

全氟环氧丙烷在氟化钾催化下的阴离子聚合*

段友芦 倪大男 何钰清

(中国科学院上海有机化学研究所)

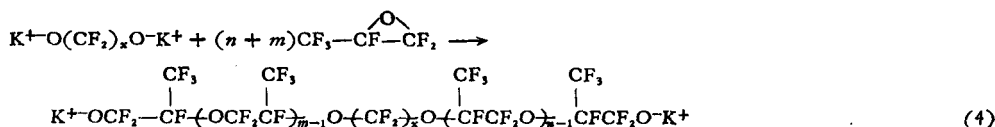
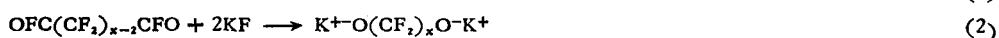
摘 要

研究了氟化钾催化下全氟环氧丙烷的自聚以及全氟戊(或己)二酰氟的双官能团阴离子聚合。发现在常压力下氟化钾催化全氟环氧丙烷自聚的活性比文献报道的氟化铯催化活性小得多,但氟化钾催化全氟环氧丙烷和全氟戊(或己)二酰氟的双官能团聚合活性却比催化全氟环氧丙烷自聚的活性大。产物分离时两层中间的乳化层有催化作用,其结构可能为 $K^+-OCF_2R_fCF_2O^-K^+$,它还使全氟环氧丙烷在与全氟戊(或己)二酰氟的双官能团聚合中的自聚活性提高,类似于文献关于 $R_fO-CF_3^+$ 是活性催化剂的报道。对此催化作用提出解释。

全氟环氧丙烷易遭受亲核进攻而开环聚合^[1,2]。生成的全氟聚醚酰氟的衍生物是耐高低温,耐腐蚀的含氟油和含氟弹性体的中间体^[3],因此受到一定的重视^[4,9]。一般用氟化铯作全氟环氧丙烷阴离子聚合的催化剂,也曾提到用氟化钾作催化剂^[10,11]。

我们对全氟环氧丙烷在氟化钾催化下的单官能团自聚,以及全氟环氧丙烷和全氟戊(或己)二酰氟在氟化钾催化下的双官能团聚合进行了比较,探讨了影响聚合反应的因素。

实验结果表明,氟化钾催化全氟环氧丙烷自聚的活性比文献报道的氟化铯催化活性小,反应的转化率低,生成的全氟聚醚酰氟的分子量小。与此相反,氟化钾催化全氟环氧丙烷和全氟戊(或己)二酰氟的双官能团聚合的活性却较大。从反应历程来看,全氟环氧丙烷自聚和双官能团聚合速度的差别,可能主要在于引发反应,即反应(2)比反应(1)的速度快,因为链增长反应(3)和(4)的速度差别不大。



* 曾在中国化学会1980年高分子学术交流会上宣读,本刊于1980年5月27日收到。

实验中还发现,全氟环氧丙烷与全氟戊(或己)二酰氟的双官能团聚合中,产物分离时,产物与溶剂(二乙二醇二甲醚)之间有一乳化层,将乳化层分离出来能继续催化此反应,而且它比氟化钾更易催化全氟环氧丙烷自聚。据文献报道^[5,7],它的组成可能为 $K^+O-CF_2R_fCF_2O-K^+$ 或 $R_fCF_2O-K^+$ 。它与全氟环氧丙烷发生链转移,打开全氟环氧丙烷的环,引发自聚。



反应(5)比(1)容易进行。

实 验 部 分

1. 原料

全氟环氧丙烷,由全氟丙烯在甲醇-水的碱性溶剂中于 -50°C 左右用过氧化氢氧化制得^[12]。全氟己二酰氟由 $n=3$ 的四氟乙烯与碘的调聚物 $I(CF_2CF_2)_3I$ 与发烟硫酸反应制得,氟点 72°C 。全氟戊二烯氟,先由全氟戊二酸与三氯甲苯反应制得全氟戊二酰氟,然后在二乙二醇二甲醚中与氟化钾反应制得,沸点 $45-47^\circ\text{C}$ 。氟化钾,无水工业品用电炉($300-400^\circ\text{C}$)烘炒 1 小时。二乙二醇二甲醚,压入金属钠丝迴流重蒸,压入钠丝保存备用。

2. 聚合反应

在加热下通入氮气干燥三口瓶等反应装置,加入新制备的氟化钾、二乙二醇二甲醚和全氟戊(或己)二酰氟,搅拌,冷却至反应温度,以一定流速通入全氟环氧丙烷。反应完毕于分液漏斗中分层,将下层的产物减压分馏,得到所需的全氟聚醚二酰氟。全氟环氧丙烷的自聚反应与上述操作类似。

用滴定全氟聚醚二酰氟和全氟聚醚酰氟的羧当量表征它们的分子量。精确称取样品 1—2 克加入 20 毫升丙酮及过量的氢氧化钾标准溶液(0.2N),以酚酞为指示剂,用盐酸标准溶液滴定。

结 果 和 讨 论

1. 全氟环氧丙烷的自聚

全氟环氧丙烷自聚的反应情况见表 1,从表 1 结果可以看出,在上述反应条件下全氟环氧丙烷自身开环聚合速度极慢,转化率很低,一般只得二聚体。当温度下降至全氟环氧丙烷的沸点 -30°C 时,由于溶液中单体增加,聚合度明显增加,可达 7 左右。但产率仍很

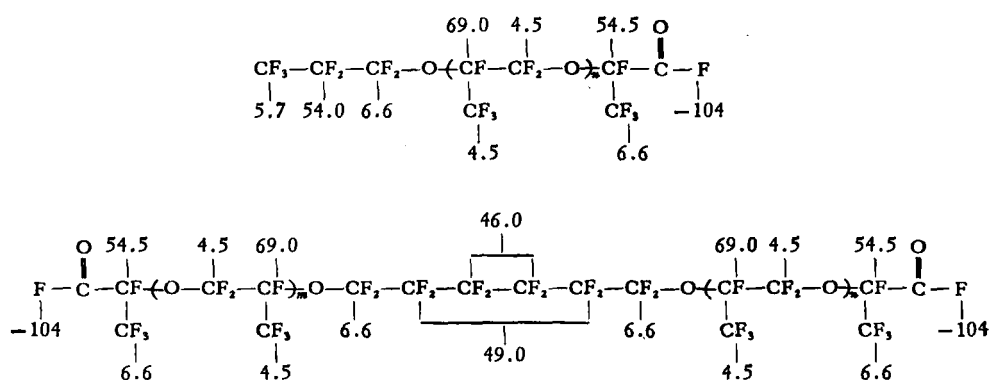
表 1 全氟环氧丙烷的自聚*

编 号	反应时间 (小时)	反应温度 ($^\circ\text{C}$)	全氟环氧 丙烷流速 (克/小时)	全氟环氧 丙烷总量 (克)	回收全氟 环氧丙烷 重(克)	聚合物重 (克)	转 化 率 (%)	聚合物分 子 量
3-15	15	-30	17	253	231	18	7.1	1160
3-22	14	-15	15	212	200	12	5.7	230
3-23	15	0	15	225	212	13	5.8	230
3-19	15	15	14.5	218	203	13	6.0	300

* 反应条件: KF 2 克(0.0345 克分子),二乙二醇二甲醚 150 毫升。

低,这与文献中氟化铯催化的情况不同^[5-9]。

由此似乎可以推想,当全氟环氧丙烷与全氟己二酰氟在上述条件进行双官能团聚合时,全氟环氧丙烷的自聚不会严重。但结果并不完全如此。在上述聚合时,产物羧当量到一定值后,虽然继续吸收通入的全氟环氧丙烷,但羧当量并不增加,产物的核磁谱中有明显的单酰氟的吸收峰。产物的 ^{19}F 核磁谱数据如下(单位 ppm)。



应用 5.7 ppm 处的端基 CF_3 谱带可以定性地检查产物中全氟聚醚单酰氟的存在。

曾设想合成全氟聚醚二酰氟所得的乳化层催化了全氟环氧丙烷的自聚。乳化层对全氟环氧丙烷自聚的影响见表 2。可以看出,加入乳化层加速了全氟环氧丙烷的自聚。

表 2 乳化层对全氟环氧丙烷自聚的影响

催化剂*	反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	全氟环氧 丙烷流速 (克/小时)	全氟环氧丙 烷通入总量 (克)	回收全氟环 氧丙烷量 (克)	聚合物 (克)	备 注
KF	-15	14	15	212	200	12	
乳化层+KF	-10	10	15	150	96	64	^{19}F 核磁证明生成全氟聚 醚单酰氟

* KF 2 克 (0.0345 克分子); 乙二醇二甲醚 150 毫升。

2. 全氟环氧丙烷与全氟戊(或己)二酰氟的双官能团聚合

(1) 温度的影响 反应温度对聚合的影响如图 1 所示。反应温度较高时(如 -10°C)，初期(7 小时内)聚合物羧当量增长快,但随反应进行(15 小时),低聚合温度(-30°C)却可以得到更高羧当量的聚合物。当降低聚合温度(如 -40°C)时,则初期聚合物羧当量增长较快,但后期较慢。这些温度下聚合反应的共同点在反应后期,虽然通入的全氟环氧丙烷全部吸收(四种温度下的转化率均为 100%),但产物的羧当量却趋于不变,说明反应(4)的速度随聚合度增大而下降。且由于反应(5)的存在,加速了全氟环氧丙烷的自聚,生成了较多的全氟聚醚单酰氟。

(2) 催化剂用量的影响 其结果如图 2。用与全氟己二酰氟等克分子量的氟化钾催化聚合时,可得到较高分子量的产物。反应完毕,氟化钾全部进入乳化层。氟化钾用量进一步增加时,在产物中则出现氟化钾沉淀,聚合转化率均为 100%。

(3) 聚合过程中单、双头全氟聚醚酰氟的变化 曾在全氟环氧丙烷与全氟己二酰氟

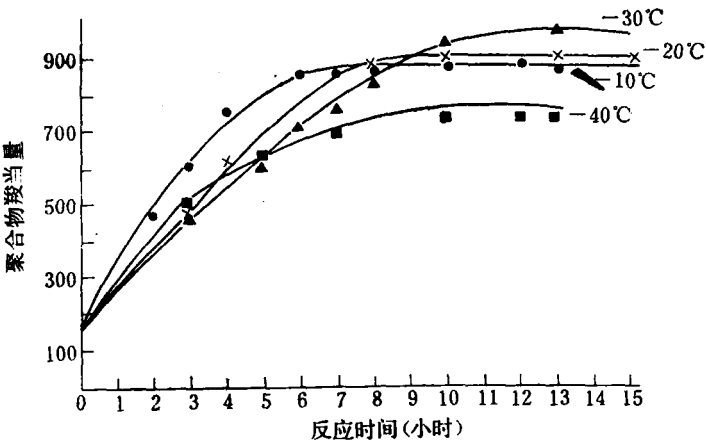


图 1 聚合物胺当量与反应温度的关系

聚合条件: $\text{FOC}(\text{CF}_2)_4\text{COF}$ 14.7 克 (0.05 克分子), KF 2 克 (0.0345 克分子), 二乙二醇二甲醚 150 毫升, $\text{CF}_3\text{—CF=CF}_2$ 流速 15 克/小时

● -10°C; × -20°C; ▲ -30°C; ■ -40°C

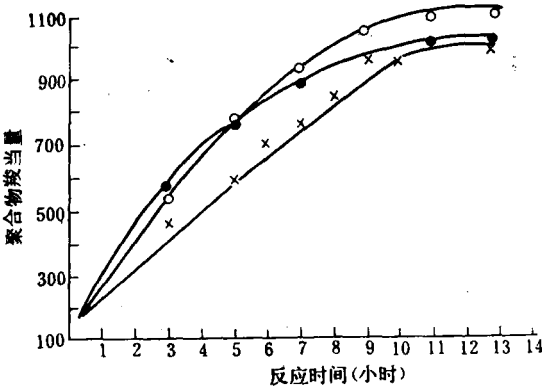


图 2 催化剂 (KF) 量对聚合物的影响

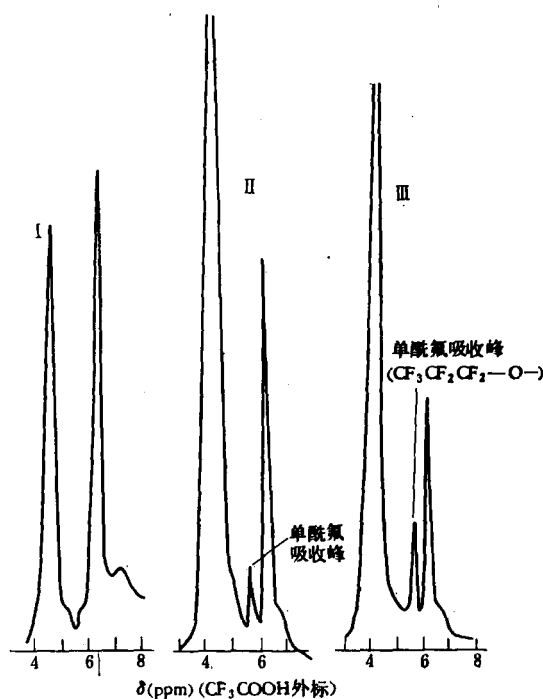
聚合条件: $\text{FOC}(\text{CF}_2)_4\text{COF}$ 14.7 克 (0.05 克分子), 二乙二醇二甲醚 150 毫升, 反应温度 -30°C, $\text{CF}_3\text{—CF=CF}_2$ 流速 15 克/小时

● 0.1 克分子 KF; × 0.0345 克分子 KF; ○ 0.05 克分子 KF

表 3 乳化层对聚合物分子量的影响*

编 号	反应时间 (小时)	3	5	7	9	11
5—17	聚合物胺当量	720	800	800	810	850

* 聚合条件 $\text{FOC}(\text{CF}_2)_4\text{COF}$ 14.7 克, 二乙二醇二甲醚 150 毫升, 反应温度 -30°C, $\text{CF}_3\text{—CF=CF}_2$ 流速 15 克/升。

图3 聚合过程中 ^{19}F 核磁共振谱

的聚合过程中取样做 ^{19}F 核磁共振谱分析(见图3), 结果发现, 反应初期并无单头全氟聚醚酰氟生成, 随聚合进行, 单头聚醚酰氟吸收峰比例越来越大。

(4) 乳化层的作用 用乳化层代替氟化钾催化全氟环氧丙烷与全氟己二酰氟的聚合, 也得到良好的结果(见表3)。在上述条件下, 通入的全氟环氧丙烷全部反应, 转化率达100%, 从聚合物羧当量随时间增长情况看, 乳化层确有催化作用。

(5) 全氟环氧丙烷与全氟戊二酰氟的聚合 全氟环氧丙烷与全氟戊二酰氟在氟化钾催化下的阴离子聚合与上述反应类似。

致谢: 本工作在黄维垣教授指导下进行, 并对本文做多次修改, 特致深切谢意, 胡昌明同志也仔细审阅本文, 提出宝贵意见, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Eleuterio, H. S., Meschke, R. W., *U. S. Pat.*, 3,358,003 (1967); *Chem. Abstr.*, 68, 29573d (1968).
- [2] Sianesi, D., Pasetti, A., Tarli, F., *J. Org. Chem.*, 31, 2312 (1966).
- [3] Madison, N. L., Fluorinated Polyethers, and J. Hollander, Fluorinated Polyurethane, in "Fluoro Polymers" edited by Leo. A. Wall, Wiley-interseince, N. Y. (1972).
- [4] Eleuterio, H. S., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A6, 1027 (1972).
- [5] Hill, J. T., *ibid.*, A8, 499 (1974).
- [6] Evers R. C., *U. S. Pat. Appl.* 610,470 (1975); *Chem. Abstr.* 85, 125493z (1977).
- [7] Веременников, Н. В., Губанов, В. А., Долгойольский, И. М., Хвосмик, Г. М., Ж. Органи Химии, 12, 1668 (1976).
- [8] Evers, R. C., *U. S. Pat. Appl.*, 710,089 (1976); *Chem. Abstr.*, 87, 40053x (1977).

- [9] Hill, J. T., Erdman, J. P., *ACS Symp. Ser.*, (1977), 59 (Ring-Opening Polym., Int. Symp.), 269—84.
- [10] Moore, E. P., *U. S. Pat.*, 3,322,826 (1967); *Chem. Abstr.*, 67, 44292j (1967).
- [11] Arbogast, F. L., *U. S. Pat.*, 3, 412, 148 (1968); *Chem. Abstr.*, 70, 29574w (1969).
- [12] Pasett, A., Sianesi, D., *Gazz. Chim. Ital.*, 98(3), 265 (1968).

ANIONIC POLYMERIZATION OF HEXAFLUOROPROPYLENE OXIDE (HFPO)

Duan Youlu, Ni Dannan, He Yuqing

(*Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Anionic monofunctional polymerization and difunctional Polymerization of HFPO with perfluorinated acyl fluoride in presence of potassium fluoride have been studied. We found that under ordinary pressure the activity of monofunctional polymerization of HFPO in presence of potassium fluoride is much smaller than that in presence of cesium fluoride reported in the literature, and in the presence of potassium fluoride the activity of difunctional polymerization of HFPO is larger than that of monofunctional polymerization. We also found that the emulsified layer formed at the end of the polymerization shows catalytic activity, it may has the composition of $K^+ - OCF_2R_2CF_2 - O^-K^+$. It catalyses the monofunctional polymerization of HFPO during the difunctional polymerization. A mechanism is suggested to explain this catalytic phenomenon.