

知识介绍

ATRP 法合成含氟丙烯酸酯类聚合物的研究进展

徐守萍^{1,2}, 刘伟区^{1*}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 含氟丙烯酸酯聚合物由于氟原子的改性作用而具有优异的表面特性, 不仅稳定, 具有很好的耐氧化和耐腐蚀性, 而且具有较好的耐水、耐油及耐污性, 可望在新材料的开发、理论研究和实际应用等方面获得广泛的应用。而原子转移自由基聚合(ATRP)又可为分子设计和合成提供很有效的途径, 利用这种聚合可以获得预期结构和性能的含氟嵌段聚合物材料, 充分发挥含氟元素的改性作用。本文综述了 ATRP 在丙烯酸氟烷基酯聚合物合成方面的应用, 并介绍了国内外在此领域的研究状况。

关键词: 原子转移自由基聚合; 含氟丙烯酸酯; 综述

引言

氟原子的电负性为 3.98 是所有元素中最高的, 而范德华半径 0.135 又是除氢以外最小的, 因此氟原子结合电子的能力很强, 可极化率低, 含氟聚合物大多具有优良的耐氧化性和耐腐蚀性。此外, 含氟化合物的分子间凝聚力低, 空气和聚合物界面间的分子作用小, 表面能低, 难于被液体或固体浸润或粘附, 因此含氟化合物又具有很好的耐水、耐油及耐污性。

将氟基团引入传统的丙烯酸酯类聚合物中, 由于含氟侧链取向朝外, 对主链和内部分子可形成屏蔽保护, 因此可对丙烯酸酯进行改性, 改性后的丙烯酸酯不仅保持了原有的成膜性好、网络结构较为疏松的特点, 还有效提高了聚合物涂层的化学惰性和防水防油的自洁功能^[1,2], 可望在新材料的开发、理论研究和实际应用, 如涂料、纺织工业和表面活性剂等方面获得广泛的应用^[3]。

但是, 目前丙烯酸氟烷基酯聚合物的主要应用仍只是纤维和织物的憎油憎水整理, 在更广领域的应用受到限制。这是由于自由基聚合仍是当前工业上制备含氟丙烯酸酯聚合物的主要方法, 而传统的自由基聚合易发生链终止和链转移, 分子结构不可控, 也无法调节氟原子的分布, 大大影响聚合物的性能^[4]。因此, 若需满足特定的应用目的, 必须使用大量的含氟单体。而含氟单体大多较贵, 因此人们希望在满足性能要求的同时, 尽量减少氟单体的用量^[5]。

原子转移自由基聚合(ATRP)是以卤代烷作引发剂, 并用过渡金属催化剂有效地抑制了双基终止, 从而可以合成具有特定结构和性能的嵌段共聚物^[6,7]。该法克服了传统的自由基聚合易发生链终止和链转移, 使分子结构不可控, 分子量分布宽, 且无法调节氟原子的分布等缺点, 能够得到预期结构和性能的含氟嵌段聚合物材料, 更利于充分发挥含氟材料的优异性能, 并拓宽其应用范围^[4]。本文综述了近年来 ATRP 反应在含氟丙烯酸酯聚合方面的应用研究进展。

ATRP 法合成含氟丙烯酸酯的研究进展

自 1995 年 Matyjaszewski 等^[6,7]首次报道了原子转移自由基聚合(ATRP)以来, 原子转移自由基聚合

基金项目: 广东省自然科学基金项目(07006841);

作者简介: 徐守萍(1981—), 女, 硕博连读生, 从事含氟丙烯酸酯的活性聚合方面的研究;

* 联系人, E-mail: liuwq@gic.ac.cn, Tel: 020-85231660.

已经引起了广泛的关注。该聚合方法集自由基聚合和活性聚合优点于一体, 不仅具有活性聚合的特征, 如可合成各种结构可控、分子量分布窄、分子末端带特定功能基团的聚合物等; 而且具有传统自由基聚合的诸多优点, 如聚合方法多样化(本体、溶液、乳液聚合), 聚合条件温和等; 并且该方法适用单体范围较广, 丙烯酸及其酯、丙烯酰胺、苯乙烯及二烯类单体均可。

含氟丙烯酸酯聚合物虽然具有优异的性能, 但由于氟元素在地壳中储量较少, 含氟丙烯酸酯单体制备困难等, 含氟单体的价格一般都较贵, 这就使含氟丙烯酸酯均聚物的应用受到了很大的限制。而如果把 ATRP 用于制备含氟丙烯酸酯聚合物, 可以对分子结构进行有效的设计和控制, 最大限度地发挥氟单体的改性作用, 如将含氟丙烯酸酯和各种含有不饱和双键的烯烃类单体进行共聚, 用尽可能少的氟达到预定的性能要求^[8]。

1 ATRP 法合成含氟丙烯酸酯聚合物的常见单体

1.1 含氟单体

目前, 世界上生产含氟丙烯酸酯单体的公司主要有 3M、DuPont、Hoechst、旭硝子公司、大金工业公司和大阪有机化学公司, 我国研究单位主要有中科院有机化学研究所、上海市有机氟材料研究所等^[9]。根据氟原子(基团)在单体上位置的不同, 可将单体分为两类: 一、氟代丙烯酸酯; 二、丙烯酸氟烷基酯, 其结构式如图 1:



图 1 含氟单体的结构示意图

Figure 1 Schematic illustration of fluorinated monomers

其中 X_1 、 X_2 、 X_3 中至少有一个为氟原子, 最常见的是 α -氟代丙烯酸酯, 即 X_3 为氟原子; R_f 为含氟基团如 $-(CH_2)_n(CF_2)_mCF_3$ 等, 也可能含有氧、氮、磷等杂原子。

氟代丙烯酸酯和非氟丙烯酸酯类单体的聚合性能类似, 其 Q 、 e 值均与甲基丙烯酸酯相近, 聚合条件也很温和, 因此可以设计合成多种不同形态结构和组成的乳液共聚物^[10]。但如果有更多的 F 原子取代 H 原子, 以及在 α 位用 CF_3 基团取代 F 原子, 会导致该单体几乎完全丧失发生自由基均聚的能力。有一些高度氟化的丙烯酸酯, 在 γ 射线强烈照射下或非常高的压力下, 过氧化物引发下加热才能形成低分子量的聚合物。然而, 所有这些氟代丙烯酸酯可与各类烯烃单体及四氟乙烯共聚。

而丙烯酸氟烷基酯是研究较多的一种单体, 因为该单体的聚合物不仅克服了其它氟聚合物难溶的缺点, 并且具有优良的 CO_2 溶解性; 而且由于含氟原子位于侧链上, 其运动相对自如, 较易富集到涂层表面, 它的表面能可比聚四氟乙烯还要低^[11, 12], 因此在聚合物中只要含有少量该类含氟单体, 就可以大大改善聚合物的表面性能^[4]。

1.2 含氟单体与其它单体的共聚

引入适量的非氟单体不仅可以在不影响材料性能的基础上降低成本, 并且加入的非含氟单体还可以降低含氟聚合物的结晶度, 调整共聚物的氟含量和玻璃化转变温度, 增加含氟聚合物的附加功能^[13]。

常用的非氟单体包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟烷基酯等以及其它功能丙烯酸酯类单体, 如(甲基)丙烯酸胺基乙酯(DM)、(甲基)丙烯酰氧乙基烷基氯化铵(DMC)或(甲基)丙烯酰胺类。根据性能及需要, 还可以加入其它功能单体, 如含羟基和羧基等极性基团的单体能提高含氟乳液与颜填料的润湿性, 提高含氟乳胶膜与基材的附着力; 含醚基或甘油醚的单体可提高涂膜的柔韧性; 含芳环的单体可增加涂膜的刚性等^[9]。

2 用 ATRP 合成聚丙烯酸含氟烷基酯

2.1 含氟单体的线性共聚物

早在 1997 年 DeSimone 等^[14,8]就报道了用 ATRP 成功催化了甲基丙烯酸全氟辛酯单体的均聚以及该单体与非氟单体的共聚。其中共聚物的制备采用的是大分子引发剂法,即首先用 ATRP 法合成卤素端基的聚甲基丙烯酸甲酯或聚甲基丙烯酸丁酯嵌段,然后以此作大分子引发剂,在 110℃,三氟甲苯作溶剂,CuBr 和 2,2-联吡啶作催化剂的条件下聚合含氟嵌段。用该方法得到的聚合物分子量分布较宽,在 1.3 ~ 1.6 之间。

他们还尝试了甲基丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟乙酯与含氟单体的共聚,由于该两种羟乙酯的极性较强,影响了催化剂以及配位剂之间的结合平衡,因此需要在这两类单体与 FOMA(结构见图 3)共聚之前对羟基进行保护。结果他们得到了分子量在 35000 ~ 100000 之间的,分子量分布为 1.1 的丙烯酸羟乙酯和 FOMA 的共聚物。反应过程如图 2 所示。

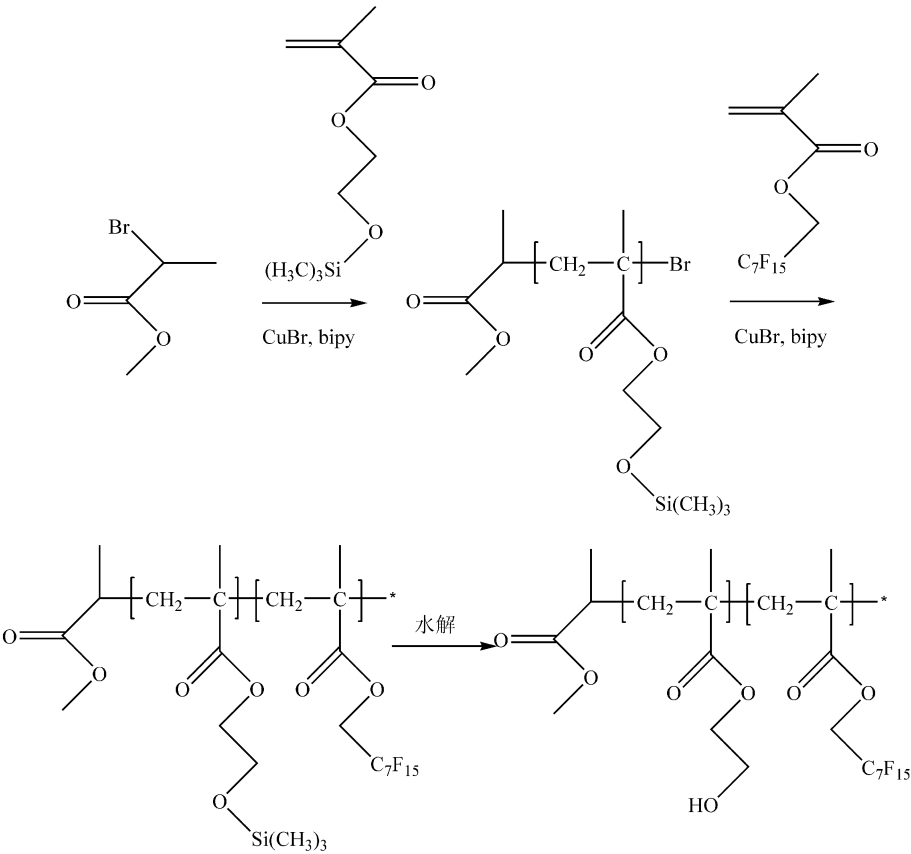


图 2 硅保护下的丙烯酸羟乙酯和 FOMA 的共聚^[14,8]

Figure 2 Copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and FOMA under the protection of trimethylsilanes^[14,8]

Matyjaszewski 等^[15]也报道了丙烯酸全氟烷基酯 FOMA 和 FOA(结构如图 3 所示)的 ATRP 聚合,并且他们还发现该聚合还可以在超临界 CO₂ 中进行。无论单体还是聚合物都易溶于临界 CO₂,因此这个在 CO₂ 介质中进行的反应是完全均相聚合。

Li 等^[16]则用磺胺化的氟代甲基丙烯酸酯为单体合成出了两嵌段的聚合物。具体反应如图 4 所示。并且他们还通过接触角对这些双嵌段共聚物的表面性能进行了表征,论证了聚合物的表面性能与共聚物表面的氟含量是密切相关的。首先他们先固定甲基丙烯酸丁酯的量,结果发现表面性能与含氟嵌段的含量呈线性关系;而当含氟链段固定时,甲基丙烯酸酯的含量对表面性能没有明显的影响。因此,他们得出结论:含氟化合物的表面性能仅与聚合物中氟元素的总含量有关。当体系中 FAEM(结构如图 5 所示)的

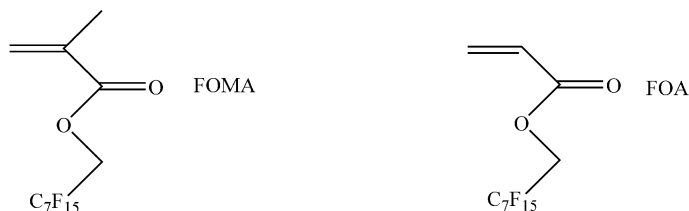


图 3 两种含氟单体的结构式^[15]

Figure 3 Structure of two kinds of fluorinated monomers^[15]

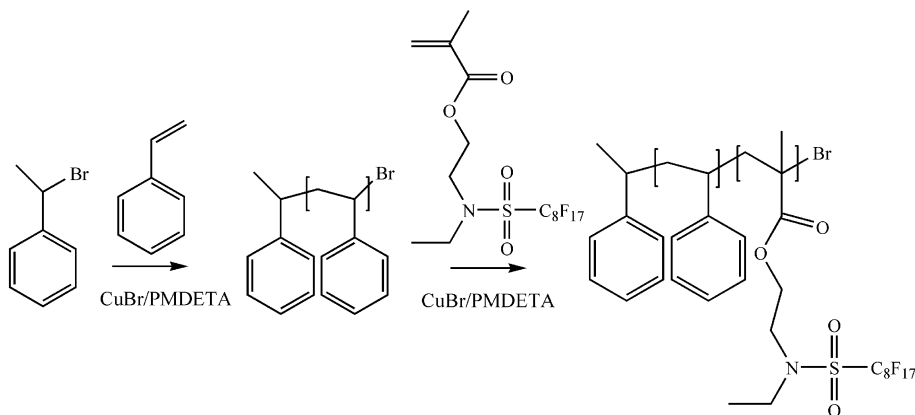


图 4 磺胺化的氟代甲基丙烯酸酯的聚合过程^[16]

Figure 4 Copolymerization process of fluorinated sulfonamides methyl acrylate^[16]

含量超过 7.6%(w)时聚合物就可以显示出很好的憎水增油性, 与水的接触角大于 100°, 与液态石蜡的接触角大于 75°, 如果含氟量再增加一些, 该类共聚的表面性能已经接近聚四氟乙烯了。

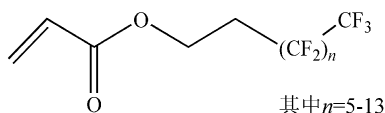


图 5 FAEM 的结构式^[16]

Figure 5 Structure of FAEM^[16]

国内李虹等^[7]利用 ATRP 反应以及随后的大分子链中叔丁酯基团的水解反应, 合成了一系列具有不同含氟量和羧基含量的二嵌段、两亲性共聚物, 并分别通过 GPC, ¹H-NMR 和 FT-IR 对共聚物的组成和结构进行了表征, 进一步考察了这些含氟嵌段共聚物在吡咯烷酮或水中的溶解性能、临界胶束浓度、表面活性等。实验结果表明, 此含氟嵌段共聚物作为表面活性剂能显著降低吡咯烷酮和水的表面张力。

王锋、李虹等^[8]利用 ATRP 以及随后的磺化反应合成了一系列具有不同含氟量和磺化度的嵌段共聚物。并且他们通过溶液粘度和表面张力的测定, 还研究了该含氟嵌段共聚物独特的溶液行为。实验结果表明, 该类聚合物能显著降低 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的表面张力; 然而, 该嵌段共聚物对水溶液的表面张力影响较小, 当被中和成钠盐后, 水溶液的表面张力趋于一致。通过 TEM 的进一步考察, 发现该聚合物在水溶液中以核壳结构存在, 而在 *N*-甲基吡咯烷酮溶液中主要以胶束的形式存在。

张彬、张兆斌等^[19]还尝试了水分散体系中丙烯酸四氟丙酯与苯乙烯的原子转移自由基共聚合。他们以 2-溴代异丁酸乙酯(EBiB)为引发剂、CuBr/CuBr₂/1, 10-邻二氮菲(phen)配合物为催化剂, 在水分散体系进行了丙烯酸四氟丙酯与苯乙烯的原子转移自由基共聚合, 结果得到了分子量分布较窄, 在 1.126~1.165 之间的聚合物。并且他们^[20]还尝试了在水分散体系中通过顺序加料法用 ATRP 技术合成了甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸八氟戊酯嵌段共聚物, 并初步研究了这类嵌段共聚物对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜表面的改性效果。

2.2 含氟单体的接枝共聚

对基质材料尤其是对无机微粒表面进行聚合物接枝,使聚合物化学键连于无机微粒表面,可以赋予粒子许多新的特性,如两亲性、化学活性、可分散性、吸附性、对金属离子螯合性及有机相容性等^[21-23],可广泛应用于塑料的增强增韧、色谱分离、异相催化、酶的固定化、生物大分子的分离、新型吸附分离材料、高性能涂料及橡胶等^[23-24, 25]。因此,聚合物表面接枝从而改善性能的方法备受人们的关注。

而用原子转移自由基聚合于无机微粒的表面接枝聚合改性,能充分发挥“可控”与“活性”的特点,同时具有“接枝到”法相对分子质量及分布可控和“接枝于”法高接枝率的优点而倍受关注^[26, 27]。又由于含氟化合物本身的特点耐水、耐油、耐污性和很好的稳定性,因此用含氟单体进行 ATRP 接枝又具有特殊的意义。

Anthony 等^[28]在极性硅基材上通过 ATRP 接上了双嵌段的含氟高分子刷,聚合过程如图 6 所示:

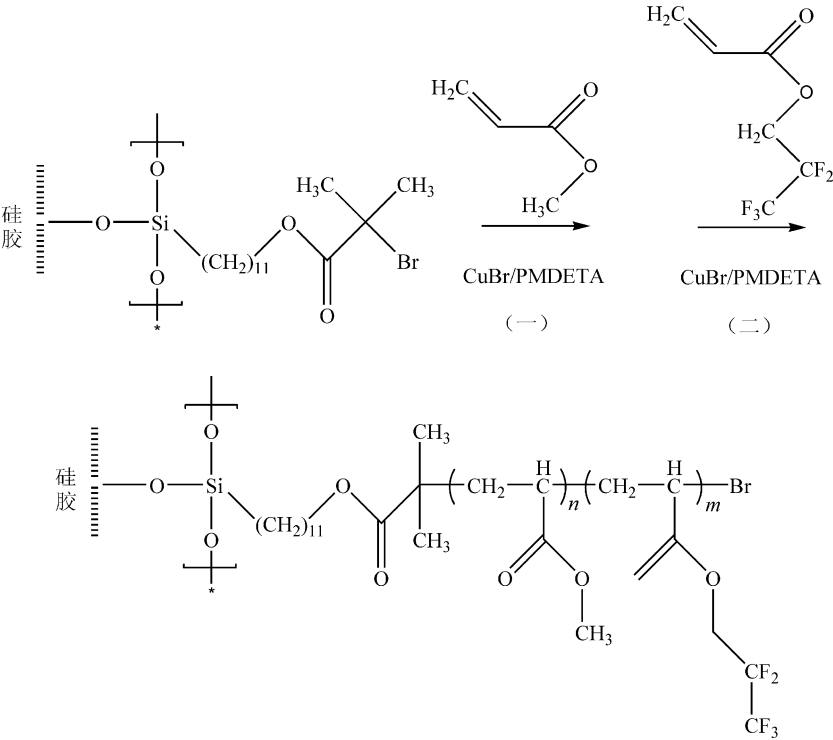


图 6 含氟单体的 ATRP 接枝共聚^[28]

Figure 6 Grafting of Fluorinated acrylates via ATRP^[28]

他们还通过表面接枝的 ATRP 技术在硅基层上以 CuBr/PMDTA 为催化剂, CuBr₂ 为钝化剂, 以全氟苯乙烯为单体合成了双嵌段的聚合物刷^[29]。得到了预定结构的聚合物刷后, 他们分别用亲氟的和憎氟的聚合物溶剂对接枝表面进行了处理, 促使表面的含氟基团进行重排, 并对重排后聚合物表面进行了表面张力测试。测试结果表明, 该接枝含氟嵌段共聚物表面层是碳氢键还是碳氟键, 这取决于后处理的溶剂, 溶剂亲氟, 则表面含氟较多, 反之则氟含量较少。

Chen 等^[30]通过 ATRP 将聚 2, 2, 2-甲基丙烯酸三氟乙酯直接接枝到硅晶片的表面, 他们发现表面接枝层的厚度与单体转化率以及溶液中游离自由基的浓度成正比。这些接枝的聚合物链还具有活性, 可以允许另一种单体如甲基丙烯酸甲酯的继续接枝聚合。X 射线光电子能谱的结果显示, 接枝物表面涂层的化学成分与理论值相符。他们还合成出了一种新型的可附着于固体表面的双官能引发剂, 改引发剂能大大增加表面的接枝率, 由原来的 0.48 个分子链/nm² ~ 0.86 个分子链/nm²。

Eric 等^[31]用 ATRP 法将甲基丙烯酸羟乙酯接枝到金的表面, 然后将含氟的酰氯与羟乙酯上的羟基反应, 制得含氟接枝。由该法制得的含氟涂层可以明显改善固体的表面性能, 尤其是可以降低表面张力, 而且随着含氟链的增长这种效果会更加明显。

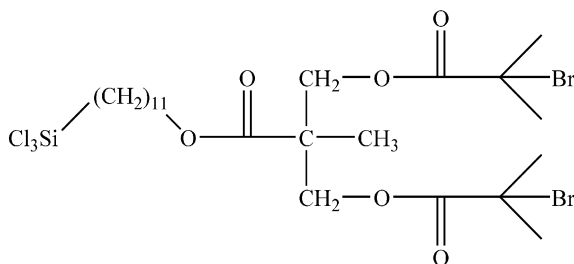


图 7 双官能度接枝引发剂^[30]

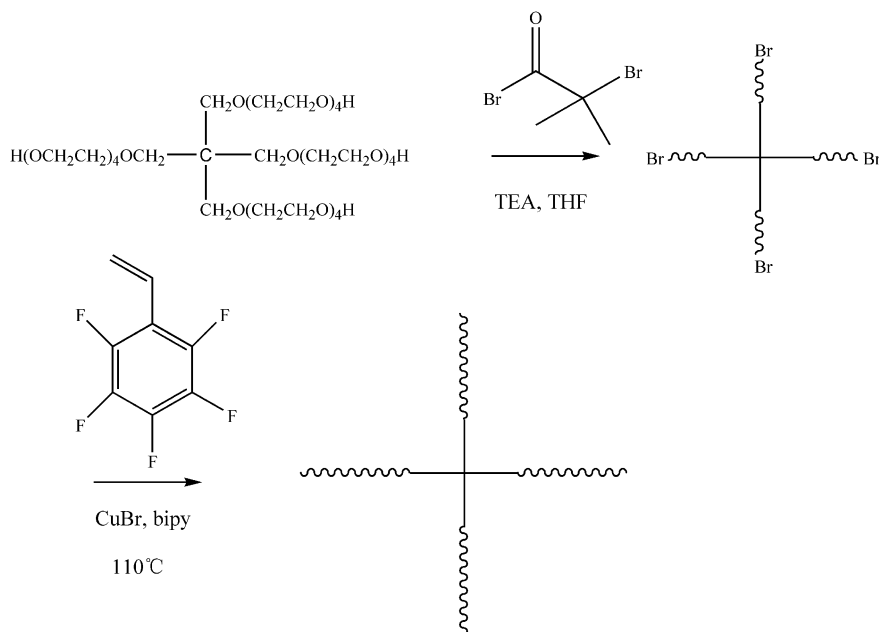
Figure 7 Chemical structure of the difunctional initiator^[30]

Sun 等^[32] 也通过两步法先由 ATRP 引入丙烯酸羟乙酯, 然后再与酰氯反应, 从而引入含氟基团, 得到含氟嵌段接枝, 不同的是该反应是在氧化铝表面接枝。可见, 无论是光滑的金表面还是多空渗透的氧化铝表面, 都可以通过 ATRP 接枝引入含氟基团, 从而提高表面性能。

2.3 含氟单体的星型或多嵌段聚合物

星型嵌段共聚物是通过将线形聚合物链段连到一个中心上形成的, 该类聚合物可用作热塑性弹性体、硬塑料、共混增容剂、聚合物胶束等, 引起了工业界的广泛关注; 并且这类聚合物还可作为模型共聚物以研究两种或更多种组分的热力学不相容性对其在溶液中或本体条件下性质的影响, 因此也引起了学术界的兴趣; 此外, 星型嵌段共聚物在组成或结构上的微小变化都会使形态发生很大的改变, 这也是制备新型非线形嵌段共聚物的推动力之一^[33]。

Jankova 等^[34] 从多官能团的引发剂出发, 首次尝试以氟代苯乙烯为单体合成了星型的含氟聚合物。聚合过程如图 8 所示:



四臂星型接枝共聚

图 8 含氟单体的 ATRP 星型共聚^[34]

Figure 8 Star shaped copolymer prepared from RAFT^[34]

他们还合成了六臂的含氟接枝共聚物, 他们发现, 随着臂数的增加, 聚合物粘度明显下降, 胶束在溶液中也会呈现不同的形态。

3 小结

由于含氟聚合物具有高耐热、高化学稳定性、高表面活性以及很好的憎水憎油性,随着科技的进步和生活水平的提高,对这种高性能的有机氟产品的需求量正逐渐增大。但由于目前含氟单体的成本太高,大大限制了该类聚合物的普及和应用。而用 ATRP 法可为分子设计和合成提供很有效的途径,利用该法聚合可以获得预期结构和性能的含氟嵌段聚合物,可望用很少含量的氟而获得较好性能的材料,因此用 ATRP 法合成含氟丙烯酸酯聚合物有着广阔前景。

参考文献:

- [1] Yang T, Yao L, Peng H, et al. *J Fluor Chem*, 2006, 127: 1105 ~ 1110.
- [2] Alessandrini G, Aglietto M, Castelvetro V, et al. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76(6): 962 ~ 977.
- [3] Gao J Z, Wang X M, Wei Y X, Yang W. *J Fluor Chem*, 2006, 127: 282 ~ 286.
- [4] 易玲敏, 詹晓力, 陈丰秋. *化学进展*, 2004, 16(6): 954 ~ 961.
- [5] 李欣欣, 房冰, 林珊, 吴平平, 韩哲文. *高分子学报*, 2003(6): 910 ~ 913.
- [6] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615.
- [7] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7572 ~ 7573.
- [8] Hansen N M L et al. *Eur Polym J* (2007), doi: 10.1016/j.eurpolymj. 2006.11.016.
- [9] 沈一丁, 辛华. *化工新型材料*, 2005, 33(3): 11 ~ 15.
- [10] Forsythe J S, Hill D J T, Logothetis A L, et al. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(2): 169 ~ 175.
- [11] Katano Y, Tomono H, Nakajima T. *Macromolecules*, 1994, 27: 2342 ~ 2344.
- [12] Stone M, Nevell T G, Tsibouklis J. *Mater Lett*, 1998, 37: 102 ~ 105.
- [13] Li K, Wu P, Han Z. *Polymer*, 2002, 43: 4079 ~ 4086.
- [14] Betts D, Johnson T, LeRoux D, DeSimone J M. *ACS Symp Series*, 1998, 685: 418.
- [15] Xia J, Johnson T, Gaynor S G, Matyjaszewski K, DeSimone J. *Macromolecules*, 1999, 32(15): 4802 ~ 4805.
- [16] Li Y, Zhang W, Yu Z, Huang J. *Polym Prep*, 2000, 41: 202 ~ 203.
- [17] 李虹, 张兆斌, 胡春圃, 等. *化学学报*, 2004, 62(2): 213 ~ 218.
- [18] 王锋, 李虹, 张兆斌, 等. *高分子学报*, 2005(2): 258 ~ 263.
- [19] 张彬, 张兆斌, 万小龙, 等. *化学学报*, 2003, 61(6): 926 ~ 930.
- [20] 张彬, 张兆斌, 万小龙, 等. *高分子学报*, 2003(6): 906 ~ 909.
- [21] Ohno K, Koh K, Tsujii Y, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 8989 ~ 8993.
- [22] Matyjaszewski K. *Adv in Polym Sci*, 2002, 159: 107 ~ 152.
- [23] Yang Y, Dan Y. *Colloid and Polymer Science*, 2003, 281: 794 ~ 799.
- [24] Poncet C, Bordes B, Lafuma F. *Colloid and Polymer Science*, 2001, 279: 114 ~ 121.
- [25] 何三雄, 高保娇. *中北大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(4): 339 ~ 343.
- [26] Ejaz M, Yamamoto S, Ohno K, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(17): 5934 ~ 5936.
- [27] Ejaz M, Ohno K, Tsujii Y, et al. *Macromolecules*, 2003, 33(8): 2870 ~ 2874.
- [28] Granville A M, Brittain W J. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25: 1298 ~ 1302.
- [29] Granville A M, Boyes S G, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 2790 ~ 2796.
- [30] Chen R X, Feng W, Zhu S P, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 1252 ~ 1262.
- [31] Brantley E L, Jennings G K. *Macromolecules*, 2004, 37: 1476 ~ 1483.
- [32] Sun L, Baker G L, Bruening M L. *Macromolecules*, 2005, 38: 2307 ~ 2314.
- [33] 洪春雁, 潘才元. *化学通报*, 2004 (6): 408 ~ 417.
- [34] Jankova K, Hvilsted S. *J Fluor Chem*, 2005, 126: 241 ~ 250.

Recent Progresses in the Polymerization of Fluorinated Polymers via ATRP

XU Shou-ping^{1,2}, LIU Wei-qu^{1*}

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, Guangzhou 510650, China;*

2. *Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China*)

Abstract: Fluorinated polymers have high thermal stability, superb chemical resistance, excellent mechanical property, superior weather ability and high oil and water repellence. ATRP as a useful polymerization method can produce well-defined copolymers with various architectures (block, star, dendritic or graft) and with predictable molecular weights and narrow molecular weight distribution. When the method ATRP was applied in the preparation of fluorinated polymers, excellent properties may be achieved with a small content of fluorinated monomers. In this paper, progresses of ATRP in producing fluorinated polymers have been reviewed.

Key words: ATRP; Fluorinated acrylate; Review