

摘 要

本文采用原子转移自由基聚合(ATRP)溶液聚合方法,以 α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)为引发剂,过渡金属卤化物与配位剂络合物(氯化亚铜(CuCl)/联二吡啶(bpy))为催化体系,环己酮为溶剂,对甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯(TFEMA)和苯乙烯(St)进行分子设计,合成出一系列不同分子量大小,窄分布的大分子引发剂 PTFEMA-Br; 并以此大分子引发剂为母体引发 St 进行 ATRP 活性聚合,得到了一系列不同分子量大小且分布较窄的含氟嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSSt; 同时以傅立叶变换红外光谱仪(IR)、核磁氢谱¹H-NMR 和核磁氟谱¹⁹F-NMR 及差示扫描量热仪(DSC)等方法对聚合物的结构进行了表征; 用凝胶色谱法(GPC)对聚合物的分子量大小及其分子量分布进行了考察,确定了其相应的组成和结构。将实验得到的含氟嵌段共聚物溶解于甲苯溶剂中,研究了其在溶剂的自组装行为,将不同结构的含氟共聚物在玻璃载玻片上成膜,研究了聚合物的表面行为,并且本文对该聚合反应的动力学进行了研究,找到了该体系聚合反应的规律。

本文以不同分子量的 PTFEMA-Br 预聚体作为大分子引发剂,利用 ATRP 技术合成出分子量大小可控、分子量分布较窄的 PTFEMA-b-PSSt 含氟嵌段共聚物。所得聚合物的分子量大小与单体转化率成正比,分子量分布较窄。实验发现大分子引发剂的分子量大小对嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSSt 的合成有较大影响,以分子量较小的大分子引发剂引发聚合,制得到的嵌段共聚物的分子量分布较窄,且可以得到最大分子量为 $M_n(\text{GPC})=50866 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI=1.60$ 的 PTFEMA-b-PSSt 含氟嵌段共聚物,而以分子量较大的大分子引发剂引发得到的嵌段共聚物分子量较小,分布较宽。

本文将不同结构的含氟嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSSt 溶解于不同浓度的甲苯溶液中,对其自组装行为进行了研究,结果表明当聚合物浓度达到一定程度时,其聚集体可形成粒径大小为 132nm,分布指数为 0.148,近似于球状的亚纳米级组装体。将不同结构的含氟嵌段共聚物成膜后对其表面行为进行了研究,结果表明,随着 PTFEMA-b-PSSt 共聚物中氟含量的提高,溶剂在聚合物膜上的接触角都有不同程度的增大,说明聚合物的表面能逐渐降低。

本文以不同分子量的 PMMA-Br 预聚体作为大分子引发剂,合成出一系列不同结构的 PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物,并对该体系的动力学进行了研究。实验表明,当反应单体的浓度较小时,得到的嵌段共聚物的分子量分布较窄,随着反应单

体浓度的增大，分子量分布逐渐变大。在该体系中以 PMMA-Br ($M_{nGPC}=18398 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为引发剂，当反应单体浓度分别为 $[\text{TFEMA}]_0/[\text{PMMA-Br}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{bpy}]_0=50/1/2/6$ 、 $90/1/2/6$ 、 $150/1/2/6$ 和 $200/1/2/6$ 时，得到的嵌段共聚物的分子量分布都相对较窄，其 GPC 分子量和理论计算得到的分子量接近。并且随着 PMMA-Br 大分子引发剂分子量的增大，PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物的转化率减小，嵌段效率降低。

关键词：甲基丙烯酸；2,2,2-三氟乙酯；苯乙烯；甲基丙烯酸甲酯；原子转移自由基聚合；含氟聚合物；嵌段共聚物

Abstract

The block copolymer of 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate (PTFEMA)-b-styrene (St) have been carried out by atom transfer radical polymerization(ATRP) solution polymerization under homogeneous conditions using CuCl/2,2'-bipyridine(bpy) catalyst with and cyclohexanone used as solvent. The structure of copolymer was investigated by FTIR, NMR and DSC, and the molecular weight and its distribution was characterized by GPC. In addition, the self-assembling action of the copolymer in solvent and the surface performance of the copolymer film were studied also.

The PTFEMA-b-PSt fluorine-containing block copolymer with narrow distribution was synthesized by ATRP using different molecular weight PTFEMA-Br as macromonomer initiator. The experimental data shows that the molecular weight of macromonomer initiator have obvious role on the synthesis of PTFEMA-b-PSt block copolymer, narrower molecular weight distribution block copolymer can be obtained by smaller macromonomer initiator, vice versa.

Different structure fluorine-containing PTFEMA-b-PSt block copolymer was dissolved into toluene and its self-assembling performance was studied in the paper. The results shows that the copolymer can form congeries with 132nm particle size and 0.148 *PDI* when the concentration of copolymer in toluene solvent reach a certain value. Besides the surface performance of different fluorine-containing block copolymer film was investigated, we can see from the results that the contact angle increase with the increase of fluorine content in PTFEMA-b-PSt, which show that the surface energy of the copolymer decrease.

A series of different structure PMMA-b-PTFEMA block copolymer was produced using different molecular weight PMMA-Br macromonomer initiator, the polymerization reactivity ratios was studied too. It was found that narrower molecular weight distribution block copolymer can be obtained while the monomer concentration is scarce, and molecular weight distribution gradually increases with the monomer concentration increase. In the polymerization system, when the initiator was PMMA-Br($Mn_{GPC}=18398$ g·mol⁻¹), the monomer concentration was [TFEMA]₀/[PMMA -Br]₀/[CuCl]₀/[bpy]₀= 50/1/2/6, 90/1/2/6, 150/1/2/6 and 200/1/2/6, narrower molecular distribution block

copolymer can be produced, and the GPC molecular weight was accordant on the theoretic molecular weight in the main. In addition, the translation ratio of PMMA-b-PTFEMA block copolymer decreased with increasing of PMMA-Br macromonomer initiator molecular weight.

Key Words: 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate; Styrene; methyl methacrylate; atom transfer radical polymerization; fluorine-containing polymer; block copolymer

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：侯丽华 日期：2008.6.20

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解济南大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借鉴；本人授权济南大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

（保密论文在解密后应遵守此规定）

论文作者签名：侯丽华 导师签名：张书洋 日期：2008.6.20

第一章 绪论

1.1 有机氟高分子的结构与性能

有机氟高分子是以含氟单体聚合或含氟单体与其他单体共聚形成的一类聚合物。有机氟高分子聚合物具有一系列优异的性能，用途极其广泛。

1.1.1 有机氟高分子的结构

有机氟高分子的主链或支链上有足够量的 C-F 键，可赋予聚合物诸多优异性能，按 C-F 键所处的位置可分为两类，一是以含氟烯烃，如四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、偏氟乙烯(VDF)、氟乙烯(VF)等^[1-5]均聚或共聚得到的主链含氟高分子；二是以含氟丙烯酸酯（或含氟乙烯基醚等）等聚合得到的侧链含氟的有机氟高分子。

1.1.2 有机氟高分子的性能

在已知的化学元素中氟元素的电负性最大，吸电子能力最强，有机氟高分子中碳氟键(C-F)的键能比碳氢键(C-H)的键能大，可对高分子主链起到保护作用，使得含氟聚合物具有优良的“三高两憎”性，即高耐候性、高耐热性、高稳定性和憎水、憎油的特性，在现代工业中发挥着极为重要的作用^[6]。

有机氟高分子受到氟原子的影响，具有以下优异的性能^[7, 8]：①高抗紫外线性；②高耐候性；③高耐化学性；④高耐老化性；⑤优异的表面性能；⑥优异的光学性能；⑦优异的电学性能，被誉为“有机材料之王”，可用作：高性能材料、功能材料、结构材料以及通用材料的改性。

另外，有机氟材料也已被广泛用于国防军工、尖端科学、船舶、机械、化工、电子、电器、半导体、医学（人造器官）、建筑等众多行业和领域，发挥着重大作用。

虽然有机氟高分子有着诸多其他材料无可比拟的优良性能，但有些有机氟高分子（如 PTFE、PVDF 等）由于结晶度较大，加工过程中需高温烧结才能成型，这就使其生产成本大为增加，应用上受到一定的限制。为扩展有

机氟高分子的使用范围，聚合过程中一般需加入共聚单体（如乙烯基(烯丙基)烷基醚(酯)类及不饱和烯酸等）来降低聚合物的结晶度。

近些年来，制备具有指定结构和分子大小的高分子材料成为人们研究的热点，即高分子设计。所谓高分子设计就是按照聚合物及其材料的指定性能进行分子结构设计，然后对其进行合成、加工^[9]。而且近年来含氟聚合物的优越性能也被人们广泛认可，以 ATRP 法合成含氟共聚物正逐渐成为研究的热点，该聚合方法主要应用于嵌段共聚物和接枝共聚物的合成。

1.2 原子转移自由基“活性”/可控聚合 (ATRP)

在众多的聚合方法之中，自由基聚合的应用范围最为广泛，因为这种技术不需要对单体、溶剂等试剂进行严格纯化；可参与聚合的单体种类众多；可以采取本体、溶液、悬浮或乳液方式聚合；可以在相当温和的条件下得到大分子量的聚合物；多种带有羟基、胺基及环氧基的功能性单体都可以通过自由基聚合共聚，制备成具有特殊结构和性能的聚合物。

但传统的自由基聚合过程中，由于存在着增长链自由基的双分子偶合或歧化终止，导致聚合物的分子量大小及其分布，聚合物的链段序列难以控制，从而无法得到具有预期结构、预期分子量大小及其分布的高分子。但是通过自由基的“活性”/可控聚合方法，却可以很好地解决这一问题。

目前，实现活性自由基聚合的几种最重要、最有效的途径是引发转移终止剂法(Iniftrter)^[10]、氮氧自由基控制的稳定自由基聚合(SFRP)^[11]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[12-15]以及可逆加成-裂解链转移聚合(RAFT)^[16]。其中原子转移自由基聚合方法速度快，反应温度适中，适用单体范围广，甚至可以在少量氧存在下进行^[17]，分子设计能力之强是现有的其他活性聚合方法无法比拟的。

1.2.1 原子转移自由基“活性”/可控聚合及其反应机理

原子转移自由基聚合反应是由王锦山研究组^[18]、Sawamoto M.研究组^[19]以及 Percec V.研究组^[10]分别独立提出，并于同一年报道的。其基本原理是有机合成中应用很广的原子转移自由基加成反应(atom transfer radical addition, ATRA)，ATRA 是建立碳-碳键的有效方法之一（见图 1）。

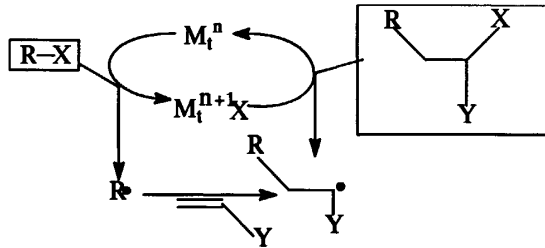


Fig. 1-1 atom transfer radical addition, ATRA

首先，还原态过渡金属种 M_t^n 从有机金属卤化物 $R-X$ 中“提取”卤原子 X ，形成氧化态过渡金属种 M_t^{n+1} 和碳自由基 $R\cdot$ ；其后自由基 $R\cdot$ 与烷烯 M 反应产生中间体自由基 $R-M\cdot$ ；中间体自由基 $R-M\cdot$ 再与氧化态过渡金属种 M_t^{n+1} 反应得到目标产物 $R-M-X$ ，同时产生还原态过渡金属种 M_t^n ，它又可与卤化物 $R-X$ 反应，开始新一轮氧化-还原循环。这种过渡金属催化的原子转移自由基反应有很高的效率，加成物 $R-M-X$ 的得率常大于 90%。这一事实说明 M_t^n/M_t^{n+1} 的氧化还原反应能产生低浓度自由基，从而大大抑制了自由基之间的终止反应。若大分子卤化物 $R-M-X$ 对 M_t^n 具有足够的反应活性，且单体大大过量，那么一连串的原子转移自由基加成反应（即可控自由基聚合）就有可能发生（见图式 2）。

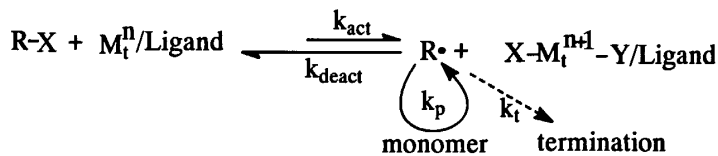


Fig.1- 2 Mechanism of atom transfer radical polymerization

为了证实这一设想，Wang J.S.等采用 1-苯代氯乙烷为引发剂，氯化亚铜和联吡啶(bpy)络合物为催化剂，在 130℃引发苯乙烯本体聚合。反应 3h 产率可达 95%，聚合物的分子量分布在 1.5 以下，理论分子量与实验值符合较好^[18]。而 Sawamoto M. 等采用金属 Ru，以 $CCl_4/RuCl_2(PPh_3)_3$ 体系为引发剂， $MeAl(ODBP)_2$ 作助催化剂，发现甲基丙烯酸甲酯(MMA)在 60℃就具有很好的活性聚合特征。反应过程也属 ATRP 反应机理，其中 $MeAl(ODBP)_2$ 能削弱 $C-X$ 键，有助于提高氯的提取反应效率。用 CCl_3COCH_3 、 $CHCl_2COC_6H_5$ 、 $(CH_3)_2CBrCOC_2H_5$ 等卤化物代替 CCl_4 ，可以取得更好的结果。聚合物分子量分布最小可达到 1.09^[19]。Percec V.等报道了由芳基磺酰卤和 $Cu(bpy)_nCl$ 引发的苯乙烯的活性自由基聚合反应。他们用链扩展实验证实了聚合物中氯苄活性链端基的存在^[10]。

ATRP 活性聚合法条件温和，使用单体广，具有诱人的工业化前景，因

而自 1995 年聚合该方法被发现以来该领域的研究异常活跃, 此类研究不仅涉及到合成各类聚合物, 而且扩展到有关反应引发剂及催化体系、反应单体、反应温度、反应介质等条件的优化, 对聚合反应机理和动力学方面的研究也取得很大的进展。

ATRP 聚合法发现之初, 该领域的研究大都围绕着常规单体, 如苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)等的 ATRP 聚合, 均可得到了分子量可控、分子量分布较窄的聚合物。

1.2.2 ATRP 反应体系的研究进展

1.2.2.1 引发剂

引发剂一直是 ATRP 研究的中心问题。在最初的报道中, 其有效引发剂是分子结构中含有共轭或诱导效应、能够削弱 C-X 键强度的 α -卤代苯基化合物, 如苄基氯、1-溴乙基苯、苄基溴等; α -卤代羧基化合物, 如 α -溴丙酸乙酯、 α -溴丁酸乙酯、 α -溴异丁酸乙酯等; α -卤代腈基化合物, 如 α -氯乙腈、 α -氯丙腈等; 多卤化物, 如四氯化碳、氯仿等。

Percec V.等研究发现, 含有弱键 S-Cl 的取代芳基磺酰氯是苯乙烯和丙烯酸酯类单体的“通用”引发剂, 并研究了在 N-氯-N-丙基对甲苯磺酰胺作引发剂的情况下, 来进行苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的 ATRP^[10], 我国学者吴承佩等报道了 α -溴代樟脑引发的 ATRP 反应^[14]。董宇平等研究发现分子结构中没有共轭或诱导基团的氯代烷(如二氯甲烷、1, 2-二氯乙烷)在 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3$ 的催化作用下, 可引发甲基丙烯酸丁酯的可控聚合^[15]。Janata 等利用 p-甲基苯乙烯的共聚和苄基的自由基机理的溴代反应制备出溴甲基化聚苯乙烯^[16], 继而进行了 BA 的接枝聚合^[17], 从而拓宽了 ATRP 引发剂的选择范围。

近年来, 随着反向原子转移自由基(RATRP)体系的兴起, 引发剂的选择范围有了一个质的飞跃。传统的自由基引发剂如 AIBN^[20,21]、过氧化苯甲酰(BPO)^[22,23]、四苯基-1,2 二醇(TPED)^[24,25]都有用作 ATRP 体系引发剂的报道。一些引发转移终止剂如 2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二酯(DCDPS)^[26]、N,N 二乙基硫代氨基甲酰硫基团(S_2CNEt_2)^[27]、四乙基秋兰姆(TPED)^[28]也逐渐用于 ATRP 的引发剂。这些引发剂的成功, 为合成具有功能团的聚合物开辟了一条新的途径。

1.2.2.2 催化体系

催化体系也是 ATRP 研究的热点之一。在最初的报道中,一般采用的是卤化亚铜/2,2'-联二吡啶体系,属非均相催化体系。Matyjaszewski 等在配体 2,2'-联二吡啶的 4,4'-位上引入可溶性的侧链(一般为大于 4 个碳的烷基链)如 4,4'-一二正庚基-2,2'-联二吡啶,实现了均相反应。均相的 ATRP 使人类有史以来第一次在自由基聚合中获得近似单分散聚合物。但由于均相体系中的取代联吡啶价格高昂,且聚合速率比非均相体系慢的多。在目前,被成功地应用于 ATRP 体系中卤原子的载体除过渡金属 Cu 外,还包括 Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Ru、V、Nb、Mo 等。此外,也有报道以 Rh、Pd 等过渡金属和稀土金属为催化剂的原子转移自由基聚合反应。这些过渡金属催化剂的研制成功,为开发高效、无公害的催化体系奠定了基础。配体也开始用廉价易得的多胺(如 N,N,N',N'',N''',-五甲基二亚基三胺,PMDETA^[29]、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚基四胺,HMTETA^[30,31])、亚胺(如 2-吡啶甲醛缩正丙胺,PCDI^[32])等逐渐代替吡啶而作为配体。一些吡啶胺类如 N-正己基-2-吡啶基甲酰胺作为配体的例子也有报道^[33]。华东理工大学的应圣康等以 1,10-邻二氮菲(Phen)、4,7-二苯基-1,10-邻二氮菲(DPP)和极其廉价的双(二甲基氨基乙基)醚(BDE)作为 ATRP 新配体的 ATRP 体系^[34,35,36,37]。

总的来说,后过渡金属或中间过渡金属化合物可用作 ATRP 反应的高效催化体系,但催化活性和选择性受配体影响很大。ATRP 的理想催化剂应当有较高的原子转移选择性,不存在副反应,对不同单体要有比较容易调节的活性速率常数。

1.2.2.3 单体

与其他活性聚合相比,ATRP 具有更宽的聚合单体选择范围,主要包括苯乙烯及其衍生物;通用丙烯酸酯类,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯;带有功能基团的丙烯酸酯类,如甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯;特种丙烯酸酯类,如甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸-2-全氟壬烯氧基乙酯;对苯乙烯磺酸钠、丙烯腈、4-乙烯基吡啶、二烯烃、对羧基保护过的丙烯酸等。这些单体可用 ATRP 技术实现“可控”/活性均聚或共聚。Patten TE 等研究发现,因不同单体在 ATRP 聚合中有各自的增长速率常数、自由基浓度、终止速率常数,所以不同单体的原子转移自由基聚合,各自需一套合理配置的引发体系^[38]。

1.2.2.4 聚合温度

如果说分子结构中的诱导或共轭效应是活化 C-X 键的内在因素,那么聚合温度则

是促使 C-X 键断裂、产生活性中所必需的外部条件。由于 C-Cl 键强度大于 C-Br 键，因此对 Cl-ATRP 体系而言，聚合温度一般在 100~130℃；而 Br-ATRP 体系的温度在 80~110℃。

低温反应的优点是不言而喻的。因此，低温 ATRP 一直是人们研究的方向和目标之一。目前人们主要通过选择合适的催化体系实现温度的优化。Sawamoto^[39-42]等采用 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 及单茂铁系列催化剂都成功地实现了低温 ATRP，合成了窄分布的聚合物。更为重要的是，由于这些体系的采用，低温条件下，反应速度不仅没有降低，反而有明显加快。

实验发现，一些极性单体（如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、对乙烯基苯磺酸钠）在室温下的聚合反应仍具有“活性”特征^[43,44,45]。最近，Giancarlo 等报道了在室温下以水/DMF 为混合溶剂的甲基丙烯酸正丙基酯-3-磺酸钾 (SPMA) 的 ATRP 聚合，同时，还合成了窄分布的 PSPMA-b-PMMA ($M_w/M_n < 1.18$)^[46]。Haddleton 等报道了甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 即使在零下 15℃ 时亦能发生原子转移自由基聚合，并得到窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯 ($M_w/M_n < 1.3$)^[47]。

1.2.2.5 反应介质

在反应介质方面，从本体聚合开始，以后研究者也考虑加入对催化剂溶解度较大的溶剂，来实现均相反应。Sawamoto M 等报道了在甲醇、2-丁醇、2-甲基-2-丁醇中二氯甲基苯基酮/ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)/\text{Al}(\text{Oi-Pr})$ 催化甲基丙烯酸甲酯的活性聚合^[48]。王晓松等选择几种不同的溶剂，2-溴代丙酸乙酯/氯化亚铜/联吡啶体系引发甲基丙烯酸甲酯的聚合，发现在乙腈中催化体系由于溶解度较大，反应体系几乎成为均相溶液，产品的分子量分布明显小于其它溶剂体系^[49]。Desimone 等以超临界二氧化碳为介质，进行了丙烯酸全氟酯和甲基丙烯酸全氟酯的 ATRP 聚合，制得了窄分布的含氟聚合物^[50]。

近来，水相 ATRP 研究同样引起人们的关注。Kathryn L 等以水为介质合成了窄分布的聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯^[51]，并探讨了聚合反应条件；万小龙等通过水相乳液聚合得到结构可控的甲基丙烯酸甲酯、高熔点的聚苯乙烯^[52]；Carine 等以水为介质合成了两亲性聚（丙烯酸-b-苯乙烯）^[53]；M.Okubo 通过原子转移自由基种子乳液、亚微乳液聚合合成了窄分布的 (Pi-BMA-b-PS)^[54]。以水为介质既经济又无污染，必将成为人们研究的热点。

目前，又引起学术界一大关注的是具有表面引发体系的 ATRP：以硅胶或玻璃为固定界面，在其表面产生一定结构功能的、具有优良的电化学及机械性能膜或刷，

为分子识别、传感装置、分子设计所需的功能化膜提供了一条新的思路。

1.2.2.6 反应机理和动力学

原子转移自由基聚合反应机理和动力学方面也在继续研究,华东理工大学活性聚合研究室的王晓松,应圣康等对铜体系的原子转移自由基聚合机理研究,提出了聚合初期多活性中心理论^[55]。万小龙等发现 $\text{CuCl}/\text{双}(\text{二甲基胺基乙基})\text{醚}(\text{BDE})/\text{RX}$ 催化引发苯乙烯的动力学为零级反应,认为聚合反应可能发生在由增长链自由基与催化剂之间形成的配位笼内。但是,关于 ATRP 的反应机理和动力学,学术界尚无定论,有待进一步探索。

1.2.3 ATRP—分子设计的有力工具

ATRP 体系聚合之最大优越性莫过于分子设计。通过 ATRP 法或以 ATRP 法为主形成的高聚物,一般都是一端含有一个卤素端基,另一端含有一个功能化引发体端基,或两端皆为卤素端基,这些端基很容易被进一步功能化。利用此性质可以合成多种共聚物,如嵌段共聚物、接枝共聚物、无规共聚物、梯度共聚物、星形共聚物、超支化共聚物、交替共聚物及端官能团聚合物等。

1.2.3.1 结构明确嵌段共聚物

(1) 全 ATRP 法

用全 ATRP 法合成嵌段共聚物的途径有两种:一种是顺序加料法,即在第一单体基本消耗完毕时,再加入第二单体;另一种是大分子引发剂法,即先合成第一链段,经分离、纯化、表征后,作为大分子引发剂,引发第二单体聚合。尽管第一种方法操作简单,但第二链段中不可避免地夹杂第一链段结构单元的污染。

王晓松利用 ATRP 和大分子引发剂技术首次合成了含有功能单体甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的嵌段共聚物 (PSt-b-PHEMA 、 PMMA-b-HEMA)^[56]; Zhang Z.B. 等用 ATRP 方法首次实现了含氟单体与不含氟单体的可控嵌段共聚和无规共聚,合成了甲基丙烯酸含氟酯与苯乙烯的嵌段聚合物^[57,58]。袁金颖等人用双官能团引发剂,在 110 °C 合成了双溴封端的聚苯乙烯 $\text{Br-PSt-Br}(M_w=1.18)$, 然后用此 Br-PSt-Br 作为双官能团大分子引发剂实现了 MMA 的 ATRP, 制得了 ABA 型嵌段聚合物 PMMA-b-PSt-b-PMMA ^[59]。

(2) 半 ATRP 法

某些单体不能进行 ATRP, 可在带有特定官能团聚合物的末端引入可以引发

ATRP 聚合的活性卤原子作为 ATRP 的大分子引发剂, 以制备嵌段共聚物, 扩展了嵌段共聚物的种类。Gaynor 等通过含端酚羟基聚砜与 α -溴丙酰溴反应, 得到大分子引发剂, 进而引发苯乙烯和丙烯酸丁酯聚合, 合成了聚苯乙烯-聚砜-聚苯乙烯-聚丙烯酸丁酯-聚砜-聚丙烯酸丁酯三嵌段共聚物^[60]。

(3)其它活性聚合与 ATRP 的变换法

Coca 等通过异丁烯的“活性”阳离子聚合, 合成 α, ω -二氯聚异丁烯, 用少量的苯乙烯封端后即为遥爪型 ATRP 大分子引发剂 (Cl-St-PIB-St-Cl)。然后再引发苯乙烯的 ATRP 反应, 得到一系列中间链断为聚异丁烯的三嵌段共聚物^[61]。Liu Y F 等用 ATRP 的反应产物使环状单体四氢呋喃原位开环阳离子聚合, 首次合成嵌段共聚物 PSt-b-PTHF^[62]。Tunca 等人研究了 ATRP 与稳定自由基聚合相结合而合成 AB 型两嵌段共聚物和 ABC 型三嵌段共聚物。他们先用稳定自由基法合成含 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO)的溴代物, 再以此为引发剂, 以 CuBr/PMDETA 为催化剂, 进行丙烯酸叔丁酯(tBA)的原子转移自由基聚合, 得到末端含溴原子的 PtBA-B, 进一步以 PtBA-Br 作为大分子引发剂, 引发 MMA 和 St 进行原子转移自由基聚合而得到两嵌段共聚物 PtBA-b-PMMA, PtBA-b-PSt 和三嵌段共聚物 PSt-b-PtBA-b-PMMA, PM-MA-b-PtBA-b-PSt^[63]。

其它, 如“活性”阴离子聚合与 ATRP 的变换^[64]、调聚反应与 ATRP 的变换^[65]等都有报道。

1.2.3.2 接枝共聚物

多相聚合物作为开发高分子材料的一个重要领域受到关注, 尤其是接枝共聚物, 具有独特的综合性能, 成为众多研究的对象。Wang X.S.等先通过溴化法在乙丙橡胶 (EPDM)或热塑弹性体(SBS)的烯丙位上引入活泼溴原子, 然后以溴化产物为大分子引发剂, 引发 MMA 等单体聚合, 得到了接枝链长可控、接枝率很高的 EPDM-g-PMMA 和 SBS-g-PMMA 接枝共聚物^[66]。张永明等利用氯甲基苯乙烯的共聚制备出含氯甲基苯乙烯的聚合物, 由此引发 ATRP, 合成出不同类型的接枝共聚物^[67]。刘兵等利用相同的方法制备出不同取代度的 PS-CH₂Cl, 并研究了由此引发的丙烯酸丁酯(BA)ATRP 接枝聚合^[68]。

1.2.3.3 无规/梯度共聚物

由于聚合单体的活性对离子聚合发生的方向有决定的影响, 因此只有极少数的无规共聚物可由阴、阳离子聚合制得, 而自由基聚合对单体活性的要求不很苛刻, 使得

许多单体的原子转移自由基聚合可控无规聚合成为可能。Sawamoto M 等报道了 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)/\text{Al}(\text{Oi-Pr})$ 催化 α -卤代苯乙烷引发甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的无规共聚^[69]。张兆斌利用 ATRP 技术首次合成了窄分布的苯乙烯与含氟单体的无规共聚物^[70]。

同时, 利用原子转移自由基聚合技术, 可合成沿着一根大分子链共聚单体单元组成有规律递增或递减的新型聚合物--梯度共聚物。ATRP 方法合成梯度共聚物有两种情况: (1)两种单体反应活性差别很大, 将两种单体直接混合, 加入催化引发体系共聚; (2)两种单体反应活性相近, 将单体 B 规律地加入单体 A 的 ATRP 聚合体系。如王涛, 刘锋等获得了苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的梯度共聚物^[71]。

1.2.3.4 星形/超支化聚合物

星形聚合物有一个十分重要的物性: 聚合物的黏度比同等分子量的线性高分子的黏度小, 便于加工。ATRP 技术制备星形聚合物的方法有先核后臂或先臂后核两种。用端基含有羟基、胺基、腈基、溴的烷基卤化物引发丙烯酸叔丁酯的 ATRP 反应生成端基功能化的线性大分子^[72]。再在大分子链的另一端引入一些双烯类单体, 然后使端基交联成核, 用“先臂后核”的方法形成功能化的星形聚合物。

超支化聚合物因具有与星形聚合物类似的物性, 同样受到人们的重视。制备超支化聚合物的一条有效途径就是活性聚合与逐步聚合的交叉结合。Jiang X.L.等^[73]利用 ATRP 合成了 CMS 和 N-环己基马来酰亚胺(NCMI)的超支化共聚物。Frechet 等利用对氯甲基苯乙烯的 ATRP 反应, 合成了相对分子量可达 150000 的高支化聚苯乙烯^[74]。黄昌国等合成了 A、B 部位交替增长的超支化聚溴丙烯酸甲酯聚合物^[75]。

1.2.3.5 端官能团聚合物

若将均聚物末端的卤化基团转化为其他官能团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$), 或者用带有另一种官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$)的有机卤化物作引发剂, 可得到末端官能团聚合物(含大分子单体)。如 Gabrielj 等合成了末端为叔胺基官能团的聚苯乙烯^[76], 张兆斌等利用 ATRP 合成了含氟嵌段共聚物, 然后水解得到含羧基的含氟嵌段共聚物^[77]。北京大学的周鹏, 陈广强等用 ATRP 技术合成末端含碳笼烯 C-60 的窄分子量分布聚苯乙烯^[78]。焦书科等以三氯乙酸为引发剂、 CuCl/bpy 为催化剂, 进行苯乙烯的 ATRP 反应, 合成了端羧基聚苯乙烯^[79]。

1.2.3.6 其它

此外, 北京大学的李福绵教授利用 ATRP 技术对异丁基乙烯基醚与受电子单体制

备交替共聚物进行了尝试, 并对低转化率的原因, 进行了解释^[80]。陈广强、蒋序林等制得 N-取代马来酰亚胺和苯乙烯的耐热性窄分布交替共聚物^[81]。同时, 用 ATRP 技术还可以制备梳形聚合物、聚合物刷、核壳聚合物等。

另外, 把无机物或其他表面采用适当的功能化方法, 如硅烷化, 分子自组装可很容易转换成带 ATRP 引发剂的官能团。用 ATRP 法可使聚合物直接接在表面, 再由于 ATRP 的活性聚合的特征, 使接在无机物上的高分子层的厚度也能很好地进行控制。因而用 ATRP 方法在表面接枝聚合, 可赋予材料一些特殊的性能, 已成为 ATRP 的一个活跃的研究方向之一^[82]。不难发现活性聚合的方法既有重要的科学意义, 又有广阔的实用前景。

1.2.4. ATRP 技术产业化前景及其存在的问题

1.2.4.1 ATRP 的技术优势

与其它活性聚合相比, ATRP 在技术上和产业上的最大优势在于: 实用单体广泛、反应条件温和、单体、溶剂、试剂处理简单, 聚合工艺设备简单易行(一般的自由基聚合的设备即可), 聚合方法多样, 可采用本体、溶液、悬浮、乳液聚合法, 甚至在超临界二氧化碳中也可以聚合。随着催化体系的高效化、活性种的多样化、聚合反应低温化、工艺简单化等, 使 ATRP 有着十分诱人的工业化前景。

1.2.4.2 催化剂的脱除与再生

由于 ATRP 是一个过渡金属离子参与的络合催化过程, 因此必然存在催化剂的脱除与再生问题。如果在聚合结束后不将其除去, 必然影响聚合物的外观、力学性能、加工性能及使用性能等。华东理工大学活性聚合实验室的万小龙、应圣康等人采用酸性白土原位吸附法, 将用于原子转移自由基聚合的含 Cu 催化剂从聚合物体系中除去, 聚合物中 Cu 的质量分数最低可达 4×10^{-7} , 聚合物的收率在 90% 以上。从原位吸附法得到的滤饼中, 将用于原子转移自由基聚合的 Cu 原子的配位剂 2,2'-联二吡啶通过利用 NaOH 和 Na₂S 水溶液对含 bpy 的吸附剂进行解吸附和解配位, 以乙醚作萃取剂从水中萃取 2,2'-联二吡啶, 其收率最高可达 90% 以上^[83]。Brittain 等采用 UV 辐射技术使均相 ATRP 的配位剂(催化剂)异构化而从体系中沉淀下来而很方便的分离, 用此法可除去体系中 99% 以上的 Cu 盐^[84]。Haddleton 等在氟的两相介质中聚合来实现铜系 ATRP 催化剂的分离和重新利用^[85]。

1.3 本课题的研究内容

本课题利用过渡金属催化原子转移自由基聚合 ATRP 技术合成预定结构的含氟嵌段共聚物，并且对其结构和性能进行研究，找出该聚合反应的聚合规律及影响因素，探索含氟聚合物结构与性能之间的关系，并侧重研究了含氟嵌段共聚物的自组装行为。

(1) 以 TFEMA 与 St 和 MMA 为共聚单体，采用 ATRP 技术制备出具有预期结构的 PTFEMA-b-PSt 和 PMMA-b-PTFEMA 含氟嵌段共聚物；

(2) 探讨反应条件对该聚合反应的影响规律，寻找制备具有预期结构 PTFEMA-b-Pst 和 PMMA-b-PTFEMA 含氟嵌段共聚物的最优条件；

(3) 分析含氟嵌段共聚物组成，表征含氟嵌段共聚物的结构，研究嵌段共聚物的氟含量对其性能的影响，研究含氟嵌段共聚物结构与性能的关系；

(4) 研究 PTFEMA-b-PSt 含氟嵌段共聚物在溶剂中的自组装行为。

第二章 含氟嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSt 的合成及结构表征

2.1 引言

甲基丙烯酸三氟乙酯是一种用途广泛的单体，被广泛应用于涂料、光学纤维、接触镜片、平版印刷、电子摄影等方面^[86-89]，但由于 TFEMA 的价格较高，应用上受到一定的限制，为了在保证聚合物性能的同时降低成本，一般将该单体与其他单体进行共聚。TFEMA 单体参与的聚合反应大都为本身、溶液或乳液聚合^[87,89-91]，以 ATRP 方法合成 TFEMA 和 St 的嵌段共聚物尚未见报道。

嵌段共聚物可通过链结构设计和合成工艺设计来赋予其各种特性或功能，具有广泛的用途，长久以来嵌段共聚物的分子设计和合成一直是高分子学科领域研究的热点之一。含氟嵌段共聚物就是将含氟单体和其他单体以适当的聚合方法制备成嵌段共聚物，此类共聚物既具有含氟聚合物的高热稳定性、高化学惰性和低表面能等特性，又兼具其他单体独有的性能，可以通过分子设计得到具有特定性能的共聚物，近年来引起了人们普遍重视^[92-95]。嵌段共聚物的制备主要是通过活性聚合、带官能团的大分子偶联反应等途径来实现。在众多的聚合方法中尤以原子转移自由基聚合法最为有效。

本章着重研究了以 ATRP 聚合方法合成 PTFEMA-b-PSt 含氟嵌段共聚物的方法，并对实验制得的含氟嵌段共聚物的结构进行了表征，并考察了该聚合反应中聚合温度、不同分子量大小的大分子引发剂等条件对该聚合反应的影响，获得了以 ATRP 聚合方法制备 PTFEMA-b-PSt 含氟嵌段共聚物的动力学数据。

2.2 实验部分

2.2.1 原料及试剂

甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯：威海新元化工有限公司提供，经碱液洗涤，干燥，减压蒸馏后备用；

苯乙烯：分析纯，中国医药集团上海化学试剂公司产品，分别用 5% NaOH 水溶液和去离子水洗涤，无水硫酸镁干燥后减压蒸馏纯化后备用；

氯化亚铜：中国医药集团上海化学试剂公司产品，经冰醋酸、甲醇反复洗涤以除去 Cu(II)化合物，置于真空烘箱中烘干后 Ar 气氛下避光储存；

2,2'-联二吡啶：分析纯，中国医药集团上海化学试剂公司产品，未经精制，直接使用；

α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)：分析纯，中国医药集团上海化学试剂公司产品，未经精制，直接使用；

环己酮：分析纯，北京益利精细化学品有限公司产品，经活性炭吸附脱色、CaH₂ 除水、搅拌 24 小时后减压蒸馏后备用；

其他试剂均为分析纯。

2.2.2 实验方法

2.2.2.1 大分子引发剂 PTFEMA-X 的合成

(1) 连接一套抽排装置，用医用厚壁乳胶管与高纯氩气体系连接。

(2) 向环己酮和甲基丙烯酸三氟乙酯中缓慢通入高纯氩气 30min 进行除氧（氧是自由基聚合的阻聚剂，因聚合体系中自由基浓度很低，故需将体系中的阻聚杂质除去）。

(3) 聚合装置如图 2-1 所示，在聚合瓶中加入磁力转子、氯化亚铜、联二吡啶，然后将聚合瓶连接到抽排装置上。体系抽真空、充氩气，反复进行三次。

(4) 称取定量引发剂 α -溴代丙酸乙酯，甲基丙烯酸三氟乙酯及环己酮，用注射器加入到聚合瓶中，聚合瓶随即置于冰盐水中冷冻，聚合体系抽真空、充氩气反复进行三次。

(5) 一切就绪后聚合瓶置于 90℃ 油浴中进行聚合反应，实验结束后，将聚合液缓慢地倒入装有大量甲醇的烧杯中进行沉淀，边倒边搅拌，然后将聚合物过滤，晾置，随后转移到真空烘箱中于 50℃ 的条件下干燥至恒重。

(6) 聚合产物用四氢呋喃溶解，溶液经中性 Al₂O₃ 柱吸附除去铜盐催化剂，滤液再倒入甲醇中进行沉淀、过滤，聚合物 50℃ 真空干燥至恒重，收集得到产物。

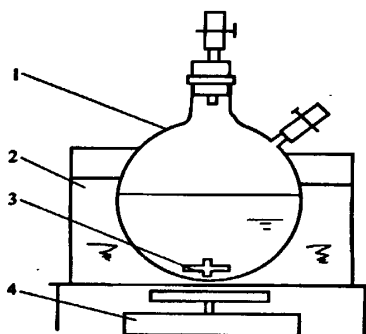


图 1 聚合装置
1—聚合瓶；2—油浴；3—磁力搅拌；4—电机

Fig.2-1 The apparatus for ATRP

合成 PTFEMA-Br 大分子引发剂的反应方程式如图 2-2 所示。

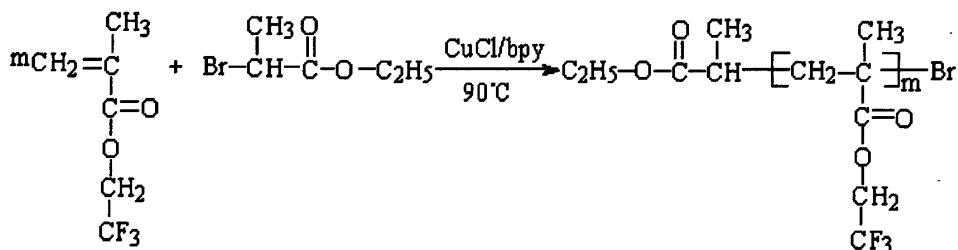


Fig.2-2 Reaction formula of synthesizing PTFEMA-Br macroinitiator

2.2.2.2 以 PTFEMA-Br 大分子引发剂合成 PTFEMA-b-PS_t 嵌段共聚物

室温下将定量大分子引发剂 PTFEMA-X 加入到环己酮中，搅拌使其完全溶解，然后向聚合体系中加入 CuCl/bpy（或 CuCl/PMDETA）催化剂及反应单体苯乙烯，体系抽真空、充氩气，反复进行三次，随后在 110℃ 下进行苯乙烯的聚合反应，反应结束后得到 PTFEMA-b-PS_t 嵌段共聚物。聚合反应及产品的纯化过程与大分子引发剂的合成操作相同(合成路线如图 2-3 所示)。

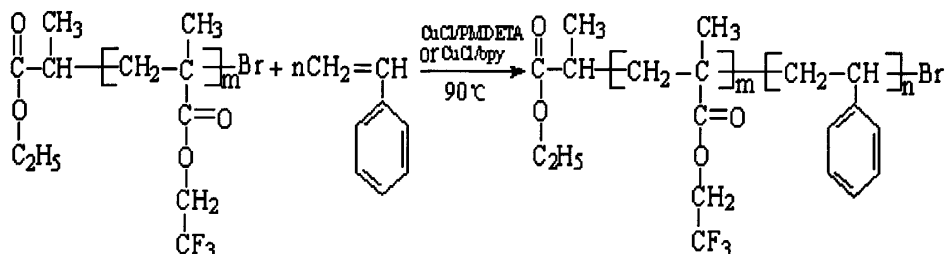


Fig.2-3 Synthesis of block copolymer PTFEMA-b-PS_t

2.2.3 测试方法

2.2.3.1 单体转化率的计算

单体的转化率用称重法进行测定。准确称取一定量的聚合反应液，倒入已称重的表面皿中，加入一定量的对苯二酚阻聚剂，在 50℃ 的真空干燥箱中干燥至恒重，通过化学计算得到单体的转化率。

2.2.3.2 聚合物的分子量大小及分子量分布测试

聚合物的分子量大小及分布通过 GPC（凝胶渗透色谱仪，Waters-1525）测定，柱温 40℃，THF 为流动相，聚苯乙烯为标样。

以 ATRP 方法聚合得到的嵌段共聚物的理论分子量可以根据下式计算：

$$M_{nth} = M_{nGPC}(\text{macroinitiator}) + \frac{[M_2]_0}{[\text{macroinitiator}]_0} \times W_2 \times \text{转化率}$$

式中 $[M_2]_0$ 为第二单体的起始浓度， $[\text{macroinitiator}]_0$ 为大分子引发剂的起始浓度， W_2 为第二单体的分子量。

2.2.3.3 聚合物的结构表征

A、样品以溴化钾研磨后压片，通过 Bio-Rad FTS165 傅立叶变换红外光谱仪测定其红外光谱。

B、样品的核磁氢谱 $^1\text{H-NMR}$ 和核磁氟谱 $^{19}\text{F-NMR}$ 由 Bruker ARX-400 MHz 核磁共振仪测定，测试中以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂。

2.3 结果与讨论

2.3.1 PTFEMA-Br 大分子引发剂的结构表征

本实验制得的 PTFEMA-Br 大分子引发剂分别用 IR 和 NMR 方法对其结构进行表征。

A、PTFEMA-Br 大分子引发剂的 IR 分析

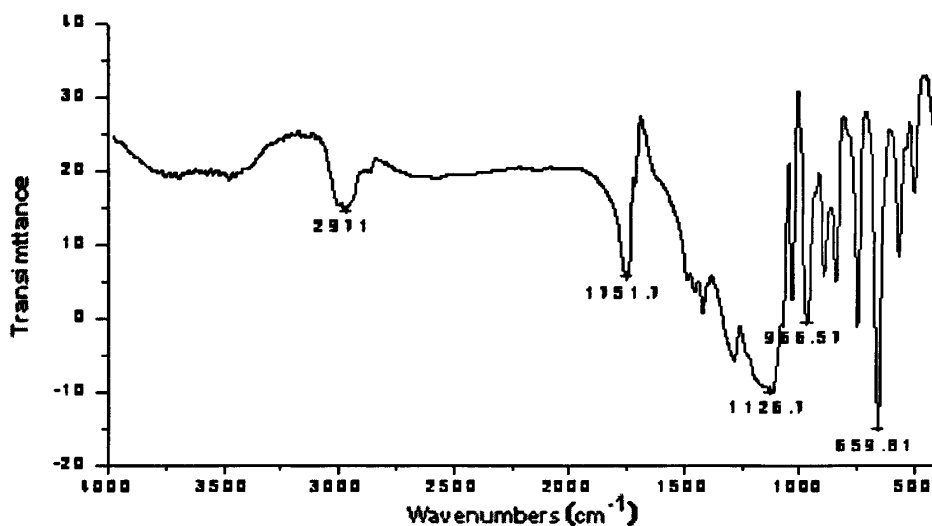


Fig.2-4 IR spectra of PTFEMA-Br

图 2-4 是 PTFEMA-Br 大分子引发剂的 IR 图,该图中在 1751.7cm^{-1} 处存在有酯键中羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动特征吸收峰,在 659cm^{-1} 处有 $-\text{CF}_3$ 中 C-F 的特征吸收峰,这说明本实验得到的是 PTFEMA-Br 聚合物。

B、PTFEMA-Br 大分子引发剂的 NMR 分析

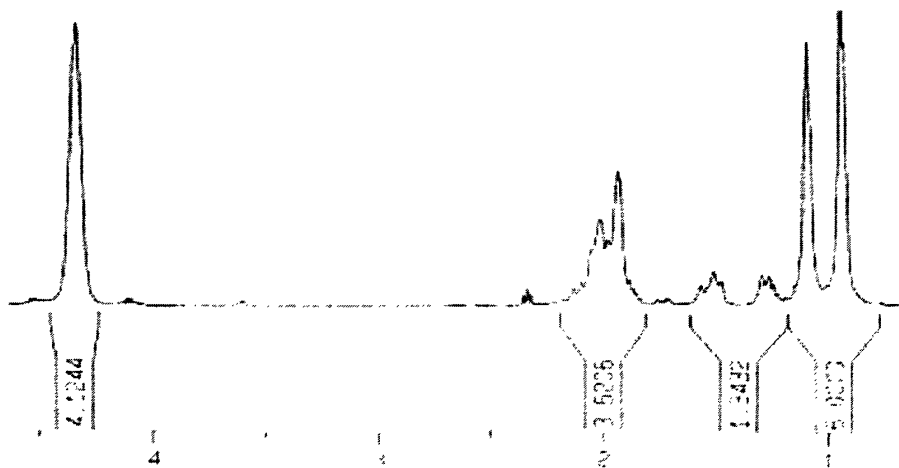


Fig.2-5 ¹H-NMR spectra of PTFEMA

图 2-5 是 PTFEMA-Br 大分子引发剂的 ¹H-NMR 图,在 δ (0.94-1.29) 处出现了主链 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 上甲基氢的特征化学位移, δ (1.88-2.10) 处出现的是主链 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 上的亚甲基氢 $-\text{CH}_2-$ 的特征化学位移,在 $\delta=4.3$ 处出现的是 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 上亚甲基氢 $-\text{CH}_2-$ 的特征化学位移,从 ¹H-NMR 谱图分析可知,本实验得到的是 PTFEMA-Br 聚合物。

2.3.2 嵌段共聚物 PTFEMA-b-PS_t 的结构表征

A、PTFEMA-b-PS_t 的红外光谱分析

图 2-6 是 PTFEMA-Br(a) 和 PTFEMA-b-PS_t(b) 的红外光谱谱图。从该图中 a 可以看出, 在 1751cm^{-1} 处存在酯键中羰基(C=O)的伸缩振动特征吸收峰, 在 660cm^{-1} 处有 $-\text{CF}_3$ 中 C-F 的特征吸收峰; 而且, 从该图中 b 可以看出, 在 1600cm^{-1} 、 1494cm^{-1} 、 1452cm^{-1} 存在有苯环的吸收峰, 在 700cm^{-1} 存在单取代苯环的特征吸收峰, 3030cm^{-1} 处存在有苯环上碳氢的吸收峰。这些特征吸收峰说明由该反应制得的聚合物中含有甲基丙烯酸三氟乙酯和苯乙烯结构单元。

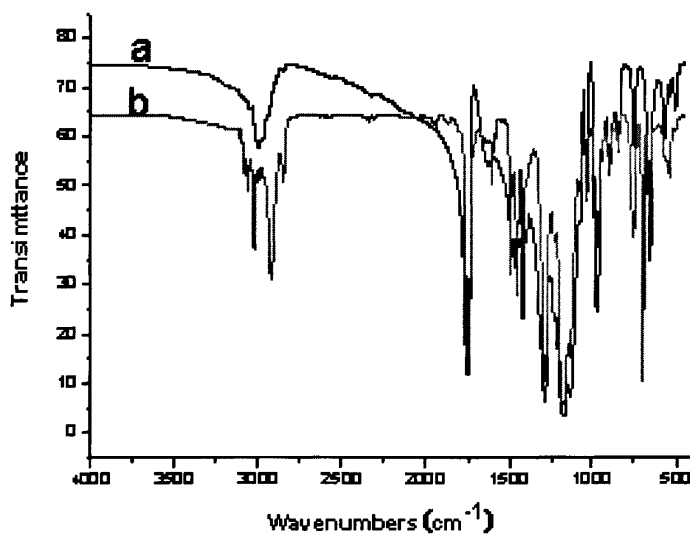


Fig.2-6 IR spectra of PTFEMA-Br (a) and copolymer PTFEMA-b-PS_t (b)

B、PTFEMA-b-PS_t 的核磁分析

图 2-7 是 PTFEMA-b-PS_t 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从该谱图中可以发现, 化学位移 $\delta = 4.3$ 左右为 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 上 ^1H 的吸收峰, $\delta = 6.2-7.2$ 为苯环上 ^1H 的吸收峰, 这也证明实验得到的聚合物为甲基丙烯酸三氟乙酯和苯乙烯的共聚物。

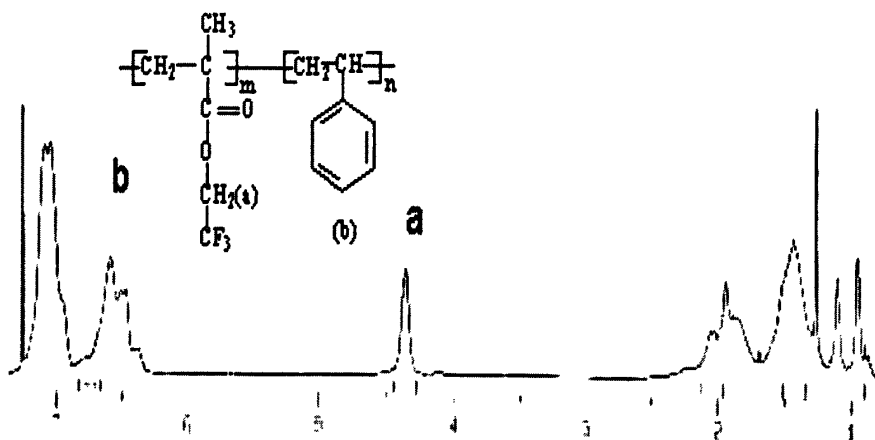


Fig.2-7 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PTFEMA-b-PSt

C、PTFEMA-b-PSt 的氟谱分析

图 2-8 是 PTFEMA-b-PSt 的 $^{19}\text{F-NMR}$ 谱图，从该图中可以明显地于 -73ppm 处找到单一含氟结构单元的吸收，说明共聚物中存在有 TFEMA 结构单元。

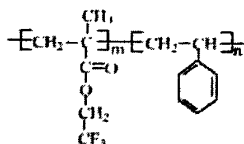


Fig.2-8 $^{19}\text{F-NMR}$ spectra of block copolymer PTFEMA-b-PSt

2. 3. 3 PTFEMA-b-PSt 嵌段共聚物的分子量研究

本实验以两种分子量不同的 PTFEMA-Br 大分子引发剂 ($M_n=10093 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $15578 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 引发苯乙烯进行 ATRP 聚合，得到不同链段长度，不同结构的含氟嵌段共聚物，并对所制得的聚合物进行了分子量测试。

A、以 PTFEMA-Br($M_{n\text{GPC}}=10093$)为大分子引发剂合成 PTFEMA-b-PSt

图 2-9 是 PTFEMA-Br($M_n=10093 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)大分子引发剂的 GPC 谱图, 其分子量分布指数为: $M_w/M_n=1.23$, 以此 PTFEMA-Br 大分子引发剂合成 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物。

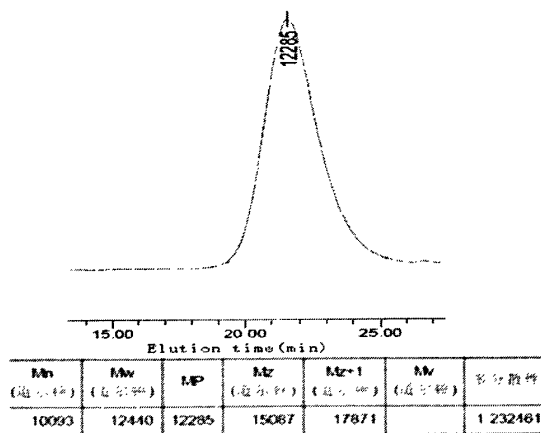


Fig.2-9 GPC curves of macroinitiator PTFEMA-Br($M_{n\text{GPC}}=10093$)

表 2-1 是 PTFEMA(10093)-b-PS_t 含氟嵌段共聚物的分子量数据, 从该表中的结果可以看出, 当反应单体 St 的浓度较小时, 聚合产物的分子量分布较窄, 如 $[\text{St}]_0/[\text{PTFEMA-Br}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{bpy}]_0=50/1/2/6$ 时得到的聚合物的分子量分布指数为 1.37, 而随着反应单体浓度的增大, 产物的分子量变大, 分子量分布逐渐变大, 单体的转化率增大, 当 $[\text{St}]_0/[\text{PTFEMA-Br}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{bpy}]_0=200:1:2:6$ 时, 产物的分子量分布指数较大, 为 1.71。

Table 2-1 Experimental results of ATRP of PTFEMA(10093)-b-PS_t

Sample	mol Ratio	Conver. of St(%)	$M_{n\text{GPC}}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{w\text{GPC}}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w/M_n
P-A			10093	12440	1.23
P-A1	50:1:2:6	36.41	18362	25155	1.37
P-A2	90:1:2:6	42.22	23285	34876	1.50
P-A3	150:1:2:6	57.47	30420	45255	1.49
P-A4	200:1:2:6	78.03	33503	57255	1.71

图 2-10 是大分子引发剂 PTFEMA-Br 及其引发聚合制得的嵌段共聚物 PTFEMA(10093)-b-PS_t 体系中样品的 GPC 谱图, 图 2-10 中 a 部分是大分子引发剂与不同分子量的 PTFEMA(10093)-b-PS_t 系列嵌段共聚物的 GPC 谱图对比, b 部分是 PTFEMA(10093)-b-PS_t 嵌段共聚物与大分子引发剂的 GPC 谱图的分别对比。从图 2-10 中 a 中可以看出, 随着反应单体转化率的提高, GPC 曲线

向高分子量方向移动，从图 2-10 中 b 可以更加直观地看到反应制得的嵌段共聚物的 GPC 谱图均为单峰分布，由此可见在本实验条件下，通过 ATRP 溶液聚合法可以制备分子量分布相对较窄的含氟嵌段聚合物。

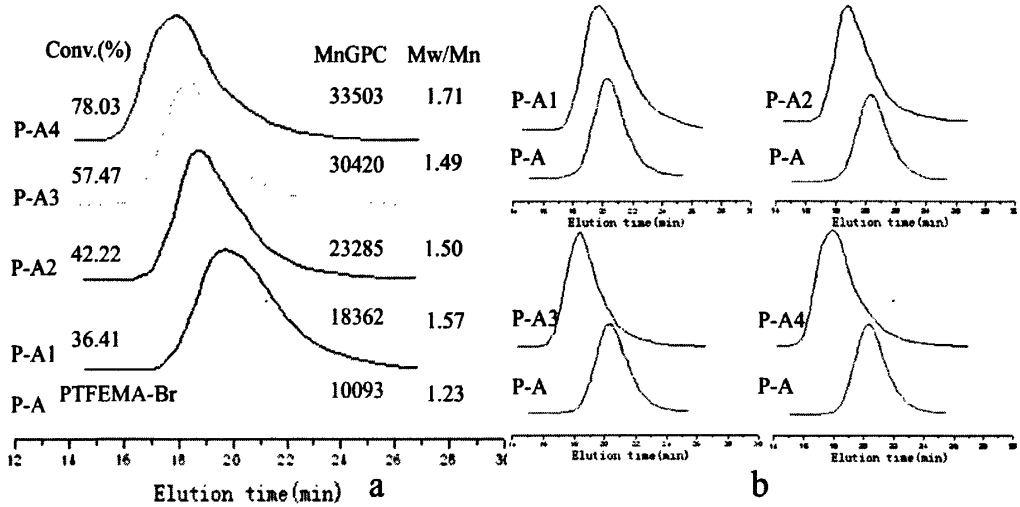


Fig.2-10 GPC curves of block copolymer PTFEMA($Mn_{GPC}=10093$)-b-PSSt

B、以 PTFEMA-Br($Mn_{GPC}=15578$)为大分子引发剂合成 PTFEMA-b-PSSt

图 2-11 是 PTFEMA-Br($Mn_{GPC}=15578 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)大分子引发剂的 GPC 谱图，其分子量分布指数为： $Mw/Mn=1.33$ ，以此 PTFEMA-Br 大分子引发剂合成 PTFEMA-b-PSSt 含氟嵌段共聚物。

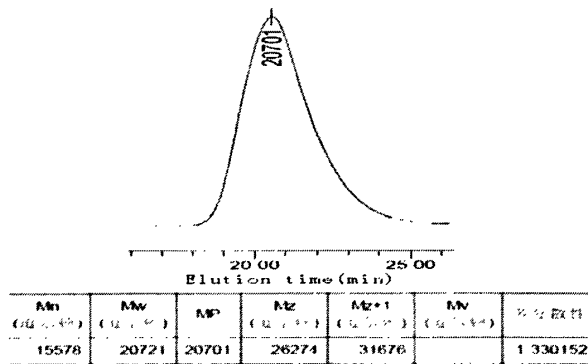


Fig.2-11 GPC curves of macroinitiator PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=15578$)

表 2-2 是 PTFEMA(10093)-b-PSSt 含氟嵌段共聚物的分子量数据，从该表中的结果可以看出，当反应单体 St 的浓度较小时，聚合产物的分子量分布较窄，如 $[St]_0/[PTFEMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=50/1/2/6$ 时得到的聚合物的分子量分布指数为 1.56，而随着反应单体浓度的增大，产物的分子量变大，分子量分布逐渐变大，单体的转化率增大，当 $[St]_0/[PTFEMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=200:1:2:6$ 时，产物的分子量分

布指数较大, 为 1.90。

Table 2-2 Experimental results of ATRP of PTFEMA(15578)-b-PS_t

Sample	mol Ratio	Conver. of St(%)	Mn_{GPC} ($g \cdot mol^{-1}$)	Mw_{GPC} ($g \cdot mol^{-1}$)	Mw/Mn
P-C			15578	20721	1.33
P-C1	50:1:2:6	25.35	19644	30726	1.56
P-C2	90:1:2:6	29.12	24966	40028	1.60
P-C3	150:1:2:6	40.62	43789	77060	1.76
P-C4	200:1:2:6	49.64	50866	96645	1.90

图 2-12 是大分子引发剂 PTFEMA-Br 及其引发聚合制得的嵌段共聚物 PTFEMA(15578)-b-PS_t 体系中样品的 GPC 谱图, 图 2-12 中 a 部分是大分子引发剂与不同分子量的 PTFEMA(15578)-b-PS_t 系列嵌段共聚物的 GPC 谱图对比, b 部分是 PTFEMA(15578)-b-PS_t 嵌段共聚物与大分子引发剂的 GPC 谱图的分别对比。从图 2-12 a 中可以看出, 随着反应单体转化率的提高, GPC 曲线向高分子量方向移动, 从图 2-12 b 中可以看到更加直观地看到反应制得的嵌段共聚物的 GPC 谱图均为单峰分布, 由此可见在本实验条件下, 以 PTFEMA-Br(15578) 为大分子引发剂, 可以得到 Mn_{GPC} 为 $50866 g \cdot mol^{-1}$ 的 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物, 表明 PTFEMA-Br 的反应活性很高, 嵌段效率也是相应提高。

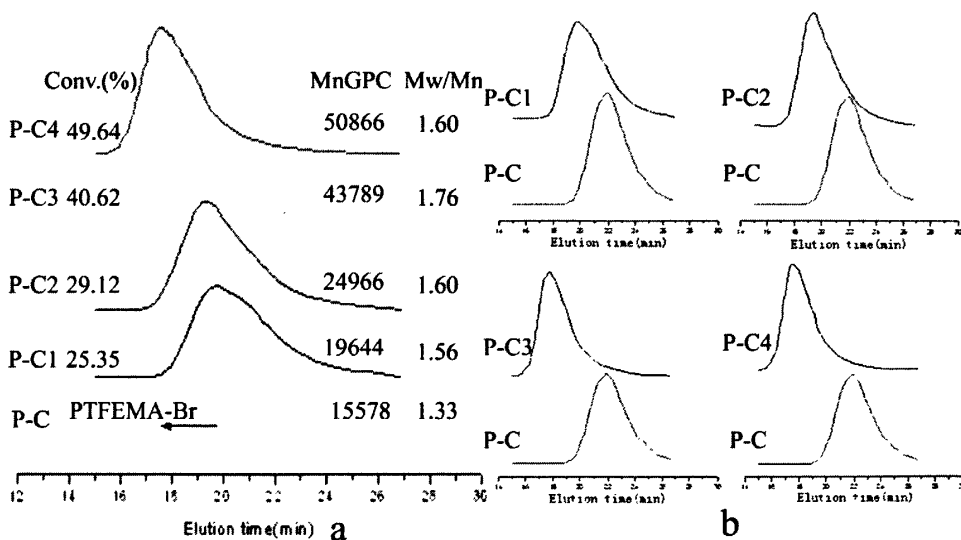


Fig. 2-12 GPC curves of block copolymer PTFEMA($Mn_{GPC}=15578$)-b-PS_t

2.3.4 PTFEMA-b-PSt 的 ATRP 聚合反应动力学的研究

图 2-13 是大分子引发剂 PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=12639 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的 GPC 谱图, 其分布指数为 $Mw/Mn=1.29$ 。本实验以此为引发剂, CuCl/bpy 为催化引发体系, 环己酮为溶剂, 在 90°C 条件下进行了苯乙烯的 ATRP 溶液聚合反应, 并研究了该聚合反应的动力学。

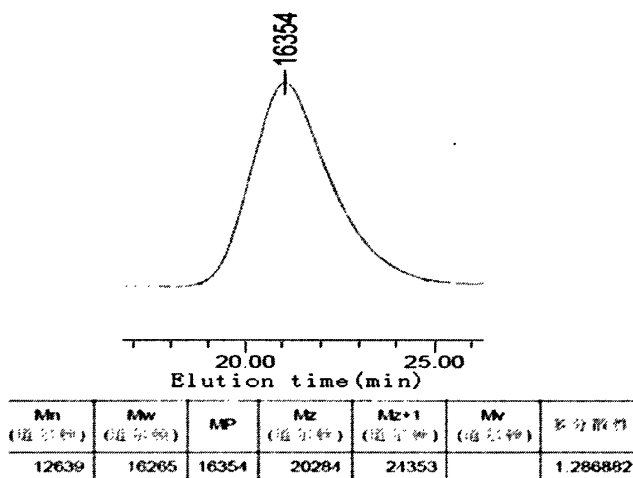


Fig. 2-13 GPC curves of macroinitiator PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=12639$)

2.3.4.1 原子转移自由基活性聚合活性特征的确认

本实验从两个方面考察了 ATRP 聚合反应的活性特征:

- 1、单体消耗 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 随时间 t 呈线性关系;
- 2、聚合物的分子量随单体转化率的增长呈线性增长。

A、单体消耗 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 与反应时间 t 的关系

图2-14是以PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=12639 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂合成PTFEMA-b-PSt聚合过程中单体消耗随时间的变化关系。从图2-14中可以看出, 在该反应过程中, 单体消耗 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 与反应时间 t 有较好的线性关系, 说明在该聚合条件下, 整个聚合过程中活性自由基的浓度保持恒定, 符合活性聚合的一般特征。

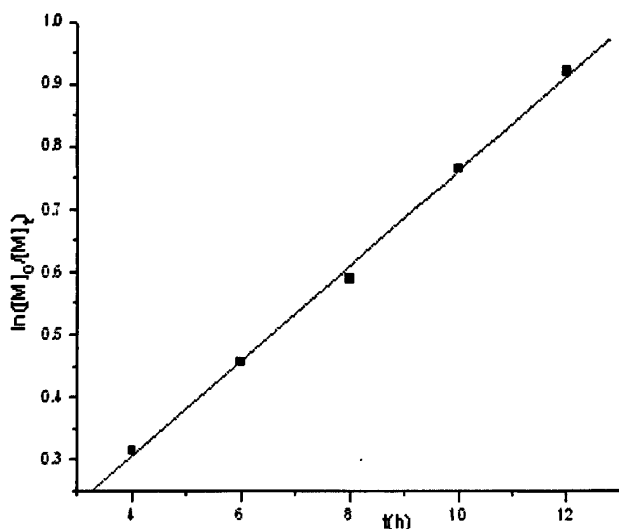


Fig.2-14 Plots of monomer consumed vs. time for the polymerization of PTFEMA-b-PSt at 90°C

B、聚合物的分子量与单体转化率的关系

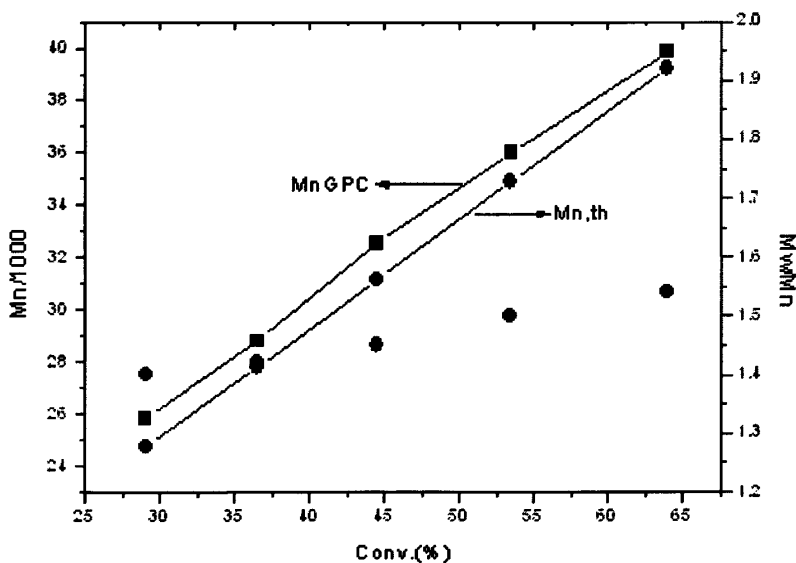


Fig.2-15 M_n (■ & ●) and M_w/M_n (●) vs conversion of the solution polymerization of St at $[St]_0/[PTFEMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=400/1/2/6$, Solvent(Cyclohexanone) and 90°C

图 2-15 是以 PTFEMA-Br ($M_{n,GPC}=12639 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂合成 PTFEMA-b-PSt 聚合过程中聚合物分子量及分子量分布与转化率的关系的曲线。由图 2-15 可以看出, 该聚合反应过程中, 实测数均分子量随单体转化率的增加呈线性关系增长, 并略高于理论值, 这说明该反应在聚合过程中引发剂的浓度基本保持恒定。从图 2-15 中还可以看出, 聚合物的分子量分布随转化率的增加略有增大。这主要是由于在该反应过程中, 引发速率低于增长速率造成的^[96]。在反应的初期, 包括处于休眠

态的增长链的浓度要小于引发剂的浓度，在反应过程中引发阶段较慢，活性链的数目尚不能达到平衡时的浓度，这就使得实测数均分子量略高于理论值。

2.3.4.2 反应温度对聚合反应的影响

A、反应温度对反应速率的影响

图 2-16 是以 PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=12639 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂，在不同温度 (60°C 、 75°C 和 90°C) 下合成 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物反应温度对反应速率的变化曲线。由图 2-16 中曲线可以看出，反应温度分别为 60°C 、 75°C 和 90°C 时， $\ln([M]_0/[M]_t)$ 与反应时间都有较好的线性关系，这说明在该实验条件下，PTFEMA-b-PS_t 的聚合过程符合一级动力学关系，符合原子转移自由基活性聚合机理。一级反应的反应速率与反应物浓度的一次方成正比，速率公式可表示为 $-\kappa_1=(1/t)\ln(c_0/c)$ ，由此式可以算出 60°C 、 75°C 、 90°C 时表观速率常数 κ_p^{app} 值分别为 $1.6293\times 10^{-6}(\text{s}^{-1})$ ， $1.1843\times 10^{-5}(\text{s}^{-1})$ ， $2.7833\times 10^{-5}(\text{s}^{-1})$ 。显然，在该反应条件下，聚合温度升高， κ_p^{app} 值随之增大，反应速率加快。

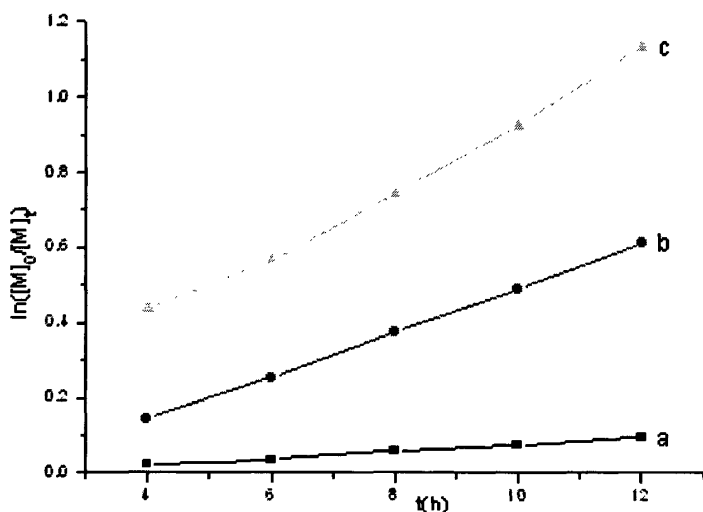


Fig.2-16 Kinetic plots of the solution polymerization of St at different temperature, $[\text{St}]_0/[\text{PTFEMA-Br}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{bpy}]_0=400/1/2/6$, Solvent(Cyclohexanone), a: 60°C , b: 75°C , c: 90°C

B、反应温度对聚合物分子量的影响

图 2-17 是以 PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=12639 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂，在 60°C 时合成含氟嵌段聚合物 PTFEMA-b-PS_t 的聚合物分子量及分子量分布与转化率的关系曲线。由图 2-17 中曲线可以看出，聚合物的分子量随转化率的升高呈线性增加，其分子量实测值 Mn_{GPC} 高于理论值 $Mnth$ ，引发剂的引发效率相对较低。这是由于温度

较低时, 具有催化活性的络合物在反应体系中的浓度较小, 实际参加催化作用的催化络合物较少, 导致了在此时引发剂的引发效率较低。从图 2-17 中还可以看出, 聚合物的分子量分布随单体转化率的升高略有增大, 处于 1.25~1.40 之间。且得到的聚合物分子量分布较窄, 说明该聚合体系的可控性较好。

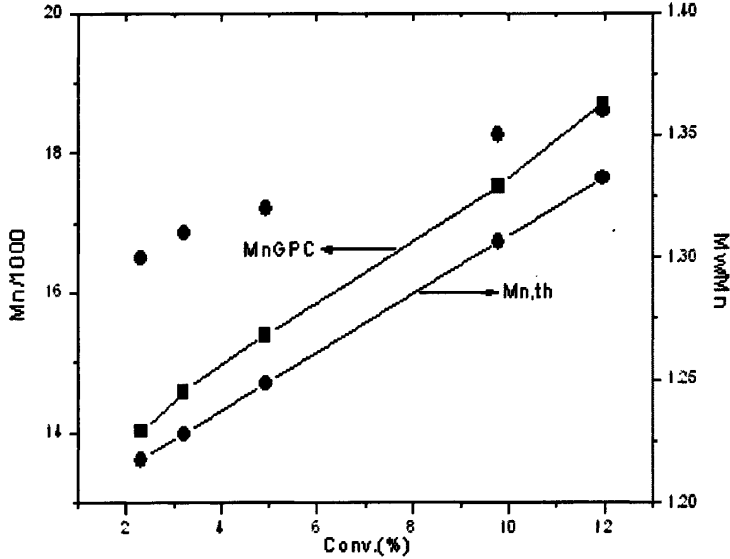


Fig.2-17 M_n (■&●) and M_w/M_n (●) vs conversion of the solution polymerization of St at $[St]_0/[PTFEMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=400/1/2/6$, Solvent(Cyclohexanone) and $60^\circ C$

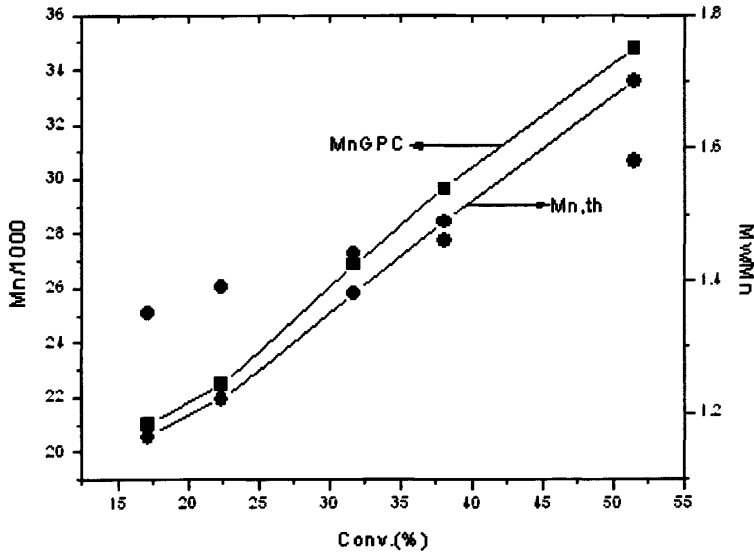


Fig.2-18 M_n (■&●) and M_w/M_n (●) vs conversion of the solution polymerization of St at $[St]_0/[PTFEMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=400/1/2/6$, Solvent(Cyclohexanone) and $75^\circ C$

图 2-18 是以 PTFEMA-Br ($M_{GPC}=12639 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂, 在 $75^\circ C$ 时合成 PTFEMA-b-PSt 含氟嵌段共聚物的聚合物分子量与转化率的关系曲线。与在 60

℃时的反应相比，在相同的反应时间内，75℃时单体的转化率有了很大提高，说明随反应温度的提高聚合反应的活性明显增强。并且 75℃时，引发剂的引发效率显著提高，分子量实测值 Mn_{GPC} 比较接近于理论值 Mn_{th} 。

C、聚合反应表观活化能的计算

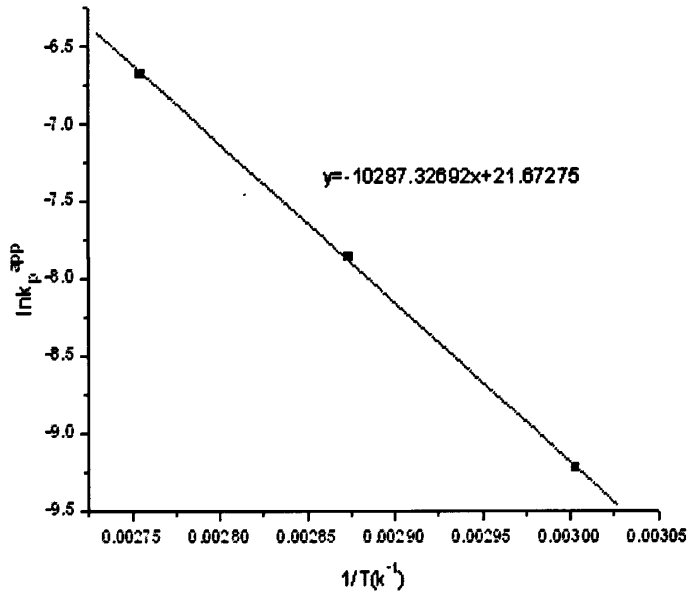


Fig.2-19 Effect of polymerization temperature on κ_p^{app} TFEMA ATRP

图 2-19 是根据 Arrhenius 方程 $\ln \kappa_p^{app} = \ln A_p^{app} - E_p^{app}/RT$ 所作的曲线，由实验的相关数据作图可以得到一条曲线，从曲线的斜率可以算出该聚合反应的表观活化能为 85.53kJ/mol。

2.3.4.3 不同分子量大小的 PTFEMA-Br 引发剂对聚合反应的影响

图2-20是以PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=15578 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂合成PTFEMA-b-PSSt反应过程中单体消耗对反应时间的曲线。从图2-20中可以看出，单体消耗 $\ln([M_0]/[M_t])$ 与反应时间存在着较好的线性关系，说明该聚合过程符合一级动力学关系，符合活性聚合的一般特征。

一级反应速率公式可表示为 $\kappa_1 = (1/t)\ln(c_0/c)$ ，由此式可以算出90℃时以 PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=15578 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂，合成PTFEMA-b-PSSt含氟嵌段共聚物的表观速率常数 κ_p^{app} 值为 $1.6603 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$ 。与之相比，以PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=12639 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂，合成PTFEMA-b-PSSt含氟嵌段共聚物的表观速率常数 κ_p^{app} 值为 $2.7833 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$ ，显然随着大分子引发剂分子量的增大，其表观速率常数

κ_p^{app} 有所减小，其反应活性和嵌段效率也都随之降低。

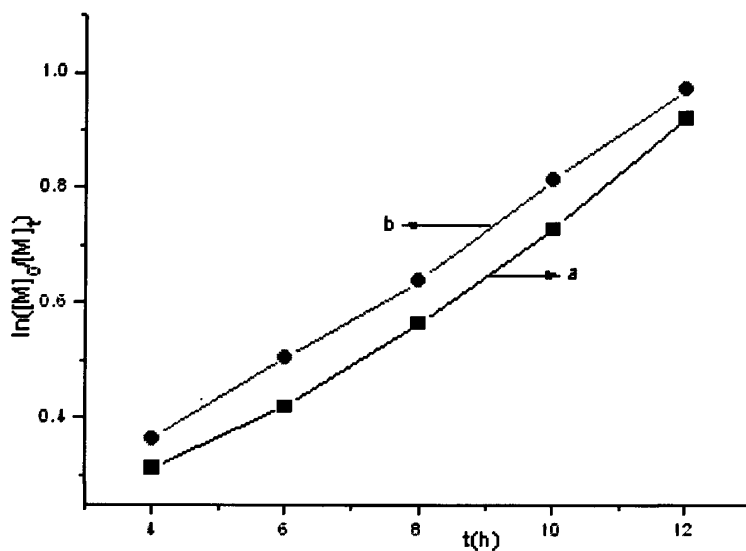


Fig.2-20 Kinetic plots of the solution polymerization of St at $[St]_0/[PTFEMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=400/1/2/6$, Solvent (Cyclohexanone) and $90^\circ C$
a: PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=12639$) b: PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=15578$)

图 2-21 是以 PTFEMA-Br ($Mn_{GPC}=15578 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为大分子引发剂合成 PTFEMA-b-PSt 的聚合物分子量及分子量分布与转化率的关系曲线。从图 2-21 中可以看出，聚合物的数均分子量随单体转化率的升高呈线性关系增加，且数均分子量实测值 Mn_{GPC} 略高于理论值 Mn_{th} ，分子量分布随转化率的增加略有增大。

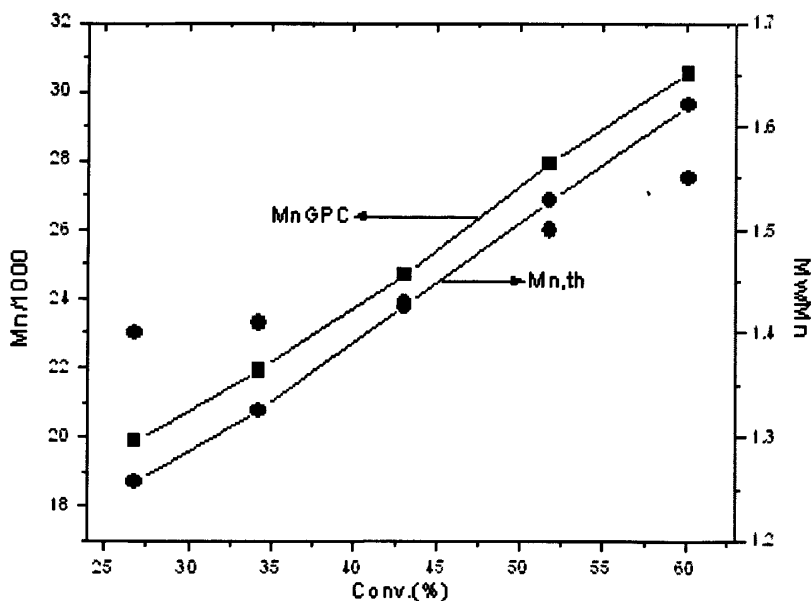


Fig.2-21 Mn (■&●) and Mw/Mn (●) vs conversion of the solution polymerization of St at $[St]_0/[PTFEMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=400/1/2/6$, Solvent (Cyclohexanone) and $90^\circ C$

2.4 小结

- 1、在本实验条件下，以 ATRP 聚合法可以制得结构明确、分子量分布较窄的 PTFEMA-Br 大分子引发剂，并以此为引发剂引发 St 聚合，可得到结构明确且分布较窄的 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物。
- 2、以 PTFEMA-Br 为大分子引发剂，引发 St 进行 ATRP 聚合中单体消耗 $\ln([M_0]/[M_t])$ 与反应时间 t 有较好的线性关系，说明该聚合反应符合活性聚合的一般特征，并且聚合过程中的聚合物的数均分子量随单体转化率的增加呈线性关系增长。
- 3、在该聚合反应过程中，反应温度的提高有利于反应的进行，由 Arrhenius 方程计算得到该聚合反应的表现活化能为 85.53 kJ/mol。
- 4、随着 PTFEMA-Br 大分子引发剂分子量的增大，聚合反应的表现速率常数 κ_p^{app} 减小，其反应活性和嵌段效率也都随之降低。

第三章 含氟嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSt 的性能研究

3.1 引言

嵌段共聚物兼具有两种或多种聚合物的优异性能,在对材料综合性能要求日益多元化的今天,嵌段共聚物在特定的领域发挥出越来越重要的作用,是聚合物改性的一条重要途径。本工作合成出的 PTFEMA-b-PSt 嵌段共聚物,除具有含氟共聚物优异的耐水性、耐油性、耐候性、耐溶剂性等性能外,还兼有聚苯乙烯聚合物价廉、加工性好、尺寸稳定等优点,本工作为含氟聚合物的改性进行了探索,以期在保证含氟聚合物优异性能的基础上降低成本,从而扩大其应用领域。

本章在第二章的基础上进一步对该嵌段共聚物的相关性能进行了研究。考察了不同含氟嵌段共聚物在甲苯溶液中粘度的变化规律,重点研究了含氟嵌段共聚物的表面行为。

3.2 测试方法

3.2.1 聚合物的形貌测试

聚合物的形貌由日本日立株式会社的 S-2500 型扫描电镜进行测试。

3.2.2 聚合物的玻璃化温度测试

聚合物的玻璃化转变温度通过 PerkinElmer 公司的 Ppyris Diamond TG/DTA 测定仪进行测试,升温速度为 10℃/min。

3.2.3 聚合物溶液粘度的测定

将嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSt 配制成质量比为 1% 的甲苯溶液,采用型号为 NDJ-8S 的旋转粘度计,在 25℃ 的恒温条件下进行测试。

3.2.4 聚合物膜的制备及其接触角的测定

结合聚合物膜的制备方法^[95],聚合物溶解于四氢呋喃中配成 10% 的溶液,将聚合物溶液滴到载玻片上,在不同温度下成膜。采用 OCA 系列视频光学接触角测量仪于 20℃ 下测定聚合物膜表面对不同溶剂的接触角。

3.2.5 聚合物膜表面能的计算

Young' s 方程给出了接触角 θ 、固体表面张力 γ_s 、固液界面张力 γ_{SL} 和液体表面张力 γ_L 之间的关系 (如图 3-1 所示): $\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$ 式 (3-1)

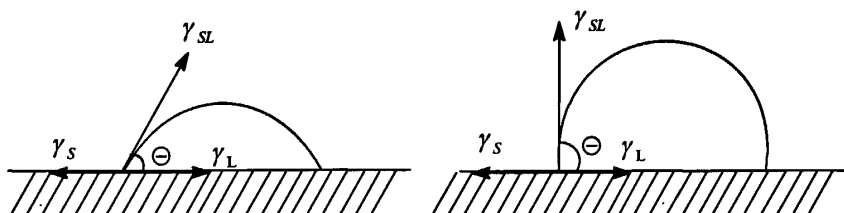


Fig. 3-1 The relationship between contact angle and surface tension

Fowkes 认为物体的表面张力可以分解成色散分量和极性分量两部分:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \text{式 (3-2)}$$

式中 γ^d 、 γ^p 分别表示表面张力的色散分量和极性分量。

Owens 和 Wendt 在此基础上得到了半经验公式:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad \text{式 (3-3)}$$

$$r_s = r_s^p + r_s^d$$

式 4-3 中 θ 为接触角, 角标 L 代表溶剂, 角标 S 代表固体。

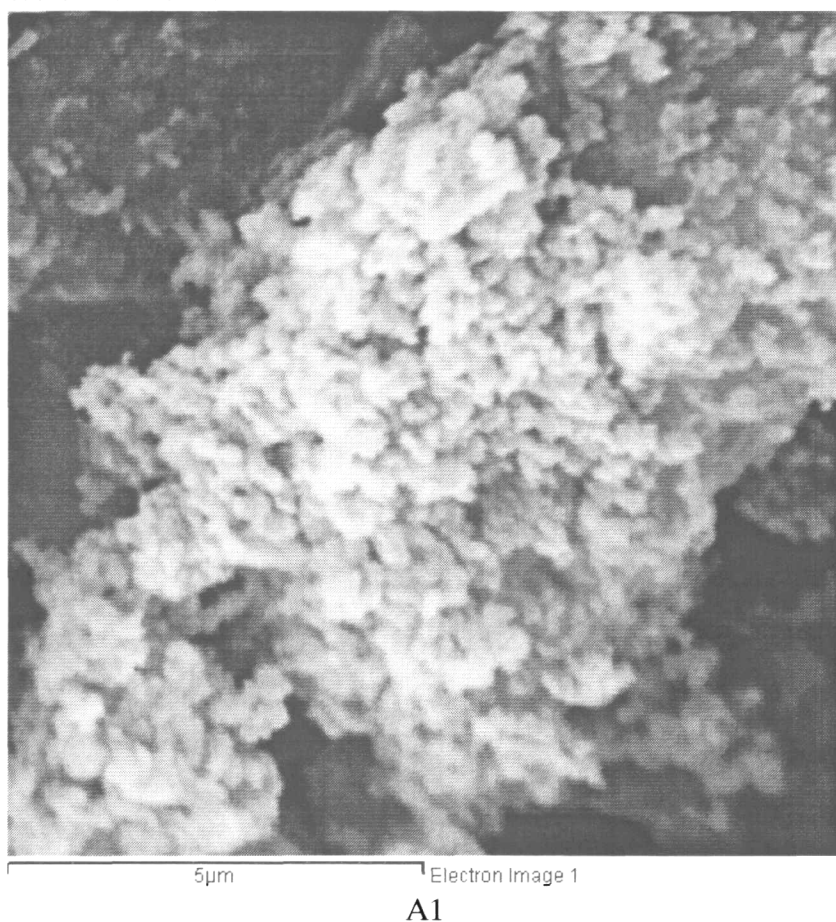
- r_s 为总表面能 (J/m^2);
- r_s^p 为总表面能的极性分量 (J/m^2);
- r_s^d 为总表面能的色散分量 (J/m^2);
- r_l 为参考液体的表面张力 (J/m^2);
- r_l^p 为参考液体的极性分量 (J/m^2);
- r_l^d 为参考液体的色散分量 (J/m^2);

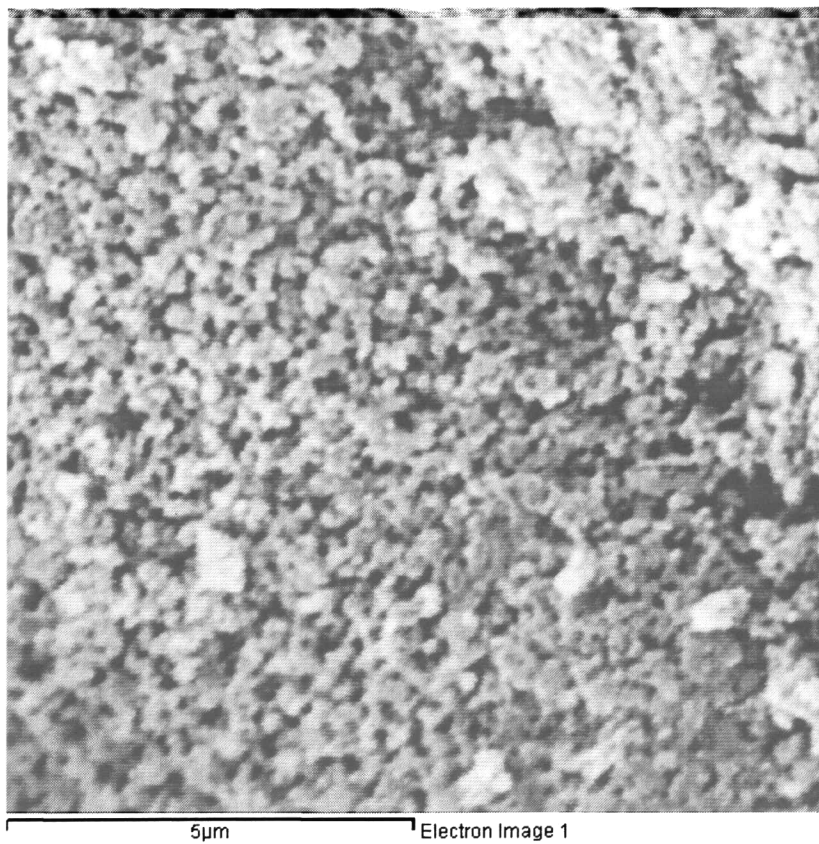
由表面张力 r_l 及其色散分量 r_l^d 和极性分量 r_l^p 都已知的两种溶剂, 测得聚合物膜的表面接触角 θ , 根据式 4-3 便可求出薄膜的表面能 (r_s) 及其极性分量 (r_s^p) 和色散分量 (r_s^d) (计算程序见附录)。本文选用的两种溶剂为蒸馏水和乙二醇, 其中, 水的表面张力为 $72.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 极性分量 $50.7 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 色散分量 $22.1 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$; 乙二醇的表面张力为 $48.3 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 极性分量 $19.0 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 色散分量 $29.3 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 。

3.3 结果与讨论

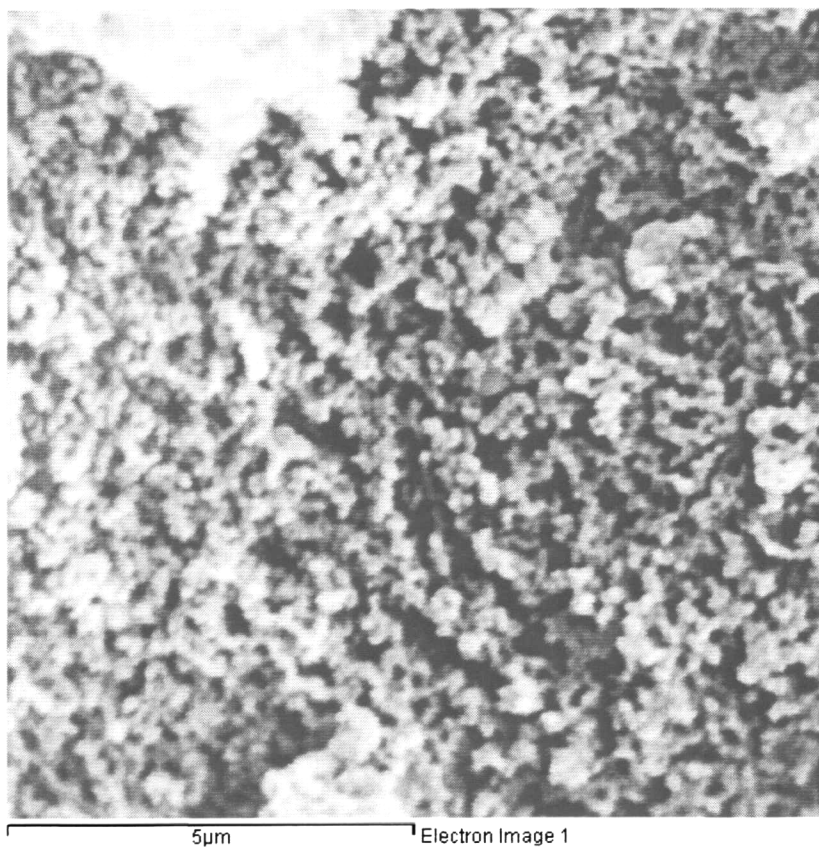
3.3.1 PTFEMA-b-PSt 嵌段共聚物的微相结构表征

将实验制得的纯净聚合物粉末处理后制成样品，利用扫描电镜观察嵌段共聚物的微观结构，研究嵌段共聚物的组成结构与微相相区的尺寸与形状的关系。图 3-2 是以 PTFEMA-Br($Mn_{GPC}=10093$)为大分子引发剂，合成 PTFEMA-b-PSt 含氟嵌段共聚物的 SEM 电镜照片。图中 A1~A4 的 GPC 分子量逐渐增大，可以看出聚合物的形貌也有所变化，A1 的分子量最小其形貌表现为分子的聚集态，而随着分子量的增大，聚合物的形貌逐渐转变为网状的分散态。

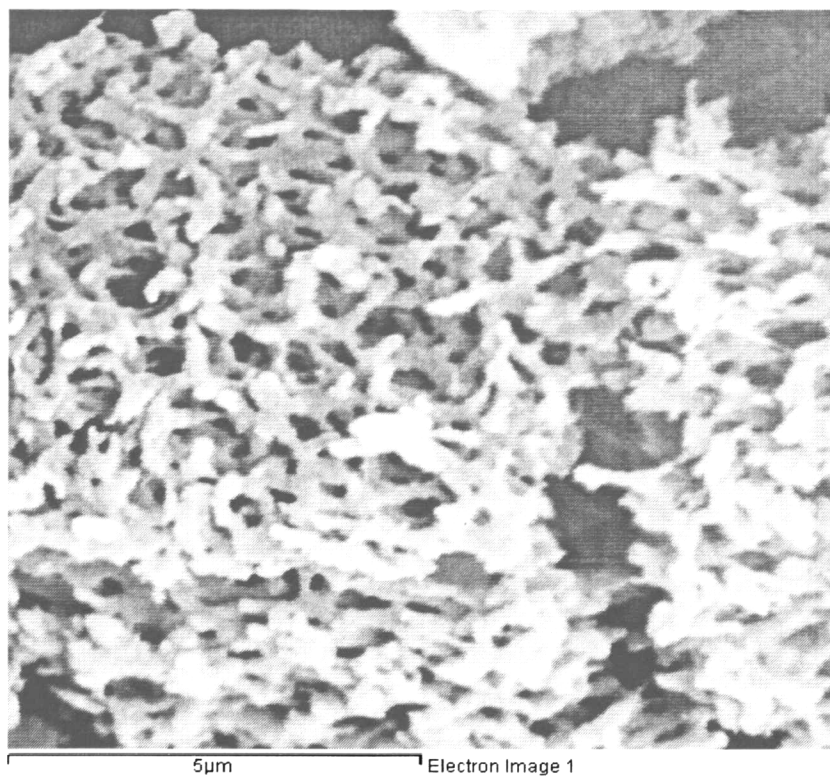




A2



A3



A4

Fig.3-2 Scanning electron micrographs of PTFEMA-b-PSt

A1: PTFEMA (10093)-b-PSt (8269), A2: PTFEMA (10093)-b-PSt (13192),
A3: PTFEMA (10093)-b-PSt(20327), A4: PTFEMA (10093)-b-PSt (23410)

3.3.2 嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSt 的玻璃化转变温度分析

A、PTFEMA-Br 大分子引发剂的 DSC 分析

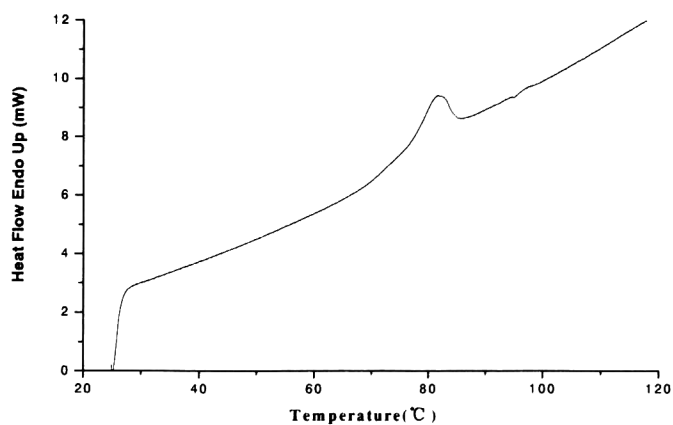


Fig.3-3 DSC curve of PTFEMA-Br

图 3-3 是 PTFEMA-Br 大分子引发剂的 DSC 曲线，在图 3-3 中只在 82.3°C 处存在有单一吸收峰，该转折点对应着 PTFEMA-Br 的玻璃化转变温度，即通过 ATRP 溶液

聚合方法，得到的是结构明确的 PTFEMA-Br 聚合物。

B、PTFEMA-b-PS_t 的玻璃化转变温度

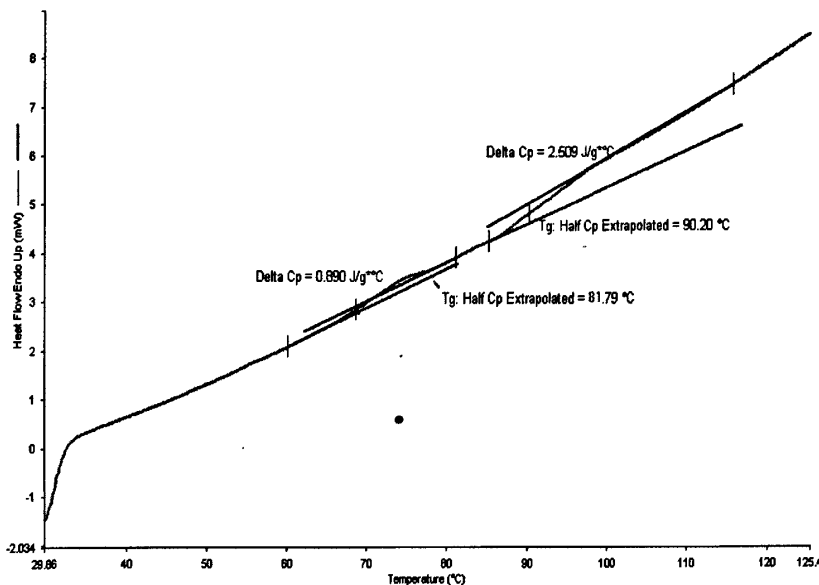


Fig.3-4 DSC curve of PTFEMA-b-PS_t

图 3-3 是 PTFEMA-Br 大分子引发剂的 DSC 图，图 3-4 是 PTFEMA-b-PS_t 嵌段共聚物的 DSC 图。从图 3-3 中可以看出 PTFEMA-Br 均聚物的玻璃化转变温度为 82.3 °C。从图 3-4 中可以分别在 81.79 °C 和 90.20 °C 处找到两个热转变峰，分别为 PTFEMA 链段和 PS_t 链段的玻璃化转变温度，这证明了本实验得到的聚合物为甲基丙烯酸三氟乙酯和苯乙烯的嵌段共聚物。

3.3.3 嵌段共聚物 PTFEMA-b-PS_t 甲苯溶液的粘度

配制浓度为 10 mg/ml 的 PTFEMA(10093)-b-PS_t 含氟嵌段共聚物甲苯溶液，在 30 °C 时测定体系的粘度，得到如表 3-1 所示的数据。由该表中的数据可知，随着 PTFEMA-b-PS_t 嵌段共聚物数均分子量的增大， η_r 相对粘度随之增大。

Table 3-1 Relationship of T block copolymer to polymer solution viscosity

NO.	$M_{nGPC}(g \cdot mol^{-1})$	η_r
P-A1	18362	1.1213
P-A2	23285	1.1843
P-A3	30420	1.2002
P-A4	33503	1.2536

聚合物溶液的粘度与聚合物的分子量大小有关，在相同的条件下，聚合物的分子量越大，聚合物运动时需要带动整条大分子一起运动，因而聚合物溶液的粘度就会增加。在该体系中，固定 PTFEMA 链段的长度，逐渐增大 PSt 链段的长度，共聚物的分子量逐渐增大，整条大分子运动时受到的阻力就会增大，因而聚合物溶液的粘度就会增大。

另外，聚合物溶液的粘度也与聚合物和溶剂分子的相容性有关，聚合物与溶剂的相容性好，就会与聚合物周围的溶剂发生溶剂化作用，使聚合物链段发生扩张，聚合物运动时就会带动周围的溶剂一起迁移，因而宏观上表现为溶液的粘度较大。PTFEMA 链段与溶剂甲苯的相容性差，而 PSt 链段与溶剂甲苯的相容性很好，增大嵌段共聚物中 PSt 链段的长度，不断增长的 PSt 链段就会和溶剂甲苯发生溶剂化作用，链段运动时阻力加大，粘度随之增大。

在这两种作用的相互作用下，嵌段共聚物随着 PSt 链段长度的增加，溶液的粘度增大。

3.3.4 聚合物膜对溶剂的接触角及表面能

含氟聚合物具有较低的表面能，水及有机物液滴均难以在其表面润湿，使含氟聚合物具有较强的疏水、疏油性，这主要是因为氟碳链段可以整齐排列，在表面富集 [97-100]。这种现象的产生是由于聚合物分子之间存在着极性差异，含氟共聚物中的碳氟链与碳氢链之间极性差异较大，所以含氟聚合物显示出较强的表面聚集趋势。

嵌段共聚物的憎水、憎油性能是由分布在共聚物表面的含氟丙烯酸酯结构单元提供的，当共聚物中氟含量达到一定值时，在共聚物表面的含氟丙烯酸酯链段就在聚合物表面铺开，形成特殊的刷状结构，见图 3-5，再增加氟含量，共聚物的表面能提高的就不再明显。

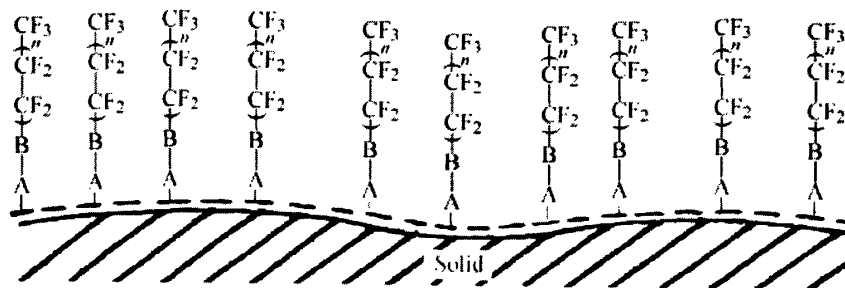


Fig.3-5 Schematic representation of fluorinated group enriching at air-polymer interface

温度对于膜的表面形态与结构组成影响显著,若在聚合物的玻璃化转变温度以上成膜,可以使链段伸展、迁移、重组,最后达到平衡。由于氟碳链段与碳氢链段在结构和性能上存在着差异,在热的作用下,表面结构会发生变化,热力学平衡驱动力会迫使低表面能的链段趋向与空气一侧,因而出现含氟结构在表面的富集的现象。显然,热处理可以促使这种平衡态的到达^[101]。

本实验以 PTFEMA(15578)-b-PS_t 为研究对象,固定 PTFEMA 链段的长度,改变 PS_t 链段的长度,制得一系列含氟嵌段共聚物,将其配成溶液后,涂到玻璃载玻片上成膜,而后分别测定了水和乙二醇在聚合物膜上的接触角,并计算得到了聚合物膜对溶剂的表面能,实验所得数据如表 3-2 所示。

Table 3-2 Contact angle of water and glycol on the polymer film and its surface energy

Sample	F Cont. in polymer (w/w %)	TFEMA/St block ratio	Post-heated at 20°C			Post-heated at 100°C		
			Water (°)	Glycol (°)	Surface energy (J·m ⁻²)	Water (°)	Glycol (°)	Surface energy (J·m ⁻²)
P-C1	26.91	93/39	106.2	95.2	0.0101	107.5	96.0	0.0097
P-C2	21.17	93/90	102.6	89.7	0.0123	104.6	91.5	0.0105
P-C3	12.07	93/271	93.0	75.6	0.0189	96.5	80.6	0.0165
P-C4	10.39	93/339	90.8	72.5	0.0206	94.7	76.5	0.0187

从上表中的数据可以看出,增加聚合物中的氟含量,聚合物膜对溶剂的接触角增大,聚合物的表面能降低,这是由于含氟链段在聚合物膜表面富集的结果。

本实验在不同的温度下成膜,发现在 100°C 下,得到的聚合物膜对溶剂的接触角均大于 20°C 下得到的聚合物膜对溶剂的接触角,100°C 下聚合物膜的表面能比 20°C 的低,这说明较高的温度可以加速含氟链段向聚合物膜表面的迁移。

3.4 小结

- 1、当聚合物溶液的浓度为 10mg/ml 时,增大 PTFEMA-b-PS_t 嵌段共聚物数据分子量,该聚合物在甲苯溶液中的粘度随之增大。
- 2、增加嵌段共聚物中含氟结构单元的比例,聚合物膜对溶剂的接触角增大,聚合物的表面能降低,并且在高温下成膜,得到的聚合物膜对溶剂的接触角均大于低温下得到的聚合物膜对溶剂的接触角,高温下聚合物膜的表面能比低温的低。
- 3、嵌段共聚物的形貌随着共聚物分子量的增大,微相结构也发生变化。

第四章 PTFEMA-b-PS_t 嵌段共聚物在甲苯中的自组装研究

4.1 引言

分子量分布较窄且结构明确的嵌段共聚物表现出一系列优异的性质,在实际应用中具有很大的意义^[102]。

在嵌段共聚物分子聚集体中,聚集体的形态和尺寸的发生依赖于体系一些可调控的参数,这些参数是通过影响作用于自组装体系的三种力的平衡而实现分子聚集行为的控制。这三种力包括:形成分子聚集体核嵌段链的伸展程度;形成分子聚集体壳嵌段链之间的相互作用;以及分子聚集体核与核外环境的界面能^[103]。在工业应用方面,自组装的分子聚集体其本身可以被用作纳米结构、或者被用作模板以构筑结构更为复杂的分级有序材料。所以,从基础上理解分子聚集体对各因素的依赖性显得非常重要,这些因素包括如浓度、温度、共聚物的组成和嵌段长度、共聚物的嵌段设计、溶剂、等^[104]。

本章对所合成 PTFEMA-b-PS_t 共聚物在甲苯溶液中的自组装性能进行了研究,配制不同浓度的高分子溶液,考察了其胶束粒径随聚合物链长的变化情况,并用透射电镜对聚合物的形态进行观察。

4.2 实验部分

4.2.1 原料

本实验采用的原料 PTFEMA-b-PS_t 共聚物按照 2.2.2 方法制得。

甲苯:分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

4.2.2 测试方法

4.2.2.1 PTFEMA-b-PS_t 高分子溶液的粒径测试

配制一定浓度的 PTFEMA-b-PS_t 甲苯溶液,其形成胶束的粒径大小及粒径分布通过 Malvern 的 Zetasizer 3000 激光粒度分析仪测定。

4.2.2.2 PTFEMA-b-PS_t 高分子溶液的形貌测试

嵌段共聚物 PTFEMA-b-PS_t 溶液的聚合物形貌通过 HitachiH-600 型透射电镜进行

测试。将样品直接滴到镀有碳膜的铜网上，待溶剂挥发后，以 TEM 观察胶束的形态。

4.3 结果与讨论

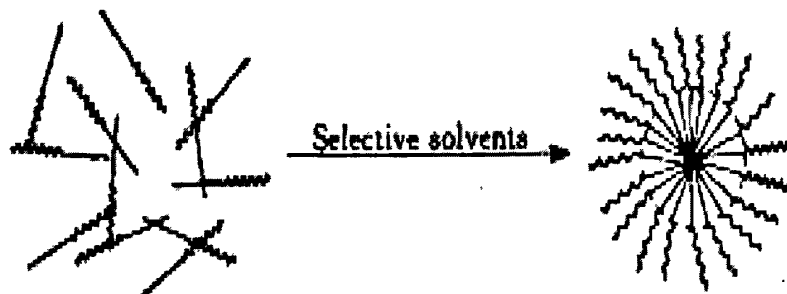


Fig.4-1 Schematic illustration of the micellization of block copolymer in selective solvent

图 4-1 为典型的嵌段共聚物形成胶束的示意图，将嵌段共聚物加入到嵌段选择性溶剂中后，不相容的链段在超分子相互作用下会聚集成核，同时在可溶嵌段的协同作用下形成胶束。本实验中以甲苯溶剂进行 PTFEMA-b-PS_t 的自组装行为研究，甲苯是 PTFEMA 结构单元的不良溶剂，是 PS_t 结构单元的良溶剂，因而将 PTFEMA-b-PS_t 嵌段共聚物加入到甲苯溶剂中后，在体系热力学性质和分子间力的作用下，使 PTFEMA 结构单元逐渐发生蜷曲，分布到远离溶剂的内部，而 PS_t 链段则倾向于分布在与甲苯溶剂接触的表面，这就在甲苯溶液形成了聚合物胶束，这一过程是自发的，是热力学稳定状态。但胶束的形成是一个动力学和热力学的平衡过程，因而 PTFEMA-b-PS_t 嵌段共聚物在甲苯溶剂中能否形成胶束易受外界条件的影响^[105]，本实验考察了聚合物浓度、聚合物不同嵌段长度等因素对胶束形成的影响。

4.3.1 嵌段共聚物 PTFEMA-b-PS_t 甲苯溶液的宏观形貌

图 4-2 是在 25℃ 下配制的 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物甲苯溶液的照片，从图 4-2 中可以看到其胶体为淡蓝色乳液状半透明液体。在配制 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物的甲苯溶液时，溶液颜色从无色变为淡蓝色可以作为初步判断形成稳定胶体的标志。



Fig.4-2 Picture of PTFEMA-b-PSt block copolymers in toluene.

4.3.2 PTFEMA-b-PSt 嵌段共聚物浓度对胶束形成的影响

A、PTFEMA(10093)-b-PSt(8269)嵌段共聚物的研究

选择 PTFEMA(10093)-b-PSt(8269)嵌段共聚物（链段摩尔比为 60: 79）为研究对象，将不同质量的该嵌段共聚物加入到定量的甲苯溶液中，分别配制成不同浓度的聚合物溶液，即可得到胶束样品，通过激光粒度分析仪测定胶束样品的粒径大小，结果如图 4-3 所示。

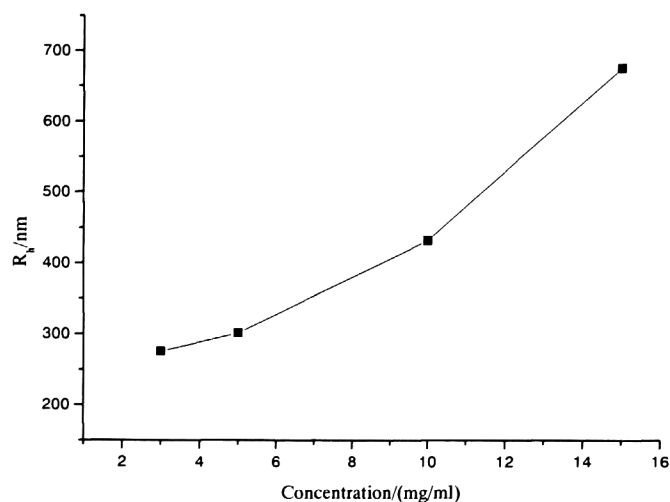


Fig.4-3 Dependence of polymer particle size on the concentration of copolymer

从图 4-3 可以看出, 随着 PTFEMA(10093)-b-PS(8269)嵌段共聚物在甲苯溶液中浓度的增大, 聚合物胶束的粒径随之增大。增大该嵌段共聚物的浓度, 进入单个胶束中的高分子链增多, 胶束的聚集数增大, 从而使得胶束粒径增大。

B、PTFEMA(15578)-b-PS(9488)嵌段共聚物的研究

选择 PTFEMA(15578)-b-PS(9488)嵌段共聚物(链段摩尔比为 93: 90)为研究对象, 分别配制成不同浓度的聚合物溶液, 经过纯化处理后即可得到胶束样品, 通过激光粒度分析仪测定胶束样品的粒径大小, 结果如图 4-4 所示。

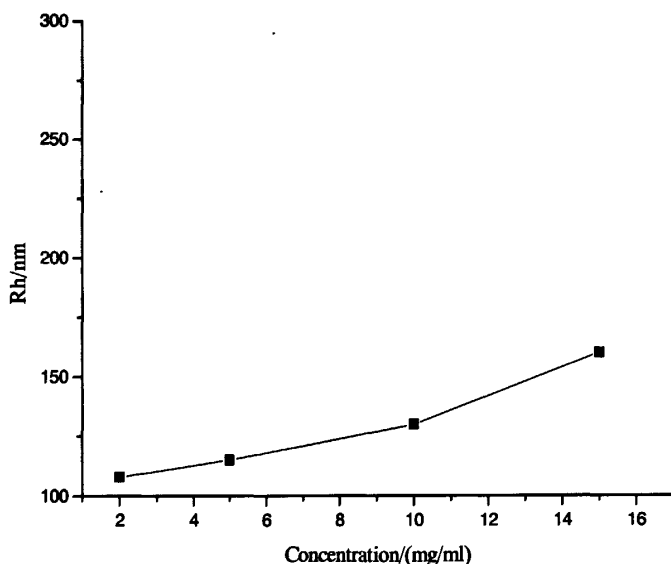


Fig.4-4 Dependence of polymer particle size on the concentration of copolymer

从图 4-4 可以看出, 随着 PTFEMA(15578)-b-PS(9488)嵌段共聚物在甲苯溶液中浓度的增大, 聚合物胶束的粒径随之增大, 但与 PTFEMA(10093)-b-PS(8269)嵌段共聚物相比, 其胶束粒径变化幅度较小, 且胶束粒径均处于 100-200nm 范围之内。

众所周知, 含氟聚合物具有优异的拒水性、拒油性^[106-109], 很低的表面张力, 含氟聚合物的这些特性在有些时候往往表现出与众不同的规律。就该体系而言, 甲苯为 PS 链段的良溶剂, 是 PTFEMA 链段的不良溶剂, 在分子间作用力和体系热力学性质的作用下聚合物自组装形成胶束, PS 链段分布在和甲苯接触的表面, 而 PTFEMA 链段分布在胶束的内部, 当 PS 链段长而 PTFEMA 链段短时, 如 PTFEMA(10093)-b-PS(8269)嵌段共聚物(链段摩尔比为 60: 79), 形成胶束的规律符合常规聚合物的特性, 而 PTFEMA 链段增大时, 如 PTFEMA(15578)-b-PS(9488)嵌段

共聚物（链段摩尔比为 93: 90），嵌段共聚物在甲苯中形成胶束的规律则变得不同，随着共聚物在甲苯中浓度的增大，胶束的粒径变化幅度很小。这主要是由于 PTFEMA 链段为含氟聚合物，在甲苯中的溶解度很小，且具有优异的低表面性能，在嵌段共聚物形成胶束的过程中，内部就形成了 PTFEMA 的团聚体，对甲苯有很好的排斥作用，使得胶束的内部变得很紧密，随着 PTFEMA 链段长度的增大，这种作用逐渐加强。因而 PTFEMA(15578)-b-PS(9488)嵌段共聚物体系中，增大聚合物的浓度，单个胶束中的高分子链段数增大，排斥甲苯的作用增强，胶束的粒径增加的幅度减小，但仍然表现出随浓度增加胶束粒径增大的趋势。

4.3.3 PTFEMA-b-PS 嵌段组成对胶束形成的影响

A、PTFEMA(10093)-b-PS 嵌段共聚物的组成对胶束形成的影响

将四种嵌段共聚物 PTFEMA-b-PS(60/79、60/127、60/195、60/225)加入到甲苯中配制成 5mg/ml 的聚合物溶液，得到聚合物胶束，研究了嵌段组成对胶束的影响情况，如图 4-5 所示。

由图 4-5 可以看出，固定 PTFEMA 链段长度，增加聚合物中 PS 链段的长度，聚合物胶束的粒径降低。这主要是由于在 PTFEMA 链段长度恒定的条件下，PTFEMA 结构单元形成的内核处于胶束的内部，增加嵌段共聚物中 PS 链段的长度，聚合物可以形成胶束的数量增多，因而胶束的粒径减小。

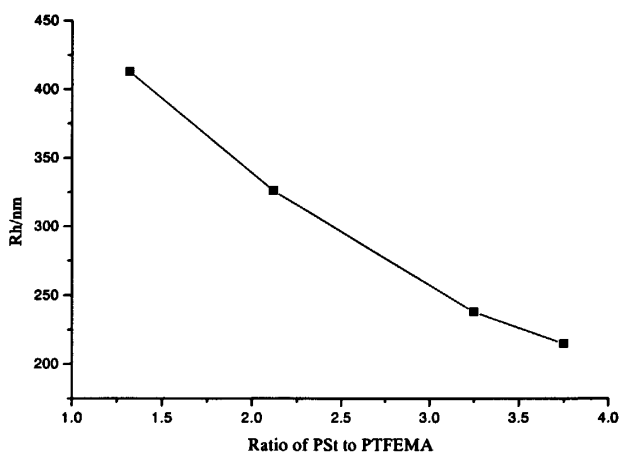


Fig.4-5 Effect of particle size on block ratio

图 4-6 为聚合物胶束的粒径分布图，图 4-6 中 A1、A2、A3、A4 分别代表嵌段组

成为 60/79、60/127、60/195、60/225 的嵌段共聚物的粒径分布图。从图 4-6 中可以看出，增加嵌段共聚物中 PSt 链段的长度，胶束的粒径变小，粒径分布变宽，且 A3 和 A4 试样在粒径小于 10nm 的范围内出现了一组峰，这可能是由于随着 PSt 链段的生长，嵌段共聚物在甲苯溶液中的溶解性增大，共聚物在甲苯中形成稳定的胶体聚集体的难度增大造成的。

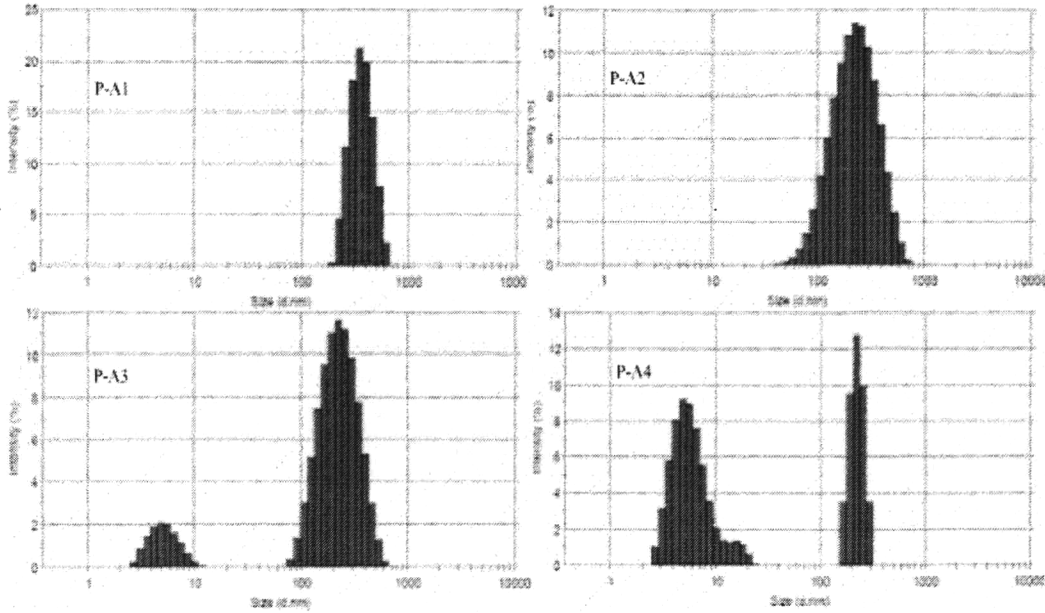


Fig.4-6 Distribution of hydro diameter of PTFEMA (10093)-b-PSt in toluene

B、PTFEMA(15578)-b-PSt 嵌段共聚物的组成对胶束形成的影响

将四种嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSt(93/39、93/90、93/271、93/339)加入到甲苯中配制成 5mg/ml 的聚合物溶液，得到聚合物胶束，研究了嵌段组成对胶束的影响情况，如图 4-7 所示。

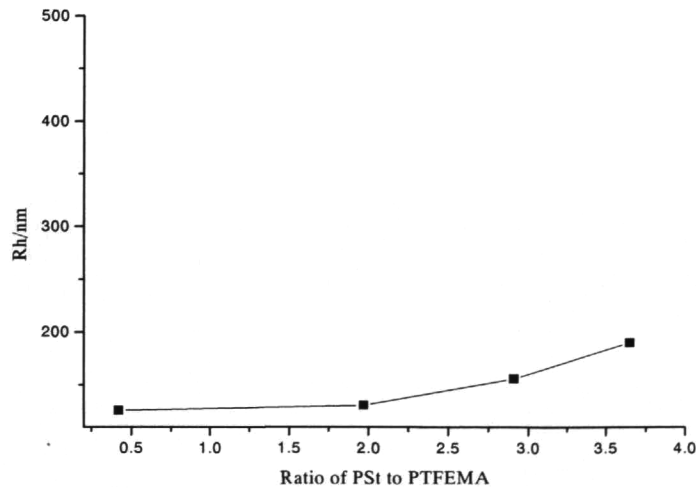


Fig.4-7 Effect of particle size on block ratio

由图 4-7 可以看出，固定 PTFEMA 的分子量 ($15578 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)，增加聚合物中 PS_t 链段的长度，聚合物胶束的粒径增加，且都小于 200nm。这可能是由于 PTFEMA 链段较长，对溶剂甲苯的斥力较大，在 PTFEMA 链段长度恒定的条件下，胶束可以稳定存在时需要的 PS_t 链段数恒定，增加嵌段共聚物中 PS_t 链段的长度，实际上增加了胶束的厚度，因而胶束的粒径呈现上升的趋势，同时在 PTFEMA 链段斥力的作用下，胶束的粒径均较小。

图 4-8 为聚合物胶束的粒径分布图，图 4-8 中 C1、C2、C3、C4 分别代表嵌段组成为 93/39、93/90、93/271、93/339 的嵌段共聚物的粒径分布图。从图 4-8 中可以看出，增加嵌段共聚物中 PS_t 链段的长度，胶束的粒径变大，且均处于 100-200nm 的范围内，且 C4 试样在粒径小于 10nm 的范围内出现了一组峰，这可能是由于随着 PS_t 链段的生长，嵌段共聚物在甲苯溶液中的溶解性增大，共聚物在甲苯中形成稳定的胶体聚集体的难度增大造成的。

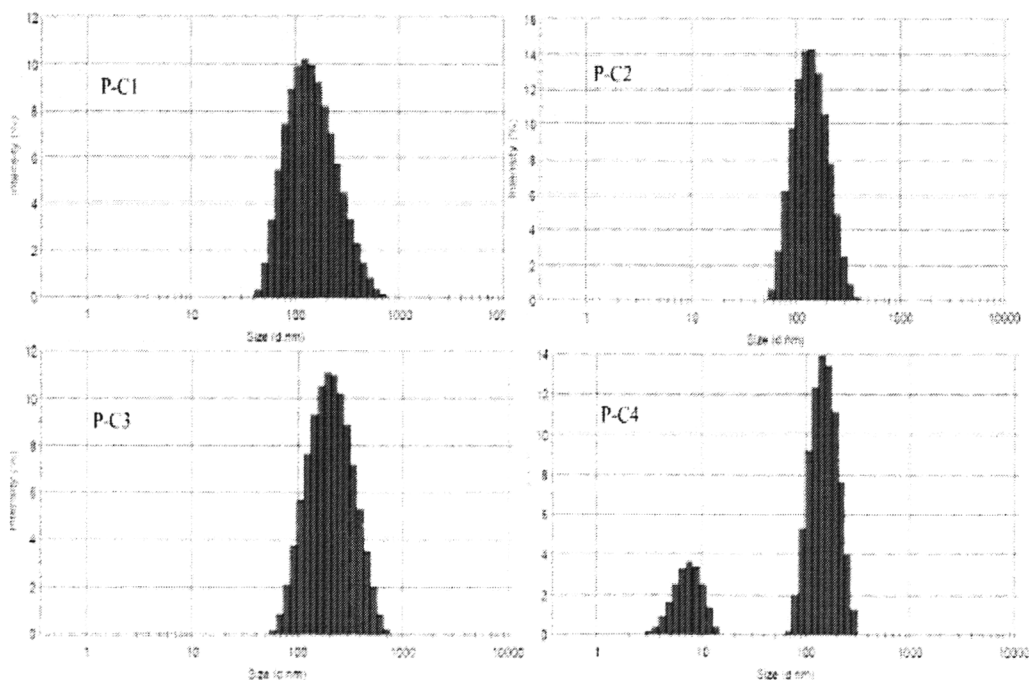


Fig.4-8 Distribution of hydro diameter of PTFEMA(15578)-b-PS_t in toluene

4.3.4 嵌段共聚物 PTFEMA-b-PS_t 甲苯溶液的微观形貌

为了更直观地了解嵌段共聚物的形貌，将 PTFEMA-b-PS_t 共聚物溶液直接滴到镀有碳膜的铜网上，待溶剂挥发后，以 TEM 观察胶束的形态，得到如图 4-9 所示照片。

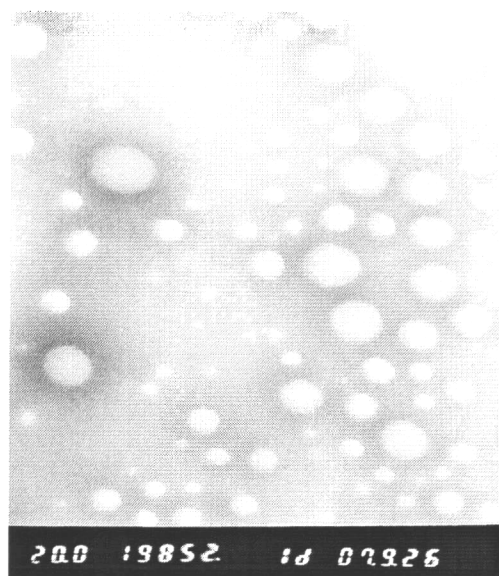


Fig.4-9 TEM picture of block copolymer PTFEMA-b-PSt particle

该照片为放大两万倍的聚合物胶束的形貌图，从照片中可以看出，嵌段共聚物 PTFEMA-b-PSt 形成的胶束为近似的球状结构，粒径大小不均匀，聚合物胶束的平均粒径为 100-200nm，这与动态光散射测试结构基本一致。

A、PTFEMA(10093)-b-PSt 嵌段共聚物的形貌

选择 PTFEMA/PSt 嵌段比分别为 60/127 和 60/195 的两种 PTFEMA(10093)-b-PSt 嵌段共聚物为研究对象，配制成单体浓度为 5mg/ml 的甲苯溶液，经纯化处理后形成胶束，将样品直接滴到镀有碳膜的铜网上，待溶剂挥发后，以 TEM 观察胶束的形态，得到如图 4-10 所示的照片。

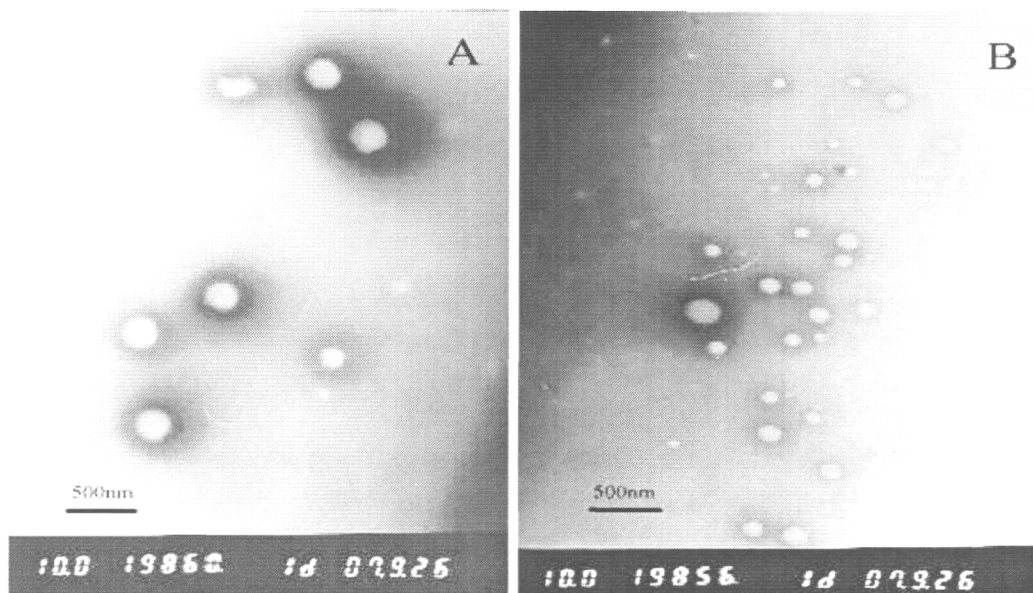


Fig.4-10 TEM images of PTFEMA-b-PSt with different block ratio

A. PTFEMA/PSt=60/127, B. PTFEMA/PSt=60/195

由图 4-10 照片可以看出,这两种嵌段共聚物在甲苯中形成的胶束都是近似的球状结构,且粒径大小分布不是很均匀,当嵌段比为 PTFEMA/PSt=60/127 时形成的胶束,其平均粒径大小约为 350nm,而当嵌段比为 PTFEMA/PSt=60/195 时形成的胶束,其平均粒径大小约为 200nm,这与动态光散射法测定的数据基本吻合。

B、PTFEMA(15578)-b-PSt 嵌段共聚物的形貌

选择 PTFEMA/PSt 嵌段比分别为 93/39 和 93/90 两种 PTFEMA(10093)-b-PST 嵌段共聚物为研究对象,配制成单体浓度为 5mg/ml 的甲苯溶液,经纯化处理后形成胶束,将样品直接滴到镀有碳膜的铜网上,待溶剂挥发后,以 TEM 观察胶束的形态。得到如图 4-11 所示的照片。

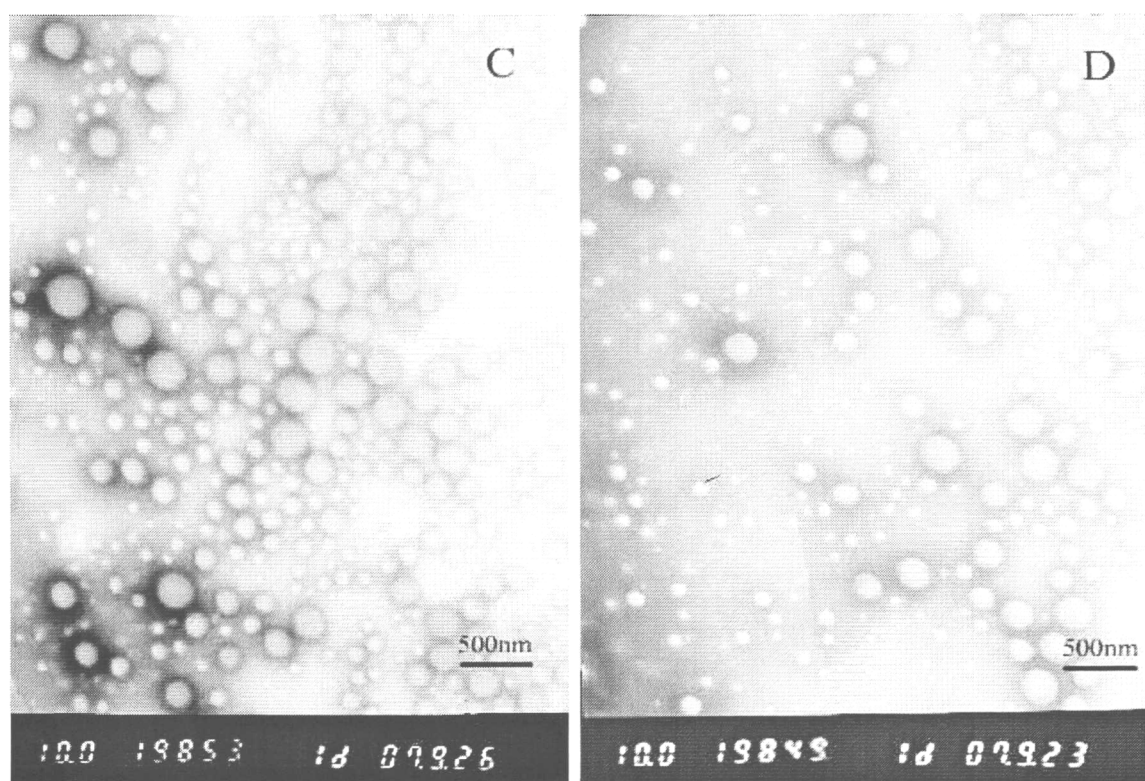


Fig.4-11 TEM images of PTFEMA-b-PSt with different block ratio

C. PTFEMA/PSt=93/39, D. PTFEMA/PSt=93/90

由图 4-11 照片可以看出,这两种嵌段共聚物在甲苯中形成的胶束都是近似的球状结构,且粒径大小分布不是很均匀,两种嵌段共聚物形成的胶束平均粒径大小基本一致,约为 200nm 左右,这与动态光散射法测定的数据基本吻合。正常情况下,嵌段共聚物链段结构的变化会使得聚合物在形成胶束时其平均粒径有所不同,而在此条件下,聚合物形成胶束的平均粒径却基本不变,具体原因在前面部分已讨论过,在此不赘述。

4.4 小结

- 1、含氟嵌段共聚物 PTFEMA-b-PS_t 可在甲苯中形成稳定存在的胶束，且胶束平均粒径处于 100-500nm 范围内。
- 2、增大 PTFEMA(10093)-b-PS_t(13192)嵌段共聚物在甲苯溶液中的浓度，聚合物胶束的平均粒径随之增大，而增大 PTFEMA(15578)-b-PS_t(9488)嵌段共聚物在甲苯溶液中的浓度，其胶束粒径变化幅度较小，且胶束粒径均处于 100-200nm 范围之内。
- 3、对于 PTFEMA(10093)-b-PS_t 嵌段共聚物，固定 PTFEMA 链段长度，增加聚合物中 PS_t 链段的长度，聚合物胶束的粒径降低；而对于 PTFEMA(15578)-b-PS_t 嵌段共聚物而言，固定 PTFEMA 链段长度，增加聚合物中 PS_t 链段的长度，聚合物胶束的粒径增加，且都小于 200nm。
- 4、从 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物胶束的 TEM 照片上可以看出，聚合物胶束为近似的球状结构，且粒径大小分布不均匀。

第五章 PMMA-b-PTFEMA 的合成及其表征

5.1 引言

原子转移自由基聚合作为一种“活性”/可控自由基聚合技术，为聚合物分子设计和合成提供了一条有效途径，方便于对聚合物的一次结构进行控制，制得具有预期分子结构、分子量及其分布的聚合物。运用 ATRP 方法可以制备出具有特殊性质和微相分离功能的含氟嵌段聚合物，由于含氟基团的“聚合物刷”结构，因而含氟聚合物材料近年来受到极大关注^[110-115]。

本章采用原子转移自由基聚合方法，以 α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)为引发剂，过渡金属卤化物与配位剂络合物(氯化亚铜(CuCl)/联二吡啶(bpy))为催化体系，环己酮为溶剂，引发通用单体甲基丙烯酸甲酯，合成了大分子引发剂 PMMA-Br，并以此引发甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯进行原子转移自由基聚合得到含氟嵌段共聚物 PMMA-b-PTFEMA，分别以傅立叶变换红外光谱仪、核磁氢谱 $^1\text{H-NMR}$ 和核磁氟谱 $^{19}\text{F-NMR}$ 等方法对聚合物的结构进行了表征，并对聚合物的相关性能进行了研究。

5.2 实验部分

5.2.1 原料及试剂

甲基丙烯酸甲酯：分析纯，中国医药集团上海化学试剂公司，经碱液洗涤，干燥，减压蒸馏后备用；

甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯：威海新元化工有限公司提供，经碱液洗涤，干燥，减压蒸馏后备用；

氯化亚铜(CuCl)：中国医药集团上海化学试剂公司产品，经冰醋酸、甲醇反复洗涤以除去 Cu(II)化合物，置于真空烘箱中烘干后 Ar 气氛下避光储存；

2,2'-联二吡啶(bpy)：分析纯，中国医药集团上海化学试剂公司产品，未经精制，直接使用；

α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)：分析纯，中国医药集团上海化学试剂公司产品，未经精制，直接使用；

环己酮：分析纯，北京益利精细化学品有限公司产品，经活性炭吸附脱

色、CaH₂ 除水、搅拌 24 小时后减压蒸馏后备用；
其他试剂均为分析纯。

5.2.2 实验方法

5.2.2.1 大分子引发剂 PMMA-X 的合成同 2.2.2.1

其合成 PMMA-Br 大分子引发剂的反应方程式如图 5-1 所示：

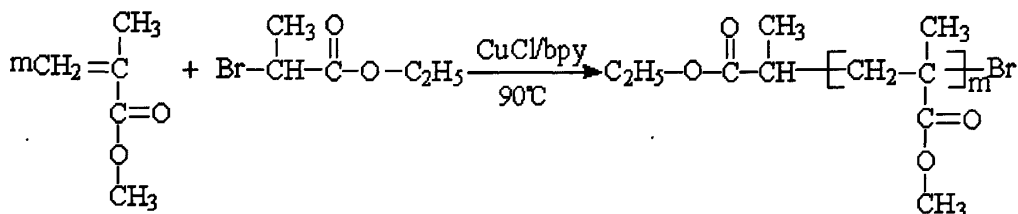


Fig.5-1 Synthesis of macroinitiator PMMA-Br

5.2.2.2 以 PMMA-Br 大分子引发剂合成 PMMA-b-PTFEMA 嵌段聚合物

室温下将定量大分子引发剂 PMMA-X 加入到环己酮中，磁力搅拌下使其溶解完全，然后向聚合体系中加入 CuCl/bpy 为催化剂及反应单体甲基丙烯酸三氟乙酯，体系抽真空、充氩气，反复进行三次，随后在 90℃ 下进行甲基丙烯酸三氟乙酯的聚合反应，反应结束后得到 PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物。反应及产物的纯化过程与大分子引发剂的合成操作相同。

合成 PMMA-b-PTFEMA 的反应方程式如图 5-2 所示。

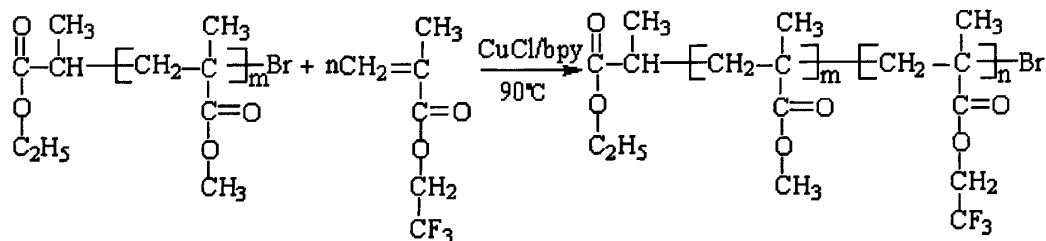


Fig.5-2 Synthesis of block copolymer PMMA-b-PTFEMA

5.2.3 测试方法

5.2.3.1 单体的转化率及其相关计算公式

单体的转化率通过称重法测定。准确称取一定量的反应液，倒入已称重的表面皿中，加入适量对苯二酚作为阻聚剂，在真空干燥箱中于 50℃ 条件下干燥至恒重，通过化学计算得到单体的转化率。

聚合物的数均分子量 (M_n) 取决于单体和引发剂的初始浓度 $[M]_0$ 和 $[I]_0$ 以及单体的转化率, 四者的关系遵从下式:

$$M_{nth} = \frac{[M_1]_0}{[I]_0} \times W_1 \times \text{转化率}$$

式中 $[M_1]_0$ 为单体的起始浓度, $[I]_0$ 为引发剂的起始浓度, W_1 为单体分子量。

通过 ATRP 方法聚合得到的嵌段共聚物的理论分子量可以根据下式计算:

$$M_{nth} = M_{nGPC}(\text{macroinitiator}) + \frac{[M_2]_0}{[\text{macroinitiator}]_0} \times W_2 \times \text{转化率}$$

式中 $[M_2]_0$ 为第二单体的起始浓度, $[\text{macroinitiator}]_0$ 为大分子引发剂的起始浓度, W_2 为第二单体分子量。

聚甲基丙烯酸三氟乙酯嵌段的质量百分数由下式计算而得:

$$\text{PTFEMA \%} = \frac{\text{PTFEMA} - Br \text{ 的质量}}{\text{嵌段聚合后 PTFEMA} - b - \text{PSt 的质量}} \times 100\%$$

5.2.3.2 聚合物的结构表征

样品以溴化钾研磨后压片, 其红外光谱在 Bio-Rad FTS165 傅立叶变换红外光谱仪上测定。

样品的核磁氢谱 $^1\text{H-NMR}$ 和核磁氟谱 $^{19}\text{F-NMR}$ 通过 Bruker ARX-400 MHz 核磁共振仪, 室温下以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂进行测试。

5.2.3.3 聚合物的分子量和分子量分布

聚合物的分子量和分子量分布由 GPC (凝胶渗透色谱仪 Waters-1525) 进行测定, 柱温 40°C , THF 为流动相, 聚苯乙烯为标样。

5.3 大分子引发剂 PMMA-Br 的结构表征及其活性特征的确证

本实验采用 bpy 作为氯化亚铜的配位剂, 以 α -溴代丙酸乙酯为引发剂, 环己酮为溶剂, 在氩气氛围中于 90°C 进行甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 溶液聚合。反应过程中不同时间嵌段共聚物的相关数据列于表 5-1 中。

从表 5-1 可以看出, 在该反应进行过程中, 随着反应时间的延长, 聚合物的分子量逐渐增大; 分子量分布指数逐渐变小并趋于稳定, 最终基本恒定为 1.24, 充分显示

了活性聚合特征；单体的转化率增大，并且在较低转化率时，聚合物的实测 GPC 分子量和理论分子量比较接近，显示出了对分子量较好的可控性。

Table 5-1 Experimental conditions and results of PMMA-Br ATRP

No.	t	Mn_{GPC} ($g \cdot mol^{-1}$)	Mw_{GPC} ($g \cdot mol^{-1}$)	Mn_{th}	Mw/Mn	Conver. (%)
1	15min	6558	8890	5057	1.28	49.68
2	25min	7198	9084	5725	1.26	55.75
3	1h	8412	10393	6831	1.24	67.20
4	4h	9512	11818	8200	1.24	81.76

聚合条件为：[MMA]₀/[EPN-Br]₀/[CuCl]₀/[bpy]₀=100/1/1/3, Solvent (Cyclohexanone), 90°C

5.3.1 大分子引发剂 PMMA-Br 的结构表征

5.3.1.1 大分子引发剂 PMMA-Br 的红外光谱分析

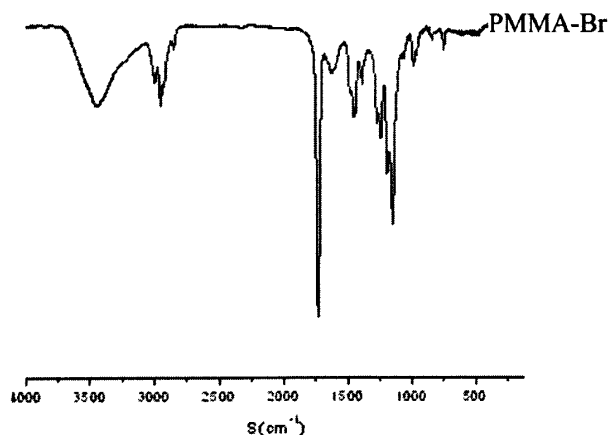


Fig. 5-3 FT-IR spectra of macroinitiator PMMA-Br

图 5-3 是 PMMA-Br 大分子引发剂的红外光谱谱图，从聚合物的谱图中可以看出，在 1750 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} 处可以分别找到 C=O 和 C-O-C 的特征吸收峰，这说明该产物为聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物。

5.3.1.2 大分子引发剂 PMMA-Br 的核磁分析

图 5-4 是 PMMA-Br 的 $^1\text{H-NMR}$ 图，谱图 5-4 中在 δ (0.94-1.29) 处出现了主链 $-\text{CH}_2-\text{C}(\underline{\text{CH}_3})-$ 上甲基氢的特征化学位移， δ (1.93-2.10) 处出现的是主链 $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 上的亚甲基氢 $-\text{CH}_2-$ 的特征化学位移，在 $\delta = 3.6$ 处出现的是 $-\text{O}\underline{\text{CH}_3}$ 上甲基氢 $-\text{CH}_3$ 的特征化学位移，从 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析可知，该产物为聚甲基丙烯酸甲酯的均聚物。

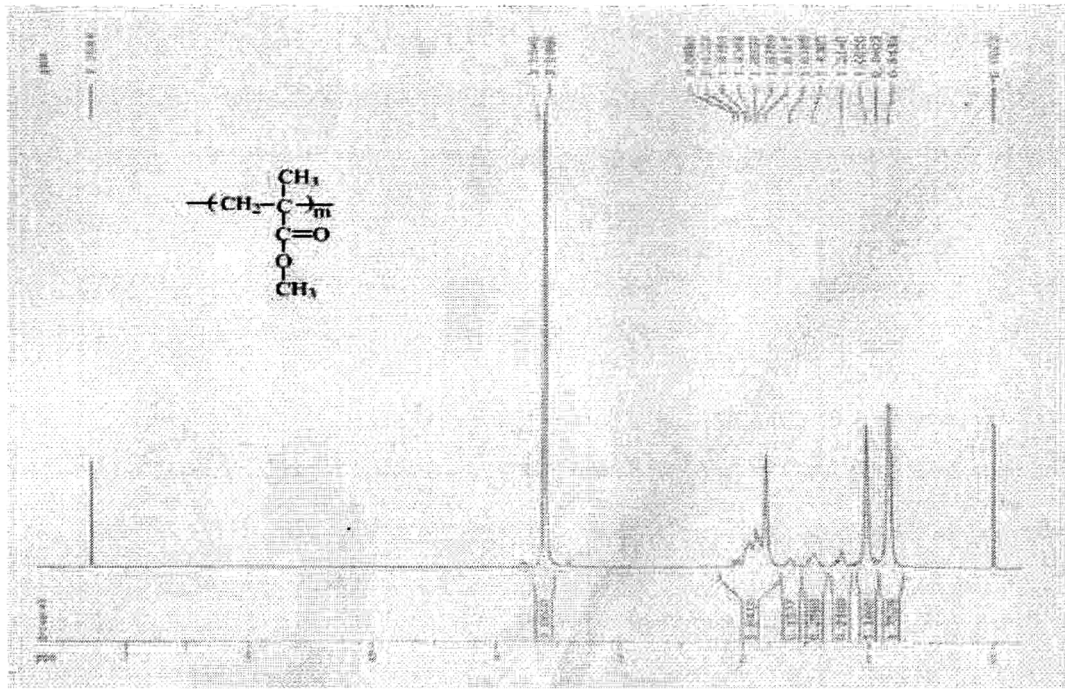


Fig.5-4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of macroinitiator PMMA-Br

5.3.1.3 PMMA-Br 大分子引发剂的分子量测试

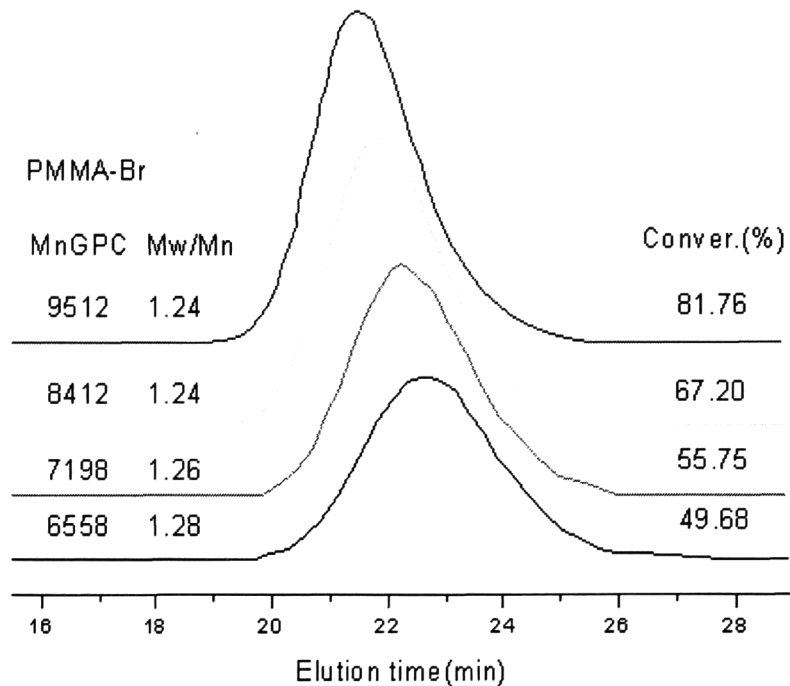


Fig. 5-5 GPC curves of PMMA-Br

图 5-5 是不同转化率下聚合物的 GPC 谱图，从图 5-5 中可以看出，该聚合物的 GPC 谱图均为单峰分布，并且随着转化率的提高，GPC 谱图峰位向高分子量方向移动。结合表 5-1 中的数据可以看出，所得产物的分子量分布也较窄， M_w/M_n 均小于 1.30，符合 ATRP 活性聚合的一般规律。

以上结果表明, 以 α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)/bpy 为引发体系进行的甲基丙烯酸甲酯溶液聚合符合活性聚合的一般规律, 产物的数均分子量与单体转化率成正比, 且与理论计算值基本吻合, 分子量分布也较窄。

5.3.2 大分子引发剂 PMMA-Br 活性特征的确认

本实验从两个方面考察了 ATRP 聚合反应的活性特征:

- 1、单体消耗 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 随时间 t 呈线性关系;
- 2、聚合物的分子量随单体转化率的增长呈线性增长。

A、单体消耗 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 与反应时间 t 的关系

图5-6是甲基丙烯酸甲酯聚合反应 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 与反应时间的关系曲线, 即动力学曲线。从图5-6中可以看出, 单体消耗 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 与反应时间有较好的线性关系, 链增长自由基的浓度保持恒定, 聚合过程中的双基终止反应可以忽略不计, 显然聚合反应对单体浓度呈现一级反应的规律 ($v_p = k [M][P]$, $[P]$ 为常数), 说明 MMA 的聚合过程符合一级动力学关系, 符合活性聚合的一般特征, 真正实现了对聚合反应的可控性。

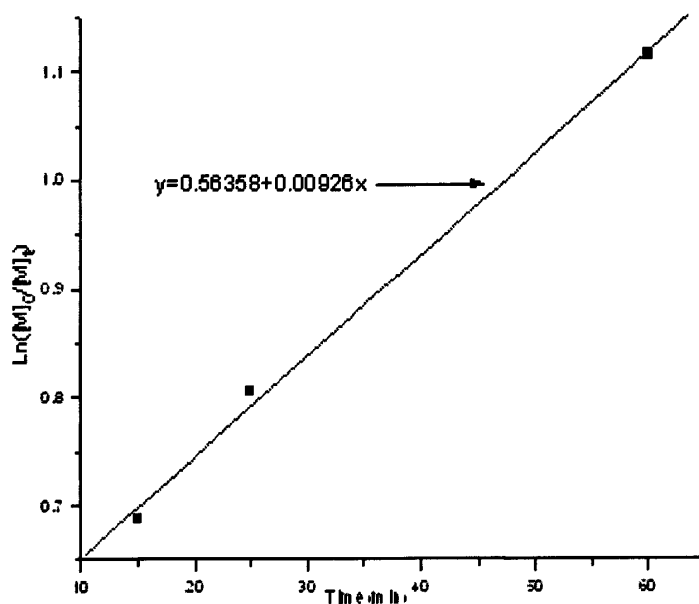


Fig. 5-6 Kinetic plots of the solution polymerization of MMA at $[MMA]_0/[EPN-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=100/1/1/3$, Solvent (Cyclohexanone) and $90^\circ C$

B、聚合物的分子量与单体转化率的关系

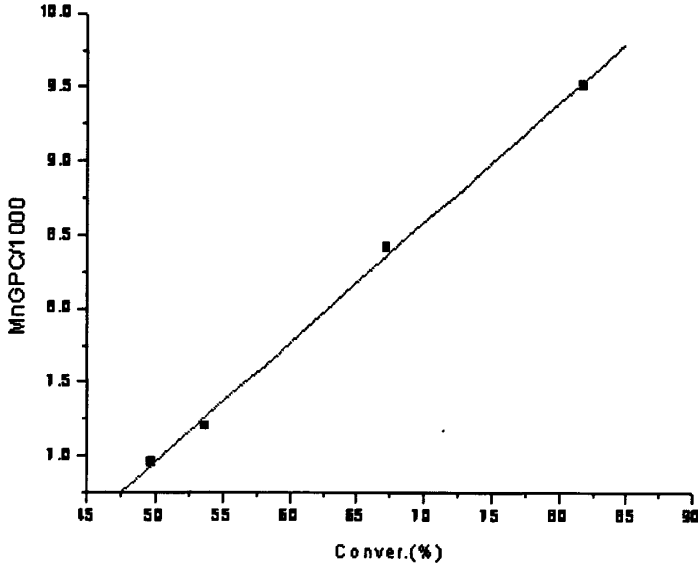


Fig. 5-7 Mn_{GPC} vs conversion of the solution polymerization of MMA at $[MMA]_0/[EPN-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=100/1/1/3$, Solvent(Cyclohexanone) and $90^\circ C$

图5-7是PMMA聚合物分子量及分子量分布与转化率的关系曲线。从图5-7中可以看出，聚合物的数均分子量随转化率的增加呈线性关系增加，这说明该反应在聚合过程中引发剂的浓度基本保持恒定。

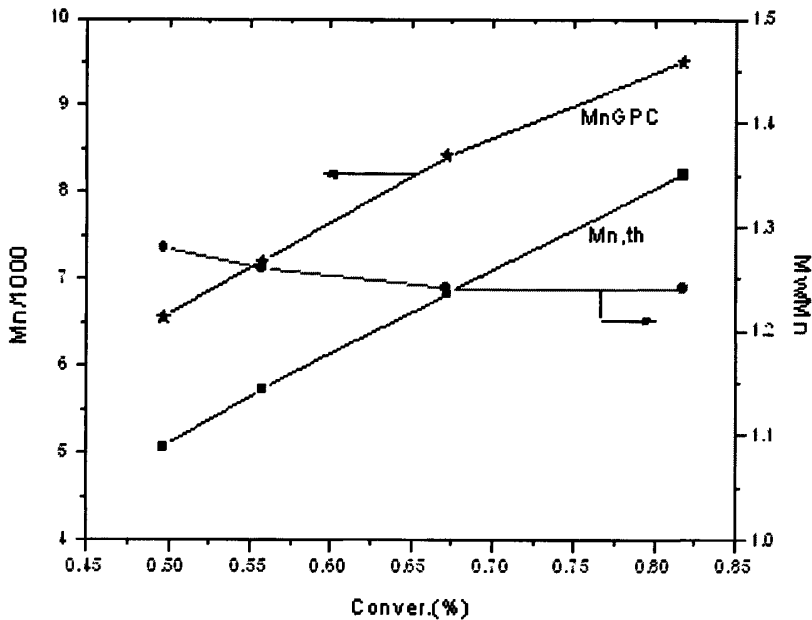


Fig. 5-8 Mn (★) and Mw/Mn (○) vs conversion of the solution polymerization of MMA at $[MMA]_0/[EPN-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=100/1/1/3$, Solvent(Cyclohexanone) and $90^\circ C$

图5-8是通过GPC测得的PMMA-Br聚合物分子量与单体转化率的关系曲线。从

图5-8可以看出, 聚合物的数均分子量实测值(M_n)高于理论值(M_{nth}), 但它们还是基本吻合, 且分子量分布随转化率的增加而增加。这主要是由于在该反应过程中, 引发速率低于增长速率造成的。在反应的初期, 包括处于休眠态的增长链的浓度要小于引发剂的浓度, 在反应过程中引发阶段较慢, 活性链的数目尚不能达到平衡时的浓度, 这就使得实测数均分子量略高于理论值。

5.4 嵌段共聚物 PMMA-b-PTFEMA 的结构表征及其性能研究

本实验分别以数均分子量 M_{nGPC} 为 $6946 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $18398 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 两种PMMA-Br大分子引发剂引发甲基丙烯酸三氟乙酯进行ATRP溶液聚合, 反应结束后经提纯处理的到含氟嵌段共聚物, 并对聚合物的结构及性能进行了研究。

5.4.1 嵌段共聚物 PMMA-b-PTFEMA 的结构表征

5.4.1.1 PMMA-b-PTFEMA 的红外光谱分析

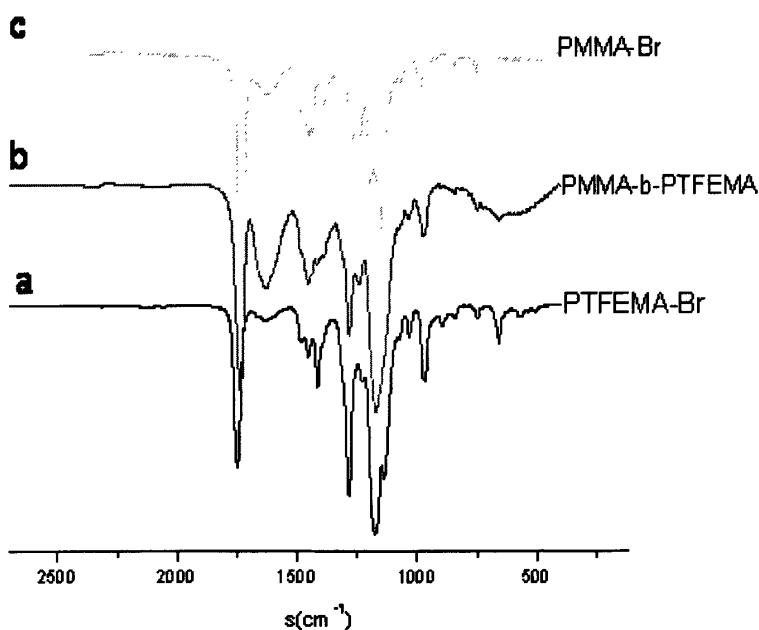


Fig.5-9 FT-IR spectra of PTFEMA-Br, PMMA-Br and PMMA-b-PTFEMA polymers

图 5-9 是聚合物的红外光谱谱图, 谱线 a、b、c 分别为 PTFEMA-Br、PMMA-b-PTFEMA 及 PMMA-Br 的 FTIR 谱图。谱线 a 是 PTFEMA-Br 均聚物的 FTIR

谱图, 谱图中 1750cm^{-1} 为羰基的伸缩振动、 1200 、 1300cm^{-1} 处分别是 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—CH—}$

基团中 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$ 和 —O—CH— 的伸缩振动, 在 1750 、 1200cm^{-1} 处不仅存在酯基的特征吸收峰, 在 750cm^{-1} 也可以找到 C-F 的吸收峰。谱线 c 是 PMMA-Br 均聚物的 FTIR 谱图, 在 1750cm^{-1} 、 1200cm^{-1} 处可以找到 C=O 和 C-O-C 的特征吸收峰。谱线 b 是 PMMA-b-PTFEMA 的 FTIR 谱图, 谱图中不仅存在 MMA 的特征吸收峰, 在 750cm^{-1} 处还可以找到 TFEMA 中 C-F 的吸收峰, 说明此聚合物为 MMA 和 TFEMA 的共聚物。

5.4.1.2 PMMA-b-PTFEMA 的核磁分析

图 5-10 是 PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物的 H^1 -NMR 谱图, 在 δ (0.94-1.29) 处出现了 $\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)\text{—}$ 上甲基氢的特征化学位移, δ (1.93-2.10) 处出现了 $\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)\text{—}$ 上亚甲基氢- $\text{CH}_2\text{—}$ 的特征化学位移, 在 $\delta = 3.6$ 处出现的是 —OCH_3 上甲基氢- CH_3 的特征化学位移, 在 $\delta = 4.3$ 处出现的是 $\text{—OCH}_2\text{CF}_3$ 上亚甲基氢- $\text{CH}_2\text{—}$ 的特征化学位移, 从 H^1 -NMR 谱图分析可知, 该聚合反应得到的是 PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物。

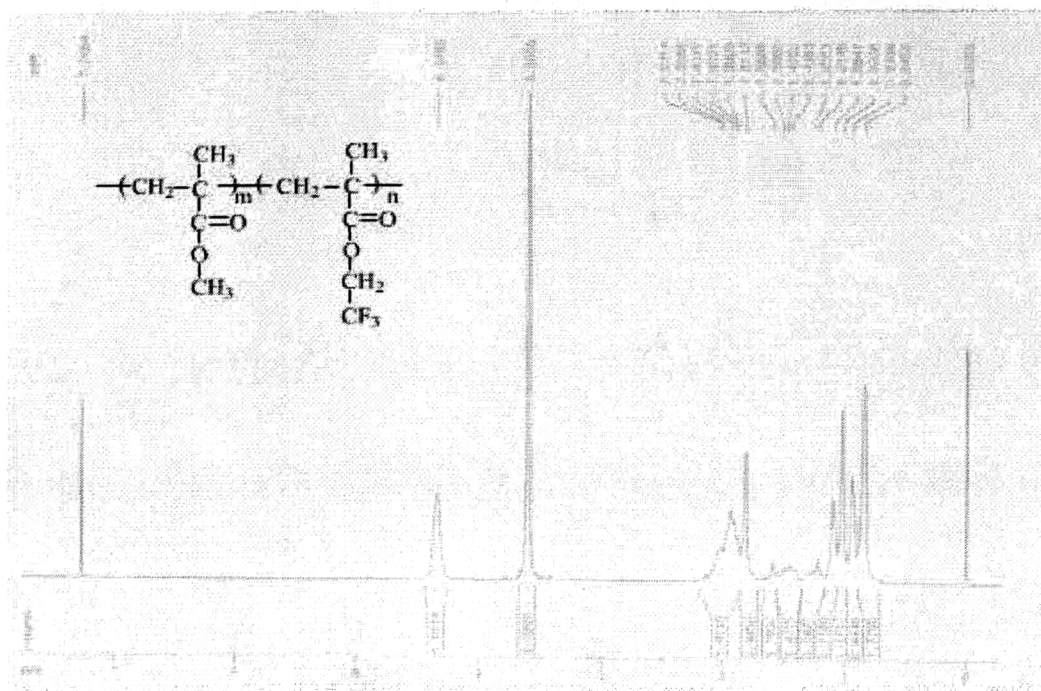


Fig.5-10 H^1 -NMR spectra of block copolymer PMMA-b-PTFEMA

5.4.1.3 PMMA-b-PTFEMA 的氟谱分析

图 5-11 是 PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物的 F^{19} -NMR 谱图, 从图 5-11 中的曲线可以明显看出在该曲线中只存在有 -73ppm 处的一个吸收峰, 该吸收峰为 —CF_3 的特征吸收峰, 这说明共聚物中只存在有 TFEMA 一种含氟结构单元。

结合聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图和 $^{19}\text{F-NMR}$ 谱图可知, 由 PMMA-Br 大分子引发剂通过 ATRP 溶液聚合得到的是 PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物。

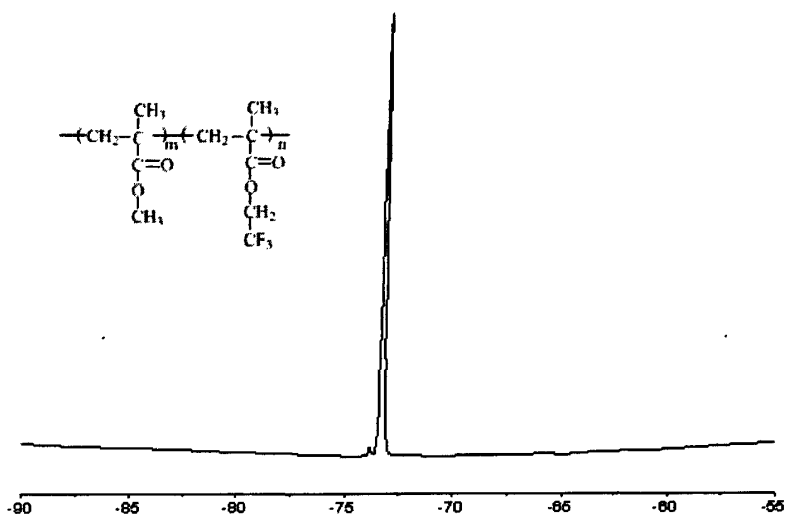


Fig.5-11 $^{19}\text{F-NMR}$ spectra of block copolymer PMMA-b-PTFEMA

5. 4. 2 嵌段共聚物 PMMA-b-PTFEMA 的性能研究

本实验分别以数均分子量 Mn_{GPC} 为 $6946 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $18398 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 两种 PMMA-Br 大分子引发剂引发甲基丙烯酸三氟乙酯进行 ATRP 溶液聚合, 对聚合物的相关性能进行了研究。

A、以 PMMA-Br($Mn_{\text{GPC}}=6946$) 大分子引发剂合成 PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物

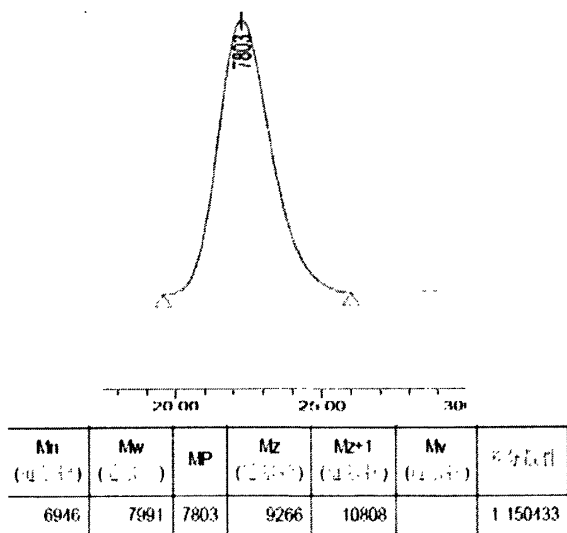


Fig. 5-12 GPC curves of macroinitiator PMMA-Br ($Mn_{GPC}=6946$)

图 5-12 是大分子引发剂 PMMA-Br ($Mn_{GPC}=6946 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的 GPC 谱图, 其分子量分布指数为: $Mw/Mn=1.15$, 该聚合物的分子量呈现单分布状态。以该大分子引发剂引发甲基丙烯酸三氟乙酯进行 ATRP 聚合, 保持 $[\text{PMMA-Br}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{bpy}]_0$ 的摩尔比为 1/2/6, 逐渐增加体系中甲基丙烯酸三氟乙酯单体的含量, 进行实验, 得到如表 5-2 所示的数据。

从表 5-2 可以看出, 当反应单体 TFEMA 的浓度较小时, 聚合产物的分子量分布较窄, 如 $[\text{TFEMA}]_0/[\text{PMMA-Br}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{bpy}]_0=50/1/2/6$ 时得到的聚合物的分子量分布指数为 1.39, 而随着反应单体浓度的增大, 产物的分子量变大, 分子量分布逐渐变大, 单体的转化率降低, 当 $[\text{TFEMA}]_0/[\text{PMMA-Br}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{bpy}]_0=200:1:2:6$ 时, 产物的分子量分布指数较大, 为 2.14。并且从该表还可以看出, 单体浓度较低时, 聚合物的 GPC 分子量和理论计算得到的分子量也较为接近, 随着单体浓度的增大, 聚合物的数均分子量大小偏离理论值越远。

Table 5-2 Experimental conditions and results of ATRP of PMMA(6946)-b-PTFEMA

No.	mol Ratio	Mn_{GPC} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Mw_{GPC} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Mn_{th}	Mw/Mn	Conv. (%)
A		6946	7991		1.15	
A1	50:1:2:6	11572	16110	12945	1.39	65.32
A1	90:1:2:6	14394	22940	17714	1.59	71.08
A3	150:1:2:6	17605	33155	26211	1.88	75.72
A4	200:1:2:6	20681	44232	33863	2.14	80.08

图 5-13 是大分子引发剂 PMMA-Br 及四种不同嵌段共聚物 PMMA($Mn_{GPC}=6946$)-b-PTFEMA 样品的 GPC 谱图, 从图 5-13 中 a 部分是大分子引发剂与不同分子量的 PMMA ($Mn_{GPC}=6946$)-b-PTFEMA 系列嵌段共聚物的 GPC 谱图对比, 图 5-13 中 b 部分是各个 PMMA ($Mn_{GPC}=6946$)-b-PTFEMA 嵌段共聚物与大分子引发剂的 GPC 谱图的分别对比。图 5-13a 中可以看出, 随着单体浓度的增加, 产物的转化率不断提高, 共聚物的 GPC 曲线逐渐向高分子量方向移动, 并且共聚物的分子量分布宽度逐渐变大, GPC 曲线由大分子引发剂的单分布状态逐渐变得不规则, 从图 5-13b 中可以更加直观地看到不同嵌段共聚物与大分子引发剂 PMMA-Br 的 GPC 曲线差异, 由此可以说明

在该聚合体系中，随着单体配比的增加，聚合反应的可控性变差，分子量分布逐渐变宽，聚合反应中自由基的终止反应也较为严重。

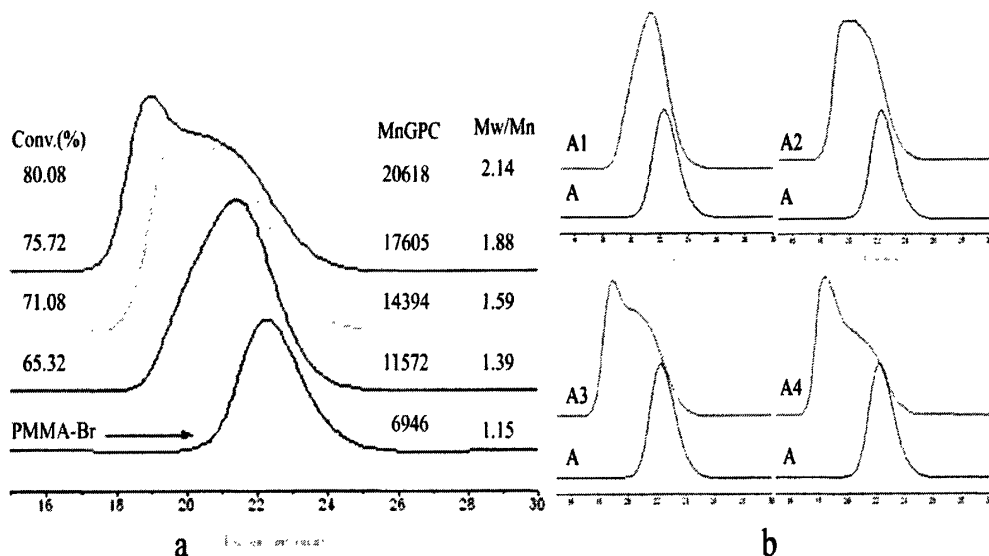


Fig. 5-13 GPC curves of block copolymer PMMA($Mn_{GPC}=6946$)-b-PTFEMA

B、以 PMMA-Br($Mn_{GPC}=13128$) 大分子引发剂合成 PMMA-b-PTFEMA 嵌段共聚物

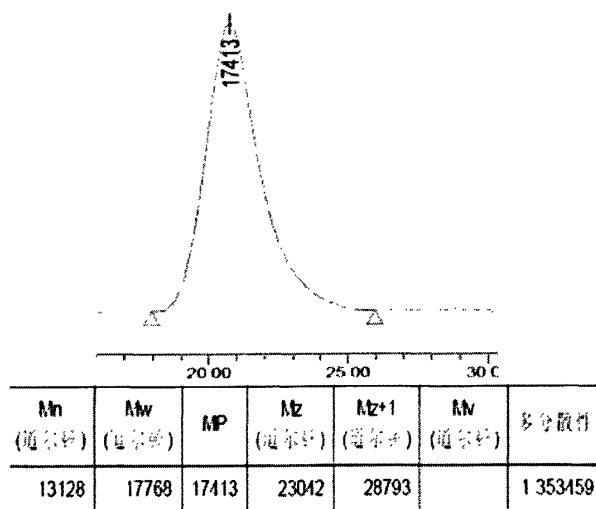


Fig. 5-14 GPC curves of macroinitiator PMMA-Br($Mn_{GPC}=13128$)

图 5-14 是大分子引发剂 PMMA-Br ($Mn_{GPC}=13128 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的 GPC 谱图，其分子量分布指数为： $Mw/Mn=1.35$ ，该聚合物的分子量呈现单分布状态。以该大分子引发剂引发甲基丙烯酸三氟乙酯进行 ATRP 聚合，采用 bpy 为氯化亚铜的配位剂，以 PMMA-Br($Mn_{GPC}=13128 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为引发剂，环己酮为溶剂在氩气氛围中于 90°C 条件下进行 TFEMA 的 ATRP 溶液聚合，保持 $[\text{PMMA-Br}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{bpy}]_0$ 的摩尔比为 $1/2/6$ ，

逐渐增加体系中甲基丙烯酸三氟乙酯单体的含量，进行实验，得到如表 5-3 所示的数据。

Table 5-3 Experimental conditions and results of ATRP of PMMA(13128)-b-PTFEMA

No.	mol Ratio	Mn_{GPC}	Mw_{GPC}	M_{nth}	Mw/Mn	Conv.(%)
B		13128	17768		1.35	
B1	50:1:2:6	16307	23936	17623	1.47	50.12
B2	90:1:2:6	15995	23830	22010	1.49	57.89
B3	150:1:2:6	20024	35771	31601	1.79	70.39
B4	200:1:2:6	22066	47005	38922	2.13	75.28

从表 5-3 中的数据可以看出，当反应单体 TFEMA 的浓度较小时，聚合产物的分子量分布较窄，如 $[TFEMA]_0/[PMMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=50/1/2/6$ 时得到的聚合物的分子量分布指数为 1.47，而随着反应单体浓度的增大，产物的分子量变大，分子量分布逐渐变大，单体的转化率降低，当 $[TFEMA]_0/[PMMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=200:1:2:6$ 时，产物的分子量分布指数较大，为 2.13。并且从该表还可以看出，单体浓度较低时，聚合物的 GPC 分子量和理论计算得到的分子量也较为接近，随着单体浓度的增大，聚合物的数均分子量大小偏离理论值越远。

同时对比表 5-2 中的数据可以发现，以大分子引发剂 PMMA-Br($Mn_{GPC}=13128 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 引发得到的 PMMA($Mn_{GPC}=13128$)-b-PTFEMA 嵌段共聚物与以大分子引发剂 PMMA-Br($Mn_{GPC}=6946 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 引发得到的 PMMA($Mn_{GPC}=6946$)-b-PTFEMA 嵌段共聚物相比，在相同的单体浓度条件下，聚合体系的单体转化率都有所降低，产物的分子量分布变宽，这主要是因为随着大分子引发剂的分子量增大，链段运动过程中的阻力加大，在相同的反应条件下其嵌段效率必然降低，单体的转化率随之降低；同时聚合过程中单体反应到聚合物主链上的几率降低，分子量分布变宽。

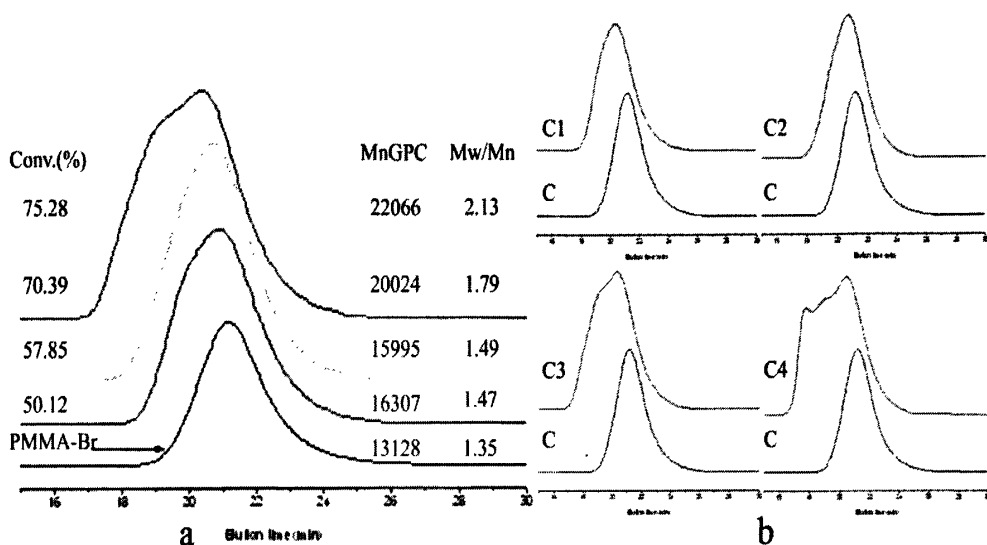


Fig. 5-15 GPC curves of block copolymer PMMA($Mn_{GPC}=13128$)-b-PTFEMA

图 5-15 是大分子引发剂 PMMA-Br 及四种不同嵌段共聚物 PMMA ($Mn_{GPC}=13128$)-b-PTFEMA 样品的 GPC 谱图，图 5-15 中 a 部分是大分子引发剂与不同分子量的 PMMA($Mn_{GPC}=13128$)-b-PTFEMA 系列嵌段共聚物的 GPC 谱图对比，图 5-15 中 b 部分是各个 PMMA ($Mn_{GPC}=13128$)-b-PTFEMA 嵌段共聚物与大分子引发剂的 GPC 谱图的分别对比。从图 5-15a 中可以看出，随着单体浓度的增加，产物的转化率不断提高，共聚物的 GPC 曲线逐渐向高分子量方向移动，并且共聚物的分子量分布宽度逐渐变大，GPC 曲线由大分子引发剂的单分布状态逐渐变得不规则，从图 5-15b 中可以更加直观地看到不同嵌段共聚物与大分子引发剂 PMMA-Br 的 GPC 曲线差异，由此可以说明在该聚合体系中，随着单体配比的增加，聚合反应的可控性变差，分子量分布逐渐变宽，聚合反应中自由基的终止反应也较为严重。

与 PMMA ($Mn_{GPC}=6946$)-b-PTFEMA 聚合体系相比，PMMA ($Mn_{GPC}=9679$)-b-PTFEMA 聚合体系的 GPC 谱图的分子量分布曲线相对要好些，只是当 $[TFEMA]_0/[PMMA-Br]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=200:1:2:6$ 时，产物的分子量分布曲线偏离程度较大，曲线的不规则程度最大，说明聚合反应的可控性较差。

5.5 小结

- 1、在本实验条件下采用 ATRP 方法进行 MMA 的溶液聚合，可以得到分子量分布较窄的大分子引发剂 PMMA-Br，以此大分子引发剂引发甲基丙烯酸三氟乙酯 ATRP 聚合，可制得结构明确的含氟嵌段共聚物。
- 2、大分子引发剂 PMMA-Br 在聚合过程中单体消耗 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 随时间 t 呈线性关系；聚合物的分子量随单体转化率的增长呈线性增长，符合活性聚合的一般特征。
- 3、以 PMMA-Br 大分子引发剂引发 TFEMA 的聚合中，随着反应单体浓度的增大，产物的分子量变大，分子量分布逐渐变大，单体的转化率降低，聚合物的数均分子量大小偏离理论值增大。
- 4、在相同的实验条件下，以分子量较大的 PMMA-Br 大分子引发剂引发 TFEMA 的聚合反应中，单体转化率有所降低，产物的分子量分布变宽。

第六章 结论

本工作以 ATRP 聚合方法制得了 PTFEMA-b-PS_t 及 PMMA-b-PTFEMA 含氟嵌段共聚物,研究了反应条件对聚合反应的影响情况,对所合成聚合物的结构及性能进行了表征,并重点研究了 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物在甲苯溶液中的自组装行为。

通过实验得到如下主要结论:

- 1、在本实验条件下,以 ATRP 聚合方法可以制得结构明确、分子量分布较窄的 PTFEMA-Br 大分子引发剂,并以此为引发剂引发 St 聚合,可得到分布较窄的 PTFEMA-b-PS_t 含氟嵌段共聚物。
- 2、以 PTFEMA-Br 为大分子引发剂,引发 St 进行 ATRP 聚合中单体消耗 $\ln([M_0]/[M_t])$ 与反应时间 t 有较好的线性关系,说明该聚合反应符合活性聚合的一般特征。并且聚合过程中的聚合物的数均分子量随单体转化率的增加呈线性关系增长。
- 3、在该聚合反应过程中,反应温度的提高有利于反应的进行,由 Arrhenius 方程计算得到该聚合反应的表现活化能为 85.53 kJ/mol。
- 4、增加嵌段共聚物中含氟结构单元的比例,聚合物膜对溶剂的接触角增大,聚合物的表面能降低,并且在高温下成膜,得到的聚合物膜对溶剂的接触角均大于低温下得到的聚合物膜对溶剂的接触角,高温下聚合物膜的表面能比低温的低。
- 5、含氟嵌段共聚物 PTFEMA-b-PS_t 可在甲苯中形成稳定存在的胶束,且胶束平均粒径处于 100-500 nm 范围内,聚合物胶束为近似的球状结构,且粒径大小分布不均匀。
- 6、增大 PTFEMA(10093)-b-PS_t(13192)嵌段共聚物在甲苯溶液中的浓度,聚合物胶束的平均粒径随之增大,而增大 PTFEMA(15578)-b-PS_t(9488)嵌段共聚物在甲苯溶液中的浓度,其胶束粒径变化幅度较小,且胶束粒径大约在 100-200 nm 范围之内。
- 7、对于 PTFEMA(10093)-b-PS_t 嵌段共聚物,固定 PTFEMA 链段长度,增加聚合物中 PS_t 链段的长度,聚合物胶束的粒径降低;而对于 PTFEMA(15578)-b-PS_t 嵌段共聚物而言,固定 PTFEMA 链段长度,增加聚合物中 PS_t 链段的长度,聚合物胶束的粒径增加,且都小于 200 nm。
- 8、在本实验条件下采用 ATRP 方法进行 MMA 的溶液聚合,可以得到分子量分布较窄的大分子引发剂 PMMA-Br,以此大分子引发剂引发甲基丙烯酸三氟乙酯 ATRP 聚合,可制得结构明确的含氟嵌段共聚物。

9、大分子引发剂 PMMA-Br 在聚合过程中单体消耗 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 随时间 t 呈线性关系；聚合物的分子量随单体转化率的增长呈线性增长，符合活性聚合的一般特征。

10、以 PMMA-Br 大分子引发剂引发 TFEMA 的聚合中，随着反应单体浓度的增大，单体的转化率增大，产物的分子量变大，分子量分布逐渐变大，聚合物的数均分子量大小偏离理论值增大。

参考文献

- [1] 成田正, 任伟成. 含氟聚合物合成[J]. 有机氟工业, 1998, (1): 37-41.
- [2] 韦昌佩. 聚三氟氯乙烯树脂. 有机氟工业[J]. 1998, (3): 5-9.
- [3] 陈仪庄. 聚四氟乙烯的生产和应用近况[J]. 上海化工, 1998, 20(4): 25-31.
- [4] 从文. 聚偏氟乙烯塑料的概述[J]. 有机氟工业, 2002, (4): 38-43.
- [5] 游金宗. 六氟丙烯的生产和应用[J]. 有机氟工业, 1999, (2): 14-18.
- [6] 邹盛欧, 氟树脂发展动向[J]. 弹性体, 2000, 10(1): 41-45.
- [7] 倪玉德. 含氟聚合物及含氟涂料[J]. 现代涂料与涂装, 2000, (4): 29-30.
- [8] 张松涛. 我国有机氟工业现状综述[J]. 上海化工, 2002, 24(3): 4-29.
- [9] 焦书科. 高分子设计, 合成橡胶工业[J]. 1996, 19(4): 1932.
- [10] Percec V, Barboiu B. "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI (bpy)_nCl [J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 7970.
- [11] Yuan J Y, Pan C Y, Tang B Z. "Living" Free Radical Ring-Opening Polymerization of 5,6-Benzo-2-methylene-1,3-dioxepane Using the Atom Transfer Radical Polymerization Method[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 211.
- [12] Chiefari J, Rizzardo E, Thang S H. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process [J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559.
- [13] Matyjaszewski K, Coca S, et al. Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen [J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 5967.
- [14] 李增昌, 程恂, 吴承佩. 微波辅助制备 PMMA 为壳层 PNIPAM 为核的温度响应型粒子, 全国高分子学术论文报告会论文集. 1997, 1: a253.
- [15] 王文俊, 董宇平. 通过原子转移自由基聚合对聚氯乙烯进行化学改性, 高分子学术论文报告会论文集. 1999, 上册: a93.
- [16] Janata M, Masar B, Toman L, et al. Multifunctional ATRP macroinitiators for the synthesis of graft copolymers[J]. *React Funct Polym*, 2001, 50: 67-75.
- [17] Masar B, Janata M, Vicek P, et al. Atom transfer radical polymerization grafting of highly functionalized polystyrene and poly(4-methylstyrene) macroinitiators with tert-butyl acrylate[J]. *J Appl Polym Sc*, 2002, 86 (12): 2930-2936.
- [18] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117: 5614.
- [19] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotrīs-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum

- Bis(2,6-di-tertbutylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization [J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721.
- [20] Wang J S, Matyjaszewski K. "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 7572.
- [21] Liu B, Hu C P. The reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of some polar solvents[J]. *Eur Polym*, 2001, 37: 2025.
- [22] Li P, Qiu K Y. Living radical polymerization of methyl methacrylate catalyzed by cuprous *N,N*-diethylthiocarbamate. *J Polym Sci [J]. Part A: polym Chem*, 2002, 40: 2093-2097.
- [23] Zhu S, Wang W, Tu W, et al. Reverse atom transfer radical polymerization of styrene using BPO as the initiator under heterogeneous conditions[J]. *Acta Poly*, 1999, 50: 267.
- [24] Chen X P, Qiu K Y. Synthesis of Well-Defined Poly(methyl methacrylate) by Radical Polymerization with a New Initiation System TPED/FeCl₃/PPh₃[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 8711.
- [25] Yamamoto Y, Tanaka H. Living radical graft polymerization of methyl methacrylate to polyethylene film with typical and reverse atom transfer radical polymerization [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 3350.
- [26] 丘坤元, 董建华, 田士英. 新型的引发体-热转移终止剂用于反向原子转移自由基聚合[J]. *高分子学报*, 2001, 3:281.
- [27] 李鹏, 丘坤元. *N,N*-二乙基硫代氨基甲酰硫基团(S₂CNEt₂)为假卤原子转移的原子转移自由基聚合新体系[J]. *高分子学报*, 2003, 5: 612.
- [28] Chen X P, Qiu K Y. The in situ atom transfer radical polymerization of MMA using the TD-FeCl₃-PPh₃ initiating system [J]. *New J Chem*, 2000, 24:865.
- [29] Ma Q G, Karenl W. The preparation of *t*-butyl acrylate, methyl acrylate, and styrene block copolymers by atom transfer radical polymerization: Precursors to amphiphilic and hydrophilic block copolymers and conversion to complex nanostructured materials [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38:4805-4820.
- [30] Shen Y Q, Robert P. Packed column reactor for continuous atom transfer radical polymerization: Methyl methacrylate polymerization using silica gel supported catalyst [J]. *Macromol. Rapid commun*, 2000, 21:956-959.
- [31] Senkal, Filiz B, Hizal. Atom transfer radical polymerization through *N*-chlorosulfonamides[J]. *J Polym Sci, Part A: Poly Chem*, 2001, 39:2691-2695.
- [32] Haddleton D M, Jasiiczek C B. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper(I) Complexes[J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 2190.

- [33] Zhang H Q, Rob Vande Lide. Atom transfer radical polymerization of *n*-butyl acrylate catalyzed by CuBr/*N*-(*n*-hexyl)-2-pyridylmethanimine. *J polym Sci [J]. Part A: polym Chem*, 2002, 40: 3549-3561.
- [34] Cheng G L, Hu C P, Ying S K. A novel initiator system of atom transfer radical polymerization for styrene [J]. *China Synth Rubber Ind*, 1997, 20: 116.
- [35] Cheng G L, Hu C P, Ying S K. Controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of CuX/phen complexes and alkyl halides[J]. *Polymer*, 1999, 40: 2167.
- [36] Cheng G L, Hu C P, Ying S K. Kinetics of heterogeneous atom transfer radical polymerization of styrene by using bis (1,10-phenanthroline)copper bromide [J]. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20:303-307.
- [37] Wan X L, Ying S K. Living radical bulk polymerization catalyzed by Cu/BDE * [J]. *China Synth Rubber Ind*, 1999, 1: 53.
- [38] Patten T E, Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials [J]. *Adv. Mater.*, 1998, 10: 901-915.
- [39] Takahashi T, Ando T, Kamigaito M, et al. RuH₂(PPh₃)₄: An Active Catalyst for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at or above Room Temperature¹ [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 6461.
- [40] Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. FeCp(CO)₂I: A Phosphine-Free Half-Metallocene-Type Iron(II) Catalyst for Living Radical Polymerization of Styrene¹ [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 6877.
- [41] Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M., Living Radical Polymerization of Styrene by Half-Metallocene Iron Carbonyl Complexes¹ [J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 3543.
- [42] Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts¹ [J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 6746.
- [43] 王晓松, 罗宁, 应圣康. CuX/bpy 催化体系中甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合[J]. *功能高分子学报*, 1998, 11: 1.
- [44] 潘才元, 楼旭东, 王颖莉, 等. 通过 RAFT 聚合反应制备两亲性 p 型共聚物: 全国高分子学术论文集. 1997, 1: a236.
- [45] Iddon, P.D.; Robinson, K.L.; Armes, S.P., Polymerization of sodium 4-styrenesulfonate via atom transfer radical polymerization in protic media [J]. *Polymer* 2004, 45, 759.
- [46] Giancarlo M., Debora B., Nicola T., et al. Atom Transfer Radical Polymerization of Potassium 3-Sulfopropyl Methacrylate: Direct Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers with Methyl Methacrylate [J]. *Macromolecules*, 2004, 37:4464-4473.
- [47] Haddleton D M, Dax K, et al. Low-Temperature Living "Radical" Polymerization (Atom Transfer

- Polymerization) of Methyl Methacrylate Mediated by Copper (I) *N*-Alkyl-2-Pyridylmethanimine Complexes [J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 5201.
- [48] Sawamoto M, Kamigaito M, Interaction in information retrieval: Selection and effectiveness of search terms [J]. *Polym Chem Prepr*, 1997, 38, 1: 740.
- [49] 王晓松, 罗宁, 应圣康. CuX/bpy 催化体系中甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合[J]. *功能高分子学报*. 1998, 1: 1-8.
- [50] Jianhui Xia, Terri Johnson, Scott Get al. Atom Transfer Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide [J], *Macromolecules*, 1999, 32: 4802-4805.
- [51] Kathryn L.Beers, Sohyun Boo, et al. Atom Transfer Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 5772-5776.
- [52] 万小龙, 应圣康. Cu~0/2,2'-联吡啶/CCl₄ 和 CuCl₂/2,2'-联吡啶/偶氮二异丁腈催化引发体系中的苯乙烯“活性”自由基乳液聚合研究[J]. *高分子学报*. 2000, 1: 27.
- [53] Carine Burguie`re, Christophe Chassenieux, Bernadette Charleux, Characterization of aqueous micellar solutions of amphiphilic block copolymers of poly(acrylic acid)and polystyrene prepared via ATRP .Toward the control of the number of particles in emulsion polymerization[J]. *Polymer*, 2003, 44: 509-518.
- [54] M.Okubo, H.Minami, Jian Zhou, Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization [J]. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282: 747-752.
- [55] David M H, Dax K, Arnaud P R.. Atom transfer polymerization of methyl methacrylate mediated by solid supported copper catalysts [J]. *Chem Commun*, 1999: 99.
- [56] 王晓松. 铜体系原子转移自由基聚合及其分子设计的研究: [博士学位论文]. 上海:华东理工大学, 1998.
- [57] Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K. Synthesis characterization of the block copolymers of styrene with fluorinated methacrylate(FNEMA) [J]. *China Synth Rubber Ind*, 1997, 5: 315.
- [58] Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K., Synthesis of fluorine-containing block copolymers via ATRP 2. Synthesis and characterization of semifluorinated di- and triblock coplock copolymers[J]. *Polymer*, 1999, 40: 5439.
- [59] 袁金颖, 潘才元. 原子转移自由基聚合制备 ABA 型嵌段共聚物[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18: 77.
- [60] Gaynor Scott G, Edelman S Z, Matyjaszewski K [J]. *Poly Preprints (Am Chem Soc,div Polym Chem)* ,1997, 38, 1: 703.
- [61] Caco S, Matyjaszewski K [J]. *Poly Preprints (Am Chem Soc,div Polym Chem)* ,1997, 38, 1: 693.
- [62] Liu Y F, Wan X L, Ying S K, Conversion of halogen terminal group in polymer from ATRP via THF cationic ring opening reaction [J]. *合成橡胶工业*, 1998, 21(5): 306.
- [63] U.Tunca, B.Karliga, S.E.rtekinetal. Synthesis of asymmetric difunctional initiators and their use in

- the preparation of block copolymers via ATRP and SFRP [J]. *Polymer*, 2001, 42: 8489~8493.
- [64] Liu Y F, Liu B, Luo N, et al. Conversion of halogen terminal group in polymer from ATRP via THF cationic ring opening reaction [J]. *China Rubber Ind*, 1998, 21: 303.
- [65] Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K., Synthesis of fluorine-containing block copolymers via ATRP 1. Synthesis and characterization of PSt-PVDF-PSt triblock copolymers [J]. *Polymer*, 1999, 40: 1341.
- [66] Wang X S, Luo N, Ying S K. Synthesis of EPDM-g-PMMA through atom transfer radical polymerization [J]. *Polymer*, 1999, 40: 4515.
- [67] 张永明, 罗宁, 应圣康. 对-氯甲基苯乙烯共聚物引发合成接枝共聚物[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(3): 492-494.
- [68] Liu Bing, Hu Chun pu. Synthesis and characterization of well-defined graft copolymer of styrene and n-butyl acrylate [J]. *Acta Polym Sinica*, 2002, 1: 47-52.
- [69] Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. Living Random Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate with a Ru(II) Complex and Synthesis of ABC-Type "Block-Random" Copolymers [J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 5582.
- [70] 张兆斌. 含氟单体的可控自由基聚合及含氟共聚物的分子设计: [博士论文]. 上海:华东理工大学, 1999.
- [71] 王涛, 刘峰, 罗宁, 等. 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯梯度共聚物的合成[J]. *合成橡胶工业*, 2001, 24(5):268.
- [72] Zhang X, Xia J H, Matyjaszewski K. End-Functional Poly(*tert*-butyl acrylate) Star Polymers by Controlled Radical Polymerization [J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 2340-2345.
- [73] 王睦铿. PPTA 应用新技术 [J]. *化工新型材料*, 1991, 3: 9-11.
- [74] Frechet J M J, Ledwith A, et al. *Poly Preprints (Am Chem Soc, Div Polym Chem)*, 1997, 38, 1: 756.
- [75] 黄昌国, 万小龙, 张士福, 等. 超支化聚 α -溴丙烯酸甲酯的合成及表征[J]. *合成橡胶工业*, 2001, 24, 1: 22.
- [76] Gabriel J S, Patrick N, Carol A S. Tertiary amine-functionalized polymers by atom transfer radical polymerization [J]. *Polym Sci Part A*, 2001, 39: 2058-2067.
- [77] 李虹, 张兆斌, 胡春圃, 等. 含羧基的含氟嵌段共聚物的合成及表面性能研究[J]. *化学学报*, 2004, 62, 2: 213-218.
- [78] 周鹏, 陈广强 洪翰, 等. 用原子转移自由基聚合合法合成末端含碳笼烯-60 的窄分子量分布聚苯乙烯 [J]. *高分子学报*, 1999, 6: 757.
- [79] Fu Z F, Shi Y, Li B Y, et al. Synthesis of poly (styrene-*b*-butylacrylate-*b*- styrene) block copolymer by atom transfer radical polymerization [J]. *China Rubber Ind*, 1998, 21: 361.
- [80] 朱明强, 魏柳荷, 周鹏, 等. 异丁基乙烯基醚与受电子单体的可控自由基共聚合[J]. *高分子学报*, 2001, 6: 418-421.

- [81] 陈广强, 吴志强, 吴剑茹, 等. N-取代马来酰亚胺和苯乙烯的原子转移自由基共聚合[J]. 高分子学报, 1999, 4: 506.
- [82] Bontempo D., Tirelli N., Feldman K., et al. Atom Transfer radical polymerization as a tool for surface functionalization[J]. Adv. Mater. 2002, 14:1239-1241.
- [83] 刘青, 应圣康, 万小龙. 原子转移自由基聚合所制备的聚合物中催化剂的除去方法 [P].CN:121011A, 1999-03-10.
- [84] Honigfort M. E., Brittain W. J., Bosanac T., et al. Use of Precipitons for Copper Removal in Atom Transfer Radical Polymerization [J]. Macromolecules, 2002, 35: 4849.
- [85] David M, Haddleton, Stuart G., et al. Copper (I)-Mediated Living Radical Polymerization under Fluorous Biphasic Conditions [J]. J.Am.Chem.Soc. 2000, 122, 7:1542-1543.
- [86] Gilles Drivon, Jean Philippe Gillet, et al. Process for the manufacture of halo esters of carboxylic or dicarboxylic acids[P]. US 5,804,687 1998-09-08.
- [87] Hua Chai, Zhiyong Lu, et al. Preparation and Polymerization of 2,2,2 -Trifluoroethyl Methacrylate [J]. Organo-Fluorine Industry, 2005, 1: 9.
- [88] Anthony Zampini, Westborough, MA. Photoresist composition [P]. US 6, 645, 695 B2 2003-11-11.
- [89] Yuuichi Yokoyama, Eiichi Masuhara, Yoshinori Kadoma, et al. Soft contact lens[P]. US 4, 650,843 1987-5-17.
- [90] Massimo Lazzari, Mauro Aglietto, Valter Castelvetro, et al. Photochemical stability of partially fluorinated acrylic protective coatings IV. Copolymers of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate and methyl α -trifluoromethyl acrylate with vinyl ethers Polymer Degradation and Stability[J]. 2003, 79, 345.
- [91] Akira Endo, Nagoya. Polymer particles, method for their manufacture, and toners[P]. US 6,627,709 B2, 2003-9-30.
- [92] 李鲲, 郭建华, 李欣欣, 等. 原子转移自由基聚合合成甲基丙烯酸丁酯与丙烯酸全氟烷基乙酯两嵌段共聚物及其性能的研究[J]. 高分子学报, 2002, 2: 235-241.
- [93] 李玉廷, 王瑾珊, 张岩, 等. ATRP 法合成 PMMA-b-PS-b-PF_x-14 三嵌段共聚物[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 52-55.
- [94] Haddleton D M, Jackson S G. Polym Prepr, 1999, 40(2):968-969.
- [95] 夏正斌, 涂伟萍, 陈焕钦, 丙烯酸聚氨酯涂料成膜过程(II) 模型及模拟[J]. 化工学报. 2003, 54(10): 1442-1445.
- [96] Acar A.E., Yagci M.B., Mathias L.J. Adventitious Effect of Air in Atom Transfer Radical Polymerization: Air-Induced (Reverse) Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylates in the Absence of an Added Initiator [J]. Macromolecules, 2000, 33: 7700-7706.
- [97] Homas R, Anton D, Graham W, et al. Preparation and Surface Properties of Acrylic Polymers Containing Fluorinated Monomers [J]. Macromolecules, 1997, 30: 2883-2890.

- [98] 张庆华, 詹晓力, 陈丰秋. 氟代丙烯酸酯三元共聚物细乳液的合成与表征 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(3): 575-579.
- [99] Bhatia Q S, Pan D H, Koberstein J T., Preferential surface adsorption in miscible blends of polystyrene and poly(vinyl methyl ether) [J]. *Macromolecules*, 1988, 21: 2166-2175.
- [100] Rastogi A K, StPierre L E., Interfacial phenomena in macromolecular systems III. The surface free-energies of polyethers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, 31(2): 168.
- [101] 张庆华, 刘龙孝, 陈丰秋, 等. 采用 XPS 与接触角法研究氟聚合物表面结构与性能[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(4): 790-792.
- [102] Matyjaszewski, K. Macromolecular engineering by controlled/living ionic and radical polymerizations[J]. *Macromol. Symp.*, 2001, 174:51-68.
- [103] Zhang L., Eisenberg, Synthesis and structural characterisation of luminescent di- and tri-nuclear palladium(II) acetylides as building blocks for metal dendrimers [J]. *A. J. Am. Chem.Soc.* 1999, 118, 3168-3181.
- [104] 袁建军, 两亲嵌段共聚物: 分子设计及溶液中自组装形态控制, 浙大博士论文 2002-05-15.
- [105] Zhang. L. F, Eisenberg. A. Ion-Induced Morphological Changes in “Crew-Cut” Aggregates of Amphiphilic Block Copolymers[J]. *Science*, 1995, 268:1728.
- [106] Kendall J L, Canelas D A, Young J L, et al. Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide[J], *Chemical reviews*, 1999, 99: 543-563.
- [107] Guan Zhi bin, Combes J R, Elsbernd C S, et al. Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Polymer Preprint*, 1993, 34 (1): 447-448.
- [108] Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M., Poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-ethylene) latexes via dispersion polymerization in carbon dioxide[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 6794-6805.
- [109] DeSimone J M, Guan Z, Elsbernd C S., Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Science*, 1992, 257: 945-947.
- [110] Iyengar D R, Perutz S M, Dai C A, et al. Surface Segregation Studies of Fluorine-Containing Diblock Copolymers[J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 1229-1234.
- [111] Shiratani M., Sekiguchi M., Nishikawa A., et al. Coating compositions with good resistance to chemicals, moisture, soiling and weather[P]. JP 2000044802, 2000.
- [112] Shiyuan Cheng, Yanjun Chen, Zhengguo Chen. Core-shell latex containing fluorinated polymer rich in shell, *Journal of Applied Polymer*[J]. *Science*, 2002, 85:1147-1153.
- [113] Massimo Lazzari, Mauro Aglietto, Valter Castelvetro, et al. Photochemical stability of partially fluorinated acrylic protective coatings IV. Copolymers of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate and methyl a-trifluoromethyl acrylate with vinyl ethers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79: 345-351.

- [114] 黄月文, 刘伟区, 罗广建, 等. 含氟丙烯酸酯-苯乙烯共聚物的制备及其表面性能的研究[J]. 功能高分子学报, 2005, (2): 269-273.
- [115] Sang-Man Ahn, Jong-Wook Haa, Jeong-Hoon Kim, et al. Pervaporation of fluoroethanol/water and methacrylic acid/water mixtures through PVA composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 247: 51-57.

致 谢

本论文是在导师张书香教授的精心指导下完成的。张老师不求名利、治学严谨、始终以饱满的热情探索科学真理的生活作风和精神境界,对我三年来的求学生涯产生了深刻的影响,点亮了我今后人生道路上的一盏明灯,在此我向张老师表示衷心的感谢和崇高的敬意!祝愿张老师身体健康、万事如意!

在本论文的完成过程中,我还得到了本实验室全体同学的关心和帮助。他们积极进取、勤奋好学、团结互助的精神营造了实验室良好的学术氛围和科研环境,在此深表感谢!同时感谢所有帮助和关心过我的老师、同学和朋友。

特别感谢李学教授对本论文的指导;感谢孔祥正教授在动态激光光散射表征实验中给予的帮助;感谢电镜实验室王英姿老师在扫描电镜测试方面给予的支持与帮助。在本论文的工作中 GPC 测试得到了耿兵老师的大力协助,接触角等其它工作得到了褚国红老师的帮忙,在此,向他们表示深深的谢意。

感谢济南大学研究生处各位老师三年来对我的支持和帮助。

深深感谢辛勤抚育和培养我的父母,特别感谢关心支持我的爱人刘敏,我能顺利完成学业与他们持之以恒的鼓励是分不开的。

最后,谨将此文献给我的老师、亲人及所有关心和支持过我的朋友们。

侯丽华

2008 年 5 月于济南大学

攻读硕士期间发表的论文

1. Shuxiang Zhang, Min Liu, Qiang Shi, Bing Geng, Hui Li, Lihua Hou. Copolymerization of 2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate and Methacrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *2006 Asia Polymer Symposium*, P317-322.
2. Shuxiang Zhang, Lihua Hou, Min Liu, Bing Geng, Xiangzheng Kong. Synthesis and Characterization of TFEMA and MMA Copolymer via Miniemulsion Polymerization. *2007 Asia Polymer Symposium*, P82.
3. 侯丽华, 刘敏, 耿兵, 李爱香, 张学旭, 张书香. 醋酸乙烯酯/十一烯酸钠乳液的制备与性能, *山东化工*, 2007, 36(5): 1-4.
4. 刘敏, 侯丽华, 耿兵, 施强, 张书香. 水性含氟涂料树脂的合成研究进展, *山东化工*, 2007, 36(3): 19-22.
5. 刘敏, 侯丽华, 耿兵, 张浩波, 郭希刚, 张书香. 超临界二氧化碳中 CTFE 和 VAc 共聚物的合成及性能, *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(4): 38-41. (核心期刊).
6. 刘敏, 侯丽华, 耿兵, 张浩波, 刘克祥, 张书香. 醋酸乙烯酯-丙烯酸钠阴离子型无皂乳液的制备与性能, *化学建材*, 2007, 23(3): 20-23. (核心期刊).
7. 刘克祥, 刘敏, 侯丽华, 张书香. 有机硅改性环氧树脂的研究进展 *山东化工*, 2007, 36(6): 11-13.
8. 张书香, 刘敏, 耿兵, 侯丽华. 一种以超临界二氧化碳流体为溶剂制备涂料用含氟粉末树脂的方法, *中国专利*, 已投出.
9. 侯丽华, 刘敏, 张书香. 甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸三氟乙酯共聚物细乳液的合成及其表征, 荣获济南大学创新论坛一等奖.

附 录

```

#include "math.h"
main()
{ float L1=0.0507,L2=0.0221,L3=0.0190,L4=0.0293,
    S1,S2,n,m,p1,p2,a1=0,a2=0;
  int y=1;
  while(1)
  { y=1;
    printf("Please input a1,a2 in turn:");
    scanf("%f %f",&a1,&a2);
    if(a1=0 && a2=0) break;

    a1=a1/180*3.1415927;
    a2=a2/180*3.1415927;
    m=(L1+L2)*(1+cos(a1))/2;
    n=(L3+L4)*(1+cos(a2))/2;

    for(S1=0.0001; S1<0.1; S1+=0.0001)
    { for(S2=0.0001; S2<0.1; S2+=0.0001)
      {
        p1=sqrt(L1*S1)+sqrt(L2*S2);
        p2=sqrt(L3*S1)+sqrt(L4*S2);
        if((p1-m<0.0001&&p1-m>-0.0001)&&(p2-n<0.0001&&p2-n>-0.0001))
        { printf("S1=%f,S2=%f\n",S1,S2);
          y=0;
          break;
        }
      }
    }
    if(y=0) break;
  }
  if(y) printf("fault");
  printf("\n\n");
}

```