

偏氟乙烯和四氟乙烯共聚反应中 链自由基的反应性*

周仁沫 伍文超 鲁玫丽 朱振豪

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

摘 要

应用高分辨率核磁共振仪研究了一系列不同组成的偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物。指出, 共振核 $-\text{CF}_2-$ 的化学位移不仅受第一、二邻位基团的影响, 也受第三邻位的影响。偏氟乙烯和四氟乙烯以无规共聚进行反应, 在共聚反应中的链自由基 $\sim\text{CF}_2\cdot$ 或 $\sim\text{CH}_2\cdot$ 容易增长于 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 的 CH_2 端, 而链自由基 $\sim\text{CH}_2\cdot$ 在偏氟乙烯和四氟乙烯共聚反应中的增长倾向于四氟乙烯。

关键词 偏氟乙烯、四氟乙烯、共聚反应、链自由基、核磁共振波谱

高分辨核磁共振已作为一种研究聚合物和共聚物的空间构象、链段分布、头尾结构等的有效工具, 对偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物来说, 在共聚反应中产生的链自由基可能是 $\sim\text{CH}_2\cdot$ 或 $\sim\text{CF}_2\cdot$, 这两个链自由基进行链增长时, 优先增长 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, 还是 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, 在增长 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 时, 链自由基是增长 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 中的 CH_2 端还是 CF_2 端, 这些链增长方式决定着共聚物的链段分布和头尾结构, 而它们又决定共聚物的性能, 这是一个有兴趣的研究课题。

本文用高分辨核磁共振方法研究了不同组成的偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物。

实 验 部 分

共聚物的制备

用过碳酸酯为引发剂进行自由基聚合, 用色谱跟踪共聚反应中未反应单体组成来控制共聚物组成, 使共聚物的组成分布控制在尽量窄的范围, 得到一系列不同组成的偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物^[1], 数据见表1。

核磁共振谱

56.4 兆周和 188 兆周高分辨 ^{19}F 核磁共振谱分别在 EM-360 和 Varian XL-200 仪器上测定, 温度为 20℃, 聚合物用二甲基甲酰胺为溶剂, 三氟醋酸为外标, 高场为正, 低场为负, 用相同的符号表示相同位置的峰。

* 1984 年 11 月 24 日收到。

表 1 偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物的组成和熔点

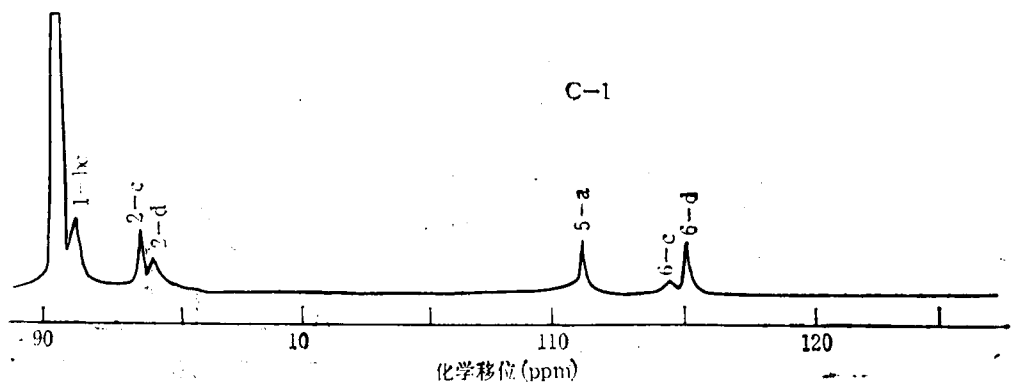
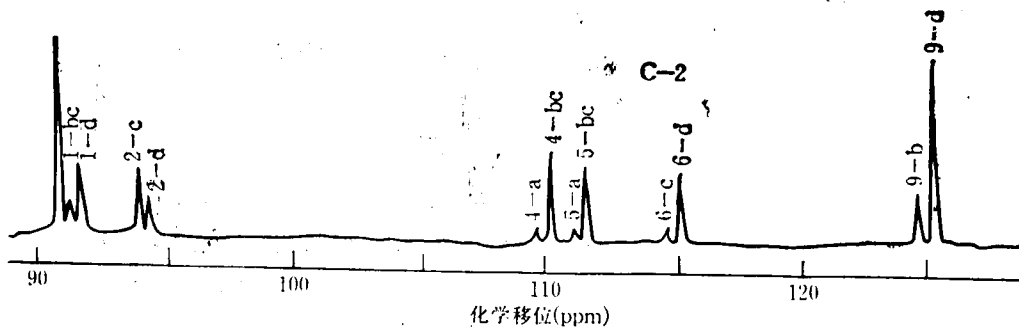
No	共 聚 物 组 成		T_m (°C)*
	CF_2CF_2 (mol%)	CH_2CF_2 (mol%)	
C-1	0	100	173
C-2	8	92	150
C-3	13	87	136
C-4	15	85	125
C-5	20	80	126
C-6	26	74	135
C-7	42	58	174
C-8	53	47	208
C-9	100	0	326

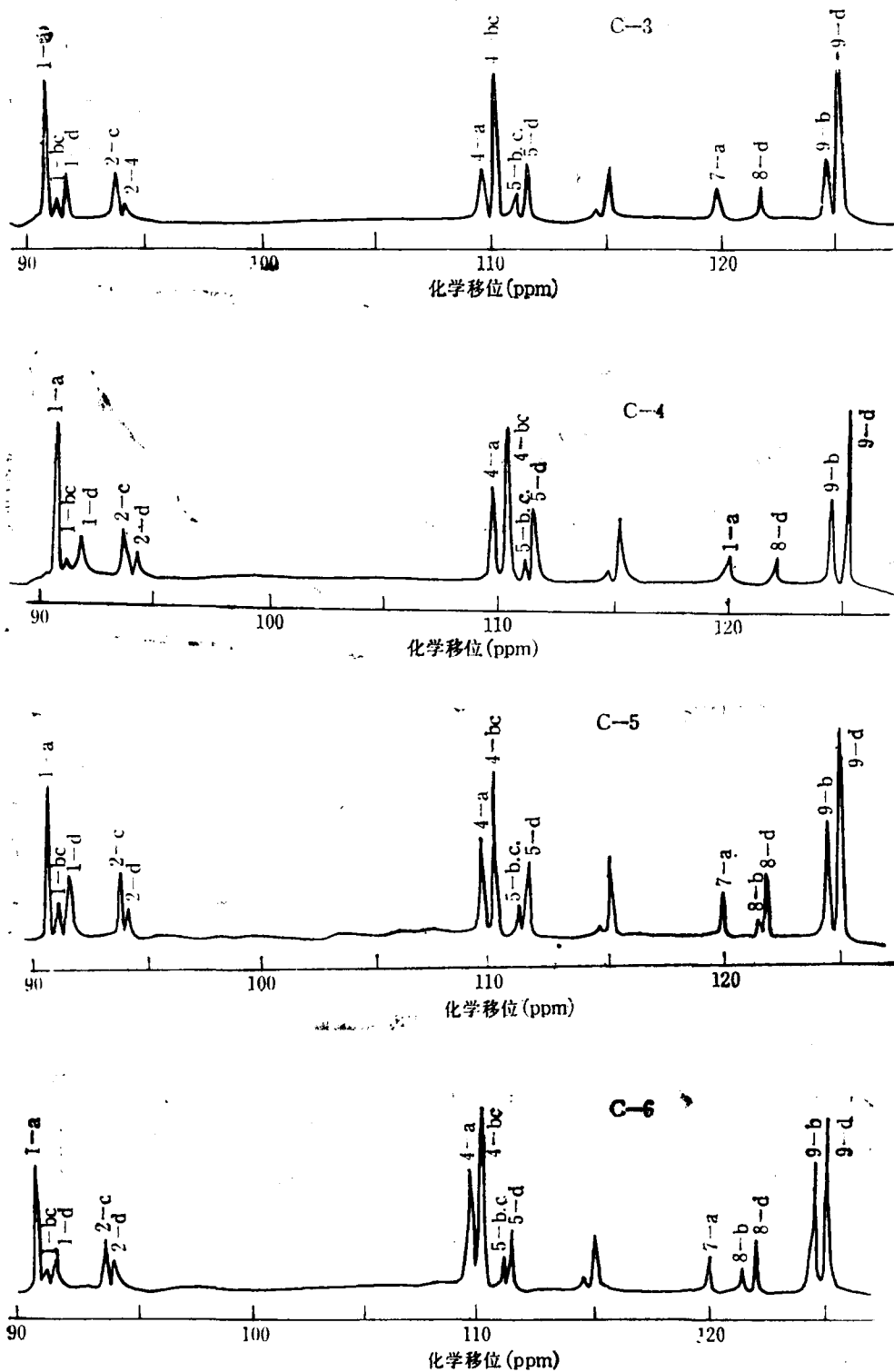
* 从 DSC 测定

结果与讨论

图 1 是聚偏氟乙烯 ^{19}F NMR 谱, 图中明显看出四组峰, 即 1-b、c, 2-c、d, 5-a, 6-c、d, 共七个峰。

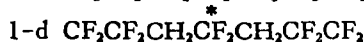
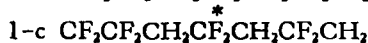
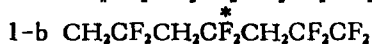
Wilson^[2] 用 56.4 兆周 ^{19}F 核磁共振仪在室温测定聚偏氟乙烯的 NMR 谱为四个峰,

图 1 聚偏氟乙烯的 ^{19}F -NMR 谱图 2 偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物的 ^{19}F -NMR 谱偏氟乙烯:四氟乙烯=92:8 (克分子百分含量)

图 3—6 不同组成偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物的 ^{19}F -NMR 谱

指出了第一、二邻位对共振核的化学位移的影响,但不能分辨第三邻位对共振核化学位移的影响。Ferguson^[3]用188兆周高分辨¹⁹F核磁共振仪测定了聚偏氟乙烯的核磁共振谱,指出了第三邻位对共振核的化学位移的影响。本文用188兆周高分辨核磁共振仪测定了不同组成F-24的¹⁹F NMR谱。

聚偏氟乙烯分子中的主要链段为一个五个链节的 $\text{CF}_2\text{CH}_2\overset{*}{\text{CF}_2}\text{CH}_2\text{CF}_2$ 链段(*表示共振核,下同)。要考虑第三邻位对共振核化学位移,首先估计出下列四种七个链节的可能结构:



其中1-b、c是完全等性的,在NMR谱上只出现一个峰,1-d链结构在聚偏氟乙烯中是不可能存在的,而可能出现在偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物的链结构中。因此在聚偏氟乙烯的¹⁹F NMR谱中只出现1-a、1-b、c二个峰,而在偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物的¹⁹F NMR谱中则出现1-a、1-b、c、1-d三个峰。

图2是组成为92:8克分子百分含量偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物的¹⁹F NMR谱。谱图上共出现六组峰(1, 2, 4, 5, 6和9),其中1, 2, 5, 6与聚偏氟乙烯的四组峰一致。

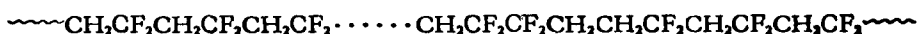
图3—6是不同组成偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物¹⁹F NMR谱,有八组峰。这八组峰的化学位移与Beukelman^[4]从模型化合物得到的数据相一致(见表2)。从表2知道4、9二组峰主要以共聚物分子链中偏氟乙烯连接四氟乙烯而出现的共振峰,当共聚物中含有少量四氟乙烯单体(8克分子%)时即能出现这两组峰(见图2),而另外两组峰(7、8)是以四氟乙烯与四氟乙烯连接而出现的共振峰,当共聚物中含有13克分子%四氟乙烯时即出现这两组峰,见图3。从图2、3也看出,5-a峰随共聚物中四氟乙烯含量增加而明显减小,最后消失,而出现5-b、c、5-d峰。

表2列出了32个(八组)以 CF_2 为中心的七个链节的可能结构形式,每组的b、c结构的共振核处于相同的化学环境,在NMR谱上只出现一个峰,实际上只有24个不同化学环境的共振核,而其中有些链段在偏氟乙烯和四氟乙烯共聚反应中不可能出现,有的出现的几率极小,在谱图中仅观察到16个(见表3)。

不同组成的偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物的56.4兆周¹⁹F NMR谱上八个峰的积分值见表4。

从以上数据可以看出在偏氟乙烯和四氟乙烯共聚反应中链自由基对两个单体的增长情况。当四氟乙烯含量超过13克分子%时就出现7、8二组峰(图3—6),即在共聚物中出现两个 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 连接的链段,而7-b、c和7-d很难发现,说明在共聚反应中不易生成二个 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 以上连接在一起的链段,这就排除了交替或嵌段共聚的可能性,说明偏氟乙烯和四氟乙烯是无规共聚反应,这个结论与它们的竞聚率接近1^[5]相吻合。

¹⁹F NMR证明,聚偏氟乙烯分子的链结构如下所列



基本以头尾结构增长,一旦生成 $\sim\text{CF}_2\text{CH}_2\cdot$ 链自由基,紧接着还是增长在 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 的

表 2 以 CF_2 为中心的七个链节的结构

NO	结 构	NO	结 构
1-a	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	6-a	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
1-b	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	6-b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$
1-c	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	6-c	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
1-d	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	6-d	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$
2-a	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	7-a	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$
2-b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	7-b	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$
2-c	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	7-c	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$
2-d	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	7-d	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$
4-a	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	8-a	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$
4-b	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	8-b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$
4-c	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	8-c	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$
4-d	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	8-d	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$
5-a	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	9-a	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
5-b	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	9-b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$
5-c	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	9-c	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
5-d	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	9-d	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$

表 3 偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物 ^{19}F NMR 化学位移和 Beukelman 数据

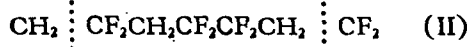
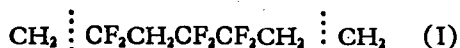
No.	结 构	化学位移 (ppm)	Beukelman's 数据	
			结 构	化学位移 (ppm)
1-a	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	90.8	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	91.0
1-bc	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	91.2		
1-d	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	91.7		
2-c	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	93.7	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	93.0
2-d	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	94.1		
4-a	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	109.3	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	111.0
b	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	110.3		
4-c	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$			
5-a	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	111.9	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	112.5
5-b	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	112.3		
5-d	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	112.6		
6-c	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	114.9	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	115.0
6-d	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	115.3		
7-a	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	119.5	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	119.5
b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	121.8	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$	122.0
8-c	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	122.1		
8-d	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$			
9-b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	124.3	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	124.5
9-d	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	125.1		

表 4 56.4 兆周 ^{19}F NMR 精分值数据

样品编号	共聚物组成		峰 面 积 (%)							
	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	1	2	4	5	6	7	8	9
c-1	0	100	81.8	6.5		5.8	5.8			
c-2	8	92	72.8	2.4	11.8	4.6	3.4			5.5
c-3	13	87	59.4	1.6	21.0	4.2	2.3			11.3
c-4	15	85	49.8	1.6	27.2	4.2	2.2		0.6	13.1
c-5	20	80	44.9	1.5	31.1	3.9	1.8	0.6	1.2	15.0
c-6	26	74	41.2	0.8	36.1	3.2	1.2	0.5	1.5	16.3

CH_2 端, 故 2, 5, 6 峰的积分值基本相等, 与 Tedder 的自由基对含氟烯烃加成的定位^[6]相一致(假定将 $\sim\text{CH}_2\cdot$ 和 $\sim\text{CF}_2\cdot$ 链自由基分别看作 $\text{CH}_3\cdot$ 和 $\text{CF}_3\cdot$)。

188 兆周 ^{19}F NMR 谱更清楚地反映了这个问题, 例如对 5 号峰



链段 (I) 在谱图上属于 5-a 峰, 链段 (II) 属于 5-b、c 峰, 而它们中间的五条链节是相同的, 在聚偏氟乙烯的 NMR 谱上出现的是 5-a 峰, 这就进一步证实了在偏氟乙烯聚合中一旦生成 $\sim\text{CH}_2\cdot$ 链自由基, 就紧接着增长在 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 中的 CH_2 端。当偏氟乙烯和四氟乙烯共聚时, 一旦出现 $\sim\text{CH}_2\cdot$, 对 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 增长哪方占优势, 可从谱图中得知。当 CF_2CF_2 含量较少的情况下 (8 克分子 %), 5-a 峰明显减小, 同时出现 5-b、c 和 5-d 峰, 以后随 CF_2CF_2 含量增加, 5-a 峰消失。这就证实了链自由基 $\sim\text{CH}_2\cdot$ 在偏氟乙烯和四氟乙烯共聚反应中的增长, 倾向于 CF_2CF_2 。

参 考 文 献

- [1] 周仁沫等, 高分子通讯, 1983, (3), 172.
- [2] Wilson, C. W., Santee Jr, E. R., *J. Polym. Sci.*, C-8, 1965, 97.
- [3] Ferguson, R. C., *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 1397.
- [4] Beukelman, T. E., dupont, Org. Chem. Dept., Wilmington, Delaware, Private Communication (April 15, 1963).
- [5] 上海有机化学研究所工作报告, 1964.
- [6] Tedder, J. M., "Reactivity mechanism and Structure in Polymer Chemistry", 1979, p. 49.

THE REACTIVITY OF THE SEQUENCE RADICAL IN THE COPOLYMERIZATION OF VINYLIDENEFLURIDE (VDF) AND TETRAFLUOROETHYLENE (TFE)

ZHOU Renmo, WU Wenchao, LU Meili and ZU Zhenhao

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

A series of VDF-TFE copolymers of different composition were studied by 56.4 MHz and 188.2 MHz high resolution ^{19}F -NMR spectrometer. These results indicated that the chemical shifts of central $-\text{CF}_2-$ group are not only affected by the first and the second neighboring groups, but also by the third neighboring group. VDF and TFE seemed to copolymerize in a random way. The growing polymer chain radical $-\text{CF}_2\cdot$ or $-\text{CH}_2\cdot$ is strongly favored over the CH_2 end of $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, and the growth of the chain radical $-\text{CH}_2\cdot$ trended towards $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ in the copolymerization of VDF and TFE.

Key words Vinylidenefluoride, Tetrafluoroethylene, Polymer chain radical, Fluoride nuclear magnetic resonance spectrometer