

利用微波辅助氧化降解法制备液体端羧基氟橡胶及其结构表征

廖明义^{1*}, 祁冉冉, 霍阳, 常云飞

(大连海事大学 交通运输工程学院 材料科学与工程系, 辽宁 大连 116026)

摘要: 以 246 型固体氟橡胶为原料、过氧化氢 (H_2O_2) / KOH 为氧化降解体系, 利用微波辅助一步氧化降解方法, 制备了液体端羧基氟橡胶 (LCTF)。采用红外光谱、核磁共振、凝胶渗透色谱和化学分析方法对其结构、相对分子质量和分子量分布、羧基含量进行了表征, 证明 246 型固体氟橡胶被高效地氧化降解成 LCTF, 并且 LCTF 的相对分子质量和羧基含量可控。系统研究了微波功率和加热时间、溶剂品种和用量、KOH 溶液浓度、 H_2O_2 / KOH 摩尔比、 H_2O_2 和 KOH 溶液用量、相转移催化剂 (PTC) 品种和用量等因素对 LCTF 相对分子质量和羧基含量的影响。结果表明, 随着影响因素的变化, M_n 和羧基含量均呈现完全相同的变化规律。在微波功率为 480 W、微波加热时间为 11 min、四氢呋喃 (THF) 为 175 mL 或丙酮为 150 mL、KOH 溶液质量分数为 45%、 H_2O_2 / KOH 摩尔比为 1.50/1.00、 H_2O_2 和 KOH 溶液用量分别为 35.32 g 和 48.18 g、相转移苄基三乙基氯化铵 (BTEAC) 用量为 0.0165 mol 时, LCTF 的 M_n 最低、羧基含量最高。微波加热极大地加快了氧化降解反应时间。

关键词: 微波加热; 氧化降解; 液体端羧基氟橡胶; 结构; 分子量

氟橡胶由于主链或侧链的碳原子与氟原子相连, 强而稳定的碳-氟共价键赋予其优异的耐老化性、耐候性、耐油性、耐腐蚀性和热稳定性, 因而广泛应用于石油化工、电子电气、航空航天和国防军工等众多领域^[1~4]。目前广泛应用的氟橡胶主要为 26 型和 246 型。由于固体氟橡胶存在加工性能差、硫化工艺复杂、难以成型加工结构复杂的制品等问题, 应用受到了限制, 因此, 液体氟橡胶应运而生。液体氟橡胶兼具固体氟橡胶优异性能的同时, 易流动、易交联固化, 易与填料、补强剂、硫化剂等助剂混合, 克服了固体氟橡胶的缺点, 拓宽了氟橡胶的应用领域。

目前, 液体氟橡胶的制备主要采用聚合法和氧化降解法。聚合法主要包括共聚法^[3]、调聚法^[5]、齐聚法与官能团引发剂法^[3,6]。相比聚合法, 氧化降解法制备条件温和、反应易控、产率高, 并且直接生成液体端羧基氟橡胶。氧化降解法又分为两步与一步氧化降解法, 均以高分子量固体氟橡胶为原料制备。近年来, 齐士成等^[7]、廖明义等^[1,2,8,9]开展了一步氧化降解法制备液体氟橡胶的研究。Li 等^[7]以固体 26 型氟橡胶为原料, 以苄基三乙基氯化铵 (BTEAC) 为相转移催化剂, 在 KOH/ H_2O_2 的作用下, 实现一步氧化降解

¹doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0086

收稿日期: 2021-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51873026)

通讯联系人: 廖明义, 主要从事橡胶合成和功能化改性研究, E-mail: liaomy@dlmu.edu.cn

法制备相对分子质量在 2300~8000 的液体端羧基氟橡胶。李东翰等^[2,8]等以固体 26 型和 246 型氟橡胶为原料,采用一步氧化降解法制备了液体端羧基氟橡胶,并对降解机理进行了深入的研究。氧化降解法尽管优势明显,但上述制备方法也存在反应时间长(几十小时)、质量稳定性差等不足,因此,研制更加高效、绿色的制备方法成为理论和现实的需要,据此目的,微波辅助加热方法成为最佳选择。

与传统加热方法不同,微波辐射加热具有选择加热性、均匀性和体积加热性等特点。已有的研究表明,微波辅助可大大提高氧化反应、还原反应、缩合反应等^[10]诸多化学反应速率,还可提高产率、降低能耗,特别适合于传统条件下需要长时间的化学反应,明显提高反应速率,缩短反应时间。

本文在笔者课题组传统氧化降解法制备液体端羧基氟橡胶的基础上,引入微波辅助加热方法,以固体 246 型氟橡胶为原料,系统地研究了液体端羧基氟橡胶的制备影响因素,并对产物结构进行了表征,旨在为液体氟橡胶的制备提供理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

246 型固体氟橡胶 ($M_n=7.9\times10^4$, $M_w=1.9\times10^5$, $PDI=2.40$): 工业级,中昊晨光化工研究院; 30%过氧化氢 (H_2O_2)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB): 分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司; BTEAC: 分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氘代丙酮: 纯度 $\geq 99.9\%$,美国 Sigma-Aldrich 公司; 丙酮、KOH、浓盐酸、无水乙醇、THF: 均为市售。

1.2 样品制备

将 246 型固体氟橡胶与丙酮置于三口烧瓶中,待氟橡胶完全溶解,加入 BTEAC,然后缓慢滴加 KOH 溶液和 H_2O_2 溶液,搅拌均后移入接有冷凝回流装置的微波化学反应器中,在一定功率和时间下进行反应。反应结束后,冷却静置分层,收集上层有机相溶液,向有机相溶液中依次加入盐酸和去离子水,收集产物,并用去离子水洗涤 2~3 次,产物在 65 °C 真空干燥至恒重,所得淡黄色黏稠液体即为 LCTF。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外分析:采用美国 PerkinElmer 公司 Frontier 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)。在衰减全反射(ATR)模式下,扫描范围为 $500\sim4000\text{cm}^{-1}$,扫描 32 次,分辨率为 4cm^{-1} 。

1.3.2 核磁共振分析:采用瑞士 Bruker 公司 AC-80 型 NMR。溶剂为氘代丙酮,采用 ^1H -NMR 时,标准物为四甲基硅烷(TMS); 采用 ^{19}F -NMR 时,标准物为 CFCl_3 。

1.3.3 相对分子质量及其分布测定:采用美国 PL 公司的 PL-GPC50 型凝胶渗透色谱仪(GPC),以聚苯乙烯为校正标准物,THF 为流动相,流速为 1 mL/min ,测试温度为 30 °C。

1.3.4 标准滴定溶液配制与标定:按照 GB/T 601-2002 与 GB/T 603-2002 配制与标定 $\text{KOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 标准溶液。

将 8 g KOH 溶解于 5 mL 去离子水中,使用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95%) 稀释至 1000 mL,密闭静置 24 h 后取上层澄清溶液,得到 0.1 mol/L 的 $\text{KOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 标准滴定溶液。

取 0.75 g 干燥的邻苯二甲酸氢钾，溶解于 50 mL 的去离子水中，滴加 2 滴浓度为 10 g/L 的酚酞指示液，使用配置好的 KOH/C₂H₅OH 标准滴定溶液进行滴定，溶液呈粉红色即到达滴定终点，KOH 浓度的计算如式（1）所示

$$C(\text{KOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2)M} \quad (1)$$

式中： m 为邻苯二甲酸氢钾的质量，g； V_1 为消耗的配制的 KOH/C₂H₅OH 溶液的体积，mL； V_2 为消耗的空白 KOH/C₂H₅OH 溶液的体积，mL； M 为邻苯二甲酸氢钾的相对分子质量， $M=204.22$ 。

1.3.5 羧基含量测定：称取 0.75 g LCTF，溶解于 40 mL 丙酮中，加入 2 滴浓度 10 g/L 的溴百里香酚蓝指示剂，使用 KOH/C₂H₅OH 溶液对其进行标定，溶液变为绿色，反应到达终点。LCTF 的羧基含量由式（2）进行计算

$$\text{COOH}\% = \frac{V \times C \times M}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中： V 为消耗 KOH/C₂H₅OH 溶液的体积，L； C 为 KOH/C₂H₅OH 溶液的浓度，mol/L； M 为羧基的相对分子质量，45.02； m 为 LCTF 的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 FT-IR 分析：246 型氟橡胶与 LCTF 的 FT-IR 谱图如 Fig.1 所示。

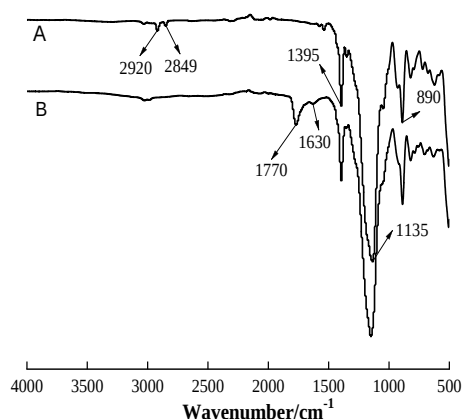


Fig.1 FT-IR spectra of fluororubber 246 (A) and LCTF (B)

由 Fig.1 可见，246 型氟橡胶在 2920 cm⁻¹ 与 2849 cm⁻¹ 处出现了 C-H 反对称与对称伸缩振动峰，246 型氟橡胶与 LCTF 均在 1395 cm⁻¹，1135 cm⁻¹ 与 890 cm⁻¹ 处出现了分别对应于 -CF₃，-CF₂-与 -CF-基团的伸缩振动峰。与 246 型氟橡胶相比，LCTF 于 1500~2000 cm⁻¹ 范围内发生了明显的变化，在 1770 cm⁻¹ 处出现了 -COOH 中 C=O 对应的伸缩振动峰，在 1630 cm⁻¹ 处出现了 C=C 对应的伸缩振动峰^[2,8,11]，表明成功地制备了 LCTF，但产物中仍含有少量未完全反应的 C=C 双键结构。

2.1.2 ¹H-NMR 分析：246 型氟橡胶与 LCTF 的 ¹H-NMR 谱图如 Fig.2 所示。

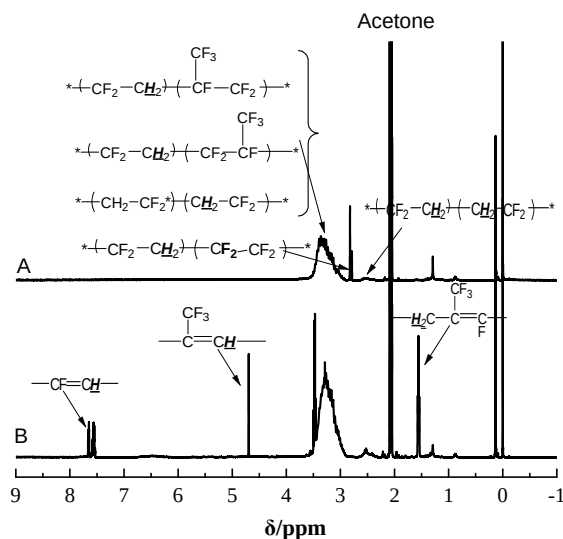


Fig.2 ^1H -NMR spectra of fluororubber 246 (A) and LCTF (B)

由 Fig.2 可见，246 型氟橡胶与 LCTF 在 $\delta 3.01\sim 3.52$ 范围内均出现了与 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ （VDF 头-尾相接）， $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ （VDF-HFP 相接）结构对应的亚甲基特征峰；在 $\delta 2.79\sim 2.82$ 范围内出现对应于 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ （VDF-TFE 相接）结构的亚甲基特征峰；在 $\delta 2.35\sim 2.62$ 范围内出现了与 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ （VDF 头-头相接）结构对应的亚甲基特征峰^[2,8]， $\delta 2.05$ 为溶剂氘代丙酮的特征峰位。

与 246 型氟橡胶相比，LCTF 中在 $\delta 2.79\sim 2.82$ 范围内对应于 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 结构的特征峰基本消失，此外，在 $\delta 7.53\sim 7.66\text{ppm}$ ， 4.70 和 1.56 处出现对应于 $-\text{CF}=\text{CH}-$ ， $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}-$ 与 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-$ 结构的特征峰，证明 LCTF 中存在 $\text{C}=\text{C}$ 双键结构，这与 FT-IR 表征结果一致^[2,8,12]。

2.1.3 ^{19}F -NMR 分析：进一步采用 ^{19}F -NMR 对 246 型氟橡胶与 LCTF 结构进行表征，结果如 Fig.3 所示，具体特征峰归属见 Tab.1^[2,8,13]。

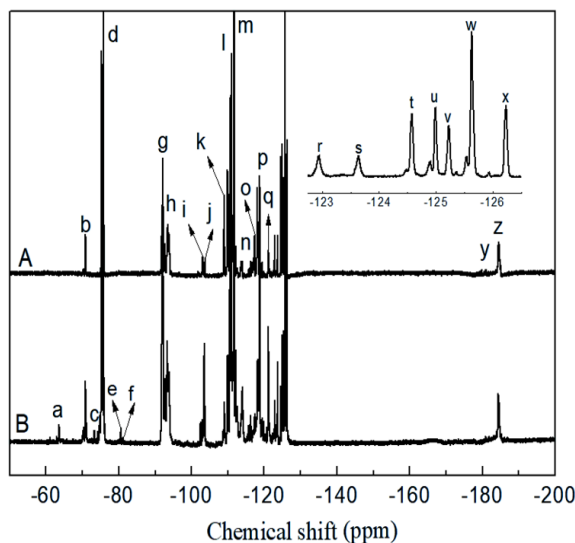


Fig. 3 ^{19}F -NMR spectra of fluororubber 246 (A) and LCTF (B)

Tab. 1 Assignments of ^{19}F -NMR peaks in fluororubber 246 and LCTF

No.	δ	Assignment	No.	δ	Assignment
a	-63.6	$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$	n	-113.8	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$
b	-70.8	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2-$	o	-117.4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$
c	-73.3	$-\text{CF}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$	p	-118.7	$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$
d	-75.8	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$	q	-121.2	$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$
e	-80.6	$-\text{CH}=\text{CFC}(\text{CF}_3)-$	r	-122.9	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$
f	-81.2	$-\text{CF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$	s	-123.6	
g	-92.1	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$	t	-124.6	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$
h	-93.5	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	u	-125.0	
i	-103.1	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$	v	-125.2	
j	-103.7		w	-125.6	
k	-109.0	$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	x	-126.2	
l	-111.0	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	y	-181.0	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2-$
m	-111.7	$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	z	-184.6	$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2-$

由 Fig.3 可见，246 型氟橡胶与 LCTF 均出现了对应 HFP，TFE 与 VDF 结构的特征峰，其中在 δ -70.8(b) 与 δ -75.8 (d) 处出现的特征峰对应于 HFP 中 $-\text{CF}_3$ 相关结构；在 δ -117.4~-92.1(g~o) 范围内出现了与 VDF 中 $-\text{CF}_2$ -结构相对应的特征峰；在 δ -126.2~-121.2 (p) 处出现的特征峰对应于 HFP 中 $-\text{CF}_2$ -结构；在 δ -126.2~-121.2 (q~x) 范围内出现了与 TFE 中 $-\text{CF}_2$ -结构对应的特征峰；在 δ -181.0 (y) 与 -184.6 (z) 处出现的特征峰对应于

与 HFP 中 -CF- 结构。由此可以看出，LCTF 的主链结构与 246 型氟橡胶相同，并未发生改变。

与 246 型氟橡胶相比，LCTF 在 δ -73.3 (c)，-80.6 (e) 与 -81.2 (f) 处出现了 C=C 双键结构的特征峰，分别对应于 $-\text{CF}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ， $-\text{CH}=\text{CFC}(\text{CF}_3)-$ 与 $-\text{CF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 结构；在 δ -63.6 (a) 处出现了对应于 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 结构的特征峰，这与 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的表征结果相一致，也证明了微波辅助加热方法成功地制备出 LCTF。

2.1.4 GPC 分析：对 246 型氟橡胶与 LCTF 的 GPC 谱图如 Fig.4 所示。

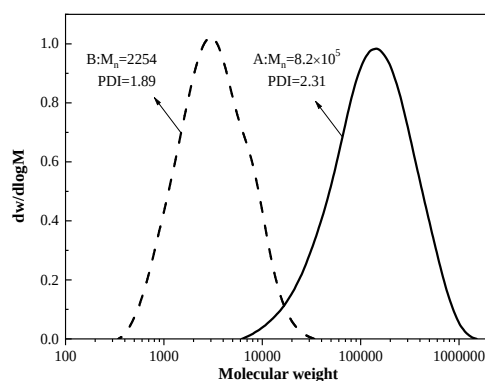


Fig. 4 GPC spectra of fluororubber 246 (A) and LCTF (B)

由 Fig.4 可见，相比固体氟橡胶，LCTF 的 GPC 曲线峰形（曲线 B）明显对称和变窄， M_n 大幅度降低，PDI 变小。PDI 变小表明，LCTF 体系更加均匀，证明微波辅助氧化降解法是制备 LCTF 的有效方法。

2.2 端羧基液体氟橡胶制备的影响因素

2.2.1 微波功率：首先，考察了微波功率对 LCTF 性质的影响，结果如 Fig.5 所示。

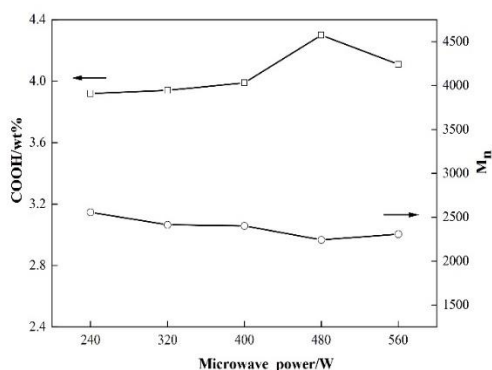


Fig.5 Effect of microwave power on carboxyl group content and M_n of LCTF

由 Fig.5 可见，随着微波功率的增大， M_n 呈先降低后上升的趋势，而羧基含量与 M_n 呈相反变化规律，二者之间显示出很好的对应关系。说明 M_n 的变化能够充分反映氧化降解过程和羧基含量的变化，同时也说明，过高或过低的微波功率均不利于氧化降解反应的进行。原因在于当微波功率较低时，传递到反应体系的能量较低，从而使得脱 HF

与 C=C 双键的断裂氧化过程进行的不完全，导致 M_n 较高，羧基含量较低。当微波功率过高时，体系温度快速上升，部分 H_2O_2 分解而未参与到氧化降解过程中， M_n 同样较高，羧基含量较低。当微波功率为 480 W 时，LCTF 的 M_n 最低为 2242，羧基质量分数最高为 4.30%。

2.2.2 微波加热时间：其次，考察了微波加热时间对 LCTF 性质的影响，结果如 Fig.6 所示。

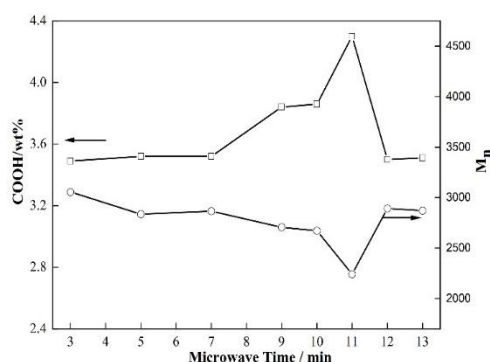


Fig.6 Effect of microwave time on carboxyl group content and M_n of LCTF

由 Fig.6 可见，与微波功率影响规律类似，随着微波加热时间的延长， M_n 也呈先降低后上升的趋势，而羧基含量与 M_n 呈相反变化规律。特别需要指出的是，微波时间对反应速率的影响巨大，加热时间仅仅 3 min 时， M_n 即由 7.9×10^4 成数量级下降至 3056，继续延长时间， M_n 下降缓慢，在微波加热时间为 11min 时， M_n 最低为 2242，羧基质量分数最高为 4.30%。相比传统氧化降解方法需要数十小时反应时间^[8]，微波辅助加热法大大加快了反应进程，成为制备 LCTF 的高效方法。

2.2.3 溶剂：丙酮和 THF 是 2 种可溶解氟橡胶的常用极性溶剂，溶剂的影响结果见 Tab.2。

Tab.2 Effect of type and amount of solvent on the properties of LCTF

No.	Type	V/mL	w(-COOH)/%	M_n	M_w	PDI
1	THF	100	2.77	3208	6258	1.95
2	THF	125	3.17	2948	5597	1.90
3	THF	150	3.23	2920	5424	1.86
4	THF	175	3.52	2735	5237	1.91
5	THF	200	3.07	3163	6291	1.99
6	Acetone	100	3.21	2899	6927	2.39
7	Acetone	125	3.26	2866	5315	1.86
8	Acetone	150	4.30	2254	4264	1.89
9	Acetone	175	3.55	2786	4976	1.79
10	Acetone	200	3.39	2865	5978	2.09

由 Tab.2 可见，随着溶剂用量的增加， M_n 均呈先降低后上升的趋势，而羧基含量与

M_n 呈相反变化规律。当 THF 用量为 175 mL 时, 羧基质量分数最高为 3.52%, M_n 最低为 2735; 当丙酮用量为 150 mL 时, 羧基质量分数最高为 4.30%, M_n 最低为 2254。表明, 丙酮的效果优于 THF, 原因在于: 一方面, 氟橡胶在丙酮中溶解度高, 有利于进行氧化降解反应进行; 另一方面, 丙酮和 THF 的偶极矩分别为 2.88D 和 1.75D, 丙酮的极性高, 意味着在微波作用下, 吸收微波能的能力更强, 体系升温速率更快^[14], 因此, 本文选择丙酮为溶剂。

2.2.4 KOH 溶液浓度: 考察 KOH 溶液浓度对 LCTF 性质的影响, 结果如 Fig.7 所示。

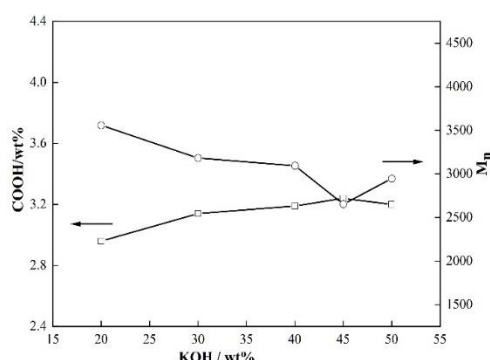


Fig.7 Effect of KOH solution concentration on carboxyl group content and M_n of LCTF

由 Fig.7 可见, 随着 KOH 溶液浓度的增大, M_n 呈先降低后上升的趋势, 而羧基含量与 M_n 呈相反变化规律。在 KOH 溶液质量分数为 45% 时, M_n 最低为 2654、羧基质量分数最高为 3.24%。原因为: 开始随着 KOH 溶液浓度的增加, 释放出更多的 -OH, 使得脱除 HF 反应多, 氧化降解反应更易进行, 则 M_n 降低, 羧基含量提高; 但当 KOH 溶液质量分数超过 45% 时, 反应释放出的热量过多, 导致部分 H_2O_2 的分解, 反而不利于氧化降解反应的进行。

2.2.5 H_2O_2 /KOH 摩尔比: 考察了 H_2O_2 /KOH 的摩尔比对 LCTF 性质的影响, 结果如 Fig.8 所示。

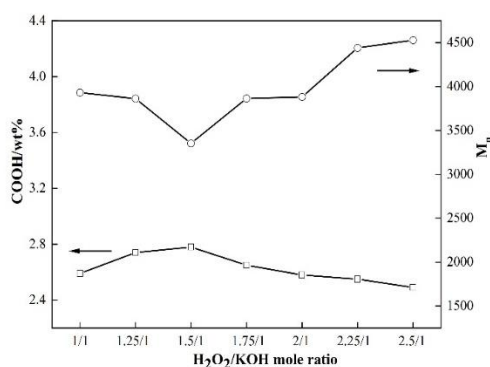


Fig.8 Effect of molar ratio of H_2O_2 /KOH on carboxyl group content and M_n of LCTF

由 Fig.8 可见, 随着 H_2O_2 /KOH 的摩尔比的增加, M_n 呈先降低后上升的趋势, 而羧

基含量与 M_n 呈相反变化规律。当 H_2O_2/KOH 的摩尔比为 1.50/1.00 时, M_n 最低为 3354, 羧基质量分数最高, 为 2.78%。原因为: 当 H_2O_2/KOH 的摩尔比超过 1.50 时, 过量的 H_2O_2 的加入, 体系中水的含量增加, 氟橡胶溶解度降低, 导致氧化降解反应不易进行。

2.2.6 KOH 和 H_2O_2 溶液用量:继续考察了 KOH 溶液和 H_2O_2 溶液的用量对 LCTF 的影响, 结果如 Fig.9 所示。

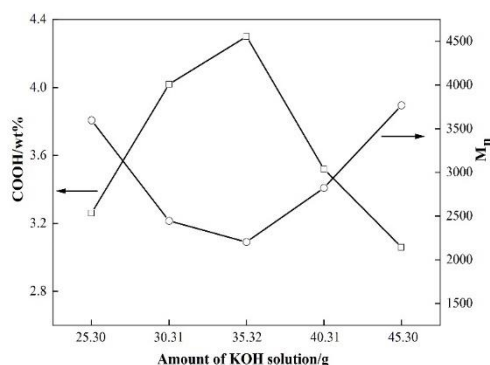


Fig.9 Effect of amount of KOH and H_2O_2 solution on carboxyl group content and M_n of LCTF

由 Fig.9 可见,随着 KOH 溶液和 H_2O_2 溶液用量的增大, M_n 呈先降低后上升的趋势, 而羧基含量与 M_n 呈相反变化规律。同样存在一转折点, 即在 KOH 溶液与 H_2O_2 溶液的用量分别为 35.32 g 和 48.18 g 时, M_n 最低为 2254, 羧基质量分数最高, 为 4.30%, 原因同上。

2.2.7 相转移催化剂:最后, 考察了 PTC 种类和用量的影响, 结果如 Tab.3 所示。

Tab.3 Effect of PTC type and content on the properties of LCTF

No.	Type of PTC	$n(PTC) /mol$	$w(-COOH)/\%$	M_n	M_w	PDI
1	—	0	2.62	3661	9873	2.70
2	BTEAC	0.0085	3.70	2531	4934	1.95
3	BTEAC	0.0125	4.01	2352	4618	1.96
4	BTEAC	0.0165	4.30	2254	4264	1.89
5	BTEAC	0.0205	3.17	2928	6535	2.23
6	CTAB	0.0105	3.15	3056	4887	1.60
7	CTAB	0.0145	3.57	2757	4297	1.56
8	CTAB	0.0165	3.19	2969	4385	1.48
9	CTAB	0.0205	3.10	3260	5337	1.63

由 Tab.3 可见, 当不添加 PTC 时, 反应时间长, 并且 M_n 达到 3661, 此后基本不再变化, PDI 为 2.70, PDI 最宽。这是因为氟橡胶氧化降解反应为非均相反应体系, 不加 PTC 时, OH^- 和 H_2O_2 仅存在于水相中, 氟橡胶脱 HF 和氧化降解反应只能在两相界面处进行, 反应速率低。加入 PTC 后, PTC 的用量仅为 0.0085 mol 时 (样品 2), M_n 可降低

至 2531、PDI 降低至 1.95，影响效果明显。这是因为 PTC 具有两相亲合作用，其水解产生的阳离子可与 OH⁻相互作用形成可溶于有机相的离子对，提高氟橡胶与 OH⁻的反应几率，加快反应速率，因此 PTC 在该体系中起着重要的作用，其反应过程如 Fig.10 所示 [15]。

同时由 Tab.3 可见，随着 PTC 用量的增加，M_n 均呈先降低后上升的趋势，而羧基含量与 M_n 呈相反变化规律。当 BTEAC 和 CTAB 用量分别为 0.0165 mol 和 0.0145 mol 时，M_n 最低分别为 2254 和 2757，羧基质量分数为 4.30%，最高分别为 4.30%和 3.57%。这是因为 PTC 的用量过多时，易导致副反应的发生，从而降低催化效率。同时，可以看到 BTEAC 对 M_n 和 PDI 的影响效果分别强于和弱于 CTAB，但总体来看，BTEAC 和 CTAB 均为优良的 PTC。

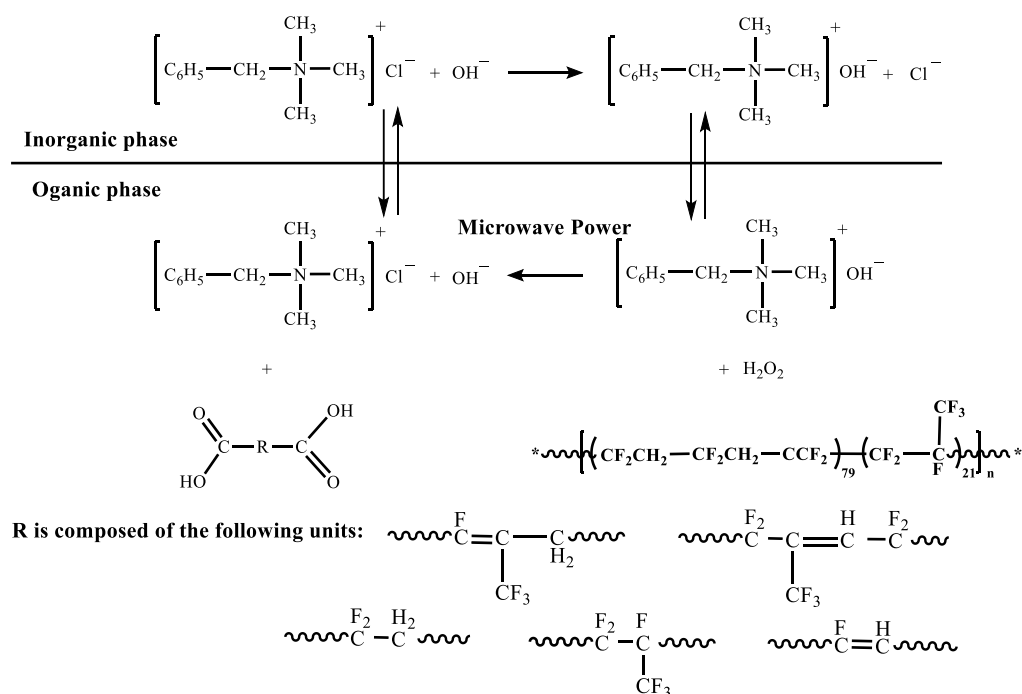


Fig. 10 Mechanism of phase transfer catalysis

3 结论

1)FT-IR, ¹H-NMR 和 ¹⁹F-NMR 分析结果证明，采用微波辅助加热方法成功地制备出 LCTF。

2)GPC 和化学分析结果表明，LCTF 的相对分子质量大幅度降低和 PDI 变小，实现了 LCTF 的相对分子质量和羧基含量可控降解制备。

3)当微波功率为 480 W、微波加热时间为 11 min、THF 为 175 mL 或丙酮为 150 mL、KOH 溶液质量分数为 45%、H₂O₂ / KOH 摩尔比为 1.50/1.00、H₂O₂ 和 KOH 溶液用量分别为 35.32 g 和 48.18 g、BTEAC 用量为 0.0165 mol 时，制备的 LCTF 的 M_n 最低、羧基含量最高。微波辅助加热能够大幅度缩短反应时间，高效率地制备出 LCTF。

参考文献：

- [1] 李东翰, 齐士成, 张孝阿, 等. 低分子量含氟聚合物的制备、官能化及特性[J]. 化学进展, 2016, 28(5):673-685.
Li D H, Qi S C, Zhang X A, *et al.* Preparation, functionalization and properties of low molecular fluoropolymers[J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(5): 673-685.
- [2] Li D H, Liao M Y. Dehydrofluorination mechanism, structure and thermal stability of pure fluoroelastomer (poly (VDF-ter-HFP-ter-TFE) terpolymer) in alkaline environment[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2017, 201:55-67.
- [3] Ameduri B, Boutevin B, Kostov G. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26:105-187.
- [4] Ameduri B. Fluoropolymers: the right materials for the right applications [J]. Chemistry–A European Journal, 2018, 24:18830-18841.
- [5] Lahiouhel D, Ameduri B, Boutevin B. A telechelic fluorinated diol from 1,6-diiodoperfluorohexane[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2001, 107: 81-88.
- [6] Zhang Z C, Wang Z, Chung T C M. Synthesis of chain end functionalized fluoropolymers by functional borane initiators and application in the exfoliated fluoropolymer/clay nanocomposites[J]. Macromolecules, 2007, 40:5235-5240.
- [7] Li J, Lu Y F, Liu Y, *et al.* Synthesis, characterization, curing and properties of carboxyl-terminated liquid fluoropolymers[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014, 53: 46-53.
- [8] 李东翰. 液体端基官能化氟橡胶的制备、固化及其结构和性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2018.
Li D H. Preparation, curing, structures and properties of end-functionalized liquid fluoroelastomers[J]. Dalian: Dalian Maritime University, 2018.
- [9] 李东翰, 廖明义. 遥爪型液体端硅氧烷基氟橡胶的合成、表征及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(10): 28-33.
Li D H, Liao M Y. Synthesis, characterization and properties of telechelicsiloxane- terminated liquid fluoroelastomer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(10): 28-33.
- [10] Ao W, Fu J, Mao X, *et al.* Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 92: 958-979.
- [11] Saint R L, Manseri A, Ameduri B, *et al.* Synthesis and properties of novel fluorotelechelic macrodiols containing vinylidene fluoride, hexafluoropropene and chlorotrifluoroethylene[J]. Macromolecules, 2002, 35: 1524-1536.
- [12] Guiot J, Ameduri B, Boutevin B. Radical homopolymerization of vinylidene fluoride initiated by tert-butyl peroxy pivalate. Investigation of the microstructure by ^{19}F and ^1H NMR Spectroscopies and Mechanisms[J]. Macromolecules, 2002, 35: 8694-8707.
- [13] Pianca M, Bonardelli P, Tato M, *et al.* Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by fluorine-19 nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties[J]. Polymer, 1987, 28: 224-230.

- [14] Li X, Xu J. Determination on temperature gradient of different polar reactants in reaction mixture under microwave irradiation with molecular probe[J]. Tetrahedron, 2016, 72: 5515-5520.
- [15] West C W, O'Brien R A, Salter E A, *et al.* Impact of sulfur heteroatoms on the activity of quaternary ammonium salts as phase transfer catalysts for nucleophilic displacement reactions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 398: 282-288.

Preparation and Characterization of Liquid Carboxyl-Terminated Fluororubber by Microwave Assisted Oxidation Degradation Method

Mingyi Liao*, Yanyan Qi, Yang Huo, Yunfei Chang

(Department of Materials Science and Engineering, College of Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

ABSTRACT: The liquid carboxyl-terminated fluororubber (LCTF) was prepared using 246 type solid fluororubber as reaction raw material and peroxide (H_2O_2)/KOH as oxidative degradation system by microwave assisted one-step oxidation degradation method. The structure, molecular weight and its distribution, carboxyl content of LCTF were characterized by FT-IR, ^1H -NMR, ^{19}F -NMR, GPC and chemical analysis method. The results prove that 246 solid fluororubber was efficiently oxidized and degraded into LCTF, the controlled degradation of molecular weight (M_n) and carboxyl content of LCTF was achieved. The effects of microwave power and heating time, type and amount of solvent, KOH concentration, H_2O_2 / KOH molar ratio, amount of H_2O_2 and KOH solution, type and amount of phase transfer catalyst (PTC) on molecular weight and carboxyl content of LCTF were systematically studied. Results show that with the change of affecting factors, the content of M_n and carboxyl group show the same change rule. When the microwave power is 480 W, microwave heating time is 11 min, volume of THF or acetone is 175 mL or 150 mL, KOH solution concentration is 45%, molar ratio of H_2O_2 / KOH is 1.50/1.00, mass of H_2O_2 solution and KOH solution is 35.32 g and 48.18 g, and amount of PTC (BTEAC) is 0.0165 mol, the content of M_n and carboxyl is the lowest and content of carboxyl is the highest. Microwave assisted heating can greatly accelerate the process of oxidative degradation and shortened reaction time.

Keywords: microwave heating; oxidative degradation; liquid carboxyl-terminated fluororubber; structure; molecular weight