

VDF/CTFE 共聚物原子转移自由基反应法氢化制备 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物的研究*

刘二强 张志成**

(西安交通大学理学院 西安 710049)

摘 要 报道了一种用于偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(VDF/CTFE 共聚物)制备偏氟乙烯/三氟氯乙烯/三氟氯乙烯共聚物(VDF/TrFE/CTFE 共聚物)的新方法,该方法以 CuCl 与 2',2-Bpy 的配合物为催化剂,N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,异丙苯(丙酮、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)为链转移剂,通过原子转移法在 VDF/CTFE 共聚物上产生自由基,进而利用自由基链转移反应将 VDF/CTFE 共聚物上部分 Cl 原子用 H 原子取代以制备 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物. 对该体系的反应机理及其影响因素进行研究发现,随着实验温度的升高(80 ~ 140℃),反应时间的延长,氢化量增加,产物中 TrFE 含量增加;反应温度越高,初始反应速度越快,完全氢化时间越短;催化剂与氢化量的比例基本为 1:1,通过控制催化剂的量可以定量控制氢化率;新的反应体系不会对产物的分子量产生大的影响.

关键词 原子转移, 自由基链转移反应, 氢化, 偏氟乙烯/三氟氯乙烯共聚物, 偏氟乙烯/三氟氯乙烯/三氟氯乙烯三元共聚物

聚偏氟乙烯(PVDF)及偏氟乙烯与三氟氯乙烯的共聚物因具有非常优异的介电、铁电、压电等性能而受到广泛关注和应用. 由于其剩余极化非常高,无法作为储能电容器材料使用. 通过电子辐射法、直接共聚法等对 VDF/CTFE 共聚物进行改性,可以降低其剩余极化^[1]. 研究表明,共聚改性后的聚合物(VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物)常温介电常数可以高达 100^[2],其储能密度 500 MV/m 的电场下可以高达 13 J/cm^[3,4],使得这类改性聚合物成为近年来研究的热点. 传统方法是通过 VDF,CTFE 和 TrFE 3 种单体自由基共聚合制备 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物,但是由于各单体竞聚率的差异而使聚合物组成均匀性较差,而且 TrFE 单体的制备、运输成本较高,使得直接聚合制备聚合物成本较高^[2]. 2006 年,Chung 等报道了采用氢化 VDF/CTFE 共聚物的办法制备 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物,用三丁基锡化氢在偶氮二异丁腈的催化下将 CTFE 中的 Cl 原子转化为 H 原子,从而制备 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物^[5~7]. 这种方法制备三聚物具有组成易控、方法简单、成本低等优点,其较高的性价比使其拥有非常好的应用前景^[8]. 该方法中采用了三丁基锡化氢及其反应副产物三丁基氯化锡都是剧毒化合物,

难以除去,无论对操作人员还是环境都有很大危害.

针对这个问题,本文拟报道一种制备 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物的新氢化方法及其反应体系,其基本原理为以低价态过渡金属卤化物和含氮配体组成配合物以夺取 VDF/CTFE 共聚物上的 Cl 原子,使聚合物成为大分子自由基,再利用自由基向氢原子的链转移反应完成氢化. 该体系中以低价态过渡金属卤化物和相应的含氮配体构成的配合物为催化剂,以易给氢的化合物为链转移剂. 选择了 VDF/CTFE 共聚物作为氢化反应的底物,通过研究反应温度、反应时间、催化剂浓度、链转移剂浓度等因素对 VDF/CTFE 共聚物氢化反应的影响,详细研究了该氢化反应的机理和特征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-甲基吡咯烷酮和丙酮均为市售分析纯,用前经除氧处理;THF(市售分析纯,用前用金属钠干燥处理);CuCl(Sigma-Aldrich,分析纯试剂);甲醇,异丙苯,2,2'-联吡啶,吡啶,FeCl₂,LiAlH₄,四甲基乙二胺(TMEDA),2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚均为市售分析

* 2010-01-11 收稿,2010-04-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 50903065)和 2009 教育部留学回国启动基金资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhichengzhang@mail. xjtu. edu. cn

纯试剂,用前未处理;VDF/CTFE 共聚物(31508, VDF 含量为 91 mol%)从 Solvay Solex 公司购得,产品中的阻燃剂通过在 DMF 中溶解—离心分离—再在水中析出—干燥共 4 步除去。

1.2 典型的 VDF/CTFE 共聚物的氢化反应步骤如下

将 4g VDF/CTFE 共聚物和 630 mg CuCl 加入到 250 mL 装有冷凝管的三口烧瓶中,用氮气置换 3 次后,用注射器加入 200 mL NMP. 加热并磁力搅拌至聚合物完全溶解后,用注射器加入 1600 mg 2,2'-联吡啶、5 mL 异丙苯以及 100 mL NMP 制备的溶液,加热到 100℃ 反应 12 h. 反应完成之后,在甲醇、水和稀盐酸的混合溶液(体积比为 1:2:1,甲醇体积为 100 mL)中析出产物,并用甲醇反复洗涤后减压烘干,得到浅黄色聚合物. 其余反应体系也采用类似的操作方法进行。

1.3 分析表征

$^1\text{H-NMR}$ 谱图在 Advance III 400 波谱仪上获得,以氘代丙酮为溶剂;聚合物 DSC 谱图在 NETZSCH 公司 200PC DSC 上获得,采用升温(速率 20 K/min)—降温(速率 20 K/min)—升温(速率 10 K/min)程序进行测定,选取第二次升温结果作为产物的 DSC 曲线;聚合物的黏度在 25℃,以 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂用乌氏黏度计(上海申立玻璃仪器有限公司,毛细管内径 0.3~0.4 mm,黏度计常数 $0.005209 \text{ mm}^2/\text{S}^2$)进行测定。

2 结果与讨论

2.1 氢化聚合物的结构表征

氢化反应主要通过对氢化产物的结构表征获得,氢化产物的链段组成由 $^1\text{H-NMR}$ 测定. 如图 1 和图 2 所示,图上分别标示出了 VDF/CTFE 共聚物以及 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物在不同测试方式下的各个峰值的归属. 氢化产物与起始共聚物的区别在于 $\delta = 5.5$ 处的 TrFE 单元特征峰的产生(如图 2 所示). 分别将 $\delta = 2.3 \sim 2.6$ 、 $2.6 \sim 3.6$ 以及 5.5 各处的峰面积记为 I_1 、 I_2 和 I_3 ,所得的聚合物的氢化量由下式计算:

$$n_{\text{TrFE}(\text{mol}\%)} = \frac{2I_3}{I_1 + I_2} \times n_{\text{VDF}(\text{mol}\%)} \quad (1)$$

已知原始共聚物中 VDF 单元的含量 n_{VDF} 为 91 mol%,从核磁谱图上所得的 I_1 、 I_2 和 I_3 值即可计算出 TrFE 单元的百分比。

VDF/CTFE 共聚物发生氢化反应后,其热性

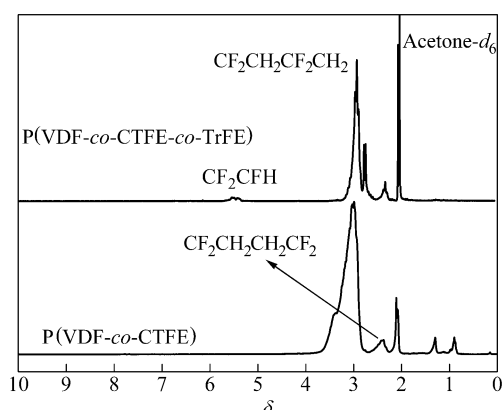


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra and peak assignment of VDF/CTFE copolymer and VDF/TrFE/CTFE terpolymer

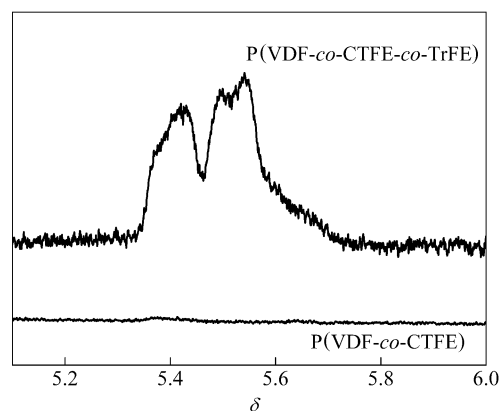


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of VDF/CTFE copolymer and VDF/TrFE/CTFE terpolymer at $\delta = 5.1 \sim 6$

能也会发生相应的变化,随着氢化量的改变,会出现熔点和居里转化温度的改变. 图 3 中给出了典型的共聚物和三元共聚物的 DSC 曲线,如图所示, T_c 和 T_m 分别是聚合物的居里转变温度和熔点^[2]. 在 VDF/CTFE 共聚物中只有一个熔点,而

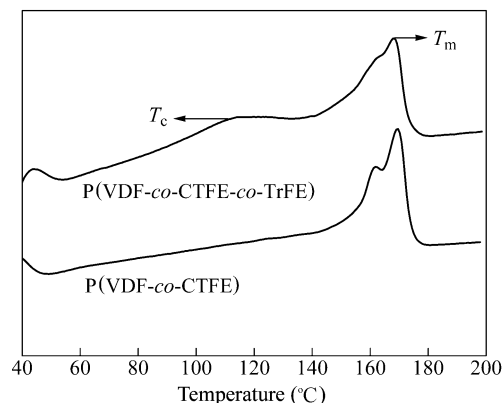


Fig. 3 DSC curves of VDF/CTFE copolymer and VDF/TrFE/CTFE terpolymer

如换作 DMF 为溶剂, 氢化反应也可发生. 说明在足够高的温度下, 采用 ATRP 引发体系和适当的链转移剂可以对 VDF/CTFE 共聚物进行氢化. 同时也发现, FeCl_2 与 2, 2'-Bpy、 CuCl 与 Py 以及 FeCl_3 与 Py 都不适合作为该体系的催化剂. 首先,

Fe^{2+} 较 Cu^+ 还原能力弱, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的还原电势是 0.771 V, 而 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的还原电势是 0.153 V, 很明显, Cu^+ 获得 Cl 原子的能力要比 Fe^{2+} 强很多, 因而可能是 Fe^+ 在该温度下无法夺取 Cl 原子而发生氧化反应, 不能生成自由基, 也就导致了氢化反应受阻; 其次, 吡啶配体有可能与 Fe^{2+} 和 Cu^+ 发生多于四配位的现象, 过多配体占据了过渡金属中心的轨道, 使之难以再接收 Cl 原子, 导致催化反应不能发生.

Table 2 Reaction carried out in NMP as solvent

Run	Central atom	Ligand	Solvent	Chain transfer agent	Hydrogenation reaction
5	CuCl	2,2'-Bpy	NMP	Acetone	Yes
6	CuCl	Py	NMP	Acetone	No
7	CuCl	2,2'-Bpy	DMF	Acetone	Yes
8	FeCl_2	2,2'-Bpy	NMP	Acetone	No
9	FeCl_2	Py	NMP	Acetone	No
10	CuCl	2,2'-Bpy	NMP	Cumene	Yes
11	CuCl	2,2'-Bpy	NMP	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	Yes
12	CuCl	2,2'-Bpy	NMP	—	No

The mole ratio of CuCl and 2,2'-Bpy is 1:2; The mole ratio of CuCl and Py is 1:4.

除了溶剂, 我们还对不同的链转移剂如异丙

苯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚以及不加链转移剂进行了尝试, 如表 2 中试验 10、11 和 12 所示. 实验结果表明, 不加链转移剂时没有氢化反应发生, 说明自由基向溶剂链转移反应几乎没有发生. 而丙酮、异丙苯和 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚这 3 种链转移剂都有足够的活性给予 VDF/CTFE 共聚物自由基提供氢原子, 但是其链转移能力有所不同, 如表 3 所示, 在催化体系、聚合物浓度、链转移剂的浓度、反应温度以及溶剂等条件相同时, 采用不同链转移剂所得到氢化反应结果也不同. 采用典型的自由基链转移剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和异丙苯的链转移效果较好, 在较低的浓度下即可氢化 VDF/CTFE 共聚物, 说明示意图 1 中的第二步反应链转移反应进行很快. 而同样条件下, 以丙酮作为链转移剂, 其氢化率较低, 说明部分产生的大分子自由基没有发生链转移反应, 极有可能发生了自由基偶合终止. 原因可能是因为丙酮的沸点较低, 在 100℃ 反应时其挥发较快, 使得溶液中实际丙酮浓度较低, 另外, 丙酮中甲基上的 C—H 键的键能要比异丙苯中异丙基上的 C—H 键以及 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚中酚羟基上的 O—H 键键能都大, 因而其链转移常数也较低.

Table 3 Effect of chain transfer agent on the hydrogenation reactions

Run	CuCl-2,2'-Bpy (mmol)	NMP (mL)	P(VDF-co-CTFE) (g)	Chain transfer agent (mmol)	VDF/CTFE/TrFE terpolymer (mol%)
R-1	7.6	60	5	Acetone (68)	91/1.3/7.7
R-2	7.6	60	5	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol (25.7)	91/0.6/8.4
R-3	7.6	60	5	Cumene (35.9)	91/0.4/8.6

2.3 反应温度和时间对 CuCl/2,2'-Bpy 体系氢化速率的影响

图 5 ~ 8 中分别给出了催化体系、聚合物浓度、链转移剂等参数一致时, 在不同温度下 (80 ~ 140℃) 下氢化反应不同时间所得产物的 DSC 谱图. 随着反应时间的增加, 聚合物 DSC 上逐渐出现 T_c 峰, 而且其温度值逐渐升高, 说明聚合物中 TrFE 单元的含量逐渐增加. 同时, 聚合物的熔融峰中高温部分的峰高在逐渐减低, 主要是由于 TrFE 的引入导致了聚合物构象发生变化, 即聚合物结晶部分的晶相发生了变化, 由非极性的 α 相转变为极性的 γ 或 β 相, 而极性晶体的熔融温度较低^[11]. 相同反应时间里, 反应温度越高, T_c 值越大, 熔融峰即高温峰也在降低, 说明 TrFE 单元的比例在增加, 氢化反应速度随温度而升高. 由阿仑

尼乌斯公式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 可知, 由于活化能一般为正值, 反应速率常数 k 随温度的提高而呈指数增加. 对于示意图 1 中描述的反应来说, 第一步反应是可逆反应, 通常用 k_{act} 表示正向反应速率常数, k_{dact} 表示逆向反应速率常数, 如用 k_{tr} 表示第二步反应 (链转移反应) 的速率常数, 由于第二步反应为不可逆反应, 因此其速率快慢决定了总反应的速率常数 k . 对不同反应时间得到的氢化产物组成进行准确测定, 并将其氢化率与反应时间关联如图 9 所示, 图中分别给出了 100℃ 和 114℃ 反应时随反应时间增加氢化率的变化情况. 在反应温度较低时, 氢化速率较慢, 反应 8 h 后, 氢化率基本不再提高; 当反应温度较高时, 氢化率在极短时间内达到很高, 并基本不再变化, 与 DSC 所得结果类似, 进

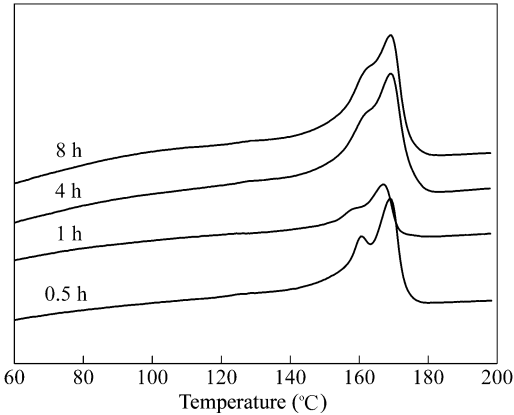


Fig. 5 DSC curves of VDF/CTFE copolymer hydrogenated at 80 °C

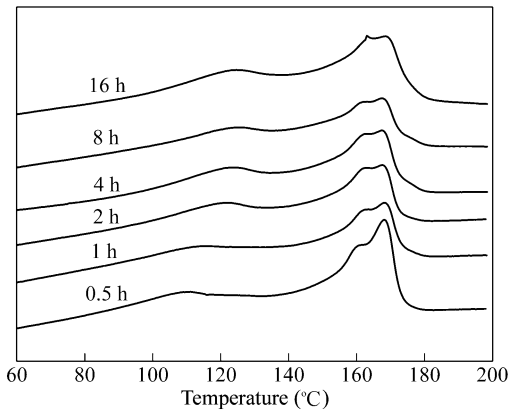


Fig. 8 DSC curves of VDF/CTFE copolymer hydrogenated at 140 °C

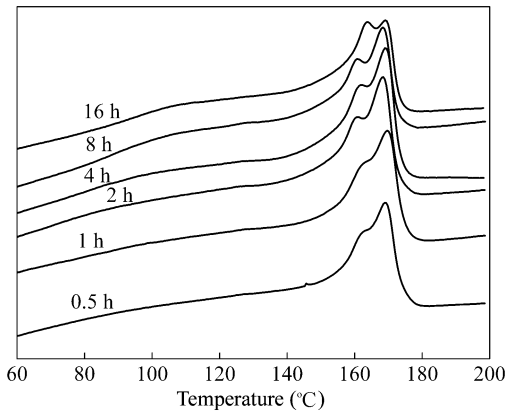


Fig. 6 DSC curves of VDF/CTFE copolymer hydrogenated at 100 °C

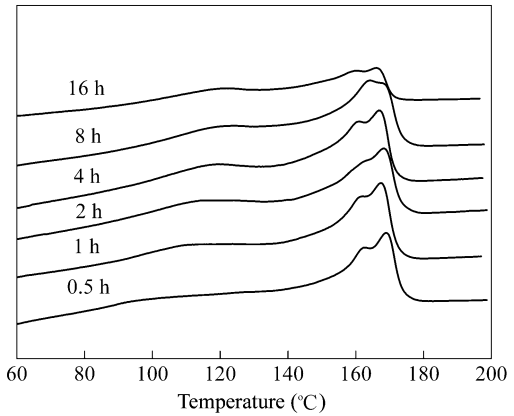


Fig. 7 DSC curves of VDF/CTFE copolymer hydrogenated at 114 °C

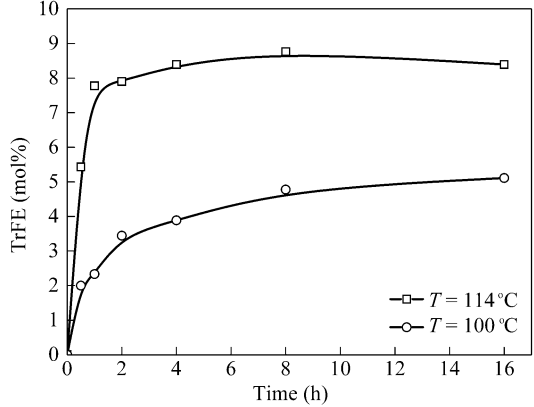


Fig. 9 CTFE conversion against reaction time
The mole of TrFE is obtained from ¹H-NMR

分子自由基产生的关键,而且与 ATRP 反应不同的是,由于产生的自由基会发生向链转移剂的链转移反应,即第二步反应,而该链转移反应不可逆,使得第一步反应持续向正向进行,而其逆反应则受到抑制. 随着氢化反应的进行,越来越多的 $\text{CuCl}(\text{Ligand})_2$ 被氧化成了 $\text{CuCl}_2(\text{Ligand})_2$,而且无法通过自由基链转移反应再被还原,因此,其浓度逐渐降低. 显然,理想状态下 $\text{CuCl}(\text{Ligand})_2$ 的物质的量与 CTFE 的氢化量是 1:1 的,即一分子 CuCl 只能参与氢化 1 个 CTFE 单元形成 1 分子 TrFE. 如图 10 所示,变化 CuCl 的用量,待反应充分后测其产物的 TrFE 含量,TrFE 含量与 CuCl 用量呈很好的线性关系,直线的斜率非常接近于 1,说明示意图 1 中所描述的反应进行非常彻底,几乎所有 CuCl 都参与了反应,同时,产生的大分子自由基均发生了向链转移剂的链转移反应(无向溶剂链转移),没有发生大分子自由基相互之

一步说明高反应温度有利于氢化反应的进行.

2.4 $\text{CuCl}/2,2'\text{-BPY}$ 体系的氢化反应效率

如示意图 1 所示,在该反应体系中金属卤化物和配体组成的配合物是 VDF/CTFE 共聚物大

间的偶合终止反应. 说明该链转移反应是一个定量反应, 通过控制 CuCl 的用量可以定量控制 CTFE 氢化率, 这对于准确控制最终聚合物的组成是非常重要的.

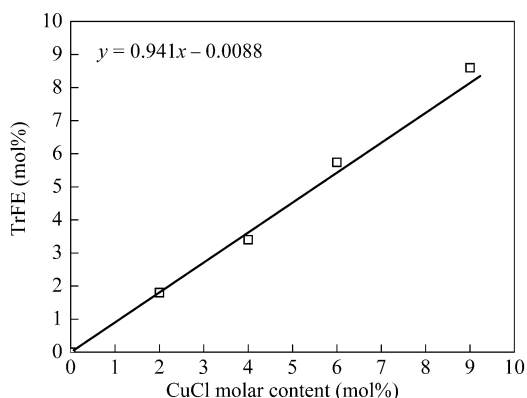


Fig. 10 Relationship of TrFE content and the molar content of CuCl utilized

The mole of TrFE is obtained from $^1\text{H-NMR}$

2.5 氢化反应对分子量的影响

由于在该反应过程中涉及到大分子自由基的产生, 除了自由基链转移反应, 自由基与自由基之间的偶合终止是自由基聚合中常见的链终止方式, 而这种终止方式将严重影响氢化产物的含量及其性能. 另外, 如果产生的自由基不能很快发生链转移反应, 大量自由基的存在很可能会导致聚合物的解聚, 从氢化率与催化剂用量的关系可见两者基本一致, 间接说明偶合终止的可能性不大, 而是否发生解聚和偶合反应也可以通过比较反应前后聚合物的分子量来表征, 由公式 $\eta = KM^\alpha$ (K, α 是常数) 可知, 对于同种聚合物来说, 其极限黏数和分子量之间存在对应关系, 因此测得比较聚合物的极限黏数差别即可反应出其分子量变化. 如图 11 所示, 给出了在 25°C 时 DMF 溶液中测得的聚合物的极限黏数, 图中给出了 VDF/CTFE 共聚物和 3 种不同催化剂浓度所得到的氢化产物的极限黏数, 结果表明氢化反应后聚合物的

极限黏数基本不变, 说明聚合物没有发生明显的分子量增大或者减小, 也可以说明聚合物在氢化反应中没有发生明显的解聚或偶合终止等副反应.

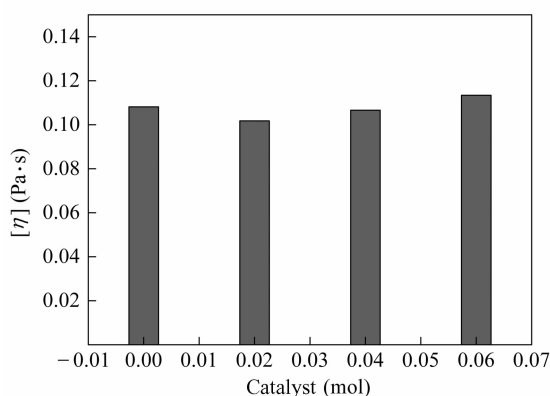


Fig. 11 Viscosity of resultant polymer with different amount of catalyst added

3 结论

报道了一种通过大分子氧化物与过渡金属/含氮配体氧化还原体系产生大分子自由基, 进而让其发生向氢原子的链转移反应实现 VDF/CTFE 共聚物氢化制备 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物的新方法. 实验结果表明, 以 CuCl 与 2,2'-Bpy 的配合物为催化剂, NMP 为溶剂, 异丙苯、丙酮或者 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚为链转移剂, 可以实现 VDF/CTFE 共聚物的定量氢化并准确制备 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物. 氢化反应速度虽温度升高而提高, 氢化率随反应时间的延长、温度提高、催化剂用量的提高增加. 其中催化剂用量与 CTFE 氢化量之间存在定量关系, 可以通过催化剂用量的改变准确控制得到聚合物组成. 与现在的以 AIBN/三丁基锡化氢氢化体系相比, 该方法具有试剂低毒稳定、安全、组成易控以及后处理简单等特点, 是一种方便实用的间接合成 VDF/TrFE/CTFE 三元共聚物方法.

REFERENCES

- Zhang Q M, Bharti V, Zhao X. Science, 1998, 280: 2101 ~ 2104
- Chung T C, Petchsuk A. Macromolecules, 2002, 35: 7678 ~ 7684
- Zhang Z C, Chung T C M. Macromolecules, 2007, 40: 783 ~ 785
- Zhang Z C, Chung T C M. Macromolecules, 2007, 40: 9391 ~ 9397
- Wang Z M, Zhang Z C, Chung T C Mike. Macromolecules, 2006, 39: 4268 ~ 4271
- Lu Y Y, Claude J, Zhang Q M, Wang Q. Macromolecules, 2006, 39: 6962 ~ 6968
- Lu Y Y, Claude J, Neese B, Zhang Q M, Wang Q. J Am Chem Soc, 2006, 128: 8120 ~ 8121

8 Zhang Z C, Meng Q J, Chung T C M. *Polymer*, 2009, 50: 707 ~ 715

9 Zhang M F, Russell T P. *Macromolecules*, 2006, 39: 3531 ~ 3539

10 Zhang Z C, Chalkova E, Fedkin M, Wang C M, Lvov S N, Komarneni S, Chung T C M. *Macromolecules*, 2008, 41: 9130 ~ 9139

11 Ma W Z, Zhang J, Chen S J, Wang X L. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 5635 ~ 5642

ATOM TRANSFER RADICAL REACTION METHOD

PREPARING VDF/TrFE/CTFE TERPOLYMER BY

REDUCTIVE DECHLORINATION OF VDF/CTFE COPOLYMER

LIU Erqiang, ZHANG Zhicheng

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract A novel catalytic hydrogenation method of dechlorination for P(VDF-co-CTFE)s to convert CTFE units into TrFE units through CuCl/2,2'-bipyridine catalyzed atom transfer radical reaction and chain transfer reaction was reported in this work. In this method, the Cl atom in VDF/CTFE copolymer has been first removed by CuCl/2,2'-bipyridine complex *via* reductive reaction, and P(VDF-co-CTFE) macromolecule free radicals has been generated. In the presence of chain transfer agent, the free radicals would grab an H atom and the polymer radical is terminated. As a result, Cl atom has been exchanged with H atom, and P(VDF-co-CTFE) is transferred into P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) or P(VDF-co-TrFE) as desired. The effect of solvent, reaction temperature, reaction time and catalyst dosage on the hydrogenation of P(VDF-co-CTFE) has been well discussed. It has shown that a certain reaction temperature is required to activate the reaction, and high temperature favors the reaction rate. As reaction time prolongs, the hydrogenation ratio of CTFE units increases until they are fully converted or either the catalysts or the chain transfer agents run out. The amount of TrFE units could be exactly controlled by introducing the catalyst in desired dosage since one initiator molecule is only able to hydrogenate one CTFE molecule. The rather close limiting viscosity number of P(VDF-co-CTFE) and the resultant P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) means that no decomposition or coupling reaction happens in the process. Generally, the new method possesses advantages such as lower cost, lower toxic, higher convenience and higher controllability compared with the previous method.

Keywords VDF/CTFE copolymer, VDF/TrFE/CTFE terpolymer, Chain transfer reaction, Hydrogenation, Atom transfer