

四氟乙烯与异丙醇的调节聚合研究*

洪良构 胡春圃 应圣康**

毛 绍 裘

(华东化工学院高分子材料研究所, 上海)

(上海有机氟材料研究所, 上海)

摘 要

采用气相色谱法, 研究了反应温度、引发剂浓度、四氟乙烯单体压力对四氟乙烯与异丙醇调聚反应产物重量分布的影响。实验结果表明, 随温度升高, $n=1$ 的产物含量增加, $n>1$ 的各产物含量下降; 单体压力的影响则相反; 引发剂浓度的影响不明显。反应初期 $n=1$ 产物生成速率较快, 反应中、后期有利于 $n\geq 3$ 产物的生成。

关键词 四氟乙烯、异丙醇, 调聚反应, 气相色谱, 调聚物重, 量分布

用异丙醇作为调节剂的四氟乙烯(TFE)自由基聚合可以制备含氟醇($H-(CF_2CF_2)_n-C(CH_3)_2OH$), 其中 $n\leq 3$ 的产物是生产光导纤维和大规模集成电路用抗蚀刻剂的原料之一。Joyce^[1] 曾报道用偶氮二异丁腈为引发剂进行调聚反应, 结果不甚理想。林文德^[2] 曾进行过研究, 他们采用单体一次加料法在非稳态条件下聚合, 起始压力较高, 反应较难控制, 此外, 产量较低, 产物中 $n>3$ 的馏份含量较高。1981年曾有报道, 试验范围较窄, 未涉及反应过程中各组分的重量分布^[3]。本文用有关产物的气相色谱相对校正因子研究了反应条件对调聚反应的影响, 以及反应产物的重量分布。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

仪器 GS-2W 型 2 立升高压釜, 威海化工机械厂产品。GST-2 型高压釜控制台, 大连第八仪表厂产品。102G 型气相色谱仪, 上海分析仪器厂产品。

试剂 四氟乙烯(TFE): 聚合级, 含量 $\geq 99.5\%$, 上海有机氟材料研究所产品。异丙醇: A. R. 级, 含量 $\geq 99.5\%$, 上海试剂一厂产品。过氧化叔丁基($ter-Bu_2O_2$): C. P. 级, 含量 $\geq 97.5\%$, 上海白鹤化工厂产品。过氧化二碳酸二(2-乙基)己酯(EHP)的二甲苯溶液(浓度 $\geq 70\%$), 上海天源化工厂产品。过氧化二苯乙基二碳酸酯: 工业级, 邵阳市第二化工厂产品, 使用前在苯中重结晶一次。偶氮二异丁腈(AIBN): C. P. 级, 上海试剂四厂产品, 使用前经重结晶提纯。

2. 调聚过程与分析

系统除氧后加入调节剂(异丙醇)和引发剂, 再次排氧后压入适量 TFE, 搅拌升温至

* 1984年10月4日收到。

** 参加本项工作的还有冯正涵、陆为君和张金根同志。

反应温度 (50—130℃) 后, 再补充 TFE 至反应压力。在反应中采用单体不断补加法, 使反应压力相对稳定, 并定时取样进行色谱分析。气相色谱分析的固定液为聚乙二醇, 相对校正因子测定另报^[4], 采用峰面积归一法计算各组分含量。

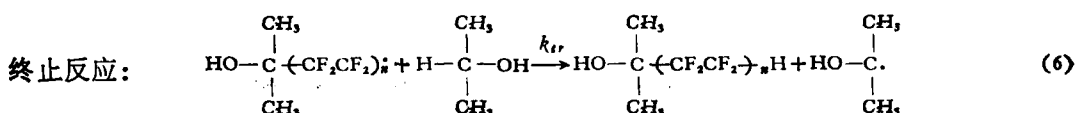
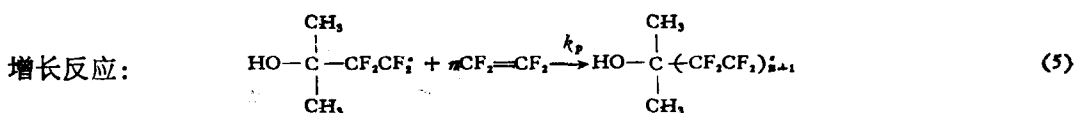
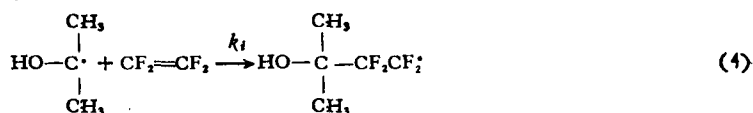
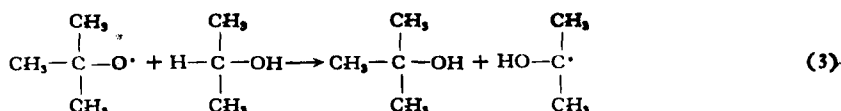
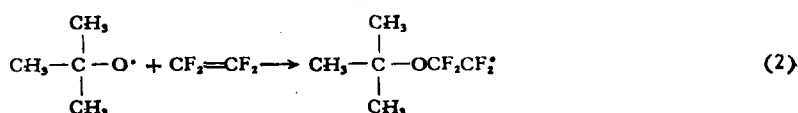
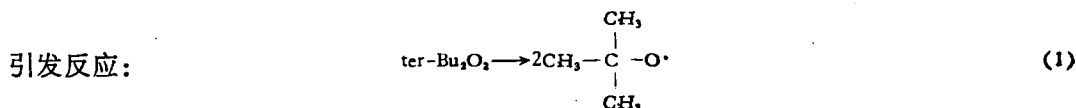
结果与讨论

1. 引发剂的筛选

分别对四种引发剂 EHP (40—60℃)、过氧化二苯乙基二碳酸酯 (50—70℃)、AIBN (70—90℃)、*ter*-Bu₂O₂ (100—110℃) 进行调聚反应。结果表明, 前两种引发剂不能引发调聚反应; AIBN 虽能引发反应, 但反应速度相当缓慢, 这与人前结果类似^[1,2]。*ter*-BuO₂ 引发效果最好。已知四氟乙烯与异丙醇的调聚反应属于典型的链转移反应, 后者随温度升高占优势。EHP、过氧化二苯乙基二碳酸酯与 AIBN 属于低温引发剂, 在实验范围内, 链引发、链增长和链转移活性小, 但引发剂已迅速分解, 再升高温度因已无引发剂, 故不再反应。*ter*-Bu₂O₂ 属于高温引发剂, 对链引发、链增长、链转移反应等均较有利, 故引发效果最好。

2. 调节剂异丙醇和调聚产物在调聚反应中的变化

调节剂和产物在 TFE 与异丙醇调聚反应过程中的重量分布研究尚未见报道。采用 GC 法研究它们在反应过程中的变化, 结果如图 1、2 所示。由图 2 可见, 在反应开始阶段 $n = 1, 2$ 的产物的增长速率较快, 然后逐步减慢, 而 $n = 3, 4$ 刚好相反。我们认为, 调聚反应可能按下列历程进行:



然而, 样品经 M-80 色质联用仪 (日立产) 分析结果表明, 产物中仅存在叔丁醇, 未检测出叔丁基含氟醚类, 可见引发反应以式 (3) 为主。在一定条件下, 反应产物组成的变化是增

长反应(5)和链转移反应(6)相互竞争的结果;即与 k_p 和 k_{tr} 的大小、以及单体和调节剂的浓度有关,图2中的实验数据证实了这一点。在反应的开始阶段异丙醇浓度最大,此时反应(6)的速度较快,所以 n 值小的产物得以迅速增加。随着反应进行,异丙醇浓度迅速下降, $n=1, 2$ 的产物增加速率明显下降, $n=3$ 的产物开始上升。

3. 反应温度对调聚物重量分布的影响

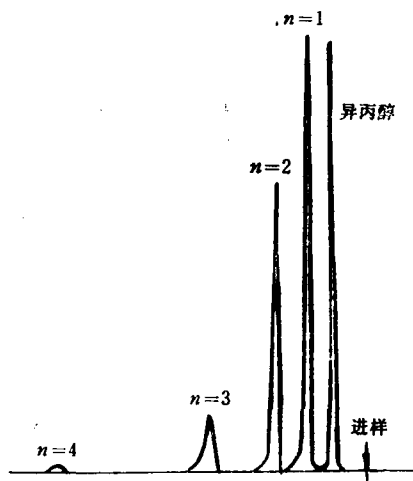


图1 调聚反应取样色谱图

反应条件: TFE 压力: 14—16 kg/cm², 108—110°C, ter-Bu₂O₂: 6g, 异丙醇: 735g.

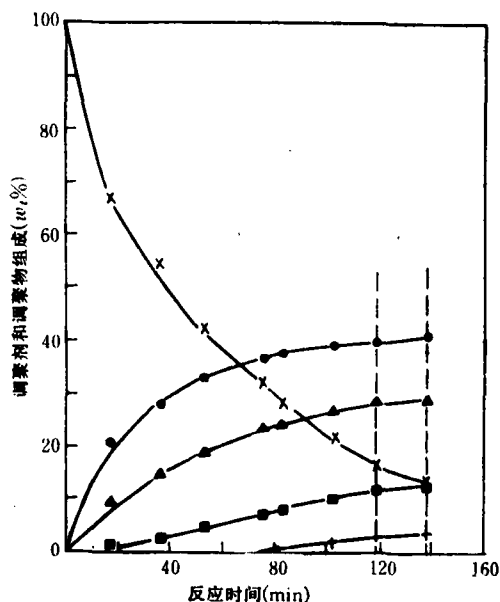


图2 调聚反应中各组份的变化反应条件同图1,
虚线所隔部分系不补加单体的压降反应过程
× 异丙醇, ● $n=1$, ▲ $n=2$, ■ $n=3$,
+ $n=4$.

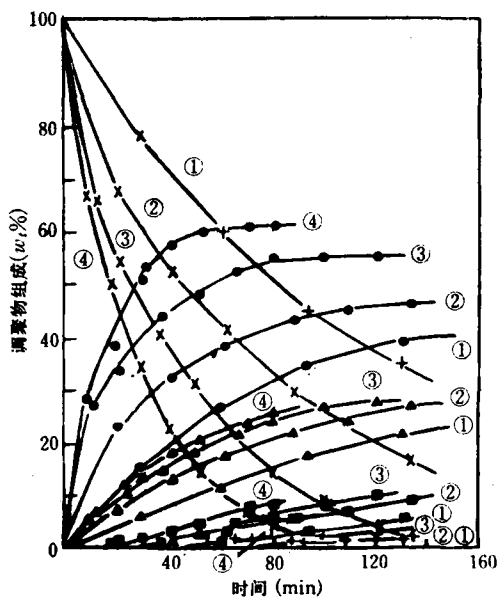


图3 温度对调聚反应的影响
ter-Bu₂O₂ 用量 6g, TFE 压力 10—12 kg/cm²,
异丙醇 735g, 图中符号同图2.
曲线: 1. 100—101°C, 2. 108—110°C,
3. 117—120°C, 4. 127—130°C

温度对调聚物重量分布的影响,结果如图 3 所示,有关数据见表 1。由图 3 可见,随着反应温度的升高,加速了异丙醇的消耗, $n = 1, 2$ 的产物曲线斜率随着反应进行,变小的趋势越迅速。 $n = 1$ 的曲线与各自的异丙醇曲线相交点随温度升高而逐步向左移动。由表 1 可见,随温度升高, $n = 1$ 的产物含量提高, $n > 1$ 的产物逐渐下降,随着反应的深化,这种趋势越加明显,而 $n = 4$ 的产物只在反应中后期才出现。我们认为,上述现象与温度升高有利于链转移反应 (6) 有关。随反应 (6) 的速率提高,必然加速了 $n = 1$ 产物的形成。

表 1 温度对调聚物重量分布的影响*

编号	反应温度 (°C)	50 个压降时调聚物的分布 ($w_i\%$)			100 个压降时调聚物的分布 ($w_i\%$)			220 个压降时调聚物的分布 ($w_i\%$)			
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
1	100—101	26.9	11.7	1.6	36.2	18.6	3.9	42.0	25.7	8.7	2.0
2	108—110	28.7	10.0	1.7	37.8	16.5	3.0	45.9	25.1	7.7	1.8
3	117—120	34.3	9.8	—	44.0	15.3	1.2	53.8	23.5	6.3	0.7
4	127—130	34.3	8.0	—	47.8	13.3	1.4	59.5	20.1	4.1	0.6

* 调聚条件同图 3。

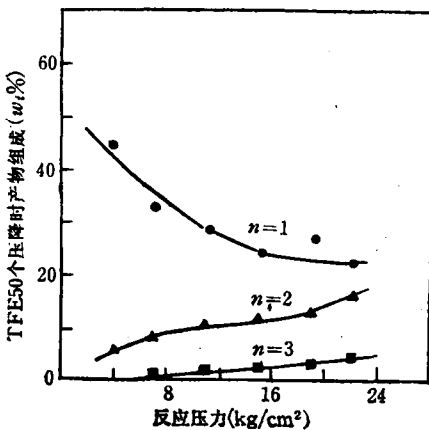


图 4 反应初期 TFE 压力对产物组成的影响
ter-Bu₂O₂:6g, 108—110°C, 异丙醇 735g.

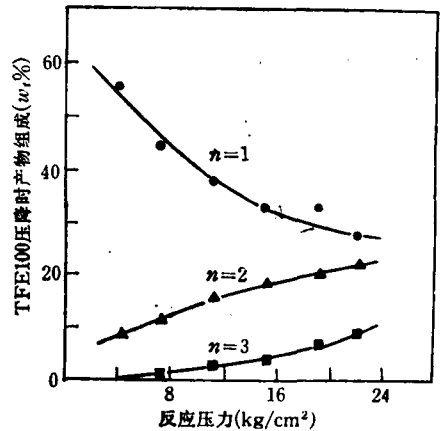


图 5 反应中期 TFE 压力对产物组成的影响
反应条件同图 4

4. 压力对调聚物重量分布的影响

研究了单体压力对调聚反应的影响(图 4—6),实验数据显示出随单体压力增大,反应速率明显增加。在反应初期(图 4),随单体压力增大, $n = 1$ 的产物相对含量迅速减少,而 $n > 1$ 的产物却随压力增大而增加。由图 5、6 可见,随反应深化,这种由压力引起的变化也更为明显。图 6 中已出现 $n = 4$ 的产物随压力增大而增多的现象。

增大单体压力,无疑也会增加液相中 TFE 的浓度,必然加速链增长反应 (5),故 $n > 1$ 的产物明显增多。

5. 引发剂浓度对调聚产物重量分布的影响

研究了引发剂用量对调聚产物的影响,结果如图 7 所示。结果表明,引发剂浓度的变

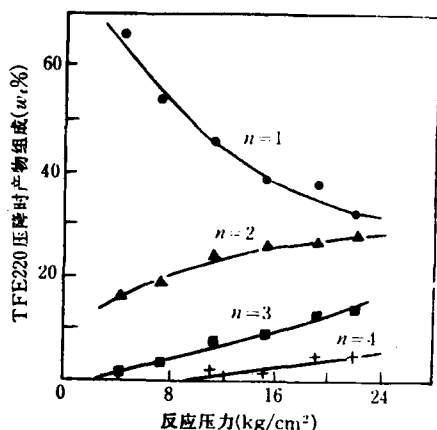


图 6 反应中、后期 TFE 压力对产物组成的影响
反应条件同图 4

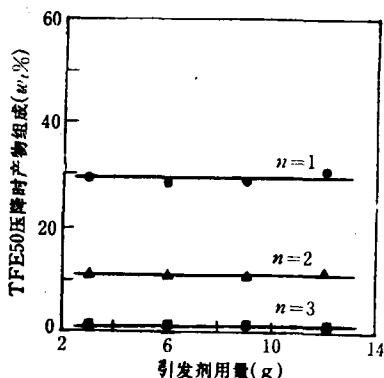


图 7 反应初期引发剂用量对调聚产物的影响
反应条件同图 3 曲线 2

化并未影响调聚产物的重量分布。反应中、后期的情况也与反应初期的情况类似。

由于改变引发剂浓度并不影响链转移和链增长反应(式(5)和(6))这一对竞争反应,故产物的组成基本不变。

参 考 文 献

- [1] Joyce, R. M., Jr., U. S., 2559628, 1951; C. A., 46, 3063, 1952.
- [2] 林文德、陈镜泓、洪熙君、周新月、徐天霏、黄维垣、高分子通讯, 1963, 6(5), 363.
- [3] 里川孝臣、藤井恒男、大森晃、饭田敏彦、公开特许公报, 昭 6-43225, 1981.
- [4] 洪良构、胡春圃、应圣康、毛绍裘、华东化工学院学报, 1986, (2), 251.

STUDY ON TELOMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH ISOPROPANOL

HONG Lianggou, HU Chunpu, YING Shangkang

(Institute of Polymer Material, East China Institute of Chemical Technology, Shanghai)

MAO Shaogiu

(Shanghai Institute of Fluoro-Organic Materials, Shanghai)

ABSTRACT

Using gas chromatography method, the effects of the reaction temperature, the concentration of initiator and the pressure of monomer (TFE) on the weight distribution of products in telomerization of TFE with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ have been investigated. Experimental data show that the percentage of product $(\text{H}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$ with $n=1$ increases, and the percentage of all products with $n>1$ decrease with increase in temperature, while the effect of monomer pressure is quite opposite to that of temperature. The weight distribution of products are affected very slightly by the concentration of initiator. The rate of formation of products with $n=1$ are fast at the beginning of the reaction, but in the middle and later stage those with $n\geq 3$ are more favourable.

Key words Tetrafluoroethylene, Isopropanol, Telomerization, Gas chromatograph, Weight distribution of telomer.