

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴

C08F 214 / 26

C08F 2 / 38



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 07909 A

CN 87 1 07909 A

[43] 公开日 1988 年 6 月 1 日

[21] 申请号 87 1 07909

[22] 申请日 87.11.21

[30] 优先权

[32] 86.11.21 [33] US [31] 933,616

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 哈罗德·索恩·哈恩

史蒂文·艾伦·梅斯塔马赫尔

阿伦·哈罗德·奥尔森

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李维英

[54] 发明名称 四氟乙烯聚合方法

[57] 摘要

已经发现, 甲烷、乙烷和丙烷是用于四氟乙烯与全氟(烷基乙烯基醚)共聚单体非水相聚合时的有效链转移剂。

881A03113 / 21-97

(BJ) 第1456号

权 利 要 求 书

1、一种生产可溶融加工的四氟乙烯共聚物的方法，该方法包括，在液体有机溶剂中，在约 30℃ 和约 75℃ 之间的温度以及在约 15 和约 1000 磅/吋²（表压）之间的压力下，在适于聚合的引发剂和链转移剂的存在下，由四氟乙烯与至少一种式 $R_fO - CF = CF_2$ 的全氟（烷基乙烯基醚）共聚单体进行聚合；式中 R_f 为 1~6 个碳原子的全氟烷基，有机溶剂选自下列种类，包括全氟化溶剂和每个碳原子上至少连接了一个氟原子的氯氟烷烃溶剂，其中链转移剂是甲烷、乙烷和丙烷。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中液体有机溶剂选用下列种类，包括 CCl_2F_2 、 CCl_3F 、 $CClF_2H$ 、 CCl_2FCCl_2F 、 CCl_2FCClF_2 和 $CClF_2CClF_2$ ，而链转移剂是乙烷。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中共聚单体是全氟（丙基乙烯基醚）。

4、如权利要求 3 所述的方法中，其中溶剂是 CCl_2FCClF_2 。

四 氟 乙 烯 聚 合 方 法

本发明系关于四氟乙烯(TFE)单体与全氟(烷基乙烯基醚)单体[PAVE]在烷烃($C_1 \sim C_3$)链转移剂的存在下,于全氟化或部分氟化的氟碳溶剂中的聚合。

在本发明以前,TFE和PAVE单体是在上述氟碳溶剂中用甲醇作链转移剂进行聚合的。在本发明所述的典型的TFE的聚合中,理想的链转移剂是它能变更所制得的可熔融加工的TFE/PAVE共聚物的端基,并能控制分子量和分子量分布。如果不用链转移剂,上述端基则会是一种不稳定的端基,如 $-COF$ 、 $-COOH$ 、 $-CF=CF_2$ 等。具有这些端基的共聚物受热时,端基会分解或重排,随之放出气体(如 CO_2 和/或HF)。在模塑共聚物制品时,这些气体会产生气泡,而且HF是高腐蚀性的。

甲醇作为链转移剂是不理想的。甲醇会与单体一道循环,而且当甲醇与单体混合后,难以对它取样和分析。因此,很难知道究竟需要向聚合容器中加入多少甲醇才能达到预期的效果。此外,甲醇起溶解系统中瞬时的水和HF的作用,这也会造成聚合设备的腐蚀。并且,甲醇在共聚物中形成 $-CH_2OH$ 端基,在挤出温度下共聚物本身受到氧的攻击,同时即放出HF, $-CH_2OH$ 端基又转化成不稳定的 $-COF$ 端基。

现已发现,使用 $C_1 \sim C_3$ 的烷烃代替甲醇作链转移剂可以克服许多因甲醇而带来的问题,又可保持所希望的分子量和分子量分布控制。

使用 $C_1 \sim C_3$ 烷烃，即甲烷、乙烷或丙烷，已发现有一些优点。例如，在聚合过程中可以比甲醇更有效地控制烷烃浓度，因为当烷烃与单体混合后它更容易分析。烷烃生成热稳定性大于 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基的 $-\text{CH}_3$ 端基。它们的腐蚀性较低，因为在溶剂中水和 HF 的溶解度较低。最后， $C_1 \sim C_3$ 烷烃有助于生成窄分子量分布指数的聚合物，这是某些最终用途所期望的。当与各种其它烃类链转移剂比较时，这个特性是唯一的。

具体地说，本发明是一种生产可熔融加工的四氟乙烯共聚物的方法，该方法包括由四氟乙烯与至少是一种通式为 $\text{R}_f\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ （式中 R_f 是 1~6 个碳原子的全氟烷基）的全氟（烷基乙烯基醚）共聚单体进行聚合，聚合溶剂为液体有机溶剂，它选自全氟化溶剂和每个碳原子中至少连接一个氟原子的氯氟链烷溶剂，聚合温度在约 30°C 和约 75°C 之间，压力在约 1.5 和 1000 磅/吋²（表压）之间，并在链转移剂的存在下进行聚合，其中链转移剂是甲烷、乙烷或丙烷。

四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚共聚单体的聚合是众所周知的，已有许多专利叙述过，例如美国专利 3,642,742，它叙述该聚合是在某种链转移剂的存在下于一种有机液体介质中进行的。本发明包含相同的方法，但是使用不同的链转移剂。

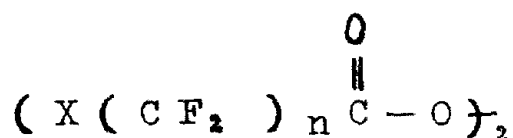
本方法适宜的溶剂是全氟化溶剂，诸如全氟环丁烷、全氟二甲基环丁烷和全氟环己烷。更好的溶剂是市场上可以买到的具有 1~4 个碳原子、最好是 1~2 个碳原子而其中每个碳原子至少被一个氟原子取代了的氯氟烷烃和某些氯氟氢化烷烃。如果氢仅以二氟甲基组合（ $-\text{CF}_2\text{H}$ ）的形式存在的话，则所述氯氟烷烃的每个碳原子含有的氢原子也可以最多是一个。适宜的溶剂在聚合条件下应为液体。较好

的溶剂实例如下： CCl_2F_2 、 CCl_3F 、 CClF_2H 、 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ 和 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 。这些化合物是以如下商品名出售：“氟利昂”12（“Freon”12）、“氟利昂”11、“氟利昂”22、“氟利昂”112、“氟利昂”113和“氟利昂”114。最好的溶剂是“氟利昂”113。

一种或一种以上的共聚单体可以与四氟乙烯进行共聚或三元共聚而生成共聚物或三元共聚物。

这些单体可以使用通式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ （式中 n 为1~5的基数）的全氟（烷基乙烯基醚），例如全氟乙基全氟乙烯基醚、全氟丙基全氟乙烯基醚等。

可以使用任何适用于TFE非水相聚合的引发剂。它应溶于氟碳溶剂、在约30~75℃之间有高的活性以及基本上是非调聚的（nontelogenic）。并且该引发剂必须给予会在聚合物链上产生稳定端基的自由基。氟碳酰基过氧化物是适宜的引发剂。适用于本方法的氟碳酰基过氧化物由下式表示：



式中 $\text{X}=\text{H}$ 、 Cl 或 F ， $n=1\sim10$ 。

最好的引发剂是过氧化双（全氟丙酰）。由于聚合体系的温度不会超过约75℃，所以必须使用低温引发剂。超过75℃，会更加迅速地发生全氟乙烯基醚的重排，致使比正常所希望多的大量链以酰基氟端基终止。

在聚合物中，羧酸端基称为“不稳定端基”，因为在聚合物二次加工过程中它们容易发生分解，而且在成品中产生气泡。其它端基，

如乙烯基和酸性氟化物端基亦都包括在不稳定的端基之范围内，因为它们容易转变成成为羧酸端基。

这些端基的存在和数量一般可以用厚度约 10 密耳的模压薄膜来进行红外光谱试验而测出。

本文所用的术语“比熔体粘度”是表示在 372°C 和每平方吋 6.5 磅 (45 KPa) 的剪应力下测出的表观熔体粘度。比熔体粘度是用 ASTM D-1238-52T 所述类型的熔体指数测定仪来测定，并通过使用由 Stellite 钨钴铬合金制造料筒、压出孔和柱塞，对耐腐蚀性作了改良。树脂装入内径 (I.D.) 为 0.375 吋 (0.95 厘米) 的料筒内，料筒保持在 $372 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，在 5 分钟内达到平衡温度，并在 5000 克的柱塞负荷下，通过直径为 0.0825 吋 (2 毫米)、长度为 0.315 吋 (8 毫米) 的压出孔挤出。比熔体粘度 (单位为泊) 按 $53,150$ 除以测出的挤出速率 (单位为克/分) 计算。

该共聚物的比熔体粘度在 372°C 下将低于 1×10^7 泊，以保证产品的可熔融加工的特性。制得的共聚物是非弹性的，并可用于薄膜、纤维、管材等。

实施例将表明，所得的共聚物的熔体粘度和分子量分布指数很接近于用甲醇作链转移剂所得的相同共聚物的这两个指标，由此可见，就这些指标而言 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷烃同样是有用的。

此外，在聚合物中并没有生成不稳定的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 端基，并且只有预期数量的因共聚单体重排而产生的 $-\text{COF}$ 端基 (或因 $-\text{COF}$ 基水解而生成的 $-\text{COOH}$ 基)。最重要的是，在挤出过程中存在的 $-\text{COF}$ 端基数量并没有变化，这意味着生成的 HF 即使有也很少。

分子量分布指数 (MWDI) 的定义是 MV_{10} / MV_5 。 MV_5 是以高温熔体粘度计 (例如由特拉华州威尔明顿市 F. F. Slocomb 公司生产的) 测得的表观熔体粘度。 MV_5 是基于使用 5000 克总质量将熔体挤过压出孔的熔体流动速率。在测定流动性之前, 试样在粘度计中于 372°C 下保持 5 分钟。

MV_5 是在 MV_5 之后测量, 它是在使用 833 克总质量而在试样装入粘度计后 10 分钟开始测量测出的熔体流动速率。

共聚物的 PPVE 的含量用模压薄膜作红外光谱来测定, 以 993 cm^{-1} 处的吸光度作为 PPVE 含量的量度, 而以 2353 cm^{-1} 处的吸光度作为试样厚度的量度。 $A_{993} : A_{2353}$ 的比与聚合物的 PPVE 含量的关系通过已知共聚物所用的标定曲线求出。 F_{19} 核磁共振用作标定参考薄膜的基本标准。

实 施 例

比较实验 1 用甲醇作链转移剂的实验

向一个抽空的一升不锈钢搅拌压力容器
中装入 830 毫升 1, 2, 2-三氯-1, 1, 2-三氟乙烷 (“氟利昂” 113)、30.6 克全氟丙基-全氟乙烯基醚 (PPVE) 和 0.38 克甲醇。混合物被加热到 60°C , 然后将四氟乙烯 (TFE) 充入容器中, 直到获得 6.8 磅/吋² (470 KPa) 表压力为止。再将 25 毫升以 “氟利昂” 113 稀释的过氧化全氟丙酰引发剂 (3P) (0.002 克/毫升) 用泵送入容器中, 开始反应。反应开始后, 3P 引发剂溶液 (0.002 克/毫升) 以大约 1 毫升/分的速度注入容器中, 在操作期间通过添加补充的 TFE 来维持操作压力。温度通过反应器夹套侧的循环水系统和常用的控制元件来控制。反应时间

15分钟后，停止TFE供料，并由反应器底部排出聚合物悬浮液。该聚合物悬浮液在150℃下真空烘箱中干燥约16小时。然后将聚合物称量和表征。干燥的聚合物重50.1克，它在372℃下的熔体粘度为 2.40×10^4 泊。该聚合物的分子量分布指数(MWDI)为1.14，并且它含有3.97%（重量）的PPVE。用红外光谱法分析该聚合物并表明，每 10^6 个碳原子含有如下不稳定的端基： $10-\text{COF}$ 、 $68-\text{CO}_2\text{H}$ 和 $167-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

实施例 1 乙烷链转移剂

使用比较实验1的方法，除了用乙烷代替甲醇作链转移剂外，进行相似的操作。用连接于反应器上的小液压缸将820毫升“氟利昂”113、30.6克PPVE和0.63克乙烷加入反应容器。在搅拌下将混合物加热到60℃并用TFE使压力达到表压61磅/吋²（420 KPa）。将3P引发剂（25毫升，0.002克/毫升）注入容器中以开始反应。反应开始后，按比较实验1以1毫升/分的速率将3P注入，然后使TFE的压力在表压61磅/吋²（420 KPa）的压力下保持15分钟的反应周期。由本法所得的干燥的聚合物重21克，并且在372℃下的熔体粘度为 11.8×10^4 泊。MWDI为1.17，该聚合物含3.29%（重量）的PPVE。端基分析表明每 10^6 个碳原子有61个 $-\text{COF}$ 端基。

实施例 2 丙烷链转移剂

除了使用丙烷（0.17克）作链转移剂和釜压用TFE保持表压为66磅/吋²（455 KPa）进行15分钟操作之外，均用与实施例1相同的方法进行聚合操作。本方法制得34.0克聚合物，其在372℃下的熔体粘度为 2.59×10^4 泊，而MWDI为

1.50。聚合物含3.20%（重量）的PPVE，并且每 10^6 个碳原子有36个 $-COF$ 和47个 $-CO_2H$ 端基。

实施例 3 甲烷作链转移剂

除了使用甲烷（0.45克）作链转移剂和釜压用TFE保持表压为75磅/吋²进行15分钟操作外，其余均以与实施例2相同的方法进行聚合操作。本聚合制得22.8克聚合物，其在372℃下的熔体粘度为 2.4×10^4 泊，而MWDI为1.5。聚合物含4.05%（重量）的PPVE，并且每 10^6 个碳有99个 $-COF$ 端基。

比较实验 2~10使用其它烃链转移剂

用与实施例1所述基本相同的方法进行了一系列聚合。反应釜装入“氟利昂”113、PPVE和各种烃链转移剂。使用的组分和用量归纳于表1中，反应混合物于60℃在所表示的TFE压力下保持。通过注入25毫升3P的“氟利昂”113稀溶液（0.002克/毫升）开始所有聚合反应。反应开始后，在15分钟反应周期，用泵以1毫升/分的速度将3P的稀溶液（0.002克/毫升）送入反应釜中。如实施例1所述排出聚合物。表1归纳用了所试验的各种链转移剂所得的聚合物产率和性能。所有这些链转移剂都获得相当高的MWDI值。

表 1

用烃链转移剂进行TFE/PPVE聚合(聚合: 15分钟/60℃/0.09克总3P引发剂)

比较试 样号	F-113 (毫升)	PPVE (克)	链转移剂 (CTA)	CTA TFE釜压 (克)(表压磅/吋 ²)	产率 (克)	MV×10 ⁴ (泊)	MWDI (%重量)	PPVE 端基数/10 ⁶ 个碳
2	820	30.6	环丙烷	1.74	67	42.7	43	3.7 3.90 40 18
3	820	30.6	丁烷	0.09	67	35.5	9.2	6.0 4.08 95 0
4	840	30.6	叔丁基环己烷	0.20	66	32.8	30	8.3 3.28 38 10
5	835	30.6	降冰片烷	0.075	66	34.1	34	6.3 3.30 33 33
6	820	30.6	金刚烷	0.10	66	25.6	2.0	8.4 3.50 48 40
7	820	30.6	环己烷	0.10	66	32.4	5.5	4.3 3.10 NM NM
8	840	30.6	环戊烷	0.15	66	28.5	4.2	7.2 2.95 43 0
9	840	30.6	正己烷	0.10	66	26.0	28.3	11.0 3.39 0 70
10	840	30.6	正戊烷	0.10	66	25.7	27.3	4.5 2.98 37 31

NM = 未测