

* 1978年4月12日收到。

二异氰酸酯和甘油反应,可进一步交联成为具有一定强度和弹性的胶片。硝基单体与四氢呋喃的共聚物经交联后所得胶片的玻璃化温度在 -30°C 以下。

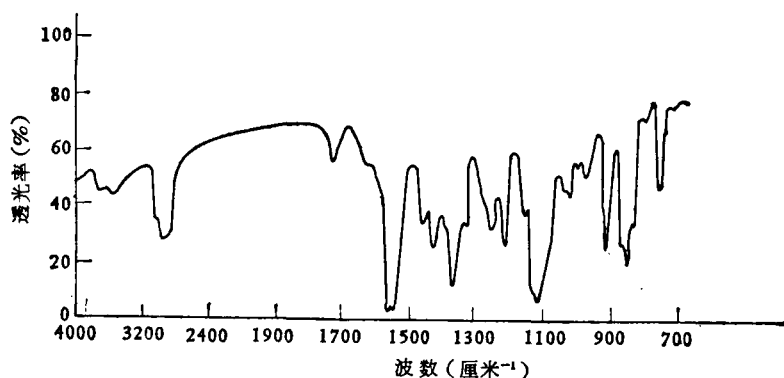


图1 2-硝基乙基缩水甘油醚的红外光谱

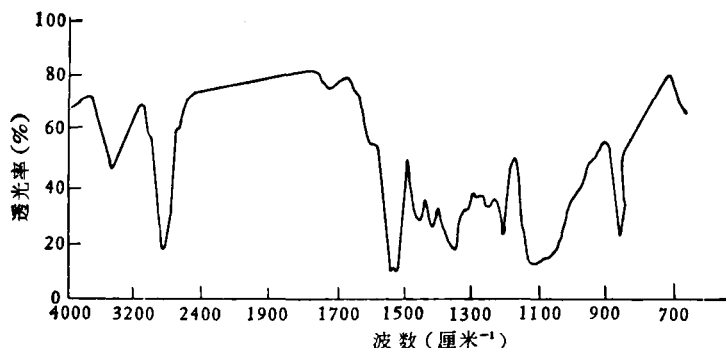


图2 2-硝基乙基缩水甘油醚与四氢呋喃共聚物的红外光谱

实 验 部 份

一、2-碘乙基缩水甘油醚的制备

将 700 毫升无水乙醇和 1000 克 (6.02 克分子) 新烘干的碘化钾放入装有搅拌器、带有氯化钙干燥管的回流冷凝管的三口瓶中。在搅拌下加入 578 克 (4.2 克分子) 2-氯乙基缩水甘油醚。(按文献 [4] 方法制得) 加热回流搅拌 18 小时后, 蒸去乙醇, 冷至室温后过滤。滤液用水洗涤, 水层用乙醚多次提取, 合并有机层, 用 10% 氢氧化钠洗涤三次, 用无水硫酸钠干燥。蒸去乙醚后减压分馏, 收集沸点 $60-65^{\circ}\text{C}/0.5-1$ 毫米汞柱, 得 402 克, 产率 42%, 为无色液体。重分馏后, 沸点 $70-71^{\circ}\text{C}/0.5-1$ 毫米汞柱, $n_D^{25} 1.5160$, $d_4^{25} 1.6956$ 。

分析: $\text{C}_5\text{H}_9\text{IO}_2$

计算值%: C, 26.34; H, 3.98; MR_D , 39.94

实验值%: C, 26.60; H, 4.12; MR_D , 40.60

二、2-硝基乙基缩水甘油醚的制备

将 236 克 (1.5 克分子) 的干燥的亚硝酸银和 620 毫升无水乙醚放在装有搅拌器、滴液漏斗和带有氯化钙干燥管的回流冷凝管的三口瓶中(用黑布包复反应瓶以避光), 搅拌

下慢慢滴加 400 克 (1.7 克分子) 2-碘乙基缩水甘油醚, 维持反应温度在 25°C 左右约 10 小时, 过滤, 残渣用小量乙醚洗涤, 合并滤液。蒸出乙醚后减压分馏, 收集沸点为 $114-116^{\circ}\text{C}/1-1.5$ 毫米汞柱馏份, 得 105 克, 产率 47.6%。再分馏一次, 收集沸点 $97^{\circ}\text{C}/0.5$ 毫米汞柱馏份, 为无色液体, $n_D^{25} 1.4512$, $d_4^{25} 1.2309$ 。

分析: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$

计算值%: C, 40.65; H, 6.14; N, 9.52; MR_D , 32.68

实验值%: C, 39.68; H, 6.29; N, 9.62; MR_D , 32.17

三、聚合

(1) 试剂纯化

1, 2-二氯乙烷: 将五氧化二磷加入二氯乙烷中, 放置过夜后加热回流 6 小时, 然后蒸馏, 收集沸点为 84°C 的馏份。

四氢呋喃: 加粒状氢氧化钾于四氢呋喃中, 回流 6 小时, 然后蒸馏, 收集沸点 66°C 馏份。再加金属钠回流 6 小时, 收集沸点 66°C 的馏份。经气相色谱测定, 无杂质峰。

(2) 2-硝基乙基缩水甘油醚的均聚合

将 15 克 1, 2-二氯乙烷和 0.5 克 1, 4-丁二醇 (新蒸、沸点 $112^{\circ}\text{C}/5$ 毫米汞柱) 放入装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和通氮气管的 100 毫升三口瓶中, 在搅拌和通氮下, 用注射器注入 0.4 毫升新蒸过的三氟化硼乙醚络合物。反应并用冰浴冷却, 搅拌下慢慢滴入 25 克 2-硝基乙基缩水甘油醚, 维持反应温度 $0-4^{\circ}\text{C}$, 滴毕约用 2.5 小时, 反应物变粘稠, 继续搅拌 6 小时, 得无色粘稠状物。用丙酮溶解, 加蒸馏水沉淀, 反复数次, 直至洗涤液呈中性。聚合物再用丙酮溶解, 用石油醚沉淀反复两次。聚合物在真空下加热 10 小时 ($80^{\circ}\text{C}/0.5$ 毫米汞柱) 以除去低分子化合物, 得浅黄色粘稠状液体聚合物 20.4 克, 产率 81.6%, 分子量为 1008—1535 (V. P. O. 法)。

(3) 2-硝基乙基缩水甘油醚与四氢呋喃的共聚合

将 8 克四氢呋喃、0.5 克 1, 4-丁二醇和 15 克二氯乙烷放入装置同前的三口瓶中, 在搅拌和通氮下用注射器注入 0.4 毫升三氟化硼乙醚络合物。反应并在冰浴冷却下, 慢慢滴加 17 克 2-硝基乙基缩水甘油醚, 维持反应温度在 4°C 左右, 约 40 分钟滴完。继续搅拌 6 小时。反应物呈紫色粘稠状液体。用上述方法处理聚合物, 得橙色粘稠液体聚合物 19.5 克, 产率 78%, 分子量为 2023 (V. P. O. 法) N% 含量为 5.75。

四、交联反应

将 0.7169 克上述共聚胶和 0.0333 克新蒸甘油放于小玻璃皿中搅匀后, 在 78°C 下脱气 ($P = 0.2$ 毫米汞柱) 1.5 小时后, 冷至室温, 加入新蒸的甲苯二异氰酸酯 0.1004 克和含 0.7% 乙酰丙酮铁的甲苯二异氰酸酯溶液 0.0351 克, 搅匀后, 室温脱气 ($P = 0.2$ 毫米汞柱) 待不再有气泡逸出时, 加热至 78°C , 2 小时后基本固化, 继续加热 18 小时后脱模得到表面光滑, 内部无气泡并有一定强度的弹性体。

参 考 文 献

- [1] 久保田纮等, 工业火药, **27** (3), 33 (1966).
- [2] U. S. P., 3,907,907 (1975); C. A., 84, 5861 (1976); U. S. P., 3,832,390 (1974); C. A., 82, 75152 (1975).

[3] *U. S. P.*, 3,557,181 (1971); *C. A.*, 74, 66222 (1971).

[4] 河合和三朗、提繁, 化学, **80**, 88—91 (1959).

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 2-NITROETHYL GLYCIDYL ETHER

Tung Shi-hua, Fan Chang-lie and Shu Yu-wu

(*Department of Chemistry, Wuhan University*)

ABSTRACT

A new nitro epoxide of 2-nitroethyl glycidyl ether was prepared, characterized and successfully polymerized with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ to yield a new homopolymer and a new copolymer with tetrahydrofuran. These prepolymers are viscous oils and have reactive hydroxyl groups which are readily vulcanized with toluene diisocyanate and glycerine to produce rubbery elastomers.