

含氟聚合物的合成进展

王海蓉, 张明祖, 倪沛红*

(苏州大学材料与化学化工学部, 江苏省先进功能高分子材料设计及应用重点实验室, 苏州 215123)

摘要: 含氟聚合物由于其优异的化学和物理性能以及广泛的应用前景而受到关注。根据聚合反应单体结构不同, 可以通过不同方法合成各种结构的含氟聚合物。这些聚合方法主要是可控/“活性”聚合, 例如: 原子转移自由基聚合(ATRP)、原子转移自由基-乙烯基自缩合聚合(ATR-SCVP)、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)、氮氧稳定自由基聚合(NMP)、活性阳离子聚合、活性阴离子聚合、氧阴离子聚合。此外, 常规自由基聚合及乳液聚合方法也受到青睐。本文对近年来文献报道的不同含氟聚合物结构及其相关合成方法的研究进展进行了综述。

关键词: 含氟聚合物; 可控/“活性”聚合; 常规自由基聚合; 乳液聚合

引言

氟原子的电负性(3.98)在所有元素中最高, 它具有除氢原子以外最小的范德华半径(0.132 nm)和较高的 C-F 键能(540 kJ/mol)。含氟聚合物由于具有独特的性质: 既疏水又疏油的双疏性、热稳定性和化学惰性高、折射率和低介电常数低、摩擦系数和表面能低、良好的抗氧化性和耐候性以及一定的生物相容性等^[1-5], 因而在航空、微电子工程、化学和汽车行业、光学、纺织工业以及生物医用材料等方面具有广泛的应用^[6-11]。Krafft 课题组对含氟聚合物, 尤其是两亲性含氟聚合物的性能及其应用进行了深入研究^[11-15]。

通常, 根据参加聚合反应的单体及其活性中心的不同, 可以分为自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、配位聚合等。由于含氟单体数目和种类的多样性, 文献报道的含氟聚合物的合成方法可以根据不同单体的结构采用不同的聚合机理。

1 可控/“活性”聚合制备含氟聚合物

可控/“活性”自由基聚合反应是近年来高分子设计合成应用最广泛的聚合方法。大多数烯类单体的聚合都可采用这类聚合方法。可控/“活性”聚合主要有原子转移自由基聚合(ATRP)^[16, 17]、氮氧稳定自由基聚合(NMP)^[18]、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)^[19]以及活性离子聚合等。根据不同的含氟单体和聚合物结构, 可采用不同的自由基聚合方法合成含氟聚合物。

1.1 ATRP 合成含氟聚合物

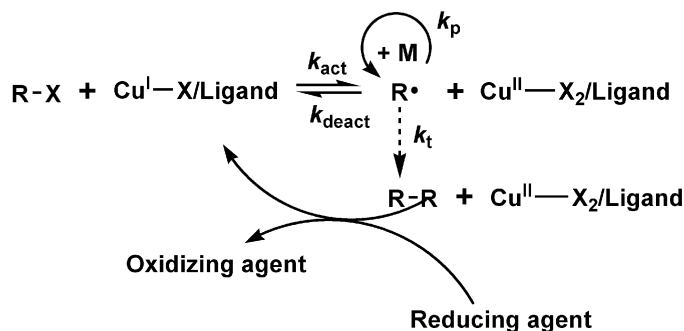
自 1995 年 Matyjaszewski 等^[16]首先报道了原子转移自由基聚合(ATRP)以来, ATRP 已经引起了广泛关注。在 ATRP 体系中, 引发剂 R-X 与低价过渡金属的配合物发生氧化还原反应, 生成活性种初级自由基 R·, 初级自由基 R·与单体 M 反应生成增长自由基 R-M·, 增长自由基 R-M·可以与高价过渡金属卤化物发生反应, 形成休眠种 R-M-X, 活性种和休眠种之间构成动态可逆平衡, 引发增长反应是通过可逆的卤原子转移完成的, 因此被称为原子转移自由基聚合(ATRP)。该聚合反应不仅具有活性聚合的特

收稿: 2011-03-08; 修回: 2011-04-20;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 20474041, 20974047, 21074078); 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 江苏省高校“青蓝工程”科技创新团队; 苏州大学先进化学与生物材料创新团队资助项目;

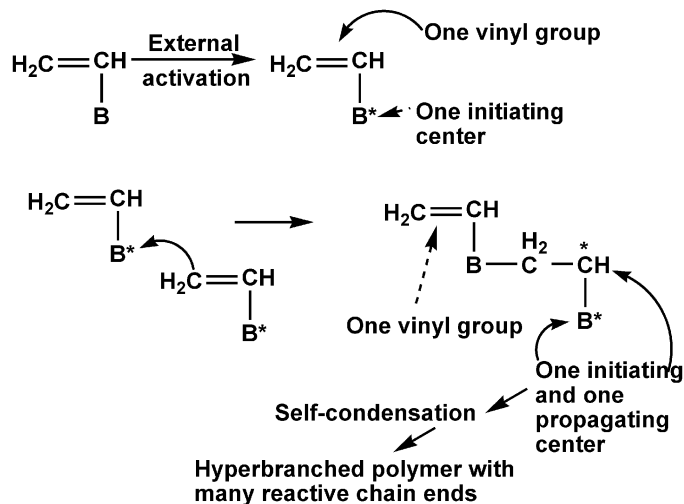
作者简介: 王海蓉(1987-), 女, 苏州大学硕士研究生, 主要从事含氟共聚物的合成与研究工作;

*通讯联系人: E-mail: phni@suda.edu.cn.

图 2 ARGET-ATRP 的反应机理^[27]Figure 2 Mechanism of ARGET-ATRP^[27]

聚合的反应特性。使用苯甲醚作为溶剂,在加压的条件下,先制备出丙烯酸酯类以及 AC8 的均聚物,接着将已制备的均聚物作为大分子引发剂,同样使用苯甲醚作为溶剂并加压,引发第二单体进行聚合,从而制备不同嵌段长度的嵌段共聚物。为了研究超临界 CO₂ 是否能作为一个合适的反应体系,他们先在苯甲醚中制备出均聚物 PAC8,接着以 PAC8 作为大分子引发剂,在超临界 CO₂ 体系中引发甲基丙烯酸酯类的第二单体聚合。研究发现,由于 PAC8 在超临界 CO₂ 中有比较好的溶解性,在进行第二单体的聚合时,可以得到比一般聚合体系分子量更高,分子量分布更窄的嵌段共聚物。

近年来,超分子聚合物的合成与性能受到研究者的广泛关注。在 ATRP 聚合的基础上,将 ATRP 和自缩合乙烯基聚合(SCVP)^[29,30] 相结合,从而产生了新的聚合方法—ATR-SCVP,它已成为制备超支化聚合物的有效手段。SCVP 是由 Fréchet 等在 1995 年提出的。SCVP 反应所用的单体通式为 AB,其中 A 为乙烯基, B 经活化后成为 B*, 作为引发中心。链引发是由 B* 向另一单体的双键加成,形成具有两个活性基团(B* 为引发中心, A* 为增长中心)和一个双键的二聚体。每一个 B* 和新生成的 A* 都能与另一个分子的乙烯基以同样的方式反应(如图 3 所示)。由于在聚合过程中消耗乙烯基,同时又表现出典型的缩聚反应的特征,因此,这种反应被命名为自缩合乙烯基聚合(SCVP)。原则上,SCVP 可应用于各种类型的乙烯基聚合,包括阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、原子转移自由基聚合、基团转移聚合等,这取决于 B 基团的性质和其活化的类型。Fréchet 利用此概念实现了苯乙烯类单体 3-(1-氯乙基)-乙烯基苯的聚合反应,得到了分子量较高($M_n > 100000$)的高度支化的大分子产物^[29]。

图 3 自缩合乙烯基单体聚合的基本概念^[29]Figure 3 Basic concept of self-condensing vinyl polymerization^[29]

在此基础上, Wang^[31] 采用 ATR-SCVP, 将对氯甲基苯乙烯(CMS)和三氟氯乙烯(CTFE)共聚, 其中

CMS 作为给电子体,CTFE 为缺电子体,二者相互聚集形成一种电子转移配合物(CTCs)作为 SCVP 聚合体系中的引发剂单体(inimer),从而为合成结构可控的含氟超支化聚合物提供了一种良好的方法。

随后, Wooley 课题组^[32-34] 也通过 ATR-SCVP 的方法制备了具有多种结构和支化度的含氟超支化聚合物,如使用 2,3,4,5,6-五氟苯乙烯(PFS)与三缩乙二醇(TEG)进行芳香族的亲核取代反应,再与 α -溴代异丁酰溴反应后分别进行自身的 ATR-SCVP 以及 PFS 的 ATR-SCVP(自缩合乙烯基共聚)(如图 4 所示)^[32]。聚合物的热重分析测试结果表明,在 175 °C 到 210 °C 范围内,聚合物都能保持一定的热稳定性。测试结果指出聚合物能够溶解在较多种类的有机溶剂中,并且由于 TEG 的存在,使得聚合物在水中能聚集形成胶束结构。他们还提出将聚合物 HBF^(I) 和聚合物 HBP^(II) 与二氨基封端的聚乙二醇(DA-PEG)反应,制备复合的两亲性具有网状结构的材料,可应用于抗生物污染。

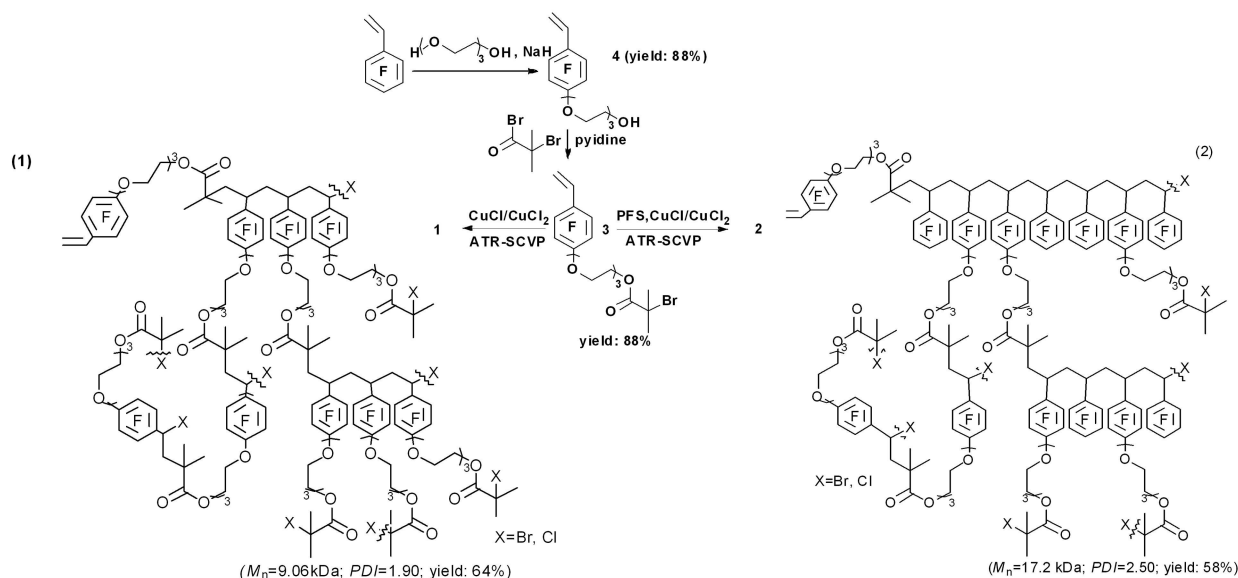


图 4 通过 ATR-SCV(C)P 合成超支化含氟均聚物 **1** 和共聚物 **2**^[32]

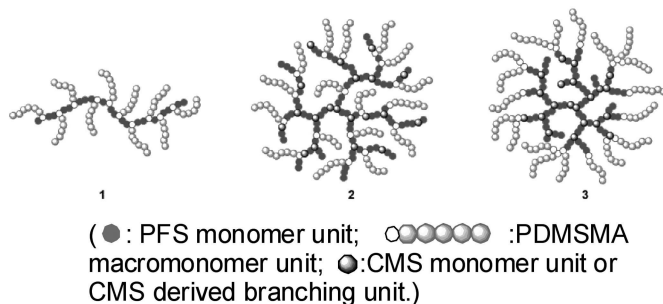
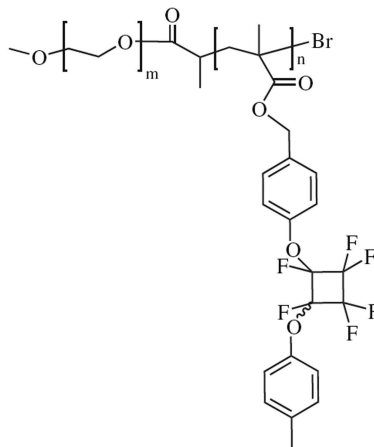
Figure 4 Syntheses of hyperbranched fluorohomopolymer **1** and fluorocopolymer **2** by atom transfer radical vinyl self-condensing vinyl (co) polymerization^[32]

随后, Wooley 课题组以聚二甲基硅氧烷基甲基丙烯酸甲酯(PDMSMA)作为大单体,分别通过 ATRP 和 ATR-SCVP 聚合制备了三种不同支化特征的聚二甲基硅氧烷接枝的含氟共聚物,如图 5 所示^[34]。共聚物 Poly(PFS-co-PDMSMA)具有线形的含氟主链,是一个线形聚合物;共聚物 Poly(PFS-co-PDMSMA-co-CMS)具有支化的含氟主链,并且在主链上连接有 PDMSMA 大单体单元;而共聚物 HBP^(I) 以支化的含氟链为核,在核外部连有 PDMSMA 大单体单元。通过热重分析测试发现与共聚物 **3** 相比,共聚物 **2** 有更高的 T_g 值,这说明超支化聚合物的结构单元在空间上的拓扑排列方式对聚合物的性能产生了一定的影响。同时,溶解性测试结果也说明了这一特点。

Huang 等^[35] 通过有机反应首先合成含氟功能性单体甲基丙烯酸[4-(4'-对-甲苯氧全氟环丁氧)苄基]酯[4-(4'-*p*-tolylxyperfluorocyclobutoxy)benzyl methacrylate], 再利用 ATRP 方法制备含亲水性 PEG 链段和全氟环丁基芳基醚的两亲性嵌段共聚物,如图 6 所示。利用荧光探针等方法研究这类聚合物的自组装行为,发现它们具有较低的临界胶束浓度。

1.2 RAFT 聚合制备含氟聚合物

由于传统的自由基聚合体系中,链转移反应不可逆,因而导致聚合度降低。如果加入链转移常数较高的链转移剂,如二硫代酯,则增长自由基与该链转移剂进行转移,这样的聚合反应称为可逆加成-断裂链转移(RAFT)活性自由基聚合^[19]。1998 年, Rizzardo 在第 37 届国际高分子大会上作了“Tailored polymers by free radical processes”的报告,首次提出了可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)的概念。在 RAFT 反应中,通常加入二硫代酯衍生物作为链转移试剂,聚合时硫代酯衍生物与增长链自由基

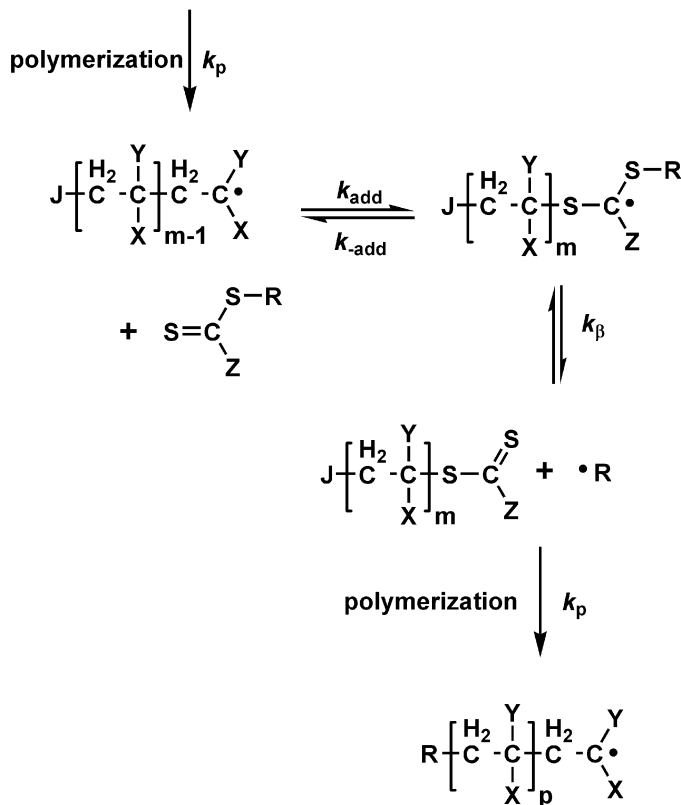
图 5 三种聚二甲硅氧烷接枝的含氟共聚物结构示意图^[34]Figure 5 Schematic representations of PDMS-grafted fluorocopolymers^[34]图 6 PEG 与聚(甲基丙烯酸 4-(4'-对-甲氧基全氟环丁氧)苄基酯)两嵌段共聚物^[35]Figure 6 PEG-*b*-PTPFCBBMA amphiphilic diblock copolymer^[35]

P_m 形成休眠体,限制了增长链自由基之间的不可逆双基终止副反应,使聚合反应得到有效控制。同时这种休眠体可发生自身的裂解反应,从对应的硫原子上再释放出新的活性自由基 $R^\bullet$,与单体结合形成增长链,反应过程如图 7 所示。反应过程中加成或断裂的速率要比链增长的速率快得多,双硫代酯衍生物在活性自由基与休眠自由基之间迅速转移,使分子量分布降低,从而使聚合体现可控/“活性”特征。

利用 RAFT 聚合合成含氟聚合物是一种较好的方法。Boutevin^[36] 先利用二氯乙烯(VC_2)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行 RAFT 聚合,获得二硫代酯封端的共聚物 $\text{poly}(VC_2\text{-}co\text{-}MA)$,接着用这种共聚物与 1,1,2,2-四氢全氟癸基丙烯酸酯(FDA)进一步 RAFT 聚合,生成嵌段共聚物 $\text{poly}(VC_2\text{-}co\text{-}MA)\text{-}b\text{-}PFDA$,并将这种共聚物作为一种含氟添加剂应用在表面涂层材料的改性中。这种添加剂由两个部分组成,一个部分与基质组成相同,从而与基质相容;另一部分是与基质不相容的含氟部分,为分子迁移提供动力。通过接触角测试可知,这种添加剂具有较低的表面能。能量散射型 X 射线荧光光谱仪(EDX)测试表明,这种添加剂极大地增强了涂层的疏水性能和表面活性。

Ishihara 课题组^[37]报道了利用极性相反的两种单体:2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(MPC)和甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯(TFEMA),进行 RAFT 聚合,为了研究聚合物链中结构单元排列顺序对本体相分离和表面结构的影响,他们改变聚合物链中结构单元的组成和排列,分别制备了无规共聚物、嵌段共聚物以及梯度共聚物。共聚物瞬时结构组成表明,无规共聚物和梯度共聚物拥有统计的连续性单体组成。在低 MPC 含量范围内,随着 MPC 用量的增长,无规共聚物的 T_g 呈线性增长,嵌段共聚物只有一个 T_g ,而梯度共聚物则没有 T_g ,说明嵌段共聚物由于单体极性的不同能发生相分离,梯度共聚物则不能。

我们课题组^[38]采用两步聚合法合成了聚甲基丙烯酸丁酯-*b*-聚(甲基丙烯酸-2,2,3,3,4,4-六氟丁酯)两嵌段聚合物(PBMA-*b*-PHFBMA)。先在本体中通过 RAFT 聚合制备二硫代酯封端的 PHFBMA 均聚

图 7 可逆加成-断裂转移(RAFT)聚合机理^[19]Figure 7 Mechanism of reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization^[19]

物,然后将此均聚物作为大分子链转移剂溶解在第二单体 BMA 中,加入表面活性剂和水混合超声形成细乳液,再进行 BMA 的细乳液聚合,制备了分子量分布窄的含氟两嵌段共聚物。将含氟单体换成甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯(OFPMA),也能得到相同结果。提高 BMA 单体和含氟聚合物链转移剂的摩尔比,可以提高细乳液的稳定性,并且降低分子量分布。研究发现,如果改变单体聚合反应顺序,即先制备 PBMA 大分子链转移剂,再进行扩链,使甲基丙烯酸含氟烷基酯共聚,得到的细乳液体系不稳定。

Patrickios^[39]采用甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯(TFEMA)和甲基丙烯酸-(2-二甲氨基)乙酯(DMAEMA)作为单体,以二甲基丙烯酸乙二醇二酯(EGDMA)作为交联剂,在不同溶剂中合成了具有网状结构的含氟两亲性共聚物。研究表明,在纯水中聚合度最低,原因在于 DMAEMA 的溶解度具有选择性。在 DMAEMA 的非选择性溶剂四氢呋喃(THF)中,聚合度为中等;而在酸性的水中由于 DMAEMA 完全质子化,从而使聚合度最高。

Böttcher 和 Laschewsky 等^[40]通过 RAFT 聚合,以丙烯酸-(低聚乙二醇单甲醚)酯(OEGA)、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸-(1,1,2,2-四氢全氟)癸基酯(FA)为单体,制备了一种含氟嵌段共聚物。由于存在含氟链段、疏水、亲水三种链段,聚合物表现出特殊的“三亲性”,即亲氟、亲油、亲水。这种聚合物在水溶液中能聚集形成具有亚显微结构的多核胶束。研究发现,嵌段共聚物中结构单元的组成顺序对这种亚显微的聚集结构有很大的影响。

1.3 NMP 制备含氟聚合物

氮氧稳定自由基聚合(NMP)由于其聚合反应体系简单,无金属催化的特点,近年来也成为研究的热点^[18]。

将 NMP 用于制备含氟聚合物的研究尚不多见。近年来,各国研究者对超临界 CO₂ 中含氟聚合物的合成进行了一些探索性的研究^[41]。Lacroix-Desmazes 利用 NMP 的方法在超临界 CO₂ 中成功制备了含

氟嵌段共聚物(如图 8 所示)^[43]。

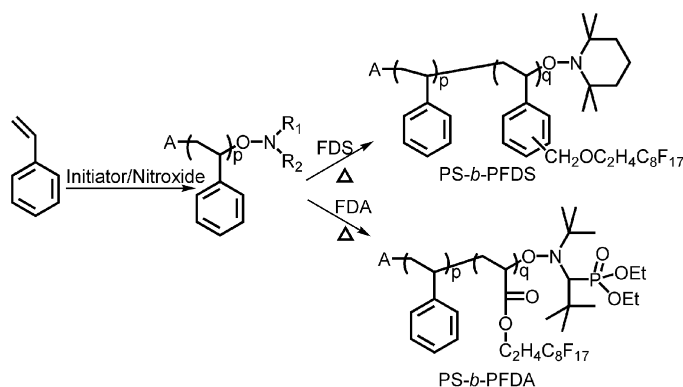


图 8 通过 NMP 制备 PS-*b*-PFDS 和 PS-*b*-PFDA^[42]

Figure 8 Synthesis of PS-*b*-PFDS and PS-*b*-PFDA by nitroxide-mediated polymerization^[42]

通过研究共聚物的相行为,发现共聚物在超临界 CO₂ 中的相行为取决于含氟嵌段与 PS 嵌段之间对超临界 CO₂ 的亲疏程度。研究含氟嵌段共聚物在超临界 CO₂ 中的自组装行为,发现共聚物可形成以 PS 为核,含氟聚合物为壳的胶束。共聚物的结构与其物理性质之间的联系对设计新型含氟大分子表面活性剂有很好的指导意义。

1.4 活性阴离子聚合制备含氟共聚物

通过阴离子聚合方法合成含氟聚合物始于 20 世纪 80 年代^[43],多用于含氟两亲性聚合物合成及其溶液性质的研究。阴离子聚合在适当的条件下不发生链转移和链终止反应,反应结束时聚合物链仍能保持一定的活性。同时,阴离子聚合得到的聚合产物分子量分布非常窄,接近单分散。

由于两亲性聚合物在基因载体、药物输送等生物医用领域方面发挥的作用越来越大,近年来,针对两亲性聚合物而开展的研究工作也日益增多。但是,普通的两亲性聚合物自组装形成的胶束或囊泡等结构却很难同时输送多种药物。为了解决这一问题,Lodge^[44~46] 课题组用阴离子聚合方法制备了分子量分布窄的两亲性含氟聚合物。聚合过程先后经过两步阴离子聚合,最后将得到的两种聚合物进行偶联反应,从而制备了星型三嵌段共聚物 μ -(聚丁烯)(聚环氧乙烷)(聚六氟环氧丙烷)(μ -EOF),其中 O 是亲水链段 PEO, E 为疏水链段聚环氧乙烷 PEE, F 为既疏水又疏油的聚六氟环氧丙烷 PFPO。PFPO 链段与 PEE 链段互不相溶,通过低温透射电镜可以观察到这种三嵌段聚合物在水溶液中能自组装形成具有多个非水溶性核的“多相分隔胶束(multicompartment micelles)”的结构^[44](如图 9 所示)。SEC 测试和核磁共振数据表明成功合成了结构设计以及组成精确的三嵌段聚合物^[45]。通过紫外-可见吸收光谱考察了聚合物分别对非氟有机试剂 Py(芘)和亲氟试剂 1-萘基全氟庚基酮(NFH)的吸收作用^[46],结果发现 PEE-*b*-PEO 两嵌段聚合物只能选择性地溶解 Py 而不能溶解 NFH,而 PFPO-*b*-PEO 两嵌段聚合物只能选择性地溶解 NFH 而不能溶解 Py,但是 μ -EOF 三嵌段共聚物则能同时溶解 Py 和 NFH,由于这些组分存在于同一个胶束中,有望实现将两种药物同时输送的目的。

Nagasaki 等^[47] 曾经提出氧阴离子聚合的概念,利用醇钾(ROK)溶解在极性溶剂中生成的氧阴离子(RO⁻),作为活性中心引发甲基丙烯酸酯类单体进行聚合。与传统的阴离子聚合相比,氧阴离子聚合不仅具有十分明显的活性聚合特征,例如:反应速度快,活性高等,而且与传统的阴离子聚合相比,反应条件温和,甚至可以在室温下合成结构精确、分子量分布窄的嵌段共聚物以及接枝共聚物^[48]。在利用氧阴离子聚合制备含氟聚合物方面,我们课题组合成了一系列含氟两亲性聚合物^[49~55]。

我们首次利用氧阴离子聚合反应制备含氟两亲性嵌段共聚物。将聚乙二醇单甲醚(MePEG)的末端羟基与氢化钾反应,形成氧阴离子活性中心,接着依次引发甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟)戊酯(OFPMA)进行聚合反应,用甲醇沉淀后,得到两亲性含氟三嵌段共聚物 MePEG-*b*-DMAEMA-*b*-OFPMA^[49]。利用末端含羟基的超支化聚 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁

烷(HP)作为引发剂前体,使其末端的多个羟基与 KH 反应,获得具有多个氧阴离子反应活性点的大分子引发剂。然后依次加入 DMAEMA 和 OFPMA 单体进行氧阴离子引发的聚合反应,制备了以超支化聚醚为核,两嵌段共聚物为臂的两亲性超支化星状共聚物 HP-star-PDMAEMA-*b*-POFMA(如图 10 所示)^[50]。研究这种超支化聚合的自组装行为发现,此类聚合物可以在一定条件下自组装形成多相分隔胶束,并且胶束尺寸随着 PDMAEMA 链段的生长而减小,在 DMF/水的混合溶剂中,PDMAEMA 链段达到一定长度后,共聚物可以自组装形成纳米线。研究结果表明,溶剂的组成及性质对自组装形态具有极其重要的影响。

我们通过氧阴离子聚合的方法,利用九氟庚醇(NFHOH)与 KH 反应,获得有聚合活性的含氟氧阴离子,将其作为引发剂,通过顺序加料法依次加入单体

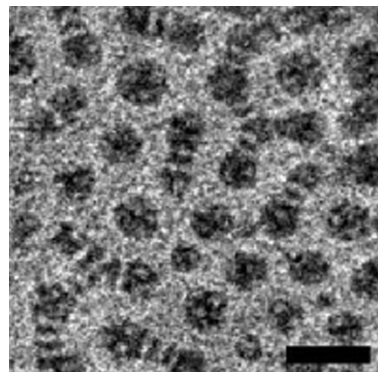


图 9 质量分数 1% 的 μ -EOF(2-9-5) 水溶液低温透射电镜图^[41]

Figure 9 Cryo-TEM image of 1wt% aqueous solutions of μ -EOF (2-9-5)^[41]

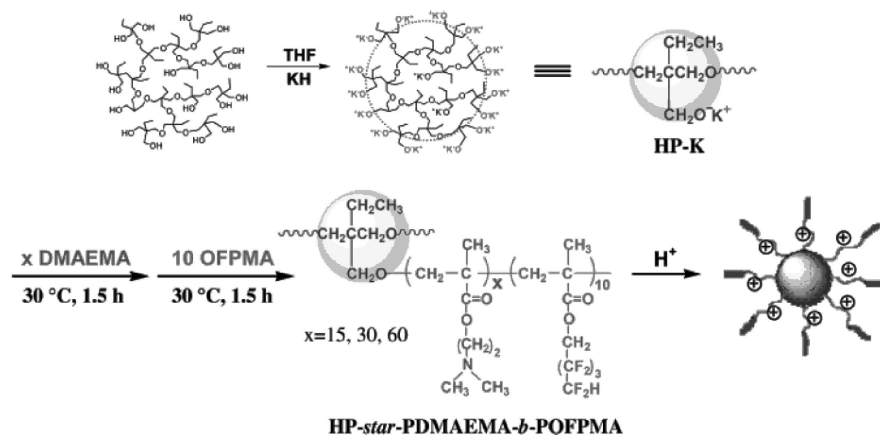


图 10 通过氧阴离子聚合的方法制备共聚物 HP-star-PDMAEMA-*b*-POFMA^[50]

Figure 10 Preparation of the HP-star-PDMAEMA-*b*-POFMA copolymers via oxyanion-initiated polymerization^[50]

DMAEMA 和甲基丙烯酸-2-(二乙氨基)乙酯(DEAEMA),成功制备了端基含氟的具有 pH/温度响应性的嵌段共聚物 NFHO-PDMAEMA-*b*-PDEAEMA 和 NFHO-PDEAEMA-*b*-PDMAEMA^[51]。由于含氟末端烷基较强的疏水疏油性质,在弱碱条件下,NFHO-PDMAEMA₃₀-*b*-PDEAEMA₁₀ 可以自组装形成以含氟烷基和 DEAEMA 为分隔的核,PDMAEMA 为壳的多相分隔胶束,同时,胶束粒径随着水溶液 pH 值的增大而变大。通过改变加料顺序,可以得到不同的嵌段共聚物,共聚物在水溶液中的自组装形态也会随之改变,NFHO-PDEAEMA₁₀-*b*-PDMAEMA₃₀ 在相同条件下自组装形成花形胶束。测定共聚物的低临界溶解温度(LCST),发现通过调节 pH 值,可以使共聚物表现出与生理温度相接近的 LCST 值,加上多相分隔胶束的特殊性,使这种聚合物在生物医学领域表现出诱人的应用前景。

五嵌段含氟共聚物也可通过氧阴离子引发的聚合方法制备。我们课题组利用三嵌段聚醚 Pluronic F127 (PEO₁₀₀-PPO₆₅-PEO₁₀₀) 末端羟基与 KH 反应,获得具有氧阴离子活性末端的大分子引发剂 $K^+ O^-$ -(PEO₁₀₀-PPO₆₅-PEO₁₀₀)- $O^- K^+$,引发 OFPMA 单体聚合,制备了五嵌段共聚物 POFMA-PEO₁₀₀-PPO₆₅-PEO₁₀₀-POFMA^[52]。通过控制引发剂与 OFPMA 的摩尔比可以控制 POFMA 的链长。研究表明,这种五嵌段含氟两亲性共聚物具有非常高的表面活性,并且共聚物水溶液的浊点较低,这些性质受到含氟链的长度、水溶液中共聚物的浓度、无机盐等因素的影响。利用透射电镜可以观察到共聚物在水溶液中自组装形成多相分隔胶束。

为了研究两亲性含氟共聚物中不同含氟侧基基团的含氟原子数对共聚物溶液性质的影响,我们通过

苄醇引发氧阴离子聚合的方法,采用三种不同的含氟单体:甲基丙烯酸三氟乙酯(TFMA)、甲基丙烯酸六氟丁酯和甲基丙烯酸八氟戊酯(OFMA),分别与 DMAEMA 共聚,制备了一系列 pH/温度双重响应的两亲性含氟嵌段共聚物,并研究了其溶液的性质^[53]。发现含氟嵌段聚合物水溶液的表面张力随着氟原子数量的增加而减小,同时,含氟基团的末端基对分子在溶液表面的吸附和聚集有很大的影响。通过浊点测试,研究含氟共聚物水溶液的低临界溶解温度(LCST),发现随着含氟嵌段被引入,共聚物水溶液的相分离温度较低,LCST 随着氟原子数目的增加而降低,原因在于聚合物中疏水成分聚集程度受氟原子的影响。各种测试结果表明,含氟两亲性共聚物都具有较好的 pH/温度双重响应性。

在此基础上,我们通过氧阴离子引发的聚合反应,成功制备两种了含氟两亲性三嵌段共聚物 MePEG₁₆-*b*-PDMAEMA-*b*-POFPMMA^[54]和 PDMAEMA-*b*-PDEAEMA-*b*-POFPMMA^[55]。测试结果表明,共聚物的分子量分布较窄,实际分子量与理论分子量接近,基本符合活性聚合的特征。对水溶液的表面张力研究发现,这一类含氟嵌段共聚物均具有较强的表面活性。

1.5 活性阳离子聚合制备含氟聚合物

与阴离子聚合和自由基聚合相比,阳离子聚合极易发生副反应,很难得到分子量分布窄的聚合物,因此,通过阳离子聚合合成含氟聚合物的报道并不多见。在阳离子聚合合成含氟嵌段共聚物的工作中,Matsuoka 利用不同含氟比例的单体聚[2-(2,2,2-三氟乙氧基)乙基乙烯基醚](PTFEOVE)、聚[2-(2,2,3,3,3-五氟丙氧基)乙基乙烯基醚](PPFPOVE)以及聚[2-(2,2,3,3,4,4,4-七氟丁氧基)乙基乙烯基醚](PHFBOVE),分别与聚(2-羟基乙基乙烯基醚)(PHOVE)反应,形成水溶性的两嵌段含氟共聚物(如图 11 所示)^[56]。这些嵌段共聚物具有较高的表面活性,极大地降低了水的表面张力,并且通过小角中子散射(SANS)、小角 X 射线散射(SAXS)、动态光散射(DLS)研究,发现聚合物在水中形成棒状或球状胶束,随着疏水链段中氟原子比例增加,聚合物在水溶液中自组装形成的棒状胶束的含量也增加。同时,含氟共聚物能选择性地使疏水含氟的染料溶解在水相体系中,并且溶解能力也随着氟原子比例增加而提高。

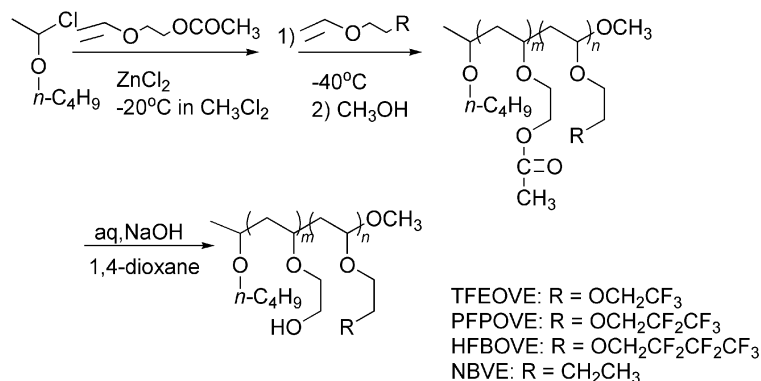


图 11 阳离子聚合制备含氟共聚物的合成路线^[56]

Figure 11 Preparation of fluorinated copolymers via cationic polymerization^[56]

2 常规自由基聚合

通过常规自由基聚合也能成功制备含氟聚合物。Quake 和 DeSimone^[57]通过全氟聚醚(PFPE)与甲基丙烯酸异氰酸酯进行普通自由基聚合,再与 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮进行光交联,制备了一种基于 PFPE 的橡胶抗溶剂微流体,这种微流体对有机溶剂表现出极强的耐受能力,对于扩大微流体在许多领域中的应用有潜在的价值,例如,在生物医学方面可通过使用一种类似于 PFTE 结构的物质来合成 DNA。他们又采用类似方法通过普通自由基聚合将 PFPE 与 PEG 反应,再与 1-羟基环己基苯基甲酮(HCPK)进行光交联,得到一种具有网状结构的两亲性材料^[58]。研究发现,在 PEG 形成的网状结构水凝胶中加入少量 PFPE,可以显著地提高材料的疏水性能,为一些医药的合成提供了一种新策略。与乙二醇形成的低聚物相比,使用这种两亲性网状材料制成的涂层对非特异性蛋白的吸收也表现出较强的抑制

能力,能够明显降低对纤维原蛋白的吸收。

Améduri 课题组^[59]成功使用三氟氯乙烯和六氟丙烯与一系列乙烯基醚反应,制备了交替共聚物并加以化学改性。先用碘原子取代氯原子,再用三甲胺取代卤素原子并进一步形成含季铵盐的聚电解质。热力学分析表明,聚合物的失重温度达到 200℃以上,具有良好的耐热性,在表面涂层应用方面具有潜在的应用价值。这些聚合物由于含有阳离子部分,可以与羟基发生作用,因而在碱性溶液中表现出一定的稳定性,可以用作固体燃料电池的电极粘合剂。另一方面,根据季铵盐含量不同,这些聚电解质表现出不同的溶解性,一部分聚合物可以溶解在水中,但所有这类聚合物都能溶解在有机溶剂中。

Xu 等^[60]通过常规自由基聚合,用甲基封端的 PEG 先与对氯甲基苯乙烯反应合成大单体 SPEG,再与甲基丙烯酸六氟丁酯(HFMA)以及甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MOTAC)进行聚合反应,以 PHFMA 和 PMOTAC 以及 PSt 作为主链,PEG 作为侧链,制备了一种阳离子型两亲性含氟接枝共聚物作为非病毒型基因载体。这种共聚物在水溶液中可以自组装形成球形胶束(直径为 50~95nm),测试结果表明,所形成的胶束具有非常好的稳定性,同时由于含氟组分的存在,共聚物水溶液也具有较低的临界胶束浓度(cmc),并且 cmc 随着 HFMA 含量的增大而降低。细胞毒性测试结果显示这种含氟共聚物具有较低的毒性。利用共聚物负载 DNA 做凝胶阻滞电泳测试,发现这种共聚物可以很好地固定 DNA。增加 HFMA 的含量可以提高对 DNA 的绑定能力,从而使这种非病毒型基因载体在生物医学方面具有潜在的应用价值。

3 乳液聚合制备含氟聚合物

乳液聚合是高分子化工的一个重要组成部分,特别是在涂料工业方面有着极其重要的作用。近年来,乳液聚合技术的发展日益成熟,在工业方面得到广泛应用。乳液聚合一般以水作为介质,避免了挥发性有机溶剂对环境造成危害,符合绿色化学的需要。含氟聚合物乳液由于其优异的物理化学性能,如超高的防水性、优良的耐候性等,在功能性涂料等方面具有广泛的应用前景^[61]。

Soo-Bok^[62,63]通过两步乳液聚合的方法在动力学控制的条件下以丙酮作为共溶剂,先进行苯乙烯乳液聚合,当苯乙烯转化率达到 80~90%时,加入第二单体全氟丙烯酸酯(FA)进行第二步乳液聚合,制备了以聚苯乙烯(PSt)为核,聚全氟丙烯酸酯(PFA)为壳的核-壳乳胶粒子。经过对乳胶粒子膜的接触角测试,结果表明,与 PSt 及 PFA 的无规共聚物以及混合物相比,具有核-壳结构的乳胶粒子能最有效地降低聚合物膜的表面能。研究还发现,随着 FA 含量的增长,PFA 部分向结晶型转化的趋势越来越明显,相转变温度也随之升高。Cheng 等^[64]随后报道了利用半连续乳液聚合方法,合成了以非氟聚合物为核,含氟聚合物为壳的核-壳型含氟丙烯酸酯乳胶粒子,粒子平均大小在 83~115nm 左右。对成膜的表面性能进行研究发现,含氟部分在乳胶粒子中的含量对膜的表面性能及热稳定性有很大影响,含氟部分越多,膜的接触角越大,吸水能力越强,热稳定性越好。

Wang^[65]以 PMMA 作为种子,将含氟丙烯酸酯与无氟丙烯酸酯在水相体系中进行无皂种子乳液聚合,成功制备了一种核-壳结构的含氟聚丙烯酸酯乳胶粒子,其中壳中氟含量较高。对粒子形貌与粒径研究发现,乳胶粒子具有非常规整的形貌,并且粒径分布均匀。与无氟的核-壳乳胶粒子形成的薄膜相比,含氟乳胶膜具有更好的疏水性和热稳定性。随后他们又通过无皂种子乳液聚合制备出一种具有空间网状结构的含氟核-壳乳胶粒子^[66],发现与一般的交联型乳胶粒子相比,这种网状结构的乳胶粒子表现出更好的热稳定性和疏水性。

Ling 等^[67]以丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为亲水性的丙烯酸酯类单体,分别与疏水性含氟单体甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEM)、甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBM)、甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFHM)通过半连续的种子乳液聚合进行共聚,制备了具有不同含氟侧链的三种核-壳结构的含氟丙烯酸酯共聚物乳胶粒子;在不同温度下对乳胶粒子的性能研究发现,随着温度升高,含氟量较多的乳胶粒子的表面活性、疏水性和热稳定性更好。

4 结 束 语

本文介绍了近年来一些合成含氟聚合物的方法。其中,利用活性聚合可以获得结构确定、分子量可控、分子量分布窄的含氟聚合物,已经成为探索制备含氟聚合物的主要方法。由于含氟聚合物具有优异的物理化学性能,使其在学术研究领域和实际应用方面都具有广泛的前景。随着科学技术的发展,社会的进步,人们对具有特殊功能性材料的要求也越来越高,同时绿色化学和环境保护也成为当今科学研究的重要方向。因此,对于如何在较低含氟用量的情况下获得性能优异的含氟聚合物,将成为今后设计合成这类聚合物的研究重点方向。

参考文献:

- [1] Reisinger J J, Hillmyer M A. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 971 ~ 1005.
- [2] Ameduri B, Boutevin B. *J Fluorine Chem*, 2000, 104: 53 ~ 62.
- [3] Lee K S, Lee J S. *Chem. Mater*, 2006, 18: 4519 ~ 4525.
- [4] Neilson A R, Budy S M, Ballato J M, Smith D W Jr. *Macromolecules*, 2007, 40: 9378 ~ 9383.
- [5] 王琼燕, 张庆华, 詹晓力, 陈丰秋. *化学进展*, 2009, 21: 2183 ~ 2187.
- [6] Mazzola M, Frédiani P, Bracci S, Salvini A. *Eur Polym J*, 2003, 39: 1995 ~ 2003.
- [7] Imae T. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2003, 8: 307 ~ 314.
- [8] Berret J F, Calvet D, Collet A, Viguier M. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2003, 8: 296 ~ 306.
- [9] Gao J Z, Wang X M, Wei Y X, Yang W. *J Fluorine Chem*, 2006, 127: 282 ~ 286.
- [10] Du W J, Xu Z Q, Nyström, A M, Zhang K, Leonard J R, Wooley K L. *Bioconjugate Chem*, 2008, 19: 2492 ~ 2498.
- [11] Krafft M P. *Adv Drug Deliv Rev*, 2001, 47: 209 ~ 228.
- [12] Krafft M P, Riess J G. *Chem Rev*, 2009, 109: 1714 ~ 1792.
- [13] González-Pérez, Christophe C, Krafft M P. *Soft Matter*, 2007, 3: 191 ~ 193.
- [14] Krafft M P, Riess J G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1185 ~ 1198.
- [15] Krafft M P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 4251 ~ 4258.
- [16] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615.
- [17] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7572 ~ 7573.
- [18] Veregin R P N, Odell P G, Michalak L M, Georges M K. *Macromolecules*, 1996, 29: 3346 ~ 352.
- [19] Chiefary J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5562.
- [20] Betts D, Johnson T, LeRoux D, DeSimone J M. *ACS Symp Series*, 1998, 685: 418.
- [21] Hansen N M L, Gerstenberg M, Haddleton D M, Hvilsted S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 8097 ~ 8111.
- [22] Granville A M, Brittain W J. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25: 1298 ~ 1302.
- [23] Granville A M, Boyes S G, Akgun B, Foster M D, Brittain W J. *Macromolecules*, 2004, 37: 2790 ~ 2796.
- [24] Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 29: 39 ~ 45.
- [25] Pietrasik J, Dong H C, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 39: 6384 ~ 6390.
- [26] Jakubowski W, Matyjaszewski K. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4482 ~ 4486.
- [27] 张立武, 熊邦虎, 冯新沅, 李冲, 何家洪. *合成橡胶工业*, 2010, 33: 24 ~ 28.
- [28] Schreiber U, Hosemann B, Beuermann S. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 168 ~ 179.
- [29] Fréchet J M J, Henm M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. *Science*, 1995, 269: 1080 ~ 1083.
- [30] Hawker C J, Fréchet J M J, Grubbs R B, Dao J. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 10763 ~ 10764.
- [31] Wang W, Yan D, Bratton D, Howdle S M, Wang Q, Lecomte P. *Adv Mater*, 2003, 15: 1348 ~ 1352.
- [32] Powell K T, Cheng C, Wooley K L. *Macromolecules*, 2007, 40: 4509 ~ 4515.
- [33] Cheng C, Wooley K L, Khoshdel E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 4754 ~ 4770.
- [34] Chong C, Powell K T, Khoshdel E, Wooley K L. *Macromolecules*, 2007, 40: 7195 ~ 7207.
- [35] Tong L, Shen Z, Zhang S, Li Y J, Lu G L, Huang X Y. *Polymer*, 2008, 49: 4534 ~ 4540.
- [36] Rixens B, Severac R, Boutevin B, Lacroix-Desmazes P. *Polymer*, 2005, 46: 3579 ~ 3587.
- [37] Inoué Y, Watanabe J, Takai M, Yusa S-I, Ishihara K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 6073 ~ 6083.
- [38] Zhou X D, Ni P H, Yu Z Q, Zhang F. *J of Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 471 ~ 484.

- [39] Pafiti K S, Loizou E, Patrickios C S, Porcar L. *Macromolecules*, 2010, 43: 5195 ~ 5204.
- [40] Skrabania K, Berlepsch H, Böttcher C, Laschewsky A. *Macromolecules*, 2010, 43: 271 ~ 281.
- [41] 李虹, 徐安厚, 张永明. *化学进展*, 2007, 19: 1562 ~ 1567.
- [42] Lacroix-Desmazes P, Andre P, Desimone J M, Ruzette A-V, Boutevin B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 3537 ~ 3552.
- [43] Naita T. *Prog Polym Sci*, 1999, 24: 1095 ~ 1448.
- [44] Li Z B, Kesselman E, Talmon Y, Hillmyer M A, Lodge T P. *Science*, 2004, 306: 98 ~ 101.
- [45] Li Z B, Hillmyer M A, Lodge T P. *Macromolecules*, 2004, 37: 8933 ~ 8940.
- [46] Lodge T P, Rasdal A, Li Z B, Hillmyer M A. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17608 ~ 17609.
- [47] Nagasaki Y, Sato Y, Kato M. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 827 ~ 835.
- [48] Báñez M V, Robinson K L, Büttin V, Armes S P. *Polymer*, 2001, 42: 29 ~ 37.
- [49] Xu J, Ni P H, Mao J. *e-Polymers*, 2006, 15.
- [50] Mao J, Ni P H, Mai Y Y, Yan D Y. *Langmuir*, 2007, 23: 5127 ~ 5134.
- [51] Zhang H, Ni P H, He J L, Liu C C. *Langmuir*, 2008, 24: 4647 ~ 4654.
- [52] He J L, Ni P H, Liu C C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3209 ~ 3041.
- [53] Liu C C, He J L, Zhao Q, Zhang M Z, Ni P H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 2702 ~ 2712.
- [54] Hao Y, Zhang M Z, Xu J, Liu C C, Ni P H. *J Macromol Sci Part A*, 2010, 47: 941 ~ 951.
- [55] Yuan Y, Zhang M Z, Zhang H, Ni P H. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68: 1537 ~ 1544.
- [56] Matsumoto K, Mazaki H, Matsuoka H. *Macromolecules*, 2004, 37: 2256 ~ 2267.
- [57] Rolland J P, Dam M V, Schorzman D A, Quake S R, DeSimone J M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2322 ~ 2323.
- [58] Hu Z K, Chen L, Betts D E, Pandya A, Hillmyer M A, DeSimone J M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14244 ~ 14252.
- [59] Valade D, Boschet F, Améduri B. *Macromolecules*, 2009, 42: 7689 ~ 7700.
- [60] Xiong S D, Li L, Jiang J, Tong L P, Wu S L, Xu Z S, Chu P K. *Biomaterials*, 2010, 31: 2673 ~ 2685.
- [61] Yamauchi M, Hirono T, Kodama S. *Surf Coat, Part B: Coat Trans*, 1996, 79: 312 ~ 318.
- [62] Jong-Wook Ha, In Jun Park, Soo-Bok Lee, Dong-Kwon Kim. *Macromolecules*, 2002, 35: 6811 ~ 6818.
- [63] Jong-Wook Ha, In Jun Park, Dong-Kwon Kim, Jeung-Hoon Kim, Soo-Bok Lee. *Surface Sci*, 2003, 328 ~ 333.
- [64] Chen Y J, Cheng S Y, Wang Y F, Zhang C C. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99: 107 ~ 114.
- [65] Cui X J, Zhong S L, Wang H Y. *Colloids Surf: A*, 2007, 303: 173 ~ 178.
- [66] Cui X J, Zhong S L, Gao Y, Wang H Y. *Colloids Surf: A*, 2008, 324: 14 ~ 21.
- [67] Liang J Y, He L, Zheng Y S. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 1615 ~ 1621.

Progress in Synthesis of Fluorinated Polymers

WANG Hai-rong, ZHANG Ming-zu, NI Pei-hong *

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Design and Application (Soochow University) Suzhou 215123, China)

Abstract: Fluorinated polymers have received much attention recently because of their excellent physical and chemical properties. According to different monomers, fluorinated polymers with different structures can be synthesized by different method such as controlled/‘living’ polymerization; atom transfer radical polymerization (ATRP), atom transfer radical-self-condensing vinyl polymerization (ATR-SCVP), reversible addition-fragmentation transfer (RAFT), nitroxide-mediated polymerization (NMP), living cationic polymerization, living anionic polymerization, oxyanion-initiated polymerization; conventional free radical polymerization, emulsion polymerization and so forth. Living polymerization can provide the narrow molecular weight distribution and high conversion to polymers and polymerization. Polymers with different structures like linear, star-shape even branching can be synthesized through these methods. The recent progress of polymerization have been reviewed in this paper.

Key words: Fluorinated polymers; Controlled/living polymerization; Conventional free radical polymerization; Emulsion polymerization