

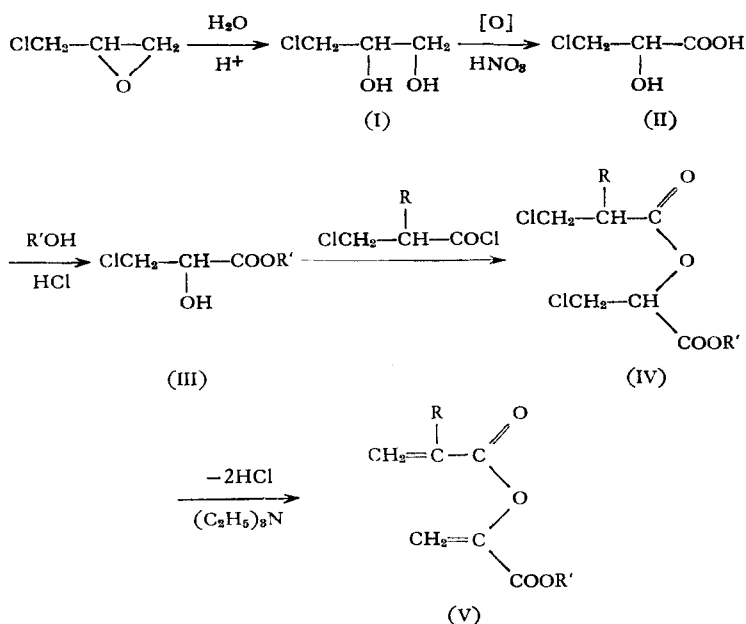
2-丙烯酰氧基丙烯酸酯的合成 及其环化聚合*

蔣德彰 包兴林 孙国祥 馮新德

(北京大学化学系)

1,6-二烯类化合物的环化聚合反应,文献中已有較多的报导^[1-4],关于1,5-二烯类单体的聚合研究报导較少。Marvel等^[5]曾經研究过己二烯-1,5及其2,5-二取代物在Ziegler催化剂或自由基引发剂作用下的聚合,得到具有次甲基环戊烷重复单位的聚合产物。Rostovskiy等^[6]以及Paesschen等^[7]分別研究了丁烯-2-酸乙酯和肉桂酸乙酯的自由基聚合反应,也得到了相应的环化聚合物。我們合成了2-丙烯酰氧基丙烯酸甲酯和乙酯(V_a, V_b)及2-甲基丙烯酰氧基丙烯酸乙酯(V_c)等三种属于1,5-二烯类的新单体,并研究了它們的聚合反应及聚合物的结构。

2-丙烯酰氧基丙烯酸甲酯和乙酯(V_a, V_b)及2-甲基丙烯酰氧基丙烯酸乙酯(V_c),是以环氧氯丙烷为起始原料,通过五步反应合成的,合成步骤如下:



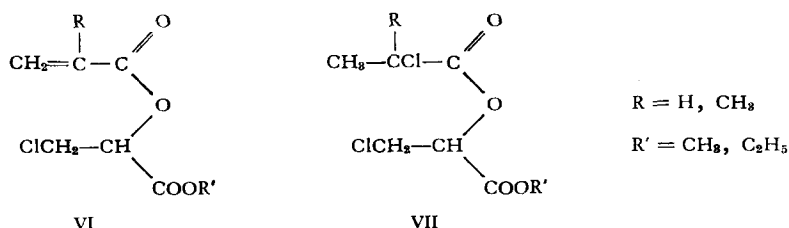
IV_a, V_a
IV_b, V_b
IV_c, V_c

R	R'
H	CH ₃
H	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅

* 1964年7月3日收到。

从环氧氯丙烷制取 2-羟基-3-氯丙酸酯(III)的反应,在我們实验室的前一报告中^[8],已有报导。由于 3-氯丙酰氯及 2-甲基-3-氯丙酰氯的沸点较高,因此在酰基化这一步骤中,采用了二氯乙烷作为溶剂,结果得到较好产率的 2-(3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸甲酯和乙酯(IV_a, IV_b)及 2-(2'-甲基-3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸乙酯(IV_c)。IV 在三乙胺的作用下,容易消去两分子的氯化氢而得到相应的 2-丙烯酰氧基丙烯酸甲酯和乙酯(V_a, V_b)和 2-甲基丙烯酰氧基丙烯酸乙酯(V_c)单体。

从结构上看, V 似亦可由 2-丙烯酰氧基-3-氯丙酸酯(VI)或 2-(2'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸酯(VII)消去氯化氢制备。



鉴于丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯与 2-羟基丙酸酯的反应,并不十分顺利^[9],因之我們未試由丙烯酰氯与 2-羟基-3-氯丙酸酯(III)反应来合成 VI。对于后一方法,我們曾合成了 2-(2'-甲基-2'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸乙酯(VII, R = CH₃, R' = C₂H₅),但当用过量的三乙胺与之反应时,所得产物虽經蒸餾純化,仍常含有部分的氯,这說明 VII 在去氯化氢时,反应不易完全,因此不易获得純淨的产品。

上述各种单体及其中間物的物理常数和产率列于表 1 中。

在室温放置时,或在自由基引发剂如偶氮二异丁腈(AIBN)的作用下, V 易进行聚合反应;这些本体聚合物,都是无色、透明的玻璃状固体,在苯、甲苯、三氯甲烷、苯乙酮及乙酸乙酯等有机溶剂中,既不溶解,也无明显的溶胀现象。这說明,这些聚合物是具有交联结构的。考虑到溶剂的稀释作用对非共轭二烯类单体环化聚合反应的重要影响,进行了 V 在四氢呋喃(THF)及苯等溶剂中的溶液聚合,部分实验结果列于表 2 中。

由表 2 可以看出,在单体的浓度约为 5% 或 10%,聚合转化率低于 50% 时,聚合物均溶于所用的溶剂中,而高于 50% 时,则常显示出輕微的混浊或有少量聚合物析出,这說明聚合物在所用的溶剂中已有部分不溶解。此外分离出的聚合物的溶解試驗也指出,一般转化率低于 55% 的聚合物,在三氯甲烷、四氯化碳及苯乙酮等有机溶剂中,均有較好的溶解性能;而转化率高于 55% 的聚合物,在这些溶剂中只有部分溶解,而某些更高转化率的聚合物则溶解較少或几乎完全不溶解。从聚合物的溶解性能,显見这些转化率低于 55% 的聚合物应是綫型的高分子聚合物。

Unruh 等^[10]研究了 2-乙酰氧基丙烯酸乙酯(VIII, R = CH₃; R' = C₂H₅)的聚合性能,指出 2-位乙酰氧基的引入,对单体的聚合性能无显著的影响,其聚合性能与丙烯酸乙酯相似。在我們实验室^[11],也观察到 2-丙酰氧基及 2-异丁酰氧基丙烯酸甲酯和乙酯(VIII,

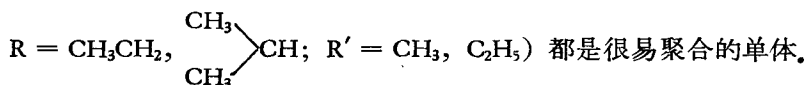
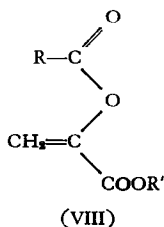


表 1 2-丙烯酰氧基丙烯酸酯及其中間物的物理常数

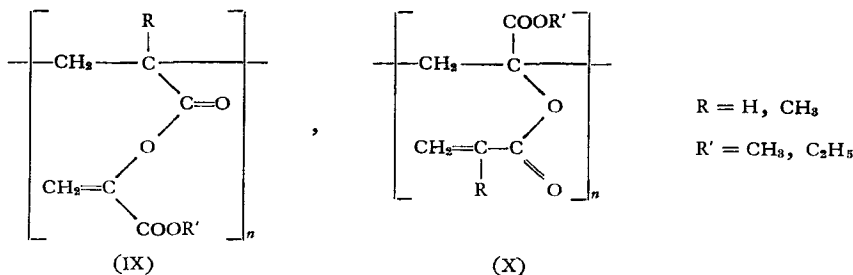
化 合 物	沸 点 °C/毫米	n_D^{25}	D_4^{25}	M_R		产率, %
				计算值	实验值	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{ClCH}_2\text{—CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	97—99/1	1.4630	1.3290	47.56	47.50	73
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{ClCH}_2\text{—CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	98—100/1	1.4571	1.2723	52.18	52.07	72
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2\text{—CH—C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{ClCH}_2\text{—CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	113—115/2	1.4591	1.2449	56.80	56.49	52
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{=CH—C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{=C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	46—47/1	1.4510	1.1364	36.90	37.01	68
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{=CH—C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{=C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	49—51/1	1.4468	1.1093	41.52	41.70	71
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{=C—C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{=C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	70—72/2	1.4500	1.0652	46.14	46.44	66

表 2 2-丙烯酰氧基丙烯酸酯的溶液聚合。聚合溫度 60°C

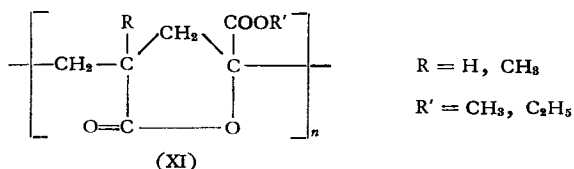
编号	单体,克	溶剂,毫升	AIBN,毫克	聚合时间,小时	聚合物重,克	转化率,%	备注	
152	V _b (0.9904)	THF(10)	10.6	2	0.1648	16.63	聚合液微混浊 冻胶	
151	V _b (0.9933)	THF(10)	10.2	2.5	0.2728	27.77		
181	V _b (1.0198)	THF(10)	10.0	3	0.3204	31.41		
161	V _b (1.0412)	THF(10)	9.9	3.5	0.4097	39.37		
182	V _b (0.9908)	THF(10)	9.8	4	0.4700	47.44		
183	V _b (0.4848)	THF(10)	5.0	6	0.1364	28.14		
184	V _b (0.4941)	THF(10)	5.1	7	0.1719	34.80		
141	V _b (2.0025)	C ₆ H ₆ (20)	21.5	2	1.0868	54.29		
111	V _b (2.0050)	C ₆ H ₆ (20)	20.0	4	1.83	91.3		
241	V _a (0.5143)	THF(10)	4.9	3	0.2108	41.06		聚合液微混浊 聚合液呈浅乳白色
242	V _a (0.4978)	THF(10)	5.1	4	0.2702	54.28		
232	V _a (1.1012)	THF(20)	10.1	5	0.7132	64.77		
323	V _c (1.0043)	C ₆ H ₆ (10)	3.0	9.5	0.3549	35.4	聚合液微混浊	
324	V _c (0.7996)	C ₆ H ₆ (10)	5.7	9.5	0.4261	53.3		
325	V _c (0.8027)	C ₆ H ₆ (10)	4.1	15.5	0.4818	60.2		



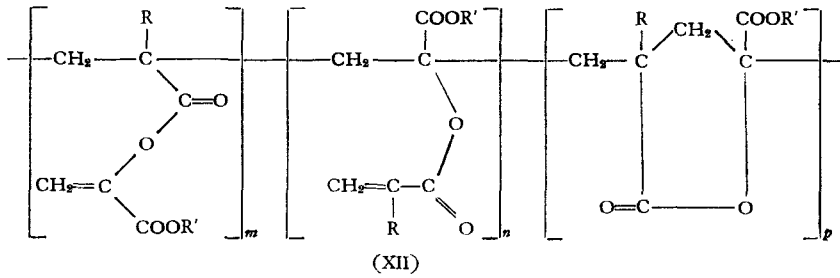
由这些事实,可以认为 V 中的两个双键均应是可以单独聚合的,因此它们的线型聚合物可能是只打开一个双键的聚合物 (IX, X)



也可能是按照环化聚合反应机理,生成具有 γ -内酯环型结构重复单位的聚合物 (XI).



或者这三种可能的重复结构单位同时存在于大分子链中 (XII).



通过聚合物的不饱和度分析结果表明(表 3), 这些线型聚合物中, 虽然有双键存在, 但其量仅 7—10%, 因此不饱和结构 (IX 和 X) 在大分子链中显然不是主要的; 它们与环化链节之比约为 1:9—13, 也就是说, 有 90% 以上的环化, 所以主要是环化聚合。

表 3 聚丙烯酰氧基丙烯酸酯的不饱和度及软化温度

聚 合 物	聚合编号	不饱和度, %	软化温度, °C*
聚 2-丙烯酰氧基丙烯酸乙酯 (PV _b)	161	7.58	310—320 变色 310—320 变色
	181	7.16	
	182	7.50	
聚 2-丙烯酰氧基丙烯酸甲酯 (PV _a)	242	7.10	310—320 变色
聚 2-甲基丙烯酰氧基丙烯酸乙酯 (PV _c)	323	9.63	315—320 分解

* 用毛细管法。

从线型聚合物的红外吸收光谱, 也进一步肯定了这一结果。由图 1 聚 2-丙烯酰氧基丙烯酸乙酯的红外吸收光谱, 可以看出, 聚合物在 1658, 1643, 1410, 990, 930 和 810 厘米⁻¹ ($\text{CH}_2=\text{CH}-$ 及 $\text{CH}_2=\text{C} \langle$) 等处只有较弱或微弱的吸收, 而 2-丙烯酰氧基丙烯酸乙酯 (V_b, 图 2), 在这些地方, 均有较强的吸收。此外单体在 1740 厘米⁻¹ (C=O 的伸缩振动) 为第二吸收, 在 1150 厘米⁻¹ (C—O—C 的反对称或对称伸缩振动) 为第一吸收, 而聚合物则在 1750—1765 厘米⁻¹ 为第一吸收, 在 1155 厘米⁻¹ 为第二吸收(宽), 这也与通常 γ-内酯类化合物, 羰基的伸缩振动波数较高且较强(第一吸收)的观察结果是一致的^[12]。例

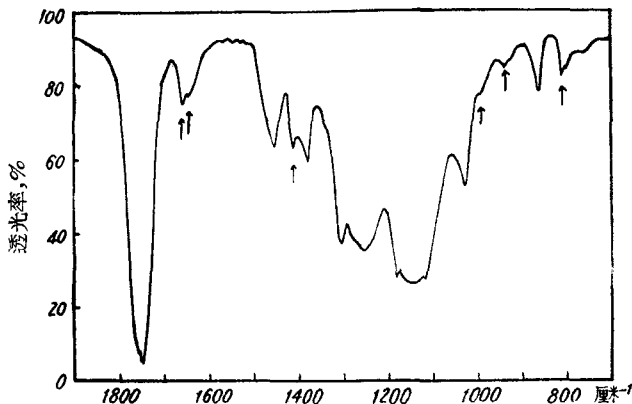


图 1 聚 2-丙烯酰氧基丙烯酸乙酯的红外吸收光谱(溴化钾片)

如 γ -丁内酯即在 1770 厘米^{-1} (第一吸收) 和 1160 厘米^{-1} (第二吸收) 处有最强的吸收^[13]。

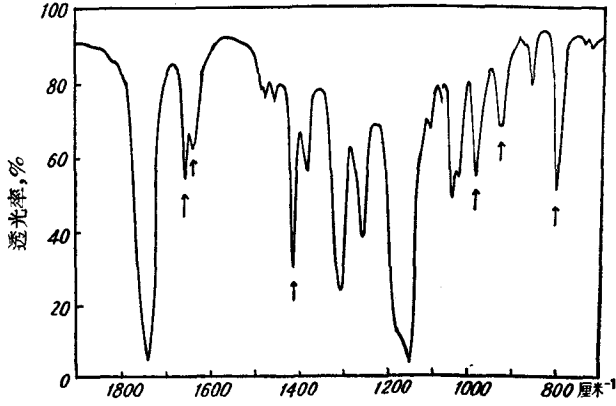


图2 2-丙烯酰氧基丙烯酸乙酯的红外吸收光谱(液体膜)

实 验 部 分*

3-氯丙酰氯: 按 Marvel 等的方法^[14], 由丙二醇-1,3 制得 3-氯丙醇-1, 再用硝酸氧化, 制得 3-氯丙酸^[15]。将 3-氯丙酸与过量的氯化亚砷(SOCl_2)反应(克分子比为 1:2.5), 即得相应的 3-氯丙酰氯^[16], 沸点 $45-46^\circ/15$ 毫米, 常压蒸馏沸点为 144° (文献值^[16]: $53^\circ/23$ 毫米)。产率 89%。

2-甲基-3-氯丙酰氯: 按 Kharasch 和 Brown 的方法^[17], 由异丁酸与氯化砷(SO_2Cl_2)反应制备。唯在反应中, 用偶氮二异丁腈(AIBN)代替过氧化苯甲酰(BPO)作为游离基反应引发剂。产物先常压分馏再减压分馏一次。2-甲基-3-氯丙酰氯的沸点为 $88-89^\circ/90$ 毫米(文献值^[17]: $151-152^\circ$)。

2-羟基-3-氯丙酸甲酯和乙酯(III): 按前已报导的步骤制备^[8]。先将环氧氯丙烷水解为 3-氯丙二醇, 再氧化成 2-羟基-3-氯丙酸。在氯化氢的催化作用下, 与甲醇或乙醇进行酯化, 即得相应的 2-羟基-3-氯丙酸甲酯和乙酯。

2-(3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸甲酯(IV_a): 在一 250 毫升圆底烧瓶上, 安装一上端带有氯化钙干燥管的回流冷凝管, 瓶中置入 35 克(0.25 克分子) 2-羟基-3-氯代丙酸甲酯, 38 克(0.30 克分子) 3-氯丙酰氯和 50 毫升 1,2-二氯乙烷, 混匀后, 用小火加热回流 6—8 小时。反应完毕后, 将反应物转移至 125 毫升的 Claisen 减压蒸馏瓶中, 先在水泵减压下蒸出溶剂及过量的 3-氯丙酰氯, 然后用油泵减压蒸馏, 收集得 $96-101^\circ/1$ 毫米的产物 42 克, 产率 73%。此产品可直接用于去氯化氢的实验中。用于物理常数测定之样品, 系将上述产物溶于苯中, 然后分别用 5% 碳酸钠及蒸馏水洗滌数次, 再用无水硫酸钠干燥过夜, 蒸去溶剂后减压蒸馏, 收集沸点 $97-99^\circ/1$ 毫米的产品。物理常数见表 1。

2-(3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸乙酯(IV_b): 按 IV_a 制备。用 38 克(0.25 克分子) 2-羟基-3-氯丙酸乙酯, 38 克(0.30 克分子) 3-氯丙酰氯和 50 毫升 1,2-二氯乙烷, 混合回流

* 所有沸点均未校正。

8 小时。減压蒸餾,得沸点 98—103°/1 毫米的产物 44 克,产率 72%。同样按 IV_a 純化,得沸点 98—100°/1 毫米的产品用于物理常数測定。結果見表 1。

2-(2'-甲基-3-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸乙酯 (IV_c): 按 IV_a 制备。用 61 克 (0.4 克分子) 2-羥基-3-氯丙酸乙酯, 61 克 (0.43 克分子) 2-甲基-3-氯丙酰氯和 100 毫升 1,2-二氯乙烷, 混合后迴流 5—6 小时。減压蒸餾,得沸点 113—115°/2 毫米的产物 53 克,产率 52%。物理常数見表 1。

2-丙烯酰氧基丙烯酸乙酯 (V_b): 在一 250 毫升的三口瓶上, 配一电动攪拌器、溫度計、迴流冷凝管和一 50 毫升的滴液漏斗。在瓶中加入 100 毫升苯和 24 克 (0.1 克分子) 2-(3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸乙酯和少量的氯化亚銅(阻聚剂)。在攪拌下, 将 30 克 (0.3 克分子) 三乙胺(重蒸过), 从滴液漏斗中慢慢地滴入三口瓶中, 時間約一小时, 維持反应溫度在 20—30° 之間。三乙胺加完后, 在激烈攪拌下, 用水浴加热 0.5—1 小时, 以促使反应完全。冷却后吸滤, 用少量苯洗滌三乙胺盐酸盐数次(可将三乙胺盐晾干后称重, 估計反应是否完全)。滤液分別用 1:1 盐酸、蒸餾水、飽和亚硫酸氫鈉及蒸餾水洗滌 2—3 次。苯层移入預先放有少量氯化亚銅的磨口錐形瓶中, 用无水硫酸鈉干燥过夜。先在水泵減压下蒸去苯及低沸点物, 繼在油泵減压下蒸餾。收集得沸点 49—51°/1 毫米的产物 12 克, 产率 71%。产品經鈉熔法檢定无氯。物理常数見表 1。双鍵值 1.99 (理論值 2.00)。

一种溶液聚合物用于元素分析。

分析: $(C_8H_{10}O_4)_n$

計算值%: C, 56.46; H, 5.92

实验值%: C, 56.53, 56.72; H, 6.06, 6.19

2-丙烯酰氧基丙烯酸甲酯 (V_a): 仪器装置同 V_b。在三口瓶中, 加入 23 克 (0.1 克分子) 2-(3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸甲酯, 100 毫升苯及少量氯化亚銅。再滴入 30 克 (0.3 克分子) 三乙胺。反应完后, 处理同 V_b。得沸点 46—47°/1 毫米的产物 11 克, 产率 68%。产品經鈉熔法檢定无氯。物理常数見表 1。双鍵值 1.98 (理論值为 2.00)。

一种溶液聚合物样品, 用于元素分析。

分析: $(C_7H_8O_4)_n$

計算值%: C, 53.87; H, 5.16

实验值%: C, 54.26, 54.26; H, 5.30, 5.31

2-甲基丙烯酰氧基丙烯酸乙酯 (V_c): 仪器装置同 V_b。在三口瓶中, 加入 26 克 (0.1 克分子) 2-(2'-甲基-3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸乙酯, 60 毫升苯及少量的氯化亚銅, 然后滴加 25 克 (0.25 克分子) 三乙胺。反应完后, 处理同 V_b。得沸点 70—72°/2 毫米的产物 12 克, 产率 66%。經鈉熔法檢定无氯。物理常数見表 1。

一种溶液聚合物样品, 用于元素分析。

分析: $(C_9H_{12}O_4)_n$

計算值%: C, 58.71; H, 6.57

实验值%: C, 58.09, 57.97; H, 6.61, 6.58

溶液聚合: 在洗淨烘干的聚合管中, 分別秤入单体、溶剂和引发剂, 将聚合管用冰盐浴冷却, 通氮或減压 (15—25 毫米) 后封管, 然后放入 $60 \pm 1^\circ$ 的恆溫水槽中聚合。聚合完

毕后, 开启封管, 将聚合液倒入約 100 毫升甲醇中沉淀。聚合物在減压干燥器中干燥至恆重。聚合实验結果見表 2。

双鍵測定^[10]: 单体用溴价法測定。聚合物用碘值法測定。唯在加入 Hanus 溶液后, 放置時間延長为 2—4 小时。

紅外吸收光譜: 用 UR-10 型紅外分光光度計測定。聚合物系用溴化鉀压片法, 单体为液体膜。

摘 要

本文报告 2-丙烯酰氧基丙烯酸甲酯和乙酯 (V_a , V_b) 和 2-甲基丙烯酰氧基丙烯酸乙酯 (V_c) 等三种 1,5-二烯类单体的合成和聚工作。

2-羥基-3-氯丙酸酯分别与 3-氯丙酰氯及 2-甲基-3-氯丙酰氯反应, 生成相应的 2-(3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸甲酯和乙酯 (IV_a , IV_b) 和 2-(2'-甲基-3'-氯丙酰氧基)-3-氯丙酸乙酯 (IV_c)。IV 在三乙胺的作用下, 消去两分子的氯化氫而得到相应的单体 (V)。V 易进行聚合反应。从其溶液聚合物的溶解性能、双鍵分析值和紅外吸收光譜, 証明聚合反应主要是按环化聚合反应机理进行的, 生成具有 γ -内酯环型結構重复单位的聚合物。

致謝: 陆承助同志对本工作进行了有益的討論, 紅外吸收光譜承北京大学物理系刘宏度同志和北京化工研究院拍摄, 均此致謝。

参 考 文 献

- [1] G. B. Butler, R. J. Argels, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3128 (1957).
- [2] C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5771 (1957).
- [3] J. F. Jones, J. Polymer Sci. **33**, 7 (1958).
- [4] 冯新德、张鸿志、曹维孝、沈 鹏、习 复、韩錦芝、纪雪桥, 科学通报 第 5 期, 53 (1963); 高分子通讯 **5**, 19 (1963).
- [5] C. S. Marvel, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1740 (1958); C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc. **81**, 984 (1959).
- [6] E. H. Ростовский, A. H. Баринова, Высокомол. соед. **1**, 1707 (1959).
- [7] G. Paesschen, R. Janssen, R. Hart, Makromol. Chem. **37**, 46 (1960).
- [8] 蔣德彰、王潤眞、王惠林, 化学学报 **30**, 25 (1964).
- [9] C. E. Rehberg, M. B. Dixon, C. H. Fisher, J. Am. Chem. Soc. **67**, 208 (1945).
- [10] C. C. Unruh, T. M. Laakso, Ind. Eng. Chem. **50**, 1124 (1958); J. Polymer Sci. **33**, 87 (1958).
- [11] 未发表工作。
- [12] L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 2nd Ed. 1958, p. 178; 島内武彦著, 金日光译, "红外线吸收光谱解析法", 科学出版社, 1960, 64 页。
- [13] L. Birkofer, I. Hartwig, Chem. Ber. **87**, 1189 (1954).
- [14] H. Gilman, Ed. "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, Wiley, New York, 1956, p. 533.
- [15] H. Gilman, Ed. "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, Wiley, New York, 1956, p. 168.
- [16] L. F. Fieser, A. M. Seligmann, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2484 (1936).
- [17] M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **62**, 925 (1940).
- [18] S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", Wiley, New York, 2nd Ed. 1954, pp. 69—71.

SYNTHESIS AND CYCLOPOLYMERIZATION OF 2-ACRYLOXYACRYLIC ESTERS

CHIANG TEH-CHANG, PAO HSING-LIN, SUN KUO-SHANG
AND VOONG SING-TUH

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

Methyl and ethyl 2-acryloxyacrylate (V_a, V_b) and ethyl 2-methacryloxyacrylate (V_c) have been synthesized and polymerized to linear cyclopolymers. The monomers were synthesized through: (1) acylation of 2-hydroxy-3-chloropropionic esters with 3-chloropropionyl chloride or 2-methyl-3-chloropropionyl chloride to obtain correspondingly methyl and ethyl 2-(3'-chloropropoxy)-3-chloropropionate (IV_a, IV_b) and ethyl 2-(2'-methyl-3'-chloropropoxy)-3-chloropropionate (IV_c), and (2) dehydrochlorination of the acylated compounds (IV) with triethylamine to obtain the desired monomers (V). By considering the solubilities, chemical analysis of the double bonds, and infrared spectra of the polymers, we proposed that these monomers (V) were polymerized chiefly according to the cyclopolymerization mechanism.