

四氟乙烯和全氟丙烯的輻射共聚合*

孙家珍 高国經**

(中国科学院应用化学研究所)

含氟单体的輻射聚合过去研究得不多。Ballantine等^[1]首先报导过一系列全氟烯烴的輻射聚合,但是他們得到的大都是低分子量的聚合物。其后, Lazar等^[2]和 Фокин等^[3]研究过几种常見的含氟单体(包括三氟氯乙烯、偏氟乙烯及四氟乙烯)的輻射聚合、聚合反应都在室温和零度附近进行,所得到的聚合物具有較好的耐溶剂性能。Медведев等^[4]曾簡短地报导过四氟乙烯在 -55°C 液相的輻射聚合,发现聚合反应的速度較快,他們推測聚合反应增速的主要原因是由于双分子終止反应速率的減小。我們研究了四氟乙烯和全氟丙烯在 -78°C 时的液相輻射共聚合,目的是企图探索該二元体系在低温液相时輻射共聚合的規律。观察了单体組分和輻照剂率对共聚反应速率的影响、輻射聚合的后效应,以及一些添加剂对共聚反应的影响。

实 驗 方 法

輻照是在 20,000 居里的鈷源中进行的,輻照剂率在 1—100 伦/秒范围内。

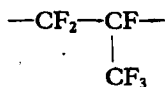
所用四氟乙烯和全氟丙烯均由热裂聚四氟乙烯得到,經低温分餾后,以气体色譜法(用 Al_2O_3 吸附柱)鉴定只有一个組分。

聚合反应是在玻璃封管中进行的。将两种单体在气相以預定克分子比混合均匀后,用液氮冷凝单体混合物入厚壁玻璃管,封管时的真空度为 10^{-2} 毫米汞柱。輻照时将封管放入有干冰-乙醇冷剂的杜瓦瓶中,溫度維持在 -78°C 。輻照后称量封管中聚合物重量求得轉化率。在同样聚合反应条件下,轉化率的重演性尚好,差异低于 $\pm 2\%$ 。

聚合反应后效应試驗是将单体混合物輻照到一定剂量后,由輻射源中取出,仍置于 -78°C 的杜瓦瓶中,然后每隔一定時間,取出封管称量单体及聚合物重量,求得不同時間的后聚合轉化率。

添加剂影响的实验中所用試剂大部分經鉀鈉合金或 P_2O_5 干燥,蒸餾后使用。

所得聚合物經紅外光譜鉴定在 $1,000\text{ 厘米}^{-1}$ 附近出現強烈吸收。Hauptschein^[5]曾指出这是



的特性吸收。同时产物能熔融,可以热压成型,并能溶解于 Kel-F 氟油中(同样条件下聚四氟乙烯不溶解)。因此可以认为所得聚合物确系四氟乙烯和全氟丙烯的共聚物。

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

** 参加本工作的尚有高淑珍,楊吉坡等同志。

实 驗 結 果

单体組分对共聚反应速率的影响:

在一定的輻照剂率下(50 伦/秒), 四氟乙烯和全氟丙烯几种克分子比例时共聚反应时间和轉化率的关系如图 1。

根据一級引发反应历程处理图 1 的数据, 即得图 2。从此得到反应速率常数 (k) 和全氟丙烯在单体混合物中克分子分数的关系列于表 1。

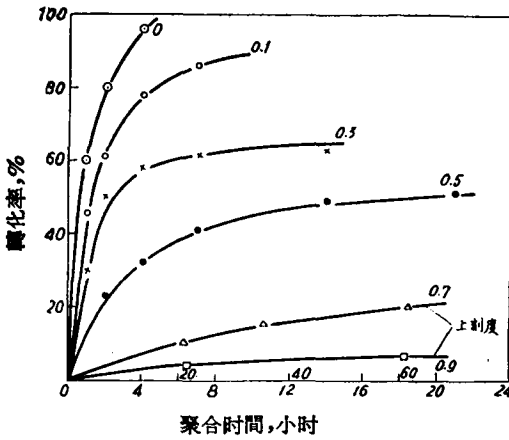


图 1 全氟丙烯含量对共聚反应速率的影响
(綫上数字为全氟丙烯克分子分数) 輻照剂率: 50 伦/秒

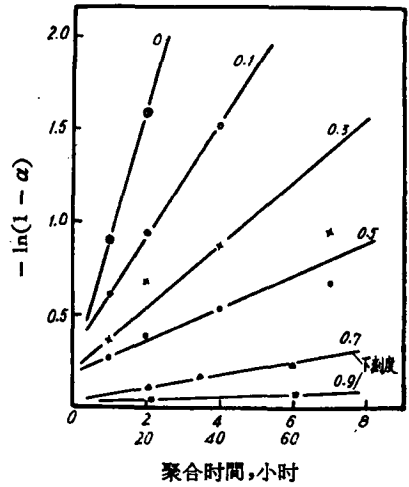


图 2 $-\ln(1 - \alpha)$ 对聚合时间的关系
(綫上数字为全氟丙烯克分子分数)

表 1 全氟丙烯含量对共聚反应速率常数的影响

单体混合物中全氟丙烯的含量, 克分子分数	反应速率常数, $k, \text{秒}^{-1} \times 10^4$	
	輻射聚合	游离基聚合 ^[6]
0	19.4	—
0.1	8.6	5.2
0.3	4.7	2.4
0.5	2.5	1.1
0.7	0.1	—
0.9	0.02	—

从所列数据可以看到随着全氟丙烯克分子分数的增加, k 值显著下降。四氟乙烯单独聚合的反应速率常数比含有 0.9 克分子分数的全氟丙烯的共聚反应速率常数几乎要大 1,000 倍。这表示全氟丙烯的共聚活性极低, 进入共聚物的量很少。Ballantine 等^[1]在进行全氟丙烯的輻射聚合时, 所得产物都是低聚物, 也說明它的聚合活性頗低。

表 1 中还列着用游离基型引发剂引发同样二元体系的几种单体克分子比时共聚反应速率常数^[6]。这些常数同样随着全氟丙烯克分子分数增加而递减, 而且兩組常数递减的比例相近, 在輻射聚合为 1:0.6:0.3, 游离基聚合則为 1:0.5:0.2。

辐照剂率对共聚反应速率的影响：

以全氟丙烯克分子分数为 0.1, 0.5 及 0.7 的三种单体组分研究了不同辐照剂率对共聚反应速率的影响, 所得结果列于表 2 及图 3。

表 2 辐照剂率对共聚反应速率的影响

单体混合物中全氟丙烯含量, 克分子分数	剂率, 伦/秒 (I)	共聚反应速率 %/小时 (R)	$R = KI^n$ n 值
0.1	0.5	3.3	0.60
	5	16.0	
	50	48.5	
0.5	5	2.1	0.78
	10	3.8	
	50	12.5	
0.7	20	2.0	0.85
	50	4.0	
	80	6.3	

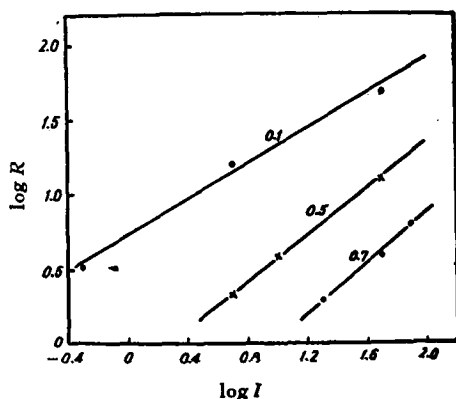


图 3 $\log R - \log I$ 的关系

聚合反应速率与剂率的关系式, $R = KI^n$ 的 n 值, 按稳态假定的推导, 设终止为双基反应, n 应为 0.5, 设为单基终止则为 1.0。表 2 所列的 n 值介于这两极限值之间, 表示在这一共聚反应中两种终止反应是并存的。前人^[7]在氯乙烯、丙烯腈等单体的辐射聚合体系中, 得到的 n 值一般均在 0.6—0.8 之间。Roberts 等^[8]曾在三氟氯乙烯和偏氟乙烯的辐射聚合体系中发现 $n = 0.6$, 想来由于同样的原因。表 2 所列的 n 值随单体混合物中全氟

丙烯含量而增加, 其原因可能是由于全氟丙烯含量的增加同时增加了链端为 $\sim\text{CF}_2-\overset{\text{F}}{\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}}\cdot$

的活性链, 因位阻因素而降低了双基终止反应的几率。我们^[6]曾用游离基型引发剂进行过全氟丙烯克分子分数为 0.1 的共聚反应, 发现反应速率和引发剂浓度的 0.63 次方成比例, 颇接近于辐射聚合中 $n = 0.60$ 的结果。

辐射后效应：

由于四氟乙烯与全氟丙烯的共聚物不溶解在单体混合物中, 因此在共聚过程中反应混合物成为非均相体系。这一体系和丙烯腈及氯乙烯等单体的聚合反应相似, 在停止辐照后亦有后效应。Фокин 等^[3]在研究四氟乙烯辐射聚合时曾报导有显著的后效应。

我们在相同剂率、不同剂量的情况下, 研究了全氟丙烯的克分子分数为 0.1 的单体混合物的共聚反应后效应。所得结果列于图 4 及图 5。

图 5 的后聚合转化率和后聚合时间的对数均成线性关系。Chapiro^[9]在丙烯腈辐射聚合后效应研究中, 假定终止反应为相互终止, 得到如下的动力学方程式

$$\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{pp} = \frac{k_p}{k_t} \log(k_t [RM_0] t)$$

辐照剂量一定时, $[RM_0]$ 保持恒定, 因此

$$\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{pp} = \frac{k_p}{k_t} \log t + c$$

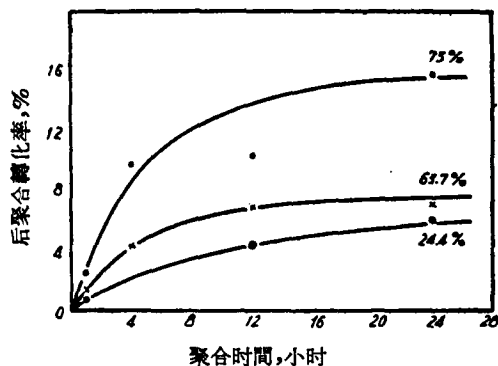


图 4, 后聚合轉化率与时间的关系
(綫上数字为“在源”聚合的轉化率)

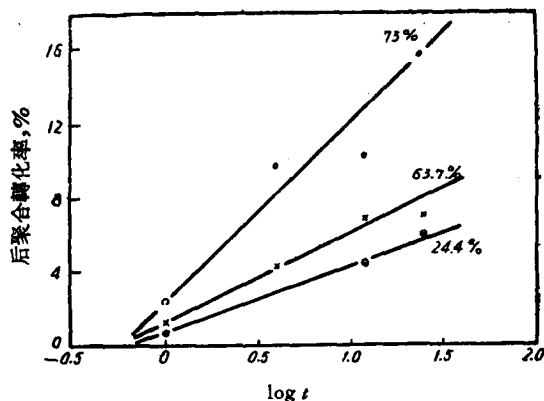


图 5 后聚合轉化率与时间对数的关系
(綫上数字为“在源”聚合的轉化率)

式中 $c = \frac{k_p}{k_t} \log k_i [RM_0]$, $\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_{pp}$ 为后聚合轉化率, t 为后聚合時間。

图 5 直綫的斜率即 k_p/k_t 值, 列于表 3。

表 3 輻照剂量与 k_p/k_t 的关系

輻照剂量, 伦 $\times 10^{-4}$	“在源”聚合轉化率, %	k_p/k_t 值
3.6	24.4	3.6
7.2	63.7	4.7
12.6	73.0	9.6

这里, 实验的单体组分及温度固定不变, k_p 应为常数。因此 k_p/k_t 值的变异可以认为是 k_t 的变异。表 3 指出 k_p/k_t 随輻照剂量增加而递增, 亦即 k_t 依次降低。在这一輻射聚合过程中所生成的共聚物不溶于单体, 成为固体析出, 因此产生能誘陷游离基的结构化组成。这种被誘陷的游离基由于活动能力小, 因而其终止速率大为降低。被誘陷的游离基的量将随固体物增加而增多, 所以当輻照剂量愈大时, 聚合物愈多, 则结构化愈甚, 因之体系的鏈终止反应速率降低也就愈多。

共聚混合物在低温經輻照后, 发现有明显的順磁共振訊号, 而且放置二天后訊号仍然存在。說明在这一輻射共聚过程中的确有被誘陷的游离基存在, 所以体系有后聚合效应。



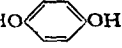

添加剂的影响:

我們为了试图明确这一体系的低温液相輻射聚合反应的类型, 观察了一些常用的溶剂及阻聚剂对共聚反应速率的影响, 所得到的結果列于表 4。

从表 4 的結果可以看到以下几点。

(1) 有些添加剂不阻止聚合反应, 只是影响聚合速度: (i) 四氯化碳的 G_R 值頗大, 而且与含氟单体能溶混, 能加速聚合反应。(ii) 二甲基甲酰胺是极性单体游离基聚合的溶剂, 但与含氟单体不溶混, 所以不影响聚合反应速率。(iii) 二氯甲烷、甲醇、氯苯、丙酮、氟油、正庚烷及环己烷均迟緩了聚合反应。前三种添加剂虽与含氟单体不相溶混, 但

表 4 一些添加剂对共聚反应速率的影响
全氟丙烯含量 0.5 克分子分数, 反应温度 -78°C , 剂率 50 伦/秒, 剂量 2.5×10^6 伦

添 加 剂	单体:添加剂,克分子比*	溶混情况	转化率, %
无	—	—	49.0
CCl_4	1:0.67	+	56.5
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	1:1	—	48.0
CH_2Cl_2 ***	1:1.3	—	28.0
CH_3OH	1:3	—	24.6
CH_3OH	1:10	—	11.9
	1:1	—	9.3
CH_3COCH_3 ***	1:0.5	+	13.1
Kel-F 氟油***	1:1(重量比)	+	10.8
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	1:1	+	7.9**
	1:1	+	5.0
	1:0.2 及 1:0.01	未显著溶解	41.2
$\text{CCl}_4 + \text{HO} \text{ OH$	1:0.67:0.2	未显著溶解	42.8
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO} \text{ OH$	1:4:0.2	溶解不溶混	17.0
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HO} \text{ OH$	1:0.5:0.05	+	0.0
$\text{CH}_3 \text{ $	1:1	—	0.0**
$\text{CH}_3 \text{ CH}_3$	1:1	—	0.0
$\text{CH}_3 \text{ H$ ***	1:1	+	0.0
	1:1	+	0.0**
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	1:1	+	0.0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1:1	—	0.0**
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}$	1:1	—	0.0

* 单体分子量按平均值 125 计算。

** 剂量为 1.1×10^7 伦。

*** 未经金属钠或 P_2O_5 去水。

可能部分溶解于单体,多少起了稀释单体的作用。后四种均能与氟单体相溶混,起了稀释作用,因而迟緩聚合反应的程度較前三种为大。

(2) 对苯二酚只是在溶混的体系中才完全阻止聚合反应,在不溶混或不溶解的体系中只起了不同程度的迟緩聚合反应的作用。

(3) 对共聚反应有阻聚作用的添加剂是甲苯、二甲苯、甲基环戊烷、四氫呋喃、乙醚、三乙胺及二乙胺。前三者常用作聚合反应溶剂,但在这个体系中均起了阻聚作用,原因尚不明。后四者都是阳离子型聚合的阻聚剂,三乙胺、二乙胺还可被用作阴离子聚合的催化劑。

討 論

輻射聚合反应历程往往随温度和添加剂等反应条件而异。Абкин 等^[10]曾詳細地研究了苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈及异丁烯等单体在低温下的輻射聚合反应历程,发现由于单体不同,反应历程可以是阳离子型或是阴离子型。他們还发现同一单体随着聚合温度由高到低,反应历程由游离基型轉变为离子型。Tsuda 等^[11]和夏瑞华等^[12]亦得到相同的結果。Фокин 等^[3]研究过在零度附近的三氟氯乙烯、偏氟乙烯、四氟乙烯的輻射聚合,他們认为是按游离基反应历程进行的,但是没有提供足够的數據。本文所述的輻射共聚体系尚未見有人研究过,因此对于其历程更无所知。

关于輻射聚合的剂率对反应速率的依賴关系,已确定在非均相的游离基型聚合中 n 界于 0.5 与 1 之間。本工作的結果为 $n = 0.60-0.85$, 随全氟丙烯的克分子分数增加而增大。而且同样体系經引发剂引发聚合的結果,聚合反应速率与引发剂浓度的关系是 $n = 0.63$, 与同样单体組分輻射聚合的 $n = 0.60$ 頗为接近。因此这二种聚合反应可能是同一类型的。又随着单体混合物中全氟丙烯克分子分数的增加,輻射共聚和游离基共聚的反应速率遞減的比例也非常近似。

此外在共聚过程中經順磁共振譜的检查发现有游离基的訊号,而且証明游离基的生存期长达数十小时。共聚体系由于有誘陷的游离基存在,因此有明显的后聚合現象。

从添加剂影响試驗結果来看,四氯化碳、二氯甲烷、甲醇、丙酮并不阻止聚合,仅是影响聚合反应速率。这种影响似乎与各該添加剂的游离基产率有关。四氯化碳、二氯甲烷、甲醇及丙酮的 G_R 值分别为 20, 27, 13.5 及 5.6^[13], 同剂量下的聚合轉化率則相应为 56.5, 28, 24.6 及 13.1%。在溶混体系中对苯二酚起了完全的阻聚作用。这些添加剂試驗的結果支持这一共聚反应是游离基型聚合而不是阴离子型聚合。

四氫呋喃、乙醚、三乙胺及二乙胺都阻止共聚反应,前两者是阴离子聚合常用溶剂,后两种添加剂則是阴离子聚合催化劑,但是他們都是阳离子型聚合的阻聚剂。因此这四种添加剂試驗結果表明共聚反应有可能是阳离子型聚合而不会是阴离子型聚合。

綜上所述,虽然有部分結果存在一定矛盾,但大部分的結果是支持四氟乙烯与全氟丙烯低温液相輻射共聚反应是按游离基型聚合反应历程进行的。但也不排除在某些情况下阳离子型和游离基型并存或是阳离子型的可能。

摘 要

进行了四氟乙烯与全氟丙烯在 -78°C 的辐射共聚合。辐照是在 20,000 居里的钴源中进行的。测定了不同组分的单体混合物的共聚反应速率常数 (k)，发现 k 值随单体混合物中全氟丙烯含量增加而递减。这表示全氟丙烯的共聚活性较低。测得的辐射剂率对共聚反应速率关系式 ($R = KI^n$) 中的 n 值系随全氟丙烯含量增加 (克分子分数为 0.1, 0.5 及 0.7) 而递增 (分别为 0.60, 0.78 及 0.85)。这意味着增加全氟丙烯含量降低了双基终止的几率。

研究了共聚反应的后效应。发现后聚合反应的 k_p/k_t 值随辐照剂量增加而递增,这是由于辐照剂量增大相应地增加了“在源”聚合的转化率(共聚物不溶于单体),因而诱陷了较多的游离基,以致降低了 k_t 值的结果。

观察了一些常用的溶剂及阻聚剂对共聚反应速率的影响。大部分的结果支持这一低温液相辐射共聚合反应是游离基型反应。但也不排除在某些情况下是阳离子型和游离基型并存或是阳离子型的可能。

致謝: 本文承錢保功、黃葆同二先生提供寶貴意見,敬致謝意。順磁共振譜由王文韻同志測定,紅外光譜由席時權同志測定,也在此一并致謝。

参 考 文 献

- [1] D. S. Ballantine, A. Glines, P. Colombo B. Manowitz, C. A. 49, 1443 (1955).
- [2] M. Lazar, R. Rado, N. Kliman, Chem. Zvesti 9, 585 (1956).
- [3] А. В. Фокин, Е. В. Волкова, А. Д. Сорокин, Хим. Наука и Пром. 4, 806 (1959); Ж. Все. Хим. Общ. 5, 120 (1960); 6, 113 (1961).
- [4] А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомо. Соед. 2, 320 (1961).
- [5] M. Haurptschein, J. Am. Chem. Soc. 79, 2549 (1959).
- [6] 孙家珍、高淑珍、高国经, 未发表的结果。
- [7] A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymer", Pergamon Press, London, 1960, p. 376.
- [8] R. Roberts, F. L. Dalton, P. Hayden, P. R. Hills, "Proceeding of the 2nd united Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy", Vol. 29, 1958, p. 408.
- [9] A. Chapiro, J. Chim. Phys. 47, 770 (1950).
- [10] А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, ДАН СССР, 124, 632 (1959); А. Д. Абкин, J. Polymer Sci. 53, 39 (1961).
- [11] Y. Tsuda, J. Polymer Sci. 54, 193 (1961).
- [12] 夏瑞华, R. T. Stamm, J. Polymer Sci. 58, 369 (1962).
- [13] A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience Publishers, New York, 1962, pp. 265, 287; 文献 [7], 460.

报告会上 的 討 論

孙 桐: 文章中关于共聚物生成的三点依据是必要的,但似还不够充分(因为没有测定竞聚率),是不是有可能在此情况下生成接枝聚合物,而这种化合物亦有可能符合文章中上述的三个现象。

孙家珍: 如系接枝聚合物则在聚合物中应该有四氟乙烯均聚物及接枝聚合物的混合物,但是共聚物经热差分析检查,只发现有一个吸收峰,该峰出现的温度低于四氟乙烯均聚物,另一方面在实验的剂量范围内,全氟丙烯不能进行均聚,因此可以认为不是接枝聚合物,而是共聚物。

RADIATION COPOLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE AND HEXAFLUOROPROPYLENE

SUN CHIA-TSUNG AND KAO KO-CHING

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The radiation copolymerization of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene was investigated at -78°C with a 20,000-curie Co^{60} γ -source. Values of the copolymerization rate constant were found to decrease with the increase of the amount of hexafluoropropylene in the monomer mixtures. This indicates that hexafluoropropylene has a lower copolymerization reactivity. Values of n in the rate equation $R = KI^n$ are 0.60, 0.78, and 0.85, as the mole fractions of hexafluoropropylene in the monomer mixtures are 0.1, 0.5, and 0.7, respectively. This signifies that an increase in hexafluoropropylene concentration lowers the probability of biradical termination.

A post-effect of the copolymerization was noticed. It was found that values of k_p/k_t in post-polymerization increase with the irradiation dosage. This fact is explained as due to the decrease in k_t resulting from the enrichment of trapped polymeric radicals as a consequence of increased "in source" conversion on higher irradiation dosages.

The effect of some common organic solvents and inhibitors on the copolymerization rate was also studied. Most of the results support a free-radical mechanism for this low-temperature liquid-phase radiation copolymerization; possibilities of simultaneous radical-cationic polymerization or of cationic polymerization, however, can not be ruled out.