

高效液相色谱手性聚合物固定相的研究与进展

魏明星 姚金水* 王晓东 武 光 张希岩 何倩倩

(山东轻工业学院材料学院, 济南 250100)

摘要:对近年来高效液相色谱手性固定相的研究进行了综述。重点介绍了手性聚合物固定相的分类和应
用的新进展。讨论了各类手性固定相优缺点,提出了目前存在的问题和今后研究的方向和重点。

关键词:高效液相色谱;聚合物固定相;手性拆分

引言

目前用于手性分离的方法主要有毛细管电泳法、薄层色谱法、亚临界及超临界流体色谱法、气相色谱法和液相色谱法^[1]。近年来,高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)取得了令人瞩目的进展,已成为对映体拆分强有力的手段之一,而其中所用的手性固定相是能否进行手性分离的关键。可以说,手性固定相分离技术对医药工业、生物化学、农药生产、材料科学及不对称合成、不对称催化等领域有着极大的促进作用^[2,3]。

手性固定相液相色谱技术是 20 世纪 70 年代后期发展起来的,近年来已有大量的专著和综述^[4~6]。手性固定相色谱的优势在于:(1)可用于多种外消旋体的拆分;(2)可以同时高收率地得到两种高旋光纯度的对映体;(3)可以拆分一些特殊的外消旋体(如不能衍生化或易消旋的化合物,具有特殊手性结构如螺旋或螺旋桨构象的化合物);(4)可实现大量制备,可用于制备性分离。特别适用于极性、热稳定性差的手性药物的分析^[7~9]。

手性 HPLC 中,手性固定相是实现了对映体拆分的基础,并有多种类型。根据其化学类型可分为:(1)“刷型”手性固定相(brush type CSP)^[10];(2)手性聚合物固定相(polymer CSP);(3)环糊精类手性固定相(cyclodextrins CSP)^[11];(4)大环抗生素手性固定相(macrocyclic antibiotics CSP)^[12];(5)蛋白质手性固定相(protein CSP)^[13];(6)配体交换手性固定相^[14];(7)冠醚手性固定相(grown ether CSP)^[15]。在此着重介绍一下手性聚合物固定相,其它已见文献综述,不再赘述。

1 手性聚合物固定相的合成及应用

手性聚合物固定相包括两类不同来源的聚合物,一类是天然的多糖衍生物,包括纤维素和直链淀粉,另一类是合成的高分子化合物。

2.1 天然多糖衍生物

纤维素和直链淀粉类多糖是极为丰富的天然手性高分子,一直以来作为纤维和塑料在工业上大量使用。直到 20 世纪 50 年代,其手性分子结构才引起重视。1951 年 Kotake 等^[16]利用纤维素和直链淀粉,首次实现纸色谱分离芳香族氨基酸,后来 Dalglish^[17]发展了这一工作。纤维素和直链淀粉本身具有手性识别能力,但不能作为实际使用的固定相,因为天然纤维素分离能力不高,溶解性差,应用受到限制。然而它们的衍生物作为色谱固定相(Chromatography Stationary Phase, 简称 CSP)却具有较高的手性识别能力,能拆分大量的对映体。

基金项目:国家自然科学基金资助(No. 20374035);

** 通讯联系人, E-mail: yaojsh@sdili.edu.cn.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

纤维素和直链淀粉是 *D*-葡萄糖以 β -1,4-糖苷键或 α -1,4-糖苷键相连而成的线性聚合物^[18]。由于葡萄糖单元的手性,每个聚合物链均具有沿着纤维素主链存在的一个螺旋性的沟槽。对映体进入沟槽中,主要通过吸引和包合作用实现对映异构体的拆分。

第一个广泛使用的纤维素衍生物类 CSP 是 1973 年 Hesse 等开发出来的纤维素三醋酸酯(CTA-1)^[19],在多相条件下制备的 CAT 具有较好的手性识别能力,这种手性识别能力来源于纤维素的晶体结构本身。纤维素上的羟基与(取代)苯甲酰氯反应得纤维素三苯甲酸酯系列^[20],取代基可为 3,5-二甲氧基,4-甲氧基,4-甲基,4-叔丁基,氢,4-氟,3,5-二氯,3-甲基,2-甲基,3,4-二甲氧基,等。国内邹公伟等^[21]也用超声法合成了 3,5-二硝基取代的衍生物并在布洛芬等的拆分中显示出良好的效果,严建伟等^[22]对纤维素衍生物手性固定相的研究也取得了新的进展。2 位甲基取代的对大部分溶质识别能力差,3 位、4 位甲基取代的手性识别能力较好。甲氧基取代的因在远离手性葡萄糖单元处与溶质产生相互作用,手性识别能力降低。此类衍生物上的极性羰基官能团与溶质之间的氢键、偶极-偶极相互作用是手性识别的主要推动力。3-甲基,4-甲基,3,4-二甲基取代的手性识别能力总体最好。取代基对手性识别能力的影响没有三苯基氨基甲酸纤维素酯(CTPC)明显。

CTPC 是近年来 HPLC 研究较多的一类纤维素衍生物。它的手性作用点为极性的氨基甲酸酯。其氨基及羰基可与被测样品分子形成氢键作用,羰基还可以与样品分子之间发生偶极-偶极作用。另外,取代基的吸电子和斥电子性质对手性拆分也有一定影响。在所有的纤维素衍生物中,3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯显示出优越的手性识别能力。Okamoto 等^[23]曾用 3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯作固定相对 510 种旋光化合物进行拆分,这就是说,大约有 60% 的旋光化合物能在 3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯上进行拆分。

直链淀粉与纤维素一样也是 *D*-葡萄糖单元构成,但直链淀粉衍生物的手性识别能力与相对应的纤维素衍生物有很大的差别。这可能是由于葡萄糖单元构象不同,结构有序性存在差别造成的。

夏立钧等^[24]在 Chiralcel OD 和 Chiralce OJ 两支多糖类手性固定相上,以各种不同配比的正己烷-异丙醇为洗脱剂对 38 种带有不同取代基的芳香仲醇及芳香乙二醇类手性化合物的对映体进行拆分。考察了这些外消旋体在这两支手性柱上的色谱行为。结果表明,手性柱对这些化合物的拆分能力与化合物取代基的性质和位置有关,这些化合物与手性固定相之间的氢键作用和 π - π 作用是影响手性拆分的重要原因。该拆分方法已应用于潜手性酮不对称还原产物的光学纯度的鉴定,并取得了很好的效果。

张鹏等^[25]用微晶纤维素和苯甲酰氯的超声反应合成了纤维素三苯甲酯(CTB),并将其涂敷于硅胶上,用作液相色谱手性固定相。在正相条件下,用此手性固定相对一系列外消旋缩水甘油芳香基醚类化合物进行了拆分,并对拆分机理进行了探讨,考察了流动相中添加不同的醇对缩水甘油间甲基苯基醚对映体拆分的影响。

1.2 合成高分子化合物

合成手性聚合物用于 HPLC 的固定相,有聚酰胺类、聚氨酯类及聚酯(如聚甲基丙烯酸酯)等,它们的手性来源于聚合物的螺旋型结构,螺旋结构是引起旋光性的根本原因。

聚合物 CSP 的手性拆分机理主要由于手性聚合物的高度有序结构,因此仅从聚合物的单体预测它们的手性识别机理是困难的^[26]。三苯甲基-甲基丙烯酸甲酯聚合物依靠其单向螺旋链获得旋光性,Nakano 将其涂于硅胶上,得到的 CSP 对刚性平面结构样品有良好的立体选择性,可用于酯、烃类、酰胺和含磷化合物的拆分,已拆分了 200 多种外消旋化合物^[27]。螺旋结构的固定相可能由于立体效应而产生拆分作用,当对映体依附在螺旋的不同层次,由于保留值不同产生手性拆分。

合成手性聚合物 CSP 的制备主要通过三种途径:(1)在手性条件下的不对称聚合,如采用手性催化剂;(2)采用手性单体;(3)手性分子“印迹”技术。

1.2.1 手性条件下的不对称聚合 在手性条件下,可以将混旋的手性单体或潜手性单体聚合为手性聚合物用于 CSP。

(1)选择性开环聚合

如用混旋体环氧丙烷进行不对称聚合是井上祥平等首先实现的^[28],他们采用催化剂成功地得到了

手性聚环氧丙烷, 转化率为 30%。Tsuruta 等对 *D, L*-*N*-羧基- α -氨基酸酐(NCA)的聚合做过详细的综述^[29]。当采用 ZnEt_2 或 CdEt_2 等有机金属化合物及手性醇作催化剂时, 这类混旋体即可进行不对称选择性聚合, 得到近乎 100%转化率的手性聚 α -氨基酸^[30]。

(2) 选择性加成聚合

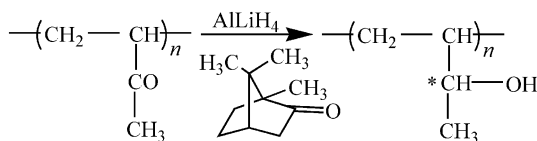
通常,在具有立体特异性手性催化剂存在下,侧基具有不对称因素的外消旋乙烯基单体可以发生不对称选择性加成聚合而得到不同立体规整度的高分子混合物。研究表明,当不对称碳原子处于烯烃的 α 位时,聚合后旋光度较高,而离开双键位置越远,立体选择性越差。

Okamoto 等^[31]用(-)-Sparteine-*n*-BuLi 复合物作催化剂,用阴离子方法合成了聚甲基丙烯酸三苯基甲酯,随后又研究了 11 种 *N,N*-二取代丙烯酰胺在手性环境中用有机锂做催化剂催化聚合^[32],其中有 9 种具有旋光性,且比旋光度相当高。他们认为,这种旋光性主要来自于刚性等规链所形成的规则螺旋构象。但是,由于阴离子聚合方法的实验条件苛刻,不能得到推广,人们将目光转向用自由基聚合来制备手性聚合物并取得了成功。

Lee 等^[33~35]合成了多种新型的手性甲基丙烯酸酯,将辛可宁基(2-甲基丙烯酰基乙氧基)氨基甲酸酯(CIMOC)和辛可尼定基(2-甲基丙烯酰基乙氧基)氨基甲酸酯(CDMOC)进行自由基聚合,聚合产物聚(CIMOC)和聚(CDMOC)键合在硅胶上用于 HPLC 的固定相,用于一些旋光性物质的拆分。

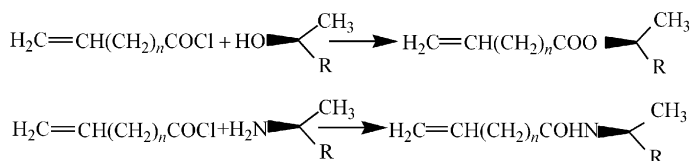
(3) 潜手性高分子的催化不对称合成

利用高分子链中的潜手性因素,在手性环境下对这类官能团进行诸如加氢^[36]、氧化^[37]等不对称反应,获得手性聚合物。如聚甲基乙烯基酮在苄酮-氢化锂铝催化下,进行不对称还原^[36]。



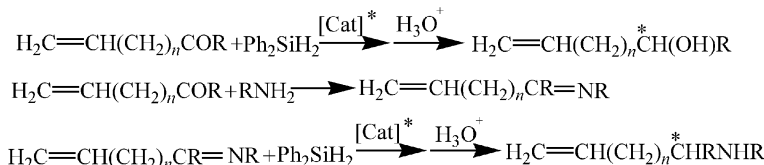
Yamaguchi 等^[37]将聚苯基乙烯硫醚,聚特丁基乙烯硫醚等聚合物,用光学活性过氧茚酸进行不对称氧化,可以形成含有手性亚砷的共聚物。旋光度随亚砷含量的增加而增加。

2.2.2 手性单体聚合 (1)手性单体可以通过结晶法、化学拆分法、色谱法和酶拆分法等获得,如 α -苯乙醇^[38]、 α -苯乙胺^[39]等的拆分。然后通过有机反应生成可聚合单体。



由以上方法控制 $n(n \geq 0)$ 和 R 基团即可合成不同手性臂长和基团的可参与加聚反应的手性酰胺和手性酯。Tswtomn 等^[40] 合成了含有光学活性的 *L*-氨基丙酸酯的 *N*-取代马来酰亚胺, 其聚合能力随酯基的空间位阻的减少而增大, 旋光能力受 *N*-取代基的显著影响。

(2) 利用催化不对称硅氢化反应合成手性可聚合单体^[41]



碳碳(烯)^[42]、碳氧(酮)^[43]、碳氮(亚胺)^[44]双键都可发生催化不对称硅氢化反应,通过控制反应条件可以使碳碳双键不发生反应,而只有亚胺和酮发生反应,得到手性胺和醇。

利用手性可聚合单体与其它可聚合惰性单体的共聚反应,合成手性高分子微球作为 HPLC 的手性固定相,这就是非手性聚合物的手性修饰法。它是利用共价键把手性小分子化合物连接在非手性聚合物的

主链或侧基上,也可以通过氧化还原反应将高分子链中的潜手性基团转变成真正的手性中心,从而获得手性聚合物。Carriedo 等^[45]通过手性 1,1-联-2-萘酚同聚合物[NPCL₂]_n的反应,合成得到手性聚磷嗪。这是制备手性高分子普遍应用的方法,就是对非手性高分子利用手性小分子加以改进,可用来检测高分子主链上微观结构和功能性侧基反应性的差异。由于制备的手性高分子通常是交联的,所以通常不溶于水和大多数有机溶剂。

缩合聚合在自然界中最为普遍,天然旋光性大分子,如 DNA、RNA、各种聚肽及蛋白质都是通过缩聚方式得到的。在人工合成手性聚合物领域这种聚合方式也非常普遍,具有双活性基团的手性单体,都可以通过缩合聚合得到旋光性聚合物。目前,已通过这种方法人工合成出许多手性聚合物,如手性聚酰胺类^[46]、聚酯类、聚硅烷类等^[47]。

2.2.3 手性分子“印迹”技术 分子印迹技术(Molecular imprinting technology)是一种新兴的、具有很大发展潜力的生物分离技术。将一个分子印迹到某个基质上,一般要经过以下三个步骤^[48]:(1)使印迹分子(模板、底物)和单体间产生相互作用,形成复合物;(2)加入交联剂,在模板-单体复合物周围产生本体聚合反应;(3)除去聚合物中的模板分子,就得到了分子印迹聚合物(Molecularly imprinted polymers, MIPs),原理见下图:

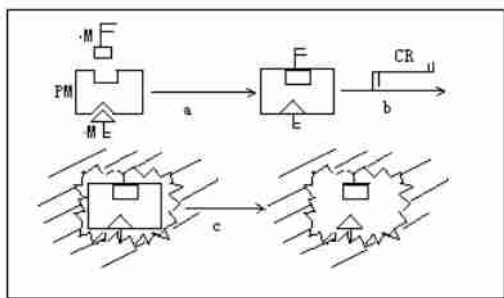
即在聚合过程中加入一个适当模板(template)分子,然后从聚合物中除去模板分子,留下一个“形状选择性”(shape selectivity)空穴,形成适应于空穴立体选择的聚合物,该技术源于手性空穴硅胶制备技术^[49~51]。分子印迹聚合物的制备方法可分为:分散聚合^[52]、沉淀聚合^[53]、悬浮聚合^[54]、表面模板聚合^[55]和表面印迹法^[56]等。如果模板分子可以反复洗脱和吸附,则该分子印迹聚合物可以多次使用。

压印聚合物已被成功地应用于高压液相色谱的手性固定相,并表现出良好拆分效果。Wulff 和 Shea 等在这方面作了大量的工作,国内外也已有综述报道^[57,58]。目前大多数的分子印迹聚合物是采用本体聚合的方式制备的。聚合物呈块状,要经过反复的研磨、筛分和沉降后才能得到一定粒径范围的无定形颗粒,费时、费力、产率低。针对本体聚合的这些缺点,成国祥等^[59]用种子溶胀悬浮聚合法制备了粒径更为均一的 MIPs,并显示了较为优异的选择吸附性能。这种方法的特点是,聚合反应在水溶液中进行,所得的印迹聚合物可应用于极性环境中,同时产物有较好的规整性和单分散性。

李萍等^[60]以分子印迹技术合成分子印迹聚合物,作为手性色谱柱的固定相来拆分苯丙氨酸衍生物的对映异构体,取得了良好的效果。孙瑞丰等^[61]分别采用光引发聚合和热引发聚合制备了 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-色氨酸(*N*-Boc-*L*-Trp)和 *N*-叔丁氧羰酰-*L*-酪氨酸(*N*-Boc-*L*-Tyr)的分子印迹聚合物(MIPs),并进行了手性分离过程的热力学研究。研究表明,分子印迹聚合物对印迹分子和非印迹分子进行分子识别的主要作用是印迹聚合物与印迹分子匹配的三维空间结构。

2 手性聚合物固定相的发展趋势

手性化合物在医学工业和人体代谢方面的重要性日益显现出来,随着人们对手性化合物的重要性的了解,手性对映体的拆分将会越来越重要。通过键合或者涂敷于硅胶上而制得的单一的聚合物作固定相的很少。这是因为一般的有机聚合物虽然耐 pH 范围广,化学稳定性高,但其刚性大减。可聚合手性单体与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等单体聚合成交联多孔微球则可大大提高其刚性,这是高效液相色谱手性聚合物固定相的发展方向。本课题组正在对此进行研究,进展将在后续文章中介绍。



分子印迹技术原理图

Principle figure of molecular imprinting technology

- (a) 印迹分子与单体 M 产生互补的相互作用;
(b) 聚合;(c) 除去印迹分子。M 代表单体;
PM 代表印迹分子;CR 代表交联剂。

近年来,采用无机微粒作载体,外面包覆聚合物层制得的固定相兼有了普通聚合物的优点,又具有无机载体的刚性,这类固定相得到了广泛研究^[62~66],可能会成为将来手性固定相发展的重要方向。

参考文献:

- [1] Timothy J W. Anal Chem, 2000, 72, 4521.
- [2] Guner B P. Chromatogr, 1997, 789(12); 497~517.
- [3] Tachibana K, Ohnishi A. Chromatogr, 2001, 906(12); 127~154.
- [4] 戴立信, 陆熙炎, 朱光美. 化学通报, 1995, 6; 15~22.
- [5] Stauffer S T, Dessy R E. Chromatogr Sci, 1994, 32; 228.
- [6] Pirkle W H, Pochasky T C. Chem Rev, 1989, 89; 347.
- [7] Okamoto Y, Yashima E. Angew Chem Int Ed, 1998, 37; 1073~1095.
- [8] Peter A, Torok G, Armstrong D W. Chromatogr A, 1998, 793; 283.
- [9] Tesarova E, Bosakova Z, Pacakova V. Chromatogr A, 1999, 838; 121~129.
- [10] Di Santo R, Costi R, Roux A, et al. 2004 J Med Chem submitted for publication.
- [11] Lai X H, Ng S C. Chromatogr A, 2004, 1031; 135~142.
- [12] Hefnawy M M, Aboul-Enein H Y. Pharm Biomed Anal, 2004, 35; 535~543.
- [13] Millot M C, Taleb N L, Sebille B. Chromatogr B, 2002, 768; 157~166.
- [14] Gubitz G. Liq Chromatography, 1986, 9; 519.
- [15] Van Dort M E. Chirality, 1999, 11; 684~688.
- [16] Kotake M, Sakan T, Nakamura N, Senoh S. J Am Chem Soc, 1951, 73; 2973.
- [17] Dalgliesh C E. Biochem J, 1952, 52; 3.
- [18] Isaksson R, Erlandsson P, Hansson L, et al. Chromatogr, 1990, 498; 257.
- [19] Hesse G, Hagel R. Chromatographia, 1973, 6; 227~280.
- [20] Okamoto Y, Aburatani R, Hatada K. Chromatogr, 1987, 389; 95~102.
- [21] 邹公伟, 郑琦, 施耀曾, 等. 化学学报, 1997, 55(6); 617~621.
- [22] 严建伟, 施介华, 徐秀珠. 分析化学, 2001, 29(1); 53~56.
- [23] Yoshio O, Yuriko K. Chromatogr A, 1994, 666(2); 403.
- [24] 夏立钧, 唐民华, 胡建兵, 等. 有机化学, 2002, 22(1); 60~63.
- [25] 张鹏, 胡坪, 陆蕾, 苏克曼. 华东理工大学学报, 2002, 1; 79~82.
- [26] Yoshio O, Yuriko K. Chromatogr A, 1994, 666(2); 403.
- [27] Nakano T. J Chromatogr A, 2001, 906; 205~225.
- [28] Inoue S, Tsuruta T, Furukawa J. Makromol Chem, 1962, 53; 215; Tsuruta T, Inoue S, Yoshida N, et al. Makromol Chem, 1962, 55; 2.
- [29] Tsuruta T. J Polym Sci; D, 1972, 6; 179.
- [30] Makino T, Inoue S, Tsuruta T. Makromol Chem, 1970, 131; 147.
- [31] Okamoto Y, Suzuki K et al. Polym Sci -AI, 1980, 18; 3043.
- [32] Okamoto Y, Hayashida H, Hatada K. Polymer J, 1989, 21; 543.
- [33] Lee Y K, Yamashita K, Eto M, et al. Polymer, 2002, 43; 7539~7547.
- [34] Lee Y K, Nakashima Y, Onimura K, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 90(4); 1018~1025.
- [35] Lee Y K, Hisamitsu N, Onimura K, et al. Polym J, 2002, 34(1); 9~17.
- [36] Minoura Y, Yamaguchi H. J Polym Sci, -A1, 1968, 6; 2013.
- [37] Yamaguchi H, Minoura Y. J Appl Polym, 1971, 15; 1869.
- [38] 胡明华, 徐秀珠, 邵保海等. 分析化学, 2001, 29(5); 611.
- [39] 李叶芝, 田颜清, 王作州等. 合成化学, 1996, 4(2); 168~170.
- [40] Tsutomu Oishi, Haruo N, Hiromori T. Polymer, 1998, 39(17); 4135~4146.
- [41] 姚金水, 吴佑实. 有机化学, 2002, 22; 101~106.
- [42] Ken T, et al. Tetrahedron Lett, 2001, 42(9); 211.
- [43] Burk M J et al. Tetrahedron Lett. 1992, 33(16); 2099.
- [44] Yun, J. Buchwald, S. L. J Org Chem, 2000, 65; 767.
- [45] Carriedo G A, Alonso F J G, Gonzalez P A. Macromolecules, 1995, 28; 4351~4352.
- [46] 刘引烽, 袁伟军, 陈黎明, 等. 上海大学学报, 1999, 5(2); 165~168.
- [47] Bou J J, Munoz-Guerra S. Polymer, 1995, 36; 181.

- [48] Ekberg B, Mosbach K. *Tibetech*, 1989, 7, 92~96.
- [49] Wulff G, Poll H G. *Liq Chromatogr*, 1986, 9, 385.
- [50] Fischer L, Muller R. *J Am Chem Soc*, 1991, 113, 9358.
- [51] Andersson L, Mosbach K. *J Chromatogr*, 1990, 516, 313.
- [52] Ye L, Ramstrom O, Mosbach K, et al. *Anal Chem*, 1998, 70, 2789~2795.
- [53] Ye L, Cornack A P G, Mosbach K. *Anal Commun*, 1999, 36, 35~38.
- [54] Haginaka J, Takekura H, Hosoya K, et al. *Chromatogr. A*, 1999, 849(2), 331~339.
- [55] Yoshida M, Hatate H, Uezu K, et al. *J Polym Sci A*, 2000, 38, 689~694.
- [56] Shimada T, Nakanishi K, Monhara K. *Bull Chem Soc Jap*, 1992, 65(4), 954~958.
- [57] Wulff G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34, 1812~1813.
- [58] 郭天瑛, 张丽影, 郝广杰, 等. *化学进展*, 2004, 16(4) 638~642.
- [59] 成国祥, 张立永, 付聪. *色谱*, 2002, 20(2), 103~107.
- [60] 李萍, 沈迅伟, 谢一兵, 等. *分析试验室*, 2002, 2, 12~14.
- [61] 孙瑞丰, 于慧敏, 罗晖, 等. *高分子学报*, 2005, 63, 189~195.
- [62] Tani K, Suzuki Y. *Chromatogr*, 1997, 46(1-2), 623~627.
- [63] Zhao J, Carr P W. *Anal Chem*, 2000, 72, 302~309.
- [64] 万剑砥, 冯钰, 胡玉玲, 等. *分析化学*, 2001, 29(7), 802~805.
- [65] 张庆合, 张玉奎, 李彤, 等. *分析化学*, 2002, 30(2), 134~139.
- [66] 杨俊俊, 左育民. *高等学校化学学报*, 2005, 26, 35~38.

Research and Development in Polymer-based Chiral Stationary Phases of High Performance Liquid Chromatography

WEI Ming-xing, YAO Jin-shui, WANG Xiao-dong, WU Guang, ZHANG Xi-yan, HE Qian-qian
(*Department of Materials, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, China*)

Abstract: The review is mainly concerned with the recent development in the Chiral stationary phases of HPLC and the applications of Chiral stationary phase used in HPLC. The advantages and disadvantages of different polymer-based Chiral stationary phases are discussed. The problems at present, the research direction and focus for the future have been put forward.

Key words: High performance liquid chromatography; Polymer-based Chiral stationary phase; Chiral resolution

(上接第 15 页)

Synthesis and Studies on Fluorinated Polyurethanes

JIANG Min^{1,2}, DING Xiao-bin^{1*}, ZHENG Zhao-hui¹, CHENG Xu¹, PENG Yu-xing^{1*}
(1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China*;
2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 10039, China*)

Abstract: A review was given in Synthesis and studies of organic-solvent fluorinated polyurethanes and aqueous fluorinated polyurethane. Different synthesis methods of fluorinated polyurethane and properties of different of fluorinated polyurethane were discussed. It was found that the fluorinated polyurethanes differ from the polyurethane non-containing fluorine.

Key words: Fluorinated polyurethane; Fluorinated polymer; Synthesis; Studies