

文章编号: 1006-9941(1999)01-0005-06

氟碳聚醚单体——1,1,5-三氢八氟戊基 缩水甘油醚合成研究

——特种聚氨酯预聚体端羟基氟碳聚醚研究 III

陈世武, 李开罢, 徐志宏, 顾其伟

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

摘要: 在合成氟碳聚醚单体 1,1,5-三氢八氟戊基缩水甘油醚 (FGE-2) 的过程中, 用气液色谱跟踪研究 1,1,5-三氢八氟戊醇 (FOH-2) 与环氧氯丙烷 (ECH) 在 NaOH 存在下的缩合反应进程, 发现该反应是一个可逆反应; 反应温度较低 (30℃) 时反应速度太慢, 反应温度过高 (80℃) 时平衡逆向移动, 较适合的反应温度为 50℃。当反应物摩尔比为: FOH-2/ECH/NaOH = 1/3/1 ~ 1.2 时, 在无水介质中, 采用 FOH-2 后加法, 反应 4 ~ 5h 即达平衡; 若 NaOH 过量 5% ~ 20%, 转化率达 90% 以上, 产率可达 82%。采用 ECH 后加法, 也得到良好结果。反应物经减压精密分馏, 分离回收 ECH 和 FOH-2 后, 收集在 266.6Pa 真空度下 b. p. 68℃ 的馏分, 得到 FGE-2 产品, 环氧值为 0.3440 ~ 0.3471 mol/100g, 纯度达 99% 以上。

关键词: 1,1,5-三氢八氟戊基缩水甘油醚单体; 端羟基氟碳聚醚; 固体推进剂; 合成; 聚氨酯; 粘合剂

中图分类号: O627; V512

文献标识码: A

1 前言

由于氟碳聚醚聚氨酯密度大, 化学稳定性和热稳定性良好, 并具有较好的耐寒能力和性能, 因此可将其用作固体推进剂的粘合剂^[1,2]。本系列研究^[3,4]已阐述了新型氟碳聚醚粘合剂的合成、性能及其在高能量密度推进剂上应用的部分研究结果。

由于氟碳聚醚抗油, 抗有机溶剂, 耐酸、碱, 还具有良好的耐水解性能, 因而可用于制备特种弹性体^[5]和其它特殊性能材料, 如全氟聚醚聚氨酯弹性体和胶粘剂可作为接触液氧或纯氧介质的密封粘接或涂层材料^[6]。此外, 1987 年德国专利^[7]报道含氟聚醚聚氨酯乳液用于纺织品和皮革顶层涂饰剂, 具有极好的耐水和抗污性能。

氟碳聚醚粘合剂种类繁多, 大体可分为氟原子在主链上和侧链上两种^[1,5,8,9]。本文阐述了氟碳聚醚单体——1,1,5-三氢八氟戊基缩水甘油醚的合成研究。

2 实验

2.1 原料

FOH-2 (M_n 99.1; d_4^{20} 1.6669; n_D^{20} 1.3178; b. p. 139 ~ 140℃), 上海电化厂和武汉长江化工厂产; 环氧氯丙烷和氢氧化钠均为化学纯试剂。

2.2 仪器

常量有机合成仪、减压精密分馏仪、元素分析仪、红外光谱仪、气相色谱仪。

2.3 分析方法

1) 环氧值测定: 盐酸丙酮法 (化工部标准 HG2-741-72)。

2) 色谱分析: 色谱柱长度 5m, 内径 3mm, 固定液为 10% 聚己二酸乙二醇; 进样 1.0 μ l, 恒温 160℃, 汽化室 250℃, 桥流 180mA, H₂ 载气压力 0.2MPa, 流速 75ml/min; 鉴定器为镀金钨丝热导池。

3) 色谱定量分析: 测 FOH-2 内标物为 2,2-二氯二乙醚, ECH 和 FGE-2 以 FOH-2 为内标, 测其灵敏度。

2.4 合成实例

把 18mol ECH 和 6.3mol 片状 NaOH 加入一个 3L 的四口反应瓶中, 加热并高速搅拌, 50℃ 时慢慢滴加 6mol FOH-2 进行缩合反应, 约 2h 加完; 在 50℃ 下继续反应 2 ~ 3h, 停止反应。反应物经抽滤后, 将滤液减压

蒸馏除去绝大部分过量的 ECH 后,再进行减压精密分馏, b. p. 68℃, 266.6Pa 真空度下的馏分为 FGE-2, 产品环氧值为 0.3440 ~ 0.3471 mol/100g, 纯度达 99% 以上, 产率为 82%。

3 结果与讨论

1968 年美国专利^[5]介绍了三氢多氟烷基缩水甘油醚的一般制备方法, 列举了三氢四氟丙基缩水甘油醚(FGE-1)的合成实例, 即将 1,1,5-三氢四氟丙醇(FOH-1)加到 ECH 和 35% 浓度的 KOH 水溶液中, 在 40℃ 下反应制得。反应原料的摩尔比为 FGE-1/ECH/KOH = 1/3/1.8。

1970 年我所与上海有机所及武汉长江化工厂合作, 用类似方法——即在 NaOH 水溶液中, 于 30℃ 或 40℃ 下将 FOH-1 或 FOH-2 与三倍摩尔量的 ECH 反应 9h, 制备了 FGE-1 和 FGE-2。制备的 FGE-1, b. p. (1.33kPa) 为 69 ~ 71℃, 环氧值为 0.5284 mol/100g (理论值为 0.5319 mol/100g), 产率约 55%; 制备的 FGE-2, b. p. (1.33kPa) 为 87 ~ 92℃, 环氧值为 0.3420 mol/100g, 产率约 65%。

以上这些合成方法反应时间较长, 产率不高, FGE-2 产品的纯度也未能达到 99% 以上。这可能是由于缩合反应体系中的 KOH 或 NaOH 水溶液使下述副反应[(1)式和(2)式]增加, 降低了 FGE-2 产率的缘故。

现行制备缩水甘油醚的反应机理的两种假设(式(3)和(4))表明, H₂O 过多对生成 FGE 不利, 且由于在 NaOH 水溶液中, 反应进行较剧烈, 费时费力。为此我们进行了不加水的合成试验。为避免 FOH-2 与生成的 FGE-2 过多接触导致副反应增加, 采取 FOH-2 后

滴加法。反应在 50℃ 下进行, 反应平稳, 仅需 4 ~ 5h 即完成, 经过滤和减压精密分馏得 FGE-2, 其环氧值为 0.3440 ~ 0.3471 mol/100g, 纯度达 99% 以上, 产率达 80%。反应如(4)式所示。制得的 FGE-2 的物化性能如表 1 和表 2 所示。

为了寻找较好的合成条件, 我们用色谱跟踪, 就反应时间、NaOH 用量、反应温度和加料方式对合成 FGE-2 的影响进行了试验研究。

3.1 反应时间与 FGE-2 生成率的关系

用气相色谱跟踪 FGE-2 合成反应, 考察 FGE-2 生成率变化情况, 以确定反应结束或达到平衡的时间。

实验投料量为 ECH 18mol, NaOH 6 ~ 6.15mol, FOH-2 6mol。滴加 FOH-2 的时间分别为 1, 2, 3h, 当 FOH-2 滴加完毕后, 取第一次反应液样品进行色谱分析(图 1)。随后, 当反应进行到 15, 30min, 1h 直到 8h 反应结束时分别取样(每次取反应清液 5ml), 放入内装 50ml 水的磨口三角瓶中, 震荡 200 次, 洗去 NaOH 后用分液漏斗分离, 对分出的反应液进行色谱定量分析, 计算反应过程中 FOH-2 减少和产物 FGE-2 增长的质量分数, 结果见表 3。表中数据不计算 ECH 的含量, 只考虑 FOH-2, FGE-2 和 FGE 峰后的一个未知物小峰的相对含量(按 FOH-2 + FGE-2 + 未知物 = 100 计算)。从表 3 可看出, 无论 FOH-2 滴入反应系统的时间是 1h 或 2h, 3h, NaOH 用量为理论量或过量 5%, 15%, 总反应时间达 4h 后, 在所述反应条件下, 反应产物 FGE-2 和原料 FOH-2 的相对含量不再增加或减少, 延长反应时间也没有明显变化, 完全处于一种恒定状态。因此, 该缩合反应是可逆的, 反应 4h 后, 即达平衡; 当 NaOH 过量时平衡向正方向偏移。

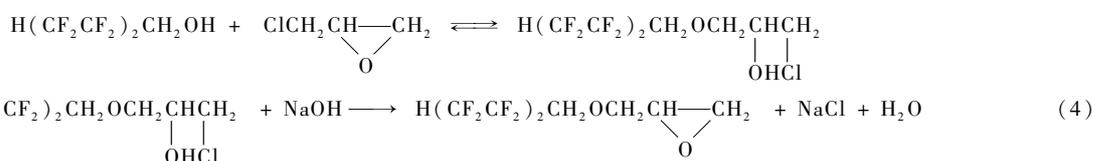
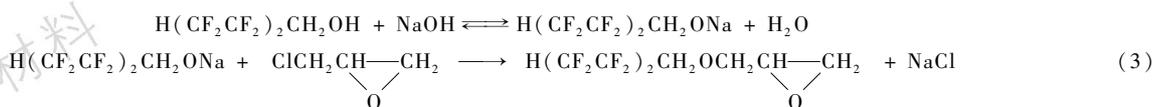
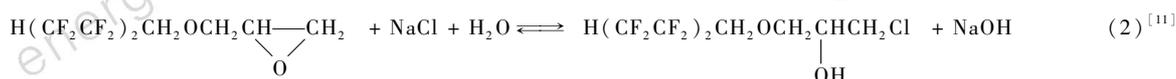
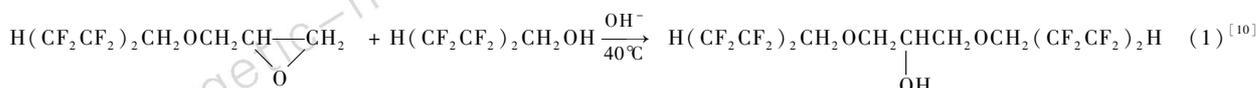


表 1 FGE-2 的物化性能

Table 1 Physicochemical properties of FGE-2

分子式	分子量	n_D^{20}	环氧值 /(mol/100g)	元素组成/%			红外光谱特征峰/cm ⁻¹		
				C	H	F	-CH(O)CH ₂ -	C-F	C-O-C
C ₈ H ₈ O ₂ F ₈	288	1.350	0.3470	33.16	2.71	52.51	862	917	1130
			(0.3472)	(33.33)	(2.78)	(52.78)	2995		1170

注：括号内数字为计算值。

表 2 FGE-2 的沸点和相应馏出产品环氧值

Table 2 Boiling point of FGE-2 and epoxy value of the distillate

真空度/kPa	沸点/℃	环氧值/(mol/100g)
8.8	127	0.3453
6.5	121	0.3459
5.1	115	0.3447
3.7	107.5	0.3460
0.5	72	0.3470
0.3	68	0.3471

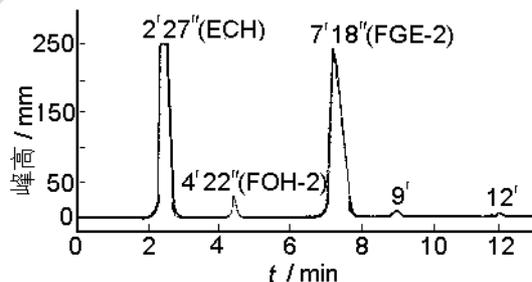


图 1 反应液的色谱图

Fig. 1 Chromatograph of the reacted solution

表 3 FGE-2 生成率与反应时间的关系

Table 3 Influence of reaction time on FGE-2 yield

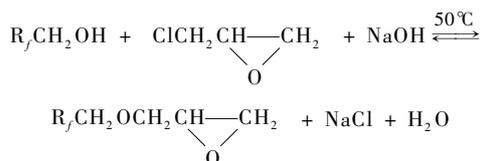
FOH-2 滴加时间/h	反应时间/h	FGE-2 和 FOH-2 消长相对重量/%			备注
		FOH-2	FGE-2	未知物	
3	3.0	17.7	81.2	1.1	按理论量 投料反应
	3.5	13.4	85.0	1.6	
	4.0	10.4	87.6	2.0	
	4.5	10.4	87.5	2.1	
	5.0	9.8	88.0	2.2	
	6.0	10.4	87.3	2.3	
	7.0	10.2	87.4	2.4	
	8.0	9.7	88.1	2.2	
2	2.0	26.7	72.2	1.1	按理论量 投料反应
	2.3	14.4	84.0	1.6	
	2.5	12.2	85.9	1.9	
	3.0	11.1	87.0	1.9	
	3.5	10.0	87.5	2.5	
	4.0	9.4	88.2	2.4	
	5.0	8.6	89.0	2.4	
	6.0	9.2	88.0	2.8	
7.0	8.7	88.5	2.8		
1	1.0	52.1	46.1	1.8	NaOH 过量 5%
	1.5	23.8	73.9	2.3	
	2.0	14.6	82.3	3.1	
	2.5	10.0	86.3	3.7	
	3.0	9.0	86.5	4.5	
	4.0	7.7	88.1	4.2	
2	5.0	7.1	87.9	5.0	NaOH 过量 15%
	2.0	24.1	74.2	1.7	
	2.5	14.0	83.9	2.1	
	3.0	7.7	89.9	2.3	
	4.0	3.8	93.7	2.5	
	5.0	3.2	93.2	3.6	

研究中发现 FOH-2 的投料速度对反应达到平衡的时间没有多大影响;但投料速度过快,反应剧烈,较难控制反应温度;当 FOH-2 的投料时间控制在 2h 以上时,反应较平稳,易于控制。

从表 3 还可看出,当 FOH-2 投料速度过快(如在 1h 内滴加完)时,副产物含量增加。这是由于投料速度快,反应物浓度骤增,反应较剧烈,局部过热,副反应增加所致。所以,FOH-2 投料时间以 2h,总反应时间以 4~5h 为宜。

3.2 NaOH 用量对 FGE-2 生成率的影响

在合成 FGE-2 过程中,我们注意到,在原料摩尔比为 FOH-2/ECH/NaOH = 1/3/1 的情况下,反应 4h 后体系中 FOH-2 的相对含量不再减少,即使反应时间延长到 8~9h,仍有相当量的 FOH-2 未反应。本文 3.1 节已指出该反应是一个可逆平衡的反应,即:



能否通过增加 NaOH 用量,使反应进一步往正方向进行,从而提高 FGE-2 的生成率呢?对此,我们进行了系列实验,结果见表 4。

表 4 NaOH 用量对 FGE-2 生成率的影响

Table 4 Influence of NaOH dosage on FGE-2 yield

NaOH 过量/%	FGE-2 和 FOH-2 转化相对重量/%			FGE-2 精馏得率/%
	FGE-2	FOH-2	未知物	
0	86.0 (86.8)	12.0 (11.2)	2.0 (2.0)	68.8
5	92.3 (89.7)	6.0 (8.9)	1.7 (1.6)	80.0
10	91.7 (91.4)	7.8 (8.6)	0.5	82.3
15	95.1 (96.1)	3.5 (3.9)	1.4 -	-
20	97.3	1.5	1.2	-

注: 1) 投料量为 6mol, FOH-2/ECH = 1/3, 反应温度 50℃, 反应时间 5h;

2) 数据为四次实验平均值;

3) 括号内数据为产物经精馏除去低沸点馏分(ECH)后, 遗留产物的色谱定量数据, 余为反应液色谱定量数据;

4) FGE-2 精馏得率为产物经减压精密分馏, 截取的 FGE-2 馏分(环氧值 $\geq 0.3440\text{mol}/100\text{g}$) 占理论产量的百分数。

由表 4 可以看出, 当 NaOH 过量 5%~20% 时, FGE-2 生成率逐渐递增, 由 86% 增加到 97%。FOH-2 由 12% 下降到 1.5%, 而杂质(色谱峰 9' 和 12' 所表示的物质)在所试条件下无明显变化(不包括色谱未显示的低聚物)。

3.3 反应温度对 FGE-2 生成率的影响

为寻找较合适的反应温度, 我们分别在 30℃、50℃ 和 80℃ 下进行了试验。结果表明, 在 30℃ 反应速度太慢, 反应 8.5h 后, 才接近平衡, 反应 10h FGE-2 生成率才达 89%。若在 80℃ 下进行反应, 转化率意外地低, 而副反应杂质的含量并不显得高, 这可能是反应温度过高, 平衡反应往逆方向进行的倾向增大所致。从实验结果看, 反应在 50℃ 左右比较合适。结果如表 5 所示。

表 5 反应温度对 FGE-2 生成率的影响

Table 5 Influence of reaction temperature on FGE-2 yield

反应温度 /℃	反应时间 /h	产物的组成/%		
		FGE 生成率	未反应 FOH	未知物
30	4	54.4	45.6	-
	6	74.0	26.0	-
	7	80.6	19.4	-
	8	86.1	13.9	-
	9	86.8	13.2	-
50	5	96.9	3.1	-
80	4	52.7	47.1	0.2
	5	79.3	20.6	0.1

注: 1) 反应投料量为 6mol, 投料摩尔比为 FOH-2/ECH/NaOH = 1/3/1.15;

2) 产物未计算过量的 ECH。

3.4 ECH 后加法对 FGE-2 生成率的影响

前面的试验是按合成 FGE 反应机理的第二种假设, 即反应存在开环、闭环两过程反应式(4)而设计; 采用了 FOH-2 后滴加的方法, 避免 FOH-2 与产物 FGE-2 过多的接触, 导致副反应增加, 结果如前所述。若反应是按第一种假设机理反应式(3)进行, 那么 ECH 用量就可以相应减少。我们设计了以下实验: 把 6mol FOH-2 与 6.9mol 片状 NaOH 加进反应器并搅拌之, 50℃ 时由恒压滴液漏斗慢慢加进 18mol ECH, 当 ECH 加进 6, 12mol 和全部加完时取样作色谱定量分析, 反应结束后取样分析, 结果如表 6 所示。

在上述条件下, 反应平稳, 易于控制, 从表中数据可以看出, 当滴加完 6mol 和 12mol ECH 时, FOH-2 转化率亦达到近 1/3 和 2/3, FGE-2 生成率分别为 32.5% 和 63.7%。加料完毕时, 转化率已达到 94.2%, 反

应已接近最终平衡。由此可见,在此工艺条件下,ECH 不一定需要过量 2mol,适当减少 ECH 用量也可能达到高的转化率。试验结果似乎支持反应式(3)所示的不经开环-闭环两过程而是一步缩合反应的机理,或者是在用 ECH 后加法时,反应主要按(3)式进行,而采用 FOH-2 后加法,则反应按(4)式进行。要证实这些看法还需要作更多的工作。

表 6 ECH 后加法对 FGE-2 生成率的影响

Table 6 Influence of ECH post-addition method on FGE-2 yield

编号	反应时间 /h	FGE-2 生成率 /%	未反应 FOH-2 /%	备注
1	1	32.5	67.5	加完 6mol ECH
2	2	63.7	36.6	加完 12mol ECH
3	3	94.2	5.8	投料完毕
4	5	96.3	3.7	继续反应
5	6	96.6	3.4	反应结束

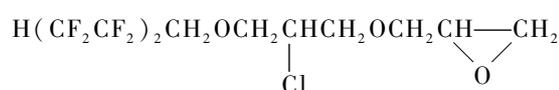
3.5 关于 FGE-2 的纯度问题

合成 FGE-2 所使用的原料 FOH-2 经色谱分析其纯度约为 96%。杂质主要为 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (FOH-1) 和 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ (FOH-3) (其色谱峰出峰时间分别为 2'44" 和 5'33", FOH-2 为 4'17")。在制备 FGE-2 时 FOH-1 和 FOH-3 的存在,会生成 FGE-1 和 FGE-3 等杂质,增加纯化 FGE-2 的困难;当将 FOH-2 原料精密分馏(精馏柱理论塔板数为 20)之后,可除去 FOH-1 和 FOH-3,得到纯度达 99% 的 FOH-2。

用精制氟醇 FOH-2 制备 FGE-2,反应产物色谱图有过量的 ECH 峰,未反应 FOH-2 峰和在 9'处出现微量杂质峰,有时在 12'处也有杂质峰出现。用粗 FOH-2 制备 FGE-2 时,也有这两种微量杂质出现,见图 1。此色谱图中 9',12'两色谱峰所示反应副产物可据 FOH-*n* 和 FGE-*n* 的分子量出峰时间作出推断,9'杂质峰分子量约为 320,12'杂质峰分子量为 378,可能是 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$ (M324) 和它与



ECH 的反应产物,即:



(M380),这种推断还有待证实。

实验结果表明,无论使用粗的 FOH-2 还是精制的 FOH-2 合成 FGE-2,都可得到高的转化率。虽然用粗 FOH-2 制备 FGE-2 时,杂质较多,但最后减压精密分馏,只要严格操作,精馏柱不漏气,压力稳定,蒸发量适中,不在溢沸临界状态下操作,也可得到较高纯度的 FGE-2 产品,结果如表 7 所示。大进样量下产物的气液色谱图无 FOH-2 和 ECH,仅主峰后有两微量杂质峰,见图 2。蒸馏底液的红外光谱图中,环氧峰消失,-OH 峰明显,显然是已开环的多聚体。

表 7 不同制备条件下产物 FGE-2 的纯度

Table 7 FGE-2 purity obtained under different conditions

编号	真空度/kPa	沸点/°C	FGE-2 产物		底液量/%	产率/%
			环氧值/(mol/100g)	纯度/%		
FGE-22	6.466	121.0	0.3459	99.6	12.6	68.9
FGE-25	3.733	107.5	0.3460	99.7	19.0	69.0
FGE-26	5.066	115.0	0.3447	99.3	8.4	80
FGE-27	3.733	107.5	0.3449	99.3	-	-
FGE-34	0.266	68.0	0.3471	99.9	11.0	81
FGE-37	0.466	72.0	0.3470	99.9	-	-

注:1) FGE-22 和 FGE-25,反应液经水洗成中性,干燥后,精馏;其余皆不经水洗直接精馏;

2) 各实验 NaOH 用量分别为:FGE-22 理论量,FGE-26、FGE-27 过量 5%,FGE-25、FGE-34 过量 15%,FGE-37 过量 20%;

3) FGE-25 为用粗 FOH-2 反应,其余皆用精制 FOH-2。

4 结 论

(1) 采用与文献[5]不同的方法,在无水介质下制备 FGE-2,用 FOH-2 后加法在 50°C 下反应,使反应时间由 8~10h^[5],减少到 4~5h,反应平稳易于控制,

产率得到较大提高。

(2) 研究了 NaOH 用量对反应的影响,发现当 NaOH 过量 10%~15% 时,NaOH 投料不管是一次加进还是分批加进皆可取得较高的转化率(大于 90%),且 FGE-2 的产率可达 82%。

(3) 用色谱跟踪缩合反应,发现合成 FGE-2 的缩合反应是一个可逆平衡反应。反应温度在 50℃ 左右, NaOH 适度过量有利于反应向正方向进行;反应温度较低,则反应速度太慢;温度高至 80℃,则逆反应增加,转化率降低,不利于 FGE-2 的生成。

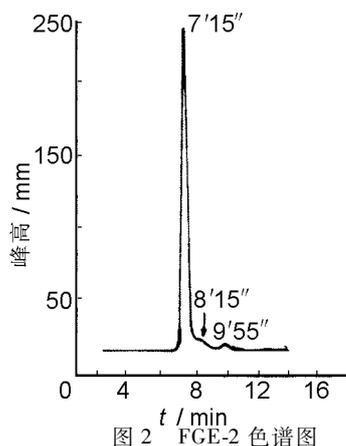


图 2 FGE-2 色谱图
Fig. 2 Chromatograph of FGE-2

(4) 采用 ECH 后加法,投料完毕时即已达较高的转化率,反应平稳易于控制,是较好的合成工艺,且有可能减少 ECH 用量,此工作有待进一步研究。

(5) 用减压精密分馏方法,只要严格操作规范,可

顺利分离回收 ECH、FOH-2,得到环氧值为 0.3440 ~ 0.3471 mol/100g 的 FGE-2。

致谢:四室原 404 工程组同仁参与了本工作,深表感谢!

参 考 文 献

- [1] Zollinger J L et al. J. Macromol. Sci. Chem. 1969. A-3 (7): 1443 ~ 1463.
- [2] AD 437 962.
- [3] 陈世武等. 特种 PU 预聚体氟碳聚醚研究 I [J]. 黎明化工, 1997(3): 23.
- [4] 陈世武等. 特种 PU 预聚体氟碳聚醚研究 II [J]. 含能材料, 1997, 5(2): 70 ~ 77.
- [5] U. S. P 3 417 035, 1968.
- [6] U. S. P 3 755 265, 1973.
- [7] DE 3 607 773, 1987.
- [8] U. S. P 3 445 392, 1969.
- [9] U. S. P 3 463 762, 1969.
- [10] 勒符雷斯 A M 等. 脂肪族氟化合物 [M]. 黄耀会等译. 北京: 北京科学出版社, 1963.
- [11] Andre Rosowsky. Ethylene oxide [A]. In: Arnold Weissberger, ed. The chemistry of heterocyclic compounds. Vol. 19, Part one. New York-London-Sydney: Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons Inc., 1964. 460.

Synthesis of 1,1,5-Trihydro-octafluoro Pentyl Glycidylether —A Monomer for Fluoro-carbonic Polyether

*An Investigation of Hydroxy-terminated Fluoro-carbonic Polyether
for Special Polyurethane Prepolymer III*

CHEN Shi-wu, LI Kai-ba, XU Zhi-hong, GU Qi-wei

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China)

Abstract: The condensation reaction of 1,1,5-trihydro-octafluoro-pentanol (FOH-2) with epichlorohydrin (ECH) under the presence of NaOH to form 1,1,5-trihydro-octafluoro pentyl glycidylether (FGE-2) was investigated by using gas-liquid chromatograph. The reaction was found to be reversible and reach into equilibrium under the conditions of non-aqueous medium, mole ratio of reactants FOH-2/ECH/NaOH = 1/3/1 ~ 1.2, post addition of FOH-2, reaction temperature of 50℃ and reaction time 4 to 5h. If the excess of NaOH was in the range of 5% ~ 20%, the conversion of FOH-2 into FGE-2 would be higher than 90%. A satisfying result was also obtained in the case of post-adding ECH. The raw product was fractionated under reduced pressure and collected the fine FGE-2 at 68℃ and 266.6Pa with yield of 82% and epoxy value 0.3440 ~ 0.3470 mol/100g.

Key words: 1,1,5-trihydro-octafluoro pentyl glycidylether (FGE-2); binder; fluoro-carbonic polyether; polyurethane; solid propellant; synthesis