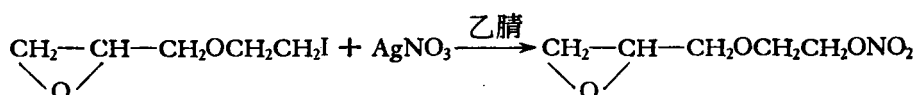


研究简报

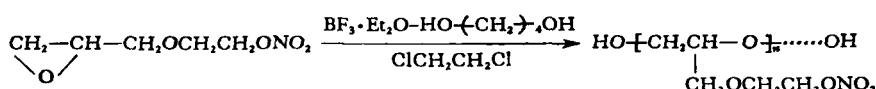
β -(2,3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯 的合成及聚合*

董世华 范昌烈 汪文学 徐羽梧
(武汉大学化学系)

作者曾报道了2-硝基乙基缩水甘油醚的合成及其聚合^[1], 制得距主链较远的侧链带单硝基的端基聚醚。上述单体与四氢呋喃的共聚物用甲苯二异氰酸酯和甘油交联后所得胶片玻璃化温度 -32°C 。为了进一步改进低温性能, 本文研究了一种新的带硝酸酯基的三元环醚单体 β -(2,3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯的合成及其聚合。单体的合成路线如下:

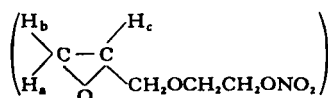


β -(2,3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯尚未见文献报道, 它在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 催化体系下很容易开环聚合或与四氢呋喃共聚合:



得到无色或稍带浅黄色的粘稠液体, 在室温下流动性好。其四氢呋喃共聚物(含 N%6.3)绝对粘度约为 9.444 泊 (30°C), 玻璃化温度 -57°C , 热稳定性良好, 差热分析结果表明, 其分解温度为 140°C 左右。

上述单体和预聚物均经元素分析、核磁共振谱及红外光谱鉴定。用盐酸-二噁烷溶液法^[2]测定, 证实聚合物中已无环氧基存在。比较单体和聚合物的核磁共振谱图表明: 单体



NMR (CDCl_3 , 90MHz) δ 2.44 (四重峰 1H_a), 2.61 (四重峰 1H_b), 2.96 ppm (多重峰 1H_c), 而聚合后这些峰全部消失, 亦说明单体中有环氧基, 而聚合物中无环氧基。从单体和均聚物的红外光谱图(见图1)的分析结果表明: 单体在 1130 cm^{-1} 出现(C—O—C)特征峰; 1620 (强), 1280 , 860 cm^{-1} 出现连碳硝酸酯基特征峰; 聚合后, 连碳硝酸酯基特征峰保留, $1150-1080\text{ cm}^{-1}$ 处的(C—O—C)峰加宽, 并在 3550 cm^{-1} 处出现了新的中等强度的羟基特征峰。

* 1979年1月30日收到。

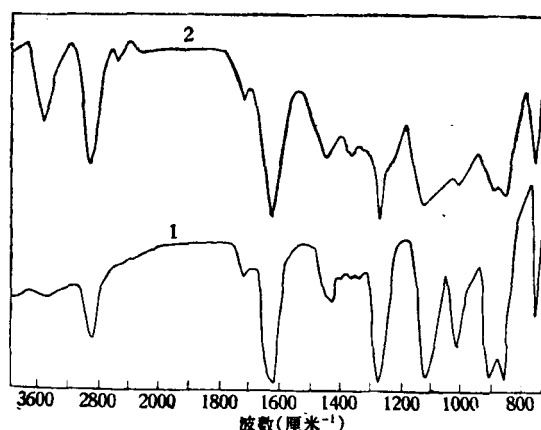


图1 单体和均聚物的红外光谱图

1. β -(2, 3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯, 单体
 2. β -(2, 3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯, 均聚物

用甲苯二异氰酸酯和三元醇与上述预聚物作用, 能交联固化, 得到表面光滑的胶片。这些结果表明: 上述聚合物为侧链带硝酸酯基的羟基聚醚。

对共聚物的交联固化工艺条件进行了初步研究, 在乙酰基丙酮铁的催化下, 与适量的甲苯二异氰酸酯和 1, 2, 6-三羟基己烷反应, 可得到具有一定强度、无气泡、表面光滑的弹性体。胶片玻璃化温度约为 -40°C ; 在室温下, 抗拉强度可达 $3.2\text{--}6.2$ 公斤/厘米²; 延伸率 $275\text{--}521\%$; 在 -20°C 时, 抗拉强度为 42 公斤/厘米², 延伸率为 391% ; 在 -40°C 时, 抗拉强度为 138.5 公斤/厘米², 延伸率 123% 。而用类似结构的 2-硝基乙基缩水甘油醚与四氢呋喃的共聚物交联后所得的胶片玻璃化温度为 -32°C , 在室温下, 抗拉强度为 6.6 公斤/厘米², 延伸率 535% ; 在 -40°C 时, 抗拉强度为 450 公斤/厘米², 而延伸率只有 11.1% 。显然, 类似结构的聚合物, 带硝酸酯基的比带硝基的玻璃化温度低, 其低温弹性也较好。将上述带硝酸酯基的胶片, 在室温下于空气中放置一年以上, 表观无显著变化; 且热稳定性良好。

此外, 我们还改进了 2-碘乙基缩水甘油醚的合成方法, 提高了产率。

实 验 部 分

1. 单体合成

(1) 2-碘乙基缩水甘油醚的制备

按前文献报道方法^[1], 将 2-氯乙基缩水甘油醚与碘化钾的克分子比控制在 $2:1$ 时, 2-碘乙基缩水甘油醚的产率可提高到 64% , 未反应的 2-氯乙基缩水甘油醚在蒸馏中大部分可回收。

(2) β -(2, 3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯的制备

将 150 毫升干燥的乙腈放在装有搅拌器、滴液漏斗、温度计和带有氯化钙干燥管的回流冷凝管的三口瓶中(避光), 搅拌下加入 170 克(1克分子)硝酸银, 溶后, 在 10°C 左右滴加 114 克(0.5 克分子) 2-碘乙基缩水甘油醚, 滴毕, 继续搅拌 5 小时, 再在 $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ 下搅

拌 8 小时, 然后, 将反应混合物倾入 600 毫升冰水中, 过滤, 滤液用二氯乙烷提取四次, 合并二氯乙烷, 再用冰水反复洗涤, 直至水层无银离子为止. 分出有机层, 干燥后, 蒸去溶剂, 减压分馏, 得到 58 克(产率 71%) β -(2,3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯, 为无色液体, 沸点 $81-2^{\circ}\text{C}/0.5$ 毫米汞柱, $n_D^{20}1.4470$, $n_D^{25}1.4454$, $d_4^{25}1.2823$.

分析: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$

计算值% C, 36.81; H, 5.52; N, 8.59

实验值% C, 37.06; H, 5.96; N, 8.47

2. 聚合

(1) 试剂的纯化

按文献^[3]方法纯化处理.

(2) β -(2,3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯的均聚合

在三口瓶中, 放入 35.5 毫升的 1,2-二氯乙烷, 搅拌通氮下, 用注射器注入 0.44 毫升(约 0.45 克)1,4-丁二醇和 6.3 毫升(约 7.1 克)新蒸馏的三氟化硼乙醚络合物, 在 -10°C 下, 慢慢滴加 63.7 毫升(约 81.5 克) β -(2,3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯, 加毕, 继续搅拌 12 小时, 得到无色粘稠液体聚合物, 用丙酮溶解, 蒸馏水沉淀, 反复数次, 直至水层呈中性为止, 聚合物再用丙酮溶解, 石油醚沉淀, 反复两次后, 水泵减压下蒸出低沸物, 再在油泵减压下加热 10 小时(浴温 80°C , 体系压力 0.5 毫米汞柱), 得到微黄色粘稠状液体聚合物, 转化率 90%, 分子量 1040 (V. P. O. 法).

(3) β -(2,3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯与四氢呋喃的共聚合

装置同上. 将 120 毫升 1,2-二氯乙烷和 36 克(0.5 克分子)四氢呋喃放入反应瓶中, 搅拌通氮下, 注入 3.89 毫升(约 3.98 克)1,4-丁二醇和 3 毫升(约 3.38 克)新蒸馏的三氟化硼乙醚络合物, 在 -10°C 下, 慢慢滴加 163 克(1 克分子) β -(2,3-环氧丙氧基)-硝酸乙酯, 加毕, 在 -10°C 左右继续搅拌 12 小时. 聚合物溶液的处理同前, 得到 171 克浅黄色粘稠状液体聚合物, 转化率 85%, 分子量 2640 (V. P. O. 法), 含 N%6.3.

(4) 共聚物胶片的制备

在洁净的小玻璃皿中, 准确称取 4.2500 克共聚物(羟值 0.757 毫克当量/克), 0.0958 克 1,2,6-三羟基己烷和 0.653 克甲苯二异氰酸酯, 滴入 7—10 滴 10% 乙酰基丙酮铁的甲苯溶液, 再滴入 1 滴硅油为消泡剂, 混合均匀后, 转入 $6 \times 4.5 \times 0.6$ 厘米³的聚四氟乙烯的模具中, 于 40°C 下真空(体系压力 1 毫米汞柱左右)脱气 2 小时, 然后将模具置入 40°C 的恒温箱中, 12 小时后基本固化, 72 小时后脱模得到表面光滑、无气孔, 并具有一定强度的弹性体.

参 考 文 献

- [1] 董世华、范昌烈、徐羽梧, 高分子通讯, 1978 (1), 61.
- [2] 张志贤编著《实用有机定量分析》上海科学技术出版社, 769 页(1965).
- [3] Hammond, J. M., Hooper, J. F. and Bertson, W. G. P., J. Polymer Sci., A-1 9 (1), 266, (1971).

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF β -(2, 3)-EPOXYPROPOXYETHYL NITRATE

Dong Shihua Fan Changlie

Wang Wenxue and Xu Yuwu

(*Department of Chemistry, Wuhan University*)

ABSTRACT

A new epoxide of β -(2,3)-epoxypropoxyethyl nitrate was prepared, characterized and polymerized with $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}-\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ as a catalyst system to yield a new homopolymer and a new copolymer with tetrahydrofuran. These prepolymers are viscous oil having reactive hydroxyl groups which are readily vulcanized with toluene diisocyanate and 1,2,6-trihydroxyhexane in the presence of a small amount of ferric acetonate to produce rubbery elastomers with rather good elasticity in low temperature.