

配合物聚合反应研究

II. 以二氨基磺酸盐配合物合成聚脲

仇武林 李 灿 曾文祥
华万森 陆路德 汪 信*

(南京理工大学材料化学研究室, 南京 210094)

以二氨基磺酸盐配合物合成了一系列主链上含金属元素(Ca, Ni, Co, Cu)的聚脲聚合物。用 IR 和¹H NMR 对其结构进行了表征, 以 TG-DTA 研究了其热性能, 并讨论了金属元素种类及其含量对聚脲聚合物溶液粘度的影响。

关键词: 二氨基磺酸盐配合物 聚脲 热性能 合成 表征

前 言

二元胺在高分子材料中有许多重要用途, 可作为环氧树脂固化剂, 合成聚酰胺、聚酰亚胺、聚脲等聚合物的原料以及其他添加剂, 因而受到了极大重视。然而对于含金属元素二元胺配合物及其在聚合物中的应用研究得不多, H. Matsuda 等对以含金属元素二元胺 ABA(M)(对氨基苯甲酸盐)合成聚氨基酯-脲⁽¹⁾、聚氨基甲酸己酯⁽²⁾及聚脲^(3,4)的合成作了研究。作者对含金属元素二元胺在聚合物合成中的应用也作为探讨⁽⁵⁾。通过含金属元素二元胺参与反应把金属元素引入聚合物中, 可改善其性能⁽⁶⁾。本文采用二价金属的二氨基磺酸盐配合物 ASA(M) 和 4, 4'-二氨基二苯基甲烷与甲苯 2, 4-二异氰酸酯反应合成了一系列主链上含金属元素 (Ca, Ni, Co, Cu) 的聚脲聚合物, 通过 IR 和¹H NMR 等技术对其结构进行了表征, 以 TG-DTA 研究了其热性能。

实 验 部 分

一. 原料和仪器

4, 4'-二氨基二苯基甲烷(MDA), 甲苯 2, 4-二异氰酸酯(TDI)及 N, N'-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯, 二氨基磺酸盐配合物 ASA(M)按文献⁽⁷⁾合成。

元素分析采用 204C 型仪, IR 以 4100 红外分光光度计测定, 溴化钾压片, ¹H NMR 以 FT-80A 核磁共振仪测定, DMSO-d₆ 为溶剂, 粘度以 NDJ-79 旋转式粘度计测定, 25℃, TG-DTA 以 PCT-1 差热天平测定, 静态空气, 升温速率为 10℃ / min。

二. 含金属聚脲的合成

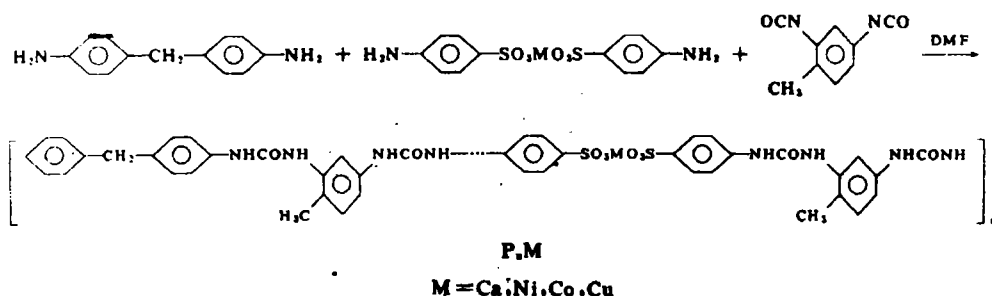
将定量的二元胺混合物(MDA+ASA(M)), 其中 ASA(M)在混合物中的物质的量的百分含

本文于1993年12月2日收到。

国家教委年轻教师基金项目。

* 通讯联系人。

量分别为: 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, 80%, 100%)以 DMF 溶解, 加少量吡啶作催化剂, 在 0℃ 搅拌下滴加与二元胺等物质的量的 TDI 的 DMF 溶液, 于 0℃ 下反应 1 h, 再在室温下继续反应 1 h. 过滤, 滤液中加入大量丙酮使产物沉淀完全并分离, 产物用甲醇洗涤, 于 150℃ 下真空干燥. 反应方程式如下:



结果和讨论

一. 元素分析

金属元素含量采用将聚脲聚合物粉末灼烧并以酸溶解后以 EDTA 配位滴定法测定, C、H、N 含量采用 204C 仪测定. 结果见表 1, 可见, 计算值与实测值符合得较好.

表 1 pu(M) 的元素分析数据(括号中为计算值)

Table 1 Elemental Analysis of pu(M) (Calcd.)

sample	C	H	N	M
puCa(5%)	68.61(69.08)	4.97(5.22)	14.02(14.69)	0.49(0.52)
puCa(10%)	66.76(67.28)	4.77(5.07)	14.15(14.34)	0.93(1.02)
puCa(20%)	63.77(63.93)	4.70(4.79)	13.54(13.68)	1.88(1.95)
puCa(50%)	55.35(55.48)	4.02(4.09)	11.93(12.04)	4.26(4.30)
puCa(80%)	48.65(48.85)	3.50(3.53)	10.52(10.75)	6.06(6.14)
puCa(100%)	45.03(45.16)	3.17(3.23)	9.87(10.04)	7.04(7.17)
puCo(20%)	62.97(63.34)	4.59(4.75)	13.16(13.56)	2.67(2.85)
puCo(50%)	54.27(54.38)	3.76(4.00)	11.63(11.80)	5.83(6.21)
puCo(80%)	47.31(47.47)	3.33(3.43)	10.32(10.45)	8.64(8.80)
puCo(100%)	43.27(43.64)	3.05(3.12)	9.52(9.69)	9.97(10.20)
puNi(20%)	63.09(63.35)	4.27(4.75)	12.96(13.56)	2.62(2.84)
puNi(50%)	54.20(54.39)	3.86(4.01)	10.92(11.81)	5.89(6.19)
puNi(100%)	43.10(43.65)	2.97(3.12)	9.43(9.70)	10.02(10.17)
puCu(20%)	62.97(63.20)	4.58(4.74)	13.15(13.53)	2.76(3.07)
puCu(50%)	54.02(54.11)	3.92(3.98)	11.51(11.74)	5.94(6.66)
puCu(100%)	43.21(43.30)	2.88(3.09)	9.17(9.62)	10.04(10.91)

二. 红外光谱分析

图 1 为不含金属元素的聚脲 pu(0) (a) 及含金属元素 Ca(b)(c) 的 IR 谱图, 其中(b)为 ASA(Ca) 和 MDA 的物质的量各为 50%(mol) 时所得聚脲, (c) 表示的聚脲原料中无 MDA. 聚脲中金属元素及含量的不同对峰的波数及峰形影响不大, 只是有些峰的强度有变化.

图 1(a) 中, 1595cm^{-1} 和 1510cm^{-1} 处为苯环的吸收峰, 3360cm^{-1} (ν_{NH}) 的谱带和 1650cm^{-1}

(脲键中的 C=O 振动), 1550cm^{-1} (ν_{CN} 和 ν_{NH}), 1310cm^{-1} (ν_{CN}) 等处的谱带说明产物结构中存在 -NHCONH- 结构, 由此可以认为产物为聚脲。

图 1(b) 中, 除 1595cm^{-1} , 1510cm^{-1} (苯环吸收峰), 3340cm^{-1} (ν_{NH}), 1660cm^{-1} (脲键中 C=O), 1550cm^{-1} (ν_{CN} 和 ν_{NH}), 1315cm^{-1} (ν_{CN}) 等处的谱峰外, 还出现了 1220cm^{-1} , 1040cm^{-1} 和 705cm^{-1} 处的吸收峰 (-SO₂-O-), 说明该聚合物除了具有 -NHCONH- 结构外, 还有 -SO₃CaO₃S- 键存在。

图 1(c) 中与 (b) 相似, 在 3340cm^{-1} , 1660cm^{-1} , 1550cm^{-1} 和 1320cm^{-1} 处有吸收峰 (-NHCONH- 结构), 同时在 1220cm^{-1} , 1040cm^{-1} 和 700cm^{-1} 处亦有吸收峰, 说明亦有 -SO₃CaO₃S- 结构存在。

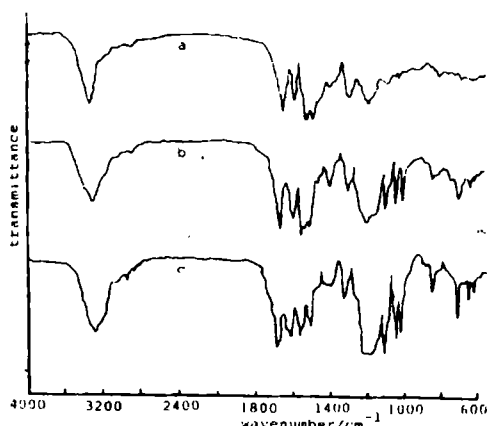


图 1 聚脲红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of pu(M)

- a. pu(0); b. pu · Ca(50%);
- c. pu · Ca(100%)

三. ¹H NMR 分析


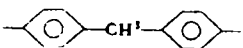
图 2 为产物的 ¹H NMR 谱, 谱(a)中, 8.93~8.53ppm 处的四个峰(可被 D₂O 交换)为 -NHCONH- 上的质子峰, 7.93ppm 处为苯环  上的质子峰, 7.36~7.04ppm 处的双二重峰为  结构中苯环上的质子峰, 3.79ppm 处为 -CH₂- 上的质子峰, 2.16ppm 处为 -CH₃ 上的质子峰, 3.20ppm 处为水峰。

图 2 聚脲的 ¹H NMR 谱图

Fig. 2 ¹H NMR spectra of pu(M) a. pu(0);
b. pu · Ca(50%); c. pu · Ca(100%)

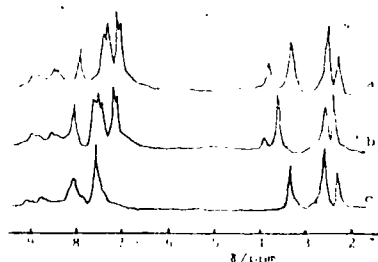



图 2 (b) 中, 9.18~8.55ppm, 7.93~7.67ppm, 7.51~7.07ppm, 3.82ppm 处及 2.18ppm 处峰意义同(a); 新出现的 7.56ppm 处的峰为苯环  上的质子峰。标识符合预期结构式。

图 2(c) 中, 9.32~9.03ppm, 7.93~7.63ppm, 7.63ppm 处及 2.19ppm 处的峰意义同(b), 而

无 7.51~7.07ppm 和 3.82ppm 处的峰。可见与 IR 结果一致。

不同金属元素及不同金属含量的聚合物的 ¹H NMR 谱与图 2 类似。对有些聚合度低的聚合物，还可看到端基的 -NH₂ 及苯环上质子的峰。

四.聚脲聚合物溶液的性能

图 3 为聚脲在 DMF 中的粘度与金属含量的关系曲线。从中可以看出，少量金属的引入可使聚合物溶液粘度下降很多。且随着金属含量的增加，溶液的粘度下降。这可能是在极性溶剂 DMF 中，具有离子性的 -SO₃MO₃S- 键部分断裂而使聚合物变成较低分子量的聚合物碎片所致，并且随着聚合物中 -SO₃MO₃S- 成份数量的增加，聚合物碎片的分子量越小。

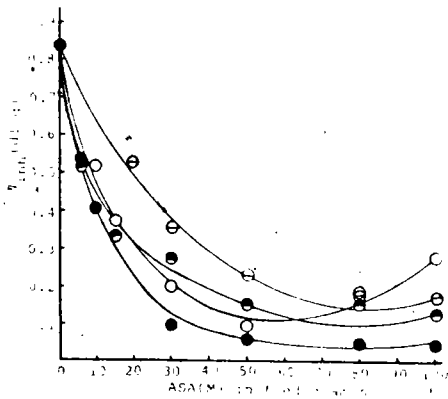


图 3 粘度—金属含量关系图

Fig. 3 Plot of η_{in} vs content of ASA(M)

○ pu · Ca; □ pu · Ni;
● pu · Cu; ● pu · Co

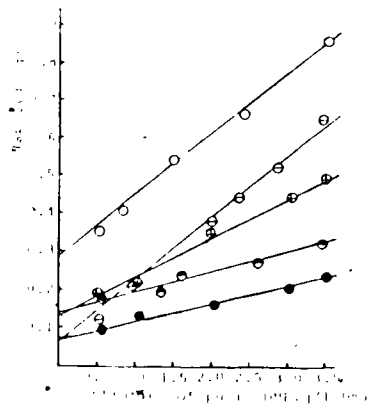


图 4 聚脲的 $\eta_{sp} / C \sim$ 浓度关系图

Fig. 4 Plot of η_{sp} / C vs concentration of pu'

○ pu(0); □ pu · Cu(30%);
△ pu · Ni(30%); ● pu · Ca(30%);
● pu · Co(30%)

图 4 为聚脲聚合物在 DMF 中的粘度 η_{sp} / C 与其浓度的关系图。可见，不含金属的聚脲的特性粘度 $[\eta]$ 远大于含金属元素聚脲的。随着聚合物溶液粘度的增大，其粘度 η_{sp} / C 亦增大，即其表观分子量随着溶液浓度的增加而增大。

五.热性能

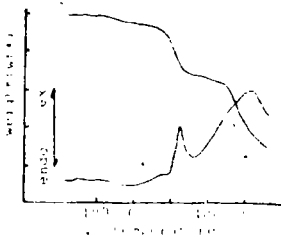


图 5 pu · Ca(20%)的 TG-DTA 曲线

Fig. 5 TG-DTA curves of pu · Ca(20%)

图 5 为 pu · Ca(20%)的 TG-DTA 曲线。图中 TG 曲线上 150℃ 处轻微的失重是由于残存的 DMF 挥发所致。282~328℃ 范围内的失重表明聚脲聚合物开始分解，对应的 DTA 曲线上有 328℃ 处的放热峰。文献^[7]中表明含金属二胺磷酸配合物 ASA(M)分解温度均很高约在 400℃ 左右，因此该温度范围内的分解可能是脲键的断裂。高于 440℃ 时的失重可能是磷酸配合物分解，对应于 DTA 曲线上在 512℃ 处有一强的放热峰。其他聚合物的 TG-DTA 数据如

表 2 所示

表 2 部分含金属元素聚脲的 TG-DTA 数据

Table 2 TG-DTA Data of pu(M) (°C)

sample	TG	DTA		
	T_d	T_p		
pu(0)	282.8	270.8*	280.5*	349.0
pu · Ca(5%)	273.5		338.2	501.2
pu · Ca(10%)	288.8		375.8	508.2
pu · Ca(15%)	283.0	288.8*	321.8	501.4
pu · Ca(20%)	282.8		328.2	512.8
pu · Ca(30%)	279.5	300.0*	319.8	500.8
pu · Ca(50%)	296.8		340.2	471.0
pu · Ca(80%)	265.2	286.0*	358.2*	484.8
pu · Ca(100%)	264.8	256.7*	352.5*	496.5
pu · Cu(50%)	246.0		290.8	443.2
pu · Ni(50%)	246.2	259.2*	324.0	417.2

T_d the initial decomposition temperature in TG curve

T_p the summit temperature in DTA curve

* endothermal peak

参 考 文 献

- [1] Matsuda, H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 469(1974).
- [2] Matsuda, H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 455(1974).
- [3] Matsuda, H., Takechi, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **28**, 1895(1990).
- [4] Matsuda, H., Takechi, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **29**, 83(1991).
- [5] Qiu Wulin, Zeng Wenxiang, Zhang Xuxian, Li Can, Wang Xin, Lu Lude, Yang Xujie, Bryan C. Sanctuary, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **49**, 405(1993).
- [6] Talyor, L. T., Carrer, V. C., Furtch, T. A., *Modification of Polymers*, ACS Symposium Series, **121**, 71(1980).
- [7] 仇武林、曾文祥、李 灿、邓利君、陆路德、汪 信、戴庆平, *无机化学学报*, **9**(3), 297(1993).

POLYMERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS**II. SYNTHESIS OF POLYUREAS FROM DIAMINE SULFONIC
COORDINATION COMPOUNDS**

Qiu Wulin Li Can Zeng Wenxiang
Hua Wansen Lu Lude Wang Xin

(Material Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

A series of metal-containing (Ca, Ni, Co, Cu) polyureas were synthesized from the diamine sulfonic coordination compounds. Their structures were characterized by IR and ^1H NMR, and the thermal properties were analyzed by TG-DTA. The viscosity of the solution were also studied.

Keywords: diamine-sulfonic coordination compound metal-containing polyureas
thermal property synthesis characterization