

含氟聚氨酯的研究进展

姜 敏^{1,2} 亦斌^{*1} 郑朝晖¹ 成 煦¹ 彭宇行^{*1}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 综述了溶剂性、水性含氟聚氨酯的合成及研究, 并进行了讨论。

关键词: 含氟聚氨酯; 氟化聚合物; 合成方法; 研究

氟的强电负性、高 C-F 键能(540 kJ/mol)、除氢外最小的范德华半径以及氟对碳链的屏蔽保护作用, 赋予含氟聚合物优越的热稳定性、耐候性和化学惰性, 以及独特的低表面自由能、低摩擦系数、低折射率、低介电常数和低功耗因数等性质, 并且含氟聚合物的低表面能和低摩擦系数又使之具有突出的憎水憎油和抗粘附特性^[1~7], 含氟聚氨酯是一类具有特殊功能的高分子材料, 它从 1947^[8] 年的最先报道, 到 1958^[9] 年的一篇专利到现在, 已经有四十多年的历史了, 由于氟的引入既保持了聚氨酯原有的特性, 又赋予其卓越的耐候性、耐化学介质性, 较高的使用温度, 抗污染性和低摩擦性, 因而在国防、军工、民用等领域如涂料工业、皮革装饰、纺织整理和医药等行业有较大的应用前景, 已引起国内外一些研究人员的重视, 本文详细综述了上世纪 90 年代后含氟聚氨酯的合成及表征等研究进展。

1 含氟聚氨酯的合成

含氟聚氨酯可根据所用分散体系不同分为溶剂性含氟聚氨酯和水性含氟聚合物, 目前制备含氟聚氨酯的常用的含氟材料主要有: 含氟的异氰酸酯、含氟烷基乙烯基二醇类、含氟氧烷基二醇类、含氟酰卤类、(甲基)丙烯酸氟烷基酯类等。

1.1 溶剂性含氟聚氨酯的制备

溶剂性含氟聚氨酯的合成一般是在一种有机溶剂或混合有机溶剂(或不用有机溶剂)中通过两步或两步以上缩聚反应在合成聚氨酯的同时将氟引入, 所用有机溶剂以 *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺为主。

氟可以硬段形式、软段形式、扩链剂形式或封端剂形式引入聚氨酯。

早在 1967 年 Hollander 等^[10] 就利用含氟的异氰酸酯合成了含氟聚氨酯(见图 1):

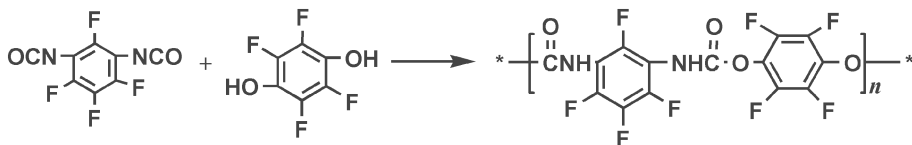


图 1

但这种合成有一定局限性, 含氟单体来源有限, 且反应性差, 生成的氟化聚氨酯柔性差、溶解性差, 因而在聚氨酯合成中广泛应用, 同样, 短链含氟二醇在合成氟化聚氨酯时也存在类似的不足。

后来随着含氟材料的发展, 相继出现很多合成溶剂性含氟聚氨酯的报道, 特别是上世纪 90 年以后。

基金项目: 四川省青年科技基金资助(05ZQ026-035);

作者简介: 姜敏, 女, 山东省潍坊人, 中国科学院成都有机化学研究所硕博连读研究生, 主要从事氟化聚氨酯的研究工作;

* 通讯联系人: E-mail: xbding@cioc.ac.cn.

Tai 等^[11] 首先自制了含氟烷基乙烯基二醇{HOCH₂CH₂(CF₂)₄(CF₂CF₂CF₃)CH₂CH₂OH}, 再与 1,6-己二异氰酸酯反应制备氟化脂肪族聚氨酯, 这里的氟烷基乙烯基二醇是作为软段引入聚氨酯的, 反应式如下(见图 2):

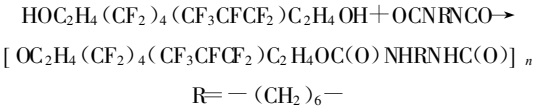


图 2

并对其聚合动力学、结构和性能进行了研究。

含氟聚醚型聚氨酯^[12-15] 一般是由含氟的聚醚二醇与各种二异氰酸酯通过缩聚反应而合成的, 所用含氟的聚醚二醇以 ZDOL 为主, 这里含氟的聚醚二醇也是做为软段引入聚氨酯的(见图 3):

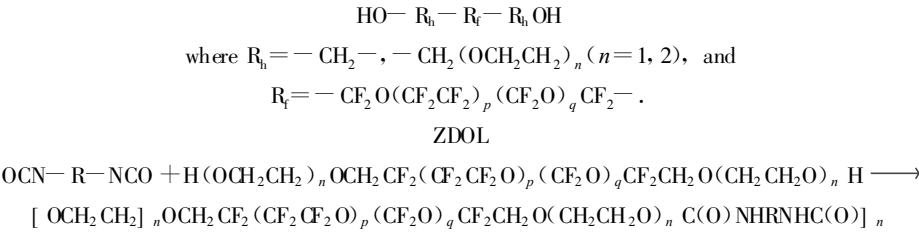


图 3

Tonelli 等^[12, 13] 通过差热分析、热失重、透射电镜、小角度光散射等多种手段, 发现这种含氟聚醚型聚氨酯的结构是不均匀的多相的, 这种现象不仅体现在肉眼所能看到的尺度上, 而且也体现于分子级别, 且与合成方法无关; 在连续的软区存在不同的大量的结晶结构, 随着 ZDOL 分子量的增加, 结晶度相应减少。

氟化聚氨酯也可以 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇或 2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇作为扩链剂, 与 1,6-己二异氰酸酯、聚四氢呋喃缩聚而得, Chen 和 Kuo^[16] 以上述材料制备了含氟聚氨酯, 并与 1,4-丁二醇作扩链剂的聚氨酯作了对比, 研究发现氟碳链引入到聚氨酯硬段上, 使其物理性质产生了很大的变化, 且 CF₂ 单元越多影响越大; 由于所用 HDI 的结构要比 MDI 更柔顺, 所以基于 HDI 所合成的氟化聚氨酯比基于 MDI 所合成的氟化聚氨酯受氟碳链影响大; 氟碳链长度增加会削减血小板在聚氨酯表面的黏附性和活性。

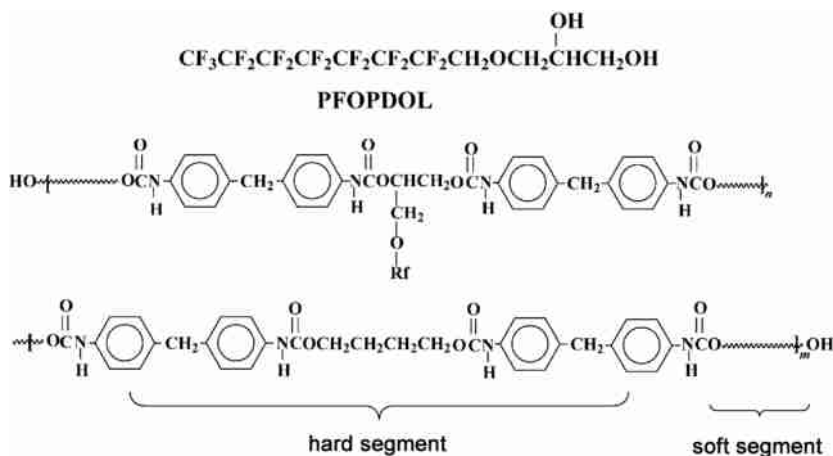
Wang^[17, 18] 后来又研究了不同软段长度对氟化聚氨酯热力学行为及性质的影响, 他们认为以 2,2,3,3-四氟-1,4-丁二醇为扩链剂, 不同分子量聚四氢呋喃(PTMO)所合成的氟化聚氨酯具有四个转变温度(玻璃化转变、熔融、短程有序分离和微晶的硬段), 软段的长度对其在软区的结晶和相分离有严重影响, 随着软段分子量的增加相分离越显著, 当 PTMO 分子量达到 2000 时, 软段硬段完全相分离; 而且, 氟化聚氨酯所成的膜表面氟含量也随 PTMO 分子量增加相应减少, 在聚氨酯中引入氟会降低血小板的粘附性和活性。

上述是扩链剂主链含有氟, 也有用侧链含氟的扩链剂的。

Tan 等^[19, 20] 自制了一种特殊的含氟扩链剂 PFOPDOL(这种扩链剂是带有氟支链的), 进而制得硬段上带有含氟侧链的嵌段聚氨酯(见图 4), 并对其表面性质、表面形态和相分离作了详细研究, 发现在聚氨酯硬段结上少量氟链时, 由于氟链向氟化聚氨酯表面迁移, 就可使其表面无极性; 由于软段和硬段的不相容, 这种聚合物在微观结构上存在明显两相分离, 且随硬段上引入氟链的增加, 相分离越严重。

Chapman 等^[21, 22] 首先合成了一种带有氟支链的聚酰胺, 再将其与二异氰酸酯缩合制备了侧链含氟的聚氨酯(见图 5)。研究发现虽然聚合物与空气接触面表现为氟化表面, 但当水作用于聚合物表面时, 链段会重排使水渗透过聚酰胺骨架。

Kim 等^[23] 采用熔融聚合和溶液聚合以带有氟侧链的聚醚二醇(F-Polymer 如图 6 所示)合成了含氟聚氨酯, 并对其表面性质作了详细研究, 他们发现采用熔融聚合所合成的氟化聚氨酯分子量分布较宽,



Schematic structure of fluoropolyurethane $R_F = \text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$; $n = 1, 2, 3, \dots$, $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

图 4

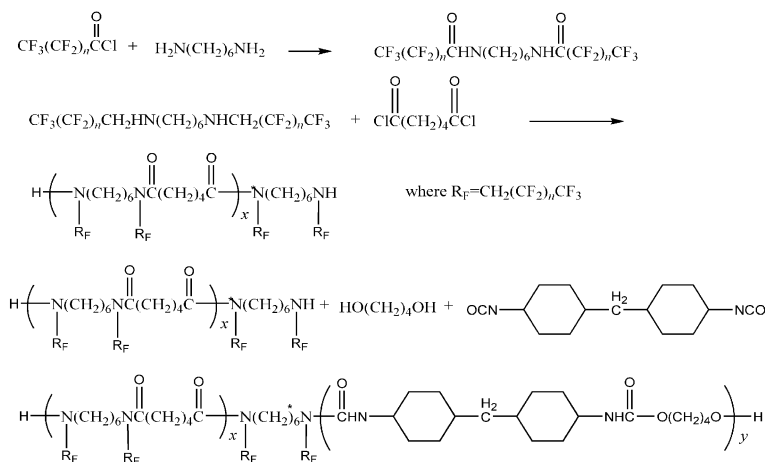


图 5

这表明熔融聚合会导致不均一的结构;由溶液聚合法所合成的氟化聚氨酯氟原子趋表现象更明显,特别是在 F-Polymer 含量为 1%(wt)时。由熔融聚合法所合成的氟化聚氨酯表现了不均匀的微观结构,存在相分离,且氟化链段在表面的分布是不均一的;而由溶液聚合法则不同,其氟化链段在表面的分布是均衡的,其微观结构不存在相分离。

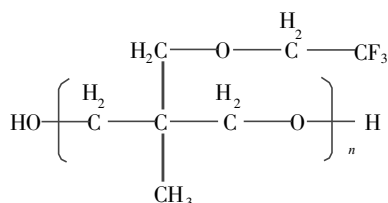


图 6 F-Polymer

Tang 等^[24]通过两步法合成了以氟醇封端的聚氨酯(见图 7)。

本研究小组也在致力于含氟聚氨酯的研究^[25],首先合成了端基带双键的聚氨酯大分子单体(见图 8: I),进而通过自由基共聚法,与丙烯酸六氟丁酯共聚一步合成了氟化聚氨酯无规共聚物(见图 8: II)。

其中有些已获得了工业应用, 而我国在此方面的研究还较少, 所以我国应积极开展这方面的研究, 开发含氟聚氨酯产品, 并努力开拓其应用。

此外, 近年来随着人们环保意识的增强, 挥发性有机化合物(VOC)的排放愈来愈受到限制, 具有环境友好的水性含氟聚氨酯受到人们的青睐, 并成为新的研究热点。

参考文献:

- [1] Ameduri B, Boutevin B, Kostov G. Prog Polym Sci. 2004; 26(1): 105.
- [2] Hougham G, Johns K, Cassidy P E, Davidson T. Fluoropolymers: synthesis and polymerization, Vol 1 and 2. NewYork: Plenum Press, 1999.
- [3] Scheirs J. Modern fluoropolymers. Victoria, Australia: Wiley, 1997.
- [4] Flemming R G, Capelli C C, Cooper S L, Proctor R A. Biomaterials. 2000; 21: 273.
- [5] Kim Y S, Lee J S, Ji Q, McGrath J E. Polymer, 2002, 43: 7161.
- [6] Tonelli C, Trombetta T, Scicchitano M, Simeone G, Ajroldi G. J Appl Polym Sci. 1996; 59: 311.
- [7] Aneja A, Wilkes G L. Polymer, 2003, 44: 7221.
- [8] Bayer O. Angew Chem, 1947. A59: 257.
- [9] Lovelace A M. BP 797795. 1958.
- [10] Hollander J, Trischler F D, et al. J Polym Sci. 1967, 5(A-1): 2757.
- [11] Ho T, Wynne K J. Macromolecules. 1992, 25: 3521.
- [12] Tonelli C, Ajroldi G, Turturro A, Marigo A. Polymer, 2001, 42: 5589.
- [13] Tonelli C, Ajroldi G, Turturro A, Marigo A. Polymer, 2001, 42: 9705.
- [14] Tonelli C, Ajroldi G. J Appl Polym Sci. 2003, 87: 2279.
- [15] Bassi M, Tonelli C, Meo A D. Macromolecules. 2003, 36: 8015.
- [16] Chen K Y, Kuo J F. Macromol Chem Phys. 2000, 202: 2676.
- [17] Wang L F. Eur Polym J. 2005, 40: 293.
- [18] Wang L F, Wei Y H. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2005, 402: 31.
- [19] Tan H, Xie X Y, Li J H, Zhong Y P, Fu Q. Polymer, 2004; 45: 1495.
- [20] Tan H, Guo M, Du R N, Xie X Y, et al. Polymer, 2004; 45: 1647.
- [21] Chapman T M, Benrashed R, Mama K G, Keener J P. Macromolecules. 1996, 28: 331.
- [22] Chapman T M, Mama K G. Macromolecules. 1995, 28: 2081.
- [23] Kim Y S, Lee J S, Ji Q, McGrath J E. Polymer, 2002, 43: 7161.
- [24] Tang Y W, Santerre J P, Labow R S, Taylor D G. J Appl Polym Sci. 1996, 62: 1133.
- [25] Jiang M, Zhao X L, Ding X B, Zheng Z H, Peng Y X. Eur Polym J. 2005, 41: 1798.
- [26] Lim C H, Choi H S, Noh S T. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 3322.
- [27] Turri S, Levi M, Trombetta T. J Appl Polym Sci. 2004, 93: 136.
- [28] Turri S, Levi M, Trombetta T. Macromol Symp. 2004, 218: 29.
- [29] Lim H J, Lee Y T, Park I J, Lee S B. J Colloid Interf Sci. 2001, 241: 269.
- [30] 钟银屏, 谢兴益, 李洁华, 何生成, 樊翠蓉. CN 1371927A, 2002-10-2.
- [31] 罗伯特 G P, 霍兰 L W, 汉森 R G, 森古普塔 A, 穆尔 G G I, 格拉 M A. CN 1284970A, 2001-2-21.
- [32] Zavatterri, Ignazio, Gambini, Tiziana. USP 5,068, 135, 199111-26.
- [33] Yu Z G, ZHANG Z B, Yuan Q L, Ying S K. Adv Polym Tech. 2002, 21(4): 268.
- [34] van Ravenstein L, Ming W, van de Grampel R D, van der Linde R, de With G, Loontjers T, Thüne P C, Niemantsverdriet J W. Macromolecules. 2004, 37: 408.
- [35] Guerra R S D, Lelli L, Tonelli C, et al. J Mater Sci Mater Med. 1994, 5: 452.
- [36] McCloskey C B, Yip C M, Santerre J P. Macromolecules. 2002, 35: 924.

(下转第 28 页)

- [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, Comack 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 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