



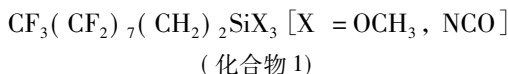
氟化聚合物涂层材料和全氟聚合物 电解膜单体合成新方法

摘 要: 利用 PERFECT 法开发出一种新的氟化聚合物防污涂层材料 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 该法采用了直接与氟元素氟化反应, 氟化反应是该方法的一个关键步骤。通过非氟化聚乙二醇(PEG)和全氟酰氟化物反应, 得到部分氟化酯, 对该氟化酯进行直接氟化, 然后通过甲醇解将全氟酰氟引入到相应的化合物上, 最终得到用于表面处理的涂层材料和起始物全氟酰氟化物的甲基酯。合成出一种新的全氟磺酸双功能单体 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_2$, 该单体可应用于合成燃料电池(PEMS)的聚合物电解质膜。

关键词: 直接氟化; 防污涂料; 表面处理; 聚合物电解质膜; 燃料电池

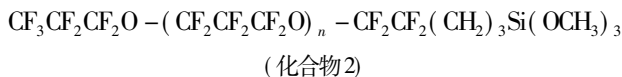
0 前言

如今, 有机氟化合物是一类必不可少的材料, 特别最近在 IT、电子和医疗中的应用^[1]。例如, 有机氟化合物的低表面能, 导致其具有拒水拒油的性能, 因此, 可利用有机氟化物作为拒水拒油膜的表面处理剂。期望有机氟化合物可作为玻璃、汽车或显示器(液晶显示器、CRT 显示器、投影显示器、等离子体显示器、EL 显示器等)的防污涂层材料。可将化合物 1 作为一种候选物^[2-3]。



当化合物 1 应用于基材表面, 其可水解基团受基材表面羟基或水份作用而水解, 形成硅醇基。一旦硅醇基键合于基材, 全氟烷基将面向空气侧, 化合物 1 涂覆膜就可展示出拒水作用^[4]。

然而, 全氟烷基高度结晶并且不易移动, 化合物 1 涂覆膜并没有足够的能力去除油和脂肪污渍。为了解决这个问题, 有人报道了含有全氟聚醚基的化合物 2^[5]。



因为僵硬的全氟烷基被氧原子和 C-O-C 键分开, 使全氟聚醚(PFPE)基有了灵活的结构, 具有很高的运动性, 使化合物 2 涂覆膜具有高效消除油和脂肪污渍的能力, 同时也可拒水和拒油。

然而, 化合物 2 中, 聚醚基的运动性并不充分,

并且油和脂肪污渍的去除效率并不足够高, 因为聚醚基中的氧原子和碳原子的比例仍然很小。从分子设计的角度看, $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 作为重复单元是理想的。然而, 并没有构建这种分子的合成方法, 虽然可以利用氟化石油工业的中间体合成化合物 2。

有机氟化合物也显示出化学和热稳定性, 这种稳定性归因于 C-F 键的本性。虽然 C-F 键高度极化, C 和 F 原子之间的静电引力使 C-F 键具有稳定性^[6]。因此, 由于 C-F 键具有较好的热稳定性、化学稳定性和导电性, 全氟磺酸离聚物通常用作燃料电池的聚合物电解质膜^[7](PEMs)。但是, 其性能仍然不理想。

为了实现更高的电导率, 必须增加单位数中的磺酰基数。另一方面, PEMs 应该有一定的机械强度, 以组装膜电极组件。为了提高磺酰基数, 传统单磺化单体越来越多地被使用, 得到的共聚物具有许多分支, 并且用该共聚物制备的质子交换膜机械强度会降低。双功能单体有望克服这一难题。但是, 一直没有可行的合成方法来合成这种分子。

另一方面, 曾报道了一种全新的全氟分子的合成方法, PERFECT(酯化化合物的全氟化, 然后热分解反应)工艺^[8], 因为利用了碳烃分子进行有机合成, 这样就可以构建新的氟化物。例如, 非氟化伯醇可以转换成相应的全氟酰氟化物(图 1)。用于硬盘驱动器(HDD)的 PFPE 润滑剂^[9] Afluid, PFPE 表面活性剂^[10] 和用于离子交换膜的全氟烷基磺酰氟化物^[11], 都可以用 PERFECT 工艺合成。因此, 据认

为,利用该工艺可以合成出以上提到的分子。

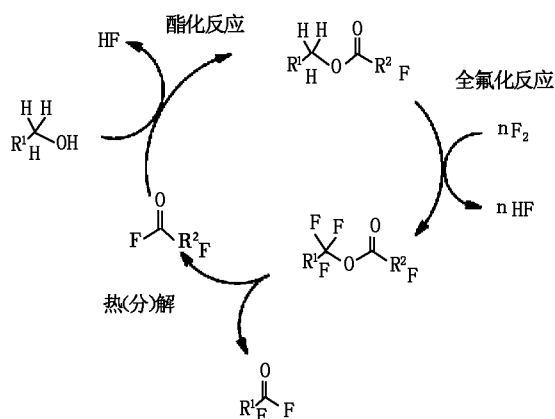


图1 PERFECT 工艺

在此,报道了一种 PFPE 衍生物的合成方法,它以 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$ 作为重复单元,即 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (3),并合成了全氟二(烷基磺酰)单体 $\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})_2$ (4)。也提及了前者拒水拒油和防黏特性的评价方法。

对于全氟聚醚(PFPE)衍生物3,以聚乙烯醇单甲醚(5)作为起始原料,如图1所示。目标物全氟二(烷基磺酰)单体4考虑利用 PERFECT 工艺合成,图2展示该反应反向合成工艺。

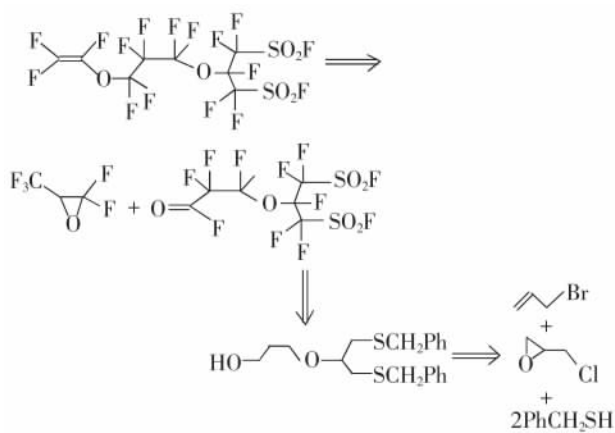


图2 全氟二(烷基磺酰)单体的反向合成

1 实验

1.1 总体说明

所有沸点测试都没经过校正。红外光谱测试用 Nicolet Impact 410 光谱仪。核磁共振光谱使用 JEOL AL-300 或 EX-400(四甲基硅烷作为 ^1H 和 ^{13}C 内标物,三氯氟甲烷作为 ^{19}F 内标物)。高分辨质谱

通过 JEOL SX-102A 测定,并连接有 HP 5890 和 60 m 长的毛细管柱,J&W DB1301。

凝胶渗透色谱(GPC)测定平均数均分子量(M_n)和平均重均分子量(M_w)。流动相使用 R225 混合溶剂(二氯五氟丙烷,ASAHIKLIN® AK-225G,旭硝子有限公司)和六氟异丙基醇(HFIP)(AK-225G/HFIP = 99/1,体积比)。分析柱用两种 PL-gel MIXED-E(聚合物实验室有限公司)串联使用。检测器采用蒸发光散射检测器(ELSD,岛津公司),GPC 测试柱温为 37°C ,流动相流速为 1.0 mL/min 。

使用 5 种全氟聚醚作为测量分子量的标准品,其分子量分布(M_w/M_n)小于 1.1 和分子量在 1 300 和 10 000 之间。

元素氟通过 Fluorodec™30 产生,氟气公司(英国)。元素氟是一种有毒且腐蚀性极强的气体,气相状态下接触有机化合物可能会产生爆炸。处理时必须非常谨慎!氟化氢(bp. 19.5°C),反应过程中氟化氢发生液相和气相转变,它 also 具有高度腐蚀性,皮肤接触会导致严重烧伤。必须小心!使用之前必须除去所有碳烃类润滑脂,设备使用元素氟钝化。

在一个小规模氟化反应中,使用 1,1,2-三氟三氯乙烷(CFC-113, $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$)作为溶剂。虽然 CFC-113 使用受到监管,为方便起见,实验还是以此作为例子,因为它远远比其他溶剂便宜(Aldrich 公司)。必须小心,以避免环境排放!

聚乙二醇单甲醚(5, Uniox M-400, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$, 平均分子量 400, NOF 公司)作为 PFPE 衍生物 3 合成的起始原料。其他试剂购置于关东化工(日本)。直接使用商业上获得的材料,除非另有说明。所有对氧气和/或潮湿敏感的反应都在氮气气氛下进行,并使用磁力搅拌。大型层析柱, Biotage Flash 150M 预填充柱(KP-Sil 硅, 15 cm 内径 \times 30 cm 长)。

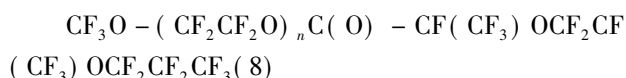
1.2 合成防污涂层材料的一般步骤

1.2.1 防污涂层材料的合成

$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}(\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (7)

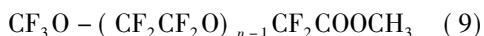
在使用之前,所有玻璃烧瓶在 120°C 干燥箱中烘干。混合物 5 (25.0 g, 62.5 mmol), R225 (20.0 g, 98.5 mmol), 氟化钠 (1.20 g, 28.6 mmol) 和吡啶 (1.60 g, 20.2 mmol), 上述物质混合于烧瓶后, 10

℃下剧烈搅拌。反应 3.0 h 后加入全氟(2,5-二甲基-3,6-二氧杂壬酸)氟化物 6(46.6 g, 93.5 mmol) 于烧瓶中,同时保持烧瓶内部温度不高于 5℃。加样完成后,混合物在 50℃下搅拌反应 12 h,室温下反应 24 h。粗液减压过滤,并在 50℃真空干燥箱干燥 12 h。然后,原液溶解于 R225 中(100 mL),并用饱和碳酸氢钠盐水溶液(1 000 mL)洗 3 次。加入硫酸镁(1.0 g)到有机相,搅拌 12 h,并在压力下过滤去除。从回收的液体中,蒸发 R225,获得 7(56.1 g, 62.0 mmol, 99.0%, n 平均值: 7.3), 该物质室温下是液体。



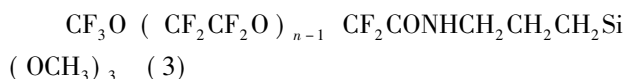
使用之前必须除去所有烃类润滑脂,设备使用元素氟钝化。CFC-113(1 560 g, 8.32 mmol) 加入到 3 000 mL 哈氏合金反应釜, 25℃搅拌反应。在反应釜的气体出口处,冷凝器保持 20℃下运行,氟化钠颗粒包装层和冷凝器在 -20℃串联连接。此外,安装液体返回线,便于冷凝液返回,并使冷凝器保持 -20℃,连接于反应釜。

反应釜用氮气置换 1.0 h,然后通入氟气,用氮气将氟气稀释到 10%(以下简称为 10%的氮氟),保持氮氟流量 24.8 L/h,时间 1 h。30 h 后,溶液 7(27.5 g, 31.3 mmol) 溶解于 CFC-113(1 350 g, 7.20 mol),将溶液 7 注入反应釜,同时注入相同流量的 10% 氮氟。然后,40℃下将 CFC-113(12 mL) 注入反应釜,同时注入相同流量的 10% 氮氟。然后,含有 1% 苯的 CFC-113(6 mL) 注入反应釜。此外,通入 10% 的氮氟 1.0 h 后,通入氮气 1.0 h。然后,60℃下真空干燥 6.0 h 以除去溶剂,获得液体 8(45.4 g, 29.6 mmol, 94.6%)。化合物的核磁共振分析结果证实,化合物 7 中氢原子总数的 99.9% 被氟原子取代,即化合物 8 是主要成分(n 平均值: 7.1)。



在 300 mL 茄子型聚四氟乙烯瓶中,加入甲醇(40.0 g, 1.25 mmol),氟化钠(5.60 g, 133 mmol) 和 R225(50.0 g, 246 mmol),混合氮气下搅拌反应。加入化合物 8(43.5 g, 28.3 mmol),通氮气,室温下剧烈搅拌反应 8 h。多余的甲醇和形成的 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 通过安装在冷凝管上的真空泵蒸馏掉。24 h 后,获得液体 9(26.8 g, 25.5 mmol, 90.3%)。获得物 9 的分子量

(M_n) 为 1718,分子量分布为 1.11。



在 100 mL 圆底烧瓶中,获得物 9(33.1 g, 31.6 mmol) 和三甲氧基甲硅烷基丙基胺(10.580 g, 32.3 mmol) 混合后在室温下搅拌反应 2 h。然后,未反应物 10 和副产品甲醇通过减压蒸馏去掉,获得 3(32.3 g, 27.0 mmol),该物质在室温下是液体。化合物的核磁共振分析证实,化合物 9 中 98.0 mol% $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 被转换成 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

化合物 3 的分子量(M_n) 为 1 072,分子量分布为 1.33。

1.2.2 防污性能评价

合成后,以传统的防污材料 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1a) 为对照,评估化合物 3 的抗污性能。采用化合物 3 和 1a 作稀溶液,将其浸涂于玻璃上,如下所述。

玻璃基板用丙酮超声清洗 10 min,60℃干燥 10 min。将玻璃基板浸泡于 0.05% 的抗污材料溶液中,室温下浸渍 10 min。使用 ASAHIKLIN® AC6000 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_5$,旭硝子有限公司) 作为稀释剂。最后,玻璃在室温,相对湿度为 40%~60% 条件下固化 24 h。涂层完成后,对接触角、摩擦系数和耐磨性进行评价。

根据日本工业标准 JIS L0849(1 kg 载荷和 1 000 次往返磨损条件下) 对涂膜进行耐磨试验,该试验在有绒布基板表面上进行,并且该基板表面涂覆了一层薄膜。不同时间间隔测量水接触角,获得接触角与磨损周期的关系。

1.3 典型的全氟二(烷基磺酰) 单体合成步骤

1.3.1 1,3-二(苯基甲磺基) 丙烷-2-醇(11)

搅拌条件下,逐滴滴加 α -甲苯硫醇(507 g, 4.08 mol) 于溶剂为甲醇(2 L) 的氢氧化钠溶液中(163.3 g, 4.08 mol),10℃下 1 h 滴加完成。进一步逐滴滴加环氧氯丙烷(189 g, 2.04 mol),滴加 1 h。20℃下搅拌混合液 3.5 h,并添加 5 L 水。分离混合液,水相用甲基叔丁基醚(MTBE, $3 \times 1\,000$ mL) 萃取。合并有机相,用饱和氯化铵(3×200 mL) 洗涤,用 MgSO_4 干燥,过滤洗涤,蒸发溶剂可得 604 g 化合物 11(1.98 mol, 97%)。

获得的粗品 11 没进行纯化,用于下一步合成。

1.3.2 2-烯丙氧基-1,3-双(苯基甲磺基) 丙烷(12)

搅拌条件下,40 min内5℃下逐滴将溶液11(604 g, 1.98 mol,用无水四氢呋喃400 mL稀释)添加于NaH溶液中(84.6 g, 2.12 mol)(该溶液浓度60%,用2 L无水四氢呋喃稀释)。5℃下搅拌1 h后,进一步补充滴加烯丙基溴(252 g, 2.08 mol)45 min。20℃下搅拌反应19 h后,注入5 L水。分离混合物,水相用甲基叔丁基醚(3×1 000 mL)萃取。合并有机相,用饱和氯化铵(3×200 mL)洗涤,MgSO₄干燥,过滤洗涤,蒸发溶剂。硅胶柱层析用Biotage Flash 150M预填充柱(KP-SIL硅,15 cm内径×30 cm长),大量使用正己烷和乙酸乙酯(7:1)作为洗脱液,得到643 g化合物12(1.86 mol, 94%)。

1.3.3 4-氧杂-8-苯基-5-(苯基甲硫基甲基)-7-噻唑辛烷-1-醇(13)

1.5 h内10℃下逐滴将环己烯溶液11(312 g, 3.80 mol)添加于1.01 mol/L的硼-四氢呋喃混合溶液中(四氢呋喃为1 880 mL,1.90 mol)。5℃下搅拌3 h,进一步逐滴补充滴加化合物12(643 g, 1.98 mol),滴加1 h。10℃下混合搅拌17 h。逐滴滴加氢氧化钠溶液(84.3 g,2.11 mol,用700 mL水稀释)于混合物,10℃加热45 min。3.5 h内进一步逐滴滴加30%双氧水(700 mL,8.12 mol),在相同温度下搅拌15 min。温度保持在20℃。混合物注入3 L碳酸钾溶液(含3 kg碳酸钾)中,分离,水相用甲基叔丁基醚(3×800 mL)萃取。合并有机相,用MgSO₄干燥,过滤,并在真空条件下除去溶剂。硅胶柱层析用Biotage Flash 150M预填充柱(KP-SIL硅,15 cm内径×30 cm长),大量使用正己烷和乙酸乙酯(3:1)作为洗脱液,得到569 g产物13(569 g,1.57 mol,84%),回收得到化合物12(46.0 g,0.13 mol,7%)。

1.3.4 4-氧杂-8-苯基-5-(苯基甲基硫代甲基)-7-噻唑辛基全氟(2,5-二甲基-3,6-二氧杂壬酸)(14)

搅拌条件下,2 h内20℃下逐滴将化合物6(822 g,1.65 mol)添加于混合液中,该混合液由化合物13(596 g,1.57 mol)和三乙胺(175 g,1.73 mol)组成(用2.5 L二氯甲烷溶解)。滴加完成后,20℃下搅拌混合物3 h,依次用饱和碳酸氢钠溶液(2×80 mL),2 N盐酸溶液(2×900 mL)和饱和氯化铵溶液(500 mL)洗涤。有机相用MgSO₄干燥,过

滤,并在真空条件下去除溶剂,得到化合物14(1 323 g,1.57 mol,>98%)。

获得的粗品14没进行纯化,用于下一步合成。

1.3.5 6-氟磺酰基-5-(氟磺酰基甲基)-4-氧杂己基全氟(2,5-二甲基-3,6-二氧杂壬酸)(16)

在配有干冰冷凝器的烧瓶中加入化合物14(642 g,764 mmol),醋酸(1,350 mL)和水(150 mL)。搅拌条件下,向混合物中通入氯气,流量依次为600 mL/min(2.5 h)和75 mL/min(20℃,3.5 h)。混合物用冷却水冷却,以使反应温度不超过30℃。氯气通入完成后,混合物用氮气吹扫,并加水1.5 L。混合物用甲基叔丁基醚(3×500 mL)萃取。合并有机相,用500 mL水洗涤,MgSO₄干燥,过滤,蒸发溶剂,得到800 g粗品6-氯磺酰-5-(氯磺酰基甲基)-4-氧杂己基全氟(2,5-二甲基-3,6-二氧杂壬酸)(15)。

烧瓶中装入化合物15,KHF₂(239 g,3.06 mol),乙腈(1.5 L)和水(1.5 L)。该混合物20℃搅拌24 h,有机相与水相分离。水相用甲基叔丁基醚(200 mL)萃取。合并有机相,用水(2×200 mL)洗涤,MgSO₄干燥,过滤,并在真空条件下除去溶剂。残留物分为两层,去除上层(主要是α-氯甲苯),得到粗混合物(373 g),包括化合物16。硅胶柱层析用Biotage Flash 150M预填充柱(KP-SIL硅,15 cm内径×30 cm长),大量使用正己烷和乙酸乙酯(3:1)作为洗脱液,得到化合物16(269 g,354 mmol,46%来自化合物14),直接用于下一步液相氟化反应。

1.3.6 全氟[6-氟磺酰基-5-(氟磺酰基甲基)-4-氧杂己酰]氟化物(18)

将化合物6装入配有冷凝器的3 L不锈钢反应釜,保持冷凝器温度25℃,氟化钠颗粒包装层和冷凝器依次串联于反应釜的气体出口处,温度保持-10℃,为了保持冷凝液从冷凝器返回,装配液体返回线,同时冷凝器温度保持在-10℃,化合物6(4 520 g)在25℃下搅拌。将氮气通入系统1 h,再用流量为93.4 L/h,20%F₂/N₂通入系统0.5 h。以同样的速度通入20%F₂/N₂,反应釜内的压力提高到0.1 MPa,31.5 h内将溶液16(404 g,532 mmol)(用1 640 mL CFC-113溶解)注入反应釜。注入后,以同样的速度通入20%F₂/N₂8 h。将反应釜冷

却至室温,并用氮气吹扫。去除溶剂得粗混合物(643 g),包括全氟酯 17。

用烧瓶装进上述混合物(623 g)和 KF(3.16 g, 54.3 mmol)。将混合物加热 90 °C,维持 1.5 h。真空蒸馏得到化合物 18(99.5 g, 216 mmol, 36% 来自于化合物 16); bp: 77 ~ 78 °C / 40 mmHg。

1.3.7 全氟[9-氟磺酰基-8-(氟磺酰基甲基)-2-甲基-3,7-二氧杂壬酰]氟化物(19)

化合物 18(82.7 g, 180 mmol), CsF(2.33 g, 15.3 mmol) 和乙二醇二甲醚(18.0 g) 装入 200 mL 真空反应釜。混合搅拌,并在 5 °C 下引入六氟环氧丙烷(HFPO, 33.0 g, 199 mmol)。反应釜内部压力升高到 1.4 atm。进一步搅拌混合物 1 h。真空蒸馏得到化合物 19(38.9 g, 62.0 mmol) 和回收物 18(35.9 g, 78.0 mmol) (转换率 = 57%, 化合物 19 的产率: 60%); bp: 79 ~ 80 °C / 5 mmHg。

1.3.8 全氟[2-(氟磺酰基甲基)-3,7-二氧杂-8-壬烯]磺酰氟化物(4)

30 min 内 4 °C 下逐滴将化合物 19(35.6 g, 52.6 mmol) 添加于碳酸氢钾悬浮液中,该悬浮液溶剂为 59 mL 的乙二醇二甲醚,混合物搅拌反应 30 min,真空条件下,95 °C 下放置 8 d, 120 °C 下放置 2 d,以除去溶剂。

获得粗全氟[9-氟磺酰基-8-(氟磺酰基甲基)-2-甲基-3,7-二氧杂壬酸]钾(21.1 g, 29.7 mmol)。该钾盐在减压条件下(3 mmHg)加热至 200 °C。产生的气体用液氮陷阱校正。陷阱中的浓缩液用水(10 mL)洗涤,得到化合物 4(8.35 g, 13 mmol, 25%)。

2 结果与讨论

2.1 防污涂层材料的合成与评价

2.1.1 -(CF₂CF₂O)-作为重复单元的 PFPE 的合成

迄今,合成具有全氟聚乙二醇(PEG)结构的化合物相当有限。它只能通过液相氟化法得到。Lagow 等人报道了这一合成,他们利用与元素氟直接液相氟化^[12]。然而,该方法不能直接应用到合成 PFPE 衍生物 3,因为 3 在其一端有非氟官能团。以二醇和四氟乙烯为起始物合成 PFPEs 相当有效^[13]。然而,似乎很难将其应用到单官能 PFPE 衍生物 3 的合成中。

另一方面,PERFECT 法以部分氟化物为底物能实现这一反应,从非氟化醇合成开始^[9],合成工艺如图 3 所示。

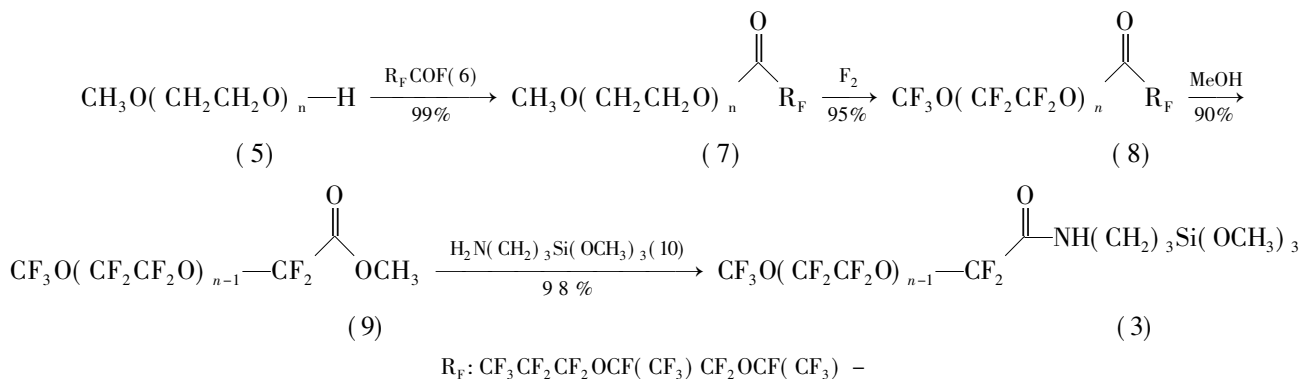


图 3 PFPE 衍生物 3 的合成

根据典型的 PERFECT 工艺^[8],首先,聚乙二醇单甲醚 5 与全氟酰化物 6 反应,得到部分氟化的酯 7。接下来,与元素氟直接液相氟化,实现了全氟化反应,得到全氟酯 8。此外,加入底物后,注入苯的稀释液,能有效地完成全氟化反应,因为苯与元素氟反应生成了许多新的氟自由基。取而代之的是典型的 PERFECT 工艺中的热消除反应,将甲醇添加到全氟酯 8 中,得到了所需的 PFPE 甲基酯 9 和起始物全氟酰化物 6 的甲酯化物,该甲酯化物经蒸馏可从混合物中分

离出来。最后,化合物 9 用 10 处理,得到所需的化合物 3。从起始原料 5 开始,总收率为 83%。

因此,成功地合成出目标 PFPE 衍生物 3,其可作为防污涂层材料,PERFECT 过程为该反应的一个关键步骤。

2.1.2 拒水和拒油性能评价

表 1 总结了水和正十六烷的接触角和摩擦系数。表 1 中可以看到,与传统的防污材料 1a 相比,化合物 3 表现出较高的水和油(正十六烷)接触角

和较低的摩擦系数。这是因为化合物 3 分子中氟含量更多,并且分子的流动性较高,比 1a 有更多的醚键。更高的疏水和疏油特性将带来更好的抗污性能。此外,较低的摩擦系数可预测出化合物 3 将有更好的保持洁净和易于清洁的特性。

表 1 镀膜玻璃的接触角和摩擦系数

材料	水/ $^{\circ}$	n -十六烷/ $^{\circ}$	摩擦系数
3	108	71	0.159
1a	105	65	0.184

2.1.3 耐磨性测试

当考虑使用化合物 3 作物理磨损的表面涂层时,耐磨效果也是一个重要的参数。磨损试验常用来预测表面改性效果的方法。结果如图 4 所示,由图 4 可以看到,水接触角与耐磨性测定结果有显著差异。200 次循环后,常规 1a 材料的水接触角大幅减小,而 1000 次后,化合物 3 仍能保持良好的高接触角。据认为其有两个较长的分子链和较低的摩擦系数,这有助于提高耐磨性。

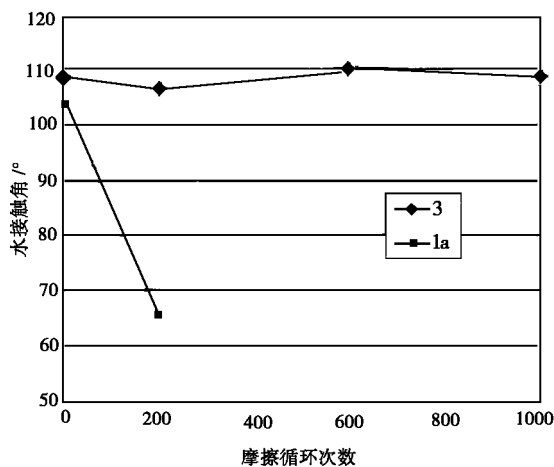


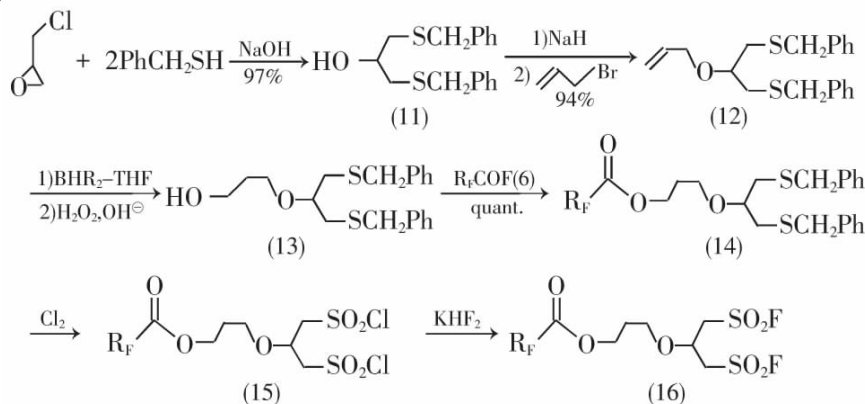
图 4 耐磨性测试

2.2 全氟二(链烷磺酰基)单体合成

迄今为止,制备全氟二(链烷磺酰基)化合物的

方法十分有限。Forohar 和 DesMarteau 报道了全氟二(链烷磺酰基)乙酰氟(FSO_2)₂CFCOF^[14]。然而,这种化合物的产率较低,很容易在氟离子存在下脱去羧基。故没有采用这种方法,而采用了一个完全不同的方法,其中 PERFECT 过程作为关键步骤。合成出了一个带两个氟磺酰基的非氟磺酰化合物全氟骨架结构和一个氟羰基,该氟羰基来源于非氟化磺酰化合物。然后,将六氟丙烯氧化物引入可聚合的三氟乙烯氧基中。本实验的方法不会出现上述问题,因为脱羧基之前,氟羰基与六氟丙烯氧化物已发生反应。

化合物 11 用 α -甲苯硫醇亲核攻击环氧氯丙烷的方法来制备^[15]。羟基的烯丙基化反应得到化合物 12(烯丙基溴-氢化钠-四氢呋喃,0 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h,然后 25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 h)^[16]。对化合物 12 的双键进行硼氢化-氧化反应(1. 二环己基硼烷-四氢呋喃,0 $^{\circ}\text{C}$ 反应 19 h; 2. 氢氧化钠水溶液,然后,30% H_2O_2) 得到化合物 13。当使用硼/四氢呋喃混合物作为硼氢化试剂,形成所需的 13(13:2 $^{\circ}$ 醇 = 69:31),同时也产生不需要的仲醇(2 $^{\circ}$ 醇)。使用更多的空间位阻试剂二环己基硼烷基本上清除了 2 $^{\circ}$ 醇^[17]。化合物 13 用全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧杂氟乙烯(6) 浓缩(三乙胺-二氯甲烷,0 $^{\circ}\text{C}$,1 h,然后 25 $^{\circ}\text{C}$,3 h) 得到酯 14。14 用氯气氧化(醋酸-水,25 $^{\circ}\text{C}$,16 h)^[18],接着用 KHF_2 (乙腈-水,25 $^{\circ}\text{C}$,24 h) 处理,得到磺酰氟化物 16^[19]。PERFECT 过程适用于 16(1. 20% F_2/N_2 -三氟三氯乙烷,20 $^{\circ}\text{C}$,1.5 h; 2. KF ,90 $^{\circ}\text{C}$,1.5 h),得到化合物 18^[8]。化合物 18 与六氟丙烯进行氧化反应(CsF -二乙二肟,0 $^{\circ}\text{C}$,1 h),得到脱羰基化合物 19(1. 碳酸氢钾-甘醇二甲醚,0 $^{\circ}\text{C}$,0.5 h; 2. 120 $^{\circ}\text{C}$,3 h,然后 200 $^{\circ}\text{C}$,1 h),得到所需化合物 4^[20]。合成工艺如图 5 所示。



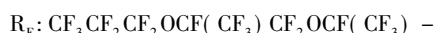
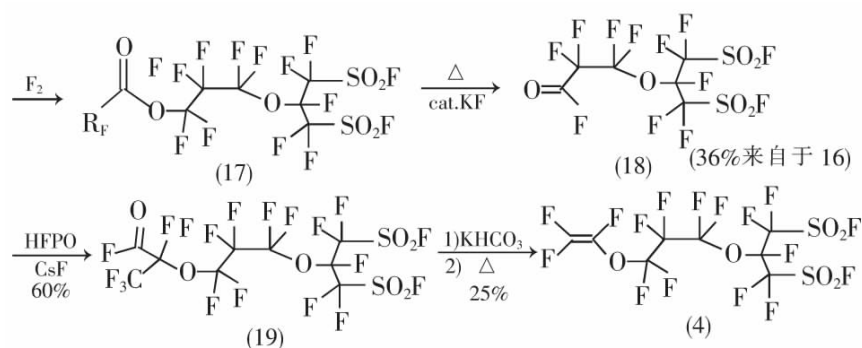


图 5 全氟二(链烷磺酰基)单体 4 的合成

化合物 4 的总收率只有 2%，这是几个低产率步骤的净结果。单产率最低的步骤是氟化。当含其他 C-S 键的基质氟化时^[11]，发生 C-S 键断开。含一个 C-S 键基质的氟化反应的典型产率是 60%~70%。然而，基质 16 有两个 C-S 键，与只有一个 C-S 键的基质相比，有更高的机会断开。也可考虑将硫引入含氟分子中。

氟化后，其他步骤产率也较低，可通过优化反应条件进行改进。

3 结论

使用 PERFECT 工艺，合成出全氟聚(乙二醇)衍生物，并证明该衍生物是一种表面处理剂，具有优良的拒水、拒油特性，能有效地去除油和脂肪污渍。目前正在研究防污玻璃的工业应用。此外，利用 PERFECT 工艺合成出了带两个磺酰基的单体。用该单体聚合，并应用于燃料电池的质子交换膜 (PEMs) 是待研究的项目。利用该单体制备的聚合物预期可表现出良好的性能，并且当用作电动系统的 PEMs 时，耐久性得到增强。

因此，PERFECT 工艺提供了全新领先行业的含氟功能分子的合成方法。

参考文献

- [1] Okazoe T. Overview on the history of organofluorine chemistry from the viewpoint of material industry [J]. Proc. Jpn. Acad. Ser. B, 2009, 85: 276-289.
- [2] Asai M, Uehara H, Ogawa N, et al. Glass-water repellent agent composition and method for manufacturing water-repellent glass: JP, 2002145645 [P]. 2002-05-22.
- [3] Fujita H, Nagai K, Sakagami T, et al. Production of water repellent glass for automobile: JP, 9-286639 [P]. 1997-11-04.
- [4] Ogawa K, Mino N, Soga S. Stainproof adsorbent film and its production: JP, 2981043 [P]. 1999-11-22.
- [5] Ohata K, Okubo T, Mitsuda A, et al. Method for forming stainproof layer: JP, 41748675 [P]. 2008-11-05.
- [6] O'Hagan D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond. Chem. Soc. Rev. 2008, 37: 308-319.
- [7] Kinoshita K, Cairns E J. Fuel cells [M] // Howe Grant M. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1994: 1098-1121.
- [8] Okazoe T, Watanabe K, Itoh M, et al. A new route to perfluorinated vinyl ether monomers: Synthesis of perfluoro (alkoxyalkanoyl) fluorides from non-fluorinated compounds [J]. J. Fluor. Chem., 2001, 112: 109-116.
- [9] Shirakawa D, Ohnishi K. A study on design and analysis of new lubricant for near contact recording. IEEE Trans. Magn., 2010, 44: 3710-3713.
- [10] Takagi H, Matsuoka Y, Higuchi S, et al. APFO Alternative Potentiality for Perfluoropolyether Surfactants Derived from AGC's "PERFECT" Process. In Proceedings of the 1st International Workshop "Fluorinated Surfactants: New Developments" [M]. Idstein, Germany: Europa Fachhochschule Fresenius, 2008.
- [11] Okazoe T, Murotani E, Watanabe K, et al. An entirely new methodology for synthesizing perfluorinated compounds: Synthesis of perfluoroalkanesulfonyl fluorides from non-fluorinated compounds [J]. J. Fluor. Chem., 2004, 125: 1695-1701.
- [12] Lagow R J. Reactions of fluorine in the presence of solvents [M] // Baasner B, Hagemann H, Tatlow J C. Methoden Organic Chemistry (Houben-Weyl): 4th ed. Stuttgart, Germany: Georg Thieme Verlag, 1999: 194-200.

- [13] Howell J L, Shtarov A B, Thrasher J S, et al. Synthesis of new linear perfluoroalkyl polyethers starting from diols and tetrafluoroethylene [J]. *Lubr. Sci.*, 2011, 23: 61 – 80.
- [14] Forohar F, DesMarteau D D. Synthesis and reactions of the – sultone of perfluorovinylsulfonyl fluoride [J]. *J. Fluor. Chem.* 1994, 66: 101 – 104.
- [15] Corey E J, Erickson B W, Noyori R. A new synthesis of – unsaturated aldehydes using 1,3 – bis(methylthio) allyllithium [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93: 1724 – 1729.
- [16] Barlow C G, Ollmann R R, Zinn – Warner A S, et al. Image toners for silver halide photographic films: US, 5922527 [P]. 1999 – 07 – 13.
- [17] Zweifel G, Ayyangar N R, Brown H C. Hydroboration. XVII. An examination of several representative dialkylboranes as selective hydroborating agents [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85: 2072 – 2075.
- [18] Langler R F. A facile synthesis of sulfonyl chlorides [J]. *Can. J. Chem.*, 1976, 54: 498 – 499.
- [19] Gramstad T, Haszeldine R N. Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part IV. Perfluoroalkanesulphonic acids. *J. Chem. Soc.*, 1956, 173 – 180.
- [20] Yamabe M, Matsuo M, Miyake H. Fluoropolymers and fluoroelelastomers [M] // Hatada K, Kitayama T, Vogl O. *Macromolecular Design of Polymeric Materials*. New York: Marcel Dekker, 1997: 429 – 446.

(王海 译)

(上接第 46 页)

- [2] 杨志才. 化工生产中的间歇过程—原理工艺及设备 [M]. 化学工业出版社, 2003.

- [3] 田华, 蒋慰孙. 间歇反应罐的智能控制系统新型结构探讨 [J]. *化工自动化及仪表*, 1992(2): 14 – 17.

Design and Application of Intelligent Control of F46 Polymerization Reactor Temperature

Zhou Zhengyu

(Shanghai 3F New Material Co. , Ltd. , Shanghai 200241 , China)

Abstract: The characteristics and controlling strategies of the polymerization reaction has been introduced in this paper. According to the uncertainty and non – linear characteristics of control object, a method of using Section – switching control is put forward. The control program is code in SCX based on the DCS. The results show that advance controller of the polymerization temperature is superior to the original PID program, its stability and the temperature overshoot are in line with technological requirements.

Keywords: polymerization reactor; intelligent control; DCS

欢 迎 订 阅
欢 迎 投 稿
欢迎刊登广告