

碳硼烷聚酯及其改性聚氨酯胶黏剂的合成及性能研究*

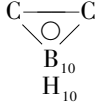
陈 珊 赵 娟 陈 功** 黄鹏程

(北京航空航天大学材料科学与工程学院高分子化学实验室 北京 100191)

摘 要 以实验室自制的十硼烷和 1,4-二乙酰氧基-2-丁炔为原料,经过一系列反应合成了单体 1,2-二羟甲基碳硼烷,并与己二酰氯经缩合反应合成了羟基封端的聚己二酸-1,2-双(羟甲基)碳硼烷酯,通过红外光谱,¹H-核磁共振,¹¹B-核磁共振和元素分析等手段对单体和聚合物的结构和纯度进行了分析;以合成的聚酯为甲组分,分别以脂肪族缩二脲三异氰酸酯和多苯基多亚甲基多异氰酸酯为乙组分,配制了两种无溶剂型聚氨酯胶黏剂 PUA 和 PUB,对其剪切强度和热性能进行了测试,并研究了不同固化剂对胶黏剂性能造成的影响.结果表明,两种胶黏剂都可以在 -150 ~ 200℃ 范围内使用,PUB 高温性能优于 PUA,但低温性能不及 PUA,DSC 表明 PUA 加热至 250℃ 时有放热峰出现,而 PUB 放热峰则升高至 300℃ 出现,热稳定性有所提高.

关键词 十硼烷,碳硼烷聚酯,聚氨酯胶黏剂,固化剂,热稳定性

自 20 世纪 60 年代,碳硼烷以其优异的耐水解、耐氧化和耐高温性能引起广泛的关注和研究^[1~3].碳硼烷即 C₂B₁₀H₁₂,是由 2 个碳原子、10 个硼原子和 10 个氢原子形成的二十面体笼状结

构(下文以  代替二十面体笼状结构),其

特殊的结构赋予碳硼烷及含碳硼烷的聚合物非常独特的性质.碳硼烷基团具有高度缺电子性,使其相邻键的离子化程度增加,增强了链间的分子间作用力,而且碳硼烷体积庞大,对相邻基团起到了屏蔽作用,因此加强了聚合物的稳定性^[4].另外,碳硼烷基聚合物通常可以溶解于一般的有机溶剂中,加工成型非常方便,这类聚合物兼具优异的耐高温性能和良好的加工性能^[5~10],这是一般的耐高温聚合物所不具备的.但是由于碳硼烷及衍生物合成路线较长,条件苛刻,成本较高,国内在碳硼烷聚合物合成和应用方面鲜有报道.

聚氨酯胶黏剂(PU)机械性能优异,粘结工艺简便,具有优异的低温性能^[11,12].但是由于通用 PU 中含有耐温性较差的缩二脲结构(热降解温度 144℃)和脲基甲酸酯结构(热降解温度 146℃),导致其热稳定性较差,一般而言,通用聚氨酯胶黏剂的长期使用温度不超过 80℃,短期使用温度不超过 120℃,极大地限制了其应用范

围^[13~15].为提高 PU 热稳定性,常用的改进方法是在 PU 分子链中引入内聚能较大、降解温度较高的有机杂环基团^[16~20],而碳硼烷正是符合上述要求的基团,因此若将其引入聚氨酯胶黏剂中,理论上可以改善其耐高温性能.

本文首先从低成本原料合成十硼烷出发,经过一系列反应得到重要的碳硼烷衍生物 1,2-二羟甲基碳硼烷(BHMC),BHMC 与己二酰氯经缩合反应生成羟基封端的聚己二酸-1,2-双(羟甲基)碳硼烷酯(CPE),并通过红外光谱,元素分析和核磁共振(¹H-NMR,¹¹B-NMR)对产物进行了详细的表征.然后以 CPE 为甲组分,分别以脂肪族缩二脲三异氰酸酯(拜耳 N100)和多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)为乙组分,制备了两种新型的含有碳硼烷笼状结构的聚氨酯胶黏剂 PUA 和 PUB,并研究这两种胶黏剂的力学性能和热性能.结果表明两种胶黏剂具有较高的粘结强度,可以在 -150 ~ 200℃ 范围内使用,而且 PUB 在 300℃ 以前无吸热放热峰出现,具有良好的热稳定性.

1 实验部分

1.1 实验原料

乙腈,浓硫酸,浓盐酸,二氯甲烷,无水甲醇,甲苯均为分析纯试剂(北京化工厂);己二酰氯(化学纯,阿拉丁试剂有限公司);脂肪族缩二脲

* 2010-12-06 收稿,2011-02-14 修稿;** 通讯联系人,E-mail:chengongbuaa@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10346

三异氰酸酯(拜耳 N100)和多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)(北京森聚柯高分子材料有限公司);其中乙腈、二氯甲烷和甲苯使用之前先进行蒸馏提纯。

1.2 仪器及表征

XT5 型显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂);NEXUS-47 型 FTIR 红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司),KBr 压片;Bruker 400 MHz 核磁共振仪(^1H -NMR, CDCl_3 , TMS 为内标);Bruker Avance II 型 96 MHz 核磁共振仪(^{11}B -NMR, CDCl_3);Vario EL III 型元素分析仪(德国);DSC 1 型差式扫描量热仪(METTLER TOLEDO 公司);GPC210 型凝胶渗透色谱仪(英国 PL 公司);SANS ± 50 kN 微机控制电子万能试验机(深圳新三思)

1.3 单体的合成

1.3.1 6,9-二乙腈十硼烷(BAND)的制备

根据文献[21]合成十硼烷 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 是白色针状晶体,产率为 65.21%,熔点为 96 ~ 97℃。

在带有回流装置和温度计的三口烧瓶中,加入 25.0 g (0.21 mol) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 和 80 mL CH_3CN ,搅拌回流 4 h,抽滤,真空干燥后得到白色晶体 BAND(见示意图 1 中化合物 1),产率为 70.1%。元素分析,计算值:C 23.75, H 8.967, N 13.85;实测值:C 23.71, H 8.825, N 13.79。BAND 在 200℃ 左右不熔融但是发生分解,不溶于大多数有机溶剂,在羟基或羧基存在下,BAND 的笼状结构会瓦解^[22]。

1.3.2 1,4-二乙酰氧基-2-丁炔(BDA)的合成

根据文献[23]合成 BDA,产物 BDA(见示意图 1 中化合物 2)常温下为无色透明晶体,产率为 88.7%,熔点 27.3 ~ 28.2℃,元素分析,计算值:C 56.46, H 5.923;实测值:C 56.45, H 5.960。

1.3.3 1,2-二乙酰氧甲基碳硼烷(BAMC)的合成

将 16 g (0.079 mol) BAND、14.80 g (0.087 mol) BDA 溶于 120 mL 甲苯,在 105℃ 下搅拌回流反应 6 h。抽滤,滤液减压浓缩得到黄色油状物。经柱层析(硅胶, CH_2Cl_2)分离提纯,得到白色晶体 BAMC(见示意图 1 中化合物 3),产率 81.2%,熔点 42.5 ~ 43.8℃,元素分析,计算值:C 33.32, H 6.991;实测值:C 33.15, H 6.726。

1.3.4 1,2-二羟甲基碳硼烷(BHMC)的合成

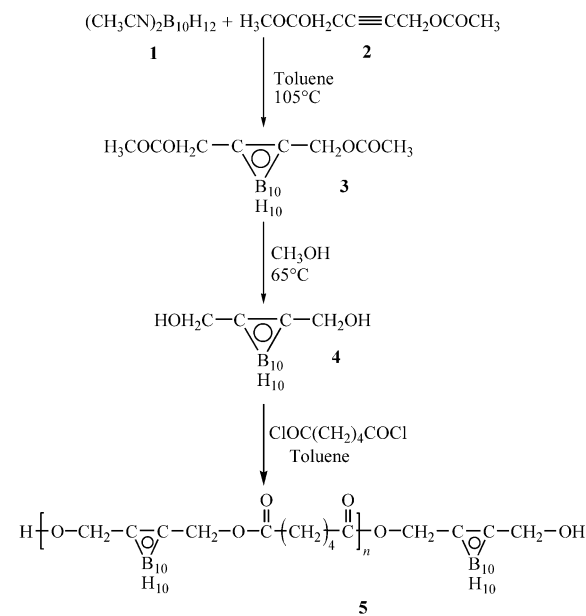
将 15 g (0.052 mol) BAMC 溶于 80 mL 无水

甲醇,通入氯化氢气体,搅拌回流反应 5 h。反应完毕,减压蒸馏除去溶剂得到乳白色固体,用甲苯重结晶得到白色针状晶体为 BHMC(见示意图 1 中化合物 4),产率 79.5%,加热至 330 ~ 340℃ 仍不熔融但开始分解。元素分析,计算值:C 23.52, H 7.894;实测值:C 23.58, H 7.689。

1.4 聚己二酸-1,2-双(羟甲基)碳硼烷酯(CPE)的合成

1,2-二羟甲基碳硼烷(BHMC)与己二酰氯发生缩合反应得到羟基封端的低分子量的聚己二酸-1,2-双(羟甲基)碳硼烷酯(见示意图 1 中化合物 5)。

将 4.78 g (0.023 mol) BHMC、2.54 mL (0.017 mol) 己二酰氯溶于 60 mL 甲苯,在 N_2 保护下搅拌回流反应 28 h。反应完毕,减压浓缩得到透明的浅褐色黏性固体,加热至 35℃ 开始流动。GPC 结果表明产物数均分子量为 1080,分子量分布为 1.40;按照乙酸酐—对甲苯磺酸酐法测定其羟值为 105 mgKOH/g。



Scheme 1 Synthesis route of 1,2-bis-(hydroxymethyl)-carborane and polyester containing carborane

1.5 PUA 和 PUB 两种碳硼烷改性聚氨酯胶黏剂的制备

以 CPE 为甲组分,拜耳 N100 为乙组分,按照 $n(\text{—OH}):n(\text{—NCO})=1:1$ (物质的量之比)制备胶黏剂 PUA,选用 LY-12CZ 硬铝合金作为被粘接材料,经表面处理涂胶,于 80℃ 固化 10 h,测定其剪切强度和热性能。

以 CPE 为甲组分, PAPI 为乙组分, 按照 $n(\text{—OH}):n(\text{—NCO})=1:1.05$ (物质的量之比) 制备胶黏剂 PUB, 采用同样硬铝合金经表面处理后涂胶, 于 80℃ 固化 8 h, 测定其剪切强度和热性能。

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的红外光谱分析

图 1(A) 中 (a), (b) 和 (c) 分别为中间单体 BAND, BDA 和 BAMC 的红外光谱. (a) 中 2518.5 cm^{-1} 处是 B—H 的伸缩振动峰, 2331.4 cm^{-1} 处是 —CN 的伸缩振动峰. (b) 中 1746.9 cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 因 BDA 结构对称, $\text{C}\equiv\text{C}$ 没有红外吸收峰. (c) 中 2571 和 1748 cm^{-1} 分别代表 B—H 和 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰. 对比 (a), (b) 和 (c), (c) 上的一 CN 峰已经消失, 但是硼氢和酯基的特征峰仍然存在, 红外谱图初步表明合成了单体 BAND, BDA 和 BAMC; 图 1(B) 中 (a), (b) 分别为 BHMC 和 CPE 的红外光谱. (a) 中 3374 cm^{-1} 附近为羟基 O—H 的伸缩振动峰, 2600 cm^{-1} 附近为 B—H 的伸缩振动峰. 对比 (B)-(a) 和 (A)-(c), (B)-(a) 中 1700 cm^{-1} 附近的酯

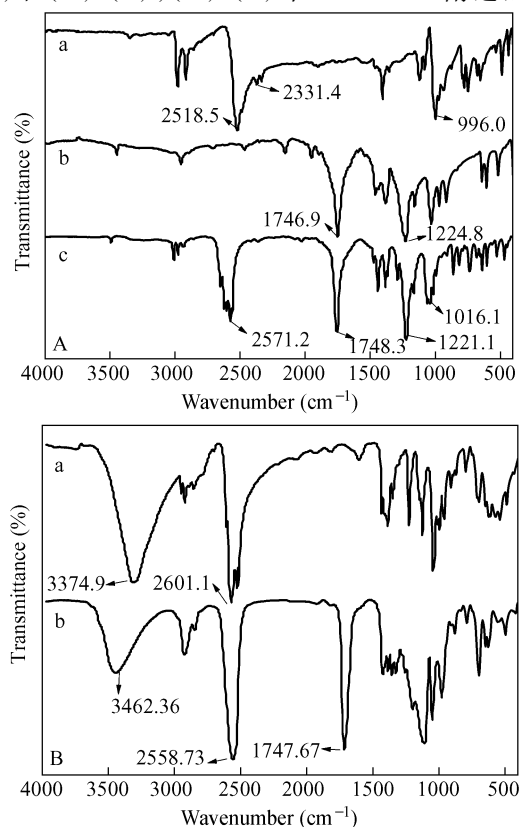


Fig. 1 FTIR spectra of BAND ((A)-(a)), BDA ((A)-(b)), BAMC ((A)-(c)), BHMC ((B)-(a)) and CPE ((B)-(b))

羰基峰消失了, 而羟基峰出现, 初步表明已经合成了重要的中间体 BHMC. 对比 B-(a) 和 B-(b), 谱图 (b) 在 1747 cm^{-1} 附近多出了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 而 3462 和 2588 cm^{-1} 附近的羟基 O—H 和 B—H 的伸缩振动峰则基本不变, 初步表明经过缩合反应得到了羟基封端的碳硼烷聚酯 (CPE).

2.2 单体和聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 2(a), 2(b) 分别为 BAMC 和 BHMC 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 溶剂为氘代氯仿. 因为碳硼烷笼状结构上部分硼氢形成三中心键, 故 $^1\text{H-NMR}$ 对此部分氢进行表征时, 常在 $1.2\sim 3.2$ 之间出现强度较低的宽峰 (如图中 3 处所示). (a) 中 $\delta=2.056$ 和 $\delta=4.610$ 处的峰分别归属于 BAMC 甲基上的质子 1 和亚甲基上的质子 2 的化学位移. (b) 中 $\delta=2.777$ 和 $\delta=4.224$ 处的峰分别归属于 BHMC 羟基上的质子 1 和亚甲基上的质子 2 的化学位移. 对比 (a) 和 (b), (b) 中甲基质子的峰消失了, 而羟基质子的峰出现. 核磁谱图进一步表明产物为 BAMC, 而且 BAMC 经过醇解生成了 BHMC.

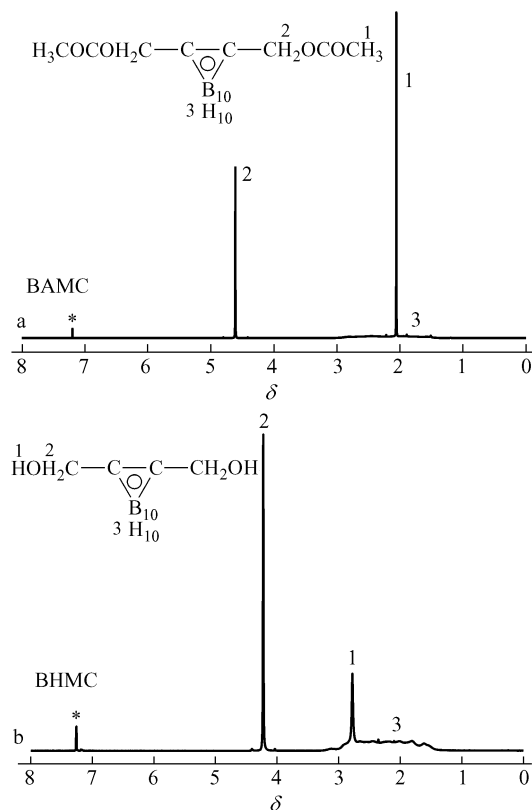


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of BAMC and BHMC in chloroform- d

The solvent peak is marked with asterisk.

图 3 是羟基封端的碳硼烷聚酯 (CPE) 的 ^1H -NMR 谱图, 溶剂为氘代氯仿. $\delta = 1.5 \sim 3.5$ 附近的宽峰归属于碳硼烷笼上的质子 6 的化学位移. $\delta = 4.211$ 和 4.698 分别归属于 CPE 亚甲基质子 2 和 3 的化学位移, 二者的化学环境和化学位移分别与 BHMC 的质子 2 和 BAMC 的质子 2 (见图 3) 相吻合. $\delta = 2.436$ 和 1.699 处的峰分别归属于 CPE 亚甲基质子 4 和 5 的化学位移, 在 BAMC 和 BHMC 的 ^1H -NMR 谱图中均不存在这两个峰, 为 CPE 独有; $\delta = 2.185$ 处的峰归属于 CPE 羟基质子 1 的化学位移. 核磁谱图进一步表明产物为 CPE.

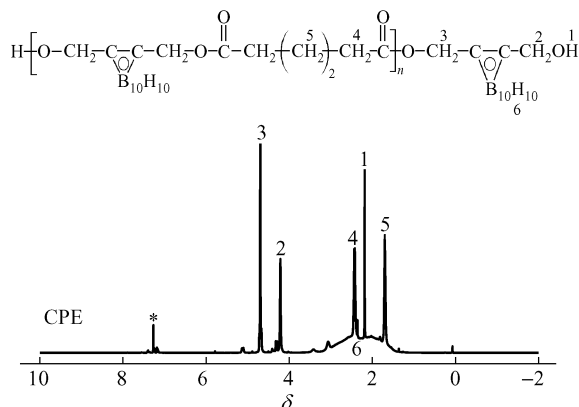


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of CPE in chloroform- d

2.3 单体的 ^{11}B -NMR 分析

图 4(a), 4(b) 分别是 BAMC 和 BHMC 的 ^{11}B -NMR 谱图, 溶剂为氘代氯仿. 左上角为 BAMC 和 BHMC 的结构示意图, 此二十面体除两处顶点代表碳原子 (C) 外其余 10 个顶点均代表硼原子 (B), 可以看出此笼状结构上有 3 种 B 原子: 分别是与 2 个 C 均相连、仅与 1 个 C 相连和不与 C 相连只是 B 之间成键, 在结构图上分别标识为 1、2 和 3. 由 (a), (b) 可以看出这两种单体的谱图几乎一致, 都有 3 种 B 原子, $\delta = -2.35 \sim -3.87$ 处的峰归属于第一种 B 原子 1 的化学位移, 在 (a), (b) 中此处均出现自旋裂分现象; $\delta = -10.23$ 和

$\delta = -11.59$ 处的峰分别归属于 B 原子 2 和 B 原子 3 的化学位移. 这 3 种峰的积分面积接近 1:2:2, 与理论值基本吻合. ^{11}B -NMR 谱图表明产物 BAMC 和 BHMC 上均带有碳硼烷基团, 而且在反应过程中碳硼烷笼状结构几乎保持不变.

综上, 经红外光谱, ^1H -NMR 和 ^{11}B -NMR 表征确定已经合成了相应的单体和聚合物.

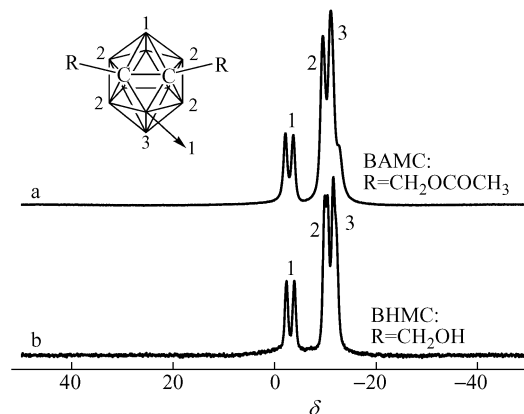


Fig. 4 ^{11}B -NMR spectra of BAMC and BHMC in chloroform- d

2.4 碳硼烷改性聚氨酯胶黏剂 PUA 和 PUB 的力学性能测试

表 1 是 1.5 节中制备的胶黏剂 PUA 和 PUB 在不同温度下的剪切强度, 表 1 结果说明两种胶黏剂均可以在 $-150 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内使用, 这是通用聚氨酯胶黏剂难以达到的. PUA 的剪切强度从室温开始随温度降低而升高, 耐低温性能优于 PUB, 这可能是因为 PUA 使用的固化剂为脂肪族多异氰酸酯, 固化后交联网络中带有柔性的脂肪链, 因而低温韧性要优于用芳香族多异氰酸酯固化的 PUB, 所以 PUA 低温剪切强度较高; 但当温度高于室温时, PUB 的耐温性能又优于 PUA, 这可能是 PUB 固化剂中引入了苯环, 链段刚性增加所致.

Table 1 The shear strength of carborane-containing polyurethane adhesives PUA and PUB^a

PU adhesives containing carborane	Shear strength at different temperature (MPa)						
	-150°C	-70°C	25°C	50°C	100°C	150°C	200°C
PUA	23.32	21.30	19.64	12.66	3.81	2.59	1.76
PUB	17.04	16.88	18.38	16.45	6.90	3.87	2.63

^a The shear strength of PUA and PUB was tested by the method of GB 7124-86.

2.5 碳硼烷改性聚氨酯胶黏剂 PUA 和 PUB 的热性能测试

图 5(a), 5(b) 分别是 PUA 和 PUB 的 DSC 曲

线, 曲线 (a) 表明 PUA 加热至 250°C 开始有放热峰出现, 之前并没有明显的放热吸热过程, 而曲线 (b) 表明 PUB 加热至 300°C 才有放热峰出现, 说

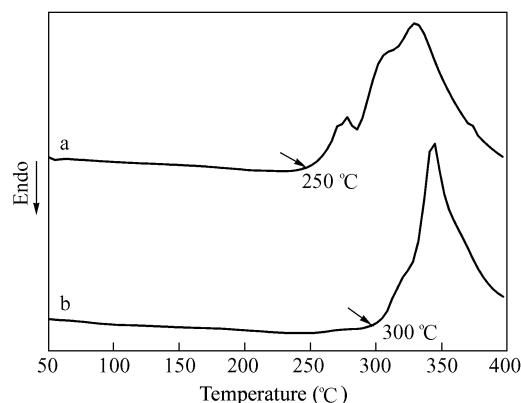


Fig. 5 DSC curves of PUA and PUB under nitrogen at a heating rate of 10 K/min

明 PUB 发生变化的温度比 PUA 提高了 50℃, 进一步说明采用芳香族固化剂制备的 PUB 其热稳定性优于采用脂肪族固化剂的 PUA; 但是即使是 PUA, 其热稳定性也优于通用聚氨酯胶黏剂, 这是因为碳硼烷笼状结构内聚能较大, 笼上没有活泼氢, 热降解温度高, 而且碳硼烷基团的缺电子结构

增强了高分子链间的相互作用力, 其体积庞大的笼状结构对相邻基团也起到了很好的屏蔽作用, 从而加强了 PU 的热稳定性。

3 结论

从低成本原料合成十硼烷后经 1,2-二乙酰氧甲基碳硼烷合成了重要的化学反应中间体, 1,2-二羟甲基碳硼烷 (BHMC), 控制 BHMC 与己二酰氯摩尔比并进行缩合反应, 制备了羟基封端的分子量 1000 左右的聚己二酸-1,2-双(羟甲基)碳硼烷酯 (CPE); 以 CPE 为甲组分, 分别以拜耳 N100 和 PAPI 为乙组分, 按照 $n(-OH) : n(-NCO) = 1:1$ 和 $1:1.05$ 配制了无溶剂型聚氨酯胶黏剂 PUA 和 PUB, 二者均可以在 $-150 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内使用, PUB 高温剪切强度及热稳定性均优于 PUA. 以上说明主链中引入碳硼烷基团不仅没有破坏聚氨酯胶黏剂优异的低温性能, 还可以改善其高温性能, 为将来作为结构胶黏剂应用于更广泛的领域打下了基础。

REFERENCES

- Vladimir I B. Chem Rev, 1992, 92(2): 209 ~ 223
- Jaromir P. Chem Rev, 1992, 92(2): 269 ~ 278
- Hosmane N S, Maguire J A. Eur J Inorg Chem, 2003, (22): 3989 ~ 3999
- Tian Erxiu (田尔琇). Chinese Chemical Society (化学通报), 1964, (10): 22 ~ 29
- Williams R E. Chem Rev, 1992, 92(2): 177 ~ 207
- Henderson L J, Keller T M. Macromolecules, 1994, 27(6): 1660 ~ 1661
- Colquhoun H M, Herbertson P L, Wade K. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34(12): 2521 ~ 2523
- Sundar R A, Keller T M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1997, 35(12): 2387 ~ 2394
- Zhou Q, Mao Z J, Ni L Z, Chen J D. J Appl Polym Sci, 2007, 104(4): 2498 ~ 2503
- Petrova A P. Polym Sci Ser C, 2007, 49(3): 251 ~ 254
- Velankar S, Cooper S L. Macromolecules, 1998, 31(26): 9181 ~ 9192
- Wang Jing (王婧), Jiang Tianying (蒋天堂), Lian Yanqing (连彦青), Tuo Xinlin (庾新林). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (1): 15 ~ 21
- Gao C H, Chen M Y, Ni J N, Hua J J, Xu X M, Lin W W, Zheng Q. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(2): 219 ~ 229
- Liu Jin (刘瑾), Ma Dezhu (马德柱), Chen Xiaoming (陈晓明). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (2): 221 ~ 226
- Yuan Kaijun (袁开军), Jiang Zhi (江治), Li Shufen (李疏芬), Zhou Yunji (周允基). Polym Mater Sci Eng (高分子材料科学与工程), 2005, 21: 51 ~ 58
- Kordomenos P I, Kresta J E, Frisch K C. Macromolecules, 1987, 20(9): 2077 ~ 2083
- Chiang L Y, Wang L Y, Kuo C S. Macromolecules, 1995, 28(22): 7574 ~ 7576
- Zuo M, Takeichi T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1997, 35(17): 3745 ~ 3753
- Masiulonis B, Zielinski R. J Appl Polym Sci, 1985, 30(7): 2731 ~ 2741
- Wang L F, Ji Q, Glass T E, Ward T C, McGrath J E, Muggli M, Burns G, Sorathia U. Polymer, 2000, 41(13): 5083 ~ 5093
- Dunks G B, Barker K, Hedaya E, Hefner C, Ordonez K P, Remec P. Inorg Chem, 1981, 20(6): 1692 ~ 1697
- Fein M M, Grafstein D, Paustian J E, Bobinski J, Lichstein B M, Mayes N, Schwartz N N, Cohen M S. Inorg Chem 1963, 2(6): 1115 ~ 1119
- Wynn R W. US patent, C07B, 2901516. 1959-08-25

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBORANE CONTAINING POLYESTER AND DERIVED POLYURETHANE ADHESIVES

CHEN Shan, ZHAO Juan, CHEN Gong, HUANG Pengcheng

(Laboratory of Polymer Chemistry, School of Materials and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract $B_{10}H_{14}$ was prepared from $NaBH_4$ *via* oxidation of $B_{11}H_{14}^{-1}$, and the Lewis base acetonitrile attacked the high electron density vertices on the $B_{10}H_{14}$ cage to form the complex, 6,9-bis-(acetonitrile)-decaborane. 1,2-Bis-(acetoxymethyl) carborane (BAMC) was obtained by the reaction of 6,9-bis-(acetonitrile) decaborane and 1,4-diacetyl-2-butyne, which was then hydrolyzed to form 1,2-bis-(hydroxymethyl)-carborane (BHMC). Hydroxy-terminated polyester containing carborane was prepared *via* the condensation polymerization of 1,2-bis-(hydroxymethyl) carborane and adipyl chloride by controlling the molar ratios of diol and dichloride. The structures and purity of the monomers and polyester were confirmed by FTIR, ^1H -NMR, ^{11}B -NMR and element analysis. It was found that the ^{11}B -NMR of BAMC and BHMC was similar, which demonstrated carborane had high chemical stability. Two kinds of solvent-free polyurethane adhesives (PUA and PUB) were prepared based on carborane-polyester, N100 and PAPI, and their shear strength and thermal properties were determined. The results showed PUA and PUB could be used in the range of $-150 \sim 200^\circ C$, and they could provide higher stability of adhesive joints to elevated temperatures than the normal PU adhesives. DSC showed that the exothermic peak of PUA appeared at $250^\circ C$, while the one of PUB appeared at $300^\circ C$, which demonstrated PUB had better thermal stability than PUA. The difference in properties of PUA and PUB derives from the different structures of curing agents. Therefore, introduction of carborane into PU adhesives not only retains the excellent low temperature resistance of PU, but also improves their thermal resistance.

Keywords Decarborane, Carborane-polyester, Polyurethane adhesive, Curing agent, Thermal stability