

# 聚合物氟化改性

杨婷婷 王世敏 徐祖顺 程时远\*

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

**摘 要** 含氟聚合物具有优异的物理化学性质,除了由含氟单体聚合得到之外,对聚合物进行氟化改性也是制备含氟聚合物的有效途径。该方法补充和扩大了含氟聚合物的种类,为制备新的聚合物建立了新的方法和技术。本文综述了聚合物氟化改性的一般方法,介绍了国内外在此领域的研究现状。

**关键词** 含氟聚合物 氟化 聚合物改性

## Synthesis of Fluorinated Polymers by Chemical Modification

Yang Tingting, Wang Shimin, Xu Zushun, Cheng Shiyuan\*

(School of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

**Abstract** Polymers that contain atomic fluorine in or along the backbone possess many desirable physical and chemical properties. The synthesis of fluorinated polymers by means of chemical modification is reviewed in detail. The progresses in this field are introduced.

**Key words** Fluoropolymer, Fluorination, Polymer modification

含氟聚合物一般是指长链的碳氟化合物,包括含氟单体的均聚物,或者是由含氟单体与其它烯类单体共聚而得的一类聚合物,其中氟化单体占大部分<sup>[1]</sup>。F 原子引入后生成的碳氟键键能较大,与碳原子结合牢固,并且在碳骨架外层紧密堆积,有效地防止了碳原子及碳碳主链的暴露,故而含氟聚合物表现出了卓越的物理化学性质:表面能低,热稳定性、耐化学品性、耐候性好,只是与其它碳氢类聚合物相溶性差。

通常含氟聚合物的合成方法可分两大类:(1)含氟单体参与的均聚或共聚(例如聚四氟乙烯,PTFE),并且已有部分含氟聚合物的合成实现了商品化。但是由于含氟单体种类有限、市场价格昂贵,以及共聚反应时单体之间竞聚率的限制等,很大程度上阻碍了含氟聚合物的发展;(2)聚合物氟化改性,即利用化学改性的方法直接在碳氢类聚合物底物上引入氟原子或含氟基团,这一思路给含氟聚合物多样性开发提供了新途径。一些具有特殊结构和特殊性能的含氟聚合物用传统聚合方法很难合成,甚至有些根本不能合成,但用氟化改性法却能一举成功。与传统的聚合方法比较,聚合物氟化改性更容易实现在反应化学计量学及动力学方面的控制;此外,改性方法还可以进行分子设计,制备由直接聚合无法得到的大分子结构。

聚合物氟化改性的过程包括利用氟化试剂裂解和/或交联大分子底物,在大分子底物上随机

---

杨婷婷 女,24岁,硕士生,现从事含氟乳液的研究。\*联系人

2003-03-24 收稿,2003-09-08 修回

地或选择性地引入氟原子或含氟基团, 具有聚合物改性的一般特征, 如图 1 所示。

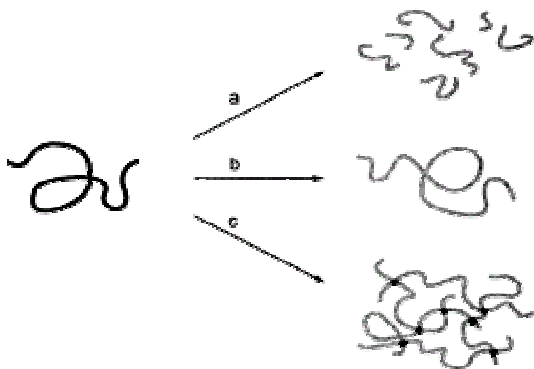


图 1 聚合物改性的基本特征<sup>[2]</sup>

Fig.1 General features of a polymer modification<sup>[2]</sup>

a 裂解; b 理想的改性反应, 既无裂解也无交联; c 交联

## 1 聚合物氟化改性的方法<sup>[2,3]</sup>

聚合物氟化改性就是利用分子链上含有的 C=C 不饱和键、羟基、酯基等多种活性点, 将其与各种氟化试剂反应进行修饰, 主要有四种合成方法, 代表性例子如图 2 所示。

### 1.1 F<sub>2</sub> 直接氟化

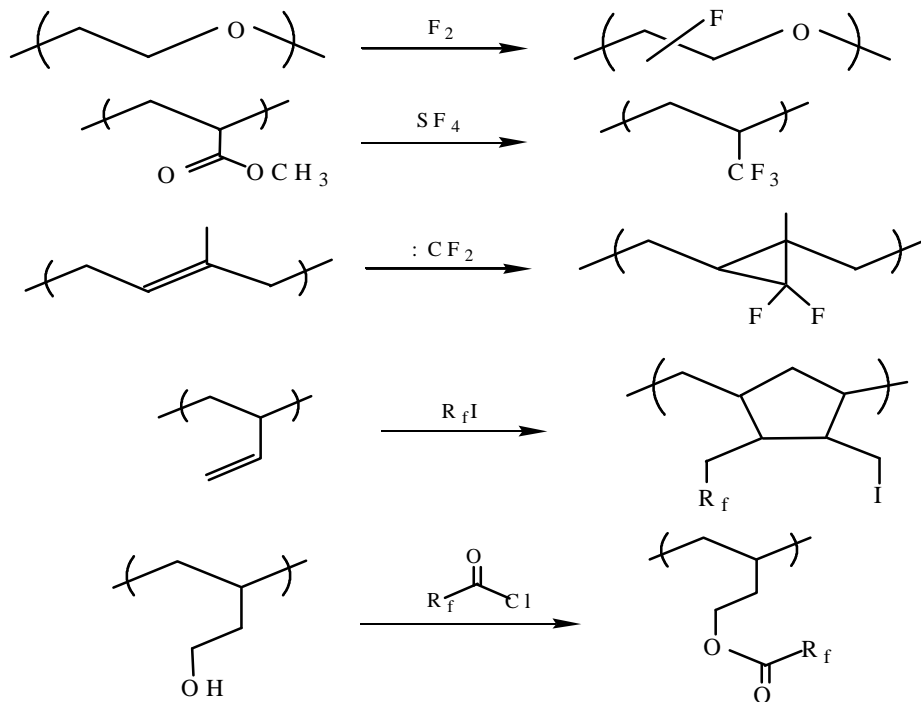


图 2 代表性的氟化改性的例子

Fig.2 Representative examples of polymer modification

早在 20 世纪 70 年代, 人们就已发现单质 F<sub>2</sub> 可以对大分子底物的表面进行氟化修饰<sup>[4,5]</sup>。在 He 气氛的环境下, 单质 F<sub>2</sub> 以气流束的形式按一定的速度通过聚合物粉末表面, 聚乙烯、聚苯

乙烯、聚丙烯腈等聚合物均能达到完全氟化,但不排除大分子链的裂解。

含氟聚醚耐热性好、耐腐蚀性优异、耐磨性、耐辐射性很好,因而可用作极端环境中长寿命的润滑剂。它通常是由氟化的环氧化合物开环聚合而得,但也可以由碳氢类聚醚直接氟化得到,只是聚合物底物分子裂解严重<sup>[6]</sup>。Chambers 等<sup>[7]</sup>发现聚醚与氟化烯烃加成以后的产物更易于被单质  $F_2$  直接氟化,分两步氟化的方法不仅可以在侧链上引入氟原子,还可以在大分子主链上也引入了氟原子。

## 1.2 与 $SF_4/HF$ 的反应

羧基氧原子很容易被  $SF_4$  中的氟原子选择性取代生成对应的二氟亚甲基— $CF_2$ —。单独使用  $SF_4$  对聚丙烯酸氟化改性时,会发现副反应严重,最终产物不溶。但是加入适量的  $HF$  后,不但可避免副产物的生成,而且羧基的转化程度更易控制<sup>[8]</sup>。另外,人们还发现与酯基相比,羧基更易被  $SF_4$  氟化<sup>[9]</sup>。比如,聚丙烯酸/丙烯酸酯共聚物与  $SF_4/HF$  反应时,在相对温和的条件下(比如  $20^\circ C$ , 20h),只有羧基转化为三氟甲基;如想要羧基、酯基二者同时氟化,要么延长反应时间(20~72h),要么提高反应温度(20~ $100^\circ C$ )。

## 1.3 二氟卡宾的引入

Pinazzi 等<sup>[10]</sup>在 1965 年最先报道了聚二烯烃与卤化卡宾的反应。从此,利用二氟卡宾、氯氟卡宾、二氟卡宾对聚合物改性的例子相继出现<sup>[11]</sup>。因为诸如异戊二烯、丁二烯等二烯烃类化合物 1,3-加成聚合的产物其主链上含有  $C=C$  双键,很容易被缺电子的含氟试剂进攻,例如二氟卡宾( $:CF_2$ )。卡宾呈电中性,且处于缺电子状态,卤素、烷氧、氨基等富电子基团都能提供多余电子对进入卡宾的空 p 轨道,从而处于稳定的单线态。单线态的卡宾能够选择性的进攻  $C=C$  形成环丙基,并且不影响原聚合物的空间结构。

1969 年首次实现含氟卡宾对聚乙烯膜的表面改性<sup>[12]</sup>。1986 年 Siddiqui 等<sup>[13]</sup>利用  $:CF_2$  对高分子量聚异戊二烯氟化时发现,最终产物中  $C=C$  双键的转化率可以在较宽的范围(18%~98%)内变动,但分子量分布明显变宽,说明还存在碳链的裂解或交联。尽管(三氟甲基)苯基汞断键生成  $:CF_2$  效率高,但出于其用量大、价格昂贵且毒性强等缺点的考虑,人们又尝试了六氟环氧丙烷,发现当温度高于  $165^\circ C$  时,六氟环氧丙烷断裂生成的  $:CF_2$ ,无论是对二烯烃类的均聚物还是共聚物在其氟化效果高达 99% 时,还能维持较窄的分子量分布<sup>[14]</sup>。Ren 等<sup>[15]</sup>发现,当二氟卡宾与聚苯乙烯-聚异戊二烯(PS-PI)的嵌段共聚物反应时,即使温度高达  $180^\circ C$ ,  $:CF_2$  还是选择性地进攻 PI 嵌段的  $C=C$  生成偕-二氟环丙基结构(见图 3)。定量引入二氟卡宾除能系统调节 PI 嵌段的氟化度之外,还能影响 PS 与 PI 两嵌段之间的相互作用<sup>[16]</sup>。当氟化程度较低时(双键的转化率<15%),聚苯乙烯与部分氟化的聚异戊二烯嵌段之间相容性变好,即相互作用因子  $c_{eff}$  变小。可能的原因是,PI 嵌段中氟化与非氟化的单元间相互作用过强,聚苯乙烯嵌段从中插入反而降低了体系的能量。随着氟化程度的增加,  $c_{eff}$  迅速增加到前者的 4 倍左右,嵌段之间的相容性变的更差。

## 1.4 全氟烷基的引入

二氟卡宾对聚二烯烃氟化改性有着自身的局限性,即在每个重复单元上至多只能引入两个氟原子。为了提高氟化效率,人们又开始探索在聚合物底物上引入全氟烷基的方法:一是利用

自由基聚合；二是利用活性点直接化学转变。

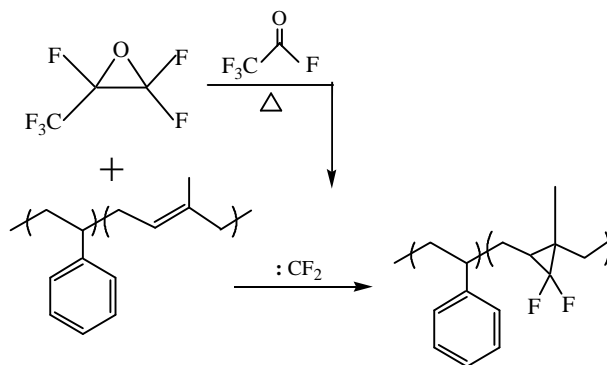


图 3 PS-PI 嵌段共聚物氟化示意图

Fig.3 Reaction scheme for the fluorination of PS-PI on the block polymer

**1.4.1 自由基聚合** 尽管自由基聚合反应会导致聚合物链裂解和/或交联等副反应发生，但由于其反应活性高，还是有人尝试用含氟自由基来改性聚合物。例如通用高分子聚丙烯被轰击掉 $\alpha$ -H后生成的叔自由基，与含氟丙烯酸酯自由基偶合完成氟化修饰，只是聚丙烯主链上 $\beta$ 断裂严重。为解决这一问题，可向熔融混合物中加入苯乙烯单体，因为苯乙烯极容易与叔自由基反应，从而减少了 $\beta$ 断裂的发生。而生成的聚苯乙烯大自由基又可以继续与氟化单体共聚<sup>[17]</sup>。李斌等<sup>[18]</sup>利用紫外光引发表面接枝聚合反应的方法，在低密度聚乙烯薄膜表面接枝含氟丙烯酸酯，发现改性后的薄膜表面对水的接触角明显增大，薄膜表面能降低。

全氟烷基化的芳香烃化合物在生物和物理等方面具有特殊用途<sup>[19]</sup>，人们采用含氟的过氧化物(如全氟烷基二酰基过氧化物)实现在聚苯乙烯芳环上接枝全氟烷基支链，机理见图 4 所示<sup>[20]</sup>。但 Zhou 等<sup>[21]</sup>对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三嵌段共聚物氟化实验时发现当氟化试剂与聚丁二烯嵌段的摩尔比大于 0.4 时，观察不到苯环的氟化，这说明氟化试剂更倾向于与烯烃发生单电子转移。全氟烷基二酰基过氧化物与 SBS 中的丁二烯嵌段反应时，其中一个全氟烷基直接接枝到聚合物主链上，另一个则通过酯键与主链相连。由于生成了较弱的酯键，所以氟化后的产物耐酸耐碱性比全氟聚苯乙烯要差。

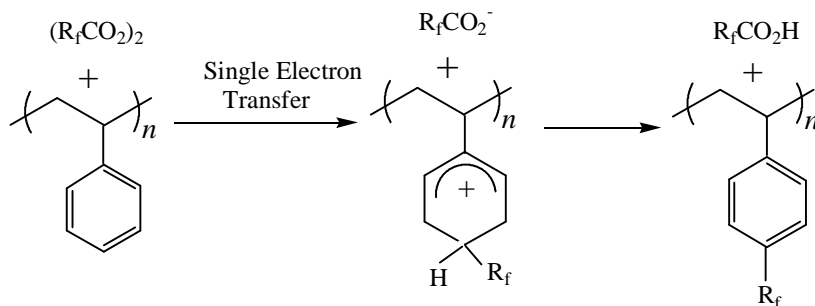


图 5 聚苯乙烯全氟烷基化的机理示意图

Fig.5 Mechanism scheme of perfluoroalkylation of polystyrene using acryl peroxides

近几十年人们对以全氟烷基碘化物  $R_fI$  作为氟化试剂进行了广泛的研究。早在 1974 年，利用  $R_fI$  与聚丁二烯末端的一OH 反应，生成全氟醚的结构，可以改善聚合物的斥水斥油性能<sup>[22]</sup>。

1997 年, 过氧化物作为热引发剂,  $F(CF_2)_{4-20}I$  加成到苯乙烯/丁二烯共聚物的丁二烯片段上, 所得产物可用作防污涂料<sup>[23]</sup>。最近, Ren 等<sup>[24]</sup>改用三乙基硼/空气引发, 发现全氟烷基选择性地加成在  $C=C$  上, 与苯环并无明显反应。光谱分析结果表明, 将近有 83% 左右的  $C=C$  都是与相邻的  $C=C$  成环, 只有 13% 的  $C=C$  是直接开环加成(见图 5)。由于生成的  $C-I$  键较弱, 所以还需氢化去碘处理, 以提高改性聚合物的热稳定性。

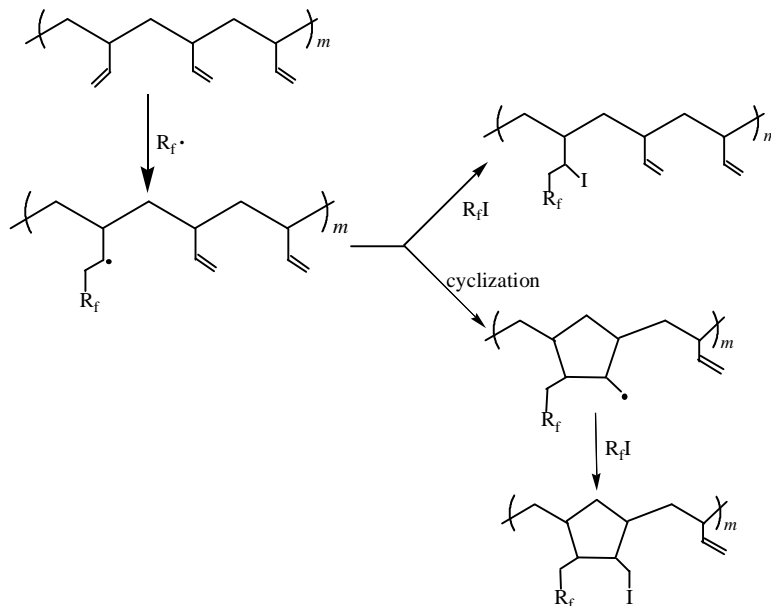


图 6 全氟烷基碘化物与 1,2-加成聚丁二烯自由基加成反应

Fig.6 Free radical addition of perfluoroalkyl iodides to 1,2-polybutadiene

还有一类聚合物自由基氟化改性的例子是用全氟硫醇  $R_fSH$  作为氟化试剂, 最早的报道出现在 1990 年, 利用光引发  $C_nF_{2n+1}C_2H_4SH$  ( $n$  为 6 或 8) 与聚丁二烯加成, 但该方法耗时长, 且设备复杂<sup>[25]</sup>。后来加以改进, 采用热引发取得了成功<sup>[26]</sup>。只是改性后的聚合物由于生成的  $C-S$  键能低于  $C-C$  键能( $C-C$ : 301 kJ/mol;  $C-S$ : 250.8 kJ/mol), 其分解温度不升反降。

1.4.2 化学转变 1,2-加成的聚二烯烃由于侧链上含有  $C=C$ , 因此可以进行自由基加成反应, 也可被亲核试剂进攻, 如全氟硅烷  $Si$  上的活泼氢进攻碳碳双键, 接枝全氟烷基<sup>[27,28]</sup>; 还可以将  $C=C$  转变成其它的反应基团后, 在聚合物主链上引入含氟基团的可能性将更多, 例如将  $C=C$  转化为羟基后, 通过酯化或硅偶联反应引入不同的全氟烷基片段<sup>[29]</sup>。

聚丙烯酸及其衍生物可以通过侧链上的羧基酯化、酯基水解、酯交换等途径制备新物质, 但就其氟化衍生物而言, 大多数都采用含氟丙烯酸酯单体直接聚合得到, 有关其聚合物氟化改性方面的讨论不多。最简单的例子就是聚丙烯酸侧链的羧基与全氟醇发生酯化, 生成对应的全氟烷基丙烯酸酯聚合物。

利用聚丙烯醇侧链上  $-OH$  的亲核性, 可与全氟烯烃或其衍生物反应生成全氟醚<sup>[30,31]</sup>。Nishino<sup>[32]</sup>将聚乙烯醇薄膜浸到含有全氟辛基硅烷的有机溶剂里, 在薄膜表面接枝全氟辛基。改性后 5 薄膜耐溶胀性、斥水性都有大幅度提高。纤维素每个重复单元上都含有三个羟基, 均可以和三氟乙氧基丙烯酸酯化, 通过控制反应温度及反应物之间的摩尔比, 羟基取代度  $DS$  可从  $<<1$

增加到完全取代 3<sup>[33]</sup>。

## 2 展望

聚合物氟化改性的方法是制备新型材料的有效途径。利用单质 F<sub>2</sub> 反应直接引入 C—F 键或利用氟化试剂处理引入含氟基团, 并不影响底物分子空间结构, 由此可以人为的设计具有特定物化性质的大分子结构, 而不用考虑其单体是否存在。但是, 目前聚合物氟化改性法仍存在需要解决的难题, 例如, (1)氟化过程中如何克服分子链裂解、交联; (2)目前报道的聚合物的氟化过程大多数只是停留在表面改性, 如何实现本体改性; (3)新的氟化试剂的研究开发; (4)对现有的操作过程进行改进等。总之就是以期含氟聚合物的合成设计沿着新特性、低成本、新应用的方向发展。

## 参考文献

- [1] C Tournut. *Macromol. Symp.*, 1994, 82: 99~109.
- [2] J J Reidinger, M A Hillmyer. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, 27: 971~1005.
- [3] M A Hillmyer, T P Lodge. *J Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40: 1~8.
- [4] R J Lagow, J L Margrave. *Proc. Acad. Sci.*, 1970, 67: 8A.
- [5] R J Lagow, J L Margrave. *Polym. Lett.*, 1974, 12: 177~184.
- [6] Gerhardt GE, R J Lagow. *J Org. Chem.*, 1978, 23: 4505~4509.
- [7] R D Chambers, A K Joel, A J Rees. *J Fluorine. Chem.*, 2000, 101: 97~105.
- [8] O Nuyken, W Dannhorn, W Obrecht. *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, 195: 3531~3539.
- [9] O Nuyken, W Dannhorn, W Obrecht. *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, 195: 3025~3031.
- [10] C Pinazzi, G Levesque. *CR Acad Sc Paris*, 1965, 260: 3393.
- [11] S Siddiqui, R E Cais. *Macromolecules*, 1986, 15: 595.
- [12] A J Osteraas, D A Olsen. *Nature*, 1969, 16: 4695~4704.
- [13] S Siddiqui, R E Cais. *Macromolecules*, 1986, 19: 595~603.
- [14] H Millauer, W Schwerferger, G Siegemund. *Angew Chem. Int Ed Engl.*, 1985, 24: 161~179.
- [15] Y Ren, T P Lodge, M A Hillmyer. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6830.
- [16] Y Ren, T P Lodge, M A Hillmyer. *Macromolecules*, 2000, 33: 866~876.
- [17] R A Tan, W Wang, G H Hu et al. *Eur. Polym. J.*, 1999, 35: 1979~1984.
- [18] 李 斌, 陈文广, 王晓工 等. *高分子学报*, 2002, 6: 786~790.
- [19] R Filler, Y Kobayashi. *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry*. New York: Elsevier, 1982.
- [20] Z B Zhou, H Y He, Z Y Weng et al. *J Fluorine. Chem.*, 1996, 79: 1~5.
- [21] Z B Zhou, H Y He, Z Y Weng et al. *J Fluorine. Chem.*, 2000, 104: 285~290.
- [22] J L Villa, H Iserson. *GP*: 2,325,561, 1974.
- [23] D D May. *USP*: 5,681,902, 1997.
- [24] Y Ren, T P Lodge, M A Hillmyer. *Macromolecules*, 2001, 34: 4780~4787.
- [25] B Boutevin, Y Hervaud, M Nouri. *Eur. Polym. J.*, 1990, 26: 877~882.
- [26] B Ameduri, B Boutevin, M Nouri. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31: 2069~2080.
- [27] S S Hwang, C K Ober, S Perutz et al. *Polymer*, 1995, 36: 1321~1325.
- [28] J D S Samuel, R Dhamodharan, C K Ober, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 200, 38: 1179~1183.
- [29] E W Kendall, T McCarthy. *J. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1992, 33(2): 158~159.
- [30] A E Fiering, E R Wonchoba. *Macromolecules*, 1998, 31: 7103~7104.
- [31] A E Fiering, E R Wonchoba. *J. Org. Chem.*, 1992, 57: 7014~7017.
- [32] T Nishino, M Meguro, K Nakamae. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 1999, 19: 399~403.
- [33] J E Sealey, C E Frazier, G Samaranayake et al. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2000, 38: 486~494.