

## 一锅法合成含磺酸基超支化聚氨酯\*

林华玉 孔丽芬 梁 晖 卢 江\*\*

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

**摘 要** *N*-三羟甲基甲基氨基乙磺酸(TES)的胺基与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)环上活性较高的NCO在低温15℃下发生选择性反应,生成AB<sub>3</sub>型单体.随后提高反应温度(70~90℃),使AB<sub>3</sub>型单体原位聚合,一锅法合成出含磺酸基超支化聚氨酯.随着聚合温度的提高,超支化聚氨酯的支化度、分子量及分子量分布系数变大.90℃时,聚合产物的 $M_n$ 为22410,支化度达到0.87.以此含磺酸基超支化聚氨酯为基础制得的聚合物电解质膜具有良好的耐热性、机械强度,其锂盐室温(约25℃)的离子电导率为 $3.1 \times 10^{-5}$  S/cm,100℃达到 $1.4 \times 10^{-3}$  S/cm.

**关键词** 超支化聚氨酯,磺酸盐,聚合物电解质

超支化聚氨酯是一类含有大量氨基甲酸酯基(—NHCOO—)重复单元的具有高度支化结构的大分子.与其它超支化聚合物一样,超支化聚氨酯具有分子内存在空腔,表面富集大量端基的独特三维结构以及难结晶和优良的溶解性等特点,在涂料助剂<sup>[1]</sup>、印刷油墨<sup>[2]</sup>、固-固相变储能材料<sup>[3,4]</sup>及形状记忆材料<sup>[5,6]</sup>等方面具有广泛的应用前景,是近年来超支化聚合物的研究热点之一.

由于合成聚氨酯原料中的异氰酸酯基的反应活性很高,在室温下和羟基之间无法共存,因此在制备超支化聚氨酯时,通常需要首先合成AB<sub>2</sub>型单体,再进一步缩聚得到超支化聚合物<sup>[7~11]</sup>.这种方法的缺点是AB<sub>2</sub>型单体合成起来费时费力,往往还价格昂贵.Yan<sup>[12]</sup>和Voit<sup>[13]</sup>2个研究小组利用分子内基团活性的差异采用商业化或容易得到的原料在低温下生成AB<sub>n</sub>型的单体,再提高反应温度通过原位聚合合成超支化聚氨酯便更具有实际应用意义.本文通过*N*-三羟甲基甲基氨基乙磺酸(TES)的胺基与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)环上活性较高的仲NCO基团在低温(15℃)下发生选择性反应,生成AB<sub>3</sub>型单体,进一步提高反应温度(70~90℃),使AB<sub>3</sub>型单体原位聚合,一锅法合成出新型含磺酸基超支化聚氨酯.通过用二正丁胺封端,得到了纯净的AB<sub>3</sub>型单体模型化合物,其结构用MS和<sup>13</sup>C-NMR表征

得以证实.由于含磺酸基,这种超支化聚氨酯磺酸盐可用于制备固体高分子电解质.高分子固体电解质目前在电子、医疗、空间技术、电致变色、光电化学和传感器等方面有着广泛的用途.超支化聚合物由于具有较强的溶盐能力而被用于制备聚合物固体电解质<sup>[14,15]</sup>,其中研究得比较多的是磺酸型超支化聚合物为基础的聚合物电解质<sup>[16~18]</sup>.但目前超支化聚合物磺酸盐均需经过较复杂的合成步骤才能得到,并且磺酸基往往仅存在于超支化聚合物的末端,含量较低,这些影响了其在实际中的应用.本文通过简易的合成方法可以得到一种分子中含有大量磺酸盐的超支化聚氨酯,该超支化聚氨酯磺酸盐目前鲜见文献报道,并且所用的原料都已经工业化生产.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业级),德国德固萨公司;*N,N*-三羟甲基甲基氨基乙磺酸(TES,≥99%),广州捷倍思生物科技有限公司;聚乙烯醇缩丁醛(PVB,丁醛基45%~49%),国药集团化学试剂有限公司;1,6-己二异氰酸酯(HDI)三聚体,日本聚氨酯公司;氢氧化锂(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;其它试剂均为分析纯,直接使用.

\* 2011-12-27 收稿,2012-03-17 修稿;广东省自然科学基金(基金号 S2011010001311)资助项目.

\*\* 通讯联系人,E-mail:gaofenzi@mail.sysu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11403

## 1.2 超支化聚氨酯磺酸盐的合成

在干燥接有恒压滴液漏斗的圆底两颈烧瓶中,在  $N_2$  保护下加入 4.58 g (0.02 mol) TES、60 mL  $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF) 及 6 mL 成盐剂三乙胺. 在滴液漏斗中加入 4.44 g (0.02 mol) IPDI 和 20 mL DMF. 于  $15^\circ\text{C}$  搅拌下滴加 IPDI 的 DMF 溶液, 1 h 滴完, 继续反应 30 min. 然后将体系的温度升高至  $70 \sim 90^\circ\text{C}$ , 并在该温度下反应 24 h, 加 0.5 mL 二正丁胺终止反应. 把反应液倒入乙醚中, 产物沉淀后真空干燥, 得到含磺酸铵盐的超支化聚氨酯. 超支化聚氨酯磺酸铵盐溶液经阳离子交换树脂离子交换后, 再用 LiOH 溶液中和, 真空旋转蒸发除去部分溶剂, 再用乙醚沉淀, 真空干燥后得到含磺酸锂盐的超支化聚氨酯.

## 1.3 聚合物电解质膜的制备

将 1.6 g 超支化聚氨酯磺酸盐、2.4 g PVB、0.12 g HDI 三聚体溶于 40 mL DMF 中,  $80^\circ\text{C}$  下搅拌反应 4 h 后, 将得到的透明黏稠液体浇铸到聚四氟乙烯模具中, 在  $40^\circ\text{C}$ 、 $N_2$  气氛下蒸发除去溶剂, 再真空干燥得到聚合物电解质膜.

## 1.4 结构表征及性能测试

$^{13}\text{C}$ -NMR 谱分析在 Varian Unity Inova 300 核磁共振仪上进行, 以 DMSO 为溶剂. ESI 采用 LCMS-2010A 液相色谱质谱联用仪, 甲醇为溶剂.

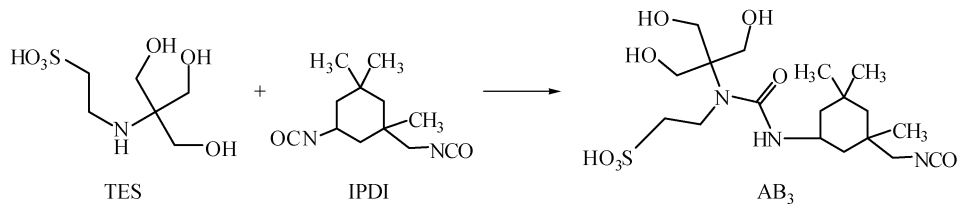


Fig. 1 Formation of  $AB_3$  monomer via the reaction of TES and IPDI

图 2 为 IPDI 与 TES 在  $0^\circ\text{C}$  及  $15^\circ\text{C}$  反应所得产物的 ESI 谱图. 由  $0^\circ\text{C}$  下产物的 ESI 谱图 (图 2 (a)) 可以看出, 除了 IPDI 的 2 个 NCO 分别连上 TES 和 DBA 所得的目标化合物的负离子峰 ( $m/z = 579$ ) 之外, TES 的负离子峰 ( $m/z = 228$ ) 以及 IPDI 的 2 个 NCO 被 DBA 封端产物的负离子峰 ( $m/z = 480$ ) 也清晰可见, 即在  $0^\circ\text{C}$  下原料未能反应完全. 脂肪族异氰酸酯 IPDI 的 NCO 基团及 TES 仲胺基的反应活性较低, 且 TES 的位阻较大, 故在较低温度下两者间的反应不易进行得完全. 将反应温度升至  $15^\circ\text{C}$ , 其 ESI 谱图 (图 2 (b)) 上, 无残余原料和其他杂质的离子峰, 仅出现  $m/z =$

分子量及分子量分布由 Waters-Breeze GPC 仪测定 (Ultrahydrogel TM 250、500 柱子, Waters 2414 折光指数检测器), 测试温度为  $35^\circ\text{C}$ , DMF (含 1 g/L LiCl) 为流动相, 流速 1 mL/min. 热分析 (TGA) 数据以 Netzsch TG-209 热分析仪上测得, 氮气保护, 升降温速度均为  $20\text{ K/min}$ . 拉伸强度用岛津 AG1001C 拉力试验机测定, 拉伸速度为  $50\text{ mm/min}$ . 电导率使用 Solartron 的 1287 和 1255B 电化学工作站阻抗分析仪测试, 采用两电极法, 交流阻抗扰动电压 10 mV. 测定时, 经过预处理的膜被冲成直径为 10 mm 的圆片样品, 放入两块直径为 10 mm 的圆型金电极之间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $AB_3$ 型单体的形成

利用 IPDI 2 个 NCO 基团之间的活性差异<sup>[13]</sup>, 先让其环上活性较高的 NCO 基团<sup>[13, 19]</sup>与 TES 的仲胺基在低温下选择性反应, 原位生成  $AB_3$  型单体 (图 1). 随后提高温度使  $AB_3$  型单体聚合, 合成超支化聚氨酯.  $AB_3$  型单体的生成, 温度控制是关键. 在较低温度  $0^\circ\text{C}$  或  $15^\circ\text{C}$  下反应 1.5 h 后, 使用二正丁胺 (DBA) 封端未反应的 NCO 活泼基团, 再用 ESI 跟踪分析产物的组成.

579 的目标化合物的负离子峰. 从 TES 含有 1 个仲胺基和 3 个伯羟基的化学结构看, 仅有仲胺基参与了反应才会出现单一的离子峰, 表明 IPDI 与 TES 按图 1 所示的机理定量反应生成的目标化合物  $AB_3$  单体.  $AB_3$  单体的结构进一步被  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱和  $^{13}\text{C}$  DEPT-135 谱 (DEPT, distortionless enhancement by polarization transfer) 证实 (图 3).

### 2.2 超支化聚氨酯的合成

由上可得知, IPDI 与 TES 在  $15^\circ\text{C}$  下反应生成  $AB_3$  型单体 (A 为  $-\text{NCO}$ , B 为  $-\text{OH}$ ). 随后在较高温度 ( $70 \sim 90^\circ\text{C}$ ) 下使  $AB_3$  单体原位聚合, 便可生成超支化聚氨酯. 聚合反应过程中体系黏度不

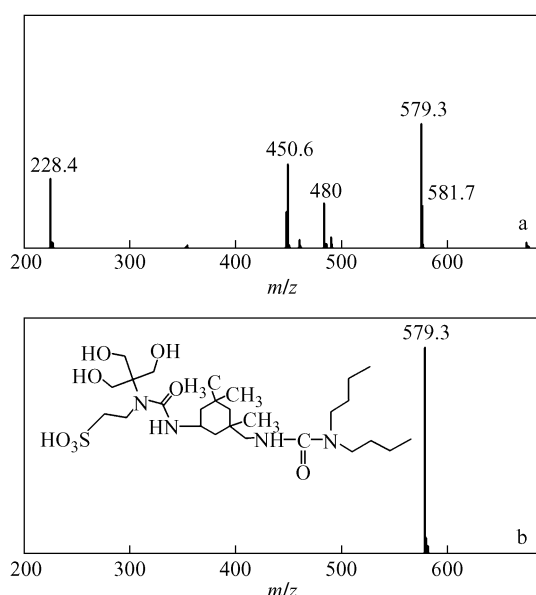


Fig. 2 ESI spectra of products from the reaction of TES and IPDI at 0°C (a) and 15°C (b)

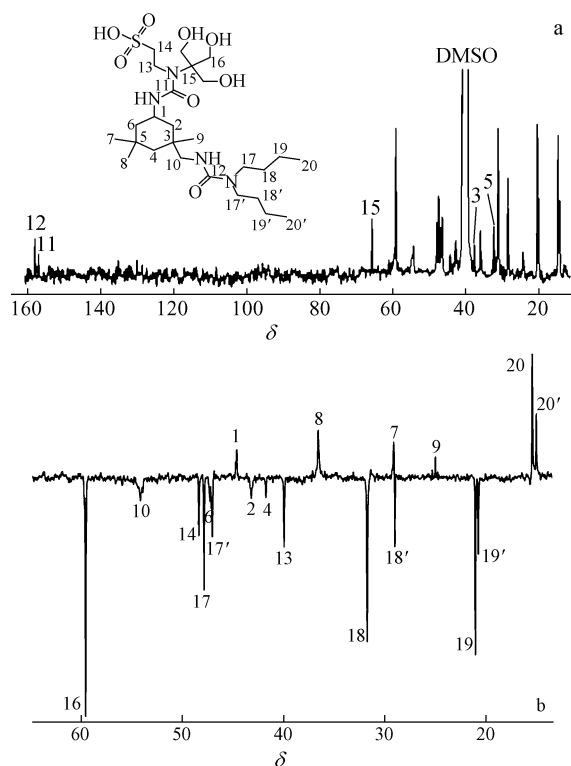


Fig. 3  $^{13}\text{C}$ -NMR (a) and DEPT-135 (b) spectra of DBA-capped  $\text{AB}_3$  monomer

断增大,但不产生凝胶,所得产物能溶解于 DMF、DMSO、乙醇等极性溶剂中. 聚合 24 h 后用 GPC 测定产物分子量,结果表明,随着聚合温度的提高,聚合产物的分子量及分子量分布系数变大(数据见表 1),即提高温度有利于  $\text{AB}_3$  单体的聚

合.

**Table 1** Characterization of hyperbranched polyurethanes obtained with TES and IPDI

| Temperature (°C) | $M_n$ | $M_w/M_n$ | Degree of branching |
|------------------|-------|-----------|---------------------|
| 70               | 7600  | 2.06      | 0.69                |
| 80               | 10300 | 2.80      | 0.83                |
| 90               | 22400 | 3.36      | 0.87                |

支化度是表征超支化聚合物结构特征的关键参数. 所得超支化聚氨酯中可能会有 4 种结构单元: 树枝状单元(D)、半树枝状单元(SD)、线型单元(L)和末端单元(T),如图 4 所示.

利用  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱可以测定支化度<sup>[20]</sup>, TES 单元的季碳吸收峰由于以上 4 种不同的重复单元结构而发生分裂. 如图 5 所示, 70°C 聚合时 TES 单元的季碳在  $\delta = 65 \sim 73.5$  区间内分裂为 4 个峰, 对应于 D、SD、L 和 T 4 种结构单元. 但当聚合温度大于 80°C, 线型单元 L 的吸收峰几乎消失. 对于  $\text{AB}_3$  单体, 其聚合产物的支化度(DB)可由下式计算<sup>[21]</sup>:

$$\text{DB} = (2N_D + N_{SD}) / [2N_D + (4/3)N_{SD} + (2/3)N_L]$$

结合  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱吸收峰面积, 支化度的计算出结果见表 1. 由此可见, 所得聚合物支化度较高, 且随聚合温度的增大而增大, 当聚合温度为 90°C 时, 支化度可达到 0.87, 这与上述分子量随聚合温度的增大而增大的测定结果吻合.

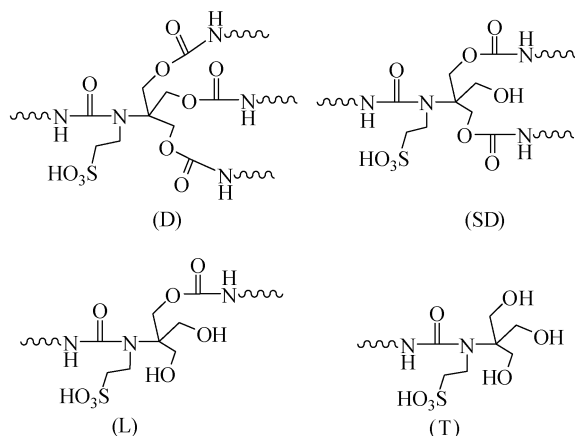


Fig. 4 Structure of dendritic (D), semidendritic (SD), linear (L) and terminal (T) units

由于含有端羟基、脲基和磺酸基等强极性官能团, 所得超支化聚氨酯具有很高的玻璃化转变温度  $T_g$ , 70°C, 80°C 和 90°C 下聚合产物的  $T_g$  分别达到 151°C, 166°C 和 174°C (图 6), 表明聚合物具有很好的耐热性能.

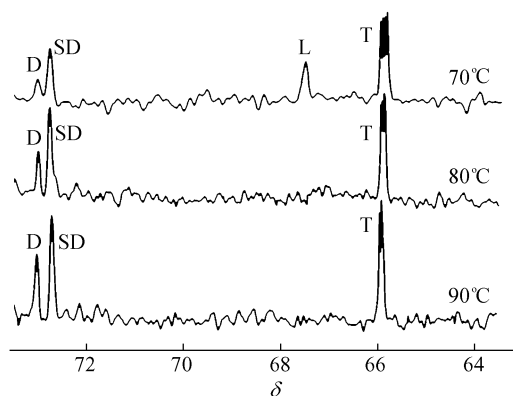


Fig. 5  $^{13}\text{C}$ -NMR signals corresponding to dendritic (D), semidendritic (SD), linear (L) and terminal (T) units

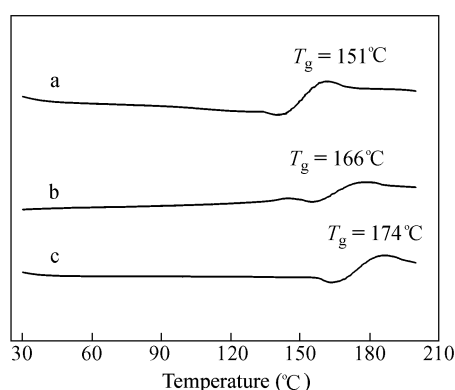


Fig. 6 DSC curves of hyperbranched polyurethanes obtained via the reaction of TES and IPDI at 70°C (a), 80°C (b) and 90°C (c)

### 2.3 超支化聚氨酯电解质制备

以上所合成的超支化聚氨酯的重要特征是含有大量的磺酸盐基团,采用聚乙烯醇缩丁醛作为骨架聚合物与超支化聚氨酯磺酸盐复合,再经多异氰酸酯交联(以提高强度和耐溶剂性),便可得到聚合物电解质膜.力学强度测试结果表明电解质膜机械性能良好,当超支化聚氨酯磺酸盐的含量为40%时,其拉伸强度达到16.2 MPa(铵盐)

和17.1 MPa(锂盐),达到实际应用所需强度.热失重分析(TGA)结果表明高分子固体电解质同时具有较好的热稳定性.如图7所示,铵盐或锂盐电解质1%失重温度大于220°C,10%失重温度分别为320°C和330°C.利用阻抗分析仪测定了固体聚合物电解质膜的离子电导率(干态),室温(约25°C)的电导率为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ (铵盐)、 $3.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ (锂盐),100°C达到 $5.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (铵盐)、 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (锂盐).温度升高,体系自由体积增加,链段的运动能力提高,有利于正离子的迁移,从而电导率上升.

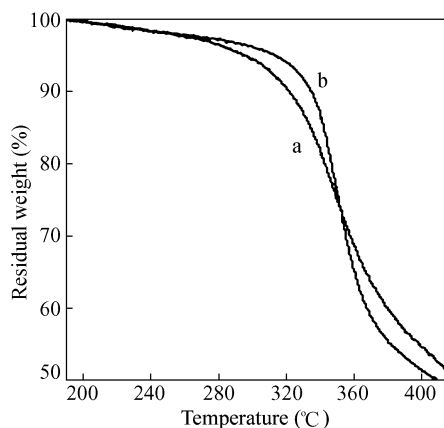


Fig. 7 TGA curves of polymer electrolytes based on hyperbranched polyurethane sulfates: (a) ammonium salt and (b) lithium salt

## 3 结论

利用IPDI 2个NCO基团之间的活性差异,先让其环上活性较高的仲NCO基团与TES的仲氨基在低温下选择性反应,生成 $\text{AB}_3$ 型单体,再提高反应温度,使 $\text{AB}_3$ 型单体原位聚合,方便地合成出含磺酸基超支化聚氨酯.以磺酸基超支化聚氨酯为基础制得的聚合物电解质膜具有良好的耐热性、机械强度和导电性能.

## REFERENCES

- Xu G, Shi W F. Prog Orga Coat, 2005, 52(2): 110 ~ 117
- Bruchmann B, Bedat J, Kaczun J, Poganiuch P. US 7939583. 2011-05-10
- Cao Q, Liu P S. Eur Polym J, 2006, 42(11): 2931 ~ 2939
- Liao L, Cao Q, Liao H Q. J Mater Sci, 2010, 45: 2436 ~ 2441
- Cao Q, Liu P S. Polym Bull, 2006, 57(6): 889 ~ 899
- Chickiyan S A, Sultan N. J Appl Polym Sci, 2011, 120: 725 ~ 734
- Chickiyan S A, Sultan N. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47(13): 3337 ~ 3351
- Vanjinathan M, Shanavas A, Raghavan A, Sultan Nasar A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45: 3877 ~ 3893

- 9 Rannard S P, Davis N J, Herbert I. *Macromolecules*, 2004, 37: 9418 ~ 9430
- 10 Hong L, Cui Y J, Wang X L, Tang X Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 344 ~ 350
- 11 Spindler R, Fréchet J M J. *Macromolecules*, 1993, 26: 4809 ~ 4813
- 12 Gao C, Yan D Y. *Macromolecules*, 2003, 36: 613 ~ 620
- 13 Abdelrehim M, Komber H, Langenwalter J, Voit B, Bruchmann B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 3062 ~ 3081
- 14 Takahito I, Osamu Y. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 824 ~ 829
- 15 Takahito I, Osamu Y. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 637 ~ 640
- 16 Takahito I, Takahiro S, Yuki T, Masashi T, Takahiro U, Masataka K, Yuichi A. *Electrochim Acta*, 2010, 5: 1419 ~ 1424
- 17 Takahito I, Yohei H, Takahiro U, Masataka K, Yuichi A, Atsuo S. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 185 ~ 189
- 18 Chen Jianjun (陈建军), Wang Xinling (王新灵), Tang Xiaozhen (唐小真). *Polymer Materials and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2002, 18(3): 143 ~ 146
- 19 Rochery M, Vroman I, Lam T M. *J M S-Pure Appl Chem*, 2000, A37(3): 259 ~ 275
- 20 Fornof A R, Glass T E, Long T E. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 1197 ~ 1206
- 21 Lach C, Frey H. *Macromolecules*, 1998, 31: 2381 ~ 2383

## ONE-POT SYNTHESIS OF SULFONIC ACID GROUP-CONTAINING HYPERBRANCHED POLYURETHANE

Hua-yu Lin, Li-fen Kong, Hui Liang, Jiang Lu

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

**Abstract** A novel sulfonic acid group-containing hyperbranched polyurethane was synthesized by the reaction of *N*-tris(hydroxymethyl)methyl-2-aminoethanesulfonic acid (TES) and isophorone diisocyanate (IPDI) with a one-pot method. The amino group of TES added selectively to the secondary isocyanate group of IPDI at low temperature (15°C) to afford an AB<sub>3</sub> type monomer. The resultant AB<sub>3</sub> monomer could be polymerized in situ at high temperature (70 ~ 90°C) to give hyperbranched polyurethanes. The degree of branching (DB), molecular weight and molecular weight distribution (MWD) of the hyperbranched polyurethane increased with increasing polymerization temperature. The number average molecular weight ( $M_n$ ), MWD and DB of the polymer obtained at 90°C were 22410, 3.36 and 0.87, respectively. The polymer electrolytes based on the obtained hyperbranched polyurethane sulphonate had good heat stability and high tensile strength. The temperature for 1% weight loss was more than 220°C, and the tensile strength was up to 17 MPa. The ionic conductivity of the polymer electrolyte (lithium salt) was  $3.1 \times 10^{-5}$  S/cm at room temperature (*ca.* 25°C),  $1.4 \times 10^{-3}$  S/cm at 100°C.

**Keywords** Hyperbranched polyurethane, Sulphonate, Polymer electrolyte