

含氟丙烯酸酯与苯乙烯共聚物的 RAFT 合成及表征^{*}

陈艳军^{1**} 张钰英^{1,2} 王艺峰¹ 罗 文¹

(¹ 武汉理工大学材料科学与工程学院高分子材料系 武汉 430070)

(² 河南省洛阳市嵩县何村乡政府 洛阳 471400)

摘 要 通过可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 溶液聚合, 以三硫代碳酸酯为 RAFT 试剂, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 1,4-二氧六环为溶剂, 制备甲基丙烯酸 (2,2,2-三氟) 乙酯 (TFEMA) 和苯乙烯 (St) 共聚物. 详细研究了不同引发剂的用量、RAFT 试剂与引发剂摩尔比以及聚合温度等实验条件对聚合反应过程的影响. 通过 GPC、FTIR 测试共聚物的分子量、分子量分布和分子结构, 并用静态接触角仪和 AFM 分别表征聚合物膜的接触角、表面能及膜的表面形貌.

关键词 可逆加成-断裂链转移自由基聚合, 含氟共聚物, 制备

可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 自由基聚合方法通过引入高效链转移剂来控制增长自由基的浓度, 从而达到活性自由基聚合的目的, 是最有工业化前途的可控/活性自由基聚合方法之一. 该方法具有聚合条件温和、单体适应范围广等独特的优点^[1,2], 近年来备受关注, 已成为一种有效的合成方法与分子设计方法^[3-5]. 含氟聚合物具有优异的憎水憎油性、热稳定性、化学稳定性和生物相容性等特殊性能^[6,7], 但也存在价格贵、与其它材料相容性差等问题. 因此利用含氟单体与不含氟单体共聚是制备含氟梯度共聚物和开发新型含氟聚合物材料的一个重要途径^[8-10], 研究者对于含氟丙烯酸酯共聚物的结构与性能的关系已开展了较深入的研究^[11-13]. 通过“活性”/可控自由基聚合来制备含氟丙烯酸酯聚合物可以有效地对共聚物分子量、分子量分布以及分子链结构进行控制^[14,15], 将有利于进一步提高含氟聚合物的性能, 目前相关的研究主要集中在含氟嵌段共聚物的制备^[16-18]. 本文以三硫代碳酸酯为 RAFT 试剂, 采用 RAFT 溶液聚合制备甲基丙烯酸 (2,2,2-三氟) 乙酯 (TFEMA) 和苯乙烯 (St) 共聚物. 详细研究了不同的实验条件对聚合反应过程的影响, 通过 GPC、FTIR 表征了共聚物的分子量、分子量分布和分子结构, 并用静态接触角仪和 AFM 分别

测试了聚合物膜的表面能及膜的表面形貌.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯 (St) 用 5 wt% 的 NaOH 水溶液洗涤两次除去阻聚剂, 然后用蒸馏水洗涤至中性, 再加入无水 MgSO_4 干燥过夜, 过滤后加入微量对苯二酚减压蒸馏, 收集 70.0 ~ 71.0 °C / 0.01 MPa 的馏份并储存于冰箱备用; 甲基丙烯酸 (2,2,2-三氟) 乙酯 (TFEMA) (哈尔滨雪佳氟硅化学试剂有限公司) 直接使用; 二氧六环减压蒸馏后储存于冰箱中备用; 对苯二酚、无水甲醇和正己烷均为分析纯, 直接使用; 偶氮二异丁腈 (AIBN) 使用前用乙醇重结晶; RAFT 试剂 S-I-十二烷基-S'-I-(α -甲基- α' -乙酸) 三硫代碳酸酯按文献^[19]合成, 先后用石油醚和正己烷重结晶纯化, 产品熔点为 78 ~ 79 °C (文献中的熔点为 77.8 ~ 78.9 °C).

1.2 共聚物的制备

首先将 RAFT 试剂与 1,4-二氧六环 (25.4 g) 混合, 在磁力搅拌下使 RAFT 试剂充分溶解, 然后开始通入氮气, 10 min 后开始水浴加热. 当水浴温度升至 55 °C 时, 用恒压滴液漏斗将 4.16 g St 与 AIBN 的混合溶液滴加到烧瓶中, 继续搅拌. 当水浴温度达到 75 °C 时, 用微量进样泵以 0.1 mmol/

^{*} 2009-12-18 收稿, 2010-05-12 修稿; 国家青年科学基金 (基金号 50803048) 和武汉市青年科技晨光计划 (项目号 200750731269) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: yanjunchen@whut.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09468

min 的速度滴加 6.44 g TFEMA,同时反应开始计时,在 75℃ 保温反应 36 h. 反应结束后用正己烷与甲醇的混合溶剂(体积比 20:1)沉淀得到聚合物,洗涤并真空干燥. 根据加料方式和单体竞聚

率分析,形成苯乙烯均聚物的几率较大,因此将聚合产物用甲苯抽提 12 h,然后真空干燥得到共聚物. 聚合反应的具体条件及转化率列于表 1.

Table 1 The prescription of TFEMA-St copolymerization and M_n , PDI of obtained copolymer

Sample code	[TFEMA] / [St] / [RAFT] / [AIBN] (mol ratio)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Conversion (%)	$M_{n,GPC}$	PDI
S-1	400/400/4/1	75	36	38.05	8000	1.2
S-2	400/400/4/1.4	75	36	41.53	9300	1.3
S-3	400/400/4/2	75	36	53.92	12600	1.3
S-4	400/400/4/3	75	36	49.92	18700	1.4
S-5	400/400/4/4	75	36	55.00	29400	1.4
S-6	400/400/8/2	75	36	47.72	6700	1.2
S-7	400/400/6/2	75	36	44.76	9500	1.3
S-8	400/400/2/2	75	36	52.49	30400	1.4
S-9	400/400/4/2	65	36	39.88	—	—
S-10	400/400/4/2	70	36	46.64	—	—
S-11	400/400/4/2	80	36	47.73	—	—
S-12*	400/400/0/2	75	36	50.70	23600	2.1

* S-12 is obtained by copolymerization in the absence of RAFT agent.

1.3 共聚物的表征

聚合反应过程中定时取样,跟踪测定聚合转化率和聚合物分子量,并进行聚合动力学分析. 由于 TFEMA 和 St 的沸点都较低,在烘干过程中未反应完的单体会挥发,因此通过重量法^[20]测试固含量,并根据公式(1)计算单体总转化率. 聚合物的分子量及分子量分布用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,溶剂和流动相为四氢呋喃(THF),流速 1.0 mL/min,以不同分子量的单分散聚苯乙烯标样确定工作曲线,注样量为 50 μ L.

$$\text{转化率} = \frac{\text{固含量} \times \text{实时投料总质量} - \text{投料中不挥发物重}}{\text{实时投入的单体总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

其中,实时投料总质量 = 引发剂质量 + RAFT 试剂质量 + 溶剂质量 + 实时投入的单体总质量;实时投入的单体总质量 = St 单体的质量 + 实时加入的 TFEMA 单体的质量.

2 结果与讨论

通过文献 [23,24] 可知 St 的 Q 值为 1, e 值为 -0.8, TFEMA 的 Q 值为 1.13, e 值为 0.98, 根据 $Q-e$ 方程可以计算得到, St 和 TFEMA 的竞聚率分别为 $r_1(\text{St}) = 0.21$, $r_2 = 0.2$, 初步说明两单体都倾向于共聚. 而根据两单体 RAFT 均聚实验发现, TFEMA 反应的聚合速率高于 St, 因此选择滴加 TFEMA 的加料方式. 再从结构上分析, -CF₃ 基团有较强的吸电子能力, 并且 F 原子半径小, 取

经纯化后的共聚产物用溴化钾片压法在 Nexus 智能型傅立叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet Co., USA)上测试,扫描范围从 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} . 聚合物溶液在洁净的玻璃板成膜后,用静滴法^[21]在 JC2000A 静滴接触角/界面张力测量仪(上海中晨公司)测定聚合物膜的静态接触角,并通过 Fowke 方程^[22]计算表面能,测试液体为水和二碘甲烷(CH₂I₂). 聚合物膜直接用 Nanoscope IV 原子力显微镜(Veeco Co., USA)在环境温度下采用敲击模式得到样品表面的形貌图和相位图.

代 H 原子后体积位阻效应并没有明显增加,因此 TFEMA 单元也容易离去,但比常规的甲基丙烯酸酯难. 而苯乙烯单体单元由于有较大苯环,空间位阻导致它也比较容易离去. 此外,采用与本体系统相同的 RAFT 试剂,通过两步法制备,先制备 PSt-RAFT,可以制备 P(St-*b*-TFEMA)嵌段共聚物(参见 2.2 节).

2.1 TFEMA 及 St 共聚动力学研究

2.1.1 [RAFT] / [AIBN] 比值的影响 设计 [TFEMA] / [St] = 1/1, 保持体系中单体浓度不变,研究 [RAFT] / [AIBN] 比值对聚合反应的影响. 不同 [RAFT] / [AIBN] 比值下,聚合反应转化率与反应时间的关系如图 1 所示. 根据“活性”/可控自由基聚合的特点,表示单体聚合速率的

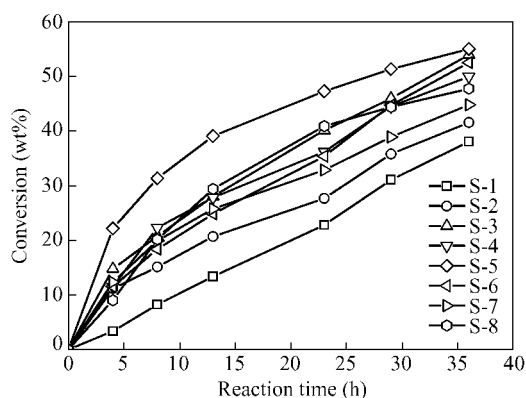


Fig. 1 The curves of conversion versus reaction time under different $[RAFT]/[AIBN]$ ratios

$\ln [M_0]/[M]$ 可转换为 $\ln [1/(1-x)]$ (其中 x 为瞬时聚合转化率). 图 2 是不同 $[RAFT]/[AIBN]$ 比值下聚合速率与反应时间的关系图. 当 RAFT 试剂浓度保持不变时,通过改变引发剂用量来改变 $[RAFT]/[AIBN]$ 比值. 从图 1 看出,随着引发剂用量增加,聚合反应速率加快明显,聚合转化率也有所增高. 但是从图 2(a),聚合速率与时间曲线的线性拟合相关系数来看, S-1 到 S-5 分别为 0.996, 0.991, 0.994, 0.989, 0.957, 当引发剂用量较高时,拟合曲线线性明显变差,也就是聚合反应的可控性变差. 原因在于随着引发剂用量增加,反应中分解产生的自由基数目就会增加,双基终止几率增加. 当引发剂浓度保持不变时,通过改变 RAFT 试剂用量来改变 $[RAFT]/[AIBN]$ 比值. 从图 1 和图 2(b) 看出,随着 $[RAFT]/[AIBN]$ 比值的增加,聚合反应速率降低,最终转化率也有所降低,聚合速率与时间曲线的线性关系系数分别为 0.978, 0.986, 0.995, 0.998, 即线性相关性越来越好,聚合反应的可控性增强. RAFT 聚合实现可控的关键就是链转移剂具有很高的链转移常数,使休眠种与增长自由基之间快速转换,从而降低了瞬时自由基浓度,也降低了双基终止的可能性,从而达到聚合反应可控. 因此当 $[RAFT]/[AIBN]$ 的比例增大,反应过程中发生链转移机会增多,自由基浓度降低,导致聚合速率的降低、反应可控性更好. 综合考虑,当 $[TFEMA]/[St]/[RAFT]/[AIBN] = 200/200/2/1$ 时,聚合反应速率和最终转化率均较高,反应动力学曲线线性拟合较好,该条件为相对最合适的聚合条件.

2.1.2 反应温度的影响 图 3(a) 和 3(b) 分别为不同反应温度下 TFEMA 与 St 共聚反应转化

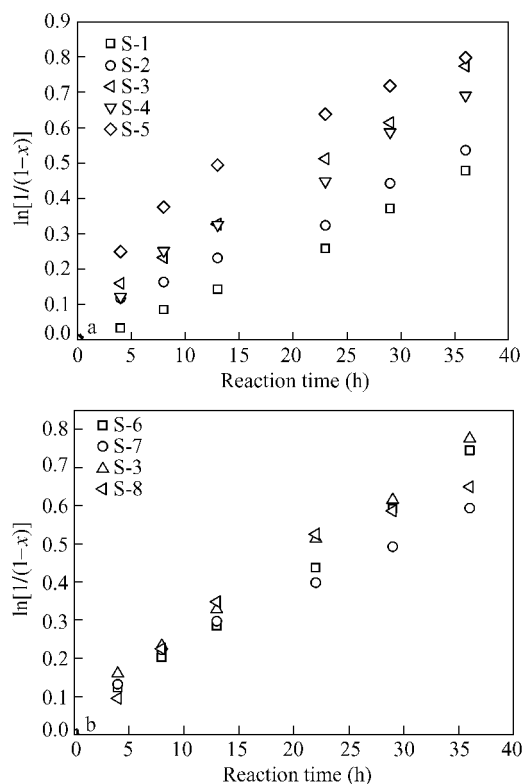


Fig. 2 The plots $\ln [1/(1-x)]$ versus reaction time
a) Under different AIBN amounts; b) Under different RAFT agent amounts

率与时间和聚合速率与时间的关系图. 从图 3 看出,当温度低于 80°C 时,随着温度升高,反应速率加快,最终转化率也显著升高,并且聚合反应动力学线性拟合具有较好的线性关系,线性相关系数分别为 0.998, 0.994, 0.998, 聚合反应的可控性较好. 当反应温度达到 80°C 时,聚合速率与时间拟合曲线后期明显偏离线性关系,线性拟合相关系数仅有 0.973. 高温可以加速引发剂的分解速率,使体系中自由基的浓度增加,因此反应速率加快,可控性降低.

由不同温度下的动力学拟合曲线,得到 65°C 、 70°C 、 75°C 、 80°C 下反应速率常数 k 值分别为 0.01436, 0.02153, 0.02439, 0.03091 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 由于 80°C 下,反应 25 h 后聚合速率与时间的关系明显偏离线性关系,因此在求 k 值时只将前 4 个点进行拟合. 按照 Arrhenius 方程算出 TFEMA 与 St 共聚的反应活化能为 36.49 kJ/mol.

2.2 共聚物结构分析

将 S-3 的聚合产物经过纯化除去均聚物后测试透射红外光谱,结果测出 3029, 1603, 761 以及 701 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环的特征峰,证明了 St

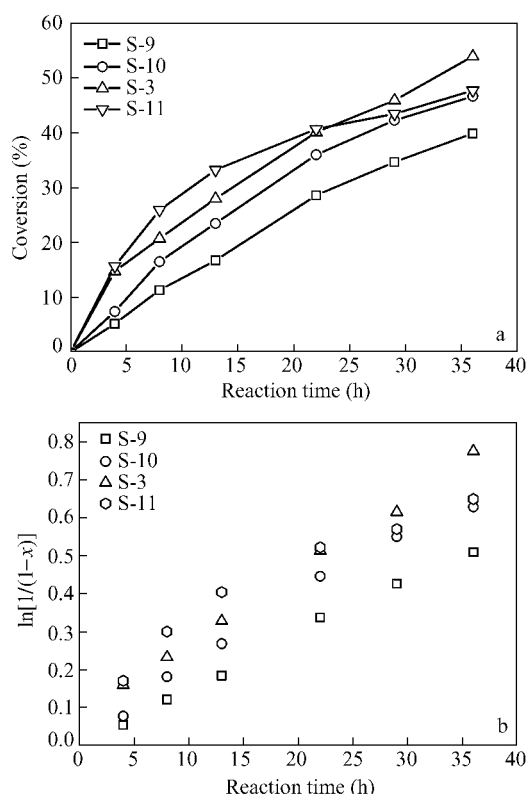


Fig. 3 The polymerization kinetics of TFEMA and St copolymerization under different temperatures

a) Conversion versus reaction time; b) $\ln [1/(1-x)]$ versus reaction time (x was conversion)

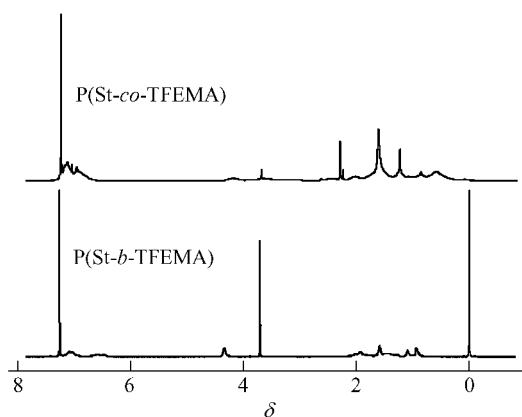


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of P(St-b-TFEMA) and P(TFEMA-co-St)

链段的存在. 1283 cm^{-1} 的强吸收峰归属于 CF_3 基团, 结合 1748 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 基团伸缩振动峰, 证明了产物中有 TFEMA 结构单元. 1033 cm^{-1} 为 RAFT 试剂中 $\text{C}=\text{S}$ 键弯曲振动特征峰, 3376 cm^{-1} 的宽峰说明该物质含有自由的羟基基团, 归属于 RAFT 试剂上的丙烯酸基团. 由此可以判断得到的聚合物是 TFEMA 与 St 的共聚物, 同时共

聚物链的两端还有 RAFT 试剂的结构单元. 图 4 为 P(TFEMA-co-St) 和 P(St-b-TFEMA) 的 $^1\text{H-NMR}$ 图. P(TFEMA-co-St) 是在最佳条件下制备的, P(St-b-TFEMA) 是两步法制备的. 图 4 各个化学位移的归属为 $\delta = 7.085$ (5H, C_6H_5), $4.2 \sim 4.5$ (2H, CH_2CF_3), 2.542 (H, CH_3CHCOOH), 1.728 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). 说明两种共聚物中都含有 St 和 TFEMA 结构单元. 进一步通过核磁共振氢谱跟踪 P(TFEMA-co-St) 制备过程中共聚物组成的变化, TFEMA 和 St 单体单元的含量可以通过它们对应的特征化学位移的积分强度计算得到. 由 $^1\text{H-NMR}$ 所得不同转化率下的 P(TFEMA-co-St) 单体单元的平均组成列于表 2. 从表 2 可以看出, 随着反应的进行, 共聚物分子链中 St 单元含量逐渐降低, TFEMA 单元含量逐渐增加, 结合 RAFT 聚合的可控特点, 可以说明共聚物的微观组成在反应过程中由起始链端 St 链节占主导地位逐渐变化为链尾以 TFEMA 链节为主, 具有梯度共聚物的部分链结构特征.

Table 2 Relative content of TFEMA and St in copolymer chain during polymerization progress

Reaction time (h)	Conversion (%)	St content (%)	TFEMA content (%)
4	22.53	95.65	4.35
8	35.33	86.96	13.04
20	61.23	79.31	20.69
48	70.33	73.68	26.32

2.3 共聚物分子量与分子量分布

TFEMA-St 共聚物的 GPC 实测数均分子量 ($M_{n, \text{GPC}}$) 和多分散性指数 (PDI) 列于表 1. 从表 1 可以看出, 不同聚合条件得到的共聚物样品的 PDI 均较小, 在 $1.2 \sim 1.4$ 之间, 然而在相同的单体、引发剂用量下, 不加 RAFT 试剂, 通过常规溶液聚合制备的 TFEMA-St 共聚物对照样的 PDI 为 2.1. 此外, 随着 RAFT 试剂与引发剂浓度的比值增大, 聚合物分子量减小, 分子量分布也越来越窄.

图 5 是 S-3 反应条件下得到的共聚物分子量、分子量分布与聚合转化率的关图. 由图 5 可以看出, 共聚物的分子量随转化率线性增加, 线性拟合相关系数为 0.993, 进一步说明表明本体系符合可控/“活性”自由基聚合的特征. 从分子量分布指数 PDI 的变化可以看出, 反应过程中分子量分布明显变窄, 聚合后期略有变宽, PDI 为 1.4. 其

原因可能是随着转化率的增高,体系黏度增加,大分子链 RAFT 试剂中离去基团迁移能力变弱,其本身的链转移效率降低导致对反应的控制能力减弱,双基终止的几率相对增加.

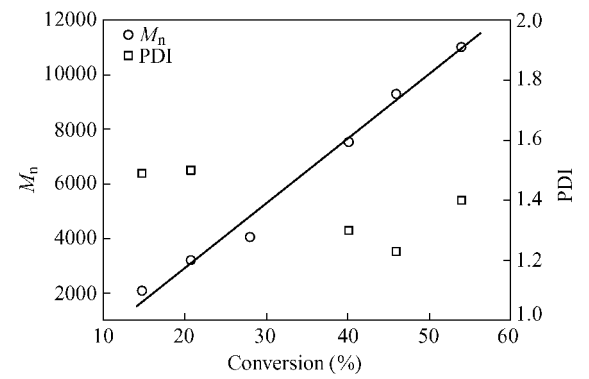


Fig. 5 Number-average molar mass and polydispersity index versus conversion

2. 4 共聚物膜的形态和性能分析

2. 4. 1 共聚物膜的接触角与表面能 表 3 是共聚物膜对溶剂的接触角和表面能. 从表 3 可以看出,共聚物膜对水的接触角明显高于聚苯乙烯膜,并与甲基丙烯酸三氟乙酯均聚物膜的接触角接近. 共聚物膜的表面能也较低,表现出含氟聚合物强疏水的特征. 结合表 3 中的分子量数据分析发现,共聚物的分子量越小,共聚物膜的表面能也越低. 其原因可能是共聚物分子量小,链段运动能力更强,在成膜过程中表面能低的含氟链段更容易向膜与空气界面迁移.

Table 3 The contact angles and surface free energy of P(TFEMA-co-St) films

Sample code	Water (degree)	CH ₂ I ₂ (degree)	Surface free energy (mN/m)
s-1	102. 5	66	25. 14
s-2	98. 9	58. 5	29. 44
s-3	100. 3	59. 5	28. 88
s-4	98. 5	55	31. 58
s-5	99	61	28. 00
s-6	98	56. 7	30. 47
s-7	97. 5	62	27. 49
s-8	101. 3	67. 3	24. 43
s-9	99. 5	57. 7	29. 92
s-10	99	55. 5	31. 30
s-11	100	52. 3	33. 20
PSt	93	41	39. 16
PTFEMA	110. 5	81	16. 98

2. 4. 2 共聚物膜表面形貌 图 6 (a) 和 6 (b) 分别是 S-3、S-6 在玻璃基材上 70℃ 成膜后膜与空

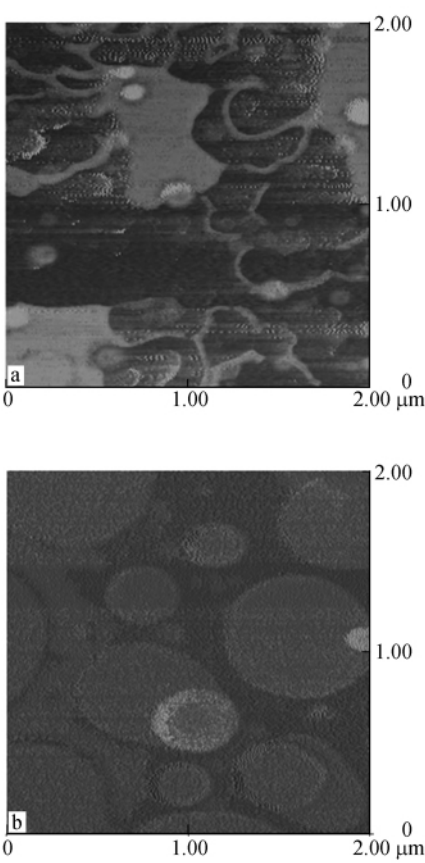


Fig. 6 The AFM phase graph of films
a) S-3; b) S-6

气界面的 AFM 相位图. 从图 6 (a) 和 6 (b) 中均可以观察到在膜表面具有微相分离现象,而 S-3 的微相分离较 S-6 明显. 这是由于在共聚物中含氟链段和苯乙烯链段相容性不好,成膜时为达到体系能量和表面能量最低,含氟链段和苯乙烯链段倾向于各自自发聚集,从而产生微相分离结构. 同时,S-3 的共聚物分子量相对于 S-6 更高,共聚物链中 St 和 TFEMA 的链段都相对较长,因此成膜后微相分离现象更加明显.

3 结论

通过 RAFT 溶液聚合方法制备了 TFEMA 与 St 的共聚物. 相对合适的聚合条件为 [TFEMA] / [St] / [RAFT] / [AIBN] = 200/200/2/1, 温度 75℃. 聚合动力学研究发现聚合反应具有可控/“活性”聚合一般特征,反应活化能为 36. 49 kJ/mol. 共聚物的数均分子量与单体的转化率成线性关系,分子量分布为 1. 2 ~ 1. 4. 结构分析证明聚合产物是 TFEMA 与 St 的共聚物,共聚物链中还有 RAFT 试剂的结构单元,并具有部分梯度链结

构特征. 共聚物为共聚物膜具有较高的对水接触角和较低的表面能,表现出含氟聚合物的强疏水表面特征. AFM 相位图显示共聚物膜存在微相分

离现象,并且随聚合物分子量增大,共聚物膜的微相分离更明显.

REFERENCES

- 1 Mi tsukami Y, Donovan M S, Lowe A B, McCormick C L. *Macromolecules*, 2001, 34 (7): 2248 ~ 2256
- 2 Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Polymer*, 2008, 49 (5): 1079 ~ 1131
- 3 Dong Z M, Liu X H, Li Y S. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27 (2): 285 ~ 291
- 4 Baum M, Brittain W J. *Macromolecules*, 2002, 35 (3): 610 ~ 615
- 5 Stenzel-Rosenbaum M, Davis T P, Chen V, Fane A G. *J Polym Sci Part A: Polymer Chem*, 2001, 39 (16): 2777 ~ 2783
- 6 Wei Haiyang (魏海洋), Wang Kang (王康), Su Xiaoli (粟小理), Li Xinxin (李欣欣), Han Zewen (韩哲文). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2008, (1): 69 ~ 75
- 7 Imae T. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2003, (8): 307 ~ 314
- 8 Chen Y, Cheng Sh, Wang Y, Zhang C. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99 (1): 107 ~ 114
- 9 Xiao X, Liu J. *Chin J Chem Eng*, 2008, 16 (4): 626 ~ 630
- 10 Yang Tingting (杨婷婷), Xu Yingying (徐莹莹), Li Penghui (李鹏辉), Chen Ming (陈明), Peng Hui (彭慧), Cheng Shiyuan (程时远). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (4): 309 ~ 316
- 11 Perrier S, Jackson S, G, Haddleton D H, Améduri B, Boutevin B. *Macromolecules*, 2003, 36 (24): 9042 ~ 9049
- 12 Qin Z G, Tu W P. *Pigm Resin Technol*, 2010, 39 (1): 36 ~ 41
- 13 Wei Haiyang (魏海洋), Wang Kang (王康), Li Xiaoli (粟小理), Li Xinxin (李欣欣), Han Zhewen (韩哲文). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2008, (1): 69 ~ 75
- 14 Inoue Y, Watanabe J, Takai M, Yusa S, Ishihara K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43 (23): 6073 ~ 6083
- 15 Guo T, Tang D, Song M, Zhang B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45 (22): 5067 ~ 5075
- 16 Zhou D Y, Teng H X, Koike K, Koike Y, Okamoto Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46 (14): 4748 ~ 4755
- 17 Xu S, Liu W. *J Fluorine Chem*, 2008, 129: 125 ~ 130
- 18 Yang Tingting (杨婷婷), Xu Yingying (徐莹莹), Yao Li (姚丽), Peng Hui (彭慧), Cheng Shiyuan (程时远). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (11): 1146 ~ 1153
- 19 Ferguson J C, Hughes J R, Nguyen D, Pham T T B, Gilbert G R, Serelis K A, Such H C, Hawket S B. *Macromolecules*, 2005, 38: 2191 ~ 2204
- 20 Liu Jinhui (刘金辉), Li Xiaoyu (李效玉), Jiao Shuke (焦书科). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1995, (4): 472 ~ 476
- 21 Owens D K, Wendt R C. *J Appl Polym Sci*, 1969, 13 (8): 1741 ~ 1747
- 22 Fowkes F M. *Ind Eng Chem*, 1964, 56 (12): 40 ~ 52
- 23 Zhao Xingshun (赵兴顺), Sui Hongying (隋红英), Dong Yanchun (董艳春), Zhao Hongliang (赵洪良), Gao Da (高达). *ShangHai Coatings (上海涂料)*, 2007, 46 (9): 20 ~ 23
- 24 Pan Zuren (潘祖仁). *Polymer chemistry (高分子化学)*, 3rd ed (第三版). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003. 95 ~ 96

RAFT PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TRIFLUOROETHYL METHYLACRYLATE AND STYRENE COPOLYMERS

CHEN Yanjun¹, ZHANG Yuying^{1,2}, WANG Yifeng¹, LUO Wen¹

(¹ Department of Polymer Materials and Engineering, School of Material Science and Engineering,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(² Township Government of Song Count, Luoyang 471400)

Abstract The copolymers of 2,2,2-trifluoroethyl methylacrylate (TFEMA) and styrene (St) were synthesized using reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization in 1,4-dioxane solution, using S-1-dodecyl-S'-(α -methyl- α' -acetic acid) trithiocarbonate as the RAFT agent and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The RAFT polymerization kinetics under different reaction conditions was discussed in detail. The molecular weight and chemical structure of P(TFEMA-co-St) were characterized by GPC and FTIR, respectively. The surface property and micro-topography of P(TFEMA-co-St) films were measured by contact angle method and AFM. The relatively suitable polymerization conditions were that the ratio value of [TFEMA] / [St] / [RAFT] / [AIBN] was 200 : 200 : 2 : 1, and the polymerization temperature was 75°C. The results of copolymerization kinetics showed that the copolymerization was "living" and controllable. The activation energy of this polymerization was 36.49 kJ/mol. Plots of M_n versus conversion were linear. PDI of P(St-co-TFEMA) was between 1.2 and 1.4. FTIR and ¹H-NMR results proved that P(TFEMA-co-St) were obtained, and that the copolymer chain showed a gradient-chain-structure character. The P(TFEMA-co-St) films had high water contact angles and relatively low surface energy, showing fluoropolymer's characters. The micro-phase separation structure was observed in P(TFEMA-co-St) films.

Keywords Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, Fluorinated copolymer, preparation