

氟烯烃的活性/可控自由基聚合研究进展

戴静闻,白如科*

(中国科学院软物质化学重点实验室 中国科学技术大学高分子科学与工程系,合肥 230026)

摘要:含氟聚合物具有优异而独特的性能,主要是通过氟烯烃的聚合反应合成的。自从上世纪 90 年代以来,活性/可控自由基聚合反应获得极大的进展,发展了多种活性自由基聚合的方法,为聚合物的精确设计、合成提供了强有力的手段。氟烯烃的活性/可控自由基聚合反应研究始于上世纪 70 年代,碘转移聚合已经成功地应用于含氟热塑性弹性体的商业化生产。文献已经报道的氟烯烃活性/可控自由基聚合反应包括碘转移聚合(ITP)、烷基硼自由基聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)或黄原酸酯交换法(MADIX)等。通过这些方法可以制备出分子量确定、结构多样化的含氟聚合物,如嵌段、接枝和遥爪聚合物等,使含氟聚合物的应用范围得到进一步拓展。本文结合本课题组的研究工作,对氟烯烃活性/可控自由基聚合反应的研究进展进行了简要综述。

关键词:氟烯烃;含氟聚合物;活性聚合;可控聚合

引言

含氟聚合物是一类重要的高分子材料,因为具有独特、优异的性能,受到了人们的极大关注^[1~3]。含氟聚合物不仅热稳定性好、耐候性和抗溶剂能力强、化学惰性(耐酸碱),而且介电常数、表面能、摩擦系数和易燃性都较低,更为独特的是它显示出既疏水,又疏油的双疏性能。这些优异的性能主要归结于,氟原子具有较小的范德华半径,低的极化率和很强的电负性和 C—F 具有高的离解能($485\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。此外,含氟聚合物还具有丰富的物理形态,它能够以半结晶或完全无定型存在,可用作热塑性塑料、弹性体或热塑性弹性体。因此,含氟聚合物在建筑、石油化学、汽车工业、化学工程、航天航空和核能工业等领域都有广泛的应用。

目前,超过 50% 的聚合物和 90% 的含氟聚合物是通过传统的自由基聚合的方法制备的^[4]。与逐步聚合、离子聚合方法相比,自由基聚合方法有以下优点:(1)原理和操作过程比较简单;(2)对温度和真空度的要求低;(3)相对于离子聚合,单体的纯度要求低;(4)在最终产物中不会有残留催化剂。然而,传统的自由基聚合方法也存在明显的缺点,如聚合物的分子量不可控,分子量分布宽,而且难以制备出复杂结构的聚合物,如嵌段共聚物。自上世纪 90 年代以来,活性自由基聚合领域取得了重大的进展^[5~7],相继发现了引发转移终止聚合(Iniferter)^[8~11]、氮氧稳定自由基聚合(NMP)^[12,13]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[14,15]和可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)^[16~18]等活性聚合体系。虽然活性自由基聚合有多种方法,但其基本原理是一致的,如图 1 所示。通过可逆终止或可逆链转移,使大部分聚合物链端活性种处于休眠状态,而活性种和休眠种可相互转变构成了快速化学平衡。这样,聚合体系中的活性种就能保持在较低的水平,并恒定不变,这就有效地避免了双基终止和不可逆终止或转移反应的发生。同时,也使得每个聚合物链都有相同的概率进行增长反应,从而使生成的聚合物具有均一的分子量。与传统自由基聚合相比,活性自由基聚合不仅可以有效地控制聚合物的分子量,而且可以制备复杂结构的聚合物,如遥爪、嵌段、接枝和星形聚合物等。

可以进行自由基聚合的含氟单体主要有两类:一类是侧基含氟而双键不含氟,如五氟苯乙烯、氟烷基

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.005

收稿:2014-10-13;修回:2014-10-29;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21174136);

作者简介:戴静闻,男,江苏盐城人,博士生,主要从事氟烯烃可控自由基聚合反应研究;

* 通讯联系人:Tel:0551-63600722, E-mail: bairk@ustc.edu.cn.

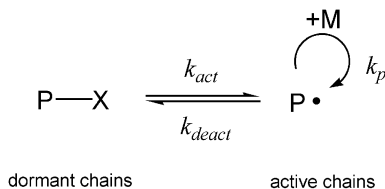


图 1 可控自由基聚合活性种与休眠种的快速平衡

Figure 1 Fast equilibrium between active macroradicals and dormant chains in controlled radical polymerization

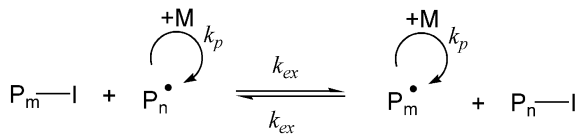
丙烯酸酯等;另一类是双键上含氟的氟烯烃,如四氟乙烯、三氟氯乙烯和偏氟乙烯等。前一类单体的活性自由基聚合反应行为与非氟单体相似,其研究进展综述已有文献报道,本文不在重复。目前,氟烯烃仍然是制备含氟聚合物的主要单体。由于氟原子在双键上,氟烯烃显示出不同于普通烯烃单体的聚合行为,大多数含氟聚合物是通过传统的自由基聚合得到的。氟烯烃的可控自由基聚合的研究,如氟烯烃的碘转移聚合(ITP)早在上世纪 70 年代末就已有报道,而且在 1984 年就应用于商业化含氟热塑性弹性体的生产。不过,与普通单体的活性自由基聚合相比,氟烯烃的活性/可控自由基聚合的研究进展比较缓慢,除了氟烯烃的碘转移聚合外,其它聚合方法报道较少。这是由于氟烯烃不仅具有其独特的聚合反应特性,而且生成的含氟聚合物通常难以溶解于有机溶剂,从而造成了对其活性自由基聚合反应研究的困难。直到上世纪 90 年代末,特别是近十年来,有关氟烯烃的活性/可控自由基聚合的报道多了起来。开展氟烯烃的活性/可控自由基聚合反应的研究,不仅可以揭示氟烯烃的化学特性,而且可以为分子量精确可控、结构多样性的含氟聚合物的设计和合成提供理论依据和实验方法。近年来,本课题组开展了氟烯烃的活性/可控自由基聚合反应的研究,本文结合我们在该领域的研究结果,对氟烯烃活性/可控自由基聚合的研究进展进行了综述。

1 氟烯烃的活性/可控自由基聚合

众所周知,由于含氟均聚物,如聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯容易结晶,导致其在有机溶剂中的溶解性差,难以进行成型加工^[19]。与氟烯烃的均聚合相比,共聚合不仅可以有效解决其均聚物难以溶解、难以加工的问题,还可以通过共聚单体的改变,引入功能性的官能团,从而实现功能含氟聚合物。目前,除了有少量关于偏氟乙烯的均聚合反应的报道之外,氟烯烃可控自由基聚合的研究主要集中于共聚反应。通常氟烯烃的共聚合分为两大类^[20~22]:一类是氟烯烃之间的共聚合,常见的氟烯烃包括偏氟乙烯(VDF)、四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)和六氟丙烯(HFP)等;另一类是氟烯烃与非氟单体之间的共聚合,常见的非氟单体包括乙烯、丙烯、乙烯基醚和乙烯基酯等。

1.1 氟烯烃的碘转移聚合(ITP)

碘转移聚合是由调聚反应发展而来的一种聚合方法^[23],它适用于大多数氟烯烃单体(如 VDF, TFE)的聚合,也是目前在工业上已经成功应用的一种聚合方法。碘转移聚合反应的机理如图 2 所示^[24,25]。在氟烯烃的碘转移聚合中,休眠种通常是链端的 C—I 键,由于氟碳自由基向其转移的速度(在 74℃ 下, $C_{tr}=7^{[26]}$)大于双基终止的速度,借助于休眠种和活性种之间的可逆转换,使得自由基聚合反应具有可控性。

图 2 碘转移聚合反应的机理^[24,25]Figure 2 Mechanism of iodine transfer radical polymerization (ITP)^[24,25]

上世纪 70 年代末,日本大金公司的 Tatemoto 等就进行了碘转移聚合(ITP)的研究,并于 1978 年申

请了专利^[27]。1980 年, Tatemoto 等^[28]报道了偏氟乙烯与六氟丙烯的乳液碘转移聚合。他们发现通过调节引发剂与全氟烷基碘的浓度, 可以使共聚物的分子量在 $900 \sim 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间进行调控, 且分子量分布小于 1.3。大金公司利用此方法首次制备出含氟热塑性弹性体, 该弹性体是一种偏氟乙烯和六氟丙烯的三嵌段共聚物, 即 PVDF-*b*-poly(VDF-*co*-HFP)-*b*-PVDF。由于这种热塑性弹性体具有非常好的化学惰性和耐候性, 在 1984 年大金公司就实现了商业化生产。此后, 关于氟烯烃碘转移聚合有大量的专利报道^[29], 包括四氟乙烯、三氟氯乙烯、全氟乙烯基醚等的聚合。虽然有众多的专利报道了氟烯烃的碘转移聚合, 但对聚合反应基本理论的研究相对较少。

随着各种新型聚合介质的发展, 超临界二氧化碳(scCO₂)以其廉价低毒, 不易燃, 易回收和环境友好等优点从传统聚合介质中脱颖而出。2007 年, Beuermann 等^[30]用 C₆F₁₃I 和 IC₆F₁₂I 为链转移剂, 在 120℃, 1500bar 下, 实现了偏氟乙烯超临界二氧化碳的碘转移聚合。聚偏氟乙烯在超临界二氧化碳中具有较好的溶解性, 聚合体系始终保持均相, 得到的聚合物分子量分布也较窄(PDI=1.2~1.5)。

2005 年, Ameduri 等^[31]研究发现, 不同的全氟烷基碘链转移剂对偏氟乙烯碘转移聚合的可控性具有很大的影响。在溶液聚合中, 以 C₆F₁₃I 作为转移剂时可以实现偏氟乙烯的可控自由基聚合, 而用 HCF₂CF₂CH₂I 时, 聚合反应则不具有可控性。这主要是由于 HCF₂CF₂CH₂I 中的 C—I 键比 C₆F₁₃I 的更为稳定, 链自由基不能有效地与其发生链转移反应, 从而致使聚合反应不可控。同年^[32], 他们还证实了在偏氟乙烯这类结构非对称的单体, 在碘转移聚合中, 由于不可避免地产生 CH₂—I 的末端, 导致聚合反应的可控性变差, 因而分子量分布变宽。

有关氟烯烃和(甲基)丙烯酸酯的可控自由基共聚合鲜有报道, 这主要是因为氟烯烃单体的活性远低于(甲基)丙烯酸酯, 即氟烯烃共聚 Q 值远低于(甲基)丙烯酸酯^[33]。2009 年, Ameduri 课题组^[34]报道了偏氟乙烯与 2-三氟甲基丙烯酸(MAF)的共聚合反应。2-三氟甲基丙烯酸是一类特殊的单体, 通常只能进行阴离子均聚, 难以发生自由基均聚。该课题组用全氟二碘己烷 IC₆F₁₃I 为转移剂, 实现了偏氟乙烯与六氟丙烯和三氟甲基丙烯酸的三元共聚合(见图 3)^[35], 制备了三元共聚物 Poly(VDF-*co*-HFP-*co*-MAF)。将此三元共聚物与纳米二氧化硅原位混合, 生成一种高热稳定性的纳米复合材料。另外, 将这种含氟三嵌段共聚物与聚苯乙烯-*b*-聚(2-乙基吡啶)-*b*-聚乙二醇(PS-*b*-P2VP-*b*-PEO)三嵌段共聚物共混, 通过 MAF 与 P2VP 之间的氢键作用, 形成半径为 13~31nm 的核壳结构的胶束^[36]。

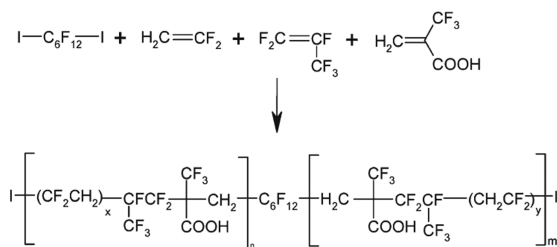


图 3 VDF、HFP 和 MAF 的碘转移聚合^[35]

Figure 3 Iodine transfer terpolymerization of VDF, HFP and MAF^[35]

全氟乙烯基醚是第二代氟烯烃单体, 它难以发生均聚合反应($r=0$), 但可以和偏氟乙烯、四氟乙烯进行自由基共聚合^[37]。通过共聚反应引入全氟乙烯基醚单元可以调控 PVDF 和 PTFE 的结晶性, 从而改善它们在有机溶剂中的溶解性和可加工性^[38]。虽然全氟乙烯基醚与其它氟烯烃的自由基共聚合已有很多专利和文章的报道, 但鲜有关于可控自由基聚合的报道。2010 年, Ameduri 课题组^[39]用乳液聚合的方法, 进行了 VDF 与三氟甲基全氟乙烯基醚(PMVE)的碘转移聚合(见图 4)。他们分别用了 C₆F₁₃I 和 IC_nF_{2n}I 两种链转移剂, 后者可以制备出双端含碘的全氟遥爪聚合物。通过调节链转移剂的用量, 可以获得分子量在 $1000 \sim 18000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内的共聚物。该共聚物在室温下是弹性体, 其玻璃化转变温度依赖于共聚物的组成, 可在 -63℃ 到 -35℃ 内调节。

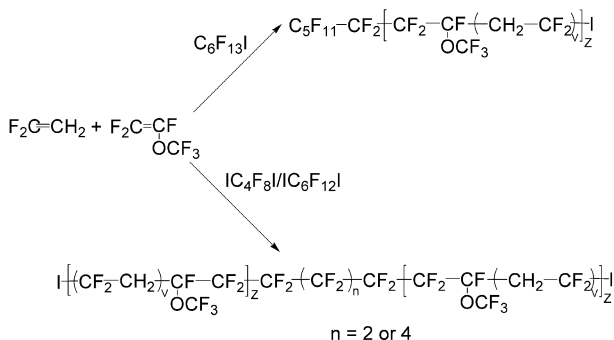


图 4 在全氟碘代烷或全氟二碘代烷存在下, VDF 和 PMVE 的自由基共聚合^[39]

Figure 4 Radical copolymerization of PMVE and VDF performed in the presence of either monofunctional or bifunctional fluoroiodinated chain transfer agents (CTAs)^[39]

2012 年, Asandei 课题组^[40]利用十羰基锰($\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$)、全氟烷基碘, 实现了偏氟乙烯在室温、低压、可见光照射下的可控自由基聚合, 其反应机理如图 5 所示。全氟烷基碘在体系中既是引发剂, 也是链转移剂。首先, $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ 分子通过可见光激发后发生断裂, 产生亲卤的自由基 $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$; 该自由基进一步夺取全氟烷基碘中碘原子生成了全氟烷基自由基, 由此引发偏氟乙烯进行聚合反应。通过增长链自由基向氟烷基碘的链转移反应, 使增长链自由基在活性种与休眠种之间的可逆转化, 从而实现可控自由基聚合。利用此方法, 以末端含有氟烷基碘的 PVDF 为大分子引发剂, 引发其它单体(如苯乙烯)的可控自由基聚合, 从而合成 PVDF 的嵌段共聚物。

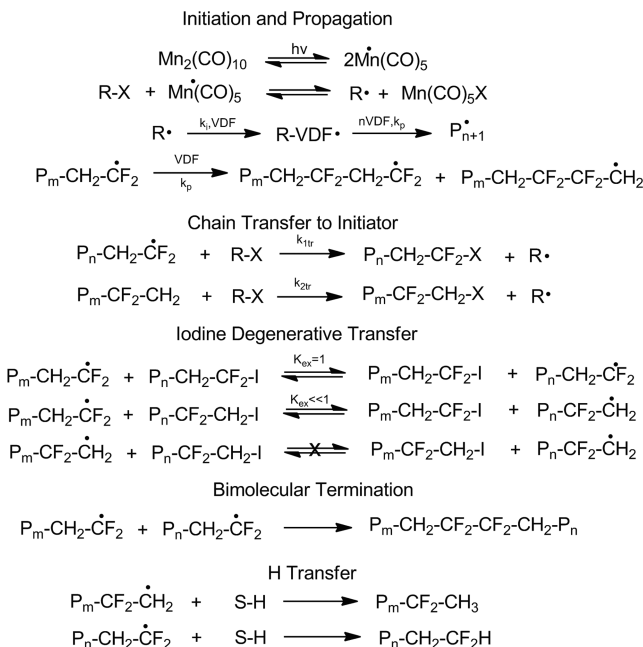


图 5 光引发 $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ 的 VDF 可控自由基聚合^[40]

Figure 5 $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ -Photomediated controlled radical polymerization of VDF^[40]

2013 年, 该课题组又以 $(\text{CX}_3\text{CO}_2)_2\text{I}^{\text{III}}\text{Ph}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$) 为光引发剂^[41], 在室温、低压、可见光照射的条件下, 加入氟烷基碘或单质碘为链转移剂, 实现了 VDF 的可控自由基聚合, 其机理如图 6 所示。在可见光照射下, $(\text{CX}_3\text{CO}_2)_2\text{I}^{\text{III}}\text{Ph}$ 会发生分解反应生成自由基 $\text{CX}_3\cdot$ 。该自由基可以引发 VDF 聚合, 生成的链自由基再与氟烷基碘或单质碘进行碘转移反应, 通过可逆链转移反应使聚合反应得以延续。

1.2 氟烯烃的有机硼可控自由基聚合

1965 年, Natta 等^[42]就提出烷基硼化合物来调控聚合的方法, 其主要原理如图 7 所示。烷基硼首先

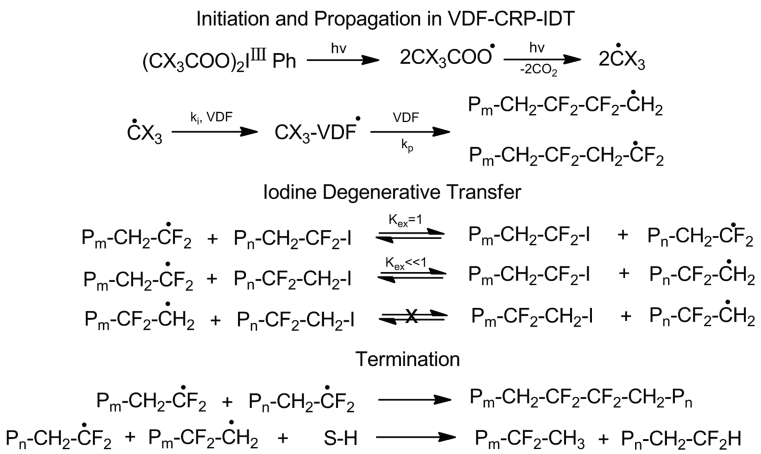


图 6 光引发(CX₃CO₂)₂I^{III}Ph 的 VDF 的可控自由基聚合^[41]

Figure 6 (CX₃CO₂)₂IIIPh-photomediated controlled radical polymerization of VDF^[41]

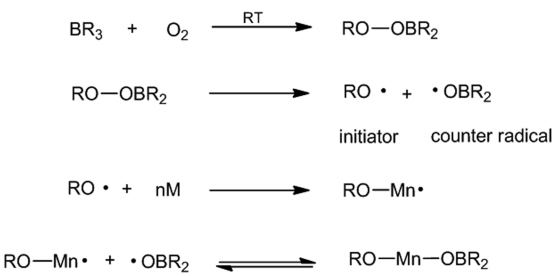


图 7 有机硼化合物调控的自由基聚合反应机理^[42]

Figure 7 Mechanism of radical polymerization controlled by organic boron species^[42]

与氧气反应生成 RO—OBR₂,该过氧化物的 O—O 键均裂产生 RO•和 R₂BO•两种自由基。RO•自由基能够引发单体聚合,而 R₂BO•是一种稳定自由基,不能够引发单体聚合,但能够捕捉增长链自由基,能够在活性种和休眠种之间形成快速可逆平衡,从而实现了可控聚合。

2002 年,Chung 等^[43]首次将这种方法引入到了氟烯烃的可控自由基聚合反应。他们没有采取氟烯烃传统的乳液、悬浮或溶液聚合,而是在室温下,通过压力将偏氟乙烯、三氟乙烯(TrFE)、三氟氯乙烯压缩成液体,然后加入定量的烷基硼和氧气,从而实现了氟烯烃单体的本体自由基聚合(见图 8)。研究表明,制备的调聚物分子量大小可控,分子量分布比较窄;同时,可以引入少量第三单体 CTFE(<8%),生成三元共聚物。第三单体的引入能够极大的改变聚合物链的构象,使得该三元共聚物在室温下就显现出高介电常数(>70)和强电响应性(>4%),因而它是一种性能良好的新型铁电体材料。

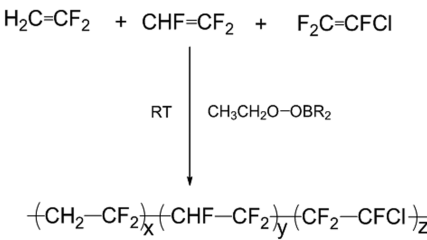


图 8 有机硼调控 VDF、TrEF 和 CTFE 的自由基聚合^[43]

Figure 8 Controlled radical copolymerization of VDF, TrFE and CTFE by organic boron species^[43]

接着, Chung 课题组^[44]在 2007 年利用该方法,详细地研究了烷基硼调控的偏氟乙烯自由基聚合反

应,获得了双端硅烷基聚偏氟乙烯遥爪聚合物(见图 9)。在偏氟乙烯的有机硼自由基聚合中,聚合物链的起始端是硅烷基团,另一端是增长链自由基或烷基硼的休眠种。由于增长链会发生双基终止反应,从而生成了双端含有硅烷基团的遥爪聚合物。这种聚合物的硅烷基团具有进一步反应的活性,因此,可以与粘土复合,制备有机-无机复合材料。但由于聚合中存在链转移反应,聚合物的末端硅烷基含量最多只能达到 72%,使得其粘土混合的效果不理想。

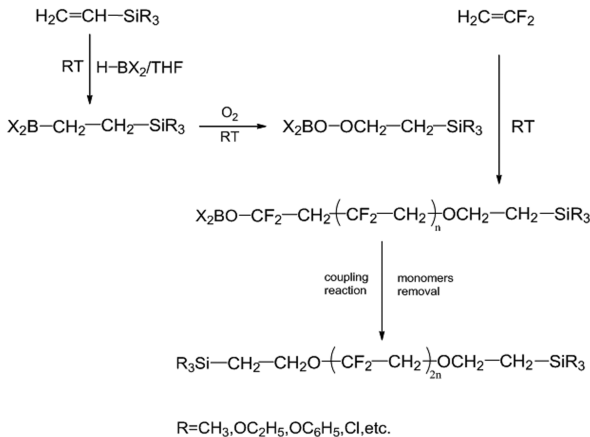


图 9 通过功能性有机硼引发剂,制备含氟遥爪聚合物^[44]

Figure 9 Synthesis of chain end functionalized fluoropolymers by functional borane initiators^[44]

同年,他们报道了在有机硼调控下,偏氟乙烯、三氟氯乙烯和 4-烷氧基二甲基硅-1,1,2-三氟丁烯单体的三元共聚物(见图 10)^[45]。由于 4-烷氧基二甲基硅-1,1,2-三氟丁烯单体的引入,增加了聚合中的烷氧基硅官能团的数量,将其用于制备与粘土的复合材料时,获得了良好的性能。

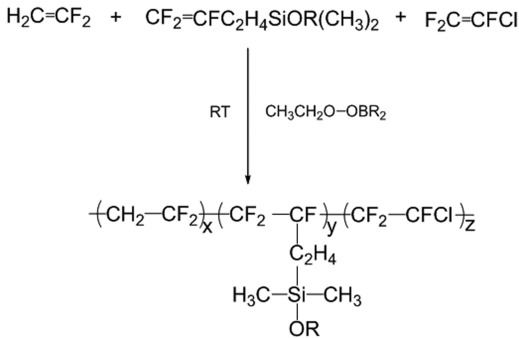


图 10 有机硼调控 VDF、CTFE 和 4-烷氧基二甲基硅-1,1,2-三氟丁烯的自由基共聚合^[45]

Figure 10 Radical copolymerization of VDF with CTFE and 4-alkoxydimethylsilyl-1,1,2-trifluorobutene controlled by an triethoxysilane Borinate^[45]

1.3 氟烯烃的原子转移自由基聚合

关于氟烯烃的原子转移自由基聚合(ATRP)报道较少。2002 年,Feiring 课题组^[46]首次报道了以金属为催化剂、全氟烷基磺酰氯为引发剂,引发偏氟乙烯和六氟丙烯的自由基共聚合反应。他们尝试了不同的金属,发现铜、镍、铁的金属或金属盐都能够催化全氟磺酰氯引发氟烯烃共聚合。但是,由于共聚物在有机溶剂中难以溶解,导致聚合物的结构无法进行表征,也无法对聚合反应行为进行探究。

2003 年,上海交通大学颜德岳院士课题组^[47]以 CuCl 为催化剂,联吡啶位配体,研究了三氟氯乙烯与对氯甲基苯乙烯的超支化聚合,反应式如图 11 所示。三氟氯乙烯是缺电子的单体,对氯甲基苯乙烯是富电子单体,两者可以形成电荷转移络合物(charge transfer complex),在自由基引发条件下可以进行交替共聚。研究结果表明,随着单体的转化率逐渐增加,超支化聚合物的分子量也逐渐增大。

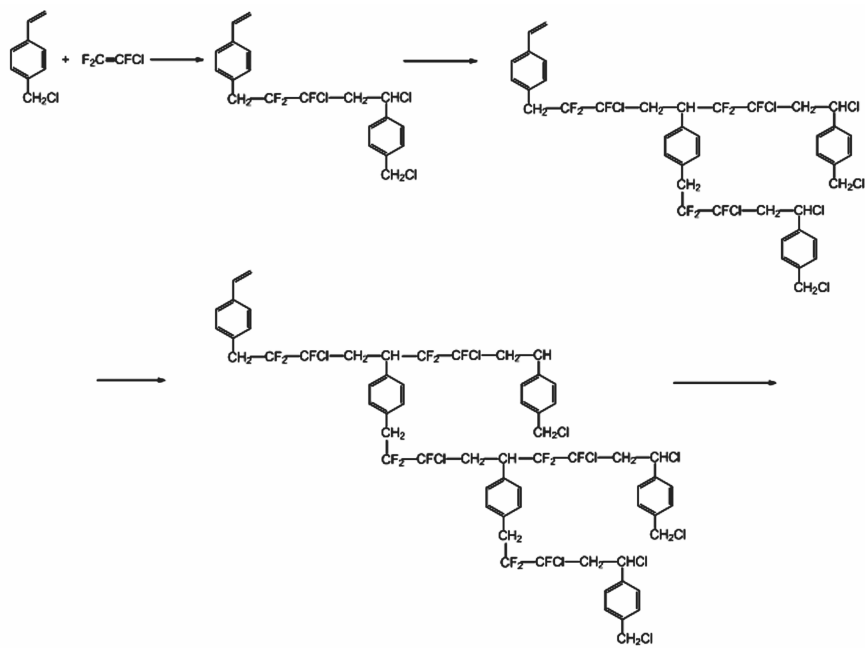


图 11 含氟超支化聚合物的聚合机理^[47]

Figure 11 Polymerization mechanism for synthesis of the hyperbranched polymer^[47]

1.4 氟烯烃的 RAFT/MADIX 自由基聚合

2011 年, Ameduri 课题组^[48]以过氧化新戊酸叔丁酯(TBPPi)为引发剂, 以含氟黄原酸酯作为链转移剂, 研究了偏氟乙烯和三氟甲基丙烯(TFP)的自由基共聚合反应。虽然没有给出聚合动力学的相关数据, 但研究结果表明单体转化率随时间而逐步增加, 且共聚物分子量分布较窄(PDI<1.5), 这表明聚合反应具有活性特征。通过¹H NMR 谱图分析, 可以确认在共聚物的末端带有黄原酸酯官能团。以此共聚物作为大分子链转移剂, 进行醋酸乙烯酯(VAc)单体的扩链聚合反应, 得到了两嵌段共聚物。将共聚物中醋酸酯单元在酸性下水解成羟基, 从而获得了一种新型的两嵌段的含氟表面活性剂(如图 12 所示)。

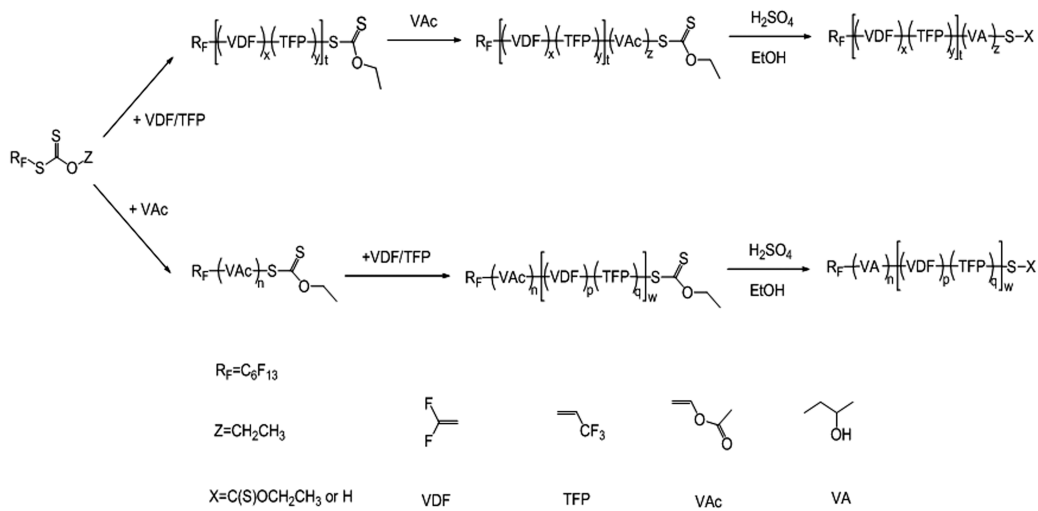


图 12 制备基于 VDF、TFP 和 VAc 的两亲性嵌段聚合物的方法^[48]

Figure 12 Strategies for the preparation of amphiphilic block copolymers based on VDF, TFP and VAc^[48]

2012 年, 该课题组有通过偏氟乙烯的活性自由基聚合反应制备了一种新型含氟聚合物的表面活性剂, 其合成路线如图 13 所示。首先通过 RAFT/MADIX 聚合, 制备出聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)低聚物。10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.005

体,然后再通过偏氟乙烯和三氟甲基全氟乙烯基醚(PMVE)的扩链聚合反应,制备了含氟两嵌段共聚物。由于氟烷基链段与超临界二氧化碳有较好的相容性,因此,该两嵌段共聚物可以作为表面活性剂用于超临界二氧化碳为介质的聚合反应体系^[49]。

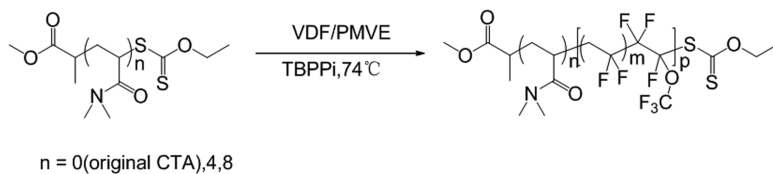


图 13 通过 RAFT/MADIX 聚合制备基于 VDF 的含氟两亲性共聚物^[49]

Figure 13 Synthetic procedure for the direct synthesis of VDF-based copolymers by RAFT/MADIX^[49]

2013 年,同一课题组^[50]利用黄原酸酯为链转移剂,双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯为引发剂,成功实现了叔丁基-2-三氟甲基丙烯酸酯(MAF-TBE)和偏氟乙烯的可控自由基共聚合,反应式如图 14 所示。通过调节单体、链转移剂的浓度,可以获得分子量在 $1500 \sim 40000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内的含氟共聚物,聚合物的分子量分布相对较窄($\text{PDI} < 1.8$)。

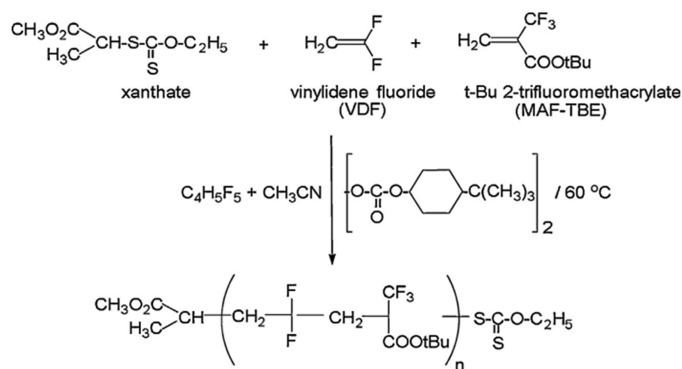


图 14 VDF 和 MAF-TBE 的 RAFT/MADIX 的聚合^[50]

Figure 14 Radical copolymerization of VDF with MAF-TBE controlled by RAFT/MADIX^[50]

2011 年,作者课题组^[51]在室温⁶⁰Co γ -射线辐照条件下,以黄原酸酯乙氧基二硫代甲酸苄酯(BEDTC)为链转移剂,成功地实现了三氟氯乙烯和乙烯基丁醚(BVE)的 RAFT/MADIX 共聚合(见图 15)。CTFE 是缺电子单体,其 e 值为 1.56,而 BVE 是富电子单体,其 e 值为 -1.5 ,它们不能够发生自由基均聚,但可以发生交替共聚合反应。通过¹H NMR 和¹⁹F NMR 谱图分析表明,获得的聚合物为交替共聚物(如图 16、图 17 所示)。聚合反应动力学的研究结果(如图 18、图 19 所示)表明,在 γ -射线辐射下,CTFE 和 BVE 的 RAFT/MADIX 聚合反应的 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合时间呈线性关系。同时,共聚物的分子量随着单体的转化率呈现线性增长关系,且分子量的分布小于 1.40。这些实验结果都证明,CTFE 和 BVE 的聚合反应符合活性/可控自由基聚合特征。利用 γ -射线引发聚合的优点在于,无需加入引发剂,而且聚合反应可以在室温或更低的温度下进行。因为氟烯烃在常温下为气体,低温下可以增大氟烯烃在溶剂中溶解度,从而有利于聚合反应的进行。同时,可以降低聚合反应体系的压力,有利于实验操作安全。

2013 年,作者报道了^[52]在室温⁶⁰Co γ -射线辐照条件下,由黄原酸酯乙氧基-二硫代甲酸酯基乙酸乙酯(EECTTA)调控的六氟丙烯和乙烯基丁醚的 RAFT/MADIX 聚合反应。聚合反应动力学与扩链聚合的研究结果表明,聚合反应具有活性自由基聚合的特征。通过¹H NMR 和¹⁹F NMR 谱图,研究了大分子链末端与硫相连的单元,发现同时存在 BVE 和 HFP 两种单元。将该共聚物进一步进行六氟丙烯的扩链聚合,使聚合物末端单元变为与氟烷基相连的黄酸酯端基。然后,用过氧化间氯苯甲酸将黄酸酯基氧化,使其转化成为了氟磺酸基团(见图 20)。此研究工作不仅实现了六氟丙烯与乙烯基醚单体的活性/可控

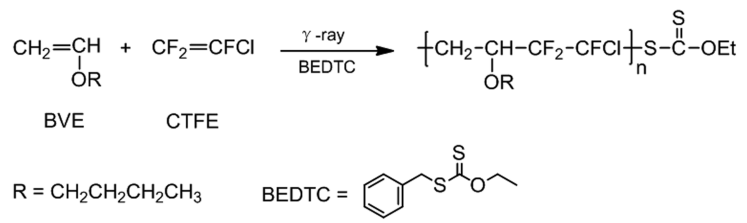


图 15 γ -射线辐照下,CTFE 和 BE 的 RAFT/MADIX 自由基共聚合^[51]

Figure 15 RAFT/MADIX copolymerization of CTFE and BVE under ⁶⁰Co γ -ray irradiation^[51]

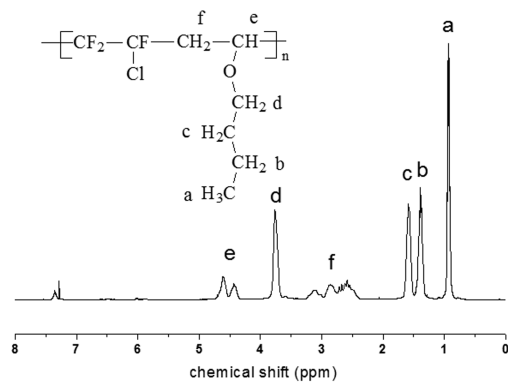


图 16 poly(CTFE-alt-BVE)的¹H NMR 谱图^[51]

Figure 16 ¹H NMR spectrum of poly(CTFE-alt-BVE)^[51]

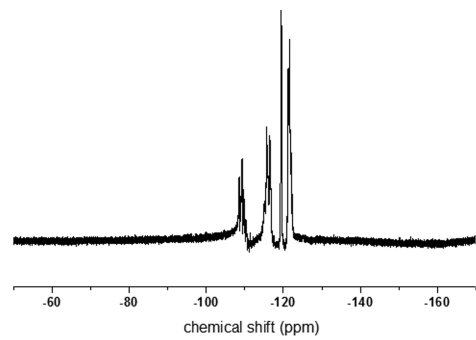


图 17 poly(CTFE-alt-BVE)的¹⁹F NMR 谱图^[51]

Figure 17 ¹⁹F NMR spectrum of poly(CTFE-alt-BVE)^[51]

自由基聚合,更重要的是提供了一种制备氟磺酸的新方法。

2014 年,在黄原酸酯 BEDTC 调控下,又利用室温⁶⁰Co γ -射线辐照引发,成功地实现了三氟氯乙烯与 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)的 RAFT/MADIX 自由基共聚合^[53],得到了分子量可控、分子量分布较窄的含氟聚合物。动力学研究结果和扩链反应进一步表明该聚合反应符合活性/可控自由基聚合的特征(见图 21)。通过元素分析、¹H 和¹⁹F NMR 谱图分析证明,CTFE 与 NVP 发生共聚合反应生成了接近交替结构的共聚物。通常,CTFE 的共聚物都难以成膜,而作者获得的 CTFE 与 NVP 的共聚物具有良好的成膜性。随后,研究了不同分子量的含氟聚合物的成膜性,并考察了该聚合物膜的基本性能。实验结果表明,所制备的含氟聚合物膜不仅具有很好的力学性能和热稳定性,而且细胞毒性很低,具有良好的生物相容性。因此,有望作为一种生物医用材料应用。

最近,作者^[54]以 AIBN 为引发剂,黄原酸酯 BEDTC 为链转移剂,成功地进行了 CTFE 与 BVE 的 RAFT/MADIX 活性/可控自由基共聚反应,得到了分子量可控、分子量分布较窄的含氟聚合物。将该聚

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.005

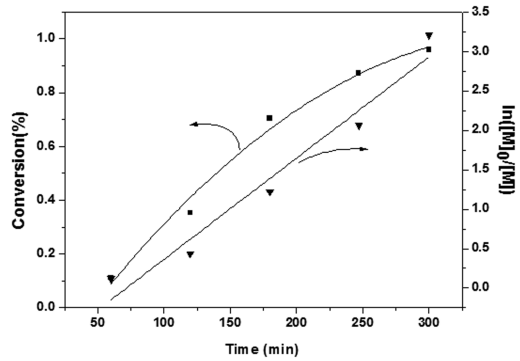


图 18 CTFE 和 BVE 共聚合转化率、 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合时间的关系^[51]

Figure 18 Conversion and $\ln([M]_0/[M])$ as a function of polymerization time for the copolymerization of CTFE and BVE^[51]

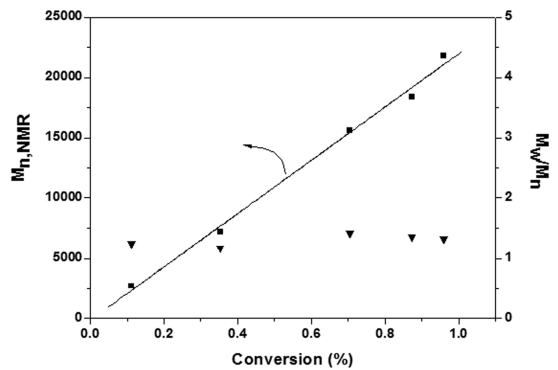


图 19 CTFE 和 BVE 共聚合分子量与转化率的关系^[51]

Figure 19 Molecular weight and molecular weight distribution as a function of monomer conversion for the copolymerization of CTFE and BVE^[51]

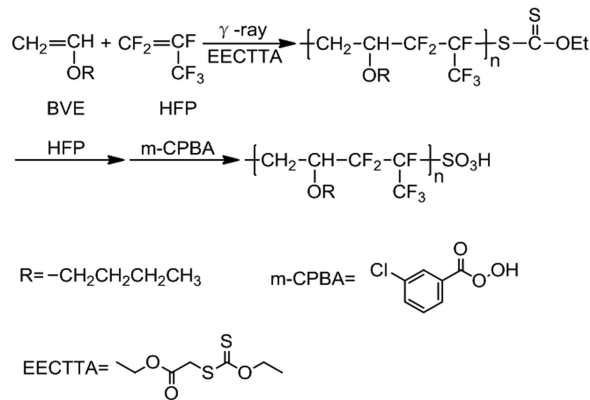


图 20 HFP 和 BVE 的 RAFT/MADIX 聚合和氟磺酸的制备^[52]

Figure 20 Copolymerization of HFP and BVE and the transformation reaction of the xanthate end group into sulfonic acid^[52]

合物作为大分子链转移剂,进行醋酸乙酯(VAc)的扩链聚合反应,制备了含氟两嵌段共聚物。然后,在碱性条件下进行聚醋酸乙烯酯的醇解反应,使聚醋酸乙烯酯转化为聚乙烯醇。最后以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为交联剂,二月桂酸二丁基锡(DBTDL)为催化剂,制备了一种新型的含氟聚氨酯(见图 22)。这种含氟聚氨酯具有良好的成膜性能,可用作涂层材料。本研究为设计、合成性能更加优异的含氟聚氨酯开辟了一条新的途径。

参考文献:

- [1] Scheirs J. Modern Fluoropolymers. New York: Wiley, 1997: 435~485.
- [2] Hougham G, Cassidy P E, Johns K, Davidson T. Fluoropolymers Synthesis, New York: Kluwer Academic publishers, 2001: 199~200.
- [3] Ameduri B, Boutevin B. Well Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2004: 23~348.
- [4] Ameduri B. Macromolecules, 2010, 43(24): 10163~10184.
- [5] Destarac M. Macromol React Eng, 2010, 4(3/4): 165~179.
- [6] Tatemoto M, Morita S. USP, 4 361 678; 1982.
- [7] Matyjaszewski K, Gnanou Y, Liebler L. Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, 295~349.
- [8] Otsu T, Yoshida M. Macromol Rapid Commun, 1982, 3(2): 127~135.
- [9] Sebenik A. Prog Polym Sci, 1998, 23(5): 875~917.
- [10] Otsu T, Matsumoto A. Adv Polym Sci, 1998, 136: 75~134.
- [11] Otsu T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(12): 2121~2136.
- [12] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. Chem Rev, 2001, 101(12): 3661~3688.
- [13] Sciannamea V, Jerome R, Detrembleur C. Chem Rev, 2008, 108(3): 1104~1126.
- [14] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem Rev, 2001, 101(12): 3689~3720.
- [15] Ouchi M, Terashima T, Sawamoto M. Chem. Rev, 2009, 109(11): 4963~5124.
- [16] Boyer C, Bulmus V, Davis T, Ladmiral V, Liu J, Perrier S. Chem Rev, 2009, 109(11): 5402~5436.
- [17] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Aust J Chem, 2005, 58(6): 379~410.
- [18] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Aust J Chem, 2009, 62(11): 1402~1472.
- [19] Taguet A, Ameduri B, Boutevin B. Adv Polym Sci, 2005, 184: 127~211.
- [20] Tabata Y, Plessis D. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1971, 9(12): 3425~3435.
- [21] Tournut C. Macromol Symp, 1994, 82(1): 99~109.
- [22] Hansen N M L, Jankova K, Hvilsted S. Eur Polym J, 2007, 43(2): 255~293.
- [23] Boutevin B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(18): 3235~3243.
- [24] Oka M, Tatemoto M. In Contemporary Topics in Polymer Science, New York: Plenum Press, 1984, 4: 763~781.
- [25] David G, Boyer C, Tonnar J, Ameduri B, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. Chem Rev, 2006, 106(9): 3936~3981.
- [26] DeSimone J M, Maury E E, Menciloglu Y Z, McClain J B, Romack T J, Combes J R. Science, 1994, 265(5170): 356~359.
- [27] (a) Tatemoto M, Nakagawa T. GP, 2 729 671. 1978.
(b) Tatemoto M, Nakagawa T. USP, 4 158 678. 1979.
- [28] Tatemoto M, Morita S. USP, 4 361 678. 1982.
- [29] (a) Tatemoto M. EP, 399 543. 1990.
(b) Wlassics I, Tortelli V, Navarrini W, Albano M. USP, 5 902 857. 1999.
- [30] (a) Beuermann S, Imranul H M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45(23): 5626~5631.
(b) Beuermann S, Imranul H M. Macromol Symp, 2007, 259(1): 210~217.
- [31] Boyer C, Valade D, Lacroix-Desmazes P, Ameduri B, Boutevin B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44(19): 5763~5777.
- [32] Boyer C, Valade D, Sauguet L, Ameduri B, Boutevin B. Macromolecules, 2005, 38(25): 10353~10362.
- [33] McElroy K T, Purrington S T, Bumgardner C L, Burgess J P. J Fluorine Chem, 1999, 95(1/2): 117~120.
- [34] Boyer C, Ameduri B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2009, 47(18): 4710~4722.
- [35] Tashima T, Nishiyama Y, Kikuchi M, Kostov G, Goto Y, Ameduri B. Macromolecules, 2011, 44(5): 1114~1124.
- [36] Gohy J F, Lefevre N, Haese C D, Hoepfner S, Schubert U S, Kostov G, Ameduri B. Polym Chem, 2011, 2(2): 328~332.
- [37] Tatemoto M, Amano T. EP, 77 998. 1982.
- [38] Otazaghine B, Sauguet L, Boucher M, Ameduri B. Eur Polym J, 2005, 41(8): 1747~1756.
- [39] Boyer C, Ameduri B, Hung M H. Macromolecules, 2010, 43(8): 3652~3663.
- [40] Asandei A D, Adebolu O I, Simpson C P. J Am Chem Soc, 2012, 134(14): 6080~6083.
- [41] Asandei A D, Adebolu O L, Simpson C P, Kim J S. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(38): 10027~10030.
- [42] Natta G, Allegra G, Bassi I W, Sianesi D, Caporiccio G, Torti T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1965, 3(12): 4263~4270.
- 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.005

- [43] Chung T C, Petchsuk A. *Macromolecules*, 2002, 35(20): 7678~7683.
- [44] Zhang Z C, Wang Z, Chung T C. *Macromolecules*, 2007, 40(15): 5235~5243.
- [45] Chung T C, Petchsuk, A. *Macromolecules*, 2002, 35(20): 7678~7683.
- [46] Feiring A E, Wonchoba E R, Davidson F, Percec V, Barboiu B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38(18): 3313~3320.
- [47] Wang W, Yan D, Bratton D, Howdle S M, Wang Q, Lecomte P. *Adv Mater*, 2003, 15(16): 1348~1350.
- [48] Kostov G, Boschet F, Buller J, Badache L, Brandsadter S, Ameduri B. *Macromolecules*, 2011, 44(7): 1841~1855.
- [49] Girard E, Marty J D, Ameduri B, Destarac M. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(2): 270~274.
- [50] Patil Y, Ameduri B. *Polym Chem*, 2013, 4(9): 2783~2799.
- [51] Liu L, Lu D, Wang H, Dong Q, Wang P, Bai R. *Chem Commun*, 2011, 47(27): 7839~7841.
- [52] Wang P, Dai J, Liu L, Dong Q, Jin B, Bai R. *Polym Chem*, 2013, 4(6): 1760~1764.
- [53] Wang P, Dai J, Liu L, Dong Q, Wang H, Bai R. *Polym Chem*, 2014, 5(21): 6358~6364.
- [54] Wang P, Lu D, Dai J, Liu L, Dong Q, Jin B, Bai R. Submitted to *Macromolecules*.

Progress in Living/Controlled Radical Polymerization of Fluoroalkenes

DAI Jing-wen, BAI Ru-ke*

(CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Fluorinated polymers exhibit excellent and unique properties and are mostly synthesized via radical polymerization of fluoroalkenes. Significant progresses have been achieved in living/controlled radical polymerization since 1990s. Several strategies for living/controlled radical polymerization have been developed and become powerful tools for precise design and synthesis of well-defined polymers. The living/controlled radical polymerization of fluoroalkenes was pioneered in the late 1970s, and the iodine transfer polymerization of fluoroalkenes was successfully used for commercial preparation of thermoplastic elastomers. The living/controlled radical polymerizations of fluoroalkenes reported in literatures include iodine transfer polymerization (ITP), atom radical transfer polymerization (ATRP), organic borinates and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT)/interchange of xanthates (MADIX). Based on these polymerizations, the well-defined fluorinated polymers have been prepared with controlled molecular weight and various architectures, such as telechelic, block and graft copolymers. This paper summarized recent progresses in living/controlled radical polymerization of fluoroalkenes, including our lab's achievements.

Key words: Fluoroalkenes; Fluoropolymer; Living polymerization; Controlled polymerization