

预辐照聚三氟氯乙烯薄膜接枝 苯乙烯的研究*

赵祥臻 金纪林

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

摘 要

预辐照聚三氟氯乙烯薄膜的过氧化含氟自由基室温衰变缓慢,可长期生存。预辐照的有效期可超过六年。研究了苯乙烯接枝反应时的温度、无机盐添加剂和有机溶剂的影响。观察到较低温度能提高接枝率。添加三氯化铁能有效地抑制苯乙烯自聚反应。并研究了聚三氟氯乙烯-苯乙烯接枝共聚物的结构特征。

辐射接枝反应是聚合物改性的重要手段,它可使一种聚合物成为多种功能材料。含氟聚合物与含离子交换基团单体的接枝共聚物是有工业应用前途的功能材料。辐射接枝反应则是制备含氟聚合物的接枝共聚物最简便有效的方法之一。聚三氟氯乙烯辐射接枝已有报道^[1,2]。本文在前一阶段工作基础上^[3-6],进一步研究聚三氟氯乙烯薄膜预辐照的有效期、温度、无机盐添加剂和有机溶剂等对苯乙烯接枝率的影响,及聚三氟氯乙烯-苯乙烯接枝共聚物的结构特征。

实 验 部 分

快速电子辐照在国产 402 型电子静电加速器进行,辐照剂量用硫酸铈剂量法标定。

电子自旋共振(ESR)的测定用日本 F-1000 型 X 波段高频小调场电子自旋共振谱仪。以 DPPH 的 g 因子为测定标准,用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 单晶作内标,以爆炸法合成金刚石为工作标准。自由基浓度根据文献^[7]的方法测定。

光电子能谱系 AEI 公司 ES-200B 型电子能谱仪测定。以 $\text{MgK}_{\alpha 1.2}\text{X}$ 射线做激光源(E_{γ} 能量 1253.6eV)电子入口与出口狭缝均取 0.2 英寸,分别对 F_{2s} 和 C_{1s} 能级作狭范围扫描。功率各取 12kV、3mA 和 12kV、4mA,量程各为 3×10^3 和 10^3 ,每秒计数,采用 FAT (固定分析器透射能 65eV)透镜电压扫描方式来测定动能(E_k' 表示)。

结 果 与 讨 论

1. 聚三氟氯乙烯薄膜预辐照的有效期

辐射接枝反应是由快速电子辐照后生成的过氧化含氟自由基所引发,确定聚三氟氯乙烯薄膜辐照的有效期必须研究聚三氟氯乙烯薄膜快速电子辐照后所生成的过氧化含氟

* 1984 年 6 月 30 日收到。

自由基的衰变, 特别是室温的衰变。不同辐照剂量的预辐照聚三氟氯乙烯薄膜室温长时间存放的自由基浓度见表 1。

表 1 室温存放时预辐照聚三氟氯乙烯薄膜自由基波度变化

吸收剂量 (拉德)	n (自旋数/克)					
	辐照后 14 天	辐照后 79 天	辐照后 179 天	辐照后 326 天	辐照后 403 天	辐照后 830 天
5.6×10^4	3.0×10^{18}	1.5×10^{18}	2.6×10^{18}	1.8×10^{18}	2.0×10^{18}	2.9×10^{18}
2.8×10^4	2.6×10^{18}	1.2×10^{18}	2.7×10^{18}	1.7×10^{18}	1.9×10^{18}	2.5×10^{18}
1.4×10^4	2.5×10^{18}	1.3×10^{18}	2.4×10^{18}	1.5×10^{18}	2.0×10^{18}	2.6×10^{18}

由表 1 可知, 预辐照聚三氟氯乙烯薄膜的自由基室温寿命很长, 辐照后 830 天自由基浓度仍然保持 10^{18} 自旋数/克, 与 14 天后的数值相比变化不大, 表明过氧化含氟自由基室温衰变缓慢。

表 2 预辐照聚三氟氯乙烯薄膜自由基室温衰变

辐照剂量: 3.5×10^4 (拉德)			
辐照后 512 天 1.0×10^{18} (自旋数/克)	辐照后 1080 天 7.6×10^{17}	辐照后 1439 天 6.7×10^{17}	辐照后 2063 天 4×10^{17}



图 1 预辐照聚三氟氯乙烯薄膜
辐照剂量 3.5×10^4 rad; 室温存放 2063 天;
自由基浓度 4.15×10^{17} e/g

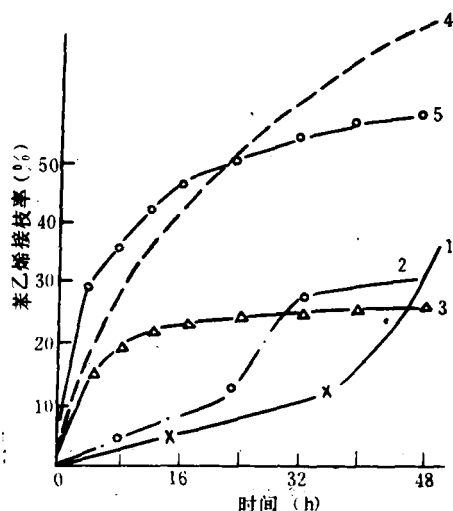


图 2 预辐照聚三氟氯乙烯薄膜在不同温度下, 反应时间与苯乙烯接枝率关系
曲线 1, 2, 3 分别是 27°C, 40°C, 50°C 时反应时间与苯乙烯接枝率关系, 剂量 3.5×10^4 rad 曲线, 4, 5 分别是 27°C, 50°C 时反应时间与苯乙烯接枝率关系, 剂量 7×10^4 rad

我们将 1977 年 6 月 9 日辐照的聚三氟氯乙烯薄膜室温长时间存放,不间断地测定自由基浓度见表 2。

表 2 表明预辐照聚三氟氯乙烯薄膜内过氧化含氟自由基室温存放六年以上仍保持一定浓度。

室温存放 2063 天预辐照聚三氟氯乙烯薄膜 ESR 谱图见图 1。

我们将不同存放期的预辐照聚三氟氯乙烯薄膜与苯乙烯接枝反应,接枝共聚物经过苯抽提以除去均聚物,见表 3。

表 3 预辐照聚三氟氯乙烯薄膜与苯乙烯接枝反应

室温存放时间(天)	反应温度(°C)	反应时间(小时)	苯乙烯接枝率(%)
未辐照	50	48	0.46
763	50	48	21.4—23.9
1033	50	48	19.3
1313	50	48	20.49
1634	50	24	30.09*
1644	30	120	62.48*
5 年	25	45.5	36.57*
6 年	25	289	55.4*
6 年	50	24	30.02*

* 在氮气封管中反应

由表 3 可知,聚三氟氯乙烯薄膜预辐照的有效期是很长的,室温存放六年以上仍然能够与苯乙烯进行接枝反应,并且获得较高的接枝率。这些实验结果和上述 ESR 测定结果共同显示了过氧化含氟自由基的化学特征,它们室温衰变缓慢,可以长时间存放,并且保持化学活性。其原因在于聚三氟氯乙烯薄膜中的过氧化含氟自由基不发生歧化反应^[4],也不存在攫氢反应^[5]。

2. 反应温度、无机盐添加剂和有机溶剂对苯乙烯接枝率的影响

辐射接枝反应以单体接枝率为结果,研究工作的目的在于寻求最佳反应条件以获得最高接枝率。接枝反应的条件有单体浓度、反应温度、反应时间等,此外单体的链转移反应和单体自聚反应也会对接枝率产生重大影响。接枝反应时苯乙烯自聚反应速度很大,而苯乙烯的链转移反应速度随反应温度升高而增大。添加无机盐可以抑制苯乙烯的自聚反应,为此,我们研究了苯乙烯接枝反应时温度、无机盐添加剂、有机溶剂对苯乙烯接枝率的影响。

由图 2 及表 4 可知,预辐照聚三氟氯乙烯薄膜的苯乙烯接枝反应 27°C 时初速很慢,50°C 时初速很快,40°C 时的初速仅略高于 27°C,这一现象表明 40°C 以下,引发接枝反应的速度小。由于引发接枝反应速度取决于含氟自由基浓度,因此这就表明辐照聚三氟氯乙烯薄膜生成过氧化含氟自由基解离为含氟自由基的反应。在低于 40°C 时速度很慢, $R_{\text{F}00} \rightarrow R_{\text{F}} + \text{O}_2 \cdots (1)$ 而在 50°C 时反应(1)的速度加快。50°C 时苯乙烯接枝反应进行 12 小时后接枝率没有继续增长。27°C 时苯乙烯接枝反应的速度随着反应时间的延长

表 4 预辐照聚三氟氯乙烯薄膜苯乙烯接枝反应

27℃			40℃		50℃		
反应时间 (小时)	辐照剂量		反应时间 (小时)	辐照剂量 3.5×10 ³ rad 苯乙烯接枝率 (%)	反应时间 (小时)	辐照剂量	
	3.5 × 10 ³ rad	7.0 × 10 ³ rad				3.5 × 10 ³ rad	7.0 × 10 ³ rad
	苯乙烯接枝率 (%)	苯乙烯接枝率 (%)				苯乙烯接枝率 (%)	苯乙烯接枝率 (%)
6		19.6	8	2.36	4	14.93	29.51
13	3.49		24	9.3	8	18.99	34.40
36.5	10.68		32	23.24	12	21.6	40.66
48		75	48	27.68	16	23.39	43.20
60.5	35.37				20	18.68	46.36
					24	22.58	46.20
					28	23.8	46.76
					32	20.97	49.20
					36	20.59	55.76
					40	20.16	54.7
					44	21	52.9
					48	21	52.96

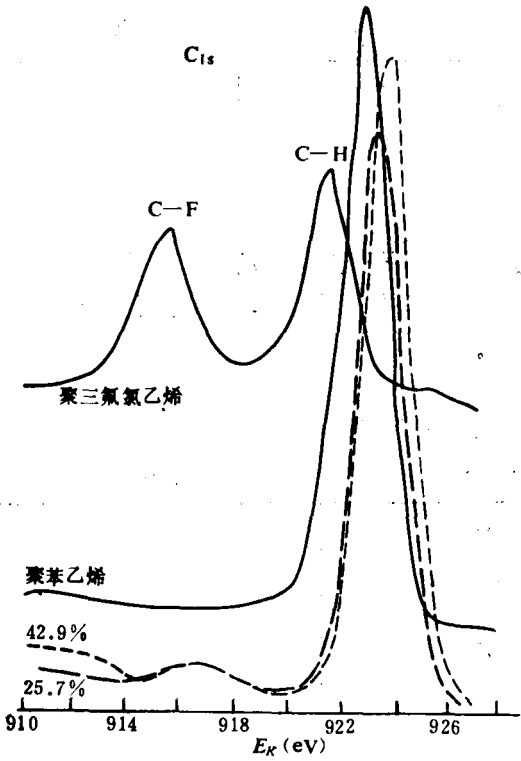


图 3 不同苯乙烯接枝率的聚三氟氯乙烯薄膜的光电子能谱

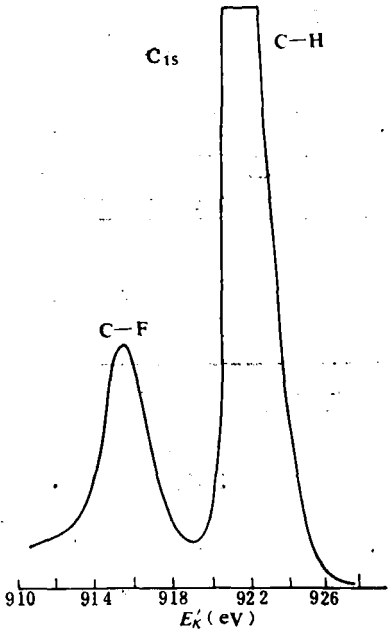


图 4 苯乙烯接枝率 42% 的聚三氟氯乙烯薄膜的光电子能谱

而逐渐增加,并且超过 50℃ 时苯乙烯的接枝率,也是由于在此温度时苯乙烯接枝链的终止反应速度缓慢所造成的结果。添加三氯化铁能有效地抑制苯乙烯自聚反应^[9]。

3. 聚三氟氯乙烯-苯乙烯接枝共聚物的结构特征

(1) 聚三氟氯乙烯薄膜为无色透明,接枝苯乙烯后的接枝共聚物外观变化明显,呈乳白色。用光电子能谱分析聚三氟氯乙烯-苯乙烯接枝共聚物表面的化学组分,不同苯乙烯接枝率的接枝膜光电子能谱见图 3。

由图 3 可知,苯乙烯接枝率为 25.7%、42.9% 的接枝膜, C_{1s} 能级范围 C—F 键的能峰已接近消失,提高光电子能谱的分辨率,则可见即使苯乙烯接枝率为 42% 其表面层仍然残留少许 C—F 键能峰见图 4。这表明当苯乙烯接枝率大于 40% 时,接枝共聚物绝大部分表面已为支链聚苯乙烯所复盖。

(2) 接枝共聚物的体积发生很大变化,比较接枝反应前后的聚三氟氯乙烯薄膜,接枝共聚物的体积发生膨胀,长度方向变化较小,一般增加 10% 左右。宽度方向增加 10—20%,厚度增加最显著,可达 20—30%,个别甚至达到 40%。这与聚四氟乙烯薄膜接枝丙烯酸后体积变化类似^[10]。由于体积膨胀,接枝共聚物的机械强度有所降低,苯乙烯接枝率为 26.5% 时,抗拉强度降低约 30%,延伸率则降低约 20%,实验结果见表 5。

表 5 聚三氟氯乙烯薄膜接枝苯乙烯后机械强度变化

	厚 度 (mm)	抗拉强度 (kg/cm ²)	延 伸 率 (%)
未 辐 照	0.35	351	98
苯乙烯接枝 率为 26.5%	0.445	275	80

(3) 接枝共聚物结晶度减小,不同苯乙烯接枝率的聚三氟氯乙烯薄膜差热分析结果显示,聚三氟氯乙烯的结晶峰最高,随着苯乙烯接枝率的不断增加,结晶峰逐步降低,表明接枝苯乙烯后降低聚三氟氯乙烯结构的规整性。

表 6 聚三氟氯乙烯薄膜接枝苯乙烯后热机械性能测定结果

名 称	T_g (℃)	T_f (℃)
苯乙烯薄膜	83.5	140
聚三氟氯乙烯薄膜	78	222
苯乙烯接枝率 20.6%	56	197
28.2%	49	193
35.5%	49.5	183.5
42.9%	47	188

(4) 聚三氟氯乙烯接枝苯乙烯后 T_g 、 T_f 降低。接枝共聚物的 T_g 、 T_f 变化复杂,不同苯乙烯接枝率的聚三氟氯乙烯薄膜热机械性能测定结果见表 6。结果表明,聚三氟

氯乙烯薄膜接枝苯乙烯后 T_g 、 T_f 降低。

致谢 电子自旋共振谱图为上海市测试技术研究所薛鸿庆同志测定; 光电子能谱为中科院上海有机化学研究所黄赛棠同志测定, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Leo, A. Wall, Fluoropolymers, p. 374, John Wiley Sons, 1972.
- [2] Japan Kokai, 75, 41, 791, 1973.
- [3] 赵祥臻, «辐射化学», 原子能出版社, 1977, p. 75.
- [4] 赵祥臻, «科技», 1980(4), 367.
- [5] 赵祥臻, 核化学与放射化学, 1982, 4(2), 111.
- [6] 赵祥臻, 自然, 1981(12), 950.
- [7] 薛鸿庆, 分析化学, 1980(8), 47.
- [8] Stefani, A. P., Fluorine Chemistry Review, Marcel Dekker, 1971, 5, 133.
- [9] Jenkins, A. D., Advances in Free Radical Chemistry, Vol. II Loges Press, 1967, p. 152.
- [10] 晨光化工研究院 908 组, 塑料工业, 1979(1), 60.

STUDY ON GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE ONTO PREIRRADIATED POLYCHLOROTRIFLUOROETHYLENE FILMS

ZHAO Xiangzhen and JIN Jilin

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

ABSTRACT

In this paper, we reported that peroxy fluorine containing radicals were slowly decayed, and existed for a long time at room temper ture. The effective period of preir-radiation was over 6 years. Influences of temperature, inorganic additives and organic solvents on styrene graft reaction has been investigation. The percentage of grafting increased with the lowering of he reaction temperature, and the homopolymerization of styrene can be effectively inhilited by adding ferric chloride in styrene during the graft reaction. The structural characteristics of polychlorotrifluoroethylene-styrene copolymer were also studied.