

氟化聚氨酯的合成和表征

罗向东, 徐 坚, 唐文红, 戴新华, 张小莉

(中国科学院化学研究所, 高分子物理和化学国家重点实验室, 北京 100080)

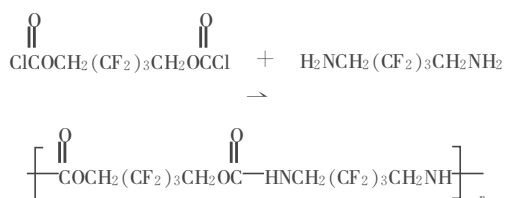
摘要:综述了各种不同结构的氟化聚醚型和氟化聚酯型聚氨酯的合成并对产物的化学性能进行了描述。对各种表征方法的结果讨论表明,由于结构的特殊性,氟化聚氨酯有其不同于非氟化聚氨酯的特性。

关键词: 氟化聚氨酯; 高分子合成; 表征; 氟化聚合物

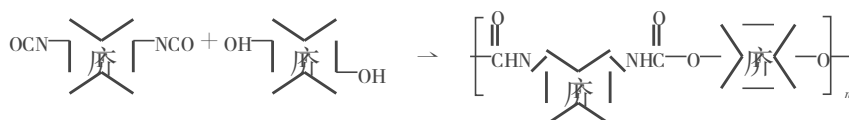
1938 年偶然发现聚四氟乙烯以后,由于现代工业、特别是由于航天、新式武器、半导体、计算机和通讯领域高速发展对新材料的需求,经过半个多世纪,含氟高聚物作为一类特种工程材料及特种橡胶,取得了巨大的进展,且仍在发展之中。由于氟原子的独特性质,将氟引入各种高分子中,可使高聚物具有特异性能。对于氟化聚氨酯,其研究成果报道较少,大部分都是以专利形式发表。尽管拜尔的聚氨酯化学和工艺研究工作于 1947 年最先报道^[1],但氟化聚氨酯的最早报道是 1958 年的一篇英国专利^[2]。1963 年后,氟化聚氨酯的研究才逐渐发展起来。国内很少有氟化聚氨酯的报道,中国科学院化学所在聚氨酯医用材料的研究中,引入了全氟基团,取得了一些研究结果。

1 氟化聚氨酯的合成

1958年英国发表了第一篇合成氟化聚氨酯的专利,使用了六氟戊二醇与六亚甲基二异氰酸酯^[2,3]。不久之后,出现了用芳香族二异氰酸酯合成的氟化聚氨酯^[4]。因为航空航天事业要求有更好的耐化学材料,因而出现了高卤化聚氨酯的研究。最先研究的是由高氯化的二异氰酸酯、四氯对亚苯基二异氰酸酯以及四氯对苯二亚甲基二异氰酸酯^[5]。在高氟化聚氨酯中,耐水解性能非常重要。六氟戊二醇同全氟三亚甲基二异氰酸酯反应产生的聚氨酯不耐水解^[5],而六氟五亚甲基二异氰酸酯合成的聚氨酯水解稳定性很好。它是由六氟五亚甲基双氯甲酸酯同六氟戊二胺反应制成的,反应方程式如下:



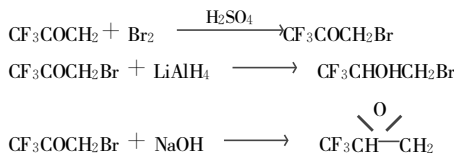
四氟对氢醌与其他的二异氰酸酯也可以合成氟化聚氨酯^[5]：



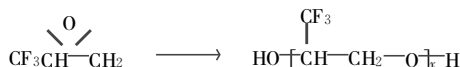
作者简介:罗向东(1963—),男,博士后,中国科学院化学研究所。在四川大学攻读博士学位期间,一直从事氟化高聚物表面活性剂的合成与表征的研究。目前在化学所从事特殊结构聚氨酯的国际合作项目。

1957 年后氟化聚醚的合成有了进展,但由于反应性太差,而且得不到端羟基,导致无法应用在聚氨酯合成方面。Trischler 报道了几种氟化聚氨酯的合成方法^[6],通过阴离子和阳离子引发的方法由 3,3,3-三氟-1,2-环氧乙烷合成聚醚,合成的氟化聚醚分子量由 970 到 4300。

3,3,3-三氟-1,2-环氧乙烷合成反应的方程式如下^[6]:

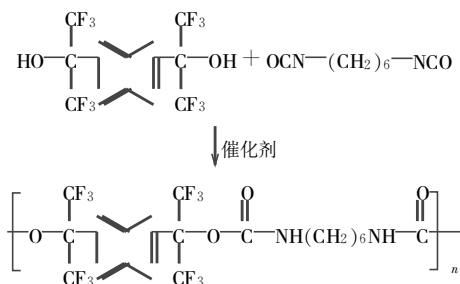


端基为羟基的 3,3,3-三氟-1,2-环氧乙烷的聚醚为无色粘稠的液体,产率 72%,含有 50%重量的氟,其化学式如下:



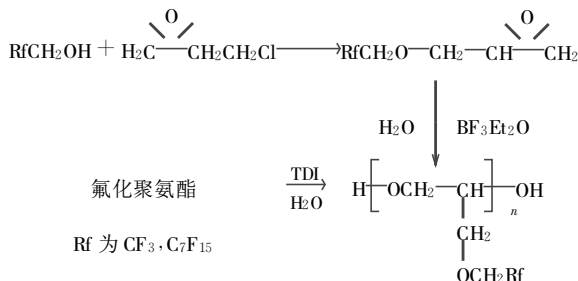
由于含羟基或异氰酸端基的氟单体来源有限,氟化聚氨酯的合成受到很大的局限。大部分氟化聚氨酯的合成都是基于六氟戊二醇和四氟对苯二酚进行的^[8]。这两种氟醇可以与不同的异氰酸酯形成一系列的氟化聚氨酯。

由短链氟化二醇和氟化二异氰酸酯合成的聚氨酯主要缺点是柔性差、溶解性差。而且,全氟烷基二异氰酸酯的水解稳定性也很差^[5]。Keller 报道了一种新的氟化聚氨酯,它是由 1,3-二(2-羟基六氟-2-丙基)-苯^[9]与六亚甲基-1,6-二异氰酸酯反应而得,反应方程式如下:



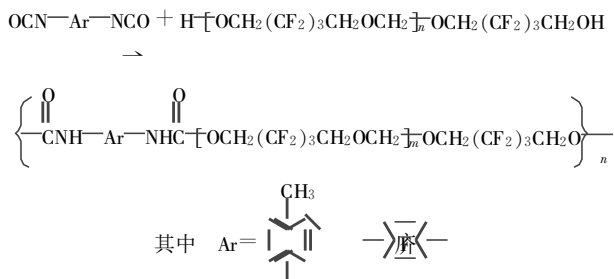
该反应产物的溶解性与反应温度密切相关,低于 75℃时,产物较脆,但可溶于常规溶剂。反应温度增加时,溶解度降低,硬度增加。这种反应可以通过红外监测^[10],开始阶段,C=O 的吸收明显分为两个峰,即 1750cm⁻¹和 1690cm⁻¹,前者是自由C=O吸收,后者是氢键缔合C=O吸收。随着反应的进行,这两个峰的吸收强度发生相反的变化,前者降低,后者增加。

由 1,1-二氢全氟醇的缩水甘油醚与甲苯二异氰酸酯(TDI)也可以制备聚氨酯^[11]:

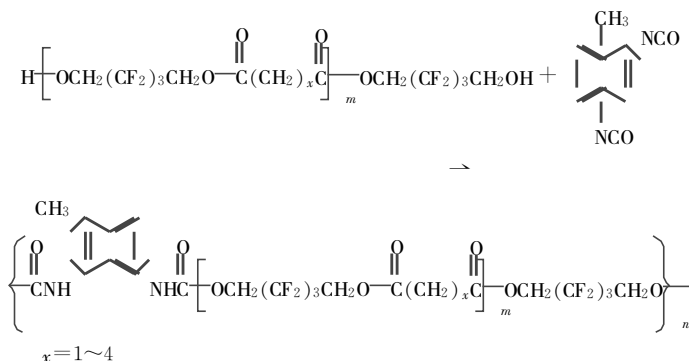


大多数氟化聚醚型聚氨酯是由 1,2-环氧化合物制得的含端羟基的聚醚合成的。如 3,3,3-三氟-1,2-环氧丙烷用乙二醇和三氟化硼-乙醚络合物引发制得的聚醚^[12,13],1,1,2-三氢全氟-1,12-环氧

壬烷用五氟化锑和水引发制得的聚醚^[11], 3,3,3-三氟环氧丙烷用六氟戊二醇的钠盐引发制得的聚醚^[14], 它们与TDI反应形成的聚氨酯都有文献报道。其他类型的氟化聚醚型聚氨酯有聚(六氟五亚甲基缩甲醛)与TDI反应制得^[14,15]:



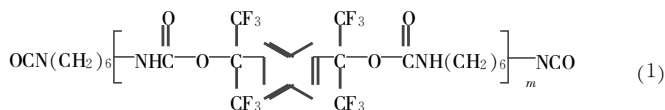
聚酯型的氟化聚氨酯一般是由六氟戊二醇或者八氟己二醇和非氟化二酰氯制备的聚酯同各种非氟化的或氟化的二异氰酸酯进行反应。如低分子量聚(六氟五亚甲基己二酸酯)和聚(六氟五亚甲基丙二酸酯)与2,4-TDI的反应:



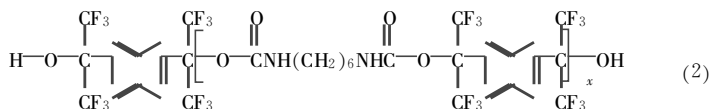
由全氟羧酸制备的聚氨酯不耐水解, 因此不用于预聚体。由聚(六氟五亚甲基碳酸酯)同各种异氰酸酯反应可以合成一系列的氟化聚氨酯^[14]。另有关于MDI与六氟戊二醇和甲苯二酰氯合成聚氨酯的报道^[16]。高卤代聚氨酯的固化较为困难, 如四氯对苯二异氰酸酯与聚(六氟五亚甲基己二酸酯)和聚(六氟五亚甲基丙二酸酯)的聚合中, 由于氯原子的空间位阻作用, 使端基异氰酸酯的反应极难。

2 氟化聚氨酯的表征

核磁共振 是表征氟化高分子的有效手段之一。对于上节中提到的氟化聚氨酯反应, 如果六亚甲基二异氰酸酯过量, 则产物的结构式可表示如下:



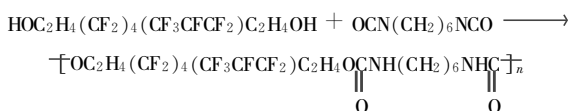
如果1,3-二(2-羟基六氟-2-丙基)-苯过量, 则产物的结构式可表示如下:



单体1,3-二(2-羟基六氟-2-丙基)-苯的 F^{19} 核磁共振谱在76.75ppm有一个单峰, 产物(1)(2)都

有两个峰,但强度不同,产物(1)由于异氰酸酯过量,单体 1,3-二(2-羟基六氟-2-丙基)-苯全部消耗,因此高场中的第二个强度很小的峰意味着存在不同结构类型。单体 1,3-二(2-羟基六氟-2-丙基)-苯中少量的对位取代可以产生不同结构类型的聚合物。而产物(2)中的两个峰都很强。 C^{13} 核磁共振谱可以看出单体异氰酸酯过量时的氨基甲酸酯基中碳的吸收峰 150.5ppm,但在氟化聚氨酯共聚物中却看不到。氟化碳的 C^{13} 吸收峰,在聚合物中变宽,显示有多种成分的聚氨酯存在。

有文献报道了 H^1 质子核磁共振对氟化聚氨酯的表征^[17], 该氟化聚氨酯是由氟化二醇和六亚甲基二异氰酸酯反应而得, 反应方程式如下:



^1H 核磁共振可清楚的观察到氟化二醇单体的羟基峰(1.76ppm),但是在聚合物中这个峰消失,而出现了NH的峰(4.91ppm),二醇中临近氧原子的亚甲基质子向低场漂移0.3ppm,而临近二异氰酸酯的亚甲基质子向高场漂移0.15ppm。

分子量、特性粘数和玻璃化转变温度 线性聚合物的数均分子量与玻璃化转变温度(T_g)的 Flory-Fox 关系:

$$T_g(^{\circ}\text{C}) = 21.7 - 1.29 \times 10^5 / M_n \quad (1)$$

单分散聚合物分子量与特性粘数的 Mark-Houwink-Sakurada 关系:

$$[\eta] = k_m (M_w)^\alpha \quad (2)$$

对于多分散体系,上式变为:

$$[\eta] = k_m (M_v)^\alpha \quad (3)$$

式中 M_v 是粘均分子量,它与参数 α 及摩尔分数分布函数 $F(M_w)$ 的关系是:

$$M_v = f[F(M_w), \alpha] \quad (4)$$

由凝胶渗透色谱方法 GPC 可以确定摩尔分数分布函数^[18]。

有文献报道^[17],对于八个线性氟化聚氨酯样品,通过以上方程求解,获得参数 α 的值为 0.624,但用 M_w 代替 M_v 时,参数 α 的值为 0.59,而用 M_n 代替 M_v 时,参数 α 的值为 0.84,结果表明 M_w 更接近于 M_v 。对于不同的样品,在较理想的状态下,参数 α 的值是不受所使用的分子量类型的影响的。*Flory* 也认为 M_v 应当接近于 M_w ^[19]。

红外光谱 最常用的聚合物表征手段之一。很多氟化聚氨酯的红外光谱表明,其特征吸收带几乎与非氟化的聚氨酯一样,非氟化聚氨酯的 N—H 吸收位于 $3278\text{cm}^{-1}\sim 3226\text{cm}^{-1}$ 之间。由氟化二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯和 2,4-甲苯二异氰酸酯合成的所有氟化聚氨酯,其 N—H 吸收在 $3333\sim 3278\text{cm}^{-1}$ 之间。由六氟五亚甲基二异氰酸酯、四氟对苯二异氰酸酯与四氟间苯二异氰酸酯的所有氟化聚氨酯的 N—H 吸收在 3226cm^{-1} 处。只有全氟三亚甲基二异氰酸酯制得的聚(六氟五亚甲基-全氟三亚甲基-二氨基甲酸酯)型聚氨酯的 N—H 吸收带在 3125cm^{-1} 。所有氟化聚氨酯的羰基带都是在 $1754\sim 1709\text{cm}^{-1}$ 之间。对于非氟化的聚氨酯,这个带在 $1739\sim 1695\text{cm}^{-1}$ 之间。

用红外光谱可原位研究氟化聚氨酯合成反应的动力学行为。研究表明, 聚氨酯分子间C=O和NH氢键的相互作用具有时间依赖性^[20, 21]。聚氨酯研究中, 常以 $1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 的羰基振动作为焦点, 利用“线性拟合”方法进行分析, 对此 Maddams 发表过一篇很好的综述^[22], 该方法可以得到很多参数, 如成键组分、键心位置、强度、宽度等。假定羰基的两个吸收符合高斯分布, 则:

$$\begin{aligned}\Gamma(n) &= \Gamma_f(n) + \Gamma_{HB}(n) \\ &= \alpha_f \exp\{-0.5[(n - \bar{n}_f)/\delta_f]^2\} + \alpha_{HB} \exp\{-0.5[(n - \bar{n}_{HB})/\delta_{HB}]^2\}\end{aligned}\quad (1)$$

式中, Γ 是描述 IR 谱的函数, n 是波数, Γ_f 是自由羰基伸缩振动键的高斯函数, Γ_{HB} 是氢键键合的羰基伸缩振动的高斯函数, α 是键的强度, $\bar{n}$ 是键心波数(cm^{-1}), δ 是高斯函数的标准偏差(cm^{-1})。 Γ 的二阶倒数:

$$\Gamma''(n) = \Gamma_f(n)(1/\delta_f)^2\{[(n - \bar{n}_f)/\delta_f]^2 - 1\} + \Gamma_{HB}(n)(1/\delta_{HB})^2\{[(n - \bar{n}_{HB})/\delta_{HB}]^2 - 1\} \quad (2)$$

通过在二阶倒数谱图对两个极小值定位,便可以确定键心 $\bar{n}_f$ 和 $\bar{n}_{HB}$ 。由于 $\Gamma_{HB}(\bar{n}_f) \approx 0$, 根据方程(1), 可得 $\Gamma(\bar{n}_f) \approx \alpha_f$, 同理, $\Gamma(\bar{n}_{HB}) \approx \alpha_{HB}$ 。注意到 $\Gamma''(\bar{n}_f - \delta_f) \approx 0$ 和 $\Gamma''(\bar{n}_{HB} - \delta_{HB}) \approx 0$, 因此就可由二阶倒数谱求得 δ_f 和 δ_{HB} 。用这个方法, 就可以找出不同吸收峰的参数, 从而可以计算出自由 C=O 基团的分:

$$\%(C=O_f) = 100 \alpha_f \delta_f / (\alpha_f \delta_f + \alpha_{HB} \delta_{HB} / k) \quad (3)$$

在方程中, k 是吸附系数, 通常由统计方法得出, Senich 和 Macknight 报道该数为 $1.05^{[23]}$, Coleman 等人报道该数为 $1.71^{[24]}$ 。

根据这个半定量的方法, 可以发现随着时间的延长, 自由羰基 C=O 与氢键键合羰基的比值减小, 这与热力学分析中取向微区随时间增加的结论是一致的。

其它方法 DSC^[25, 26, 27, 28]、光学和电子显微镜^[29]、X 射线衍射^[30] 等都可以用来对氟化的或非氟化的聚氨酯进行形态学的分析研究。

现代科学技术的发展离不开材料, 随着材料学科的发展, 各种各样优异性能的材料将被开发出来, 氟化聚氨酯以其独有的性能, 受到广泛的关注。氟化聚氨酯的应用领域很广, 既可作为弹性体、又可作为粘接剂或涂料, 其主要性能表现为超低表面能、化学稳定、防油防水及低介电性质等。关于结构和性质之间的关系报道不多, 这方面的研究仍然在进行之中。在未来的 21 世纪中, 肯定会有更大更好的进展。

参考文献:

- [1] Bayer O. Angew Chem, 1947, A59, 257.
- [2] Lovelace A M. British, 797795. 1958.
- [3] Smith D D. US, 2911390. 1959.
- [4] Bonanni A P. U.S. Naval Air Engineering Center Report No. NAEC AML 1636, 1963.
- [5] Hollander J. Trischler F D. et al. J Polym Sci, 1967, 5(A-1), 2757.
- [6] Trischler F D. Hollander J. J Polym Sci, 1967, 5(A-1), 2343.
- [7] McBee E T. Burton T M. J Am Chem Soc, 1952, 74, 3022.
- [8] Keller T M. J Polym Sci Polym Chem Edition, 1985, 23, 2557.
- [9] Farah B S. Gilbert E E. et al. J Org Chem, 1965, 30, 998.
- [10] Seymour R W. Esters G M. et al. Macromolecules, 1970, 3(5), 579.
- [11] Boudakian M M. Raes M C. et al. Report No. Now66-0323d. Navel Air Command, 1967.
- [12] Bruson H A. Rose J S. French, 1371674, 1964.
- [13] Bruson H A. Rose J S. US, 3269961, 1966.
- [14] Hollander J. Trichler F D. Am Chem Soc Polymer preprints, 1967, 8(2), 1149.
- [15] Trichler F. US, 3475384, 1969.
- [16] Lee H J. US Navel Air Engineering Center Report No. NAEC AML 2492, 1966.
- [17] Ho T. Wynne K J. Macromolecules, 1992, 25, 3521.

- [18] Yan W W, Kirkland J J, et al. Modern Size-exclusion Chromatography, New York: Wiley, 1979.
- [19] Flory P J, Principle of Polymer Chemistry, New York: Cornell University Press, 1953, 313.
- [20] Senish G A, MacKnight W J. Macromolecules, 1980, 13, 106.
- [21] Coleman M M, Lee K H, et al. Macromolecules, 1986, 19, 2149.
- [22] Madams W F. Appl Spectrosc, 1980, 34(3), 345.
- [23] Senich G A, Macknight W J. Macromolecules, 1980, 13, 106.
- [24] Coleman M M, Lee K H, et al. Macromolecules, 1980, 19, 2149.
- [25] Seymour R W, Cooper S L. Macromolecules, 1973, 6, 48.
- [26] Blackwell J, Lee CD. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1984, 22, 759.
- [27] Leung L M, Koberstein J T. Macromolecules, 1986, 19, 706.
- [28] Yoon S C, Sung Y K, et al. Macromolecules, 1990, 23, 4351.
- [29] Briber R M, Thomas E L. J Macromol Sci Phys, 1983, B22(4), 509.
- [30] Koberstein J T, Stein R S. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1983, 21, 1439.

Synthesis and Characterization of Fluoro-modified Polyurethane

LUO Xiang-dong, XU Jian, TANG Wen-hong, DAI Xin-hua, ZHANG Xiao-li

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: A review was given in synthesis of the fluoro-modified polyurethane based on the polyester and the polyether with different structure. The chemical properties of resultants were also analyzed. The results of different characterization were discussed. It is found that the fluoro-modified polyurethane differs significantly from those of conventional polyurethane with respect to the properties due to their special structure.

Key words: Fluoro-modified polyurethane; Synthesis; Characterization; Fluoropolymer

(上接第 56 页)

- [24] Foulon F, Fixari B, Picq D, Le Perchee P. React Funct polym, 1999, 39(1), 63.
- [25] Rigamonti F. Chem Engin Sci, 1992, 47, 2653.
- [26] Bay E, Bak D A, et al. J Org Chem, 1990, 55, 3415.
- [27] Houssa A H J, Phillips H. J Chem Soc, 1932, 108, 108.

Applications of Silica-supported Guanidine Salts to Organic Synthesis

LI Hong, WU Jun, WANG Chen-hong

(The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Institute of Polymer chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The preparation and structure of a new type of silica-supported guanidinium chloride and its application to organic synthesis such as hindered ester formation from carboxylic acids and chlorocarbonates, acyl chloride formation from carboxylic acids, and deprotection of acetals were reviewed with 27 references.

Key words: Guanidinium salt; Polymer catalyst