

低头-头链含量的聚偏氟乙烯合成*

段友芦 俞秀英 薛 瑛 曾森莹 纪善荣

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

研究了偏氟乙烯的聚合条件与其聚合物的头-头链含量的关系。实验表明聚合物的头-头链的含量与聚合温度有关,而与引发剂的种类无关。因而,可以在较低的聚合温度下聚合制得带有低的头-头结构(约3%)的聚偏氟乙烯。将聚合物链的A结构含量对其熔点作图,得一直线,可表示为方程式 $A = 24.8 + 0.362 T_m (\%)$ 。

自一九六九年河合平司^[1]发现聚偏氟乙烯具有压电性后,近十多年来聚偏氟乙烯压电性的研究引人注目^[2-5]。关于此聚合物产生压电性的机理至今还没有一个公认的完整的解释。一般认为压电性与单位体积中偶极子的数目有关。因而应与聚合物分子链上序列结构的规整性(即头-尾结构与头-头或尾-尾结构的比例)有关,见图1。从图1可看出,如聚合物链序列结构中有不规整链节(如图1中B、C和D的链段),就会有反方向的一CF₂-偶极子,从而影响其压电性。

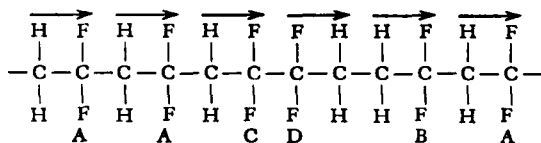


图1 聚偏氟乙烯链的序列结构

因此,如何合成高链规整性的聚偏氟乙烯就是一个有趣的研究课题。虽然没有证明,但一般认为聚偏氟乙烯的头-头含量与聚合温度有关^[6]。另外, Liepins 等^[7]曾企图用改性的 Ziegler-Natta 催化剂来合成低头-头结构的聚偏氟乙烯制得了含头-头结构3%的聚偏氟乙烯。

本文研究了聚合温度,引发剂种类对聚偏氟乙烯链序列结构的影响,用有机引发剂制得了含头-头结构约3%的聚偏氟乙烯。

实 验 部 分

聚合在装有旋转式电磁搅拌的2升不锈钢高压釜中进行,先将反应釜抽空,并用偏氟乙烯气体冲洗二次。用水浴或油浴(大于100℃的聚合)加热,待恒温后吸入二次蒸馏水

* 于1982年2月4日收到。

1000ml 和引发剂,然后压入偏氟乙烯。聚合中如压力下降,则不断补加偏氟乙烯,以维持恒压聚合。聚合物经捣碎,乙醇萃取洗涤,在烘箱中 110℃ 真空干燥至恒重,测试其性能。

引发剂二异丙基过碳酸酯 (IPP), 上海燎源化工厂出品,溶于丙酮中于干冰温度下保存,含量为 568mg/ml; 二环己基过碳酸酯 (DCPd), 江苏江阴农药厂出品,重结晶,保存在冰箱中,含量大于 95%; 叔丁基过氧化物 (DTBP) 和过硫酸钾,为试剂规格; 偏氟乙烯,上海有机氟材料研究所出品。

核磁分析聚合物链规整度用 56.4 兆周, 94 兆周和 188 兆周 ^{19}F 三种核磁仪进行。聚合物熔点用上海化工学院和上海天平仪器厂出品的 CDR-1 型差动量热仪测定,取峰顶温度为熔点。气氛为氮热,升温速度 10℃/min。

结果和讨论

1. 链序列结构的核磁分析

采用 Wilson^[8] 的方法,用 ^{19}F 的核磁分析测定了聚偏氟乙烯链序列结构的规整性,见图 2。

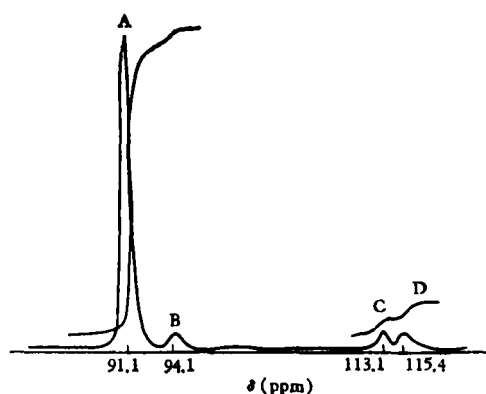


图 2 聚偏氟乙烯的 ^{19}F 核磁谱 (10% 的 DMA 溶液, 94 兆周 ^{19}F 核磁)

图 2 中的 A、B、C、D 与图 1 中的 A、B、C、D 相对应,其化学位移分别为 91.1、94.1、113.1 和 115.4 (PPm, 三氟醋酸为外标)。188 和 56.4 兆周 ^{19}F 核磁谱与图 2 相似,只是样品的 DMA 溶液的浓度不同。188 兆周 ^{19}F 核磁分析样品浓度为 2% 左右。56.4 兆周 ^{19}F 核磁分析样品浓度为 25% 左右。

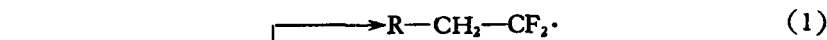
用不同的核磁仪对相同的聚偏氟乙烯样品进行了分析,分别计算了 A、B、C 和 D 的面积积分,参考文献 [7] 的方法计算了头-尾和头-头结构的含量,结果见表 1。

从表 1 可以看出,用 188 兆周和 94 兆周 ^{19}F 核磁仪测得的同一样品的 A、B、C 和 D 结构的比例值比较接近,A 结构含量的相对误差一般在 1% 以内。

在文献上表示聚偏氟乙烯链规整度的方式有几种。用头-头 (即 C 结构) 或尾-尾 (即 B 结构) 结构的百分比表示^[7],用头-尾结构 (即 $A + \frac{1}{2} B + \frac{1}{2} C = A + B$) 的百分比来表示^[9,10],还有用反向单体链节的百分比来表示的^[11]。我们测定的 KF-1000 的头-尾结构 (即 $A + \frac{1}{2} B + \frac{1}{2} C = A + B$) 含量为 93% 左右,与文献值^[9,10] 基本一致。

2. 引发剂的类型与链规整性

按照引发反应的机理,偏氟乙烯的引发反应为



引发剂分解的自由基 R· 的性质对此二反应速度比是有影响的^[12]。我们对比了过硫酸钾

表 1 不同核磁仪测定的链规整度的比较

样品编号	核磁谱峰积分面积								头-尾, 头-头-头和尾-尾结构比例							
	A		B		C		D		A		B		C		D	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
24	126.3	70.7	7.8	4.5	8.3	4.8	8.0	4.8	0.8398	0.8337	0.0519	0.0531	0.0552	0.0566	0.0532	0.0566
26	111.2	112.4	6.0	6.4	6.0	5.5	6.5	5.5	0.8574	0.8659	0.0463	0.0493	0.0463	0.0424	0.0501	0.0424
21	159.0	49.9	5.0	2.5	7.0	2.1	7.0	2.1	0.8933	0.8816	0.0281	0.0442	0.0393	0.0371	0.0393	0.0371
29	127.9	103.2	5.4	3.7	5.0	3.7	5.0	3.7	0.8925	0.9029	0.0377	0.0324	0.0349	0.0324	0.0349	0.0324
KF-1000	167.5	84.5	6.8	4.0	5.6	3.2	6.5	3.2	0.8981	0.8904	0.0365	0.0421	0.0300	0.0337	0.0349	0.0337

* I-188 MHz ^{19}F 核磁仪分析测定数据; II-94MHz ^{19}F 核磁仪分析测定数据。

和 IPP 在相同聚合温度 (70℃) 下聚合所得聚偏氟乙烯的头-尾结构的比例。并将 IPP 在 25℃ 聚合所得聚偏氟乙烯的链序列结构与 Liepins 等^[7]用改性 Ziegler-Natta 催化剂在室温下聚合所得聚偏氟乙烯的链结构进行了对比, 见表 2。

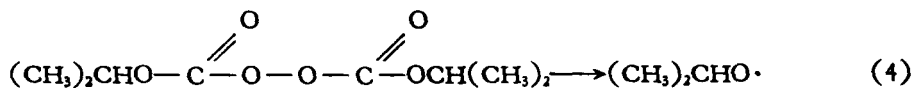
表 2 不同引发剂引发聚合的聚偏氟乙烯的头-尾结构

引 发 剂	聚合温度 (℃)	链 的 各 种 序 列 结 构 比 例			
		A	B	C	D
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	70	68.9	4.3	4.4	4.4
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	70	87.5	4.1	4.1	4.1
IPP	70	86.7	4.5	4.3	4.5
IPP	70	86.5	4.5	4.6	4.4
IPP	25	90.4	2.8	3.4	3.5
IPP	25	90.1	2.8	3.8	3.3
*三异丁基硼/ O_2	室温	90.6	3.2	3.1	3.1
* $\text{Et}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	室温	—	2.7	~3.0	—

* 引自文献 [7]。

从表 2 看出, 在相同的温度下用不同的引发剂引发聚合, 所得聚偏氟乙烯链的规整性相近。过硫酸钾和 IPP 在 70℃ 引发聚合的聚偏氟乙烯的 A 结构含量为 87% 左右。IPP 和文献报道的三异丁基硼/ O_2 在室温引发聚合的偏氟乙烯的 A 结构含量为 90% 左右。

但是表 2 中几种引发剂分解的自由基的电性质是极不相同的, 例如过硫酸钾和 IPP,



$\text{SO}_4^- \cdot$ 是带负电的自由基, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO} \cdot$ 由于甲基的推电子效应, 也有点负电性, 但没有 $\text{SO}_4^- \cdot$ 的负电性大, 这样它们对进攻偏氟乙烯分子中二个碳的选择性不同 (即反应式 1 和 2 的比例不同), 似乎应导致聚合物链的规整性不同。但如果考虑到聚偏氟乙烯的分子量一般在几万至几十万范围内, 一个聚合物分子有一千以上的单体链节, 而引发反应只影响大分子末端的二个单体链节 (考虑双自由基偶合终止机理)。也就是说引发剂对聚合物链序列结构规整性的影响只有 0.1—0.2%。我们认为这也是 Liepins 等用改性的 Ziegler-Natta

催化剂得不到更高链规整度聚合物的原因。

3. 聚合温度和聚合物链的序列结构

用核磁方法测定了各种温度下聚合的聚偏氟乙烯分子链上头-尾,头-头和尾-尾结构的比例,其结果见表 3:

表 3 各种温度下聚合的聚偏氟乙烯核磁分析数据

样品编号	聚合温度 (°C)	聚合物熔点 (°C)	核磁谱积分面积				头-尾,头-头和尾-尾结构比例			
			A	B	C	D	A	B	C	D
37	25	180	130.7	4.0	4.9	5.0	0.9039	0.0277	0.0339	0.0346
39	25	180	91.8	2.8	3.9	3.4	0.9009	0.0275	0.0383	0.0334
56	25	180	161.0	5.0	6.6	6.7	0.8979	0.0279	0.0368	0.0374
40	25	180	166.8	4.5	6.4	6.5	0.9055	0.0244	0.0347	0.0353
42	25	180	153.0	6.0	5.2	6.0	0.8989	0.0353	0.0306	0.0353
8	55	176	158.0	6.5	7.5	7.5	0.8827	0.0363	0.0419	0.0419
16	55	177	114.0	4.9	4.9	4.9	0.8859	0.0381	0.0381	0.0381
18	55	177—178	117.6	5.4	5.4	5.4	0.8789	0.0404	0.0404	0.0404
55	55	176	141.0	7.7	7.0	7.0	0.8704	0.0432	0.0432	0.0432
2	70	172—173	99.0	4.9	5.0	5.0	0.8690	0.0430	0.0439	0.0439
3	70	172—173	126.9	5.9	5.9	5.9	0.8677	0.0438	0.0438	0.0438
4	70	173	129.3	6.8	7.5	7.3	0.8669	0.0451	0.0437	0.0444
24	135	165	126.3	7.8	8.3	8.0	0.8398	0.0519	0.0552	0.0532

* 按参考文献[7]计算。

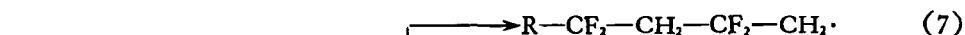
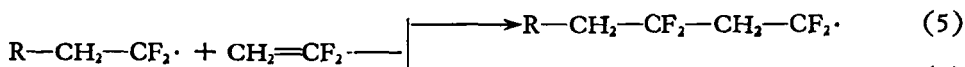
表 4 聚偏氟乙烯的熔点与其链规整度

样品编号	24	15	2	55	8	16	50	51	31	21	42	56	59	KF-1000
熔点(°C)	165	170	172	173	176	177	177	178	179	179	180	180	180	180
A 结构比例(%)	84.0	85.7	86.9	86.6	88.3	88.6	88.6	89.0	89.6	89.3	89.9	89.8	90.1	89.8

表 3 所列聚合试验,除了 135°C 是用叔丁基过氧化物做引发剂,其余试验均用 IPP 做引发剂。

从表 3 可看出,聚合物链序列结构的规整性显然随着聚合温度的降低而降低。这与文献[9]的规律是一致的。如果用头-尾结构(即 $A + \frac{1}{2}B + \frac{1}{2}C$)来表示链规整度,那么头-尾结构的含量在 25°C 聚合时为 92—93%, 135°C 聚合时为 89—90%,其值与文献值[9]相近。

从聚合反应机理来看,生成不规整链段基本上发生在链增长阶段,即



从反应所需的活化能考虑，反应(6)和(8)所需的活化能大。因此，随着聚合温度的增加，导致此两反应发生的机率增加，从而生成较多的不规整链段。

4. 聚合物的熔点与其链规整度

将表4所列聚偏氟乙烯链的A结构及其熔点的数据作图，见图3。从图3中直线求得A结构含量与其熔点的关系式，

$$A = 24.8 + 0.362 \times T_m(\%) \quad (9)$$

从式(9)，可由熔点数值计算聚合物分子中A结构的含量。计算值与测定值的比较见表5。其计算误差在1%以内。

表5中KF-1000的A结构含量计算值为

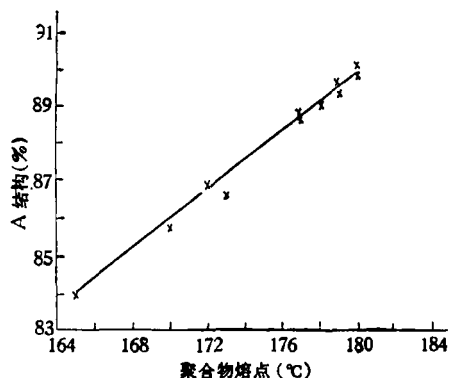


图3 聚合物的链规整度和熔点的关系

表5 聚合物链A结构含量的计算值与测定值比较

样品编号	熔点(°C)	A结构含量(%)		误差
		测定值	计算值	
42	180	89.9	90.0	+0.1
50	177	88.6	88.9	+0.3
26	173	86.6	87.4	+0.8
55	171	87.0	86.7	-0.3
24	165	84.0	84.5	+0.5
KF-1000	179	89.8	89.6	-0.2

89.6%，如考虑B、C和D的数值基本相等^[8]，则KF-1000的头-尾结构(即A+B)含量应为 $89.6 \pm 1/3(100 - 89.6) = 93.1(\%)$ ，与文献值^[9,10]相近，又据文献报道^[6]，美国 Pennwalt 公司生产的聚偏氟乙烯的熔点为160℃，计算得 $A = 82.7\%$ ，则头-头结构的含量为 $1/3(100 - 82.7) = 5.8(\%)$ ，与文献的实测值(6.8%)相近。

参 考 文 献

- [1] Kawai, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1969, 8, 975.
- [2] Kepler, R. G., et al., *J. Appl. Phys.*, 1978, 49, 4490.
- [3] Lovinger, A. J. and Wang, T. T., *Polymer*, 1979, 20, 725.
- [4] Bamzi, S. S., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 1945.
- [5] Toshiharu, Yagi, et al., *J. Polymer*, 1980, 12, 209.
- [6] Doll, W. W. and Lands, J. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, 1769.
- [7] Liepins, R., Surles, J. R., Morosoff, N., Stannett, V. T., Timmons, M. L. and Wortman, J. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16, 3039.
- [8] Wilson, C. W., *J. Polym. Sci., Part A*, 1963, 1, 1305.
- [9] 里川孝臣，ふつ素树脂，日刊工业新闻社，1969.
- [10] Osaki, S. and Ishida, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, 1071.
- [11] Welch, G. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 1683.
- [12] Jenkins, A. D. and Ledwith, A., *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1974, 49 pp.

SYNTHESIS OF POLY (VINYLIDENE FLUORIDE) WITH LOW CONTENT OF HEAD-TO-HEAD CHAIN

Duan Youlu, Yu Xiuying, Xue Ying, Zeng Miaoying and Ji Shanrong
(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The relation between polymerization conditions of vinylidene fluoride and content of head-to-tail chain in the polymer have been studied. It shows that the content of head-to-tail chain of the polymer are related to its polymerization temperature, but are not related with the kind of initiators used. Therefore, poly(vinylidene fluoride) with low content of head-to-head chain (ca. 3%) can be prepared under lower polymerization temperature. Plot of content of A chain against melting points of the polymer is linear, which can be expressed by an equation: $A = 24.8 + 0.362 T_m(\%)$.