

# 乙烯、三氟氯乙烯与全氟丙烯 辐射三元共聚合 共单体全氟丙烯的影响

汤国强

刘钰铭

(上海市有机氟材料研究所) (上海化学工业研究院)

**摘要** 本文主要介绍乙烯(E)、三氟氯乙烯(CTFE)与全氟丙烯(HFP)三元辐射溶液聚合时,各因素对三元共聚物的组成、熔点、熔融流动性能、物理机械性能及热老化性能的影响。其主要结果是:(1)在上述三元共聚合体系中,HFP在共聚物中含量与单体克分子比(HFP/CTFE和HFP/E)成正比关系。(2)当E/CTFE(克分子比)小于0.65,HFP/CTFE(克分子比)小于0.25时,三元共聚物的熔点大于等于235℃。(3)三元共聚物的主链上带有一定数量的-CF<sub>3</sub>侧基,改善了共聚物的熔融流动性能,但并不降低分子量。因而熔融指数(M.I.)的增加对机械性能的影响较小。其M.I.与FC-113/共单体(重量比)( $\phi$ )、反应温度(T,℃)及HFP在共聚物中的含量(A)的关系式为: $M.I.=10^{-3.8} \cdot \phi^{2.8} \cdot T^{1.78} \cdot (41.7A)^{1.4}$ (4)三元共聚物与二元共聚物(E-CTFE)相比较,有较好的耐老化性能和相似的电性能。

**关键词** 辐射共聚合;含氟三元共聚物。

## 前言

E-CTFE氟塑料是乙烯(E)与三氟氯乙烯(CTFE)等克分子比的交替共聚物,它不仅具有一般含氟塑料的耐高低温、耐腐蚀等特点,而且还具有突出的耐电离辐射、易于进行辐射交联以及加工性能优良等特点,是综合性能优异的含氟材料。

我们业已发表了乙烯与三氟氯乙烯在三氟三氯乙烷(FC-113)溶剂中进行辐射溶液共聚合的研究报告<sup>[1]</sup>,并对共聚物的组成结构、性能及加工应用作了相应的研究<sup>[2]</sup>。E-CTFE共聚物虽有许多优异性能,但其不足之处是热老化性能较差和机械强度随熔融流动性的增大而较多的下降。

为了进一步改善E-CTFE共聚物的性能,常常加入特制的热稳定剂或引进第三单体<sup>[3,4,5]</sup>。我们在二元共聚体系中引进全氟丙烯(HFP)作为第三单体进行辐射三元共聚合的研究,这在文献上尚未见报导。

本文主要介绍乙烯、三氟氯乙烯与全氟丙烯三元辐射溶液共聚合时,三元共聚物的组成、熔融指数(M.I.)与机械性能的关系;以及三元共聚物中,全氟丙烯的含量对熔点、熔融指数、老化性能及电性能的影响。上述研究,为提供机械性能稳定而又有较好熔融流动性能的改性共聚物,开辟了新的途径。

## 实 验

## 1. 单体

乙烯——上海高桥化工厂生产, 纯度大于99%。

三氟氯乙烯——上海曙光化工厂生产的聚合级单体。

全氟丙烯——上海市有机氟材料研究所生产的聚合级单体。

上述三种单体均用钢瓶灌装至实验室备用, 不再另外精制。

## 2. 溶剂

三氟三氯乙烷(FC-113)——上海曙光化工厂生产。

## 3. 辐射共聚

辐射源为 $600\text{Ci}^{60}\text{Co}$ 。剂量测定用亚铁法, 其 $G$ 值采用15.6。

辐射共聚反应在一个带有电磁锚式搅拌的2立升不锈钢高压釜中进行。剂量率为 $1\text{rad/s}$ ; 辐照温度为 $20^\circ\text{C}$ 。未特别注明时辐照剂量为 $2.0 \times 10^4\text{rad}$ 。

反应釜试压后, 抽真空(真空度高于 $10\text{mmHg}$ ), 加入一定量的溶剂FC-113。开启搅拌, 依次加入定量的三氟氯乙烯、全氟丙烯、乙烯。然后送入 $^{60}\text{Co}$ 源室恒温水浴中指定的位置。搅拌, 恒温至指定温度后, 升源辐照, 进行共聚反应。反应釜压力变化由远程压力表监视, 反应温度用7151-BM温度控制仪控制。反应结束, 放空排除未反应的单体, 蒸去溶剂。抽真空, 得白色疏松块状共聚物。

## 4. 后处理

产物用DS-200高速组织捣碎机捣碎。用去离子水(电阻率大于 $2 \times 10^5\Omega$ )洗涤。在 $110^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥12小时, 再在 $90^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥8小时。

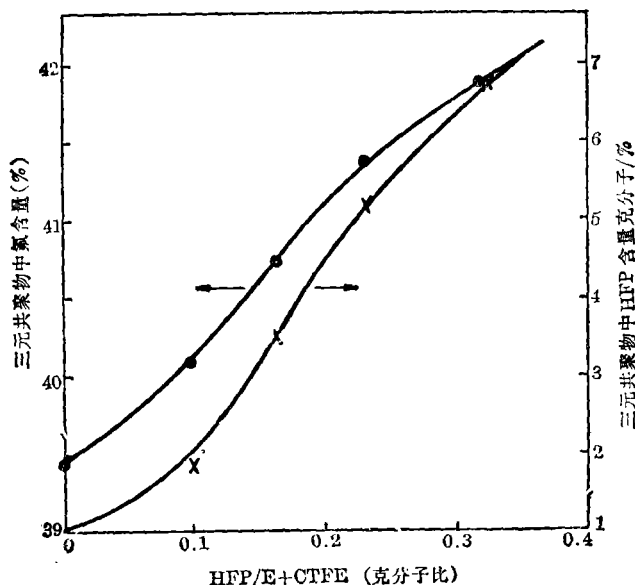


图1 共单体比对三元共聚物组成的影响

\*  $\text{E}/\text{CTFE} \approx 0.5:1$  (克分子比)

## 结果与讨论

## 1. 共单体比对三元共聚物中全氟丙烯含量的影响

在没有HFP存在时, E与CTFE按照等克分子进行交替共聚, 生成的共聚物是等克分子比的交替共聚物, 共聚物的氟元素含量为39.45%, 理论值和实验值相当吻合<sup>[1]</sup>。然而, 在这样的反应条件下, 加入HFP作第三共聚单体时, 共聚物的含氟量, 随HFP投料量的增加而增加。这从图1可以明显看出。

由于三个共聚单体, E 不含氟, HFP 是全氟碳化物。因此, 从三元共聚物中元素分析的结果, 可以计算出 HFP 在三元共聚物中的含量。在我们的实验范围内, 三元共聚物中 HFP 的克分子含量一般在 2~4% 之间。即使 HFP 与 CTFE 的克分子投料比高达 0.4 时, 三元共聚物中 HFP 的克分子含量亦小于 7%。

## 2. 共聚单体 HFP 对聚合速率的影响

反应在 20°C 下进行, 辐照剂量为  $1.8 \times 10^4 \text{ rad}$ , 聚合速度与投料比的关系, 列于表 1 中。

从表 1 可见: 当 E/CTFE 克分子投料比为 0.7 左右, 随着 HFP 的引进, 平均聚合速率从 14.3g/M/h, 提高到大于 21.0g/M/h。因此, HFP 的引进, 有助于提高共聚合的反应速率。

## 3. 共单体比对熔点的影响

熔点是分子的一个重要性能指标, 它直接影响高分子的物理机械性能和使用温度的范围。

表 1 HFP 对聚合速率的影响

| 投料量         |          |            | 三元共聚物生成量 | 三元共聚物生成量           | $\bar{v}_p$<br>g/M/h |
|-------------|----------|------------|----------|--------------------|----------------------|
| CTFE<br>(g) | E<br>(g) | HFP<br>(g) | (g)      | 克分子<br>乙烯<br>(g/M) |                      |
| 323         | 56       | 0          | 143      | 71.5               | 14.3                 |
| 330         | 51       | 7          | 184      | 95.4               | 19.1                 |
| 320         | 53       | 14         | 199      | 105.1              | 21.0                 |

表 2 共单体比对三元共聚物熔点的影响

| 克分子投料比 |          | 溶剂重量比<br>(FC-113/<br>共聚单体) | 熔点<br>(°C) |
|--------|----------|----------------------------|------------|
| E/CTFE | HFP/CTFE |                            |            |
| 0.65   | 0.154    | 2.60                       | 235        |
| 0.53   | 0.253    | 3.13                       | 235        |
| 0.50   | 0.188    | 3.84                       | 210        |
| 0.68   | 0.017    | 3.99                       | 224        |
| 0.69   | 0.034    | 4.03                       | 225        |
| 0.87   | 0.053    | 3.64                       | 221        |

表 3 共单体 HFP 对三元共聚物熔点的影响

| 克分子投料比       |        | 溶剂重量比<br>(FC-113/<br>共单体) | 三元共聚物中全氟<br>丙烯量<br>(克分子%) | 三元共聚物熔点<br>(°C) |
|--------------|--------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| HFP/<br>CTFE | E/CTFE |                           |                           |                 |
| 0.154        | 0.65   | 2.60                      | 1.87                      | 235             |
| 0.253        | 0.53   | 3.13                      | 3.57                      | 235             |
| 0.320        | 0.48   | 5.33                      | 3.65                      | 230             |
| 0.310        | 0.45   | 3.73                      | 5.26                      | 226             |
| 0.400        | 0.45   | 3.98                      | 6.77                      | 227             |

要使 E 与 CTFE 辐射引发共聚的产物熔点稳定在 235°C 以上, 必须使 E 与 CTFE 的克分子投料比小于 0.7。同时, 在本共聚体系中, 加入了 HFP 进行三元共聚, 所得共聚物的熔点变化见表 2。

从表 2 可见, 当 E/CTFE 克分子投料比大于 0.65, 即使 HFP 的投料比极小, 三元共聚物的熔点仍然显著下降。为了保持三元共聚物的熔点大于等于 235°C, E/CTFE 的克分子投料比必须小于 0.65。这是因为 HFP 在三元共聚物中含量很少, 三元共聚物的主要结构仍是一  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CF}_2\text{CFCI—CH}_2\text{CH}_2\text{—CF}_2\text{CFCI—}$  链段, 因而仍是 E/CTFE 克分子投料比对三元共聚物的熔点起着决定的作用。但是由于 HFP 的引进, 降低了 E 与 CTFE 交替排列的程度, 因而影响了共聚物的熔点。为了弥补这个影响, 只能进一步降低 E/CTFE 克分子投料比, 提高 E 与 CTFE 的交替排列程度, 从而维持了三元共聚物的熔点大于等于 235°C。

影响熔点的第二个因素是 HFP 的投料量。当 E/CTFE 的克分子投料比小于等于 0.65 时, 随着 HFP/CTFE 克分子投料比的增加而逐步下降。为了保持三元共聚物的熔点不小于 235°C, HFP/CTFE 的克分子投料比应在 0.253 以下。详见表 3。

总之, 为了使三元共聚物的熔点达到 235°C, 克分子投料比 E/CTFE 必须小于 0.65,

表4 M.I. 的实验值与计算值(当T=23℃时)

| $\phi$ | A<br>(克分子含量) | M.I.<br>三元共聚<br>实验值 | M.I.<br>三元共聚<br>计算值 | 按二元共聚<br>M.I.关系式<br>计算值 <sup>[1]</sup> |
|--------|--------------|---------------------|---------------------|----------------------------------------|
| 2.60   | 0.0187       | 0.2                 | 0.43                | 0.6                                    |
| 3.13   | 0.0357       | 1.4                 | 1.79                | 1.1                                    |
| 3.73   | 0.0526       | 4.7                 | 5.04                | 1.7                                    |
| 5.33   | 0.0365       | 8.9                 | 8.21                | 4.7                                    |
| 3.98   | 0.0677       | 8.6                 | 8.60                | 2.0                                    |

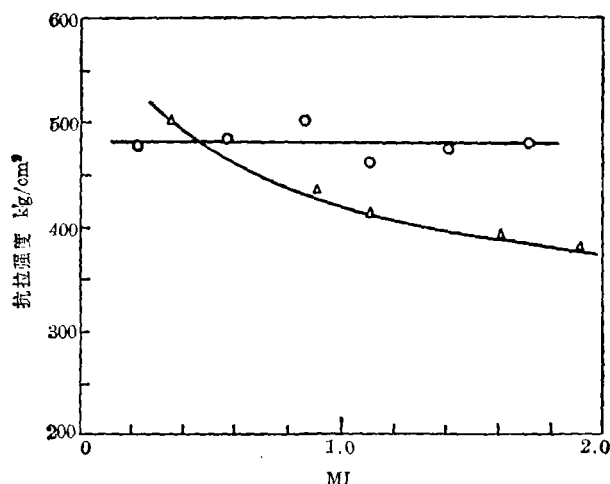


图2 熔融指数对抗拉强度的影响

○ 三元共聚物    △ 二元共聚物

表5 熔融指数对机械性能的影响

| 三元共聚物 |                  |              | 二元共聚物 |                  |              |
|-------|------------------|--------------|-------|------------------|--------------|
| M.I.  | 抗拉强度<br>(kg/cm²) | 断裂伸长率<br>(%) | M.I.  | 抗拉强度<br>(kg/cm²) | 断裂伸长率<br>(%) |
| 0.2   | 475              | 250          | 0.35  | 497              | 261          |
| 0.5   | 482.6            | 250          | —     | —                | —            |
| 0.8   | 500.2            | 247.5        | 0.9   | 432              | 227          |
| 1.1   | 454.1            | 300          | 1.1   | 406              | 250          |
| 1.4   | 468.9            | 255          | 1.6   | 388              | 257          |
| 1.7   | 474              | 270          | 1.9   | 376              | 265          |
| 8.6   | 387              | 278          | 4.7   | 344.5            | 223          |
| 8.9   | 386              | 243          | —     | —                | —            |

HFP/CTFE 必须小于 0.253, HFP 在三元共聚物中克分子含量必须小于 3.6%。

#### 4. 共单体 HFP 对熔融指数的影响

熔融指数是共聚物熔融流动性能的重要标志,它对加工性能有着决定性的影响。根据实验数据进行处理,三元共聚物的熔融指数与反应条件的关系式如下:

$$M.I. = 10^{-3.8} \cdot \phi^{2.8} \cdot T^{1.78} \cdot (41.7A)^{1.4}$$

$\phi$  为 FC-113/共聚单体重量比,  $T$  为反应温度℃,  $A$  为 HFP 在三元共聚物中的克分子含量。熔融指数的实验值与计算值详见表 4。

表 4 表明,由上式的计算值与实际测定值相当吻合。三元共聚物与二元共聚物的熔融指数与  $T$  及  $\phi$  有类似的依赖关系<sup>[1]</sup>。但是,三元共聚物的  $M.I.$  与  $(41.7A)^{1.4}$  成正比。可见,三元共聚物中 HFP 的克分子含量,对  $M.I.$  有很大的影响。这是因为, HFP 引入三元共聚物的主链后使主链带有一定数量的一  $CF_3$  侧基,从而改善了共聚物的熔融流动性能。我们知道,在二元共聚体系中,提高反应温度,特别是加大溶剂比,可以提高共聚物的流动性,即加大熔融指数。但与此同时却会降低聚合速率,熔点和机械性能<sup>[1]</sup>。HFP 作为第三单体加入共聚合体系,就克服了上述的缺点,既保持共聚物的优良性能,又能改进加工性能。试验结果见表 5 以及图 2。

#### 5. 共单体 HFP 对热老化性能的影响

改进 E-CTFE 的热老化性能是一个重要的研究课题。我们从热失重和热老化后机械性能的变化,来讨论三元共聚物的热老化性能。

(1) 失重率 产物模压制片后,在 200℃ 烘箱内进行热老化,测定其失重率,结果示于图 3。

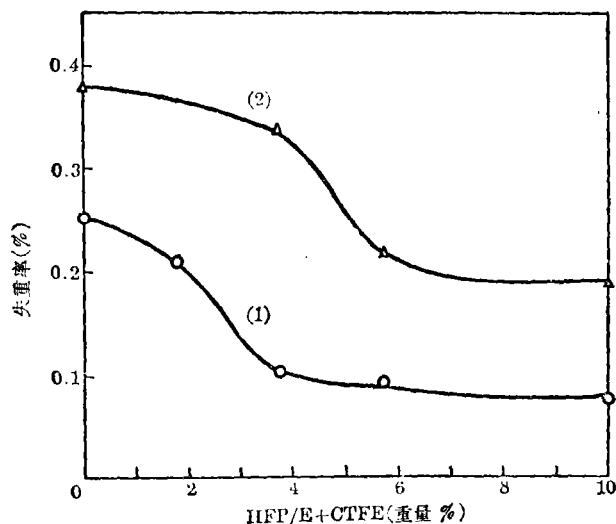


图3 三元共聚物 200℃热老化的失重率

(1) 200℃, 12小时; (2) 200℃, 24小时。

化后, 不论热失重率和抗拉强度损失率, 虽有改进, 但仍然比较严重, 添加热稳定剂依然是必要的。

从图3可见: 在经受 200℃ 热老化后, 三元共聚物的热失重率随着 HFP/E + CTFE 投料重量比的增加而降低。这是三元共聚物的主链带有一定数量的三氟甲基, 这个侧基的存在, 使链的运动比较容易, 耗用了一部分能量, 从而降低了热老化的影响。

(2) 热老化后机械性能的变化  
试样压片后, 冲切成试片供机械性能测试, 在 200℃ 热老化 12 小时后, 测定抗拉强度的变化(见图4)。

从图4可见, 与热失重相仿, 随着 HFP/E + CTFE 重量比的增加, 产物热老化后, 抗拉强度的损失率在下降, 表现了 HFP 的引进, 有助于提高产物的耐热老化性能。但由于热老

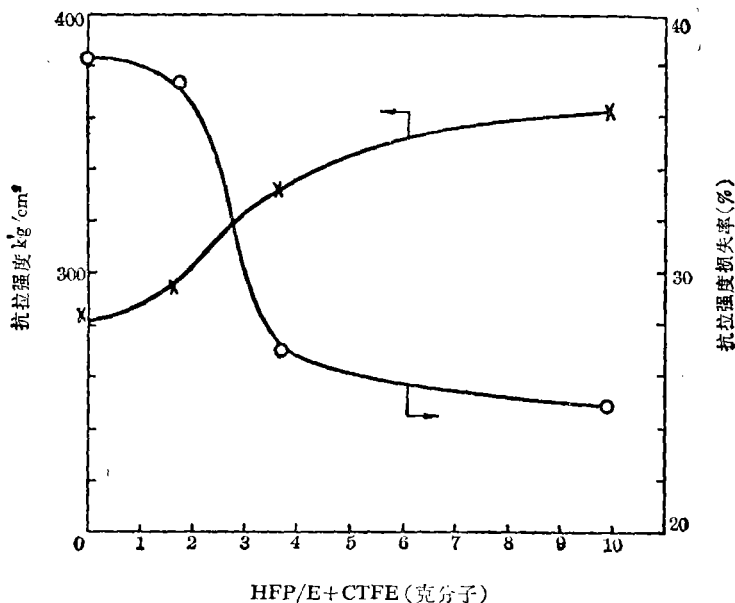


图4 热老化后机械性能的变化 (200℃老化 12 小时)

## 6. 共单体HFP对电性能的影响

从表6可见: 三元共聚物与二元共聚物的电性能数值基本相仿。介电常数  $\epsilon$ , 介质损耗角正切  $\tan \delta$  略有增加。

表6 共聚物的电性能

| HFP/E+CTFE<br>(重量比) | $\epsilon$<br>(10 <sup>6</sup> Hz) | tg $\delta$<br>(10 <sup>6</sup> Hz) |
|---------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 0                   | 2.4~2.7                            | 1.1~1.3×10 <sup>-2</sup>            |
| 0.018               | 2.86                               | 1.32                                |
| 0.0375              | 3.03                               | 1.39                                |
| 0.0568              | 2.82                               | 1.40                                |
| 0.10                | 2.88                               | 1.30                                |

## 结 论

①全氟丙烯在三元共聚物中的含量,与单体克分子比 HFP/CTFE、HFP/E 成正比关系。

②在三元共聚时,当 E/CTFE(克分子比)小于 0.65, HFP/CTFE(克分子比)小于 0.253 时,三元共聚物的熔

点大于等于 235℃。

③辐射三元共聚物,克服了E-CTFE随熔融指数上升而机械性能下降的缺陷。

④三元共聚物与二元共聚物相比较,有较好的耐热老化性能,有相似的电性能。

⑤三元共聚物的熔融指数,可用下列关系式表示:

$$M.I = 10^{-3.8} \cdot \phi^{2.8} \cdot T^{1.78} \cdot (41.7A)^{1.4}.$$

## 参 考 文 献

- [1] 刘钰铭, 汤国强, 王维国, 吴超, 化学学报, 37 31(1979)。
- [2] 刘钰铭, 汤国强, 姜林宗, 1980年全国高分子学术会议报告, 1981。
- [3] *Modern Plastic International*, 1, 36 (1971)。
- [4] U. S. P. 3847881。
- [5] U. S. P. 3745145。

(1983年1月15日收到)

## A STUDY ON RADIATION INDUCED COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE, CHLOROTRIFLUOROETHYLENE AND HEXAFLUOROPROPENE

### —The effect of comonomer hexafluoropropene

Tang Guoqiang    Liu Yuming\*

*Shanghai Institute of Organic Fluoro-material*

\**Shanghai Research Institute of Chemical Industry*

### ABSTRACT

This article reports the  $\gamma$ -ray induced copolymerization of chlorotrifluoropropene (CTFE), ethylene(E) and hexafluoropropene (HFP) in trifluorotrichloroethane (FC-113) served as solvent. It was mainly discussed how the reaction conditions affected the properties of terpolymer such as its composition, melting point, fused flowability, physicomechanical and hot-aging. The results are as follow:

1. The content of hexafluoropropene in the terpolymer increases with the mole ratios.

HFP/CTFE and HFP/E in the monomer feed.

2. When the value of mole ratio E/CTFE in the monomer feed is less than 0.65, and HFP/CTFE below 0.25, the melting point of the terpolymer will be  $\geq 235^{\circ}\text{C}$ .
3. A quantity of  $-\text{CF}_3$  pendant group connected with the backbone of the terpolymer would strengthen its fused flowability without decreasing its molecular weight. Therefore, the increase of  $M.I.$  has less influence upon its mechanical property. The relationship among the  $M.I.$ , irradiation temperature ( $T$ ), solvent feed proportion ( $\phi$ ) and hexafluoropropene content in the terpolymer ( $A$ ) can be approximately shown by equation  $M.I. = 10^{-3.8} \cdot \phi^{2.8} \cdot T^{1.78} \cdot (41.7A)^{1.4}$ .
4. Compared with the copolymer E-CTFE, the terpolymer possesses much better hot-aging properties, but those of electricity remain unchanged.

### KEYWORDS

Radiation induced copolymerization; Fluoro-containing terpolymers.