

聚甲基丙烯酸-2, 2, 3, 3- 四氟丙酯的立构规整性*

田遇霖 周庚元 李则信

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文报道了由 60℃ 自由基引发聚合得到的聚甲基丙烯酸-2, 2, 3, 3-四氟丙酯, 经浓硫酸水解而生成聚甲基丙烯酸。后者以重氮甲烷酯化, 转化成聚甲基丙烯酸甲酯, 并且分别作红外光谱、核磁共振波谱分析。根据分析结果推断聚甲基丙烯酸-2, 2, 3, 3-四氟丙酯为无规立构聚合物, 并与聚甲基丙烯酸正丙酯衍生而来的相应产物作比较。

自从 Fox^[1] 报道了立构规整的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 以后, 人们对立构规整的聚甲基丙烯酸酯类构型的研究, 以及在反映聚合物的化学和物理性质差别等方面引起很大兴趣。Bovey^[2] 等用核磁共振波谱分析方法定量地测定 PMMA 各别构型所占比值。并且证明 PMMA 经水解反应后其原构型不变^[3], 即主要依据水解生成的聚甲基丙烯酸 (PMAA) 用重氮甲烷酯化, 得到 PMMA 经核磁共振波谱分析其谱图与原来无异。因此可将不同立构的聚甲基丙烯酸酯转变成 PMMA 后鉴定其构型^[4]。我们合成了聚甲基丙烯酸-2, 2, 3, 3-四氟丙酯 (PTFPMA), 本文主要报道氟原子导入对聚合物立构规整性的影响。

实 验 部 分

1. 聚合

PMAA 10 克, 过氧化苯甲酰 5 毫克, 置于玻璃封管中, 浸于液氮冷冻, 抽真空, 熔化, 以排除空气, 重复三次, 真空封闭。将封管于 60℃ 恒温浴中聚合, 2 小时后开启封管, 聚合物用甲醇溶解, 石油醚沉淀, 重复三次, 所得聚合物在室温真空干燥。

甲基丙烯酸-2, 2, 3, 3-四氟丙酯或甲基丙烯酸正丙酯 (PPMA) 10 克, 过氧化苯甲酰 5 毫克, 甲苯 10 毫升, 同置于玻璃封管中, 按上述手续操作, 在 60℃ 恒温下聚合, 控制转化率一般不大于 40%。聚合物用石油醚沉淀, 用丙酮溶解, 反复三次, 最后真空干燥。

2. 水解

PTFPMA 4 克与 30 毫升浓硫酸置于带搅拌器和冷凝管的三颈烧瓶中, 恒温 60℃, 反

* 1979 年 1 月 9 日收到。

应 11 小时, 将反应混合物倾于冰水中, 随后滤出沉淀, 再加 20 毫升浓硫酸, 于 60°C 反应 8 小时后, 倾反应物于冰水中, 将滤出沉淀物以甲醇溶解, 乙醚沉淀, 反复三次, 在室温真空干燥。

PPMA 的水解方法同上, 第一次反应 5 小时, 第二次反应 4 小时。

3. 酯化

将水解得到的 PMAA 置于 80°C 水中搅拌 6 小时, 然后滤出, 室温真空干燥。然后与过量的重氮甲烷的乙醚和苯混合液反应, 并间歇地摇动反应瓶, 待氯气停止放出, 用乙醚沉淀。最后得到的 PMMA 用氯仿溶解, 乙醚沉淀。产物在 80°C 真空干燥 24 小时。

4. 分析

红外光谱分析: 将 PMAA 的甲醇溶液浇于平板玻璃上, 待溶剂挥发后真空抽除残存溶剂。PTFPMA 的丙酮溶液用同样方法制膜。薄膜用 Zeiss UR-10 型分光光度计分析。

核磁共振波谱分析: 将 PMMA 做成 20% (w/v) 的氯仿溶液, 以四甲基硅为内标, 用 60 兆周, RS-2 型核磁共振仪测定。

结 果 与 讨 论

图 1 为 PTFPMA 的红外光谱, PTFPMA 是无色透明固体。图 2 为 PMAA 的红外谱图, 其中 I、II 和 III 分别由 PTFPMA、PPMA 水解和甲基丙烯酸聚合得到。谱图清晰表明 I 和 II 基本类似, 与 III 比较, 前两者在 1020 及 1800 厘米 $^{-1}$ 处有酸酐吸收峰出现, 而 III

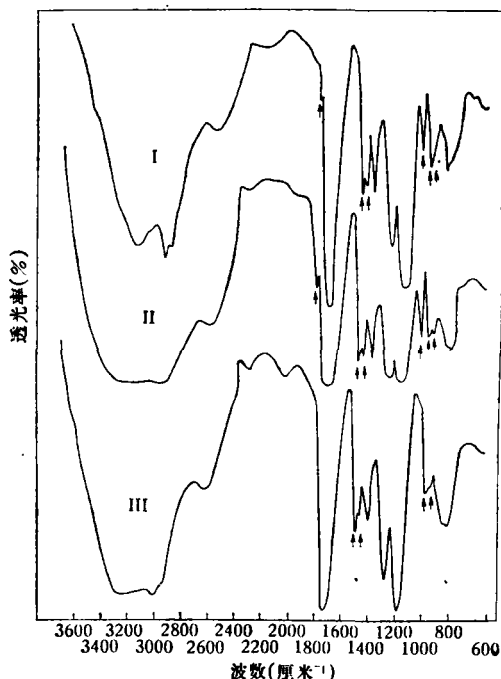
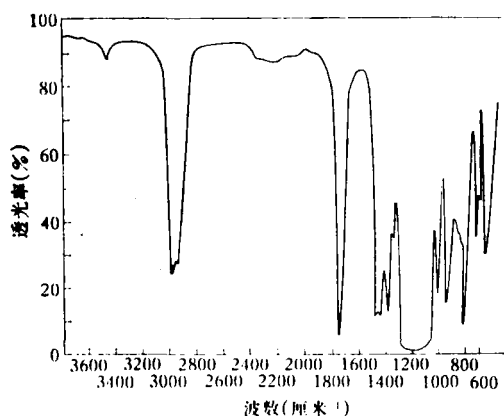


图 1 聚甲基丙烯酸-2, 2, 3, 3-四氟丙酯的红外光谱
则无, 表明在水解过程中 PMAA 有酸酐产生。在 $930-980$ 厘米 $^{-1}$ 之间, 均呈现两个吸收峰, 同时在 1490 厘米 $^{-1}$ 处吸收峰都比 1460 厘米 $^{-1}$ 处强。将 III 与 Greber^[5] 的红外光谱比较, III 系无规立构的 PMAA。Sobue^[4,6] 曾报道不同立构规整度的聚甲基丙烯酸叔丁酯或薄荷酯的

图 2 聚甲基丙烯酸的红外光谱

水解, 其全同立构比间同立构易生成酸酐。全同立构的 PMAA 在 $930-980$ 厘米 $^{-1}$ 间出现较宽吸收峰, 而间同立构则为两个吸收峰。另外全同立构的在 1460 厘米 $^{-1}$ 吸收比 1490 厘

米⁻¹强, 而间同立构的正相反。上述红外光谱分析结果表明, 在 I 和 II 中全同立构、间同立构、无规立构三种链段构型都存在。实验结果得知, 所得到的光谱可能由于薄膜制备过程及其它因素的影响, 只能作定性说明。

Bovey^[2] 用核磁共振波谱的化学位移法, 来区别 PMMA 中 α -甲基所处三种不同的构型。全同立构 (*ddd*, *lll*) 的 α -甲基峰在 8.78τ 而间同立构 (*dld*, *ldl*) 的 α -甲基峰在 9.09τ 。无规立构 (*ddl*, *lld*, *ldd*, *dll*) 的 α -甲基峰出现在 8.95τ 。图 3 为 PMMA 的核磁共振波谱图。I 和 II 分别由 PTFPMA 和 PPMA 衍生而来, 都有三个 α -甲基峰, 表示三种构型都存在, 与 PMAA 的红外光谱分析结果完全符合。至于三个 α -甲基峰的强度明显不同, 实际上指出, 二种 PMMA 结构中其各构型比例不同, II 中对应于间同立构的 α -甲基峰的强度大于 I, 而 I 中无规立构 α -甲基峰的强度大于 II, 这表明单体链节在 II 中以间同立构方式链接比 I 大, 无规立构方式链接在 I 中大于 II。由此可推断: 在 60°C 用过氧化苯甲酰引发的 PTFPMA 为无规立构。

根据二种不同单体的结构考虑, 聚合物在立构规整性上的差异, 可能是氟原子电负性存在所致, 但影响较小。从立体因素来看, 氢原子体积与氟原子相差不大, 氟碳链的旋转势垒虽然较大, 但酯基链只有三个碳原子, 并经次甲氧基与羰基碳相接, 所以在此情况下, 立体因素对不饱和双键的遮蔽效应似乎不是主要影响因素。正如 Fordham^[7] 在研究氟代醋酸乙烯酯的定相聚合时, 发现氟原子基团的静电因素比立体因素居重要地位, 而氟取代大于氯取代所引起的影。我们的实验结果, 类似于 Будовская^[8] 等研究其它聚甲基丙烯酸氟代酯的立构规整性得到的结论。他们也指出, 氟代酯基对聚合物的立体化学影响较小。

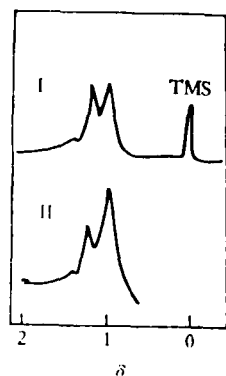


图 3 PMMA 氯仿溶液的核磁共振波谱

参 考 文 献

- [1] Fox, T. G., et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1768—9 (1958).
- [2] Bovey, F. A., Tiers, G. V. D., *J. Polym. Sci.*, **44**, 173—182 (1960).
- [3] Luskin, L. S., Myers, R. T., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," vol. 1, Mark, H. F., Gaylord, N. G., Bikales, N. M., Eds., Interscience, New York, 1964, p. 293.
- [4] Sobue, H., Matsuzaki, K., Nakano, S., *J. Polym. Sci.*, **A2**, 3339—3346 (1964).
- [5] Greber, G., Egle, G., *Makromol. Chem.*, **40**, 1—15 (1960).
- [6] Matsuzaki, K., Okamoto, T., Ishida, A., Sobue, H., *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1105—1114 (1964).
- [7] Fordham, J. W. L., McCain, G. H., *J. Polym. Sci.*, 335—345 (1959).
- [8] Будовская, Л. Д., Абдраштов, Р. А., Иванова, В. Н., Ростовский, Е. Н., *Высокомолек Соед.*, **Б 19**, 590—2 (1977).

THE STEREOREGULARITY OF POLY-2, 2, 3, 3-TETRAFLUOROPROPYL METHACRYLATE

Tien Yulin, Zhou Gengyuan and Li Zexin

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The present paper describes the stereoregularity of poly-2, 2, 3, 3-tetrafluoropropyl methacrylate (PTFPMA). PTFPMA is prepared by free radical polymerization with benzoyl peroxide as initiator in toluene at 60°C. Hydrolysis of PTFPMA in concentrated sulfuric acid gave a water soluble polymethacrylic acid, and reesterification with diazomethane gave polymethyl methacrylate. The polymethyl methacrylate was confirmed to be an atactic polymer by NMR and IR analysis. These results also indicate that PTFPMA is an atactic polymer.