

偏氟乙烯和四氟乙烯共聚反应*

周仁沫 胡明慧 鲁玖丽 朱振豪 吴报铎

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文用过氧化二碳酸二异丙酯为引发剂,丙酮为分子量调节剂,对偏氟乙烯-四氟乙烯共聚反应进行了研究,并制得了不同组成,不同分子量的样品,用色谱分析方法分析在共聚反应过程中单体组成的变化,方便地确定了偏氟乙烯-四氟乙烯共聚反应中的“恒比”组成范围,并能控制共聚物组成的均匀性,丙酮有效地调节了共聚物的分子量,对共聚物的性能测定表明,它们有很好的机械性能和热稳定性,在“恒比”组成范围的共聚物的热电系数有一个极大值,它对应于熔点的极小值。

偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物(简称 F-24)具有优良的机械性能、化学稳定性和较好的热稳定性^[1,2],它适用于一般热塑性塑料的加工成型方法。

本文采用 IPP 为引发剂^[3],丙酮为分子量调节剂, $H(CF_2CF_2)_3$ COOK 为乳化剂,在水介质中研究了 F-24 共聚反应,制得了一系列不同组成,不同分子量的 F-24 共聚物样品。

要制备一定组成的共聚物,一般先从共聚反应中求得这一组单体的竞聚率,再由共聚方程从单体的配料比计算共聚物组成^[4]。我们在共聚反应中用色谱分析方法跟踪单体组成,观察共聚物组成变化,将共聚物组成分布控制在一定范围内,制得了一系列组成较为均匀的 F-24 共聚物。

实 验 部 分

共聚反应

在带有浆式搅拌二立升不锈钢高压釜中,加入 1000 毫升除氧无离子水和 1 克乳化剂,压入一定量的偏氟乙烯和四氟乙烯单体后,开始搅拌并升温至 75℃,反应前用色谱分析反应中气相单体的组成(色谱条件:二乙烯苯-三氯乙烯共聚物多孔小球,80—100 目的固定相,柱长 6 米,柱温 45℃),然后用泵打入 IPP 丙酮溶液,反应过程中定时用色谱分析反应体系中的单体组成。

F-24 的凝胶色谱是在 SN-01 AGPC 仪器上进行。分析条件:载体为硅烷化多孔硅胶;流动相为四氢呋喃;检测器为示差折光仪;温度为室温。

F-24 的热分析曲线是用差动热分析仪(CDR-1)测得。(参比: Al_2O_3 ; 环境: 100

* 曾在 1981 年 10 月在东京举行的中日高分子科学讨论会上宣读;本刊于 1982 年 3 月 10 日收到。

mlN₂/分;升温速度: 10℃/分;样品量~10mg.)

热稳定性试验(比色法): 称取 1.5 克 F-24, 分别在 220℃ (5; 60 分钟), 250℃ (30 分钟)恒温, 然后加压成试片 (~1mm 厚), 比较它们的色泽。

热电系数是在 FJ-356 动态电容静电计上测定, 样品用 DMF 浇铸成膜, 两面蒸铝, 在 300V, 60℃, 15min 条件下极化。

结果与讨论

共聚反应中转化率与单体组成变化情况见图 1, 它表明了共聚反应中单体组成变化和共聚物组成均匀性与转化率的关系, 同时也指出, 当单体配比中四氟乙烯为 10—25 mol% 含量时, 组成随转化率变化很小, 当单体组成偏离上述范围越远, 反应中的单体组成随转化率变化也越大, 图 1 也指出, F-24 共聚反应有一个“恒比”单体组成范围 (10—25 mol% 四氟乙烯含量)。

我们在“恒比”单体组成范围内取一个单体配比进行共聚反应, 将得到的共聚物按元素分析计算它们的组成(见表 1)。表 1 的数据表明, 共聚物组成并不随共聚反应转化率而变化, 进一步说明了从图 1 得到的“恒比”单体组成范围是可靠的, 同时也说明在反应体系中用色谱分析控制单体组成变化的这个方法是简便可行的, 通过这个方法不仅可以找到 F-24 共聚反应中的“恒比”单体组成范围, 而且能在共聚反应过程中控制适当的转化率得到组成分布较窄的共聚物。

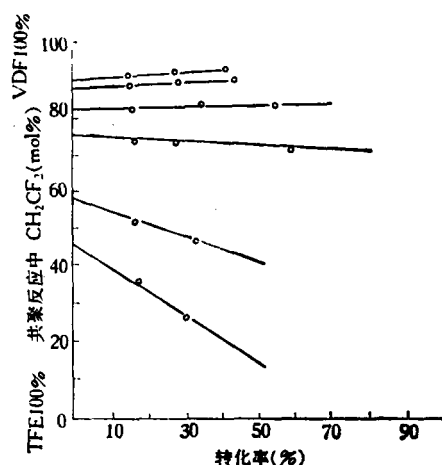


图 1 F-24 共聚反应中单体组成与转化率关系

表 1 在“恒比”组成 F-24 的共聚合反应

编 号	单体组成 (mol%)		IPP		丙 酮	转化率(%)	共聚物组成 (mol%)		融熔指数 (°C/kg)
	CF ₂ =CF ₂	CH ₂ =CF ₂	(g/kg) monomer				CF ₂ =CF ₂	CH ₂ =CF ₂	
D-1	20	80	0.020	0.28	64	15	85	0.43(260/5)	
D-2	20	80	0.020	0.40	45	16	84	2.9(260/5)	
D-3	20	80	0.020	0.56	57	16	84	5.9(230/2.16)	
E-1	20	80	0.025	0.35	59	16	84	4.2(230/2.16)	
E-2	20	80	0.025	0.50	59	16	84	7.5(230/2.16)	
E-3	20	80	0.025	0.70	53	15	85	34(230/2.16)	
E-4	20	80	0.025	0.175	56	15	85	0.77(300/7.16)	

从表 1 可以看到, 丙酮有效地调节了 F-24 共聚物的分子量, 在相同的共聚反应条件下, 随丙酮用量的不断增多, 共聚物的分子量逐渐变小。图 2 是 F-24 的凝胶色谱图, 随共聚物分子量增大(按照 MI 数据), 凝胶色谱图上各个分子量样品的曲线依次朝分子量增大

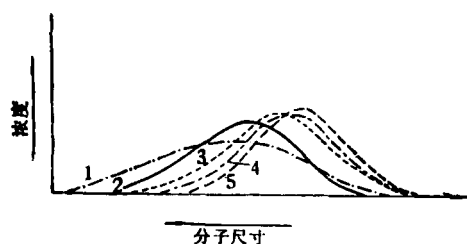


图2 F-24 凝胶色谱图

1. D-1; 2. D-2; 3. E-1; 4. E-2; 5. E-3

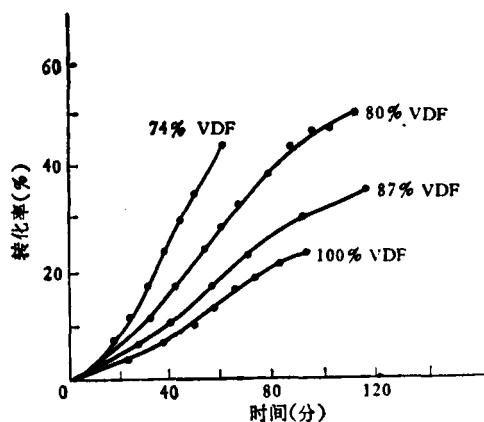


图3 F-24 共聚反应转化率-时间图

表2 F-24 的物理性能

编 号	共聚物组成 (mol%)		熔点*	抗张强度 (kg/cm ²)	伸长率 (%)	热电系数 $\times 10^{-9} (c/^{\circ}k \cdot cm^2)$
	CF ₂ =CF ₂	CH ₂ =CF ₂				
C-1	0	100	173	475	210	0
C-2	8	92	150			1.0
C-3	13	87	136	480	780	2.2
C-4	15	85	125	480	1100	2.1
C-5	20	80	126	450	1200	2.2
C-6	26	74	135	560	1300	1.8
C-7	42	58	174	210	180	1.2
C-8	53	47	208			
C-9	100	0	326			

* 从 DSC 测定

方向移动,同时曲线逐渐变得平坦,说明分子量增大,分子量分布变宽。图3是F-24共聚反应的聚合速度曲线。从图2看出,随着F-24共聚反应中四氟乙烯含量增多,聚合速度增快,同时在转化率~10%,聚合速度有一加速现象,这是沉淀聚合的一个特性^[5]。在我们的聚合条件下,单体在自身压力下部分溶于水,而生成的聚合物不溶于水,因此随着聚合进行,分子链增长,聚合物粒子增大,其粒子就在水中沉淀出来,于是包结在粒子中的这些链自由基终止的可能性大大减少,而吸附在聚合物粒子表面的单体继续能与这些链自由基发生增长,这就增加了聚合速度,于是在F-24共聚反应的聚合速度曲线上就出现了一个加速过程,一般含氟聚合物不溶于介质,因此这也成了含氟单体聚合的一个特性。F-24共聚物的部分物理性能见表2,从表2可知F-24具有很好的机械性能。以共聚物的组成与熔点作图(见图4),从图4知,共聚物组成中四氟乙烯含量约为20mol%时,熔点有一极低值,这是由于在一般无规共聚中第二成分的引入破坏了原来分子的规整性^[6],使共聚物熔点降低。F-24的熔点的最低范围恰与共聚反应的“恒比”单体组成范围相对应。F-24的热电系数见表2,图4显示F-24的组成与熔点和热电系数的关系。当共聚物中

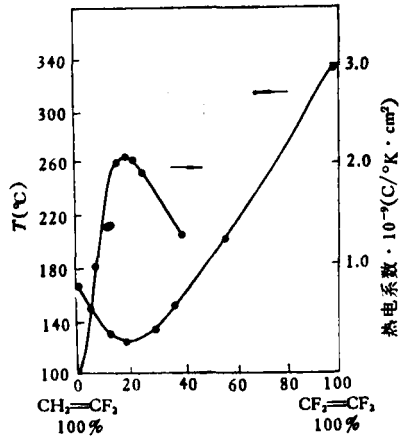


图 4 F-24 的组成与熔点和热电系数关系

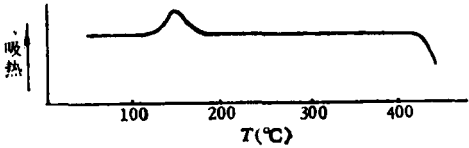


图 5 “恒比”组成的 F-24 的热差分析图

四氟乙烯含量 $\sim 20\text{mol}\%$ 时, F-24 的热电系数有一极大值, 极大的热电系数范围正好对应熔点极小值范围。

表 3 F-24 热稳定性试验

编号	引发剂种类	MI ($^{\circ}\text{C}/\text{kg}$)	220 $^{\circ}\text{C}$ 5 分钟	220 $^{\circ}\text{C}$ 60 分钟	250 $^{\circ}\text{C}$ 30 分钟
K-1	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	挤不出	乳白	棕	棕
K-2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	挤出少量	乳白	深棕	深棕
E-1	IPP	4.2(230/2.16)	乳白	微黄	微黄
F-3	IPP	34(230/2.16)	乳白	微黄	微黄

从图 5 看出, F-24 具有良好的热稳定性, 并可以有很宽的加工温度范围。表 3 用比色法比较了 IPP 引发的与过硫酸钾引发的 F-24 的热稳定性, 由此看出, 用 IPP 引发的 F-24 无论分子量大小都具有较好的热稳定性, 而用过硫酸钾引发的 F-24 的热稳定性都较差, 并明显随分子量变化而变化, 分子量的热稳定性好些, 说明共聚物的端基影响它的热稳定性。

参 考 文 献

[1] Minnesota Mining and Manufg. Co. *Brit. Pat.*, 827,308, 1960, Feb. 3.
Pennsalt Chemicals Corp. Neth. Appl. 6,606,318 1966, Nov. 21.
Dohany, Julius, E., *U. S. Pat.*, 3,857,827, 1974, Dec. 31.
[2] 上海有机化学研究所, 未发表工作。
[3] Hoatson, J. R. and Rosenwald, R. H. *U. S. Pat.*, 2,792,427 1957, May. 14.
[4] George, E. Ham “Copolymerization” Interscience New York 1964.
[5] Bamford, C. H. *J. Polymer Sci.*, 1959, 34, 181.
[6] Flory, P. J. “Principles of Polymer Chemistry” Cornell University Press, Ithaca. 1953.

COPOLYMERIZATION OF VINYLIDENE FLUORIDE (VDF) AND TETRAFLUOROETHYLENE (TFE)

Zhou Renmo, Hu Minghui Lu Meili, Zu Zhenhao and Wu Baozhu

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The copolymerization of VDF-TFE was carried out in aqueous medium containing a fluorosurfactant and with diisopropylperoxydicarbonate (IPP) as initiator and acetone as chain transfer agent. A series of VDF-TFE copolymers of different compositions and different molecular weight ranges have been prepared.

The VDF-TFE copolymer shows good mechanical properties and thermal stability. The pyroelectric coefficient of the copolymer attained a maximum value which corresponds to the minimum melting point of the copolymer, at about 20 mol% TFE content.