

苯乙烯 丁二烯嵌段共聚物的氟烷基化改性

周志彬* 贺海鹰 翁中原 赵成学 曲延玲

(华中理工大学化学系 武汉 430074)

摘 要 在室温反应条件下,利用全(多)氟酰基过氧化物 (R_fCO_2)₂ ($\text{R}_f = \text{H}(\text{CF}_2)_4, n\text{-C}_6\text{F}_7, n\text{-C}_7\text{F}_{15}$)与苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物(SBS)的单电子转移(SET)反应,得到了相应的氟烷基(R_f)化接枝高分子 $\text{R}_f\text{-SBS}$,IR及¹⁹F NMR光谱表明, $\text{R}_f\text{-}$ 及 $\text{R}_f\text{COO-}$ 加成在SBS中丁二烯单元双键的两端.所得的 $\text{R}_f\text{-SBS}$ 具有较好的疏水疏油性和较低的折光率.

关键词 苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物,氟烷基化,全(多)氟酰基过氧化物

中图分类号: O631

有机氟材料以其独特的性质,如极好的疏水疏油性,化学稳定性高,表面张力小,折光率低等特点,已在光纤材料、人造关节、激光染料等先进材料领域获得广泛应用^[1].目前,合成含氟高分子材料主要有两种方法:(1)利用含氟单体聚合(如聚四氟乙烯的合成);(2)利用合适的氟烷基化试剂,在普通高分子材料中引入氟烷基.全(多)氟酰基过氧化物[per(poly)fluorodiacyl peroxide,简称FAP]作为一类新型氟烷基化试剂,在国内外已广泛应用于芳香族化合物和富电子烯烃的氟烷基化反应^[2-6].我们曾利用FAP为氟烷基化试剂,在温和的反应条件下,通过单电子转移(SET)反应,成功地将氟烷基(R_f)引入芳香高分子聚苯乙烯(PS)的苯环,合成的含氟PS具有良好的疏水疏油性和较低的折光率^[7].本文研究了FAP对苯乙烯/丁二烯线性嵌段共聚物(SBS)的接枝改性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物(SBS):线型(含丁二烯的质量分数为80%),日本进口,使用前用氯仿溶解,甲醇沉淀析出,于40℃真空干燥24 h. Freon-113($\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$):市售F113经浓硫酸,5%碳酸氢钠溶液和蒸馏水洗涤,无水硫酸镁干燥,蒸馏,bp 47~48℃,其它溶剂使用前均经干燥重蒸.

Shimadzu IR-435或IR-408型红外光谱仪;Brucker FT-AC80核磁共振仪,三氟乙酸为内标;JY-82接触角测定仪(承德实验机厂);TP-77椭圆偏振测圆仪(北京电子仪器厂).

1.2 合成反应

全多氟酰基过氧化物(R_fCO_2)₂ ($\text{R}_f = \text{H}(\text{CF}_2)_4, n\text{-C}_6\text{F}_7, n\text{-C}_7\text{F}_{15}$)按文献[9]合成.

SBS与FAP的反应:在反应瓶中,加入2.0 g SBS(含丁二烯30 mmol),二氯甲烷40 mL及 $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CO}_2]_2$ 的0.268 mol/L F113溶液11 mL(3 mmol),即 $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CO}_2]_2$ 与丁二烯摩尔比为1:10,充 N_2 后密封,室温下反应2~3 h.反应液依次用5%碳酸氢钠和蒸馏水洗涤数次,有机相用无水硫酸镁干燥,过滤浓缩至~5 mL,加入大量甲醇析出白色固体,于40℃真空干燥24 h,得产物2.0 g.

1.3 性能测定

以间三氟甲基苯胺为参比物,通过计算样品与参比物的 ^{19}F NMR 峰面积的比值计算 SBS 中 $\text{C}=\text{C}$ 双键的氟烷基化百分率^[7,8]. 将 50 mg 试样溶于氯仿,用溶剂挥发法在载玻片 (7.5 cm× 2.5 cm)上成膜,膜面平整透明. 测定蒸馏水和正十二烷与样品膜的接触角. 将 5 mg 的试样溶于氯仿,用溶剂挥发法在石英片 (5 mm× 3 mm)上成膜固定,真空干燥. 在椭圆偏振测圆仪上测定折光率. 测试条件: He-Ne 激光为入射光 ($\lambda=623.4\text{ nm}$,入射角 70°).

2 结果与讨论

2.1 SBS与 $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ 的反应

在本研究中,我们设计了不同的 $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ 与丁二烯的摩尔比进行反应,分别为 0.05∶ 1, 0.1∶ 1, 0.2∶ 1, 0.3∶ 1 和 0.4∶ 1. 将 $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ ($\text{R}=\text{H}(\text{CF}_2)_4, n\text{-C}_3\text{F}_7, n\text{-C}_7\text{F}_{15}$) 的 F-113 溶液在室温下滴入 SBS 的二氯甲烷溶液中 (约 0.5 h 滴完),溶液立即变黄,表明反应发生很快,约 2~ 3 h 后, $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ 就反应完毕 (淀粉-KI 试纸检测).

反应结果和产物的 IR 光谱和 ^{19}F NMR 光谱数据列于表 1.

Tab. 1 Reaction of SBS with $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ in CH_2Cl_2 at $\sim 20^\circ\text{C}$

R_f	$n(\text{R}\text{CO}_2)_2 / n(\text{Butadiene})$	R_f -ratio ^a %	Use ratio of $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ % ^b	IR, ν / cm^{-1}	^{19}F NMR, W
$\text{H}(\text{CF}_2)_4$	0.05∶ 1	3	60	1775($\text{C}=\text{O}$)	- 65.5(a, 4F, $J_{\text{HF}}=52.6\text{ Hz}$)
	0.1∶ 1	7	70	1265, 1260(CF_2)	- 58.0(b, 4F, 2CF_2)
	0.2∶ 1	16	80	1165($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)	- 51~ - 54(c, m, 4F, 2CF_2)
	0.3∶ 1	22	72		- 46.5(d, 2F, CF_2)
	0.4∶ 1	30	75		- 41.0(e, 2F, CF_2)
$n\text{-C}_3\text{F}_7$	0.05∶ 1	3	60	1778($\text{C}=\text{O}$)	- 3.0(a, 6F, 2CF_3)
	0.1∶ 1	6	60	1352(CF_3)	- 47~ - 50(b, m, 4F, 2CF_2)
	0.2∶ 1	13	65	1260, 1230(CF_2)	- 41.7(c, 2F, CF_2)
	0.3∶ 1	20	68	1150($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)	- 35.5(d, 2F, CF_2)
	0.4∶ 1	28	70		
$n\text{-C}_7\text{F}_{15}$	0.05∶ 1	3	60	1778($\text{C}=\text{O}$)	- 3.5(a, 6F, 2CF_3)
	0.1∶ 1	7	70	1350(CF_3)	- 48.6(b, 4F, 2CF_2)
	0.2∶ 1	13	65	1240, 1210(CF_2)	- 44.5(c, 16F, 8CF_2)
	0.3∶ 1	20	68	1150($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)	- 41.0(d, 2F, CF_2)
	0.4∶ 1	25	63		- 35.5(e, 2F, CF_2)

a. Fluoroalkylation ratio ($\text{C}=\text{C}$ bonds) in SBS chain; b. R_f -ratio/ $n(\text{R}\text{CO}_2)_2 / n(\text{Butadiene})$.
c. $\text{R}_f = \text{H}(\text{CF}_2)_4$ $\text{HCF}_2^a\text{CF}_2^b\text{CF}_2^c\text{CF}_2^d$, $\text{HCF}_2^a\text{CF}_2^b\text{CF}_2^c\text{CF}_2^d\text{CO}_2$; $\text{R}_f = n\text{-C}_3\text{F}_7$ $\text{CF}_3^a\text{CF}_2^b\text{CF}_2^c$, $\text{CF}_3^a\text{CF}_2^b\text{CF}_2^c\text{CO}_2$; $\text{R}_f = n\text{-C}_7\text{F}_{15}$ $\text{CF}_3^a\text{CF}_2^b(\text{CF}_2)_4^c\text{CF}_2^d$, $\text{CF}_3^a\text{CF}_2^b(\text{CF}_2)_4^c\text{CF}_2^d\text{CO}_2$.

由表 1 的光谱数据可知, $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ 与 SBS 反应得到的所有产物的 IR 光谱均有酯基和氟烷基的特征吸收峰, ^{19}F NMR 表明产物含有两类等量的氟烷基. 以 $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ ($\text{R}=n\text{-C}_3\text{F}_7$) 与 SBS 的反应结果为例, IR 光谱在 $1778\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的强吸收峰分别为酯基的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 和 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 特征吸收, $1352\text{--}1260$ 及 1230 cm^{-1} 处的新吸收峰分别为 ν_{CF_3} 和 ν_{CF_2} 特征吸收, ^{19}F NMR 光谱在化学位移为 - 3.0(6F, 2CF_3), - 47~ - 50(m, 4F, 2CF_2), - 41.7(2F, CF_2), - 35.5(2F, CF_2) 处的吸收峰表明有两类等摩尔比的 $n\text{-C}_3\text{F}_7$ 被引入 SBS. 综合上述 IR 和 ^{19}F NMR 光谱数据可知, 这两类 $n\text{-C}_3\text{F}_7$ 的结构分别为 $n\text{-CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ 和 $n\text{-CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2$. 由 $(\text{R}\text{CO}_2)_2$ ($\text{R}=n\text{-C}_3\text{F}_7$) 与聚苯乙烯 (PS) 的反应结果可知^[7], 氟烷基 $n\text{-C}_3\text{F}_7$ 被引入苯环的 ^{19}F NMR 化学位移 (W) 分别为 - 8.0(CF_3), - 39.5(CF_2), - 54.0(CF). 因此, 综合上述 IR

由表 2的接触角测定值可以看出,氟烷基化改性后的 SBS与水和正十二烷的接触角和本体 SBS相比明显增大,并具有以下变化趋势: (1)随着 SBS中双键 R_f化比率的提高,R-SBS与水和正十二烷的接触角不断增大;(2)在 R_f化比率接近 20%左右时,接触角基本不再增大,这说明 R中能覆盖在 R-SBS表面的氟原子已达到饱和. n-C₇F₁₅-SBS与水的接触角已接近聚四氟乙烯($\theta_{\text{water}}=132^\circ$);(3)在相同 R_f化比率下,R_f的链越长,R-SBS的疏水疏油性越强.

含氟聚合物由于折光率低,如果具有较好的加工性能,可以作为塑料光纤的表面涂层,具有重要的应用价值. 从表 2可知,合成的氟烷基化 SBS的折光率比其本体 SBS($n_D=1.5710$)有明显的降低. 因此,R-SBS这一宝贵光学性质的应用有待深入研究.

参 考 文 献

1 Brady R F. *Chem in Britain*, 1990, 427
2 Zhao C X, Gamil M, Walling C. *J Org Chem*, 1983, **48** 4908
3 Yoshida M, Morinaga Y, Ueda M, *et al.* *Chem Lett*, 1992 227
4 Yoshida M, Morinaga Y, Sawada H. *Chem Lett*, 1985 755
5 Yoshida M, Amemura M, Kobayashi M. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1985 234
6 Sawada H, Nakayama M, Yoshida M. *J Fluorine Chem*, 1989, **46** 423
7 Zhou Z B, He H Y, Weng Z Y, *et al.* *J Fluorine Chem*, 1996, **79** 1
8 Shuyama H. *J Fluorine Chem*, 1985, **29** 467
9 Zhao C X, Zhou R M, Pan H Q, *et al.* *J Org Chem*, 1982, **47** 2009

Modification of SBS Polymers by Per(poly) fluoroalkylation

ZHOU Zhi-Bin^{*}, HE Hai-Ying, WENG Zhong-Yuan, ZHAO Cheng-Xue, QU Yan-Ling
(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Poly(styrene-butadiene-styrene) (SBS) were modified by reacting with (R CO₂)₂ in CH₂Cl₂ at room temperature to give R-SBS polymers. All the fluoroalkylated products were characterized by IR and ¹⁹F NMR spectra. It is shown that R and R CO₂ groups were only added onto the double bonds of SBS polymer chain via single electron transfer (SET) mechanism. The R-SBS polymers showed good water- and oil-repellency and low refractive indices.

Keywords SBS, per(poly) fluoroalkylation, per(poly) fluorodiacyl peroxide