

# 全氟环丁基(PFCB)芳基醚聚合物的合成及其潜在应用

彭 村 赵士贵 翟倩倩

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

**文 摘** 简要论述了全氟环丁基(PFCB)芳基醚聚合物及其单体的合成方法与性能,并总结了 PFCB 芳基醚聚合物在各个领域中的应用进展。

**关键词** 含氟聚合物, PFCB, 合成方法, 应用进展

中图分类号: TB32

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2015.02.002

## Synthesis and Properties of Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Polymers

PENG Cun ZHAO Shigui ZHAI Qianqian

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

**Abstract** In this paper, the synthesis and properties of various aryl trifluorovinyl ether (TFV) monomers and their perfluorocyclobutyl(PFCB) aryl ether polymers is discussed. Also, the potential applications include photo-nics, polymer light emitting diodes (PLEDs), membranes, atomic oxygen (AO) resistant materials etc. were reviewed.

**Key words** Fluorinated polymers, Perfluorocyclobutyl, Synthesis, Application

### 0 引言

自从含氟聚合物出现以来就一直活跃在高性能材料领域。全氟环丁基(PFCB)芳基醚聚合物是一类新兴的非晶半氟化聚合物,20世纪90年代由美国陶氏化学的研究人员首先发现。PFCB芳基醚聚合物除了能溶于大部分有机溶剂因而具有良好的加工性能之外,还具有优异的热稳定性、化学稳定性、抗水抗溶剂性、光透明性、机械性能以及低介电常数、低吸湿性、低可燃性等特殊性能。由于PFCB芳基醚聚合物优异的综合性能以及合成三氟乙烯基(TFV)单体的灵活性,所以研究者们常在各种分子设计中引入PFCB结构,从而在众多领域中都能找到PFCB芳基醚聚合物的应用,如燃料电池质子交换膜、液晶材料、高性能密封材料、光波导材料、抗原子氧涂层、有

机发光二极管、光电传感器等。

本文主要回顾了有关PFCB芳基醚聚合物最近十年间的最新研究动向,包括新型的PFCB芳基醚聚合物结构的合成及其性能和PFCB芳基醚聚合物在各个领域的应用进展。

### 1 聚合物的合成及其性能

#### 1.1 单体及聚合物的合成

TFV单体的制备是得到PFCB聚合物的前提。一般来说TFV单体的制备方法可分为两类:一类为直接法,一类为有机金属法。图1为直接法合成二官能TFV单体的经典步骤:以酚类为初始原料,经过二溴四氟乙烷的烷基化反应与Zn参与的脱卤反应两个步骤就得到TFV单体。该合成方法由陶氏化学的Babb等人<sup>[1]</sup>最早报道提出。

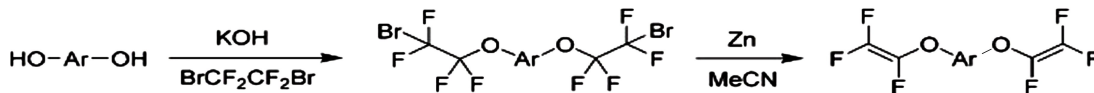


图1 直接法合成TFV单体经典步骤

Fig. 1 Preparation of aryl TFV monomers by direct method

直接法的优点为步骤简单,仅需两步就能得到TFV单体,进一步热环化聚合得PFCB芳基醚聚合物,但其缺点在于苯酚类原料的可选择性不多,通过该方法难以得到更多具有复杂结构的含PFCB聚合

物。为此,Smith<sup>[2]</sup>和Neilson<sup>[3]</sup>提出了另外一种合成方法——有机金属法。两者都以对溴苯基三氟乙烯基醚为中间体,所不同的是前者将中间体转变为格式试剂,而后者使中间体进一步反应为有机锂试剂。将

收稿日期:2014-10-14

作者简介:彭村,1990年出生,硕士研究生,主要从事硅橡胶研究工作。E-mail:pengcun2007@126.com

通讯作者:赵士贵,博士生导师,主要从事有机硅功能材料研究工作。E-mail:zhaoshigui@sdu.edu.cn

所得到的格式试剂或有机锂试剂与不同的亲电试剂反应就可以得到苯环上接有不同官能团 ( $R =$

$\text{COOH}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{SiR}_3$ 、 $-\text{SnMe}_3$  等) 的 TFV 单体。

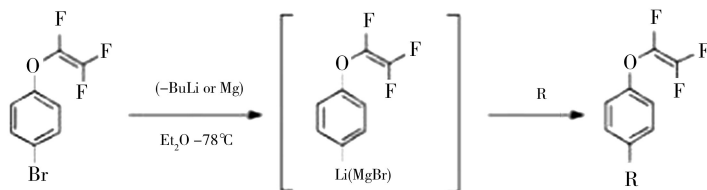


图2 有机金属法合成 TFV 单体经典步骤

Fig. 2 Preparation of aryl TFVE monomers by organometallic method

Ligon 等<sup>[4]</sup>报道了对含 PFCB 聚合物的氟烷基化处理,在 PFCB 聚合物中的苯环上通过 Umemoto FITS 试剂引入全氟正己基侧链,从而达到控制聚合物含氟量及提高疏水疏油性的目的。Lacono 等<sup>[5]</sup>介绍了一种合成二官能三氟乙烯基单体的新方法,通过三氟乙酸乙酯来淬灭三氟乙烯基芳基醚格式试剂,再与酰氯进行取代反应得到含有活性官能团的 TVF 单体。该方法不仅合成简便,产率高,而且能够方便地引进各种不同的活性官能团,有较大的潜在应用价值。Campbell<sup>[6]</sup>通过带羧基的三氟乙烯基单体与带羟基的偶氮苯发色基团发生酯化反应从而得到一系列含有偶氮苯发色基团的 TVF 单体,此单体可进一步与 PFCB 芳基醚树脂反应得偶氮苯发色基团复合材料。类似的,通过含有羧基的 TFV 单体与含羟基的 POSS 化合物的酯化反应可将 POSS 结构引入 PFCB 聚合物<sup>[7]</sup>。朱园勤<sup>[8]</sup>设计并制备了一种新型的含磷酸酯化聚环氧乙烷链节的三氟乙烯基芳基醚单体。然后通过该单体进一步水解及热环化反应得到一种同时含有 PFCB 和磷酸基团的聚合物。

一般来说,从 TFV 单体出发得到 PFCB 聚合物的方法分为两类:第一类为热环化聚合,是指直接通过三氟乙烯基的逐步热环化加成得到聚合物,该方法条件简单,只需要在溶剂中或本体加热 ( $>150^\circ\text{C}$ ) 即可,而且没有小分子副产物生成,不同的 TFV 单体也可以共聚得无规 PFCB 共聚物;第二类方法则是先通过有机金属法得到含有活性基团(如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$  等)的 TFV 单体,再进行热环化反应得到含活性端基的 PFCB 单体,在经过这些活性基团的经典缩聚反应可得到 PFCB 均聚物及共聚物。

Huang 等<sup>[9]</sup>结合上述两种聚合方法制备了一种新型的 ABA 三嵌段共聚物。先通过 TVF 单体的热环化聚合得到 PFCB 嵌段并以含 TFV 的 ATRP 引发剂作为封端剂得到 PFCB 嵌段引发剂,再以此引发剂来引发苯乙烯的聚合得到聚(苯乙烯-PFCB 芳基醚-苯乙烯)三嵌段共聚物。Liu 等<sup>[10]</sup>通过三氟乙烯基醚单体的热环化反应得到含 PFCB 芳基醚的主链结构,然后与溴代琥珀酰亚胺(NBS)及过氧化苯甲酰(BPO)反应得到含 PFCB 的大分子 ATRP 引发剂,并

引发甲基丙烯酸甲酯发生自由基聚合从而在 PFCB 主链接枝上聚甲基丙烯酸链段。李义和等<sup>[11]</sup>通过叠氮与炔基 Huisgen 环加成的点击化学合成含有全氟环丁基芳基醚的三嵌段聚合物。

## 1.2 含 PFCB 聚合物的性能

1993 年, Babb 等人首次合成了 PFCB 芳基醚聚合物,其优异的加工性能、热稳定性、耐腐蚀性、耐溶剂性、光学透明性、绝缘性等吸引了人们众多的关注。 $2[\text{C}_2\text{F}_4] \rightarrow \text{C}_4\text{F}_8$  为可逆反应,正方向反应的反应焓约为  $-20.9 \text{ kJ/mol}$ ,这也反映了全氟环丁基结构良好的热稳定性。W. A. Bernet<sup>[12]</sup>认为环丁基的形成释放了不饱和碳碳双键中的键张力,使得环丁基更稳定。全氟取代也赋予它含氟聚合物的各种性能,如耐溶剂性及耐油性、耐化学腐蚀性、绝缘性及光学透明性。芳环的引入进一步增加了聚合物主链的热稳定性及机械性能。另外,芳环与环丁基间的醚键( $-\text{O}-$ )能增加分子链的柔性,提高聚合物的加工性能并且通过端基异构效应也能增加分子链的热稳定性<sup>[13]</sup>。PFCB 芳基醚聚合物能溶于大部分溶剂,易于进行下一步加工,无论是旋涂成膜还是浇筑成型都十分方便。而且通过有机金属法能将拥有各种特性的分子结构或基团引入到 PFCB 芳基醚聚合物链中,这使 PFCB 芳基醚聚合物具有许多新的性能,也进一步地扩大了 PFCB 芳基醚聚合物的应用领域。

## 2 潜在应用

### 2.1 光导材料

在光导材料中,传统的无机晶体材料或者玻璃材料依然占据着主要地位,但是有机光导材料作为一种新兴的材料正在通讯领域异军突起。在有机光导材料中,如果用 F 原子代替 H 原子可以消除光波在近红外区域的由于 C-H 键的振动而导致的衰减,而且含氟聚合物还具有较高的热稳定性、化学稳定性、抗氧化性及更高的强度,因此含氟聚合物也成为研究者们研究高性能光学材料所考虑的重点。PFCB 芳基醚聚合物作为一种新型的含氟聚合物,除了拥有非常好的光透明性,同时还具有良好的加工性能及机械性能、低介电常数、低吸湿性等出色性能之外,在光导材料的发展中有很大的潜力。Cho 等<sup>[14]</sup>报道了含环磷

睛的 PFCE 芳基醚聚合物的制备,该类聚合物具有良好的热稳定性( $T_d > 330^\circ\text{C}$ )和低的光损耗( $< 0.25 \text{ dB/cm}$ )。最近,通过含 PFCE 芳基醚聚合物与金丝复合得到的表面等离子激元(LRSPP)光导材料<sup>[15]</sup>,其光学损耗甚至低到  $2.0 \text{ dB/cm}$  以下,这也跟 PFCE 良好的光学性能及加工性能有很大关系。

另外,由于 PFCE 芳基醚聚合物具有优异的光学性能及热稳定性、加工性能等,非常适合用于量子点的封装材料。量子点是指一种具有纳米尺寸的半导体分子集合体,由于自身的量子效应具有很多特殊的性能,在未来的光电领域及医药与生物成像方面有很大的发展前景<sup>[16]</sup>。在实际应用中,量子点一般要封装在一种更稳定的功能基团中使用。Riman 等<sup>[17]</sup>报道了一系列以 PFCE 芳基醚为基体的能发射红外线的纳米复合材料。该文献中,稀土元素掺杂的量子点溶液与聚合物溶液混合得到含量子点的纳米复合材料。该方法也成为制备平面量子光学放大器基本方法。传统的制备量子点的配体在防止量子点聚集的同时也降低了量子点的负载上限及复合材料的力学性能。为解决这个问题,DiMaio<sup>[18]</sup>通过使用可交联的配体,得到高量子点负载及良好的分散性。Schreuder 等<sup>[19]</sup>以 PFCE 芳基醚聚合物为封装材料,得到 CdSe 掺杂量子点的纳米复合材料,该材料能发白光,可作为固体发光光源。

## 2.2 有机发光二极管及光电材料

PFCE 芳基醚聚合物很适合作为有机发光二极管的基体以便得到高效长寿的发光材料。有研究表明氟化聚合物由于氟原子的位阻作用可以减弱激发络合物的形成,从而提高发光效率<sup>[20]</sup>。Spraul 等<sup>[21]</sup>发现具有六苯并蒽核结构的 PFCE 聚合物表现出特殊的光致发光性能。Neilson 等<sup>[22]</sup>将几种发色基团分别引入到 TFV 单体中,并且通过  $(2\pi+2\pi)$  热环化聚合得到含不同发色基团的共聚物,对它们发光特性的研究表明聚合物的全氟环丁基醚键不影响发色基团发射波的频率,因此可以通过共聚的方式来调节发光颜色。

除了发光二极管,PFCE 芳基醚聚合物还可用于光电材料领域。光电材料是指用于制造各种主、被动光电传感器光信息处理和存储装置及光通信等光电设备的材料。Ma 等<sup>[23]</sup>合成了一种含 PFCE 可交联的树枝状大分子,通过加热聚合得到具有良好的热稳定性、溶解性、低表面粗糙度及低光学损耗的聚合物,可应用做光电功能材料。Budy 等<sup>[24]</sup>合成一系列具有带有供电子基团的推挽式发色基团,并引入到 PFCE 芳基醚聚合物中,结果表明该种材料除了具有良好的热稳定性、溶解性、相容性,还拥有显著的非线性效应和优异的光吸收性能。

## 2.3 膜材料

目前,研究 PFCE 芳基醚聚合物在膜材料中的应用比较多,主要集中在质子交换膜(PEM)和气体分离膜两方面。现在研究最广泛的 PEM 当属全氟聚醚类 PEM,如杜邦公司的 Nafion 产品。但为得到更实用更高效的燃料电池,PEM 应该拥有更优异的化学稳定性和加工性能以及更低的吸湿性,PFCE 聚合物正满足了这样的要求。文献[25]报道了一类含有苯并咪唑的 PFCE 聚合物,能够在  $180^\circ\text{C}$  高温下表现出稳定的质子交换膜性能。Kalaw 等<sup>[26]</sup>分别合成了亲水及疏水的三种 PFCE 芳基醚聚合物,并将三者按一定比例共混得到质子交换膜,结果证明了由于亲水与疏水聚合物共混造成的相分离结构能提高 PEM 的离子交换容量及质子传导率(为 Nafion 的 1.5 倍),降低膜的水溶胀性。

为改善全球碳排放问题, $\text{N}_2/\text{CO}_2$  选择透过膜的研究具有重要的实际意义。Zhou<sup>[27]</sup>以聚丙烯腈膜为基膜,含 PFCE 聚合物膜为选择透过膜制备了能选择透过  $\text{CO}_2$  的复合膜材料。该论文中还讨论了 PFCE 聚合物膜厚度对气体选择透过性的影响,实验得到的最高  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择透过性达到 20,有希望应用在工业生产中。他们还研究了 PFCE 聚合物气体选择透过膜的  $\text{CO}_2$  增塑作用及老化现象<sup>[28]</sup>。

## 2.4 高性能结构材料

PFCE 芳基醚结构具有耐热性好、易溶于有机溶剂、聚合简单等优异性能,而且还拥有含氟聚合物的特殊性能,所以最早设计含 PFCE 芳基醚聚合物就用来作为一种性能优异的高端结构材料来使用。为了能使材料的性能更完善,PFCE 芳基醚聚合物材料一般都是含有其他链节共聚物。研究者们发现含有三苯基氧化磷的聚合物具有优异的抗原子氧,因而可用作航天材料。Jin 等<sup>[29]</sup>成功的将三苯基氧化磷结构引入到 PFCE 芳基醚聚合物中,得到了具有抗原子氧性能的 PFCE 高分子材料,同时该聚合物还拥有高的  $T_g (> 160^\circ\text{C})$ ,良好的热稳定性( $T_d > 450^\circ\text{C}$ )和溶解性。在抗原子氧性能方面,含有三苯基氧化磷的聚合物的原子氧辐射失重比不含聚合物的要高出一个数量级。Rizzo 等<sup>[30]</sup>在 PFCE 芳基醚聚合物中引入了硅氧烷链节,得到一种能长时间在高温( $> 177^\circ\text{C}$ )环境下使用的密封圈材料,可用于航空航天飞机燃料箱的密封材料。该材料除了拥有良好的热稳定性和可加工性,还具有非常优异的抗溶剂性。其实前面提到很多 PFCE 芳基醚聚合物都可以作为性能优良的热塑性或者热固性塑料材料,但缺点就是成本较高。

## 3 结语

自从 PFCE 聚合物被人类发现以来,它就一直吸引着众多研究者的注意。目前已广泛应用于光导材料、有机发光二极管及光电材料、膜材料、高性能结构材料等。这得益于 PFCE 聚合物各种性能的优异,如

热稳定性、化学稳定性、电绝缘性、吸湿性、耐溶剂性、加工性、光透明性等,其中笔者认为最特别、最为重要的性能有三点:(1) PFCB 芳基醚结构具有良好的溶解性,因此可用来改性许多难溶解的聚合物结构,得到能溶于有机溶剂,便于加工的 PFCB 共聚物;(2) PFCB 芳基醚结构含氟且热稳定性好,所以在聚合物中引入 PFCB 芳基醚结构会使得共聚物拥有含氟化合物的特性及良好的热稳定性;(3)不管是 TFV 单体还是含 PFCB 聚合物的制备都十分的简单,因此在分子设计中就具有很强的灵活性。

### 参考文献

[1] Babb D A, Ezzell B R, Clement K S, et al. Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31(13): 3465-3477

[2] Smith D W, Babb D A. Perfluorocyclobutane aromatic polyethers. synthesis and characterization of new siloxane-containing fluoropolymers[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(3): 852-860

[3] Ji J, Narayan-Sarathy S, Neilson R H, et al. [p-(Tri-fluorovinyl)oxy]phenyl lithium: formation, synthetic utility, and theoretical support for a versatile new reagent in fluoropolymer chemistry[J]. *Organometallics*, 1998, 17(5): 783-785

[4] Ligon S C, Ameduri B, Boutevin B, et al. Fluoroalkylation of aryl ether perfluorocyclobutyl polymers [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 60:343-349

[5] Zhu K Z, Iacono S T, Budy S M, et al. Facile one-pot synthesis and thermal cyclopolymerization of aryl bistrifluorovinyl ether monomers bearing reactive pendant groups [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48: 1887-1893

[6] Campbell V E, Paoprasert P, Mykietyn J D, et al. Linear and branched fluoroazo-benzene chromophores with increased compatibility in semiurinated polymer[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45: 3166-3177

[7] Iacono S T, Budy S M, Mabry J M, et al. Synthesis, characterization, and surface morphology of pendant polyhedral oligomeric silsesquioxane perfluorocyclobutyl aryl ether copolymers [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (26): 9517-9522

[8] Zhu Y, Chen H. Novel fluorinated polymers bearing phosphonated side chains: synthesis, characterization and properties [J]. *J Polym. Res.*, 2011, 18:1409-1416

[9] Huang X, Lu G, Peng D, et al. Synthesis and characterization of a novel perfluorocyclobutyl aromatic ether-based triblock copolymer [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 7299-7305

[10] Liu H, Li Y, Zhang S, et al. A novel fluorine-containing graft copolymer bearing perfluorocyclobutyl aryl ether-based backbone and poly(methyl methacrylate) side chains [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49: 11-22

[11] 李炳臻, 李义和. 基于点击化学合成含有全氟环丁基芳基醚的 ABA 三嵌段共聚物 [J]. *有机化学*, 2013, 33: 2148-2154

[12] Babb D A. In *Fluoropolymers 1: synthesis* [M]. Hougham G, Cassidy P E eds. New York: Plenum Press, 1999:25-50

[13] Michael P C, Shoichet M S. Synthesis and thermal stability of

hybrid fluorosilicone polymers [J]. *Polymer*, 2007, 48: 5233-5240

[14] Cho S Y, Allock H R. Novel highly fluorinated perfluorocyclobutane-based phosphazene polymers for photonic applications [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19: 6338-6344

[15] Jiang J, Callender C L, Jacob S, et al. Long-range surface plasmon polariton waveguides embedded in fluorinated polymer [J]. *Appl. Opt.*, 2008, 47: 3892 - 3900

[16] Reithmaier J P, Somers A, Kaiser W, et al. Semiconductor quantum dot devices, recent advances and application [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2006, 243: 3981-3987

[17] Kumar G A, Chen C W, Riman R, et al. Optical properties of a transparent  $\text{CaF}_2:\text{Er}_3+$  fluoropolymer nanocomposite [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 241105

[18] DiMaio J R, Kokuoz B, Ballato J. Omni-composites: a new strategy for forming bulk nanostructured materials [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 5628-5629

[19] Schreuder M A, Gosnell J D, Smith N J, et al. Encapsulated white-light CdSe nanocrystals as nanophosphors for solid-state lighting [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18: 970-975

[20] Braun D, Heeger A J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58: 1982-1984

[21] Spraul B K, Suresh S, Glaser S, et al. Perfluorocyclobutyl-linked hexa-peri-hexabenzocoronene networks [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 12772-12773

[22] Neilson A R, Budy S M, Ballato J M, et al. Mixed chromophore perfluorocyclobutyl (PFCB) copolymers for tailored light emission [J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 9378-9383

[23] Ma H, Luo J, Kang S H, et al. Highly fluorinated and crosslinkable dendritic polymer for photonic applications [J]. *M. Rapid Commun.*, 2004, 25: 1667-1673

[24] Budy S M, Suresh S, Spraul B K, et al. High-temperature chromophores and perfluorocyclobutyl copolymers for electro-optic applications [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 8099-8104

[25] Li X, Qian G, Chen X, et al. Synthesis and characterization of a new fluorine-containing polybenzimidazole (PBI) for proton-conducting membranes in fuel cells [J]. *Fuel Cells*, 2013, 13: 832-842

[26] Kalaw G J, Wahome J A, Zhu Y, et al. Perfluorocyclobutyl (PFCB)-based polymers (PEMFCs) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 431: 86-95

[27] Zhou J, Haldeman A T, Wagener E H, et al.  $\text{CO}_2$  Plasticization and physical aging of perfluorocyclobutyl polymer selective layers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454: 398-406

[28] Zhou J, Tran M M, Haldeman A T, et al. Perfluorocyclobutyl polymer thin-film composite membranes for  $\text{CO}_2$  separations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450 (10): 478-486

[29] Jin J, Topping C M, Suresh S, et al. Synthesis and characterization of perfluorocyclobutyl (PFCB) polymers containing pendent phenylphosphine oxide [J]. *Polymer*, 2005, 46 (18): 6923-6932

[30] Rizzo J, Harris F W. Synthesis and thermal properties of fluorosilicones containing perfluorocyclobutane rings [J]. *Polymer*, 2000, 41: 5125-5136