

· 研究简报 ·

2-苯基-4-亚甲基-1,3-二氧环戊烷与
受电子单体的自动共聚反应*

潘才元 邬征

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥)

关键词 自动共聚反应、CT 络合物、2-亚甲基-4-苯基-1,3-二氧环戊烷

在极性相反的单体对中, 有些无需加自由基引发剂, 就能进行所谓自动共聚合反应^[1-4]。带乙烯基的螺环原酸酯、碳酸酯和环缩醛或酮等是给电子单体, 可能与接受电子的单体, 如马来酸酐 (Manh) 进行自动共聚反应。至今, 这方面研究工作报道甚少^[5,6]。

我们合成的 2-苯基-4-亚甲基-1,3-二氧环戊烷 (PMDO) 能进行自由基开环聚合反应。本文研究它与受电子单体, 如 Manh、丙烯腈 (AN) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的自动共聚反应。

1. PMDO 的合成及自动共聚反应

PMDO 是按照文献[7]所述的方法合成的。将各为 0.01mol 的 PMDO 和 Manh, 或 AN、MMA 加到含有一定量 THF 的玻璃试管中。混合均匀后, 在室温下、空气中放置 48 小时。将反应混合物滴加到搅拌的正己烷中, 得到了白色的固体沉淀。进一步纯化共聚物, 然后进行结构分析。

2. 共聚物的结构分析和聚合机理

聚合物的核磁共振氢谱和碳谱均证明, PMDO 和受电子单体进行了共聚反应。从 PMDO-Manh 的核磁共振谱(图 1b)可以发现, $\delta 174$ 和 172 ppm 处有两个羧基碳吸收峰, 在 $\delta 138-128$ ppm 处有一组苯环碳吸收峰。这些事实说明 PMDO 和 Manh 发生了共聚, 因为 Manh 是不能均聚的。在 PMDO-AN 的核磁共振碳谱上(图 1c), $\delta 41$ 和 39 ppm 处有两个宽的吸收峰, 表明丙烯腈的亚甲基碳 ($=CH_2$) 分别与 PMDO 和 AN 单体单元相接。同样, 在图 1d 上, $\delta 83$ ppm 处的吸收峰是由 PMDO 单体单元的一C—
|
O

造成的。而 PMDO 均聚物上, 相应碳的吸收峰在 $\delta 78$ ppm (图 1a)。以上事实说明, 我们得到的确为 PMDO-AN, PMDO-MMA 共聚物。

共聚物中 PMDO 的含量、开环程度及分子量列于表 1。由该表的数据可发现, 受电子单体与 PMDO 的交替共聚趋向, 以及反映共聚活性的聚合物收率均按下列顺序减小: Manh > AN > MMA。

这一顺序恰恰与反映单体极性的 e 值相一致:

$$\text{Manh}(e = 2.25) > \text{AN}(e = 1.20) > \text{MMA}(e = 0.40),$$

* 1987年2月23日收到, 中国科学院科学基金资助课题。

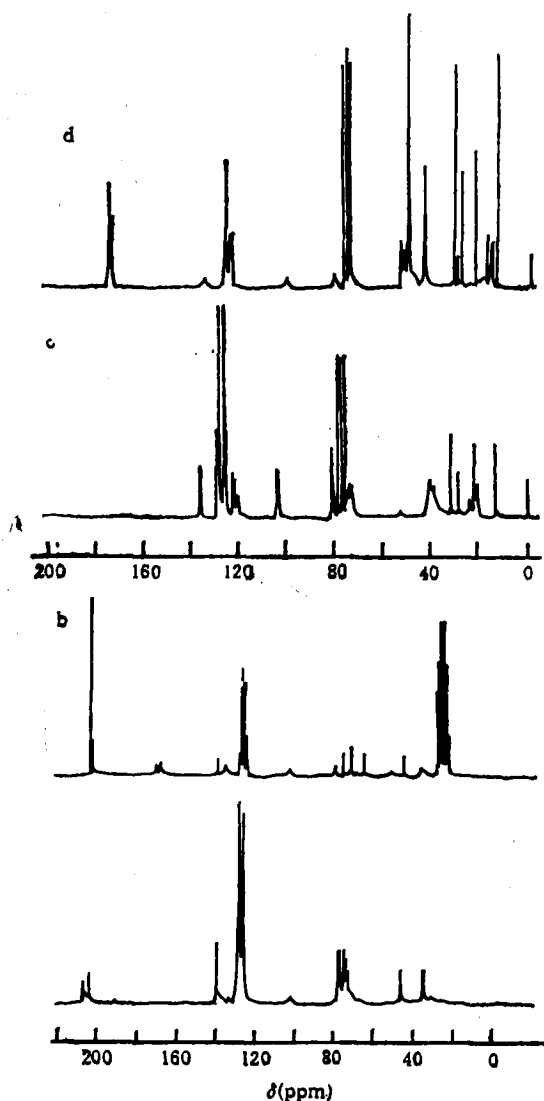
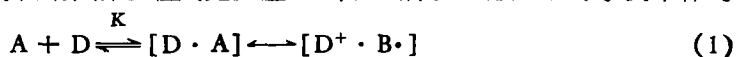


图1 聚合物的核磁共振碳谱

a, PMDO 均聚物 (CDCl_3); b, PMDO-Manh 共聚物 (CD_2Cl_2);
c, PMDO-AN 共聚物 (CDCl_3); d, PMDO-MMA 共聚物 (CDCl_3)

说明了自动共聚活性与单体对形成的 CT 络合物性质有关。CT 络合物越容易形成自由基离子对 I, 则越易进行自动共聚反应 (见反应式 1)。所以 K 值大小可预测单体对



能否进行自动共聚反应。I 的寿命决定了 PMDO 在共聚物中的开环程度。当它与 Manh 进行溶液共聚, 由于 I 被溶剂稳定, 以及它与另一单体对碰撞几率较本体聚合小, 所以可能发生如式 (2) 所示的异构化反应。而本体聚合不发生这一反应, 开环程度为零 (见表 1)。

长上,将吸收峰高与单体的配比作图,可以得一曲线(见图2).当 PMDO/Manh(mole 比) = 1:1 时,对所列的吸收波长均出现极大值.说明 CT 络合物是由等克分子的 PMDO 和 Manh 组成.

测定 PMDO-AN 和 PMDO-MMA 混合物的紫外吸收光谱,没有发现新的吸收峰.这可能是 CT 络合能力太弱,吸收峰很小.在这种情况下,最好用核磁共振(Hanna-Ashbough 方程)法研究 CT 络合物^[6].若 CT 络合物中电子给予体和接受体的摩尔比为 1:1,则存在如下方程式:

$$1/\Delta_{\text{obs}}^A = \{1/(K\Delta_{\text{comp}}^A[D])\} + \{1/\Delta_{\text{comp}}^A\} \quad (3)$$

式中, $\Delta_{\text{obs}}^A = \delta_{\text{obs}}^A - \delta_0^A$ 是电子接受体上氢在形成络合物(δ_{obs}^A)和未形成络合物(δ_0^A)时的化学位移之差. $\Delta_{\text{comp}}^A = \delta_{\text{comp}}^A - \delta_0^A$ 则为纯 CT 络合物中,电子接受体上氢的化学位移(δ_{comp}^A)与 δ_0^A 之差. $[D]$ 是电子给予体的浓度. K 是平衡常数(见反应式 1).

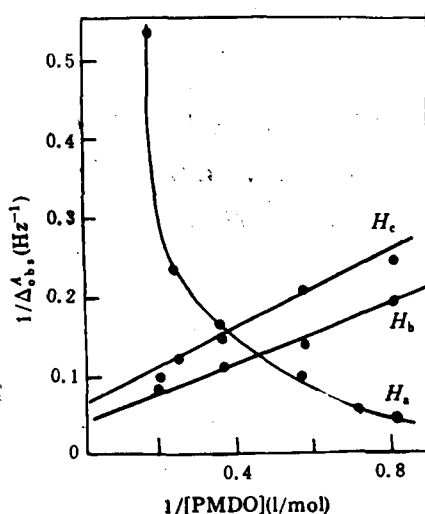
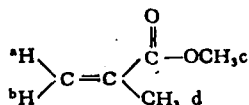


图4 PMDO-MMA 混合体系中, $1/[PMDO]$ 与 $1/\Delta_{\text{obs}}^A$ 的关系



固定电子接受体的浓度,测定电子给予体在不同浓度下,电子接受体上氢的化学位移变化.将 $1/\Delta_{\text{obs}}^A$ 与 $1/[D]$ 作图,可以得到一直线.对于 PMDO-AN 共聚体系,丙烯腈上任何一个氢的 $1/\Delta_{\text{obs}}^A$ 与 $1/[D]$ 作图均为直线(图3),说明 CT 络合物中, PMDO 和 AN 的摩尔比为 1:1.而 PMDO-MMA 体系的情况则不同, MMA 上亚甲基($=\text{CH}_2$)的一个氢不是直线(图4),说明了这对单体形成了很弱的 CT 络合物,且不是由等克分子的 PMDO 和 MMA 所组成,所以生成了不是很好的交替共聚物(见表1).根据直线的截距和斜率,可以求出平衡常数 K 值和 Δ_{comp}^A 值.由 CT 络合物中,同一分子上不同氢有不同的化学位移,可以推出络合物的结构.再根据共聚物的组成和结构,可以探讨

自动聚合反应机理。这些将在另文中讨论。

致谢 核磁共振谱由本校结构成份分析中心的朱清仁同志测定;红外光谱由本系陈昆松同志测定,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Gaylord, N. G., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1972, A6(2), 259.
- [2] Yoshimura, M., Mikawa, H. and Shiota, Y., *Macromolecules*, 1978, 11, 1085.
- [3] Georgiev, G. S. and Zubov, V. P., *Eur. Polym. J.*, 1978, 14, 93.
- [4] Seymour, R. B., Garner, D. P., Stahl, G. A., Knapp, R. and Sanders, L. J., *Polymer*, 1977, 18, 1157.
- [5] Fukuda, H., Hirota, M., Endo, T., Okawara, M. and Bailey, W. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 2935.
- [6] Fukuda, H., Hirota, M. and Nakashima, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 1401.
- [7] Taskinen, E., *J. Org. Chem.*, 1978, 43(14), 2773.
- [8] Vosburgh, W. C. and Cooper, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 437.
- [9] Hanna, M. W. and Ashbough, A. L., *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 811.

SPONTANEOUS COPOLYMERIZATION OF 2-PHENYL-4-METHYLENE-1,3-DIOXOLANE WITH ELECTRON-DEFICIENT VINYL MONOMERS

PAN Caiyuan and WU Zheng

(Departments of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

2-Phenyl-4-methylene-1,3-dioxolane (PMDO) as an electron donor can spontaneously copolymerized with maleic anhydride (Manh), methyl methacrylate (MMA) and acrylonitrile (AN) as the electron acceptors. The order of their polymerization activity and alternating copolymerization tendency are: Manh > AN > MMA, which are the same as decreasing order of e values of the monomers. The formation of CT complexes PMDO-Manh and PMDO-AN was ascertained by UV and NMR spectroscopies. It was also discussed that the different protons of the same electron acceptor in the CT complexes have different chemical shifts.

Key words Spontaneous copolymerization, Charge Transfer complex, 2-Phenyl-4-methylene-1,3-dioxolane