

· 研究简报 ·

磁场作用下异戊二烯在四氟乙烯-丙烯共聚物表面的光化学接枝反应*

黄骏廉 吴海新

(复旦大学材料科学研究所, 上海)

关键词 外磁场、异戊二烯、光化学接枝、共聚物

我们已经报道了异戊二烯在四氟乙烯-丙烯共聚物(四丙共聚物)的光化学接枝反应, 并且证实了该反应是按三重态机理进行的^[1]. 但是无论是用二苯甲酮、蒽醌还是安息香作为引发剂, 异戊二烯的相对接枝率都相当低, 一般不超过 40%. 当相同体系的反应在外磁场中进行时, 我们发现了一些有趣的现象, 第一, 异戊二烯的接枝率提高得很快, 第二, 接枝链中 3, 4-聚合的产物大大增加. 这样, 通过异戊二烯在四丙共聚物表面的接枝, 我们可以把含氟聚合物良好的化学和热稳定性和含双键聚合物的可反应性结合起来, 开发出一些有特殊功能的含氟聚合物.

1. 四丙共聚物的接枝

(1) 接枝共聚: 将一定面积的含引发剂的四丙共聚物(上海有机氟研究所, 四氟乙烯含量为 20~25%, 引发剂二苯甲酮、蒽醌、安息香和 AIBN 分别用甲醇、氯仿、四氯化碳和乙醇重结晶二次)浇铸膜, 放入盛有异戊二烯单体的反应管内, 经冷冻脱气后封口, 放入磁场中, 用未经分光的 500W 高压汞灯(上海亚明灯泡厂, GGZ-500)辐照, 保持反应温度 25℃. 反应结束后, 取出薄膜, 先在甲苯中回流半小时, 除去均聚物(在经过滤的甲苯清液中加入甲醇, 如无沉淀出现, 则可认为均聚物已除干净), 然后再把薄膜浸泡在溶解光引发剂的相应溶剂中(24 小时), 用无水乙醇洗涤多次, 抽干.

(2) 接枝率的测量: 异戊二烯的接枝率用红外方法测定. 我们以共聚物的 C-F₂ 在 1093cm⁻¹ 处的伸缩振动吸收峰为内标, 以碳碳双键在 1640cm⁻¹ 处的吸光度值作为异戊二烯在四丙共聚物表面接枝率的相对量度(我们把重量比为 1:1 的均聚异戊二烯和四丙共聚物混合后测得的 $A_{1640}/A_{1093} = 0.9117$ 值, 定为 100% 接枝).

2. 外磁场对接枝率的影响

表 1 是在不同引发体系中, 异戊二烯的接枝率随外磁场的变化状况, 其中以二苯甲酮体系对接枝率的影响最为明显. 当外磁场不存在时, 光照 24 小时的接枝率为 40%, 加了 1.2 特斯拉的外磁场后, 在同样的光照条件下, 接枝率增加到 130%, 比外磁场不存在时增加了三倍多.

众所周知, 由三重态光引发剂(如二苯甲酮、蒽醌和安息香等)夺取了四丙共聚物丙烯

* 1988 年 9 月 15 日收到.

表 1 磁场*对异戊二烯在四氟乙烯-丙烯共聚物表面
光化学接枝反应的影响

磁场强度 (特斯拉)	光化学引 发体系	光照时间 (h)	IR			相对接枝率 (%)
			A_{1340}	A_{1093}	$\frac{A_{1340}}{A_{1093}}$	
0.0	二苯甲酮	1	0.0335	0.6130	0.0547	6
		8	0.1327	0.7525	0.1823	20
		16	0.1732	0.5428	0.3191	35
		24	0.2628	0.7205	0.3647	40
	蒽 醌	1	0.0315	0.8637	0.0365	4
		8	0.1168	0.8005	0.1459	16
		16	0.1783	0.7243	0.2462	27
		24	0.6222	0.7951	0.7826	31
	安息香	1	0.0246	0.6737	0.0365	4
		8	0.0740	0.9014	0.0821	9
		16	0.1178	0.8612	0.1368	15
		24	0.1460	0.8900	0.1640	18
0.4	二苯甲酮	1	0.4903	0.8274	0.5926	65
		8	0.5204	0.7510	0.6929	76
		16	0.5666	0.7399	0.7658	84
		24	0.6452	0.7952	0.8114	89
	蒽 醌	1	0.2285	0.6113	0.3738	41
		8	0.2565	0.5986	0.4285	47
		16	0.2747	0.6025	0.4559	50
		24	0.2846	0.5746	0.5197	57
	安息香	1	0.0583	0.5809	0.1003	11
		8	0.0807	0.5533	0.1459	16
		16	0.0971	0.5917	0.1641	18
		24	0.1131	0.5908	0.1915	21
0.8	二苯甲酮	1	0.6997	0.8434	0.8296	91
		8	0.7598	0.8091	0.9391	103
		16	0.8514	0.8338	1.0211	112
		24	0.8463	0.8143	1.0393	114
	蒽 醌	1	0.4270	0.8837	0.4832	53
		8	0.4550	0.8604	0.5288	58
		16	0.4925	0.8712	0.5653	62
		24	0.5274	0.8899	0.5926	65
	安息香	1	0.0594	0.5432	0.1094	12
		8	0.0874	0.5640	0.1550	17
		16	0.1139	0.6943	0.1641	18
		24	0.1368	0.6822	0.2006	22
1.2	二苯甲酮	1	0.7841	0.7748	1.0120	111
		8	0.7792	0.7182	1.0849	119
		16	0.8938	0.7659	1.1670	128
		24	0.8588	0.7246	1.1852	130
	蒽 醌	1	0.4337	0.8493	0.5106	56
		8	0.4461	0.8156	0.5470	60
		16	0.4530	0.7307	0.6200	68
		24	0.4445	0.7065	0.6291	69
	安息香	1	0.0592	0.6494	0.0912	10
		8	0.1112	0.7171	0.1550	17
		16	0.1143	0.6600	0.1732	19
		24	0.1165	0.6082	0.1915	21

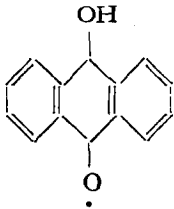
* 实验用的电磁铁自制,当直流电压 220V,两极距离为 1.5cm 时,中心磁场强度为 1.2 特斯拉。

链节中叔碳原子上的氢而生成的小分子自由基和大分子自由基,根据自旋守恒原理^[1],组成的是三重态自由基对。当外磁场不存在时,三重态自由基的三个分态(T_- 、 T_0 、 T_+)和单重态(S)在能量上是简并的^[2],它们可以通过反系间跃迁回到单重态,因此有效的三重

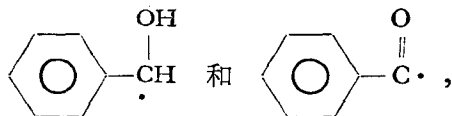
态自由基数目并不很多,这就是接枝率较低的原因。当施加了外磁场后,由外磁场和自由基上未成对电子相互作用产生的 Zeeman 效应,使三重态自由基的能量发生分裂^[3],此时只有能量相近的 T₀ 和 S 态才能进行系间跃迁,净的三重态自由基数目几乎增加了 2 倍。长寿命的三重态自由基,有更多的机会和异戊二烯单体碰撞,引发后者聚合,因此接枝率增加得很快。

在我们所研究的体系中,以二苯甲酮体系对接枝率的影响最为明显,这和二苯甲酮、蒽醌、安息香在光作用下生成的自由基的方式和自由基的稳定性有关^[4]。在光作用下,二苯甲酮通过夺取四丙共聚物丙烯链节叔碳原子上的氢生成半频哪醇自由基和大分子自由

基 $\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{))}_n$, 前者非常稳定,只能通过偶合或歧化终止。所以该体系的反应,主要是大分子自由基引发异戊二烯的接枝反应,几乎不生成均聚物。外磁场的作用,增加了三重态自由基的数目,因此接枝率增加得很快。对蒽醌体系来说,在光的作用下,

通过夺氢反应,生成了  和大分子自由基,因此接枝物和均聚物的比例,实

际上是这两个自由基和异戊二烯竞争反应的结果,外磁场对这两个反应都有影响。对安息香来说,在光的作用下,首先发生链断裂,生成自由基



而打开异戊二烯双键所需的能量比夺取丙烯叔碳原子上的氢要小得多^[5],因此,对安息香体系来说,它的主要反应是异戊二烯的均聚,而不是接枝,因此外磁场对该体系接枝率的影响较小。

3. 外磁场对聚异戊二烯接枝链微结构的影响

我们用接枝共聚物 ¹HNMR 谱中, $\delta = 4.65\text{ppm}$ 处峰的面积作为接枝链中 3,4 加成产物百分含量, $\delta = 5.05$ 和 5.30ppm 分别作为 1,4 和 1,2 加成产物的百分含量,得到的外磁场和聚异戊二烯接枝链微结构的关系如图 1 所示。在一般的异戊二烯自由基聚合反应中,聚合物主要是由稳定性较高的 1,4-聚合产物,特别是由反式 1,4-聚合产物构成的^[6],至今还未发现有 3,4-聚合的产物为主的报道。但是在外磁场作用下,3,4-聚合的产物急剧增加,当磁场强度为 1.2 特斯拉时,接枝链中 3,4-聚合的量达 87%。为什么会产生这种现象呢?我们认为,在异戊二烯单体中,有甲基取代的 1,2 双键,由于前者的推电子作用,因此其电荷密度比 3,4 双键要大一些,这种电荷密度上的差异,使单体变成了一个偶极子,当外磁场不存在时,它们的排列呈无序态,因此,在异戊二烯的自由基聚合反应中,仍以结构较为稳定的 1,4-聚合产物为主。但是在外磁场的作用下,这种偶极子的无序排列会趋向有序,这样电荷密度和空间障碍较小的 3,4 端,自然倾向于大分子自由

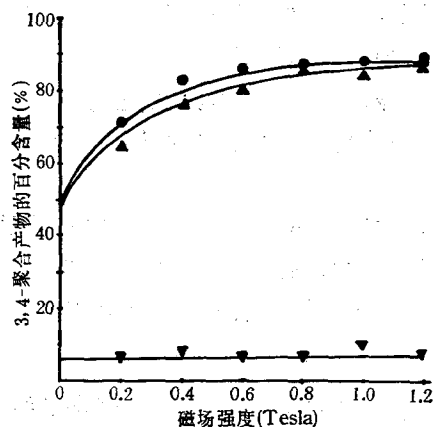


图1 外磁场对聚异戊二烯接枝链微结构的影响

- 二苯甲酮体系, 光照 24 小时,
- ▲ 二苯甲酮体系, 光照 8 小时,
- ▼ AIBN 体系, 光照 24 小时

基。

参 考 文 献

- [1] Givens, R. S, *Org. Photochem.*, **1981** 5, 227.
- [2] 坂口喜生, 吉田政幸, 桜木宏親, 徳丸克己, *化学の領域*, **1982**, 36, 4, 259.
- [3] Turro, N. J., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1983** 80, 609.
- [4] 黄骏廉、吴海新, 异戊二烯在四氟乙烯-丙烯共聚物表面的接枝反应, *高等学校化学学报*, 待发表.
- [5] Pollock, D. J., Elyash, L. J. and Dewitt, T. W., *J. Polym. sci.*, **1955** 15, 86
- [6] Condan, F. E., *J. Polym. Sci.*, **1953** 11, 139.

THE PHOTOCHEMICAL GRAFT COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE ON THE SURFACE OF TETRAFLUORO-ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER UNDER MAGNETIC FIELD

HUANG Junlian and WU Haixin

(Institute of Material Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The photochemical graft copolymerization of isoprene on the surface of tetrafluoroethylene-propylene copolymer was effected by external magnetic field. The graft ratio of the system using benzophenone as initiator in the presence of 1.2 Tesla of external magnetic field is more than three times than in the absence of magnetic field. The 3,4-polymerized contents in polyisoprene were increased greatly. The causes which led to above-mentioned phenomena were discussed.

Key words external magnetic field, isoprene, photochemical graft, copolymer