

知识介绍

光固化含氟聚合物的合成进展

韩 静^{1,2}, 郑朝晖¹, 丁小斌^{1*}, 成 煦¹, 胡新华¹, 彭宇行^{1*}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:综述了自由基光固化和阳离子光固化含氟聚合物的合成进展, 并对其进行了讨论。**关键词:**含氟聚合物; 光固化; 合成; 研究

紫外光固化是指在紫外光的作用下, 通过光引发剂使单体迅速聚合的一种方法。与传统的热固化相比具有固化时间短、速度快; 所需设备简单、生产效率高、占地面积少; 无溶剂或含有少量的溶剂; 能耗相对较少等优点。目前紫外光固化主要应用于清漆、纸张、木材、金属等领域^[1~6], 但是随着对有机挥发组分排放日益严格的控制, 今后, 紫外光固化将具有广阔的发展前景。

氟是元素周期表中除氢以外原子半径最小的元素, 具有强的电负性, C—F 键短, 键能很大, 对主链具有强的保护作用。特殊的结构赋予了含氟聚合物独特的低表面能, 摩擦系数, 粘附性, 生物相容性和生物稳定性, 以及优良的耐水性, 耐候性, 耐油性, 耐化学品性, 热稳定性和抗污染性^[7~12]。近年来, 围绕含氟聚合物的合成、改性研究日趋活跃, 其在工业、军事、民用等领域的应用也越来越广泛。

光固化根据引发剂的不同可以分为自由基光固化, 阳离子光固化和阴离子光固化, 主要以自由基和阳离子光固化为主。光固化含氟聚合物的制备所用的含氟单体依据主链结构的不同可以是含氟环氧树脂、含氟聚氨酯丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、含氟共聚物、含氟链转移剂等。

1 自由基光固化

自由基光固化是指在紫外光的照射下, 通过自由基引发剂引发的聚合反应。具有固化速率快、原料成本较低、固化涂层的收缩大、易发生氧阻聚等特点。自由基光固化所用的含氟单体研究较多的是含有(甲基)丙烯酸酯、烯丙氧基等吸电子官能团的物质。

1.1 含氟丙烯酸酯

Field^[13]先用含氟二醇和缩水甘油发生反应, 得到末端带有羟基的低聚物, 然后用丙烯酰氯进行封端。路线如图 1 所示:

由于这种含氟二醇的制备条件很苛刻, 而且副产物很多, 产率也不高, 目前只有国外少数几个公司提供, 较难实现工业化。

Vandergrinten^[14]2-(N-乙基全氟辛烷基磺酸胺)丙烯酸乙酯[b]作为 2, 2'-二(4-丙烯酰氧乙氧基苯基)丙烷[a; BHEDA]的添加剂(见图 2), 混合后涂敷于两种极性不同的基材进行光固化。通过 RBS 和接触角的研究发现, 添加剂以化学键与树脂相连接, 对树脂的表面起到隔离保护的作用。此外, 表面性质还依赖于基材的极性, 因此可以通过改变基材的极性来改变表面性质。

作者简介:韩静, 女, 陕西汉中, 中国科学院成都有机化学研究所研究生, 主要从事光固化全氟改性环氧树脂聚氨酯的研究工作;

* 通讯联系人, E-mail: xbding@cioc.ac.cn

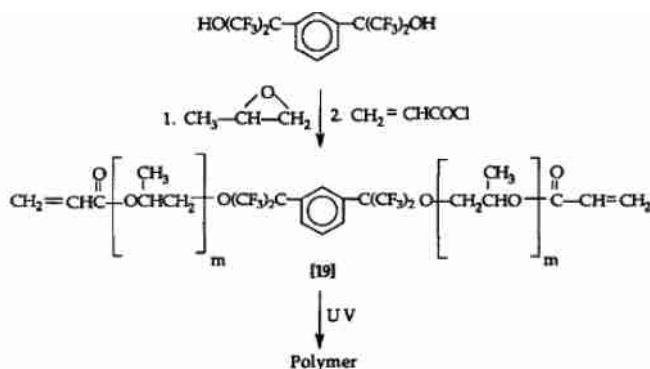


图 1/Figure 1

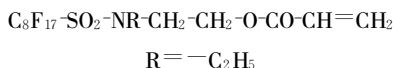
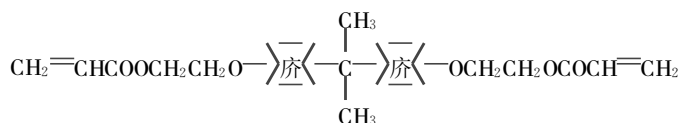


图 2/Figure 2

试验过程中必须注意的是,添加剂的用量要严格控制,否则会影响树脂固有性能。

Bonciiovanni^[15]用一系列不同的含氟丙烯酸酯作为原材料(见图3)。

(1) 2,2'-二(4-丙烯酰氧乙氧基苯基)六氟丙烷(BHEDAF)



(2)全氟聚氨酯丙烯酸乙酯(PFEUMA)



(3)

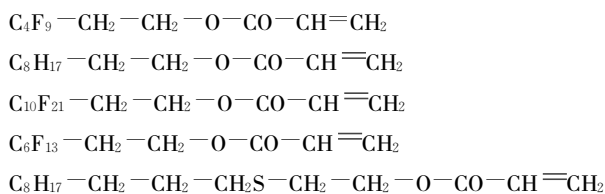


图 3/Figure 3

通过对 BHEDAF、PFEUMA 的均聚物, BHEDAF、PFEUMA 以及图 3(3)中的一系列的含氟单体与 BHEDA[2,2'-二(4-丙烯酰氧乙氧基苯基)丙烷]共聚物的 XPS, 接触角, DSC, DMTA 的分析发现, 极少量的氟化单体就能使膜层的表面性质发生很大的变化, 且氟的表面迁移具有选择性, 对于极性基材, 氟元素主要向极性小的方向迁移, 空气一侧表面含氟量相对较高, 而非极性基材, 膜层两侧的含氟量基本一致。利用这个性质, Bongiovanni^[16]制备了一种适用于木基材的涂料。

Park^[17]用二甲基丙烯酸甘油酯与对三氟甲基氯苯(见图4)发生反应,制备了一种侧链含有 CF_3 官能团的丙烯酸酯,并考察了引发剂的用量对聚合物性能的影响。当引发剂的用量达到1%(wt)时,它的 T_g 和热稳定温度达到最大值;且 CF_3 官能团的引入, T_g 温度、电导率明显下降。此外,Park^[18]在关于该单体

的热固化一文中对其它性能也有一定的表述。但两者在性能上的差异并没有更深入的解释。

A: 对三氟甲基氯苯(CBTF)



B: 二甲基丙烯酸甘油酯(GDM)

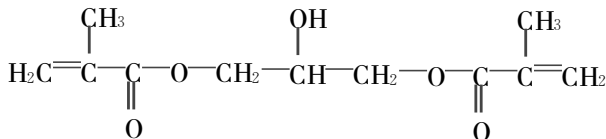
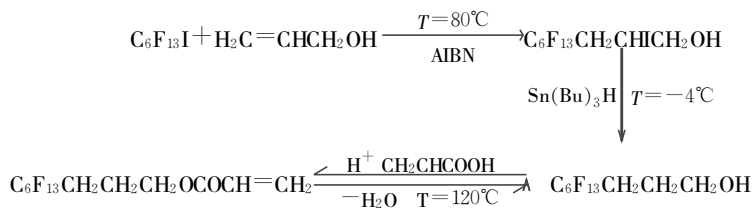


图 4/Figure 4

Ameduri^[19]采用图 5 中的合成方法分别制备了具有不同链段结构的含氟丙烯酸酯 $C_6F_{13}Pr$ 、 $C_8F_{17}S$ 作为光固化丙烯酸体系的改性剂。通过对固化涂层的 DSC, XPS, 接触角等的研究发现, 含氟改性剂对于基本树脂的 T_g 并没有很大的影响, 氟化单体中杂原子的引入更有利于表面的改性, 氟对表面的修饰具有选择性, 且随着含氟链段增长, 氟的表面迁移更明显。

A: $C_6F_{13}Pr$



B: $C_8F_{17}S$

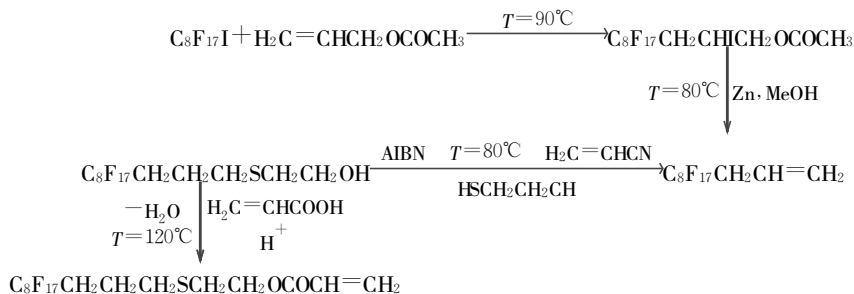


图 5/Figure 5

Song^[20]以全氟苯等为原材料, 制备了一系列双官能团的全氟丙烯酸酯 V-1、V-2、V-3, 彼此混合后同时采用光热固化交联, 得到交联产物热稳定温度超过 $340^\circ C$, 折射系数具有可控性, 且双折射系数很低, 能够很好的满足了光设备的要求。反应方程式, 如图 6 所示。

1.2 含氟聚氨酯丙烯酸酯

Gianni^[21]以全氟聚醚二醇(ZDOL1000)、IPDI、甲基丙烯酸羟乙酯为原料得到了全氟光固化低聚物。考察了 Irgacure184、Darocur1173、Darocur2959 这三种引发剂对聚合速率的影响, Darocur1173 的光引发效率是最好的, 且用量在 $1\% \sim 2\%$ 时, 随着引发剂用量的增多, 光聚合速率增加最快, 超过 3% 固化速率反而有所下降。该全氟聚合物具有非常好的耐水性, 但价格相当昂贵, 粘附性很差, 较难适用于强极性的基材。结构式如图 7 所示。

Turri^[22]通过在全氟聚氨酯丙烯酸酯中配比不同的活性稀释剂得到低粘度、低氟量(LFF)和高粘度、高氟量(HFF)两种光固化低聚物。固化后交联聚合物具有高的模量、良好的可塑性以及其它优越的物理化

2 阳离子光固化

阳离子光固化是指在紫外光的照射下,通过阳离子引发剂引发的共聚反应。与自由基共聚相比,具有无氧阻聚、毒性小、固化后涂层的收缩率小、机械性能和粘附性好等优点。但由于目前开发的引发剂品种很少,应用受到很大的限制。阳离子光固化的含氟单体一般是指链锻中含有环氧,乙烯醚等富电子官能团的物质。

2.1 含氟环氧树脂

Sangemano^[30]用 3-全氟辛烷-1,2-环氧丙烷、3-(1H, 1H, 9H-十六氟辛醚)-1,2-环氧丙烷分别与环氧树脂,在 $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 的作用下发生固化反应且考察了涂层的各种性能。发现氟的引入使接触角的变化很大,且表面性质也依赖于含氟量以及含氟单体的结构,但对聚合物的 T_g 、动力学并没有什么影响。同时含氟单体的投料量直接影响薄膜的透明度、共聚物的最终浓度及与基本树脂的相容性。

Montefusco^[31]合成了一种双官能团的氟化环氧单体(合成路线如图 9)。该含氟单体的亲核能力很差,固化过程中,与亲核能力很强的环氧单体配合使用。

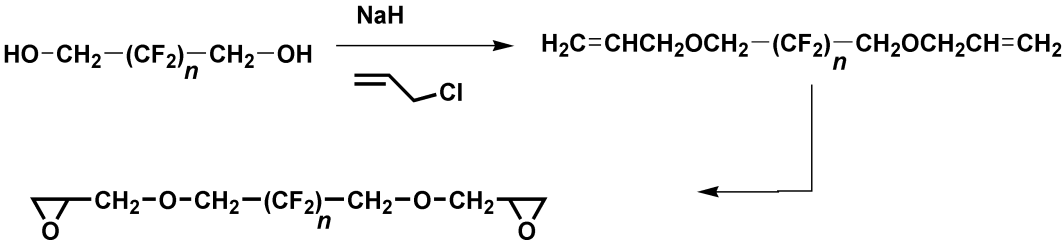


图 11/Figure 11

研究发现,该含氟单体与己二醇缩水甘油的相容性很好,即使 1:1 混合,聚合物无相分离,且没有后固化现象。

2.2 含氟链转移剂

氟醇在阳离子光固化过程中通过链转移反应,可以进入聚合物网络结构中,Bongiovanni^[32]就是采用这种方法在环氧树脂中引入了全氟链段。该聚合物的表面疏水性随着含氟量的增大而增大,同时相分离也越来越严重。

Sangemano^[33,34]合成了不同的含氟超支链低聚物(FHBP)。该低聚物结构中含有多个羟基,光固化过程中,通过链转移反应有效的提高环氧基团的固化速率。

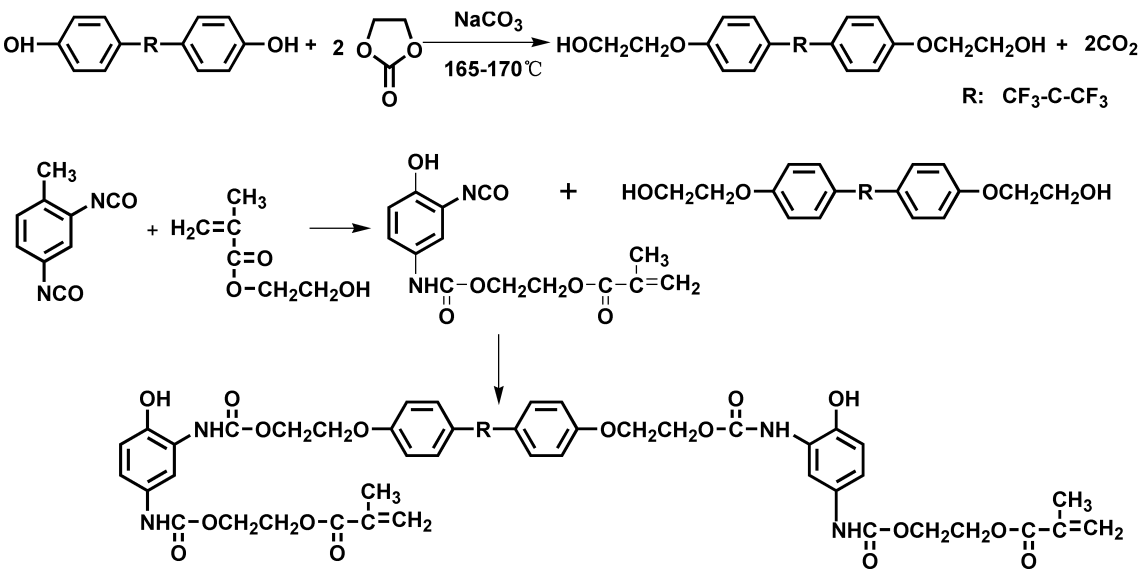
2.3 IPN 型光固化

所谓的 IPN 结构是指一种网络在另一种网络存在下形成,或者两种网络同步形成。它可以在分子水平上达到“强迫互溶”和“分子协同”的效果。光固化领域中,IPN 主要是通过同时运用自由基光固化和阳离子光固化来实现^[35,36]。因此体系中所用的单体,一种应该具有阳离子光固化的性能,另一种具有自由基光固化的性能。

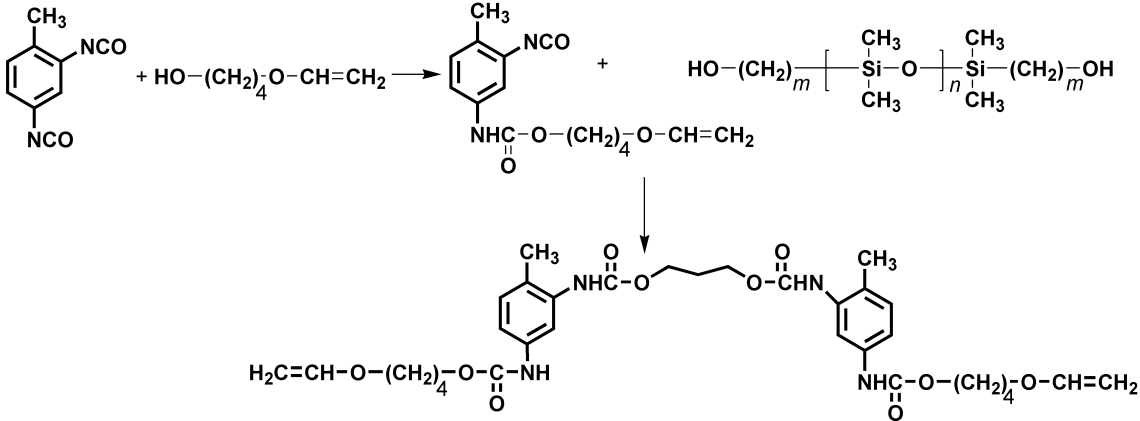
Kayaman-Apohan^[37]首先用含氟二醇制备了含氟聚氨酯丙烯酸酯,然后又通过 TDI、4-羟基丁烷乙烯基醚、硅醚二醇合成了末端带有富电子基团 $-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ 的聚氨酯,最后将两者在不同引发剂的作用下同时光固化。合成路线如图 12 所示。

这种方法的优点是:通过形成 IPN 结构,将两种物理性质完全不同的单体,从分子水平上达到一个平衡,使得最终产物同时兼顾这两种单体的优点并且大大提高了聚合物的热氧化稳定性,耐水性。缺点:具有 IPN 结构的产物产率较低,大概只有 10%~35%,且因为 $\text{C}-\text{F}$ 键的存在,使得 IPN 网络内部发生极性—极性相互作用,涂层的硬度变大。

Scheme 1: 单体A的制备



Scheme 2: 单体B的制备



Scheme 3:

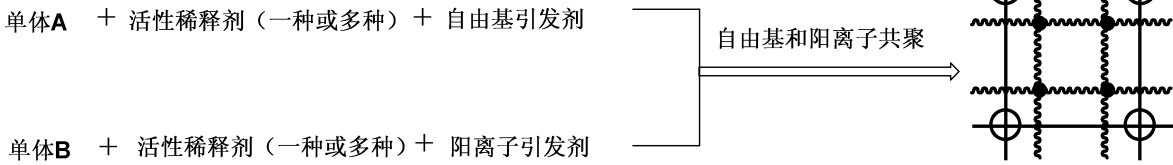


图 12/ Figure 12

3 结束语

近几年,由于人们环保意识的增强和对有机挥发组分日益严格的控制,环境友好型材料受到人们的广泛青睐。其中通过光固化合成含氟聚合物成为研究热点之一,一方面是因为氟元素的特殊结构赋予了含氟聚合物独特的低表面能、生物相容性、摩擦系数、折射系及优良的耐水性、耐候性、自清洁性等;另一方面是光固化的快速、节能、环保性。目前,国外在这一领域的研究已经取得了一定的成果,对其性能和应用领域也有了初步的了解,但是国内关于这方面的研究却较少且应用领域也不是很清楚,主要是因为含氟单体的制备工艺苛刻,品种匮乏,国内主要依赖进口,价格相当昂贵,较难实现产业化。此外,光固化含氟聚合物同时存在一些弊端,比如,含氟单体与某些基本树脂的相容性不好,后固化现象明显,引发剂

的分解和固化不完全致使活性稀释剂挥发对环境的影响等等,这些因素都阻碍着光固化含氟聚合物的发展。

今后,随着人们对这一研究领域的深入,光固化含氟聚合物的合成技术会得到逐步完善,其潜在的优势也会被充分的挖掘。同时,将开发出更多的含氟产品来满足众多领域的需求。

参考文献:

- [1] Zhu S W, Shi W F. Polym Degrad Stab, 2003,82;435.
- [2] Idrissali K M, Khan M A, Mokhesur R, MAHMUDA G. J Appl Polym Sci, 1997,66;1997.
- [3] 杨建文,曾兆华,陈用烈. 光固化涂料及应用. 北京:化学工业出版社; 2005. 1.
- [4] Khan M A, Rahman M M, Gosh M K, Chowdhury T A. J Appl Polym Sci, 2003,87;1774.
- [5] Wei H Y, Liang H B, Zou J H, Shi W F. J Appl Polym Sci, 2003,90;287.
- [6] Lin M S, Wang M W, Lee C T, Shao S Y. Polym Degrad Stab,1998,60;505.
- [7] Bennett M K, Zisman W A. J Phys Chem,1962,66;1207.
- [8] Chapman T M, Marra K G. Macromolecules,1995,28;2081.
- [9] Kaku M, Grimmering L C, Sogah D Y, Haynie S L. J Polym Sci, Part A; Polym Chem Ed, 1994,32;2187.
- [10] Tan H, Xie X Y, Li J H, Zhong Y P, Fu Q. Polymer, 2004,45;1495.
- [11] van de Grampel R D, Ming W, van Gennip W J H, van der Velden F, Laven J, Niemantsverdriet J W, van der Linde R. Polymer, 2005,46;10531.
- [12] Lazzari M, Aglietto M, Castelvetro V, Chiantore O. Polym Degrad Stab, 2003,79;345.
- [13] Field D E, Griffith J R. Ind Eng Chem Prod Res,1975,14;52.
- [14] Van dergrinten MGD, Clough A S, Sheamur T E, et al. J Colloid Interf Sci,1996,182;511.
- [15] Bongiovanni R, Malucelli G, Sangermano M, Priola A. Prog Org Coat, 1999, 36; 70.
- [16] Bongiovanni R, Montefusco F, Priola A, Macchioni N. Prog Org Coat,2002,45;359.
- [17] Park S J, Jin F L. Polym Int, 2005,54;705.
- [18] Lee J R, Jin F L, Park S J, Park J M. Surf Coat Technol, 2004,180;650.
- [19] Ameduri B, Bongiovanni R, Malucelli G, Pollicino A, Priola A. J Polym Sci; Part A; Polym Chem,1999,37;77.
- [20] Song B J, Park J K, Kim H K. J Polym Sci; Part A; Polym Chem, 2004,42;6375.
- [21] Gianni A D, Bongiovanni R, Priola A, Turri S. Int J Adhes,2004,24;513.
- [22] Turri S, Sanguineti A, Lecchi R. Macromol Mater Eng, 2003,288;708.
- [23] Bongiovanni R, Malucelli G, Sangermano M, Priola A. Prog Org Coat, 1999,36;70.
- [24] Priola A, Bongiovanni R, Malucelli G, et al. Macromol Chem Phys, 1997,198;1893.
- [25] Bongiovanni R, Malucelli G, Pollicino A, et al. Macromol Chem Phys, 1998,199;1099.
- [26] Kim H K, Kim J G, Cho J D, Hong J W. Polymer Testing, 2003,22;899.
- [27] Bongiovanni R, Malucelli G, Messori M, et al. J Appl Polym Sci, 2000,75;651.
- [28] Yu Z J, Kang E T, Neoh N K G, Tan K L, et al. Surf Coat Technol, 2001,138;48.
- [29] Wu J Z, Kang E T, Neoh K G, et al. Int J Adhes, 2000,20;467.
- [30] Sangermano M, Bongiovanni R, Malucelli G, et al. J Appl Polym Sci, 2003,89; 1524.
- [31] Montefusco F, Bongiovanni R, Sangermano M, et al. Polymer, 2004,45;4663.
- [32] Sangermano M, Bongiovanni R, Priola A D, et al. J Appl Polym Sci, 2005,43;4144.
- [33] Sangermano M, Malucelli G, Bongiovanni R, et al. Macromol Mater Eng, 2004,289;722.
- [34] Sangermano M, Gianni A D, Bongiovanni R, et al. Macromol Mater Eng, 2005,290;721.
- [35] Lee J R, Jin F L, Park S L, Park J M. Surf Coat Technol, 2004,180;650.
- [36] Decker C, Nguyen T V T, Decker D, Weber-Koehl E. Polymer, 2001,42;5531.
- [37] Kayaman-Apohan N, Demirci R, Cakir M, Gungor A. Radiat Phys Chem, 2005,73;254.

The Synthesis Development of UV-curable Fluorinated Polymer

HAN Jing^{1, 2}, DING Xiao-bin^{1*}, ZHENG Zhao-hui¹, CHENG Xu¹, PENG Yu-xing^{1*}

(1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;*

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 10039, China)

Abstract: A introduction was given in the synthesis development of uv-curable fluorinated polymer. Different synthesis methods of radiacal and cationic uv-curable fluorinated polymer were discussed. It was found that fluorinated polymer has a lots advantages in compared to fluorinated and non-fluorinated polymer.

Key words: Fluorinated polymer; UV-curable; Synthesis; Studies