

含氟聚合物的辐射交联 II

氟塑料-46 的辐射交联反应机理

孙家珍 朱相林 张月芳

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 根据红外分析、顺磁共振、光电子能谱及化学分析结果,我们提出了氟塑料-46 的辐射交联反应机理。交联点不一定如 Bowers 等由理论分析推断的在氟塑料-46 的—CF₂侧链上。我们认为可以由

CF₃
|
—CF₂—C—CF₂—

链侧自由基如—CF₂— $\dot{\text{C}}$ —CF₂—, —CF₂—C—CF₂—, 直接复合成交联键, H型交联; 或由链侧自由基和链端自由基复合通过支化而交联, 即 T型或 Y型交联。后者机率更多些。

关键词 氟塑料-46; 辐射交联; 辐射交联反应机理; ESR 研究; 氟塑料-46 的红外光谱; 光电子能谱。

引 言

氟塑料-46 辐射交联反应机理的研究工作做得不多, 只见到 Bowers 等^[1]从有机化学空间位阻因素角度出发分析和推测了可能的交联反应机理, 同时他们用实验证明支化全氟单体能进行交联反应, 而非支化的聚四氟乙烯则不能进行交联反应, 因而认为交联可能是通过—CF₃侧基进行的。

我们利用红外光谱分析、顺磁共振及光电子能谱分析等方法研究了氟塑料-46 的辐射交联反应, 根据实验结果建议了不同于 Bowers 提出的反应机理。

实 验

1. ESR 测定

用 JES-P 10 B ESR 仪进行测定, 测定工作频率是 9.4 GHz, 磁场刻标用天然闪锌矿中 Mn²⁺ 的 3-4 线间距 68.7 G 作参考, g 值用 DPPH 标定。

2. XPS 的测定

用乌津 ESCA-650 B 型 X 射线光电子能谱仪, 配有 ESCA PAC-660 计算机和曲线解析器, 以 MgK_{α1,2} X 射线(E_x = 1253.6 eV) 作激发源, 分析器室压力为 8 × 10⁻⁸ × 133.332 Pa, 对 Au 4 f 7/2 峰的半高宽为 1.2 eV, 谱仪本身已对光电子动能(E_k)做了校正, 数字电压表的读数即为光电子结合能(E_b), 以样品镀金的 Au 4 f 7/2 为 83.8 eV 做结合能校准。

结 果 和 讨 论

1. 顺磁共振研究

我们测定了辐照氟塑料-46 在不同温度时的自由基, 可以看到顺磁共振图谱是不同结构的自由基的叠加谱, 如图 1 所示。

Iwasaki^[2]工作表明低温辐照时生成自由基(A), 但在高温时则只能看到自由基(B), 他证

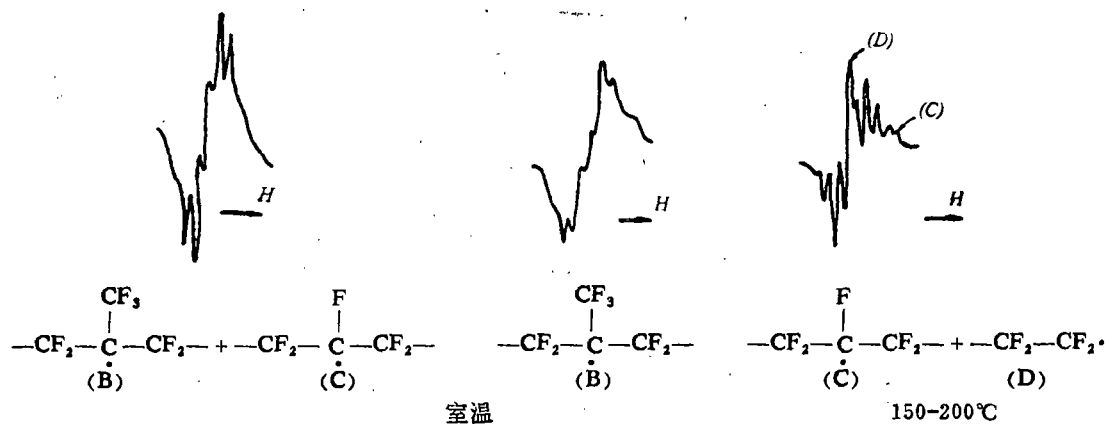
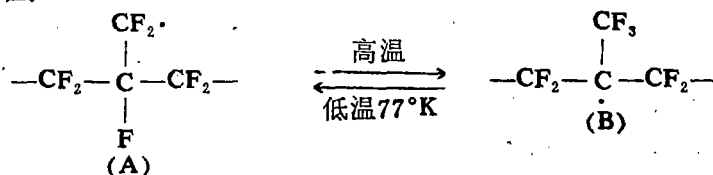


图 1 氟塑料-46 的 ESR 谱

Fig. 1 The ESR spectra of fluoropolymer F 46.

实有这样的关系存在:



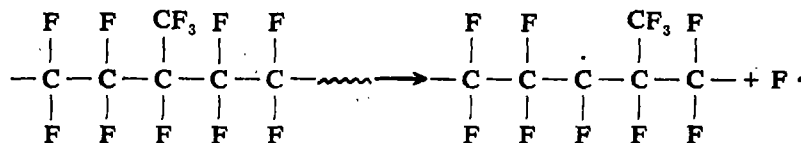
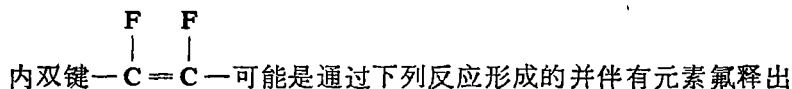
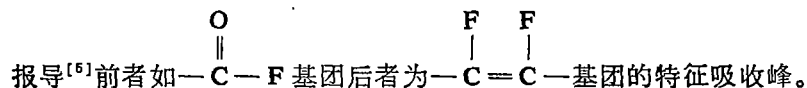
我们所得结果要表明室温下只有自由基(B)和自由基(B)+(C)存在, 当温度升高到 150-200℃时, 只有(C)(D)二种自由基存在。根据 Hedvig^[3]结果(D)在高温条件下易转化为(C), 这样可以认为在我们的辐射交联条件下, 自由基的相对寿命应有如下的顺序: (C) > (D) > (B) >> (A)

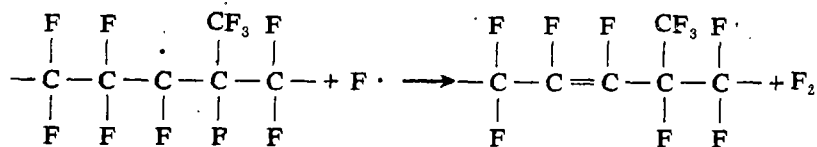
Charlesby 等^[4]工作表明辐射交联过程中自由基寿命太短就不可能进行复合反应,因而我们认为自由基(A)参与辐射交联的机率最小,而自由基(B)(C)(D)则参与反应的机率要多些。

我们还测定了氟塑料-46 的自由基浓度随温度而变化的情况, 结果见图 2。图 2 结果表明当温度低于氟塑料-46 的玻璃化温度时, 随着温度升高, 自由基浓度变化不明显。这说明在这个温度范围内由于氟塑料-46 分子链僵硬, 自由基复合困难, 自由基浓度的下降仅由于衰变, 所以速度缓慢。但当温度接近或超过玻璃化温度后, 则自由基浓度下降速度迅速加快, 这说明一旦分子链活动能力增加, 自由基复合反应速度大大加快, 温度越高自由基浓度越低, 复合反应越来越快。这结果充分说明提高交联温度能提高辐射交联效率。

2. 红外光谱研究

(1) 测定了辐射交联前后氟塑料-46 的红外光谱图, 结果见图 3。从图 3 可以看到辐射交联前后图谱基本相似, 只是辐射交联后在波数为 1890 cm^{-1} 及 1740 cm^{-1} 处出现新的吸收峰。据文献





反应中生成的元素氟可以和氟塑料-46 中的端基 $-\text{C}-\text{OH}$ 反应生成 $-\text{C}-\text{F}$, 亦可以与反应器壁或微量水反应生成 HF, 反应后用 NaOH 溶液收集气体, 可测得大量氟离子。

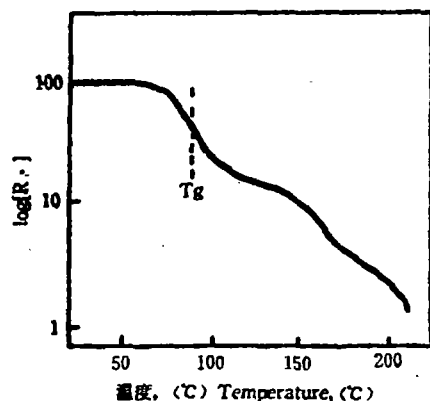


图 2 氟塑料-46 的自由基浓度与温度的关系

Fig. 2 The relationship between concentration of free radical and temperature of Fluoropolymer F-46.

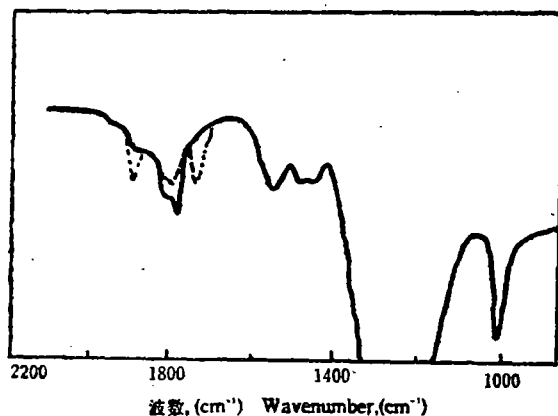


图 3 氟塑料-46 的红外光谱图 一未辐照;...辐射交联
Fig. 3 The IR spectra of Fluoropolymer F-46

(2) 图 3 还可看到有明显的脱羧反应。图谱中 1780 cm^{-1} 和 1820 cm^{-1} 的羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 及 3080 cm^{-1} 和 3570 cm^{-1} 的羟基特征吸收峰在辐射交联过程中都有所减弱, 这是不稳定端基在射线和热作用下进一步发生脱羧反应, 以及与元素氟发生反应而引起的。

(3) 辐射交联过程中六氟丙烯含量的变化。我们以红外光谱测定了近 10 个氟塑料-46 试样辐射交联前后的六氟丙烯含量, 结果列于表 1。表 1 中结果表明氟塑料-46 辐射交联过程中六氟

表 1 氟塑料-46 的六氟丙烯含量

Table 1 Perfluoropropylene content of Fluoropolymer F-46

氟塑料-46 试样 Fluoropolymer F-46 sample	六氟丙烯含量(重量%) Perfluoropropylene content(Wt. %)	
	辐照前 Before irradiated	辐照后 After irradiated
1	14.9	15.8
2	17.3	18.0
3	19.6	20.9
4	15.7	16.5
5	12.8	13.6

丙烯的特征吸收峰 987 cm^{-1} 的变化是不明显, 的表 1 中数据稍有增加, 但所增加的幅度均在红

外光谱分析误差范围之内, 所以可认为 $-\text{CF}_2-\text{CF}-$ 中的一 CF_3 基没有明显变化。Bowers 等在讨

论氟塑料-46 辐射交联机理时,根据空间位阻效应原则,推测氟塑料-46 辐射交联最可能的位置是



六氟丙烯的 $-\text{CF}_3$ 基团所形成的 $-\text{CF}-$ 自由基上。根据这一推测全氟丙烯特征吸收峰在交联过程



中应该有所破坏而转变为 $-\text{CF}-$, 这样 $-\text{CF}_2-$ 应有所增加, 而 $-\text{CF}_3$ 则有所降低, 二者总效应是六氟丙烯含量下降。这和我们的实验结果不同, 因此我们认为 Bowers 等提出的机理不一定正确。

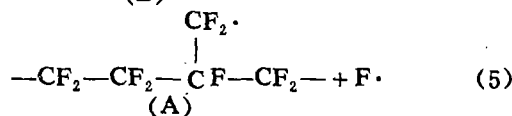
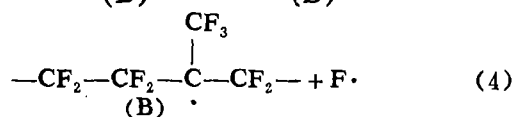
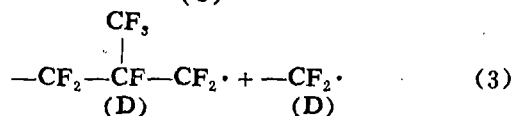
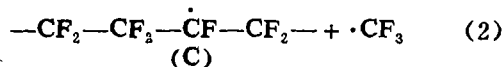
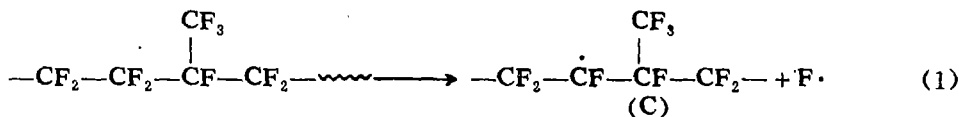
3. 光电子能谱研究

我们用光电子能谱研究了辐射交联氟塑料-46 的 F/C 变化情况^[9], 发现 F/C 随交联度的增加而降低, 呈较好的线性关系, 这说明交联过程中伴随有脱氟反应。

4. 氟塑料-46 的辐射交联反应机理

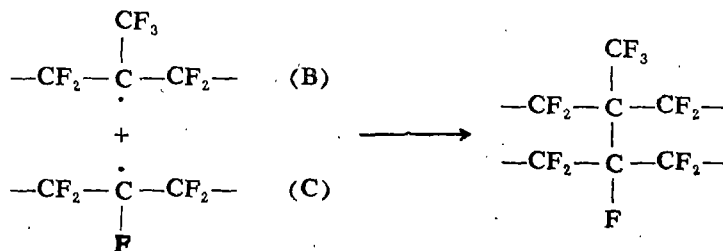
根据顺磁共振谱研究自由基结构, 高温下几乎无 $-\text{CF}_2-\text{CF}-$ 自由基存在, 及红外光谱分析六氟丙烯含量变化不明显的这二个实验事实。我们认为氟塑料-46 在高温、真空中辐射交联过程遵循自由基反应机理, 交联键的形成不完全是由于六氟丙烯形成的自由基(A)。而可能由多种自由基经复合或转移而得到。

(1) 自由基的复合: 按氟塑料-46 的结构推测, 在辐照过程中可以产生多种自由基:

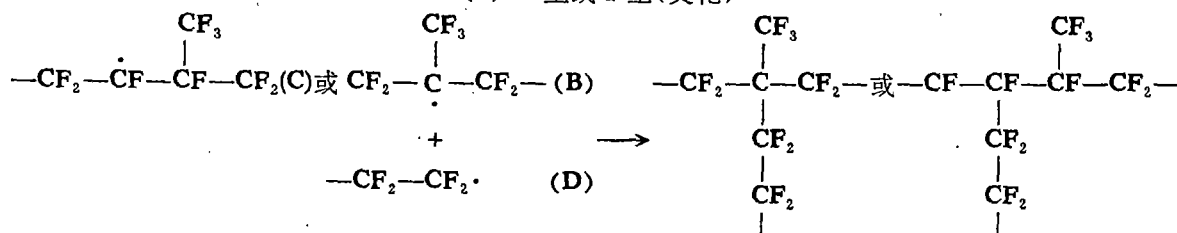


这些自由基主要可分为二类: (A)(D)属一类是链端自由基, (B)(C)属一类是链侧自由基, Iwasaki^[2]及 Hedvig^[3]研究结果表明高温下链端自由基易于转化为链侧自由基, 可能有二种复合反应存在:

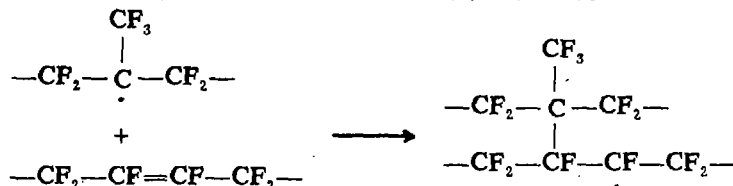
(a) H 型(交联)



(b) T型或Y型(支化)



(2) 自由基与双键发生链转移反应 红外分析结果表明交联过程中有内双键生成, 这种双键与自由基相互作用可发生链转移反应, 并在大分子链间形成交联键:



由于含氟高分子链的空间位阻较大, 所以H型的直接复合的交联机率相对来讲要小得多, 而T型或Y型支化, 然后由于支化度逐步增加而引起的交联的机率就要大得多。

致谢: 本工作顺磁共振图谱由吉林大学理化所裘祖文、宋瑞方、郑莹光、华士英同志测定, 参加讨论, 敬致谢。

参 考 文 献

- [1] E. R. Lovejoy, M. I. Bro, G. H. Bowers, J. Applied Polymer Sci., 9, 401 (1965).
- [2] M. Iwasaki, K. Toriyama, J. Chem. Phys., 47, 559 (1967).
- [3] P. Hedvig, J. Polymer Sci, A-1, 7, 1145 (1969).
- [4] A. Charlesby, J. Radiation Phys. and Chem., 9, 17 (1977).
- [5] Н. А. Словохотова. "Действие Ионизирующих Излучений На Неорганические И Органические Системы". СТР. 295. МОСКВА. АН СССР. 1958.
- [6] 张万喜, 张月芳, 孙家珍, 科学通报(付印中).

(1985年9月26日收到)

RADIATION CROSSLINKING OF FLUOROPOLYMERS II. MECHANISM OF RADIATION CROSSLINKING OF FLUOROPOLYMER Fs-46

Sun Jiazhen Zhu Xianglin Zhang Yuefang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT On the basis of the results of IR analysis, ESR, ESCA and chemical analysis, we suggest the mechanism of radiation crosslinking of fluoropolymer Fs-46. The crosslinking point of Fs-46 is not on the side chain $-\text{CF}_3$ -group, as Bowers suggest with their theoretical analysis; we find that they may be carried out with recombination

tion of two side chain radicals directly, as, $-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-$, crosslinking with H type, or recombination of side chain radicals and chain end radicals through branching and then crosslinking. It is crosslinking with T type or Y type. The later one is the probable mechanism.

KEY WORDS Fluoropolymer Fs-46; Radiation crosslinking; Mechanism of radiation crosslinking; ESR study; IR-spectrum of fluoropolymer Fs-46; ESCA.