

低表面能聚合物的聚合进展

罗正鸿^{*1}, 何腾云¹, 蔺存国², 戴李宗¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005;

2. 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 中国船舶重工集团第七二五研究所, 青岛 266071)

摘要:低表面能聚合物材料是低表面能材料中重要的一类。这类材料性能独特, 用途广泛, 尤其体现在涂料领域, 用作防污涂层。目前, 低表面能聚合物主要有氟碳树脂、有机硅树脂及氟硅树脂三种。有关这三种材料的合成研究十分活跃, 出现了众多的合成研究报道。按合成过程对应的聚合机理划分, 主要有基团转移聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、自由基聚合、活性官能团间的反应。本文按聚合机理划分方法对低表面能聚合物近期的合成研究进展进行综述。

关键词:低表面能聚合物; 接触角; 聚合机理

引言

通常所说的低表面能是指表面能低于 100mN/m 的材料^[1]。材料表面能越低, 附着力越小, 材料表面与液体的接触角也就越大^[2]。目前出现了众多的低表面能材料, 其中最重要一类是低表面能聚合物。这类材料用途广泛, 在航空航天、印刷、生物化学、传感器、环境防污、金属冶炼、海洋防污等领域均有应用^[3,4]。其中, 重要应用领域在涂料领域, 用作防污涂层。一般认为, 涂料的表面能只有在低于 25mN/m 时(也就是涂料表面与液体的接触角大于 98°)才具有防污效果^[5]。

低表面能聚合物主要有氟碳树脂、有机硅树脂及氟硅树脂三大类:(1)氟碳树脂:将 F 原子引入到聚合物链中可降低聚合物表面能。主要原因有:C—F 键键能比 C—H 键键能大, 且 F 原子电子云对 C—C 键的屏蔽较 H 原子强;此外, C—H 键的电子云分布使得含 C—H 键的物质能与油污发生作用, 而 C—F 键中电子被紧紧束缚在原子核周围, 综合作用使得氟化合物具有低表面能。例如氟含量很高的聚四氟乙烯表面能约为 20mN/m ^[6];(2)有机硅树脂:有机硅树脂中最主要的是聚硅氧烷, 该类聚合物有 Si—O 骨架而具有独特的性能, 比如低表面能, 热稳定性低玻璃化转变温度等^[7]。用碳酸钙填充的聚二甲基硅氧烷涂料其表面能低至 22mN/m ^[8];(3)氟硅树脂:利用氟碳树脂和有机硅树脂各自优点可得到性能更优良的低表面能材料^[9]。

由于这三类低表面能聚合物用途广泛, 已出现了众多的合成研究报道。近期有关低表面能聚合物的合成方法, 按合成过程对应的聚合机理划分, 主要有:基团转移聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、自由基聚合、活性官能团间的反应。本文按聚合机理划分方法对低表面能聚合物近期合成进展进行综述。

1 低表面能聚合物的合成

1.1 基团转移聚合

某些(甲基)丙烯酸酯类的单体在类似于三甲代甲硅烷基二甲基乙烯酮乙缩醛(MTDA)引发剂和四丁基铵酯类催化剂组成的催化体系作用下能发生基团转移聚合, 可合成嵌段共聚物, 但由于受反应机理的约束, 可发生该类反应的单体不多, 这样大大限制了其应用范围;用基团转移聚合可得到预期的聚合物结

基金项目:海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室基金项目(No. 51449020205QT8703)、福建省科技计划重点项目(No. 2005H040);

作者简介:罗正鸿, 男, 博士、副教授, 研究方向为高分子材料及聚合工程;

*** 通信联系人.** E-mail: luozh@xmu.edu.cn.

构且合成的聚合物多分散指数较低。

Yang 等在引发剂三甲代甲硅烷基二甲基乙烯酮乙缩醛(MTDA)和催化剂四丁基铵二乙酸酯作用下,在适中温度(约 400℃)下通过基团转移反应得到了 2-四氢吡喃基甲基丙烯酸酯(THPMA)和氟化甲基丙烯酸酯嵌段共聚物^[10]。Yang 等也发现,改变聚合物氟化侧链和端基的性质对聚合物的表面性能影响很大,带全氟代庚基的聚合物表面能最低,若氟化侧链含 CF_2H 基团,表面能急剧增加;而 T_g 随更长的一 CF_2 一侧链的位阻增加而增加;合成的聚合物数均分子量较低,约 5430~10100 g/mol,多分散指数较低,聚合物 T_g 在 37.9~59.6 之间。

Lim 等先用聚(二甲基硅氧烷)甲基丙烯酸酯大单体和乙基二甲基硅氧烷单体在催化剂作用下发生基团转移聚合得到能进一步发生基团转移聚合的大分子引发剂;然后,在催化剂四丁基铵二苯(甲)酸酯(TBABB)催化下,引入三甲基硅烷丙烯酸酯(TMSA),得到聚(二甲基硅氧烷)和三甲基硅烷丙烯酸酯嵌段共聚物^[11]。所得聚合物的数均分子量 9300~29400 g/mol,多分散指数约为 1.18~1.35,合成的嵌段共聚物规整度好。PDMS 的合成研究很多,但是其和 α 、 β -不饱和酯的嵌段共聚物的合成很少,这是因为两者单体的阴离子聚合共聚能力有限。作者的工作为人们合成 PDMS 的嵌段共聚物提供了新的思路。

Hwang 等在引发剂三甲代甲硅烷基二甲基乙烯酮乙缩醛(MISDA)和催化剂四丁基铵二苯(甲)酸酯(TBABB)作用下,通过基团转移聚合合成了 1H, 1H, 2H, 2H-全氟代甲基丙烯酸酯和乙二醇低聚体甲基丙烯酸酯的嵌段共聚物^[12]。精确控制化学结构和分子量对于控制聚合物的性能来说是非常重要。基团转移聚合可通过改变单体/引发剂比例达到精确控制分子量和共聚物组成。

1.2 阳离子聚合

阳离子聚合由链引发、增长、转移、终止等基元反应组成,引发剂通常不单独使用,一般配有共引发剂,链转移是终止的主要方式;其副反应较多,在合成低表面能聚合物中所得到的聚合物分子量通常较低。

Matuszczak 等用十二氟庚醇,环氧氯丙烷(ECH),NaOH 和少量水合成了易开环聚合的十二氟庚基氧代甲基环氧乙烷;在 AlEt_3 /水催化剂的作用下进行阳离子开环聚合得到粘性油状的含氟聚合物^[13]。接触角、X 射线光电子能谱(ESCA)测量都证明了聚合物中低能部分迁移到表面。该研究工作从工业应用方面出发,通过加入少量的多氟代环氧衍生物到环氧单体试图获得低表面能来降低成本,但产物性能不理想。

Miyatake 等先合成了具有活性的 4-(甲基亚磺酰)-2,3,5,6-四氟苯基-2,3,5,6-四氟苯基硫化物,在阳离子催化剂五氧化磷催化下进行阳离子聚合得到聚((甲硫)-2,3,5,6-四氟-1,4-苯撑)-硫-2,3,5,6-四氟-1,4-苯撑),再用强酸作用得到聚(硫-2,3,5,6-四氟-1,4-苯撑)^[14]。全氟代苯聚合物研究并不多见,因为其合成方法非常有限。该研究过程步骤较为繁琐,但产率较高;得到的聚合物分子量比较低,多分散指数也较宽,合成的聚合物表面能较高,防污效果不理想。

1.3 阴离子聚合

阴离子聚合常用的引发剂有碱金属、丁基锂等亲核试剂,阴离子聚合特征是快引发、慢增长、无终止和无转移;阴离子聚合虽可实现对聚合物结构的可控聚合,但是通常需要在非常低的温度下进行,整个反应过程要求无水,无氧和其它杂质,对聚合环境和试剂的纯度要求非常高。含氟的丙烯酸酯类单体因为酯基易受亲核试剂进攻而发生副反应,这类单体并不是很好的阴离子聚合单体,从而大大限制了阴离子聚合在合成低表面能聚合物中的应用。

Hou 等先用含羟基的 HEMA 和六甲基硅氮烷反应得到甲硅烷基保护的单体(SiEMA),再将其在低温下和 PDMS 大分子单体进行阴离子聚合,得到 SiEMA 嫁接的 PDMS 共聚物^[15]。通常直接通过自由基聚合反应得到的聚(羟乙基甲基丙烯酸酯-*g*-硅氧烷)分子量分布较宽,该研究中用阴离子聚合得到的同样结构的聚合物其多分散指数要低很多,合成的聚合物结构明确。

Bellas 等利用可控阴离子聚合两步法合成了 PS 和 PDMS 的嵌段共聚物;先用次-丁基锂室温下引发苯乙烯聚合,再利用活性的 PS 与 D_3 反应,在反应转化率约 50%时,为了避免“反咬”现象,将反应温度降到 -20℃,得到高产率的 PS 和 PDMS 的嵌段共聚物^[16]。阴离子聚合反应的单体 D_3 在转化率到一定程度时

会发生“反咬”副反应,形成与链增长反应相竞争,使分子量分布变宽。该研究通过两阶段法消除了副反应并使 D_3 完全发生聚合反应,合成的聚合物数均分子量较大,约 $47700 \sim 961000 \text{ g/mol}$,分子量分布较窄,该方法对提高产率和分子量有很大的作用。

1.4 自由基聚合

自由基聚合通常伴有链转移反应。一般自由基反应很难控制聚合物结构,但在某些引发剂和自由基存在下,可实现自由基的可控聚合;相比阴离子聚合,自由基聚合对环境纯度要求没那么高,自由基聚合可供选择的单体种类广,可合成结构和性能特殊的产物,且温度要求不高,这正是自由基聚合的优势所在;其聚合可得到较高的分子量,但是分子量分布通常较宽。已有文献有关的自由基聚合包括通常的自由基聚合、可控自由基聚合二类。

1.4.1 常规自由基聚合 通常的自由基聚合所用的引发剂主要有偶氮类化合物和过氧化物类。相应的聚合实施方法有溶液聚合,本体聚合和乳液聚合等。

(1)偶氮类引发剂引发的自由基聚合 在聚二甲基硅氧烷中引入氟可得到综合性能更优异的氟硅聚合物。Baradie 等在自由基引发剂 Vazo 64 作用下,在超临界流体 CO_2 中合成了聚(二甲基硅氧烷)、VAc 和四氟乙烯(TFE)三元共聚物^[17]。虽然产物分子量较大,但分子量分布较宽,产物表面能较低。已有的大部分合成氟硅聚合物步骤需要两步(可用聚硅氧烷大单体嫁接到氟碳骨架也可将全氟代侧链嫁接到聚硅氧烷骨架上),所得到的聚合物分子量通常较低。通过超临界法可得到分子量较大的氟硅聚合物,若能控制分子量分布在较窄的范围内,则可更好地控制聚合物性能。聚二甲基硅氧烷与氟单体共聚合的报道较少,可能是因为合成方法上的限制所致。Miyata 等研究小组也有类似结构的报道,其合成的聚合物在较低含氟量下得到较低的表面能^[18]。Wynne 等的方法很有参考价值,其以偶氮类聚(二甲基硅氧烷)为大分子引发剂引发 4-[(1H,1H,2H,2H-全氟代辛基)甲氧基]苯乙烯三氟甲苯溶液聚合^[19],合成的聚合物最高水接触角 122° ,最低表面能约 10.5 mN/m 。聚合物表面由含氟部分控制,该研究中引入刚性强的苯环半氟化侧链形成液晶来稳定聚合物表面。

偶氮类引发剂引发的自由基聚合常用溶液聚合方式实现,聚合单体通常为含氟的丙烯酸酯类。Yarbrough 等以五氟代丁烷 PFB/THF 混合物作为溶剂,在 AIBN 引发下,合成了甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸甲酯,缩水甘油基甲基丙烯酸酯三元共聚物嫁接全氟聚醚^[20]。该研究从阻止表面发生重构角度出发,其合成的聚合物分子量较低,分子量分布也较宽,但可达到较低表面能,其最高接触角可达 120° 。Saidi 等将苯乙烯,全氟烷基乙基丙烯酸酯 $\text{F}_8\text{H}_2\text{A}$ 在 AIBN 引发下进行溶液聚合,得到嵌段聚合物聚合物分子量分别为 $17000 \sim 20000 \text{ g/mol}$,水的接触角 $111^\circ \sim 107^\circ$ ^[21]。该研究中所用的单体苯乙烯价格较低,有应用价值。

采用溶液聚合通常要用到大量有机溶剂,而大部分有机溶剂有毒,乳液聚合自问世以来就受青睐。Ha 等采用自由基乳液聚合合成了苯乙烯和十七氟癸基丙烯酸酯自由共聚物^[22]。合成的聚合物水接触角在 $101.3 \sim 120.4^\circ$ 之间,表面能在 $9.09 \sim 28.45 \text{ mN/m}$ 之间。采用乳液聚合较为环保,如果能改善乳液的稳定性,控制分子量分布,对于研究环保的低表面能涂料具有较大意义。

偶氮类引发剂自由基聚合合成低表面能聚合物的研究报道较多,其研究主要集中在稳定结构和减少氟用量这两个方面^[23~25]。

(2)过氧化物类引发剂引发的自由基聚合 和偶氮类引发剂一样,这类引发剂引发的反应得到的聚合物通常是无规共聚物,其分子量分布较宽^[26,27]。Thomas 等采用甲基正戊酮(MAK)作为溶剂,在叔丁基过氧乙酸盐(TBPAC)引发下得到甲基丙烯酸丁酯(BMA)、苯乙烯(S)、丙烯酸丁酯(BA)和羟丙基丙烯酸酯(HPA)的四元共聚物^[28]。其结构类似 FEVE 树脂,合成的聚合物分子量较低,但可用于涂料的配方。合成含氟低表面能聚合物往往需要相对高的氟含量(对聚氨酯 $1\% \sim 8\%$,对丙烯酸酯 $0.2 \sim 0.6$ 摩尔分数的氟单体),研究者从降低氟含量出发,其得到的聚合物,含氟单体重量分数约 1.5% 时,就能得到低表面能聚合物,达到了预期的目标。

1.4.2 可控自由基聚合 聚合链具有活性末端,在转化率达到 100% 时仍然存在,在补加同种或异种单

体时还能发生进一步反应,聚合实现了活性或可控聚合,但并不能绝对排除链转移和链终止反应,与理想活性聚合有差别。

(1)含溴化合物引发剂存在下的可控自由基聚合 在 $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}$ 催化剂,特定结构的含溴化合物引发剂以及催化剂载体存在下,通过原子转移自由基聚合(ATRP)合成嵌段共聚物和分子量分布较窄的聚合物。原子转移自由基聚合(ATRP)使用是非均相催化体系,聚合结束后催化剂需经繁琐处理后才能分离,催化剂难以回收利用。原子转移自由基聚合适应的单体范围是苯乙烯及其衍生物、(甲基)丙烯酸腈、(甲基)丙烯酸酯类单体。

Borkar 等在 1-苯乙基溴化物 PhEBr 引发和 $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}$ 催化下,合成了含有溴端基的聚 2,3,5,6-四氟-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛基苯)苯乙烯(TF(F15)S)均聚物,再加入苯乙烯进行嵌段共聚^[29]。传统用 AIBN 引发剂聚合的 P TF(F5)S 不能再用来进行嵌段共聚,这正是作者的研究目的和意义所在。得到的聚合物数均分子量不高,但分子量分布较窄,当嵌段共聚物含氟段含量高于 10% 时,出现微相分离,得到低表面能聚合物。作者合成的聚合物结构新颖,并对其表面性能首次作了研究。

采用原子转移自由基聚合实现丙烯酸甲酯和氟烯烃的共聚几乎没有报道。Borkar 等在乙基-2-溴丙酸酯引发和 $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}$ 催化下,通过原子转移自由基聚合合成了丙烯酸甲酯和 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯嵌段共聚物^[30]。该研究工作首次通过可控原子转移自由基聚合合成了丙烯酸甲酯和氟烯烃共聚物。合成的聚合物分子量并不高,但分布较窄,表面能也较低,合成的分子量与预期的相近,表明了该聚合反应的可控性好。

由于溶解性问题,全氟烷基乙基甲基丙烯酸酯一般难以均聚,但能和 MMA 和 St 无规共聚。Perrier 等在苯基-2-溴异丁酸酯引发和 $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}$ 催化下通过原子转移自由基聚合合成了苯乙烯与全氟烷基乙基甲基丙烯酸酯(FEMA)共聚物^[31]。该研究中通过原子转移自由基聚合得到了嵌段共聚物且分子量分布较窄,聚合物数均分子量随转化率线性增加。

Li 等先合成含溴聚甲基丙烯酸丁酯大分子引发剂,再进行原子转移自由基聚合合成了氟化烷基乙基丙烯酸酯(FAEM)和甲基丙烯酸丁酯嵌段共聚物^[32]。当引入氟化烷基乙基丙烯酸酯 FAEM 单体含量为 7.6%(wt)时,可得到低表面能膜。实验得到数均分子量在 8100~26100 g/mol 的嵌段共聚物,分子量分布较窄。直到现在,商业上的氟丙烯酸酯产品仍然为自由共聚物,所以氟对表面能的影响受到限制,合成嵌段共聚物可更好得控制表面,所以通过原子转移自由基聚合合成嵌段低表面能聚合物对提高性能将有很大的帮助。

(2)TEMPO 自由基存在下的可控自由基聚合 在 TEMPO 自由基存在下,聚合反应速度慢,温度在 125℃ 左右为宜。大量研究表明,TEMPO 只适用苯乙烯及其衍生物,TEMPO 体系的分子设计范围就显得非常有限。另外,TEMPO 自由基的合成比较困难,TEMPO 价格昂贵,因此其工业化前景比较黯淡。

Andruzzi 等在 BPO 引发和 TEMPO 自由基存在下,通过自由基溶液聚合得到具有活性的聚苯乙烯大分子引发剂;再将其和含氟单体 4-(1H,1H,2H,2H-全氟代己烯)氧代甲基苯乙烯进行自由基聚合得到嵌段共聚物^[33]。合成窄分子量分布对于工程材料来说是非常重要的,该实验得到的聚合物分子量较大且分布较窄,聚合物表面能极低,控制侧链- CF_2 单元可形成近晶中间相,减少重构发生。

Andruzzi 等采用硝氧基可控自由基聚合合成了苯乙烯和侧链含氟的苯乙烯嵌段共聚物^[34]。该实验的目标是为了合成一种没有重构的疏水表面,合成的聚合物数均分子量在 7000~14000 g/mol 之间,分子量分布较窄,XPS 实验和接触角测量表明在二元共聚物刷存在下,第二个嵌段总是迁移到空气-聚合物界面。

1.5 活性官能团间的反应

利用羟基、氨基等活性官能团进行缩聚或其它反应引入 C-F 键或 Si-O 键。利用活性官能团反应得到低表面能聚合物通常需要很多步反应,实际操作起来较为繁琐,最终的反应产率往往较低^[35~39]。Marra 等合成了含氟的聚(酰胺氨脂),先利用 1,6-二溴己烷和丙烯胺反应得到含两个活性官能团的 N, N'-二丙烯基六亚甲基二胺,进一部在 Pt, DVDS 催化剂作用下,将其与五甲基二硅氧烷生成具有反应活性的

N,N -二[3-(五甲基硅氧烷)丙基]-1,6-六亚甲基二胺,再与六氟代戊二酰氯化物反应得到聚酰胺低聚物,该低聚物端基含活性H,再与端基为羟基的聚酰胺进行大分子间反应,最终得到含氟又含硅的聚(酰胺氨脂)^[40]。该实验步骤较多,低聚物间反应的产率较低,反应得到的分子量并不大。含有PDMS侧链的聚(酰胺氨脂)因其侧链相分离到表面而有较高的水接触角。

2 结束语

低表面能聚合物具有独特的性能,引发了人们的研究热潮,在许多领域都有着重要的应用。氟碳树脂性能优异,其表面能是所有聚合物中最低的,但其价格昂贵,大大限制了其使用范围。有机硅树脂力学性能较好,耐有机溶剂性能较差,如何利用两者的优点,互相弥补各自的不足,开发出性价比优异的低表面能材料是研究的一个重要方向。

目前,阴离子聚合、基团转移聚合以及可控自由基聚合可合成结构明确的嵌段共聚物。阴离子聚合对聚合环境和试剂纯度要求较高,反应通常在很低温度下进行才能得到较好的产物,另一方面(甲基)丙烯酸酯类在进行阴离子聚合时伴随的副反应较多,并不是理想的阴离子聚合单体;基团转移聚合由于受反应机理的约束,可发生该类反应的单体局限性大,这样就大大限制了其应用范围;相比之下,自由基聚合对温度和聚合环境的纯度要求要相对低得多,可选择聚合的单体种类较多,生产条件经济安全,适合工业大规模生产,但也有缺点,如分子量分布较宽,聚合物无规产物较多,多少影响到聚合物性能。原子转移自由基聚合既保留了自由基聚合的众多优点,又能进行极性和非极性单体的活性聚合,同时也能得到分子量分布较窄的聚合物。基于原子转移自由基聚合的这些优点,作者从实验室条件和合成目标出发,拟采用原子转移自由基聚合合成低表面能氟硅嵌段共聚物,有望得到综合性能优良的氟硅共聚物,并将其用于海洋防污涂料方面的研究。

参考文献:

- [1] 颜肖慈,罗明道.界面化学.北京:化学工业出版社,2005,112~172.
- [2] 李永清,郑淑贞.化工新型材料,2003,31(7):1~4.
- [3] Coulson S R, Woodward I S, Badyal J P S, et al. Chem Mater, 2000, 12(7):2031~2038.
- [4] Coulson S R, Woodward I S, Badyal J P S, et al. J Phys Chem B, 2000,104(37): 8836~8840.
- [5] 黄月文.广东建材,2005,1:13~15.
- [6] Andreas F, Thnemann A L, Bernd-Reiner P. Adv Mater, 1999, 11(4):321~324.
- [7] James E, Mark A. Chem Res, 2004, 37(12):946~953.
- [8] Peter E, Francis F E, Richard J E, et al. Langmuir, 2002, 18(25): 10011~10015.
- [9] 王贤明,王华进,王力,等.涂料工业,2004,34(1):40~43.
- [10] Yang S, Wang J G, Qqino K J, et al. Chem Mater, 2000,12(1):33~40.
- [11] Lim K T, Webber S E, Johnston K P. Macromolecules, 1999, 32(9):2811~2815.
- [12] Hwang H S, Kim H J, Jeong Y T, et al. Macromolecules, 2004, 37(26):9821~9825.
- [13] Matuszczak S, Feast W J. J Fluorine Chem, 2000, 102(1-2):269~277.
- [14] Miyatake K, Yamamoto K, Yokoi Y, et al. Macromolecules, 1998, 31(2):403~407.
- [15] Hou Y X, Tulevski G S, Valint P L, et al. Macromolecules, 2002, 35(15):5953~5962.
- [16] Bellas V, Iatrou H, Hadjichristidis N. Macromolecules, 2000, 33(19):6993~6997.
- [17] Baradie B, Shoichet M S. Macromolecules, 2005, 38(13): 5560~5568.
- [18] Miyata T, Yamada H, Urugami T. Macromolecules, 2001, 34(23):8026~8033.
- [19] Wynne K J, Galli G, Chiellini E. Macromolecules, 2004, 37(10):3666~3672.
- [20] Yarbrough J C, Rolland J P, DeSimone J M. Macromolecules, 2006, 39(7):2521~2528.
- [21] Saidi S, Guittard F, Geribaldi C G S. Eur Polym J, 2006, 42(3):702~710.
- [22] Ha J W, Park I J, Lee S B, et al. Macromolecules, 2002, 35(18): 6811~6818.
- [23] Krupers M, Slangen P J, Moller M. Macromolecules, 1998, 31(8):2552~2558.
- [24] Schmidt D L, Brady R F, Lam J K. Langmuir, 2004, 20(7):2830~2836.
- [25] Reddy V S, Luncford B D, Cassidy P E, et al. Polymer, 1997, 38(3):703~706.

- [26] Thomas R. R, Lloyd K G, Stika K M, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(23): 8828~8841.
- [27] Corpart J M, Girault S, Juhue D. *Langmuir*, 2001, 17(23): 7237~7244.
- [28] Thomas R R, Anton D R, Graham W F, et al. *Macromolecules*, 1997, 30(10): 2883~2890.
- [29] Borkar S, Jankova K, Siesler H W, et al. *Macromolecules*, 2004, 37(3): 788~794.
- [30] Borkar S, Sen A. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 3029~3032.
- [31] Perrier S, Jackson S G, Haddleton D M, et al. *Macromolecules*, 2003, 36(24): 9042~9049.
- [32] Li K, Wu P, Han Z. *Polymer*, 2002, 43(14): 4079~4086.
- [33] Andruzzi L, Chiellini E, Galli G, et al. *J Mater Chem*, 2002, 12(6): 1684~1692.
- [34] Andruzzi L, Hexemer A, Li X F. *Langmuir*, 2004, 20(24): 10498~10506.
- [35] Iyengar D R, Perutz S M, Dai C A, et al. *Macromolecules*, 1996, 29(4): 1229~1234.
- [36] Wang L F, Ji Q, Glass T E, et al. *Polymer*, 2000, 41(13): 5083~5093.
- [37] Marra L G, Chapman T M, Orban J M. *Macromolecules*, 1996, 29(23): 7553~7558.
- [38] Nishino T, Meguro M, Nakamae K. *Intern J Adhesion & Adhesives*, 1999, 19(5): 399~403.
- [39] Gan D J, Cao W J, Wang Z J. *J Fluorine Chem*, 2002, 116(1): 59~63.
- [40] Sun F, Castner D G, Mao G, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(8): 1856~1866.

The Latest Polymerization Research Advances of the Low-Surface-Energy Polymer

LUO Zheng-hong^{*1}, HE Teng-yun¹, LIN Cun-guo², DAI Li-zong¹

(1. *Chemistry and Chemical Engineering College, Xiamen University, Xiamen 361005, China;*

2. *State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266071, China)*

Abstract: The low-surface-energy polymers are important for materials with low-surface-energy. They play an important part in many areas especially in coatings due to its special performances. Up to now, the polymers with low-surface-energy mainly includes fluorocarbons, organosiloxane and fluorosilicone. The latest synthesis researches on these polymers are quite active and are briefly presented in this paper on the basis of polymerization mechanism, which mainly contains group transfer, cationic polymerization, anionic polymerization, free-radical polymerization and reactions between living functional groups.

Key words: Low-surface-energy polymers; Contact angle; Polymerization mechanism