

2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯的合成及聚合*

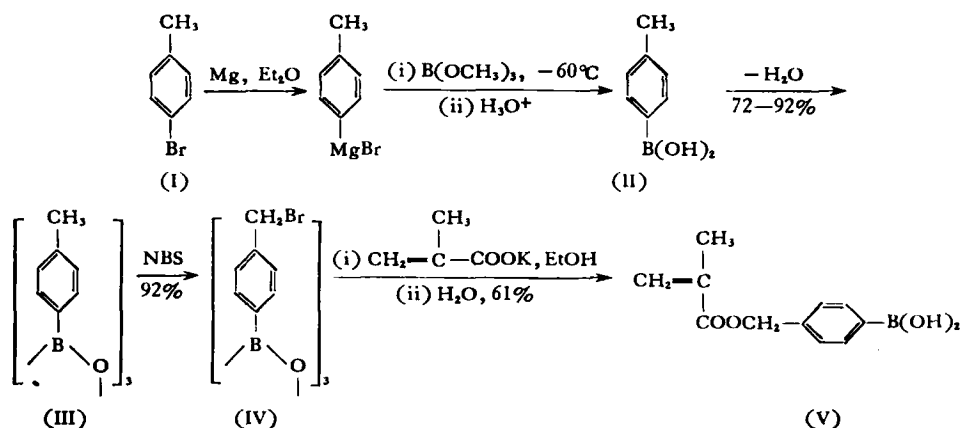
陆承勋 李孝叔 李唯富 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

本文报导含硼的丙烯酸酯类单体 2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯(V)的合成及聚合^[1]。2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯在乙醇中,以偶氮二异丁腈为游离基引发剂易于进行溶液聚合反应,聚合物的熔点为 320—325℃(变色)。此外,(V)还能与甲基丙烯酸甲酯进行铸板共聚合得到坚韧和透明的有机玻璃。实验表明,含硼的有机玻璃具有较好的耐热性,例如含(V)8%的甲基丙烯酸甲酯共聚体的软化温度可达 158℃。

2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯(V, 简称 BBMA)是以对溴甲苯(I)为起始原料,通过下列四步反应合成的,其步骤如下:



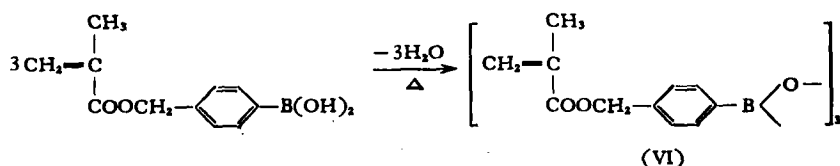
在最后一步反应中,以无水乙醇为溶剂,温度控制在 50—52℃,通氮气并加少量对苯二酚作阻聚剂,反应两小时,则可得满意产率(61%)的单体(V)物。(V)是无色针状结晶,熔点 119.5—121.0℃。能溶于一般有机溶剂,如甲醇,乙醇,丙酮,氯仿,四氢呋喃中,而不溶于烃类溶剂如正己烷、苯。

从结构上看,单体(V)是一个双功能团的丙烯酸酯类化合物,分子中既有碳碳双键,又有硼酸苄基的反应性基团,因此采用不同的手段,可控制两个功能团分别进行反应。

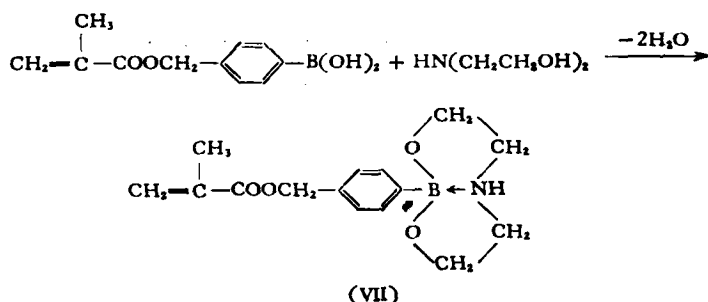
(V)分子中的苯硼酸基具有与苯硼酸相类似的受热失水、生成相应酸酐的化学性质,

* 1978年9月11日收到。

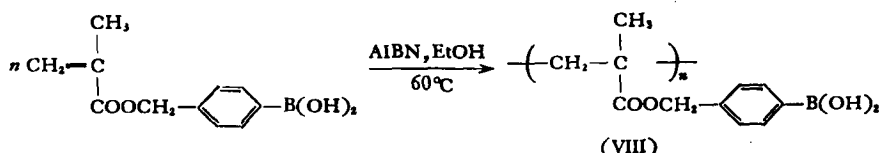
如(V)在真空加热后,分子间相互脱水转变为相应的硼氧六环的酞酐(VI):



(V)还能与二乙醇胺经酞化反应,生成具有耐水解稳定性的B←N配价键的酞化合物(VII):



单体(V)和一般丙烯酸酯相似,在游离基引发剂如偶氮二异丁腈(AIBN)的作用下,很容易进行溶液聚合反应:



均聚合物PBBMA(VIII)与相应的BBMA单体(V)的红外吸收光谱图有区别(图1及2),聚合物在920, 960, 1640 厘米⁻¹处的1, 1-二取代双键吸收峰基本上均消失。

单体(V)能与甲基丙烯酸甲酯(MMA)很好地进行铸板共聚合,从而得到透明而坚韧的玻璃状固体。由表1可以看出,在线型的共聚物中,由于侧链上引进部份的极性基团-B(OH)₂,分子间的作用力增加,从而增进了高聚物的耐热性及耐溶剂性能。如共聚物的

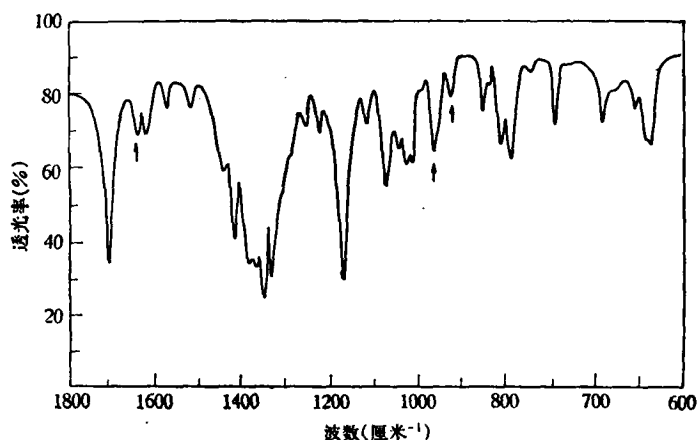


图1 2-甲基丙烯酸(对-硼酸苯)酯(V)的红外吸收光谱(KBr压片)

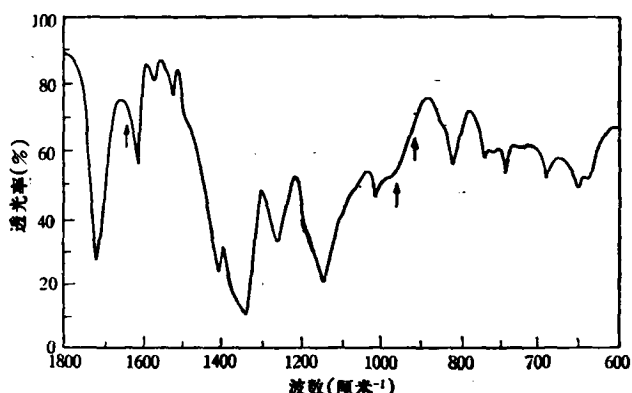


图2 聚2-甲基丙烯酸(对-磺酰苯)酯(VIII)红外吸收光谱(KBr压片)

表1 2-甲基丙烯酸(对-磺酰苯)酯(V)与甲基丙烯酸甲酯的共聚合

V(%)	V(克)	MMA(克)	AIBN(毫克)	布氏硬度 (千克/毫米)	软化温度* (°C)	在丙酮中的 溶解情况
0	0	17.0	18.2	23.1	134	溶解
3	0.4521	15.5	18.1	25.0	140	溶解
5	0.8011	16.0	14.1	23.2	144	溶胀
8	0.7177	9.5	14.7	23.5	158	不溶解

* 软化温度系用 Пазуркин 方法测定^[4]

软化温度基本上随着磺单体(V)含量的增加而增高,其中含8%(V)单体的共聚物,其软化温度可达158°C,而在相同条件下聚合的甲基丙烯酸甲酯,其软化温度只有134°C。又如含5%或8%磺单体(V)的共聚物在丙酮中只能溶胀或不溶解,而聚甲基丙烯酸甲酯则能溶于丙酮。

实 验 部 份

磺酸三甲酯制备

按 Schlesinger 等的方法^[3],由磺酸酐与甲醇反应得磺酸三甲酯与甲醇的恒沸物,经无水氯化钙处理后,则为氯化钙的甲醇化物及磺酸三甲酯。再经精馏,则得沸点为68°C的产物[文献值^[3]: 67.5—68°C]

对甲基苯磺酸酐(III)制备

参照 Washburn 等制备苯磺酸酐的方法^[4]。在1升的Morton式四口瓶中,先加入300毫升无水乙醚,瓶上装Morton式快速搅拌器、温度计、100毫升及250毫升的滴液漏斗各一个。通氮气约10分钟,以清除瓶内湿气,将瓶置入盛有干冰和丙酮的杜瓦瓶中,待内温低于-60°C后,在剧烈搅拌下,将67.2毫升磺酸三甲酯(0.6克分子)及由15克镁屑(0.6克原子)与103克对溴甲苯(0.6克分子)在200毫升无水乙醚中所制得的格氏试剂分别滴加至反应瓶中,前者与后者的滴加体积约为1:3毫升左右,两者滴加速度以不致使内温高于-60°C为宜。滴加完后,在原温度下继续反应20分钟,再先后分别加入50毫升蒸馏水及由20毫升浓硫酸与600毫升水配制而得的稀硫酸溶液。在低于0°C下继续搅

拌 15 分钟, 分离出上层的乙醚溶液, 下层水液用 150 毫升乙醚抽取三次。合并乙醚抽取液, 并置入一个配有电动搅拌器及分馏柱的 2 升的三口瓶内, 蒸去乙醚, 直至蒸馏进行到瓶内的剩余液体为原来的一半为止。趁热加入 900 毫升蒸馏水, 再继续蒸馏当蒸馏进行至 20—30 分钟后, 停止搅拌, 此时会观察到有棕色的二甲基苯硼酸油状物沉在瓶底。趁热将上层清液倾倒入 2 立升的锥形瓶中。用冰盐浴冷却, 随即有大量洁白色絮状物析出。过滤, 以蒸馏水重结晶, 产物置盛有五氧化二磷干燥剂的 60℃/1 毫米汞柱的真空烘箱中脱水, 得白色粉末状对甲基苯硼酸酐, 重 51—65 克, 产率 72—92%, 熔点 252℃。【文献值^[5]: 熔点 259℃】

ω-溴代对甲基苯硼酸酐(IV) 制备

按 Snyder 等的方法^[6], 由甲基苯硼酸酐与 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)间的溴化反应制得, 产率 92%, 熔点 163.5—166.0℃。【文献值^[6]: 熔点 170—176℃】

2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯(V) 制备

称取 3.0 克的(IV)物(1.5 毫克分子), 2.8 克甲基丙烯酸钾盐(2.0 毫克分子), 0.05 克对苯二酚及 40 毫升无水乙醇于 100 毫升三口瓶中。瓶上配有电动搅拌器, 迴流冷凝管及通氮气的插入管, 通氮气流在搅拌下, 于 50—52℃ 反应 2 小时。约 15 分钟后, 混合物溶解成均相, 随后不断地析出白色溴化钾粉末。反应完后, 冷至室温, 过滤, 得 1.3 克溴化钾(为理论量的 70%)。将蒸馏水滴加到滤液中, 直至溶液开始呈半透明, 经冰盐浴冷却则析出白色颗粒状物, 过滤, 干燥, 则得 2.5 克的(V)物, 产率 61%, 熔点 119—122℃, 再经水和乙醇的混合溶剂重结晶, 则是无色针状结晶体, 熔点 119.5—121.0℃。红外吸收光谱(KBr 压片)见图 1。

分析: $C_{11}H_{13}O_4B$

计算值%: B, 4.91

分析值%: B, 4.87, 4.88

2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯的酸酐衍生物(VI) 合成

取一定量的(V)物放置在盛有五氧化二磷的手枪式真空干燥器中, 在 78℃ 及真空度为 1 毫米汞柱下处理 24 小时, 即得相应的酸酐化物(VI), 熔点 121.0—122.0℃

分析: $C_{11}H_{11}O_3B$

计算值%: C, 65.36; H, 5.49

分析值%: C, 64.86, 64.81; H, 5.50, 5.53

2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯的乙二醇胺的酯化物(VII) 制备

称取 0.50 克的(V)物(2.3 毫克分子)、0.27 克的乙二醇胺(2.4 毫克分子)及 30 毫升无水甲苯于 100 毫升圆底烧瓶中, 加热迴流 2 小时。反应完后, 瓶底有聚合的棕色粘液, 趁热将上层清液倾至另一锥形瓶中, 冷至室温, 则有无色针状物析出, 过滤, 干燥, 可得 0.27 克的(VII)化合物, 产率 41%, 熔点 178.5—179.0℃

分析: $C_{15}H_{20}O_4NB$

计算值%: N, 4.86; B, 3.74

分析值%: N, 4.84, 4.81; B, 3.74, 3.71

2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯(V) 的溶液聚合

在洗净烘干的聚合管中,依次称入 460.6 毫克的单体 (V), 5.0 毫克的偶氮二异丁腈 (AIBN) 及 5 毫升的无水乙醇。在冰盐浴冷却及通氮气的条件下封管。在 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温槽中聚合 24 小时。聚合完毕,开启封管,将聚合溶液滴加至 150 毫升的蒸馏水中进行沉淀,用沙板漏斗过滤,聚合物经干燥至恒重,得 359.5 毫克的无色粉末状聚合物,转化率为 78.1%。毛细管法测其熔点为 $320-325^\circ\text{C}$ (变色)。

分析: $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{B})_n$

计算值%: C, 60.01; H, 5.96; B, 4.91

分析值%: C, 60.46, 60.76; H, 5.80, 6.03; B, 5.01, 4.98

2-甲基丙烯酸(对-硼酸苄)酯 (V) 与 MMA 的铸板聚合

称取一定量的硼单体 (V)、MMA、及 AIBN 于一锥形瓶中,充以氮气,在 $90-100^\circ\text{C}$ 预聚合,时加倒转振荡,待观察到混合物的粘度与甘油的粘度相似时,即将其灌入由平板无机玻璃制成的模具中,封口后,在 40°C 加热 12—24 小时,待聚合的液体在模具中几乎不再流动时,分别在 60°C , 80°C 及 120°C 各加热 2 小时,然后降温,冷至室温后,脱模取出平板的有机玻璃。

参 考 文 献

- [1] 陆承勋、李孝叔、李唯富、冯新德, 科学通报, 17 (9), 410 (1966); C. A. 66:105011v.
- [2] 北京大学高分子化学实验讲义, (1966).
- [3] Schlesinger, H. I., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 213 (1953).
- [4] Washburn, R. M., et al., "Organic Syntheses", Vol. 39, New York, Wiley, p. 3 (1959).
- [5] Bean, F. B. and Johnson, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4415 (1932).
- [6] Snyder, H. R., Konecky, M. S., and Lennarz, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3611 (1958).

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF P-BORONOBENZYL 2-METHACRYLATE

Lu Cheng-xun, Li Xiao-shu, Li Wei-fu and Feng Xin-de

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

A boron-containing vinyl monomer, *p*-boronobenzyl 2-methacrylate (V) has been synthesized and polymerized. *p*-Boronobenzyl 2-methacrylate was readily polymerized in alcohol by AIBN to polymer having melting point $320-5^\circ\text{C}$. It was copolymerized with MMA in bulk and a hard and transparent glass sheet with softening point 158°C containing 8% of (V) was obtained. It has been found that these boron-containing organic glasses are more heat-resistant than ordinary organic glass plexiglass.