

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.024

热可逆黄原酸酯链转移剂制备及在VDF聚合中的应用

翟丛丛¹, 林帅¹, 杨寒², 韩吉庆¹, 张坤¹, 张江浩¹, 蔡晨¹, 王鹏¹, 侯学军¹, 刘霞¹, 王威¹, 张亚彬³

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 联勤保障部队军需能源质量监督总站, 北京 100071; 3. 济南大学, 济南 250000)

摘要: 可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)具有聚合物分子量可控且分子量分布较窄的特点,但目前RAFT聚合聚偏氟乙烯(PVDF)调控用链转移剂比较单一。为得到性能更加优异的PVDF基聚合物,采用Diels-Alder反应等方法制备了一种含有动态共价键的新型RAFT聚合用链转移剂,并成功用于偏氟乙烯(VDF)的活性可控聚合。首先,合成得到具有热可逆性质的呋喃保护的马来酰亚胺基黄原酸酯链转移剂(XCTA),通过核磁共振氢谱(¹H NMR)确定XCTA的结构。将该XCTA用于VDF的RAFT聚合,经过处理后对聚合物结构以及分子量进行表征和测试,确定得到了含动态共价键的PVDF基聚合物,且XCTA成功实现对VDF的活性调控,得到的PVDF多分散性指数在1.3以下,其远低于普通自由基聚合得到的PVDF。利用XCTA制备的聚合物仍有活性,可继续用于合成性能更加优异的PVDF基嵌段共聚物等,为下一步制备PVDF基多功能聚合物提供了新的思路。

关键词: 聚偏氟乙烯;RAFT聚合;链转移剂;热可逆

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0160-07

Preparation of Thermoreversible Xanthate Chain Transfer Agent and Its Application in VDF Polymerization

Zhai Congcong¹, Lin Shuai¹, Yang Han², Han Jiqing¹, Zhang Kun¹, Zhang Jianghao¹, Cai Chen¹, Wang Peng¹, Hou Xuejun¹, Liu Xia¹, Wang Wei¹, Zhang Yabin³

(1. Shandong Institute of Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China; 2. Quartermaster Energy Quality Supervision Station of Joint Logistic Support Force, Beijing 100071, China; 3. University of Jinan, Jinan 250000, China)

Abstract : Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) has the characteristics of controllable molecular weight and narrow molecular weight distribution of polymer, but currently the chain transfer agent for polyvinylidene fluoride (PVDF) regulation in RAFT polymerization is relatively single. In order to obtain the PVDF-based polymer with more excellent properties, a novel chain transfer agent containing dynamic covalent bonds for RAFT polymerization was prepared by adopting methods such as Diels-Alder reaction and was successfully used for activity-controlled polymerization of VDF. Firstly, xanthate chain transfer agent (XCTA) with thermal reversible furan-protected maleimide was synthesized and the structure of XCTA was determined by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR). The XCTA was used for RAFT polymerization of VDF. After treatment, the polymer structure and molecular weight were characterized and tested, and a PVDF-based polymer containing dynamic covalent bonds was determined. The activity of VDF was successfully regulated by XCTA. The polydispersity index of PVDF obtained is below 1.3, which is much lower than that obtained by common free radical polymerization. The polymer prepared with XCTA is still active and can be used to synthesize PVDF-based block copolymers with better properties, etc., which provides a new idea for the next preparation of PVDF-based multifunctional polymers.

Keywords : polyvinylidene fluoride ; RAFT polymerization ; chain transfer agent ; thermal reversible

含氟聚合物材料因其结构中氟原子高稳定性 (C—F 键键能高达 485.6 kJ/mol)、低极化率、强电负性和小范德华半径的特点赋予材料优异的耐热性、耐化学腐蚀性、耐候性、耐溶剂性、低表面能、低折

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2022MC154)

通信作者: 张亚彬, 博士, 主要研究方向为高分子材料合成与应用

收稿日期: 2023-07-10

引用格式: 翟丛丛, 林帅, 杨寒, 等. 热可逆黄原酸酯链转移剂制备及在VDF聚合中的应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 160-166.

Zhai Congcong, Lin Shuai, Yang Han, et al. Preparation of thermoreversible xanthate chain transfer agent and its application in VDF polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 160-166.

射率和低电容等^[1-3]性能,作为一类具有特殊功能的有机材料,可广泛应用于航空航天、电子信息产业、污水处理、新能源等领域^[4-6]。其中,聚偏氟乙烯(PVDF)作为世界上销量仅次于聚四氟乙烯(PTFE)的含氟聚合物材料,在电子器件、污水处理以及锂离子电池等领域具有广泛的应用^[7-9]。除此之外,PVDF还有优异的压电性能,将铜锰共掺的硫化锌(ZnS:Cu,Mn)压光材料与PVDF复合得到了性能优异的压光式压力传感器,并实现了非接触性的信号采集,在触觉成像领域具有较好的应用前景^[10]。Sun等^[11]以(偏氟乙烯-co-三氟乙烯)共聚物[P(VDF-co-TrFE)]为基材,与石墨烯晶体管复合构建应变传感器,使漏电流达到最低,大大提高了检测极限,实现了对手部运动感觉的监测,在电子皮肤等领域具有广阔的应用前景。近年来,以PVDF为基础的含氟功能材料研究开发一直是世界各国科技界、工业界和国防军工方面的热点课题。

传统上制备PVDF的方法为自由基聚合,该法得到的聚合物分子量不可控,且分布较大,影响了材料的使用性能^[12]。而可控自由基聚合技术能够得到分子量可控且分布较窄的聚合物,同时在此技术基础上还能获得性能更加优异的嵌段共聚物以及接枝共聚物。目前,该技术已发展多种聚合体系,如原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)、碘转移自由基聚合(ITP)、氮氧稳定自由基聚合(NMP)等^[13-14]。对于氟烯烃尤其是偏氟乙烯(VDF)的可控聚合研究主要集中于ITP和RAFT技术,但ITP在聚合时需要用到含碘烷烃,由于含碘烷烃在储存时容易受到光等条件刺激掉碘,储存条件相对苛刻,不利于产业化生产。为了得到更加稳定且对VDF调控能力更优的链转移剂,法国Améduri教授主导的课题组制备了一种黄原酸酯作为链转移剂,将其用于VDF的RAFT聚合,研究在黄原酸酯体系调控下的分子动力学,并对得到的聚合物结构进行详细的分析研究,得到了分子量可控且分子量分布较小的PVDF聚合物^[15]。随后,该课题组利用该链转移剂制备得到了聚(偏氟乙烯-b-乙酸乙烯酯)、聚(偏氟乙烯-co-三氟丙烯)-b-乙酸乙烯酯、聚(偏氟乙烯-b-乙烯基乙醚)等嵌段共聚物^[16-17]。Ma等^[18-19]利用黄原酸酯进行RAFT聚合得到巯基封端的PVDF聚合物,通过硫烯点击得到PVDF基纳米复合材料成功用于介电领域。尽管黄原酸酯对

VDF有较好的调控能力,但是在调控VDF和丙烯酸酯类、苯乙烯类的共聚以及制备嵌段共聚物方面是不可控的,为了得到性能以及应用更加广泛的PVDF基聚合物,对于链转移剂还需大量的工作。

近年来,动态共价键在聚合物材料领域展现出较大的应用前景。动态共价键作为一种响应性共价键,具有在外界刺激下不断发生交替断裂以及生成的可逆性质^[20-21]。比如,Moulin等^[22]在制备的聚(苯乙烯-co-马来酰亚胺)结构中引入热可逆的呋喃/马来酰亚胺动态共价键,通过动态共价键的引入,提供了一种制备序列可控的共聚物的新技术,该方法简单、经济,显现出极大的工业化应用价值。基于此,为得到性能更加优异的PVDF基共聚物,将呋喃和马来酰亚胺引入黄原酸酯结构中,采用Diels-Alder反应等制备了一种热可逆黄原酸酯链转移剂,然后将该链转移剂应用于VDF的聚合中,得到具有动态共价键结构的PVDF聚合物。首先对热可逆黄原酸酯链转移剂结构进行表征,确定其结构。将该链转移剂用于VDF的RAFT聚合,经聚合物结构表征以及凝胶渗透色谱(GPC)测试,发现实现了新型链转移剂对VDF的活性可控聚合,得到了具有热可逆响应的PVDF基聚合物,为下一步制备多功能应用的PVDF共聚物/嵌段共聚物奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

VDF:工业级,山东省氟化学化工材料重点实验室;

马来酸酐、碳酸二甲酯(DMC):分析纯,天津大茂化学试剂有限公司;

无水甲醇、二氯甲烷、无水硫酸镁、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、碳酸氢钠、氯化钠、正己烷:分析纯,天津富宇精细化工有限公司;

呋喃、乙醇胺、*N,N'*-二环己基碳二亚胺(DCC):分析纯,上海麦克林化学试剂有限公司;

无水乙醚、丙酮:分析纯,烟台远东精细化工有限公司;

乙基黄原酸钾、2-溴丙酸、4-二甲氨基吡啶(DMAP):分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;

过氧化特戊酸叔丁酯(TBPPI):工业级,济南华临化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高压反应釜:50 mL,海安县石油科研仪器有限

公司;

核磁共振波谱仪:Avance III 400 MHz型,瑞士布鲁克拜厄斯宾公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS 50型,美国赛默飞世尔有限公司;

GPC:泵的型号为Waters 1515 HPLC,检测器型号为Waters 2414 refractive index (RI),溶剂为*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF),美国Waters公司。

1.3 链转移剂及聚合物PVDF的制备

(1) 呋喃保护的马来酸酐(化合物1)的制备。

在烧瓶中加入马来酸酐(40.0 g, 41 mmol), 无水乙醚(300 mL), 充分搅拌溶解后, 迅速向烧瓶中加入呋喃(64.0 g, 94 mmol)并搅拌, 保持30 °C下水浴反应48 h后抽滤, 得到白色滤饼。将得到的滤饼在无水乙醚中搅拌洗涤、抽滤, 真空干燥得到呋喃保护的马来酸酐(化合物1)粉末固体53.5 g (322 mmol, 产率78.5%)。

(2) 呋喃保护的马来酰亚胺(化合物2)的制备。

在烧瓶中加入化合物1 (29.937 2 g, 0.18 mol)、无水甲醇(300 mL), 在冰水浴中搅拌30 min得到白色不透明浊液。保持冰水浴, 称取乙醇胺(15.270 8 g, 0.25 mol)溶解在20 mL无水甲醇后逐滴滴入烧瓶中。撤去冰水浴, 室温搅拌30 min后升温至70 °C回流15 h, 将反应体系置于冰箱上层静置, 待白色沉淀析出, 抽滤, 真空干燥得呋喃保护的马来酰亚胺(化合物2)粉末固体15.4886 g (74 mmol, 产率41.13%)^[23]。

(3) 2-(乙基黄原酸酯)丙酸(化合物3)的制备。

将乙基黄原酸钾(20.126 8 g, 120 mmol)、丙酮(200 mL)加入烧瓶中, 在搅拌条件下逐滴加入2-溴丙酸(18.323 8 g, 120 mmol), 室温反应24 h。反应结束后, 过滤得黄色透明液体, 旋蒸掉溶剂后用二氯甲烷溶解, 水洗3次后得有机相, 无水硫酸镁干燥过夜后过滤旋蒸有机相得到黄色透明液体11.976 1 g (61.73 mmol, 产率51.44%)。

(4) 呋喃保护的马来酰亚胺基黄原酸酯链转移剂(XCTA)的制备。

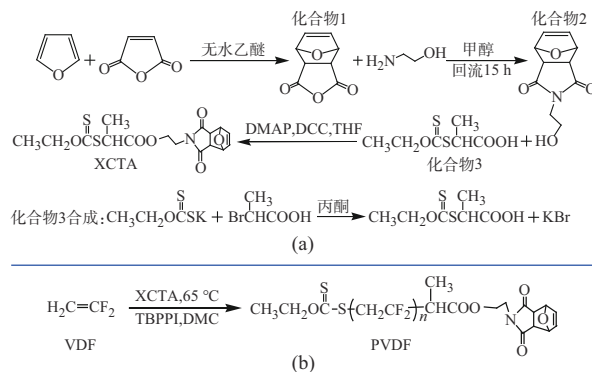
将化合物2 (1.088 g, 5.2 mmol)、化合物3 (0.931 2 g, 4.8 mmol)及催化剂DMAP (0.058 g, 0.48 mmol)和除水的THF (50 mL)加入烧瓶中, 搅拌得透明液体, 将吸水剂DCC (1.18 g, 5.7 mmol)溶解在20 mL的除水THF并滴入烧瓶中, 保持室温反应3 d。

反应结束后, 静置, 过滤得浅黄色透明液体, 旋蒸掉溶剂后得到黄色黏稠液体。将黄色黏稠液体通过层析色谱法提纯, 流动相为乙酸乙酯/正己烷(两者体积比为3:1), 旋蒸流动相后旋蒸掉溶剂得最终产物XCTA 1.162 g (3.02 mmol, 产率62.92%)^[24]。

(5) 新链转移剂下体系下PVDF的制备。

在高压反应釜中加入一定量的XCTA, 引发剂TBPPI(占XCTA物质的量的20%)及溶剂DMC(占整个体系质量的60%), 密闭反应釜, 抽真空, 采用称重法加入一定质量的VDF。将反应釜置于水浴锅中从室温升到65 °C, 开始反应, 24 h后结束反应, 整个反应过程观察压力的变化。反应结束后, 冷却至室温, 采用称重法回收未反应的VDF^[25]。放完气后, 打开反应釜, 得到白色蜡状固体, 将其倒入无水乙醇中, 静置后倒掉无水乙醇抽滤干燥得白色固体产物PVDF, 称重, 计算转化率。其中, VDF的用量为100 mmol, XCTA的用量分别为0, 4, 2, 1, 0.5 mmol, 对应的配方编号为P0, P1, P2, P3, P4。

图1为动态共价键结构的新链转移剂XCTA合成以及VDF的RAFT聚合流程示意图。



a—XCTA的合成; b—PVDF的聚合

图1 XCTA的合成及XCTA调控下PVDF的聚合流程

1.4 性能测试与表征

化学结构表征: 将每步产物配成氘代溶液, 通过核磁共振氢谱(¹H NMR)和核磁共振氟谱(¹⁹F NMR)进行分析, 同时采用FTIR的衰减全反射(ATR)模式对聚合得到的PVDF进行分析(波数范围500~4 000 cm⁻¹)。

分子量测试: 将聚合物PVDF配成1 mg/mL的DMF溶液, 以聚苯乙烯为标样, 流速为1.0 mL/min进行测试。

2 结果与讨论

2.1 含动态共价键的链转移剂结构表征

呋喃保护的马来酸酐(化合物1)的¹H NMR谱

图如图2所示,采用氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂。由图2可以发现,化学位移在7.26处的峰是溶剂 CDCl_3 的吸收峰,化合物1结构中双键的氢化学位移在6.60 (s, 2H, a)处,与O相连的 $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$ 的氢的化学位移在5.48 (s, 2H, b)处,与羰基相连的 $-\text{CH}$ 键的氢质子化学位移在3.21 (s, 2H, c)处^[23]。经过核磁结构积分对比,确定了化合物1的结构。

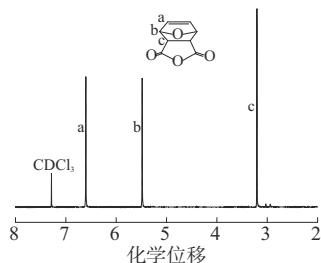


图2 呋喃保护的马来酐(化合物1)的 ^1H NMR谱图

呋喃保护的马来酰亚胺(化合物2)的 ^1H NMR谱图如图3所示,采用氘代二甲基亚砜(DMSO)为溶剂。由图3发现,结构中双键的氢化学位移在6.55 (s, 2H, a)处,与O相连的 $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$ 的氢化学位移在5.12 (s, 2H, b)处,与羰基相连的 $-\text{CH}$ 键的氢质子化学位移在2.93 (s, 2H, c)处,与N原子和羟基相连的亚甲基氢化学位移为3.49~3.35 (m, 4H, d和e),羟基的氢化学位移在4.82 [t, 耦合常数(J)=5.2 Hz, 1H, f]处。经过核磁结构积分对比,确定了化合物2的结构^[23]。

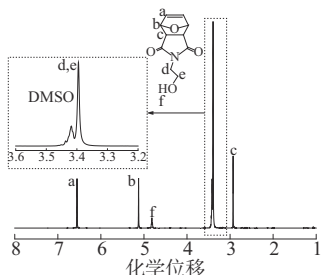


图3 呋喃保护的马来酰亚胺(化合物2)的 ^1H NMR谱图

2-(乙基黄原酸酯)丙酸(化合物3)的 ^1H NMR谱图如图4所示,采用 CDCl_3 为溶剂。图4中化学位移为7.26处的峰是溶剂的吸收峰,结构中亚甲基的氢化学位移在4.70~4.60 (m, 2H, b)处,与亚甲基相连的甲基的氢化学位移在1.44 (t, $J=7.1$ Hz, 3H, a)处。与S相连的 $-\text{CH}-\text{C}$ 的氢化学位移在4.51~4.38 (m, 1H, d)处,与之相连的甲基的氢化学位移在1.60 (dd, $J=15.2, 7.4$ Hz, 3H, c)处,羧基质子氢的化学位移在11.18 (s, 1H, e)处。经过核磁结构积分对比,确定了化合物3的结构。

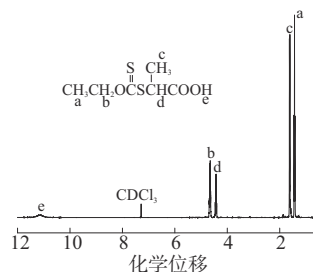


图4 2-(乙基黄原酸酯)丙酸(化合物3)的 ^1H NMR谱图

对得到的含有动态共价键的新链转移剂XCTA进行结构表征,如图5所示,用 CDCl_3 为溶剂。图5中化学位移为7.26处的峰是溶剂的吸收峰,右边结构中双键的氢化学位移在6.53 (s, 2H, a)处,与O相连的 $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$ 的氢化学位移在5.29 (s, 2H, b)处,与羰基相连的 $-\text{CH}$ 键的氢质子化学位移在2.94~2.84 (s, 2H, c)处,与N原子和酯基相连的亚甲基的氢化学位移为3.88~3.72 (m, 4H, d和e)。左边结构与甲基相连亚甲基的氢化学位移在4.70~4.55 (m, 2H, h)处,与亚甲基相连的甲基的氢化学位移在1.42 (t, $J=7.1$ Hz, 3H, i)处。与S相连的 $-\text{CH}-\text{C}$ 的氢质子化学位移在4.41~4.32 (m, 1H, f)处,与之相连的甲基的氢的化学位移为1.58 (t, $J=8.5$ Hz, 3H, g)^[24]。经过核磁结构积分对比,确定了XCTA的结构。

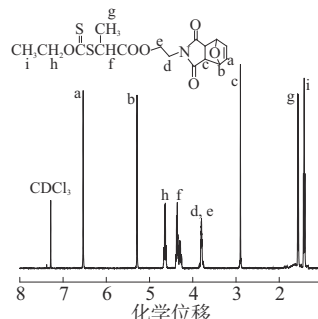


图5 XCTA的 ^1H NMR谱图

2.2 新链转移剂调控下PVDF结构表征和分子量测试

(1) 结构表征。

在新链转移剂XCTA调控下进行VDF的RAFT聚合,经过纯化处理后得到聚合物PVDF,以配方P2为例,对其进行结构表征。图6是得到的聚合物在氘代DMSO溶解下的 ^1H NMR谱图。由图6看出,链转移剂结构分布在PVDF主链的两端,聚合物结构中XCTA双键的氢化学位移在6.53 (s, 2H, a)处,与O相连的 $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$ 的氢化学位移在5.33 (s, 2H, b)处,与羰基相连的 $-\text{CH}$ 键的氢质子化学位

移在 2.94~2.84 (s, 2H, c) 处, 与 N 原子和酯基相连的亚甲基化学位移在 3.88~3.72 (m, 4H, d 和 e) 处, 与甲基相连亚甲基的氢化学位移在 4.70~4.55 (m, 2H, h) 处, 与亚甲基相连的甲基的氢化学位移在 1.42 (t, $J=7.1$ Hz, 3H, i) 处, 与酯基相连的 $-\text{CH}-\text{C}$ 的氢质子化学位移在 4.41~4.32 (m, 1H, f) 处, 与之相连的甲基的氢化学位移在 1.58 (t, $J=8.5$ Hz, 3H, g) 处, 以上为 PVDF 结构中 XCTA 对应的化学位移。PVDF 主链上的结构分两种情况: 一种是 VDF “头尾” 相连 (HT), 对应的氢化学位移在 3.2~2.6 (m, 2H, j1) 处; 另一种情况是 VDF “尾尾” 相连 (TT), 对应的氢化学位移在 2.42~2.15 (m, 2H, j2) 处^[26]。经过核磁结构分析, 确定在 PVDF 主链结构中含有 XCTA 且分布在主链的两端, 即 XCTA 实现了对 VDF 的活性调控。得到的 PVDF 大分子可继续作为大分子链转移剂, 进行嵌段共聚物结构的制备, 同时可利用结构中 XCTA 热可逆效应进行疏-烯点击反应, 制备性能更加优异的 PVDF 基共聚物。

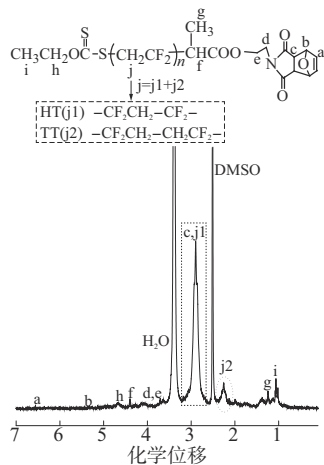


图6 XCTA 调控下 PVDF 的 ^1H NMR 谱图(P2)

通过 ^{19}F NMR 表征确定 PVDF 聚合物中 F 元素的具体结构。图 7 为 PVDF 的 ^{19}F NMR 谱图。图 7 中化学位移为 -95~-91 处为 PVDF 链中正常的 HT ($-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$), -93~-95 及 -113~-118.5

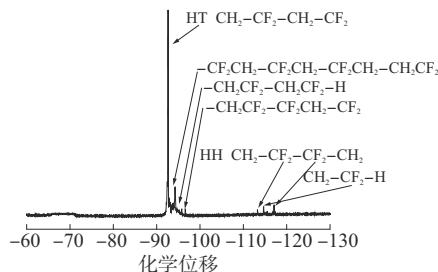


图7 XCTA 调控下 PVDF 的 ^{19}F NMR 谱图(P2)

处为 PVDF 链中的 “头头” 相连 (HH) ($-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CHF}_2-$) 或者 TT 的峰 ($-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$), 该测试结果与文献报道一致^[27]。

图 8 是合成的聚合物结构的 FTIR 谱图。由图 8 分析可知, 吸收峰在 2994 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰, 在 1740 cm^{-1} 和 1218 cm^{-1} 处分别为 $\text{C}=\text{O}$ 键和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的吸收峰, 由此确定酯基以及醚键的存在。很明显, $\text{C}=\text{S}$ 键的吸收峰在 930 cm^{-1} 处, 由于 $\text{C}-\text{S}$ 键与 $\text{C}=\text{S}$ 双键发生共轭作用, 其吸收峰在 603 cm^{-1} 处, 且强度增大, 因此确定了黄原酸酯的存在, 确定 VDF 发生的聚合为 RAFT 聚合。 $\text{C}-\text{F}$ 键的吸收峰在 1104 cm^{-1} 处, 且强度较大, 可确认聚合物中有 VDF 的存在。通过 FTIR 测试分析, 确定得到了由 RAFT 聚合调控的含有 VDF 单体的聚合物结构。

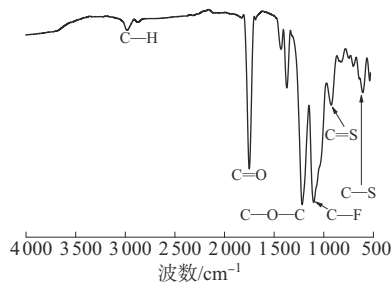


图8 XCTA 调控下 PVDF 的 FTIR 谱图(P2)

(2) 分子量测试。

PVDF 基聚合物的分子量可通过两种方式测试得到。一种方式是通过 ^1H NMR 分析得到, 由于 PVDF 发生的是可控聚合, 在聚合物链端为 XCTA 结构, 所以可通过 VDF 氢原子与链端 XCTA 某一准确位置氢原子的积分比例进行计算, 具体见式 (1), PVDF 的 ^1H NMR 分析所得分子量结果见表 1。

$$M_n = \frac{\int_{2.15}^{2.4} \delta_{(\text{TT})} + \int_{2.6}^{3.2} \delta_{(\text{HT})}}{\int_{4.63}^{4.77} \delta_{\text{OM(XCTA)}}} \times M_{n, \text{VDF}} + M_{n, \text{XCTA}} \quad (1)$$

式中: M_n 代表采用 XCTA 得到的 PVDF 的数均分子量, 单位 g/mol; $\delta_{(\text{TT})}$ 代表聚合物链中 “头-头” 相连的 H 的化学位移; $\delta_{(\text{HT})}$ 代表聚合物链中 “头-尾” 相连的 H 的化学位移; $\delta_{\text{OM(XCTA)}}$ 代表 XCTA 结构中 O 相连的亚甲基的化学位移; $M_{n, \text{VDF}}$ 代表单体 VDF 的相对分子质量, 单位 g/mol; $M_{n, \text{XCTA}}$ 代表 XCTA 的相对分子质量, 单位 g/mol。

第 2 种方式是通过 GPC 法测得相对分子质量, 将聚合物配成 1 mg/mL 的 DMF 溶液进行测试, 通过

表1 新链转移剂XCTA体系下PVDF的转化率、分子量及分子量分布

配方 编号	VDF 用量/ mmol	XCTA 用量/ mmol	转化 率 ¹⁾ / %	$M_{n,theory}$ ²⁾ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n,NMR}$ ³⁾ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n,GPC}$ ⁴⁾ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PDI ⁵⁾
P0	100	0	90.8			35 623	1.51
P1	100	4	86.7	1 998	2 235	3 830	1.03
P2	100	2	80.1	3 610	4 020	4 838	1.17
P3	100	1	66.8	6 835	7 130	10 773	1.20
P4	100	0.5	62.2	13 285	13 550	20 483	1.27

注:1)转化率由称重法计算得到;2) $M_{n,theory}$ 为理论数均分子量, $M_{n,theory} = n_{[VDF]} / n_{[XCTA]} \times M_{n,VDF} \times Y + M_{n,XCTA}$, 其中 $n_{[VDF]}$ 和 $n_{[XCTA]}$ 为聚合物中VDF和XCTA单元数量, Y 为转化率, $M_{n,VDF}$ 和 $M_{n,XCTA}$ 分别为VDF和XCTA的数均分子量;3) $M_{n,NMR}$ 为由 ^1H NMR积分计算得到的数均分子量;4) $M_{n,GPC}$ 为由GPC测试得到的数均分子量;5) PDI为多分散性指数,表征分子量分布,通过GPC获得。

系统积分得到分子量, GPC数据分析如图9所示。从图9可以看出, 配方P1~P4均有一个峰出现, 说明得到的是一种单一聚合物, 根据设计不同分子量的PVDF大分子, 聚合物出峰时间也不同, 分子量越大, 出峰时间越早。由GPC得到的分子量及其分布见表1, 其中配方P0为未加入XCTA得到的聚合物分子量和分子量分布, 通过对比发现, 通过XCTA调控得到的PVDF多分散性指数(PDI)在1.3以下, 而未调控的PDI达到了1.51, 说明XCTA对VDF有较好的调控能力。

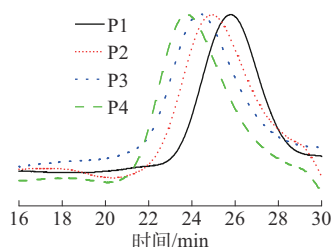


图9 不同配方PVDF的GPC分析图

3 结论

(1)通过Diels-Alder反应等将热可逆的呋喃/马来酰亚胺结构引入到RAFT聚合用黄原酸酯链转移剂结构中, 通过 ^1H NMR逐步对含动态共价键的链转移剂结构进行了详细表征分析, 确定得到了热可逆黄原酸酯链转移剂XCTA。

(2)将得到的XCTA进行VDF的RAFT聚合调控, 经过 ^1H NMR, ^{19}F NMR, FTIR和GPC等表征得到的PVDF基聚合物分子量可控, 且PDI在1.03~1.27范围内, 说明制备的链转移剂对VDF有较好的调控能力。此外, 得到的PVDF聚合物仍可作为大分子链转移剂进行嵌段等共聚物的制备, 更重要的是, 利用PVDF链端的热可逆官能团可进行性能更

优异的PVDF基共聚物的制备, 具有较大的应用前景。

参考文献

- [1] Hwang H S, Kim H J, Jeong Y T, et al. Synthesis and properties of semifluorinated copolymers of oligo (ethylene glycol) methacrylate and 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl methacrylate[J]. Macromolecules, 2004, 37(26):9 821-9 825.
- [2] 张晨, 沈骥昉, 杜丽君, 等. 乙烯和四氟乙烯共聚树脂的合成与应用[J]. 有机氟工业, 2015(4):45-48.
Zhang Chen, Shen Jifang, Du Lijun, et al. Synthesis and application of ethylene and tetrafluoroethylene copolymers[J]. Organic Fluorine Industry, 2015(4):45-48.
- [3] 田梦媛, 聂俊, 孙芳. 可光聚合氟硅聚合物的研究进展[J]. 信息记录材料, 2022, 23(6):1-7.
Tian Mengyuan, Nie Jun, Sun Fang. Advances of fluorosilicon polymers in photopolymerizable[J]. Message Record Data, 2022, 23(6):1-7.
- [4] 王艳, 孙俊涛, 李毅, 等. 含氟聚合物/聚醚砜复合膜的制备及乙酸渗透汽化脱水性能[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(4):118-128.
Wang Yan, Sun Juntao, Li Yi, et al. Preparation of fluoropolymer/polyether sulfone composite membrane and pervaporation dehydration performance of acetic acid[J]. Membrane Science and Technology, 2023, 43(4):118-128.
- [5] Souzy R, Ameduri B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29:75-106.
- [6] 黄振恺. 基于含氟聚合物的离子液体凝胶的制备与表征[D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
Huang Zhenkai. Preparation and characterization of ionic liquid gels based on fluoropolymers[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2023.
- [7] Chi Q G, Wang X B, Zhang C H, et al. High energy storage density for poly(vinylidene fluoride) composites by introduced core-shell $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanofibers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7):8 641-8 649.
- [8] Kloxin C J, Bowman C N. Covalent adaptable networks: Smart, reconfigurable and responsive network systems[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(17):7 161-7 173.
- [9] 黄博. 可控“活性”自由基聚合在含氟聚合物合成中的应用[J]. 有机氟工业, 2021(2):37-45.
Huang Bo. Application of controlled “active” radical polymerization in the synthesis of fluoropolymers[J]. Organic Fluorine Industry, 2021(2):37-45.
- [10] 张永兴, 周晟, 马明珠, 等. 含氟聚合物(PFPGs)的制备及其构筑疏水棉布的性能研究[J]. 广州化学, 2021, 46(1):32-38.
Zhang Yongxing, Zhou Sheng, Ma Mingzhu, et al. Preparation of fluoropolymer (PFPGs) and its performance in constructing hydrophobic cotton cloth[J]. Guangzhou Chemistry, 2021, 46(1):32-38.
- [11] Sun Q J, Seung W, Kim B J, et al. Active matrix electronic skin strain sensor based on piezopotential-powered graphene transistors

- [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(22):3 411–3 417.
- [12] Bruno A. Controlled radical (co)polymerization of fluoromonomers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(24):10 163–10 184.
- [13] 衡婷婷, 张慧, 陈明学, 等. 接枝改性PVDF基含氟聚合物[J]. *化学进展*, 2021, 33(4):596–609.
- Heng Tingting, Zhang Hui, Chen Mingxue, et al. Graft modified PVDF-based fluoropolymer[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(4):596–609.
- [14] Boyer C, Bulmus V, Davis T P, et al. Bioapplications of RAFT polymerization[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(11):5 402–5 436.
- [15] Guerre M, Wahidur R S M, Améduri B, et al. RAFT synthesis of well-defined PVDF-*b*-PVAc block copolymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7:6 918–6 933.
- [16] Guerre M, Rahaman S, Améduri B, et al. Limits of vinylidene fluoride RAFT polymerization[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(15): 5 386–5 396.
- [17] Guerre M, Uchiyama M, Folgado E, et al. Combination of cationic and radical RAFT polymerizations: A versatile route to well-defined poly(ethyl vinyl ether)-*b*-poly(vinylidene fluoride) block copolymers[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6(4):393–398.
- [18] Ma J C, Azhar U, Zong C Y, et al. Core-shell structured PVDF@BT nanoparticles for dielectric materials: a novel composite to prove the dependence of dielectric properties on ferroelectric shell[J]. *Materials and Design*, 2019, 164. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.107556.
- [19] Ma J C, Zhang Y B, Zhang Y, et al. Constructing nanocomposites with robust covalent connection between nanoparticles and polymer for high discharged energy density and excellent tensile properties[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 68:195–205.
- [20] 蔡露, 王娟娟, 孙仁斌, 等. 新型含氟聚合物的制备及其表面润湿性能研究[J]. *盐城工学院学报(自然科学版)*, 2021, 34(1): 1–6.
- Cai Lu, Wang Juanjuan, Sun Renbin, et al. Preparation of novel fluoropolymers and study on their surface wettability[J]. *Journal of Yancheng Institute of Technology (Natural science edition)*, 2021, 34(1):1–6.
- [21] 李伟, 张冬梅, 翟冲. 航空航天用含氟聚合物电缆耐干/湿电弧试验研究[J]. *光纤与电缆及其应用技术*, 2021(1):5–8.
- Li Wei, Zhang Dongmei, Zhai Chong. Experimental study on dry/wet arc resistance of fluoropolymer cables for aerospace applications[J]. *Optical Fiber and Cable and Their Application Technology*, 2021(1):5–8.
- [22] Moulin E, Cormos G, Giuseppone N. Dynamic combinatorial chemistry as a tool for the design of functional materials and devices[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(3):1 031–1 049.
- [23] 周宇. 基于呋喃/马来酰亚胺动态共价键的聚合物链结构精准合成[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- Zhou Y. Precise synthesis of polymer chain structures based on dynamic covalent bonds of furan/maleimide[D]. Suzhou: Soochow University, 2018.
- [24] Heredia K L, Grover G N, Tao L, et al. Synthesis of heterotelechelic polymers for conjugation of two different proteins[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(7):2 360–2 367.
- [25] Gerard P, Victor V, Bruno A, et al. Conventional and RAFT copolymerization of tetrafluoroethylene with isobutyl vinyl ether[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(17):6 724–6 739.
- [26] 赵绚. 基于ROMP两亲性含氟聚合物的制备及性能[D]. 济南: 济南大学, 2022.
- Zhao Xuan. Preparation and properties of amphiphilic fluoropolymers based on ROMP[D]. Jinan: University of Jinan, 2022.
- [27] Boujioui F, Zhuge F, Damerow H, et al. Solid polymer electrolytes from a fluorinated copolymer bearing cyclic carbonate pendant groups[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8 514–8 522.

(上接第159页)

- Shu Mengying, Weng Yunxuan, Zhang Caili. Influence of multi-component epoxy chain-extension agent on aging resistance of chain-extension modified PBAT[J]. *China Plastics*, 2020, 34(3): 7–13.
- [17] 陈志琪, 何健, 潘均安, 等. 环氧扩链剂对聚乳酸性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2022, 46(2):50–58.
- Chen Zhiqi, He Jian, Pan Junan, et al. Effect of epoxy chain extender on properties of polylactic acid[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 46(2):50–58.
- [18] 谢丽锦, 黄宏巍, 杨乐, 等. 熔融共混制备 PLA-g-MAH/EP 对 PLA/PBAT 复合材料性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(7):7–13.
- Xie Lijin, Huang Hongwei, Yang Le, et al. Effect of melt blending preparation of PLA-g-MAH/EP on the properties of PLA/PBAT composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(7):7–13.
- [19] 付倩, 郑雨欣, 张雪蕊, 等. 成核剂和扩链剂对 PLA/PBAT 共混体系性能影响[J]. *塑料科技*, 2021, 49(12):42–46.
- Fu Qian, Zheng Yuxin, Zhang Xuerui, et al. Effects of nucleating agent and chain extender on properties of PLA/PBAT blends[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(12):42–46.