M_0 比例和共聚物组成及性质

编 号	单体摩尔比 TFE/ M_0	聚合物中 M_0 摩尔 百分数 M_0 (mol%)	聚合物 5% 失 重温度(°C)	熔融指数 MI (10min, °C, 5kg)
1	3.00	7.1	426.5	3.99(230)
2	1.00	8.7	447.5	2.17(240)
3	0.80	13.5	438.0	22.6 (210)
4	0.67	21.6	/	41.4 (170)
5	0.33	39.6	/	/

3. TFE- M_0 的乳液法共聚

在 2l 聚合釜中加入 10g 无水 Na_2HPO_4 、8.0g CF_3CF_2O [$CF_2CF(CF_3)O$] $_2$ - $CF_2CF_2SO_3K$ ^[1], 抽真空吸入除氧去离子水 1250ml (水中溶入 200mg $K_2S_2O_8$) 和所需量 M_0 。将釜恒温 60°C, 通过计量釜加入指定量的 TFE, 开始聚合后保持恒压补加 TFE, 至 30% 转化率后终止聚合。将反应物倒入分液漏斗中, 分出 M_0 , 无色透明乳液经盐析滤出聚合

表 4 TFE- M_0 乳液共聚物 I 的性能

共聚物中 M_0 的 (mol %)	拉伸强度(模压片) (kg/cm ²)	伸长率(%)	熔融温度 T_f (°C)	熔融指数 MI (240°C, 2.16kg, 10min)	5% 失重温度 T_D (°C)
13.1	259	465	169	7.6	438.5
15.4	291	482	153	9.2	410.0

表 1 列出了单体起始配比与共聚物组成的对应关系。图 1 为根据表 1 结果得出的共聚物组成曲线, 从图可知 $r_{1\text{TFE}} > 1$ 、 $r_{2\text{M}_0} < 1$, 共聚物中 TFE 的摩尔分数 m_p 大于单体配比中的摩尔分数 m_m 。将上述数据按 F-R 方程作图法、Kelen 作图法和对 F-R 方程进行最小二乘法处理, 按简易计算程序, 将起始及共聚物中 TFE 的重量百分数输入计算机^[3], 这三种方法得到了相近的竞聚率数值(见表 2)。

TFE- M_0 共聚竞聚率测定证明, M_0 较已报道的全氟烷基乙烯基醚聚合活性都大^[4-6]。与上述竞聚率的测定结果相一致, 我们在 M_0 和 M_1 的精密分馏中发现, 如加热温度超过 200°C 便发生聚合, 生成粘状低聚物。由此可见 M_0 已具有一定的自聚能力。

按与 M_0 相同的方法对 TFE- M_1 进行了四个不同配比的低转化率聚合, 四个点都落在 TFE- M_0 共聚组成曲线上。由此可见, M_0 与 M_1 具有相同的竞聚率。这与文献中 $\text{CF}_2 = \text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_n$ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ($n = 0, 1$) 具有相同竞聚率的报道相符。

2. TFE- M_0 共聚反应及共聚物 I 的性能

在溶液和乳液两种聚合体系中, 聚合速度都随 TFE/ M_0 摩尔比增加而增加, 这与竞聚率的测定结果一致, 说明 TFE 的活性较 M_0 大。随起始原料配比中 M_0 比例增加, 共聚物中 M_0 的含量有规律地增加, 聚合物的熔融指数增大。表 3 为在相同转化率(约 40%)时, 单体比例与共聚物组成及某些性能在乳液共聚中也呈现同样的规律。表 4 为二个不同组成的乳液共聚物的性能。

3. TFE- M_0 共聚物 I 的化学转化

在有机氟化学中- CFCl_2 属化学性质十分稳定的基团, 它与强碱和亲卤试剂都不发生反应。我们发现, 在 AlCl_3 的四氯化碳溶液中却可定量地转变成 $-\text{CCl}_3$, 表 5 列出了数次氯化的结果。

氯化反应按如下的络合方式进行^[7]。反应过程中溶液呈深棕色即是上述络合过程的证明。通过这一络合过程, 使卤素交换逐步由聚合物颗粒表面向内部扩散进行, 并使全部

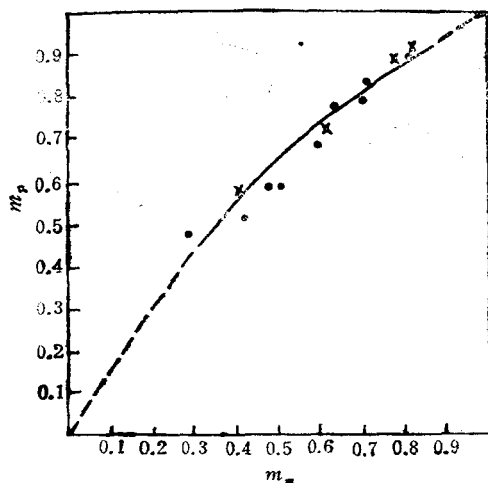
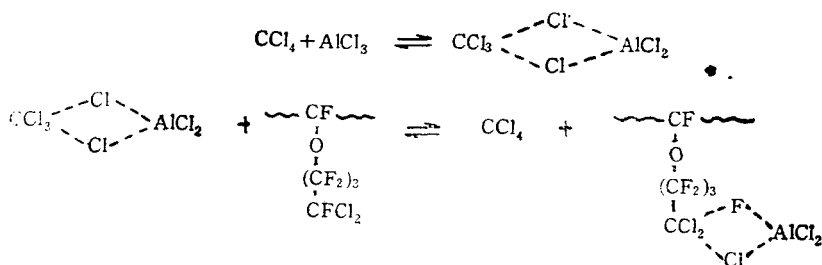
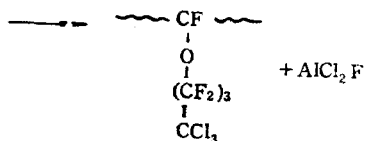


图 1 TFE- M_0 共聚物组成

—●— TFE- M_0 ; —×— TFE- M_1





—CFCl₂ 基转变成—CCl₃。

共聚物 II 中的一CCl₃ 与—CFCl₂ 相比化学活性高得多, 我们按实验 5 的条件可将 II 中的全部—CCl₃ 水解成 CO₂H, 水解生成的 III 的元素分析证明不含氯. III 用甲醇酯化生成全氟羧酸酯树脂 IV. 表 6 为交换容量 0.99mgH/g (当量 1100) 的 IV 的性能。

表 6 交换容量 0.99mgH/g IV 的性能

强度 (kg/cm ²)	伸长(%)	熔融指数 MI (240°C, 2.16kg, 10min)	5%失重温度 T _D (°C)	熔融温度 T _f (°C)
173.6	132	11.52	359	167

IV 的红外吸收光谱中可见到全氟烷基羧酸甲酯的特征吸收 2900 (弱 CH₃、C—H 伸缩)、1790 (强 C=O 伸缩)、1460 (中 CH₃、C—H 变角)、1100—1310cm⁻¹ (强, 宽带 C—F 伸缩)。

参 考 文 献

- [1] 胡昌明、马敬骥、黄浩强、吴瑞征、戴行义, 化学学报, 1989, 47(7), 720.
- [2] 马敬骥、吴瑞征, 有机化学 1978, (4), 150.
- [3] 章云祥、沈中和、张群英、曾淼莹、戴行义, 有机化学 1985, (2), 147.
- [4] Perfluorinated Ionomer Membranes, Eisenberg A. and Yeager H. L. Ed., ACS Woshington, D. C., 1982, 391.
- [5] Kochkina, L. G., Erokhava V. A., and Loginava N. N., Zh. Prikl. Khim., 1984, 54(5), 1126.
- [6] Perfluorinated Ionomer Membranes, Eisenberg, A. and Yeager, H. L. Ed., ASC Woshington D. C., 1982, 428.
- [7] Hauben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vierte Auflage, Herstellung von Fluorverbindungen, 1962, 351—357.

STUDIES ON PERFLUOROALKYL VINYL ETHERS WITH FUNCTIONAL GROUPS

3. Copolymerization of Tetrafluoroethylene with 7, 7-Dichloro-3-oxa-Perfluoroheptene-1 and Chemical Conversion of the Copolymers

MA Jingji, ZHANG Linchang, Huang Haoqiang, LI Saowei,
CHENG Weihong and DAI Xingyi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

The copolymerizations of two new perfluoroalkyl vinyl ethers-7,7-dichloro-3-oxa-perfluoroheptene-1(M_0) and 10,10-dichloro-3,6-dioxa-perfluoro-5-methyl-decene-1(M_1)-with tetrafluoroethylene and properties of copolymers were studied. The reactivity ratios of TFE- M_0 show that the polymerization reactivity of M_0 is greater than all known perfluoroalkyl vinyl ethers. The copolymer of TFE- M_0 was converted to the corresponding perfluorocarboxylic ester resin by chlorination, hydrolysis and esterification.

Key words Perfluoroalkyl vinyl ether, 7,7-dichloro-3-oxa-perfluoro-heptene-1, 10, 10-dichloro-3,6-dioxa-perfluoro-5-methyl-decene-1, Perfluorocarboxylic ester resin