

热解法合成全氟正丙基乙烯基醚的研究进展

侯江坤¹, 陈伟峰², 左岳¹, 王训道¹

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 浙江巨圣氟化学有限公司, 浙江 衢州 324004)

[摘要] 全氟正丙基乙烯基醚 (PPVE) 作为重要的氟化工单体, 其合成方法主要是热解法。热解法是以六氟环氧丙烷二聚体 ((HFPO)₂) 为原料, 经过成盐反应和脱羧反应制得 PPVE。综述热解法合成 PPVE 的研究进展, 其中直接热解法具有过程简单、反应温度高、副产物种类多等特点; 催化热解法具有反应温度较低、选择性较高、操作要求严格等特点, 是一种有前景的制备 PPVE 的方法。

[关键词] 热解法; 全氟正丙基乙烯基醚; 六氟环氧丙烷二聚体; 合成

[中图分类号] TQ223.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 06-0053-04

Research progress in the synthesis of PPVE by pyrolysis method

HOU Jiangkun¹, CHEN Weifeng², ZUO Yue¹, WANG Xunqiu¹

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhejiang Jusheng Fluorine Chemical Co., Ltd., Quzhou 324004, China)

Abstract: As a critical fluorine chemical monomer, PPVE is primarily synthesized through pyrolysis. This process involves utilizing hexafluoropropylene oxide dimer ((HFPO)₂) as a raw material, leading to PPVE through a series of reactions including salt formation and decarboxylation. The research progress in the pyrolysis method for synthesizing PPVE is overviewed. The direct pyrolysis method offers a relatively simple process but involves high reaction temperature and yields various by-products; The catalytic pyrolysis method operates at lower temperature, exhibits higher selectivity, and requires strict operation, making it a promising approach for PPVE preparation.

Key words: pyrolysis method; perfluoropropyl vinyl ether (PPVE); hexafluoropropylene oxide dimer; synthesis

全氟正丙基乙烯基醚 (PPVE) 是一种高性能含氟材料单体, 其仅由碳、氟、氧元素构成, 分子结构独具特色。PPVE 的化学结构如图 1 所示, 分子式为 C₅F₁₀O, 相对分子质量为 266, 沸点为 35 °C^[1]。

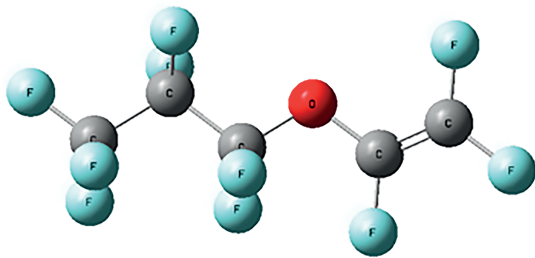


图 1 PPVE 的化学结构

由于氟原子和氧原子拥有着较高的电负性, 它们结合成分子链后, 展现出超乎寻常的抗氧化性、耐腐蚀性和热稳定性。这种特性使其在众多应用场景中独领风骚, 成为不可或缺的优异材料。PPVE 的高热稳定性, 使其成为高温反应设备有吸引力的选择; PPVE 的耐氧化降解性、抗水解性, 使其非

常适用于需要耐热、耐水和耐化学品的合成^[2]。此外, 它还是多种化学物质的有效溶剂, 包括极性和非极性化合物。

聚四氟乙烯 (PTFE) 以其卓越的介电性能、强大的耐化学腐蚀能力以及耐高温特性^[3], 在工业等诸多领域中备受青睐; 但其回弹性不足、硬度偏低、耐蠕变与耐磨性欠佳^[4-5]、导热性不佳以及表面能过低导致的黏接困难等问题^[6-7], 都限制了 PTFE 在某些场合的应用。PPVE 作为一种高性能的含氟材料单体, 为氟塑料的合成提供了强大的支持。它作为共聚或改性单体参与聚合过程, 可改进氟聚合物的某些特性, 如韧性、耐溶剂性以及耐低温性等^[8], 同时还保持了聚合物原有的耐腐蚀和耐

[收稿日期] 2024-05-17

[作者简介] 侯江坤(1998-), 男, 河南永城人, 硕士研究生, 研究方向为含氟有机化合物合成。E-mail: 1287469189@qq.com

[通信作者] 王训道, 博士, 教授, 博士生导师。

E-mail: wxqiu@zzu.edu.cn

老化特性，为氟聚合物的性能优化开辟了新途径。更值得一提的是，PPVE的引入显著地降低了四氟乙烯（TFE）共聚体的结晶度，这对其性能的改善起到了至关重要的作用^[9-10]。PPVE还可以与其他含氟单体共聚，以改进含氟高分子材料的性能。例如，当它与偏氟乙烯（VDF）^[11]单体结合时，不仅显著提升了材料的导电性能、机械性能和柔韧性，更增强了其抗裂性^[12-13]。

总的来说，PPVE作为一种多功能的化学品，其在各个领域的应用均表现出极高的价值。不论是作为溶剂、试剂还是参考标准品^[14]，PPVE的优异性能都为其赢得了广泛的赞誉。

1 全氟正丙基乙烯基醚的合成方法

合成PPVE的方法主要有还原法、含氟砌块法和热解法^[15]。由于原料不易获得、操作条件苛刻等问题，还原法和含氟砌块法实现工业化应用尚需较长时间。目前，热解法仍是工业合成PPVE的主要方法。热解法合成PPVE的主要原料是六氟环氧丙烷二聚体（(HFPO)₂）和碱金属盐^[16]。其中，(HFPO)₂与碱金属盐化合物反应生成全氟羧酸盐，再热裂解脱CO₂和金属氟化物得到PPVE。热解法又可分为直接热解法、催化热解法。

1.1 直接热解法

直接热解法通常为干法裂解，其过程比较简单

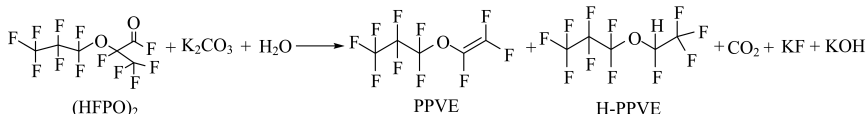


图2 Morita法合成PPVE

现全氟烷氧基丙酰氟与碳酸钠的摩尔比对反应后的产物有影响。当全氟烷氧基丙酰氟与碳酸钠摩尔比为0.5时，没有目标产物全氟烷基乙烯基醚（PAVE/PPVE）出现；当全氟烷氧基丙酰氟与碳酸钠摩尔比大于1时，目标产物PAVE/PPVE才开始出现，反应如图3所示。

王军等^[20]以六氟丙烯为原料，通过液相氧化法合成一定比例的碳酰氟（COF₂）、全氟乙酰氟（CF₃COF）、全氟丙酰氟的混合物，这些混合物在

单，裂解时间短，易实现连续化，但由于其反应温度高、副产物种类多，选择性低。

FRITZ等^[17]详细阐述了一种利用（HFPO）₂合成PPVE的方法。该方法的核心步骤是将（HFPO）₂在300℃下通过无水硫酸钾颗粒床进行处理，且须保证物料在其中的接触时间为3~5 min，以实现脱卤羰基化反应。经过这一步骤后，主要产品PPVE便能被有效地分离出来。此外，专利中还特别提到，在反应过程中，金属盐的选择至关重要，一价碱金属盐被认为是优选。然而，由于反应过程中温度难以精确控制，导致反应不能有效地产生高纯度或高产率的目标物质PPVE。而且由于高温反应器内温度分布不均，局部温度高，导致产物中杂质成分复杂且含量较高。同时，产生的碳化物会覆盖在金属化合物表面，直接影响反应的正常进行，进一步降低了反应速率。

IWASAKI等^[18]采用（HFPO）₂与预先脱水的金属盐在100~150℃反应，然后减压蒸出未反应的组分，逐渐升温并蒸出热分解时的初始馏分，使原料中含有的杂质和目标产物氟化氢加成物（H-PPVE）进行分离。杂质完全去除后，继续热分解得到目标产物PPVE，得到相应的氟化乙烯基醚的纯度为93%。反应如图2所示。

LEBEDEV等^[19]对此反应的机制进行研究，发

催化剂的作用下与（HFPO）₂发生反应，再经过高温裂解，生成全氟甲基乙烯基醚（PMVE）、全氟乙基乙烯基醚（PEVE）和PPVE的混合物（见图4），在产品中所占的质量比例分别为20%、29%和34%，混合物可经过精馏分离。这种思路是可行的，但PPVE的收率较低。

张鸣等^[21]首先将（HFPO）₂缓慢加入氢氧化水溶液中，并在过程中进行剧烈搅拌，从而得到含氟羧酸盐。随后在减压、低于100℃的条件下彻

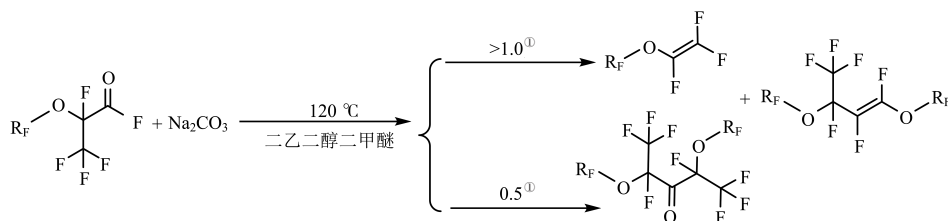


图3 PAVE/PPVE合成路线

注：①全氟烷氧基丙酰氟与碳酸钠的摩尔比；②R_f=-CF₃(a), -CF₂CF₂CF₃(b), -(CF₂)₃OCF₃(c), -CF₂C(CF₃)FOCF₃(d)

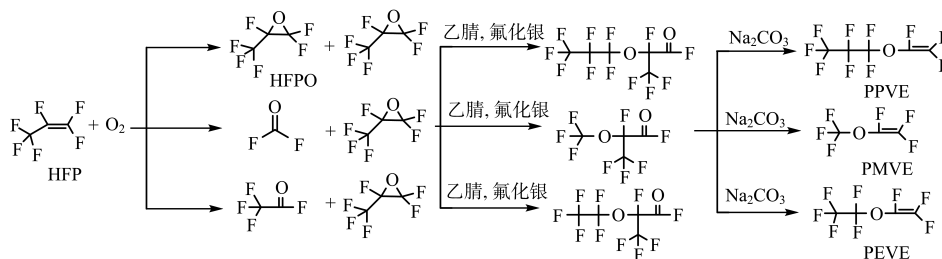


图4 PMVE、PEVE、PPVE合成路线

底烘干其中的溶剂和水。待完成干燥后，反应温度从150℃开始，依次升高10℃进行裂解，直到裂解过程全部完成。这种方法最后得到了质量分数为34%的PPVE。在实际操作中，除去溶剂和水分的过程依然比较复杂。此外，由于副产物与PPVE的沸点相近，分离难度较大。

张智勇^[22]对合成PPVE反应过程进行了一系列研究。他们将原材料乙二醇二甲醚(DG)和碳酸钠放入反应器内，逐步添加(HFPO)₂，并在80℃下恒温反应4h后，通过减压蒸发的方式去除溶剂，得到了羧酸盐。然后，将这些羧酸盐涂抹在刮板筒内，进行加热脱羧处理，此时反应温度提升至220℃，通入氮气，6h后得到了PPVE，产品收率达到96%。但由于脱羧过程需要在较高温度下进行，容易导致副反应发生，并且产生的氟化盐等残渣也较难清理。此外，该反应过程涉及两步固相脱羧，相对较为复杂，溶剂的去除也颇具难度。

包俊等^[23]设计了一个成盐螺杆反应器，将有机溶剂和碳酸钠混合后送入反应器中，随后将(HFPO)₂以恒定速率送入反应器内。此阶段的反应温度控制在15~30℃，整个反应过程持续约1h。将得到的羧酸盐重新回送到反应器中，控制温度在90~130℃。最终得到的粗产品中，PPVE质量分数超过95%，收率达到了90%以上。

吴燕涛等^[24]公布了一种创新的连续全氟烷氧基羧酸盐脱羧设备。在该设备中，首先全氟烷氧基羧酸盐被溶解在特定的溶剂中，随后通过预热器，再连续进入振动输送反应器。在振动输送反应器内，全氟烷氧基羧酸盐与溶剂在加热条件下进行脱羧反应，最终得到PPVE。这种方法不仅使得PPVE收率高达97%，而且其选择性也达到了95%，为工业生产提供了更加高效且环保的方案。

1.2 催化热解法

催化热解法通常使用溶剂，其反应温度低，过程比较平稳，选择性较高，是一种有前景的PPVE制备方法。但由于设计三相体系连续化难度增加，且反应时间较长，对操作要求严格。

LORENZ^[25]提出了一种全新的思路，他选择以(HFPO)₂作为原料，并使用来自II-A、II-B、III-A和IV-A族元素的固体氧化物作为催化剂，进行裂解反应以获取目标产物。在催化剂床层中，利用氮气稀释(HFPO)₂，并在275~400℃进行热解以生成目标产物。当采用二氧化硅作为催化剂时，PPVE收率可达到85%。

FARNHAM^[26]选择六甲基二硅氧烷作为催化剂，并采用三甲基硅酸钾巧妙地处理了(HFPO)₂与六甲基二硅氧烷的混合物，在140~180℃下反应，得到产物。经¹⁹F NMR分析，PPVE质量分数为70%，H-PPVE质量分数为10%。虽然此方法新颖，但产品收率较低，并且催化体系显得相对复杂，稳定性也不尽如人意。

徐美焱等^[27]提出了以有机胺作为催化剂的创新方法。他们首先将有机溶剂、催化剂和碳酸盐等原料混合于反应釜中，随后将体系冷却至5~20℃的低温状态。紧接着，在0.5~1.0h内以一定速率滴加(HFPO)₂，开始成盐反应。之后，在0.5~1.0h内缓慢加热至60℃，让反应体系稳定保持0.5h。随后，温度继续攀升至120~140℃，反应体系再次稳定1~2h，完成了脱羧反应的重要步骤。一旦脱羧反应完毕，即可对反应产物进行冷凝收集。研究表明，收集的液体中PPVE质量分数高达97%以上，最终收率亦超过91%，这得益于有机胺具备的独特化学性质(较高的介电常数和优异的弃去电子性能)。一方面，有机胺拥有与有机溶剂形成络合物的能力，使得成盐剂能够在有机溶剂中与(HFPO)₂产生良好的反应；另一方面，有机胺的溶解性极强，能在室温下与多种盐类形成溶剂加成物，进一步提升了其在化学反应中的催化效能。该法对K₂CO₃或Na₂CO₃、溶剂、催化剂的水含量要求极为严格，无疑增加了操作的复杂性和成本。

BORNENGO等^[28]进行了一项实验，在催化剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的参与下，运用碳酸盐和有机溶剂，并采用缓慢加热的方式，最终顺利获得了目标产物。产物中80%为PPVE，20%为

H-PPVE, 且PPVE的收率为70%。

项文勤等^[29]先使(HFPO)₂与成盐剂在20~80℃下进行成盐反应,紧接着在110~150℃下进行脱羧反应,并通过回流冷凝的方式,成功收集到了产物。产物中PPVE的占比超过了94%,收率也高于90%。

笔者团队以(HFPO)₂为原料,以二乙二醇二甲醚(DG)为溶剂,在催化剂的作用下,与碳酸钠进行低温成盐反应,并在同一反应器中升温脱羧(温度不超过130℃),获得目标产物。反应选择性超过85%,特别是PPVE异构体的含量可降至1%以下。该技术现已在企业中试成功。

2 结语

热解法合成PPVE是主流方法,但在脱羧过程中普遍存在原料转化率低、副产物较多问题,造成PPVE选择性不理想。直接热解法操作简单,溶剂回收率高,但面临着PPVE选择性与收率较低,且副产物种类多,分离难度大的问题,不仅导致生产成本提高,也造成了资源的严重浪费,并不符合可持续发展的理念,对设备优化后,PPVE产率和收率得到一定提升。随着催化剂的引入提高了PPVE的选择性及收率,但是催化热解法对催化剂有特殊要求,使得催化剂的制备和筛选成了一个难题。同时,还应考虑催化剂与产物的分离问题。

综上,催化热解法更具有前景,开发高效催化剂,抑制PPVE异构体产生尤为重要,这将是未来的发展方向。

[参考文献]

- [1] 陈焱锋.全氟正丙基乙烯基醚(PPVE)的合成方法及性质研究[J].有机氟工业,2011(4):20-23.
- [2] HARRIS J J F, IRWIN M D. Polymers of perfluoroalkoxy perfluorovinyl ethers: US3132123A[P]. 1964-05-05.
- [3] 陈碧波.聚四氟乙烯蠕变性能研究[D].西安:西北工业大学,2007.
- [4] BORKAR S, GU B, DIRMYER M, et al. Polytetrafluoroethylenano/microfibers by jet blowing [J]. Polymer, 2006, 47(25):8337-8343.
- [5] GOESSI M, TERVOORT T, SMITH P. Melt-spun poly(tetrafluoroethylene) fibers [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(19):7983-7990.
- [6] OCHOA I, HATZIKIRIAKOS S G. Paste extrusion of polytetrafluoroethylene (PTFE): Surface tension and viscosity effects[J]. Powder Technology, 2005, 153(2):108-118.
- [7] PATIL P D, OCHOA I, FENG J J, et al. Viscoelastic flow simulation of polytetrafluoroethylene (PTFE) paste extrusion [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008, 153(1):25-33.
- [8] 冯磊.四氟乙烯/全氟丙基乙烯基醚分散共聚和共聚树脂结构/性能关系研究[D].杭州:浙江大学,2005.
- [9] KAULBACH R, TRAUNSPURGER H. Perfluoro copolymers of tetrafluoro ethylene and perfluoro alkyl vinyl ethers: US2003004291 [P]. 2003-01-02.
- [10] 吴晓晋,缪建平.氟醚改性聚四氟乙烯的研制及其应用[J].化工生产与技术,2004(4):9-11.
- [11] VINCENZO A, GIULIO B, ALDO S. Electrolyte polymers for lithium rechargeable batteries: EP1028479[P]. 2006-11-16.
- [12] WU J Y, ZHOU X G, HARRIS F W. Bis(perfluoro-2-n-propoxyethyl) diacyl peroxide initiated homopolymerization of vinylidene fluoride (VDF) and copolymerization with perfluoro-n-propylvinylether (PPVE) [J]. Polymer (Guildf), 2014, 55(16):3557-3563.
- [13] OTAZAGHINE B, SAUGUET L, BOUCHER M, et al. Radical copolymerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl vinyl ethers[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(8):1747-1756.
- [14] OKAZOE T. Development of the "PERFECT" direct fluorination method and its industrial applications [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 174:120-131.
- [15] 胡儒柱,周晓猛,权恒道.全氟烷基乙烯基醚合成的研究进展[J].化学通报,2016,79(4):299-303.
- [16] TVERDOMED S N, HIRSCHBERG M E, PAJKERT R, et al. Application of perfluoro(2-propoxypropyl vinyl ether) (PPVE-2) in the synthesis of perfluoro(propyl vinyl ether) (PPVE-1) [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2020, 233: 109508.
- [17] FRITZ C G, SELMAN S. Fluorinated vinyl ethers and their preparation: US3291843[P]. 1966-12-13.
- [18] IWASAKI Y, MORITA S. Method for preparing fluorinated vinyl ether: US5902908[P]. 1999-05-11.
- [19] LEBEDEV N V, BERENBLIT V V, STAROBIN K Y, et al. Pyrolytic decarboxylation of some derivatives of perfluorinated mono- and dicarboxylic acids [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2005, 78(10):1640-1645.
- [20] 王军,王汉利.一种生产六氟环丙烷联产全氟乙烯基醚的方法:CN101817728A[P].2010-09-01.
- [21] 张鸣,孙凌云,杨旭仓,等.一种含氟乙烯基醚的制备方法:CN101659602A[P].2010-03-03.
- [22] 张智勇.酰氟生产含氟乙烯基醚的方法和装置:CN102992969A[P].2013-03-27.
- [23] 包俊,赵景平,王章明,等.一种连续制备全氟烷基乙烯基醚的反应系统及方法:CN114917855A[P].2022-08-19.
- [24] 吴燕涛,包俊,陈晓军,等.一种连续全氟烷氧基羧酸盐脱羧的设备:CN214032305U[P].2021-08-24.
- [25] LORENZ C E. Fluorocarbon ethers: US3321532[P]. 1967-05-23.
- [26] FARNHAM W B. Production of trifluorovinyl ethers: US5268511 [P]. 1993-12-07.
- [27] 徐美姝,李斌,张鸣,等.一种全氟烷基乙烯基醚的生产方法:CN101215225[P]. 2008-07-09.
- [28] BORNENGO G, PONTEVIVO M, MARRACCINI A, et al. Process for the preparation of fluoroalkyl perfluorovinyl ethers: US4772756[P]. 1988-09-20.
- [29] 项文勤,韩国庆,徐卫国,等.一种氟代烷基乙烯基醚的制备方法:CN103965023A[P]. 2014-08-06.