

含有联苯结构的高含氟量聚芳醚的制备

张汉字¹, 骆伍², 刘振超¹, 李晓白¹, 关绍巍¹, 刘佰军¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012; 2. 中广核工程有限公司, 深圳 518124)

关键词 聚芳醚; 含氟聚合物; 溶解性; 介电常数

中图分类号 O631 文献标志码 A

聚芳醚 (PAEs) 具有优异的热稳定性和力学强度, 已在航空航天、汽车和生物材料等获领域得了重要应用^[1,2]. 将具有一定作用的功能性基团, 如—F, —SO₃H 和—C≡CH 等, 引入到 PAEs 分子链中使这类材料获得特殊的性能是高性能高分子材料研究领域的重要课题^[3-5].

以 Teflon[®] 和 Nafion[®] 为代表的含氟聚合物在不粘涂层、燃料电池用质子交换膜和高效气体分离膜等领域具有广泛的市场应用前景^[6-8]. 由于受含氟单体数量和价格的限制, 目前报道的新型含氟聚芳醚并不多见^[1-8]. 双卤单体有更好的化学稳定性, 易于精制和保存. 然而, 具有聚合反应活性的含氟双卤单体极为稀缺, 合成方法有限, 因此探索和发现含氟双卤单体的新合成路线极具吸引力^[1-8]. 我们曾报道了含有一CF₃ 双酚单体用于聚芳醚酮的合成工作^[9,10]. 本文利用一种新型含有 2 个—CF₃ 基团的具有联苯结构的双氯单体合成一系列高含氟量的可溶性聚芳醚.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 4-氯-3-三氟甲基苯胺, 浙江东阳化工厂; 对苯二酚、双酚 A、双酚 AF、4,4'-联苯二酚和双酚芬, Sigma-Aldrich 公司, 使用前重结晶处理; 碳酸钾 (北京化学试剂公司) 使用前研细, 于 120 °C 干燥; 其它试剂均为市售商品. Nicolet Impact 410 红外光谱仪; Bruker 510 NMR 500 MHz 核磁共振谱仪; Mettler Toledo DSC821[°] 仪, 升温速率 10 K/min; etzch Sta 449c 热分析仪, 升温速率 20 K/min; Waters 410 型凝胶渗透色谱 (GPC) 测试仪, 四氢呋喃为流动相; JC2000C2 型接触角测量仪 (上海中晨), 水为二次去离子水. 聚合物薄膜的折光指数由 Metricon PC-2000 测试. 聚合物的分子模拟 (2 个重复单元) 采用 ChemDraw 15.1 Pro 中的 ChemBio3D 完成.

1.2 含有三氟甲基二氯单体的合成 将 4-氯-3-三氟甲基苯胺 (195 g)、NaNO₂ (69g)、盐酸 (350 mL) 及冰水混合物 (400 mL) 混合, 于 0~5 °C 得到 4-氯-3-三氟甲基苯胺的盐酸重氮盐水溶液. 同时, 将 CuSO₄·5H₂O (500 g) 溶于 1500 mL 蒸馏水中, 加入 Zn 粉 (130 g), 搅拌 1 h 后, 得到 Cu/Zn 粉末混合物 (催化剂). 进一步, 将盐酸重氮盐水溶液在搅拌下分批加入到 Cu/Zn 粉末混合物中, 激烈搅拌至 N₂ 气不再溢出. 收集淡黄色粉末, 充分干燥, 经乙醇重结晶、真空升华等步骤, 获得 4,4'-二氯-3,3'-二 (三氟甲基) 联苯单体 (合成路线见本文支持信息 Scheme S1). 产率 40%.

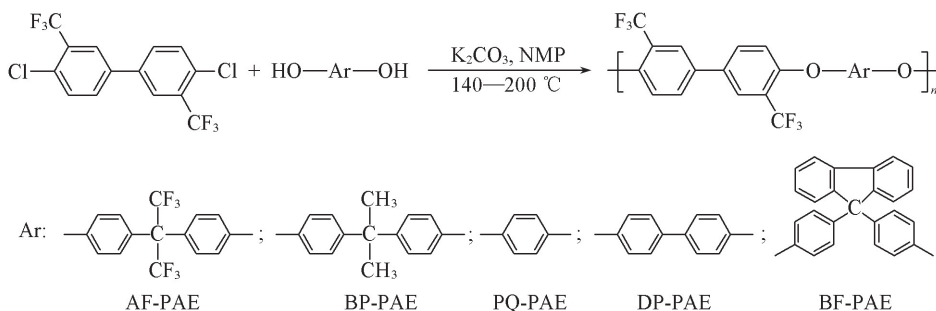
1.3 含氟聚芳醚的合成 以 AF-PAE 的为例. 聚合反应采用由三口瓶、带有冷凝装置的带水器、搅拌和 N₂ 气接入口组成的 Dean-Stark 装置进行, 恒温油浴精确控温. 将所制备的双氯单体 3.59 g (10 mmol)、双酚 AF 3.36 g (10 mmol)、无水 K₂CO₃ 2.08 g (15 mmol)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 25 mL) 和甲苯 (20 mL) 加入到 100 mL 三口瓶中, 在 N₂ 气保护下, 加热至体系沸腾, 带水反应 3 h. 继续加热除去水和甲苯, 升温至 180~200 °C 再反应 6 h. 将黏稠的反应物出料至乙醇中, 得到聚合物. 搅

收稿日期: 2017-03-31. 网络出版日期: 2017-06-07.

基金项目: 长春市科技局国际合作项目 (批准号: 14GH003) 和吉林省科技发展计划项目 (批准号: 20170101110JC, 20140204016GX) 资助.

联系人简介: 刘佰军, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能高分子材料研究. E-mail: liubj@jlu.edu.cn

碎后分别用蒸馏水和乙醇抽提 5 次, 于 120 °C 干燥得白色 AF-PAE 聚合物粉末. 合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthesis of the fluorinated polyarylethers

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的合成及结构表征 具有功能性基团的新型单体的制备一直受到关注^[11]. 本文中从具有反应活性的双氯单体的合成出发, 经过简洁的重氮盐去氮偶合反应合成了带有 2 个—CF₃ 的具有联苯结构的单体. 单体的化学结构得到了 ¹H NMR (见本文支持信息图 S1) 的确认. 另外, 在 FTIR 谱图中, 在 1137 和 710 cm⁻¹ 处出现了—CF₃ 和 C—Cl 的特征吸收峰. 通常, 能够发生芳香亲核取代反应的单体需要具有较高的反应活性, 因而制备聚芳醚采用双氟单体和双酚单体较多, 具有反应活性的双氯单体并不常见. 本文所设计的双氯单体中的氯原子受邻位强吸电子基团—CF₃ 的影响, 具有反应活性. GPC 结果表明, 所合成的 5 种聚合物数均分子量 (*M_n*) 在 13900~44000 之间, 其中高含氟量的 AF-PAE 的 *M_n* 达 44000, 分子量分布 (*M_w*/*M_n*) 为 1.9 (表 1). 聚合物的化学结构均得到了 FTIR 和 ¹H NMR 的确认. 所合成的聚合物在 1240 和 1130 cm⁻¹ 具有 Ar—O—Ar 和—CF₃ 的特征吸收峰. 图 1 为聚合物 PQ-PAE 和 BP-PAE 的 ¹H NMR 谱. 各个吸收峰均获得了很好的归属, 符合聚合物的化学结构.

Table 1 Some properties of the fluorinated polymers

Polymer	<i>M_n</i> (GPC)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	Contact angle/(°)	Refractive index	Dielectric constant
AF-PAE	44000	1.9	104.7	1.38	2.10
BP-PAE	13900	1.3	94.8	1.40	2.16
PQ-PAE	18700	1.5	96.5	1.48	2.41
DP-PAE	32300	2.0	82.9	1.49	2.44
BF-PAE	16200	1.3	87.2	1.36	2.03

2.2 热性能及溶解性 由于刚性联苯结构的存在, 聚合物具有很高的 *T_g* 值 (139~210 °C) (见本文支持信息图 S2), 并且一些聚合物的 *T_g* 远高于 VICTREX® PEEK (143 °C). 其中具有双联苯主链结构的 DP-PAE 和大体积茈结构的 BF-PAE 的 *T_g* 分别达到 198 和 210 °C. 另外, 聚合物具有优异的热稳定性, 在氮气氛围下热失重 (TGA) 曲线在 320 °C 无分解. BP-PAE 和 BF-PAE 在约 330 °C 开始出现失重, 主要是因为分子量较低所致. 由 C—F, Ph—Ph 和 Ph—O—Ph 等链接组成的 AF-PAE 和 DP-PAE 的 5% 热分解温度在 500 °C 以上 (见本文支持信息图 S3).

VICTREX® PEEK 等聚芳醚由于刚性主链结构, 不能溶解于常用有机溶剂. 新型的含氟聚芳醚由于引入的 2 个—CF₃ 基团破坏了分子链的规整性, 因而大部分聚合物在 NMP、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 四氢呋喃和氯仿等溶剂中均具有一定的溶解性.

2.3 接触角与折光指数 含氟聚芳醚的水接触角为 82.9°~104.7° (表 1). 如图 S4 (见本文支持信息) 所示, 每个重复单元含有 4 个—CF₃ 基团 (12 个氟原子) 的高含氟量聚芳醚的接触角高达 104.7°; 分子模拟中可以清楚地看到 AF-PAE 具有更高的—CF₃ 相对含量. 含氟聚芳醚酮等在光通讯波长具有低的吸

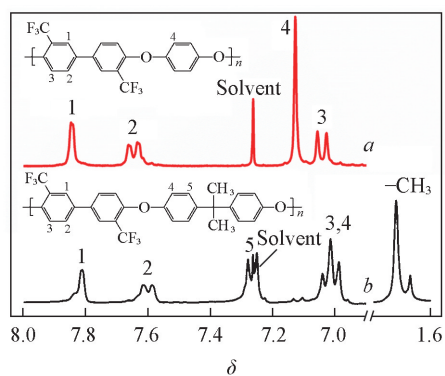


Fig.1 ¹H NMR spectra of PQ-PAE(a) and BP-PAE(b) in CDCl₃

收, 是潜在的光波导材料^[9]. 本文制备的高含氟量聚芳醚都具有非常低的折光指数(表1). 在 632.8 nm 下的折光指数在 1.36~1.49 之间, 低于绝大多数同类芳醚聚合物^[3,12]. 介电常数可以通过改进的 Maxwell 方程 $\epsilon = 1.10n^2$ (n 为膜在 632.8 nm 处的折光指数) 进行估算, 所合成聚合物的介电常数在 2.03~2.44 之间, 远低于 Kapton (~3.5), Ultem (~3.15) 和 VICTREX® PEEK (~3.2) 等商品化材料(表1).

综上所述, 在合成新型双氯单体的基础上, 制备了每个重复单元含有 2~4 个—CF₃ 基团的高含氟量聚芳醚. 这类含氟聚合物表现出优异的稳定性、较好的溶解性、较强的疏水性、较低的折光指数与介电常数, 在疏水涂层、低折光指数和低介电常数材料等方面具有潜在的应用前景.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170197>.

参 考 文 献

- [1] Goodwin A. A., Mercer F. W., Mckenzie M. T., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2767—2774
- [2] Yang H., Hay A. S., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **1993**, *31*, 1907—1909
- [3] Dhara M., Banerjee S., *Progress in Polymer Science*, **2010**, *35*, 1022—1077
- [4] Elce E., Hay A. S., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **1995**, *33*, 1143—1151
- [5] Liu B. J., Robertson G. P., Kim D. S., Guiver M. D., Hu W., Jiang Z. H., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1934—1944
- [6] Masak S., Sato N., Nishichi A., Yamazaki S., Kimura K., *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, *108*, 498—503
- [7] Song Y., Wang J., Li G. H., Sun Q. M., Jian X. G., Teng J., Zhang H. B., *Polymer*, **2008**, *49*, 4995—5001
- [8] Banerjee S., *Handbook of Specialty Fluorinated Polymers: Preparation, Properties and Applications*, William Andrew, Amsterdam, **2015**
- [9] Li A. Z., Jin Y. H., Liu B. J., Jiang Z. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2005**, *26*(6), 1177—1179(李艾泽, 金宇辉, 刘佰军, 姜振华. 高等学校化学学报, **2005**, *26*(6), 1177—1179)
- [10] Liu B. J., Chen C. H., Hu W., Sun H., Zhao S., Jiang Z. H., Zhang W. J., Wu Z. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2002**, *23*(2), 321—323(刘佰军, 陈春海, 呼微, 孙辉, 赵爽, 姜振华, 张万金, 吴忠文. 高等学校化学学报, **2002**, *23*(2), 321—323)
- [11] Mercer F. W., Fone M. M., Keddy V. N., Goodwin A. A., *Polymer*, **1997**, *38*, 1989—1995
- [12] Maier G., *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, 3—65

Preparation of the Biphenyl-containing Polyarylethers with Highly Fluorinated Contents[†]

ZHANG Hanyu¹, LUO Wu², LIU Zhenchao¹, LI Xiaobai¹, Guan Shaowei¹, LIU Baijun^{1*}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. China Nuclear Power Engineering Co. Ltd., Shenzhen 518049, China)

Abstract A trifluoromethyl-activated dichloro-monomer was synthesized *via* a two-step procedure including a formation of (4-chloro-3-trifluoromethyl) phenyldiazonium chloride and a coupling reaction. Derived from the dichloro-monomer, five fluorinated polyarylethers were prepared *via* a nucleophilic aromatic substitution polycondensation in the presence of K₂CO₃. The fluorinated polymers exhibited excellent thermal stability, and the temperatures at a 5% mass loss ($T_{d,5\%}$) of several polymers were above 500 °C. A highly fluorinated polyarylether had strong hydrophobicity, judging by its contact angle of 104.7°. Also, these fluorine-containing polymers showed low refractive index and low dielectric constants. These highly-fluorinated polymers may be potential materials using as high-temperature coatings or thin films in optical and microelectronic fields.

Keywords Polyarylether; Fluorine-containing polymer; Solubility; Dielectric constant (Ed.: D, Z)

[†] Supported by the International Science and Technology Cooperation Program of Changchun City, China(No.14GH003) and the Science and Technology Development Plan of Jilin Province, China(Nos. 20170101110JC, 20140204016GX).