

http://pmse.scu.edu.cn

银催化脱羧-烯基化反应合成液体端乙烯基氟橡胶

李平^{1,2}, 陆展^{1,2}, 牛继辉³, 杨晨^{1,2}, 张梦霞¹, 康海澜^{1,2}, 李东翰^{1,2}

(1. 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 辽宁 沈阳 110142;
3. 沈阳橡胶研究设计院有限公司, 辽宁 沈阳 110021)

摘要:基于氧化降解法制备液体端羧基氟橡胶(CTLF),首次构建了银催化的脱羧-烯基化反应体系以合成端基活性更高的液体端乙烯基氟橡胶(VTLF),VTLF可作为功能性聚合物的含氟前驱体及增材制造原料。文中以碳酸银(Ag_2CO_3)为催化剂、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)为氧化剂、烯丙基苯砷为烯丙基试剂,明晰了反应温度、反应时间及加料比对脱羧-烯基化反应的影响。采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、核磁共振氟谱($^{19}\text{F-NMR}$)和化学滴定法对VTLF的分子链结构及端基转化率进行了测试分析。结果表明, $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系可有效地将CTLF中的羧基脱除,从而将乙烯基引入分子链端,在 $4\text{ h}\times 50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $[\text{COOH}]:[\text{Ag}_2\text{CO}_3]:[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]:[\text{烯丙基苯砷}]=1.0:0.8:0.3:2.0$ 的反应条件下,羧基的转化率可达73%,氟含量保持在63.24%。同时,采用差示扫描量热法和热失重分析对其热学性能进行了分析,当失重率为5%时,VTLF的热分解温度(T_d)由 $245\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $256\text{ }^\circ\text{C}$ 。该反应条件温和、操作简单,同时VTLF可成功进行光固化,实现了液体氟橡胶室温的高效固化。

关键词:液体氟橡胶;脱羧-烯基化;银催化;乙烯基

中图分类号:TQ333.93

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2025)02-0026-09

液体氟橡胶是一种数均分子量(\bar{M}_n)在500~30000之间的功能性低分子量含氟聚合物,因分子链中C—F键的高键能(485 kJ/mol)和氟原子对主链的屏蔽作用,其具有优异的热稳定性和化学稳定性^[1,2]。同时液体氟橡胶在常温具有流动性,因此易加工成型,适用于各种形状复杂的制品,在汽车、船舶、飞机等载运工具领域具有广泛的应用前景^[3-5]。

目前,液体氟橡胶的合成方法主要有碘转移聚合法^[6,7]和氧化降解法^[8-10]。其中通过碘转移聚合法制备的液体氟橡胶的结构和性能可控,但两端的碘基团无法简单交联和固化,需多步反应和纯化。氧化降解法是将高分子量的固体氟橡胶直接降解为分子链两端带有羧基的液体氟橡胶,其工艺简单,反应

易控。但在研究过程中发现,液体端羧基氟橡胶中羧基的反应活性较低,导致其固化温度较高、固化时间较长,目前已经无法满足日渐发展的航空航天领域的使用需求^[11]。因此,将羧基转化为其它高反应活性的端基成为具有挑战性的研究方向。

端乙烯基聚合物往往具有高活性、易固化的特点,将乙烯基引入液体氟橡胶,不仅可以使其流动性得以保留,同时也可实现液体氟橡胶室温的高效固化。目前主要通过缩合反应和脱羧-烯基化反应实现乙烯基的引入。但是缩合反应在反应过程中会产生副产物N,N-二环己基脲,其易与黏稠的液体氟橡胶混合,难以去除^[12]。同时缩合反应形成的酯基中的羰基在固化过程中会由于热的作用发生断键,影

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0040

收稿日期:2024-03-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52003165);“兴辽英才计划”青年拔尖人才项目(XLYC 2203101);辽宁省教育厅基金面上项目(LJKMZ20220769);辽宁省自然科学基金计划项目面上项目(2023-MSLH-272);沈阳中青年科技创新人才计划项目(RC210195);沈阳化工大学“优青”托举计划项目(2022YQ001)

通讯联系人:李东翰,主要从事反应型高含氟低聚物的合成、官能化及其结构和性能研究,高性能橡胶弹性体复合材料的设计制备及其功能化研究,E-mail: lidonghansyuct@126.com

响固化产物的性能。脱羧-烯基化反应是将分子链端的COOH直接转化为乙烯基,相较于缩合法,该方法操作简单、副反应少,产物结构更加稳定。目前已建立了多种羧酸化合物脱羧-烯基化的方法。Wang等^[13]建立了一种由三苯基膦和碘化钠介导的 α, β -不饱和羧酸和烷基N-羟基酞酰亚胺酯的高效光催化双脱羧烯基化反应。该方法无需过渡金属或有机染料光氧化还原催化剂,在纳米可见蓝光照射下进行,适用于各种氧化还原活性酯。Zhang等^[14]将乙烯基磺酸盐作为一个亲电的迈克尔受体,实现了乙烯基磺酸盐的无金属脱羧烯基化反应。Li等^[15]介绍了一种实用的银催化 α, α -二氟芳基乙酸与烯丙基砜的脱羧烯基化反应,该反应产物可通过还原或Heck反应进一步细化,具有较强的实用性。

综上所述,本文基于氧化降解法制备了CTLF,选用 Ag_2CO_3 为催化剂、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂,烯丙基苯砜为烯丙基试剂,首次针对含氟聚合物构建了高效的脱羧-烯基化反应体系,制备出了高反应活性的液体端乙烯基氟橡胶(VTLF)。系统探究了各反应因素对脱羧-烯基化反应的影响,采用FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 和化学滴定法对原料和产物的分子链结构及端基转化率进行了分析和测试,并对反应机理进行了研究。本文为高性能液体氟橡胶的深入研究提供了理论参考,为满足高新技术和国防工业等领域对高含氟、高活性液体氟橡胶的需求提供了技术支持。所制备的VTLF可作为功能性聚合物的含氟前驱体和增材制造(3D打印)原料,有望在国防军工和新能源等领域获得广泛应用。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

液体端羧基氟橡胶($\bar{M}_n=2900$, $w(\text{COOH})=2.5\%$):实验室自制;烯丙基苯砜、 Ag_2CO_3 :分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、丙氧化新戊二醇二丙烯酸酯(NPG₂PODA):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;丙酮:分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;光引发剂TPO:分析纯,巴斯夫(中国)有限公司。

1.2 样品制备

首先,按照文献^[16]制备CTLF($\bar{M}_n=2900$,

$w(\text{COOH})=2.5\%$)。随后,称取10 g CTLF置于三口瓶中,加入100 mL丙酮将其溶解;待CTLF完全溶解后,向三口瓶中依次加入 Ag_2CO_3 、烯丙基苯砜和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,机械搅拌,在25~60 °C反应4 h。反应结束后收集产物,用去离子水洗涤沉降2~3遍,产物在65 °C真空干燥至恒量,得到黏稠状液体即为VTLF。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析:采用赛默飞世尔科技有限公司 Nicolet is10 型红外光谱扫描仪(FT-IR),将样品溶解在丙酮中,待完全溶解后,涂抹于溴化钾片上进行分析,扫描范围为400~4000 cm^{-1} ,定性分析其结构。

1.3.2 凝胶渗透色谱分析:采用美国PL公司的PL-GPC50型凝胶渗透色谱仪(GPC),标准样品选择聚苯乙烯(PS),色谱级四氢呋喃(THF)为流动相,设置流速为1 mL/min,温度为30 °C,对产物的数均分子量(\bar{M}_n)及分子量分布(PDI)进行测试。

1.3.3 核磁共振波谱分析: $^1\text{H-NMR}$ 分析采用瑞士Bruker公司的AVANCE-III-500 MHz型核磁共振仪(500 MHz),标准物为四甲基硅烷(TMS),溶剂为氘代丙酮($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$); $^{19}\text{F-NMR}$ 分析采用瑞士Bruker公司的Advance 400型NMR分析仪(470M),标准物质为一氟三氯甲烷(CFCl_3),溶剂为 $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ 。

1.3.4 差示扫描量热分析:采用美国TA公司的DSC25型差示扫描量热分析仪(DSC),在氮气条件下,温度范围为-100~30 °C,保温5 min,升温速率为10 °C/min,测试产物的玻璃化转变温度(T_g)。

1.3.5 热重分析:采用日本日立Hitachi STA 200TA热重-差热同步热分析仪,在氮气条件下,测试温度为30~600 °C,升温速度为10 °C/min,测试产物的热分解温度(T_d)。

1.3.6 滴定分析:按照国标GB/T 601-2002与GB/T 603-2002配置与标定KOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 标准溶液。

(1)羧基含量测定:将0.7 g (m)CTLF溶解于40 mL丙酮中,滴加浓度为10 g/L的溴百里香酚蓝指示剂,用0.05 mol/L (c)的KOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 标准滴定溶液对其进行标定,所消耗KOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液的体积为 V ,滴定至溶液变为绿色,即为滴定终点。计算式见式(1)

$$w = \frac{V \times C \times 45.02}{m} \quad (1)$$

(2)羧基转化率测定:分别对 CTLF 和 VTFL 中的羧基含量进行滴定,羧基转化率(α)计算式见式(2)

$$\alpha = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \quad (2)$$

式中: w_0 ——CTLF的羧基质量分数,%; w_1 ——VTFL的羧基质量分数,%。

1.3.7 溶胀度测定:按照国标 GB/T 1690-2006 的方法,对 VTFL 光固化产物的溶胀度进行测试。选用 3#航空煤油、40% NaOH 和 36.5% HCl 为测试溶剂。在(25±2) °C,称取 2 g(m_1)光固化产物,在不同溶剂中浸泡 24 h 和 72 h,吸干光固化产物上的溶剂,再次称量其质量(m_2)。溶胀度(W)由式(3)进行计算

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 液体端乙烯基氟橡胶合成的影响因素

首先,考察反应时间、反应温度和加料比等因素对产物结构及性能的影响。

2.1.1 反应时间:以液体端羧基氟橡胶($\bar{M}_n=2900$, $w(\text{COOH})=2.5\%$)为原料,控制反应温度为 50 °C,以 Ag_2CO_3 为催化剂、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂、烯丙基苯砒为烯丙基试剂,考察反应时间对产物性质的影响,结果如 Tab.1 所示。

Tab. 1 Effect of reaction time on the conversion rate

No.	Time/h	Conversion rate/%
1	2	40
2	4	53
3	6	50
4	8	50
5	10	49
6	12	48

由 Tab.1 可见,反应时间为 4 h,脱羧-烯基化反应便能很好的进行,羧基转化率可达到 53%。继续延长反应时间,羧基转化率缓慢降低。这说明反应时间对羧基转化率的影响较小,因此将反应时间定为 4 h 以保证最佳的反应效率。

2.1.2 反应温度:控制反应时间为 4 h, $[\text{COOH}]:[\text{Ag}_2\text{CO}_3]:[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]:[\text{烯丙基苯砒}]=1.0:0.6:0.4:2.0$,考

察了反应温度对 VTFL 性质的影响,结果如 Tab.2 所示。

Tab. 2 Effect of reaction temperature on the conversion rate

No.	Temperature/°C	Conversion rate/%
1	20	35
2	30	37
3	40	42
4	50	53
5	60	50
6	70	42

由 Tab.2 可以看出,羧基转化率随着温度的升高呈现先上升后下降的趋势。这是由于,在脱羧-烯基化反应过程中, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 并不能使羧基氧化脱除,起作用的只有 Ag^+ ,而温度过低, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均裂缓慢,无法产生足够的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 将 Ag^+ 氧化为 Ag^{2+} ,导致体系无法有效脱羧^[17]。当反应温度为 50 °C时, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化性最佳,羧基转化率可达 53%。

2.1.3 催化剂用量:控制反应温度为 50 °C、反应时间为 4 h, $[\text{COOH}]:[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]:[\text{烯丙基苯砒}]=1.0:0.4:2.0$,保持其他反应条件不变,进一步考察了 Ag_2CO_3 用量对 VTFL 性质的影响,结果如 Tab.3 所示。

Tab. 3 Effect of catalyst dosages on the conversion rate

No.	$[\text{COOH}]:[\text{Ag}_2\text{CO}_3]$	Conversion rate/%
1	1.0:0.4	46
2	1.0:0.6	53
3	1.0:0.8	62
4	1.0:1.0	55
5	1.0:1.2	51

由 Tab.3 可见,当摩尔比 $[\text{COOH}]:[\text{Ag}_2\text{CO}_3]=1:0.8$ 时,催化效果最佳,过多或过少的 Ag_2CO_3 用量均不利于反应的进行。 Ag_2CO_3 用量过少,反应速率较低,而 Ag_2CO_3 用量过多,一些 Ag_2CO_3 会因为无法与底物充分接触而失去活性,从而无法促进脱羧-烯基化反应的进行,同时还会导致产物纯度下降。

2.1.4 氧化剂用量:为了进一步提高羧基转化率,控制反应温度为 50 °C、反应时间为 4 h、催化剂用量为 $[\text{COOH}]:[\text{Ag}_2\text{CO}_3]:[\text{烯丙基苯砒}]=1.0:0.8:2.0$,进一步考察了 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量对 VTFL 性质的影响,结果如 Tab.4 所示。

Tab. 4 Effect of oxidant dosages on the conversion rate

No.	[COOH]:[K ₂ S ₂ O ₈]	Conversion rate/%
1	1.0:0.1	46
2	1.0:0.2	58
3	1.0:0.3	73
4	1.0:0.4	62
5	1.0:0.5	52

由 Tab.4 见, K₂S₂O₈ 用量对羧基转化率影响较大, 羧基转化率随着 K₂S₂O₈ 用量的增加呈现先升高后降低的趋势。这是因为在脱羧-烯基化反应过程中, 过少的 S₂O₈²⁻ 无法有效地将 Ag₂CO₃ 中的 Ag⁺ 氧化为 Ag²⁺, 因此羧基转化率较低。当摩尔比 [COOH]:[K₂S₂O₈]=1.0:0.3 时氧化效果最佳, 羧基转化率可达到 73%。

2.1.5 烯丙基试剂用量: 保持其他反应条件不变, 控制反应温度为 50 °C、反应时间为 4 h、[COOH]:[Ag₂CO₃]:[K₂S₂O₈]=1.0:0.8:0.3, 进一步考察了烯丙基苯磺用量对 VTLF 性质的影响, 结果如 Tab.5 所示。

Tab. 5 Effect of allyl agent dosages on the conversion rate

No.	[COOH]:[Allyl phenyl sulfone]	Conversion rate/%
1	1.0:0.5	40
2	1.0:1.0	45
3	1.0:1.5	60
4	1.0:2.0	73
5	1.0:2.5	72
6	1.0:3.0	73

由 Tab.5 可见, 羧基转化率随着烯丙基苯磺用量的增加而不断提高, 当摩尔比 [COOH]:[烯丙基苯磺]=1.0:2.0 时, 羧基转化率趋于稳定, 为 73%。这证明过量的烯丙基试剂不参与反应。

综上, 本文最佳的反应条件为反应时间 4 h、反应温度 50 °C、催化剂、氧化剂及烯丙基试剂的用量为 [COOH]:[Ag₂CO₃]:[K₂S₂O₈]:[烯丙基苯磺]=1.0:0.8:0.3:2.0。

2.2 结构分析

采用 FT-IR, ¹H-NMR 和 ¹⁹F-NMR 对最佳反应条件下所得的 VTLF 进行结构分析。

2.2.1 FT-IR 分析: 首先对 CTLF 和 VTLF 进行 FT-IR 分析, 结果如 Fig.1 所示。

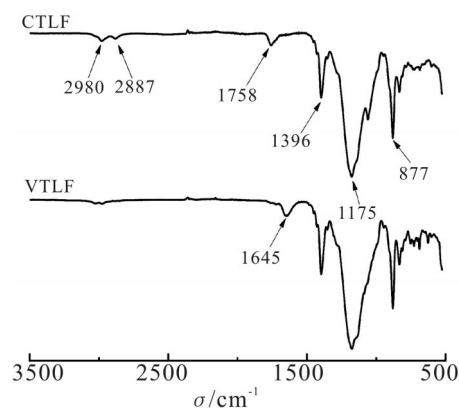
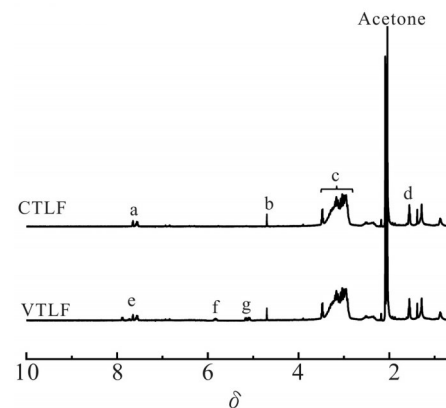


Fig. 1 FT-IR spectra of CTLF and VTLF

由 Fig.1 可以看出, CTLF 和 VTLF 均在 877 cm⁻¹, 1175 cm⁻¹ 和 1396 cm⁻¹ 处出现了分别对应于 -CF-, -CF₂- 和 -CF₃ 基团的伸缩振动峰, 在 2878 cm⁻¹ 处出现了对应 C-H 基团的对称伸缩振动, 2980 cm⁻¹ 处出现了对应 C-H 基团的反对称伸缩振动峰, 其中 1758 cm⁻¹ 处是羧基中 C=O 的特征峰^[9,16]。与 CTLF 相比, VTLF 在 1500~1800 cm⁻¹ 范围内发生了明显的变化, 在 1645 cm⁻¹ 处出现了 C=C 的特征峰, 同时 1758 cm⁻¹ 处羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰明显减弱, 说明成功制备了 VTLF。

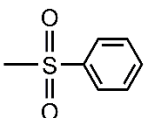
2.2.2 ¹H-NMR 分析: 采用 ¹H-NMR 对 CTLF 和 VTLF 的化学结构进行分析, 结果如 Fig.2 所示。

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of CTLF and VTLF

由 Fig.2 中 CTLF 和 VTLF 的 ¹H-NMR 谱图对比可以看出, 二者均在 δ1.56 处出现了对应于 -CF=CH- 的结构特征峰, δ2.80~3.44 范围内出现了对应于 -CH₂-CF₂- 的结构特征峰, δ4.70 处出现了对应于 -CF₂-(CF₃)C=CH- 的结构特征峰, δ7.49~7.69 范围内出现了对应于 -CF=CH- 结构特

征峰^[9,16], $\delta 2.06$ 处为溶剂氘代丙酮的特征峰; 脱羧烯基化反应后, 在 $\delta 5.75$ 和 5.21 处出现了新的质子化学位移, 它们分别为分子链端 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的结构特征峰, 同时在 $\delta 7.64\sim 7.94$ 范围内的质子化学位移为苯环的结构特征峰, 这表明了脱羧烯基化反应的成功进行, 但是体系内仍残留了少部分的苯磺酰基尚未消除。¹H-NMR 谱图中特征峰的归属见 Tab.6。

Tab. 6 Assignments of ¹H-NMR peaks in liquid fluoroelastomers

No.	δ	Assignments
a	7.49~7.69	$-\text{CF}=\text{CH}-$
b	4.70	$-\text{CF}_2-(\text{CF}_3)\text{C}=\text{CH}-$
c	2.80~3.44	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$
d	1.56	$-\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-$
e	7.64~7.94	
f	5.75	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
g	5.21	$-\text{CH}=\text{CH}_2$

2.2.3 ¹⁹F-NMR 分析: 进一步采用 ¹⁹F-NMR 对 CTLF 和 VTFL 的结构进行分析, 结果如 Fig.3 所示。

由 Fig.3 可见, 相较于 CTLF, VTFL 在 $\delta(-64.30)$ 处 $-\text{CF}_2\text{COOH}$ 的结构特征峰明显减弱, 同时在 $\delta(-100.28)$ 处出现了明显的 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 结构对应的特征峰, 表明脱羧-烯基化反应在成功进行的同时未破坏主链结构, 此结果与 FT-IR 和 ¹H-NMR 测试结果一致。¹⁹F-NMR 谱图中特征峰的详细归属如 Tab.7 所示。同时, 进一步对 VTFL 的氟含量进行计

算, 设定 VDF 序列结构对应特征峰面积为 $\sum \text{CF}_2 = I_{-64.30} + I_{-93.32} + I_{-94.49} + I_{-96.21} + I_{-100.28} + I_{-104.19} + I_{-109.73} + I_{-111.25} + I_{-113.24} + I_{-114.68} + I_{-116.94}$; HFP 序列结构对应特征峰面积为 $\sum \text{CF}_3 = I_{-71.41} + I_{-73.95} + I_{-75.94} + I_{-81.27} + I_{-81.82}$ 。首先, 按照式(4)和式(5), 对反应前后液体氟橡胶中单体含量(X)进行计算^[18,19]

$$X_{\text{VDF}} = \frac{\sum_{\text{VDF}} \text{CF}_2}{2/3 \sum_{\text{HFP}} \text{CF}_3 + \sum_{\text{VDF}} \text{CF}_2} \quad (4)$$

$$X_{\text{HFP}} = \frac{2/3 \sum_{\text{HFP}} \text{CF}_3}{2/3 \sum_{\text{HFP}} \text{CF}_3 + \sum_{\text{VDF}} \text{CF}_2} \quad (5)$$

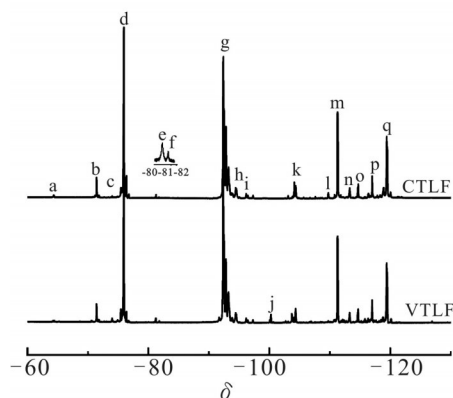


Fig. 3 ¹⁹F-NMR spectra of CTLF and VTFL

计算后可知 X_{VDF} 和 X_{HFP} , 然后根据式(6)对样品的氟含量(X_{F})进行计算

$$X_{\text{F}} = \frac{X_{\text{VDF}} \times 38 + X_{\text{HFP}} \times 114}{X_{\text{VDF}} \times 64 + X_{\text{HFP}} \times 150} \quad (6)$$

经计算, 脱羧-烯基化反应后 VTFL 的氟含量可达 63.24%, 氟含量仍保持在较高水平, 达到了预期效果。

Tab. 7 Assignments of ¹⁹F-NMR peaks in liquid fluoroelastomers

No.	δ	Assignments	No.	δ	Assignments
a	-64.30	$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$	j	-100.28	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
b	-71.41	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2-$	k	-104.19	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$
c	-73.95	$-\text{CF}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$	l	-109.73	$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$
d	-75.94	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$	m	-111.25	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$
e	-81.27	$-\text{CH}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)-$	n	-113.24	$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$
f	-81.82	$-\text{CF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$	o	-114.68	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$
g	-93.32	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$	p	-116.94	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$
h	-94.49	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	q	-119.39	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2-$
i	-96.21	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$			

2.2.4 GPC 谱图: CTLF 和 VTFL 的 GPC 谱图如图 4 所示。

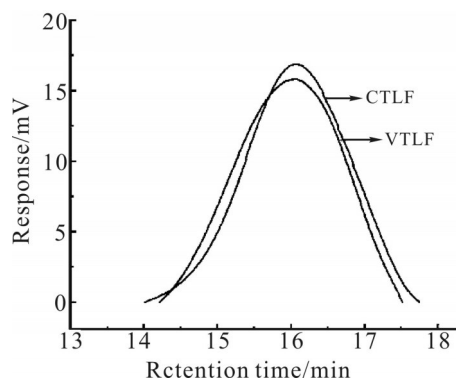


Fig. 4 GPC spectra of CTLF and VTFL

由 Fig.4 可见, CTLF 的数均分子量为 2900, 脱羧-烯基化反应后 VTFL 的数均分子量升高至 3100, PDI 由 1.87 升高至 1.95。这是由于脱羧-烯基化反应后, 分子链端的 COOH 被转化为 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 同时反应过程中产生的苯磺酰基有部分残留, 导致 VTFL 数均分子量升高。详细结果如 Tab.8 所示。

Tab.8 Molecular weight and molecular weight distribution of CTLF and VTFL

Sample	\bar{M}_n	PDI
CTLF	2900	1.87
VTFL	3100	1.95

2.2.5 反应机理: 根据测试表征结果, 推测银催化 CTLF 脱羧-烯基化反应的机理为: 首先, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均裂产生 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 将 Ag^+ 氧化成高反应性的 Ag^{2+} 中间体; 之后 CTLF 链端的二氟乙酸片段在 Ag^{2+} 的氧化作用下快速脱羧, 放出 CO_2 , 形成二氟烷基自由基; 二氟烷基自由基继续进攻烯丙基苯磺, 得到苯磺酰基中间体, 最后经过 β -消除得到 VTFL。具体反应机理路线如图 5 所示。

2.3 热学性能

采用 DSC 和 TGA 对 CTLF 和 VTFL 的热学性能进行分析。DSC 结果如图 6 所示。脱羧-烯基化反应后, VTFL 的 T_g 由 -31°C 变为 -27°C , 这是由于随着脱羧-烯基化反应的进行, 产物的相对分子质量升高,

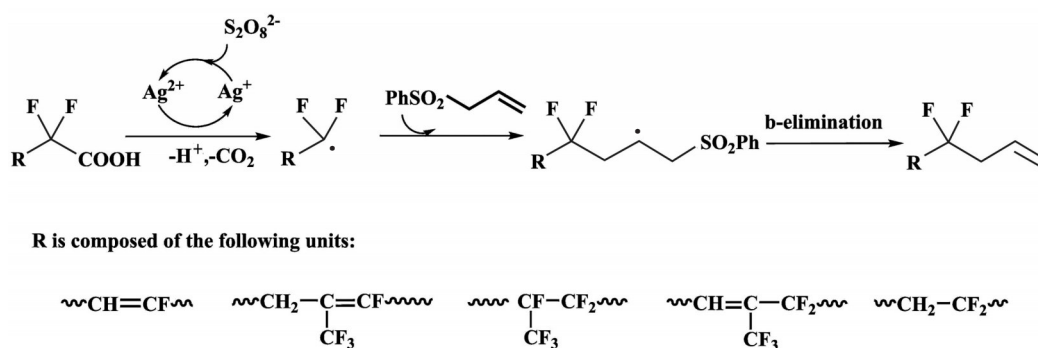


Fig. 5 Mechanism of decarboxylative alkenylation reaction

导致 T_g 上升, 但是 VTFL 仍保持了较好的低温性能。

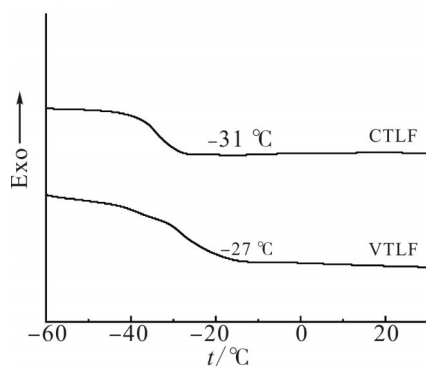


Fig. 6 DSC curves of CTLF and VTFL

进一步采用 TGA 分析对 CTLF 和 VTFL 的 T_d 进行测定, 结果如图 7 所示。相较于 CTLF, VTFL 的初始热分解温度 $T_{5\%}$ 由 245°C 升高至 256°C ; T_{max} 由 448°C 升高至 451°C 。这是由于脱羧-烯基化反应后, VTFL 的分子链端引入了乙烯基, 乙烯基在热的作用下会发生一定程度的交联, 所以 VTFL 的热稳定性提高。

2.4 液体端乙烯基氟橡胶的光固化

采用 TPO 为光引发剂, NPG₂PODA 为活性稀释剂, 建立了 VTFL 的自由基光固化体系。在 TPO 质量分数为 5%, NPG₂PODA 质量分数为 35% 时, VTFL

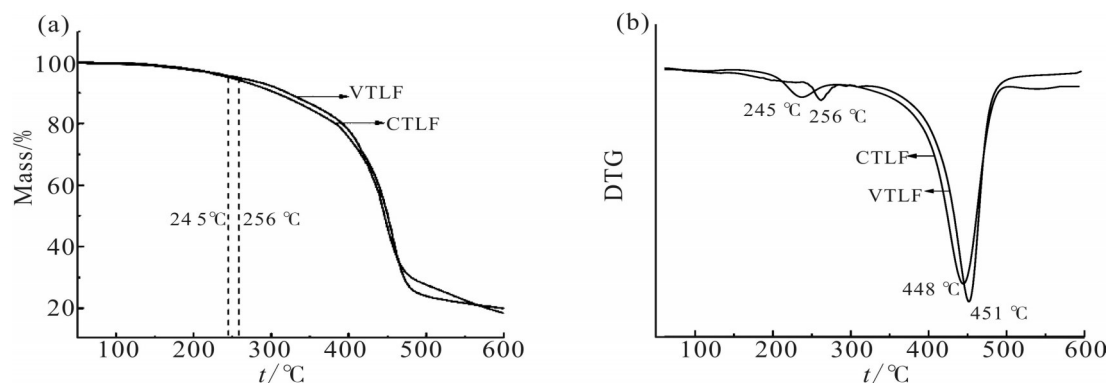


Fig. 7 (a) TGA and (b) DTG thermograms of CTLF and VTFL

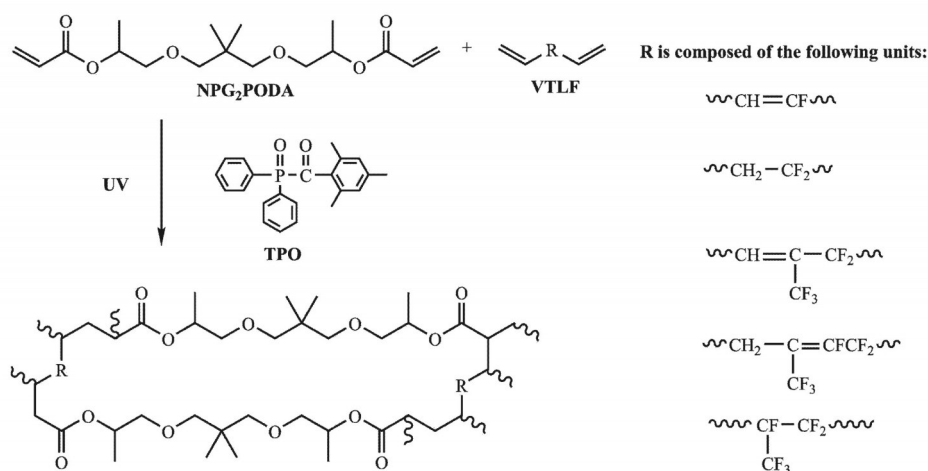


Fig. 8 Photocuring process of VTFL

在 30 s 内便可固化成型, 光固化过程如 Fig. 8 所示。首先, 光引发剂 TPO 吸收紫外光能量, 电子从基态跃迁到激发态, 在激发态下, 光引发剂 TPO 可裂解产生活性自由基, 从而引发 VTFL 和 NPG₂PODA 发生连锁聚合, 最终形成交联网状结构。

为了验证光固化反应的成功进行, 采用 FT-IR 对光固化产物的结构进行分析。如 Fig. 9 所示, 在 VTFL 的 FT-IR 谱图中, 1623 cm⁻¹ 处为乙烯基 C=C 的特征峰; 在 NPG₂PODA 的 FT-IR 谱图中, 2971 cm⁻¹ 处是 C—H 基团的反对称伸缩振动峰, 2874 cm⁻¹ 处是 C—H 基团的对称伸缩振动峰, 1726 cm⁻¹ 处为酯基中 C=O 的特征峰, 1636 cm⁻¹ 处为乙烯基 C=C 的特征峰。随着光固化反应的进行, 光固化产物在 2914 cm⁻¹ 处和 2854 cm⁻¹ 处 C—H 基团的伸缩振动峰以及 1726 cm⁻¹ 处 C=O 的特征峰明显增

强, 同时 C=C 的特征峰消失, 证明在此体系下, VTFL 可成功进行光固化。

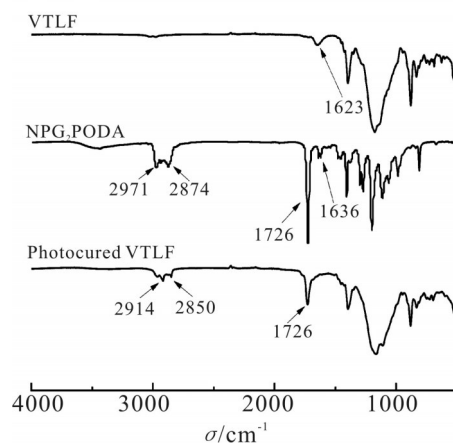


Fig. 9 FT-IR spectra of VTFL, NPG₂PODA and photocured VTFL

进一步对光固化产物的溶胀度进行测试, 结果

如 Tab.9 所示。在 3# 航空煤油、36.5% HCl 和 40.0% NaOH 中浸泡 72 h 后,光固化产物的溶胀度均低于 2%,这说明光固化产物具有优异的耐油性和耐酸碱性。

Tab. 9 Swelling degree of photocured VTFL in different solutions for 24 h and 72 h

Reagent	Time/h	Swelling degree/%
3# Jet aircraft oil	24	0.15
	72	0.22
36.5% HCl	24	0.36
	72	0.54
40.0% NaOH	24	1.12
	72	1.63

3 结论

本文针对氧化降解法制备 CTLF,首次创建了银催化的脱羧-烯基化反应,合成出端基反应活性更高并可进行光固化的 VTFL。以 Ag_2CO_3 为催化剂、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂可在脱除分子链端羧基的同时将乙烯基引入分子链端,从而消除 CTLF 固化后羰基热不稳定的缺点。结果表明,当反应温度为 50 °C, $[\text{COOH}]:[\text{Ag}_2\text{CO}_3]:[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]:[\text{烯丙基苯酚}]=1.0:0.8:0.3:2.0$,反应时间仅为 4 h 时,羧基转化率可达 73%。

该反应条件温和,操作简单,所制备的 VTFL 不仅可成功进行光固化,实现了液体氟橡胶室温的高效固化,同时还可作为功能性聚合物的含氟前驱体和增材制造(3D 打印)原料,有望在国防军工和新能源等领域获得广泛应用。

参考文献:

- [1] Ebrahimabadi Y, Mehrshad M, Mokhtary M, *et al.* Studies of thermal, mechanical properties, and kinetic cure reaction of carboxyl-terminated polybutadiene acrylonitrile liquid rubber with diepoxy octane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: 49932.
- [2] 李东翰,齐士成,张孝阿,等.低分子量含氟聚合物的制备、官能化及特性[J]. *化学进展*, 2016, 28 (5): 673-685.
Li D H, Qi S C, Zhang X E, *et al.* Preparation, functionalization and properties of low molecular fluoropolymers[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(5): 673-685.
- [3] 罗科丽,曾美婵,胡新嵩.改性氟橡胶及其在汽车工业上的应用研究进展[J]. *有机氟工业*, 2013(3): 26-29.
Luo K L, Zeng M C, Hu X S. Advances on modified fluororubber and its application in automobile industry[J]. *Organo-Fluorine Industry*, 2013(3): 26-29.
- [4] Duan J Y, Yang C, Kang H L, *et al.* Structure, preparation and properties of liquid fluoroelastomers with different end groups [J]. *RSC Advances*, 2022, 12: 3108-3118.
- [5] Li D H, Ning S R, Yu L, *et al.* Molecular reconstruction for the high-performance recycled fluororubbers[J]. *Advanced Materials*, 2025, 2501622.
- [6] Améduri B, Boutevin B. Synthesis and applications of fluorinated telechelic monodispersed compounds[M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2005, 102:133-169.
- [7] Hu Z K, Finlay J A, Chen L, *et al.* Photochemically cross-linked perfluoropolyether-based elastomers: synthesis, physical characterization, and biofouling evaluation[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 6999-7007.
- [8] Yang C, Li D H, Li P, *et al.* Synthesis and properties of the novel high-performance 2 hydroxyl-terminated liquid fluoroelastomer [J]. *Polymers*, 2023, 15: 2574-2593.
- [9] 廖明义,祁冉冉,霍阳,等.利用微波辅助氧化降解法制备液体端羧基氟橡胶及其结构表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(4): 29-36.
Liao M Y, Qi R R, Huo Y, *et al.* Preparation and characterization of liquid carboxyl-terminated fluororubber by microwave assisted oxidation degradation method[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(4): 29-36.
- [10] Wang Y, Liu H H, Zheng X Q, *et al.* Towards new environmentally friendly fluoroelastomers: from facile chemical degradation to efficient photo-crosslinkable reaction[J]. *Polymer International*, 2019, 68: 1952-1960.
- [11] 李雪岩,常云飞,廖明义.氮丙啶固化端羧基液体氟橡胶的性能研究 [J]. *材料导报*, 2020, 34(20): 20177-20181.
Li X Y, Chang Y F, Liao M Y. Study on properties of carboxyl-terminated liquid fluororubber cured by aziridine[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(20): 20177-20181.
- [12] Farshori N N, Banday M R, Zahoor Z, *et al.* DCC/DMAP mediated esterification of hydroxy and non-hydroxy olefinic fatty acids with β -sitosterol: in vitro antimicrobial activity[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2010, 18: 5-8.
- [13] Wang H Y, Zhong L J, Lv G F, *et al.* Photocatalytic dual

- decarboxylative alkenylation mediated by triphenylphosphine and sodium iodide[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2020, 18: 1-5.
- [14] Zhang Y L, Yang L, Wu J, *et al.* Vinyl sulfonium salts as the radical acceptor for metal-free decarboxylative alkenylation[J]. *Organic Letters*, 2020, 22: 16-28.
- [15] Li X, Zhang R, Zhang X, *et al.* Silver catalyzed decarboxylative allylation of difluoroarylacetic acids with allyl sulfones in water [J]. *Chemistry-an Asian Journal*, 2020, 15: 1-5.
- [16] 李东翰. 液体端基官能化氟橡胶的制备、固化及其结构和性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2018.
- Li D H. Preparation, curing, structures and properties of end-functionalized liquid fluoroelastomers[J]. Dalian: Dalian Maritime University, 2018
- [17] 崔磊. 含水体系中银催化的脂肪族羧酸脱羧烯丙基化反应的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- Cui L. Study on silver-catalyzed decarboxylative allylation of aliphatic carboxylic acids in aqueous solution[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [18] Li D H, Liao M Y. Study on the dehydrofluorination of vinylidene fluoride (VDF) and hexafluoropropylene (HFP) copolymer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 152:116-125.
- [19] Li D H, Liao M Y. Dehydrofluorination mechanism, structure and thermal stability of pure fluoroelastomer (poly(VDF-ter-HFP-ter-TFE) terpolymer) in alkaline environment[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, 201: 55-67.

Synthesis of Vinyl-Terminated Liquid Fluoroelastomer by Silver Catalyzed Decarboxylative Alkenylation Reaction

Ping Li^{1,2}, Zhan Lu^{1,2}, Jihui Niu³, Chen Yang^{1,2}, Mengxia Zhang¹, Hailan Kang^{1,2}, Donghan Li^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Liaoning Provincial Key Laboratory of Rubber & Elastomer, Shenyang 110142, China; 3. Shenyang Rubber Research & Design Institute Co., Ltd, Shenyang 110021, China)

ABSTRACT: A decarboxylative alkenylation reaction system was constructed for the first time to prepare vinyl-terminated liquid fluoroelastomer (CTLF) with higher end-group activity. Selecting the silver carbonate (Ag_2CO_3) as catalyst, potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) as oxidant, and allyl phenyl sulfone as allyl reagent, the effects of reaction temperature, reaction time and dosing ratio on the decarboxylative alkenylation reaction were clarified. The molecular chain structure and end group conversion rate of the telechelic liquid fluoroelastomers (VTLF) were analyzed by infrared spectroscopy (FT-IR), ^1H nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), fluorine spectroscopy nuclear magnetic resonance ($^{19}\text{F-NMR}$) and chemical titration. The research results indicate that the $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system can effectively decarboxylate carboxyl group in CTLF, so as to introduce vinyl group into the end of the molecular chain. Under the optimal reaction conditions of $4\text{ h} \times 50\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{COOH}]:[\text{Ag}_2\text{CO}_3]:[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]:[\text{Allyl phenyl sulfone}] = 1.0:0.8:0.3:2.0$, the conversion rate of carboxyl groups could reach 73% and the fluorine content is kept at 63.24%. Meanwhile, the thermal properties were tested by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), and the thermal decomposition temperature (T_d) of VTLF increases from $245\text{ }^\circ\text{C}$ to $256\text{ }^\circ\text{C}$. Meanwhile, VTLF can be successfully photocured, realizing the efficient curing of liquid fluoroelastomers at room temperature.

Keywords: liquid fluoroelastomer; decarboxylative alkenylation; silver catalysis; vinyl