

新型螺环交联剂的合成及其交联聚合反应*

王 宏** 冯品珍*** 鲁剑涛

(中国科学技术大学研究生院 北京 100039)

摘 要 合成了一种新型螺环环丙烯酸酯交联剂-3, 11-二亚甲基-2, 10-二酮-1, 4, 9, 12-四氧二螺[4, 2, 4, 2]十四烷(2). 在过氧化苯甲酰(BPO)引发下, 在苯溶液中进行了它与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的自由基聚合反应. 得到的交联聚合物是具有螺环交联结构的聚甲基丙烯酸甲酯. 交联聚合物分别在酸性和碱性条件下水解. 结果表明, 此交联离聚物在酸碱条件下都很稳定, 特别是在酸性条件下, 具有极好的稳定性.

关键词 交联剂, 自由基聚合, 甲基丙烯酸甲酯, 水解稳定性, 螺环化合物

在自由基开环聚合研究中, 先后合成了一系列新型不饱和环状单体, 如: 不饱和螺环原酯、乙烯基环醚、环烯酮缩醛、环丙烯酸酯等是具有代表性的几类能进行自由基开环聚合的新单体^[1]. 这些单体都有一个共同的结构特征, 即在分子的适当部位存在C—O键. 在聚合过程中C—O键断裂, 形成稳定的羰基. 由于羰基比双键更稳定, C—O键的断裂是开环聚合的主要动力. 类似丙烯酸酯, 五元环的环丙烯酸酯也是一种很活泼单体, 易进行自由基聚合或共聚合. 由于分子中存在C—O键, 故它能在一定的聚合条件下进行自由基开环聚合. 但是, 五元环的稳定性使环丙烯酸酯的开环聚合必须在高温和溶液聚合的条件下进行^[2].

作者利用环丙烯酸酯单体的活泼性及五元环的稳定性, 设计了一种新型的螺环环丙烯酸酯型交联剂-3, 11-二亚甲基-2, 10-二酮-1, 4, 9, 12-四氧二螺[4, 2, 4, 2]十四烷(2). 本文报道了这种螺环环丙烯酸酯型(2)交联剂的合成方法. 并用(2)作交联剂, 以过氧化苯甲酰为引发剂, 在苯溶液中进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合反应, 这样制得的交联聚甲基丙烯酸甲酯是一种具有特殊螺环交联结构的聚合物. 类似梯型聚合物, 打开交联键必须同时断开醚键和内酯键. 因此它不仅具有更好的耐高温性而且具有极好的耐酸性和较好的耐碱性. 可望在防腐材料方面得到应用.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

环己二酮(98%), β -氯代乳酸(根据 Baer 和 Robinson 的方法制备^[3], 粗产物在苯中进行重结晶, mp 88~89℃), 甲基丙烯酸甲酯(C. P., M 使用前进行减压蒸馏), 对甲苯磺酸(A. R.), 1, 8-二氮双环[5, 4, 0]十一烷-7-烯(DBU, 98%), 苯(A. R.) 甲醇(A. R.), 过氧化苯甲酰(C. P., 使用前重结晶).

* 1995-08-22 收稿; 1996-03-15 修稿; 中国科学技术大学基金和本院所长基金资助项目;

** 现为北京大学在读博士生, 邮编 100871; *** 通讯联系人

红外谱图在 Specord 75IR 红外光谱仪上测得. 核磁氢谱的测定在 ARX-300 核磁共振谱仪上进行. 元素分析结果由 Carlo Erba 1102 碳氢分析仪得到. 熔点测定采用电热式显微熔点仪.

1.2 3,11-二(氯甲基)-2,10-二酮-1,4,9,12-四氧二螺[4,2,4,2]十四烷(1)的合成

在装有 Dean Stark 水分离器的 100 ml 圆底烧瓶中依次加入 6.40 g(0.05 mol) β -氯代乳酸、1.90 g(0.025 mol) 1,4-环己二酮、0.15 g 对甲苯磺酸(PTSA)和 40 ml 苯, 在氮气保护下, 进行回流. 当水分分离器收集的出水量不再增加时(约 0.9 ml), 停止反应, 冷至室温. 冷却时有大量晶体析出, 过滤, 并用少量苯淋洗, 得到 5.20 g 白色固体产物, 滤液经浓缩又得 2.42 g 粗产物, 共得产物 7.60 g(93.80%). 粗产物在苯中结晶, 得白色针状晶体, mp: 195~196°C. IR(KBr 压片): 3020、2940~2960、2880、1790、1380、1200~1300、1110、980~1000、990 cm^{-1} ; 对 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 的元素分析结果如下: 计算值: C%: 44.33; H%: 4.34; Cl%: 21.80. 测量值: C%: 43.90; H%: 4.38; Cl%: 21.22.

1.3 3,11-二亚甲基-2,10-二酮-1,4,9,12-四氧二螺[4,2,4,2]十四烷(2)的合成

在 50 ml 单口烧瓶中加入 0.70 g(2.2 mol)(1)和 35 ml 无水乙醚, 振摇溶解后, 放入冰水浴(0~5°C), 在搅拌下, 将 5 ml 溶有 0.60 g(4 mmol) DBU 的无水乙醚溶液滴加到反应瓶中. 全部滴完后继续反应 1 h 20 min. 用布氏漏斗过滤, 除去 DBU 的氯化氢盐. 滤液移入分液漏斗, 用水洗至无色. 然后用无水硫酸钠干燥过夜. 在旋转薄膜蒸发仪上除去乙醚, 得白色粉末 0.4 g, 产率为 73.83%. 用无水乙醚重结晶得到白色针状晶体. mp: 154~156°C. IR(KBr 压片): 3015、2975~2950、1795(五元环内酯羰基)、1675(环外双键)、1315、1305、1160、875 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.08(s, 8H), 4.88(d, 2H), 5.20(d, 2H, 与 δ 4.88 相互偶合). 对 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8$ 的元素分析结果如下:

计算值: C% 57.09; H% 4.78

测量值: C% 57.24; H% 4.80

1.4 交联剂(2)和甲基丙烯酸甲酯的交联共聚反应

在 10 ml 单口圆底烧瓶中加入一定量(用量列于表 1)的交联剂(2)和 3 ml 苯, 氮气保护下搅拌, 溶解后将溶有 0.01 g(0.04 mmol)过氧化甲苯酰的甲基丙烯酸甲酯加入反应瓶. 在苯的回流温度下聚合 3 h, 得到粘稠聚合物. 在大量剧烈搅拌的甲醇中沉淀. 布氏漏斗抽滤, 干燥后得白色固体聚合物. 为除去均聚物, 将所得聚合物放入脂肪抽提器, 用苯抽提 15 h. 冷却至室温时, 取出聚合物, 放入已知重量的干净烧瓶, 在旋转薄膜蒸发仪上减压干燥至恒重, 得交联聚合物(结果见表 1). IR(KBr 压片): 2995、2945、1795(五元环内酯羰基)、1725(甲基丙烯酸甲酯的羰基)、1440、1380、1240、970、830、740、680 cm^{-1} .

1.5 交联聚合物的水解^[4]

1.5.1 酸性水解

1.5.1.1 在 10 ml 单口圆底烧瓶中加入 2 ml 5% 的盐酸溶液、0.05 g 交聚物、3.6 ml 蒸馏水和 0.3 ml 浓硫酸, 加热回流 20 h 后, 进行 IR 检测, 结果表明几乎没有水解. 再加入 5 ml 苯和 0.2 ml 浓硫酸, 继续回流 17 h. 混合液冷却后在甲醇中沉淀, 布氏漏斗抽滤至干, 得 0.05 g 白色粉末. IR(KBr 压片): 2995、2945、1795、1725、1440、1380、1240、1140、970、830、740、680 cm^{-1} .

1.5.1.2 在 10 ml 单口圆底烧瓶中加入 2 ml 浓盐酸, 0.05 g 交聚物, 用磨口塞盖紧瓶口. 搅拌 30 d 后将混合物倒于表面皿上晾干, 得白色粉末. IR(KBr 压片): 2995、2945、1795、1725、1440、1380、1240、1140、970、830、740、680 cm^{-1} .

1.5.2 碱性水解

1.5.2.1 在 10 ml 圆底烧瓶中加入 0.05 g 交聚物、5 ml 水、0.2 g 氢氧化钠和 4 ml 苯, 回流 33 h, 聚合物溶液在甲醇中沉淀, 布氏漏斗抽滤, 干燥后得白色粉末. IR(KBr 压片): 2995、2945、1795、1725、1440、1380、1240、1140、970、830、740、680 cm^{-1} .

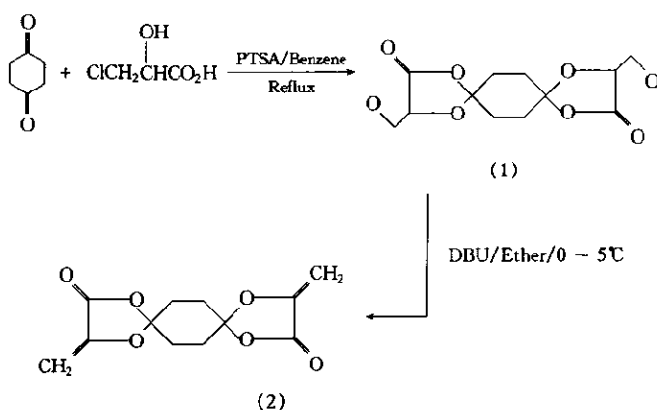
1.5.2.2 在 10 ml 圆底烧瓶中加入 0.10 g 交聚物、15 ml 水、0.40 g 氢氧化钠, 加热回流 23 h, 抽滤干燥后, 得半透明凝胶状物质. IR(KBr 压片): 3400(broad)、2995、2945、1725、1560、1440、1380、1240、1140、990、830、740 cm^{-1} .

1.5.2.3 将 0.05 g 交聚物溶于 5 ml 四氢呋喃中, 加入 0.2 g 氢氧化钠和 10 ml 水, 回流 19 h. 冷却后, 用盐酸中和, 在二氧六环中沉淀, 得到棕色固体. IR(KBr 压片): 2700~3700(broad)、2950(W)、1700(W)、1590(S)、1400、1360 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 交联剂(2)的合成

通过 β -氯代乳酸和 1,4-环己二酮在酸催化下的缩合反应及随后的脱氯化氢反应, 本实验成功地合成了新型螺环交联剂(2). 合成交联剂(2)的反应见图式 1.



Scheme 1 Synthesis of crosslinking agent

这两步反应的产率都比较高, 分别为 93.8% 和 73.83%。用 $^1\text{H-NMR}$ 、IR 和元素分析对中间体(1)和产物(2)进行了结构鉴定. 中间体(1)和 IR 谱图中 1790 cm^{-1} 是五元环内酯羰基的特征吸收峰. 元素分析结果与计算值一致, 进一步证实缩合反应得到了预期中间体(1). 交联剂(2)的 IR 谱图表明: 3015 cm^{-1} 和 1675 cm^{-1} 是交联剂(2)的环外双键, 前者是 $=\text{CH}_2$ 反对称伸展的振动吸收, 后者是 $\text{C}=\text{C}$ 伸展振动吸收; 1795 cm^{-1} 是五元环内酯的羰基特征吸收峰; 2950 cm^{-1} 是六元环上的亚甲基的反对称伸展振动吸收. 在(2)的 $^1\text{H-NMR}$ 图上, δ 2.08 的单峰积分相当于 8 个氢, 是六元环上立体环境相同的 8 个亚甲基氢. δ 4.08 和 5.20 的两个二重峰相互偶合, 其积分为两个氢, 这是环外双键的两个立体环境不同的亚甲基发生同碳偶合而裂分. 元素分析结果与理论计算值相符, 进一步确定了(2)

的结构.

Table 1 Copolymerization of crosslinking agent(2) and MMA*

No	MMA (g)	Crosslinking agent(2)(g)	(2)in Feed (mol %)	Conversion (wt %)	Yield of copolymer (wt %)
1	1.00	0.04	1.565	75.0	7.69
2	1.00	0.06	2.325	63.0	12.26
3	1.00	0.08	3.082	70.4	15.74
4	1.00	0.10	3.818	75.0	18.18
5	1.00	0.20	7.319	62.5	28.33
6	1.00	0.30	10.642	46.0	27.69
7	1.00	0.40	13.696	72.0	26.43

* Copolymerization conditions: BPO(initiator)0.01 g, benzene(solvent)3 ml, Polymerization time 3 h, Methanol(precipitating agent) 40 ml

2.2 交联聚合物的合成

交联剂(2)具有两个活性相同的双键,它与单体甲基丙烯酸甲酯聚合得到的混合物,用抽提的方法进行提纯,以除去未反应的单体、交联剂和均聚物.提纯后得到在溶剂中不溶解,只溶胀的交聚物.

从图 1 可看出,随交联剂用量的增加,交联聚合物的产率几乎直线上升,但到交联剂用量超过 0.20 g/g MMA 时,产率变化较小,略有降低.这是由于当交联剂用量较少时,交联剂浓度低,发生均聚的机会很小,它主要与 MMA 共聚,所以随交联剂(2)的用量增加,得到的交联聚合物也增加.然而当交联剂的用量增加到一定程度(约 0.20 g/g MMA)时,交联剂的浓度增大,其自身碰撞的机会增加,而且这类单体的活性高,因此不利于和甲基丙烯酸甲酯共聚,所以交聚物的产率随交联剂的用量增加而增加的程度迅速减小,甚至略有降低.

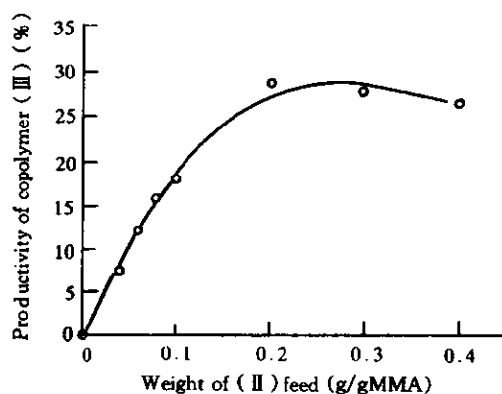


Fig. 1 Relationship between the crosslinking agent amount(g/g MMA)and copolymer yield (wt %)

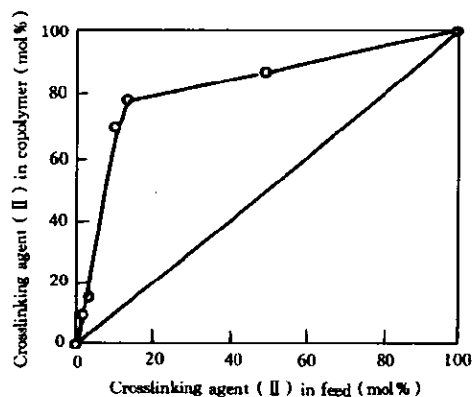
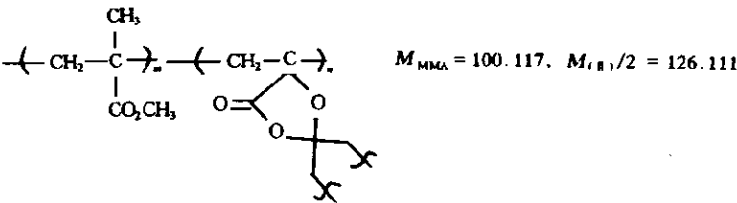


Fig.2 Copolymerization diagram

2.3 交联聚合物的组成

本交联聚合物不溶于任何有机溶剂,不能用一般的方法测定它的核磁共振谱,所以无法根据¹H-NMR 的特征峰积分比来确定组成.我们曾采用内标法 IR 定量分析技术^[5],选择亚铁氰化钾为内标,精确称量亚铁氰化钾和交联聚合物并混合、压片,测其 IR 谱图,用剪纸称重法计算内标峰(2115 cm⁻¹)和内酯峰(1795 cm⁻¹)的面积,然后与标准曲线对照,得到内酯峰在共聚物中的含量,据此可确定交联共聚物的组成.但是由于剪纸称重法误差大,无法得到准确结果,所以改用元素分析法.根据聚合物分子结构式(见图式 2),共聚物中碳含量(C%)的计算式如(1)所示.计算结果列于表 2.



Scheme 2 Molecular structure of crosslinked polymer

$$C\% = \frac{(5m + 6n) \times 12.011}{100.117m \times 126.111n} = \frac{(5m/n + 6) \times 12.011}{100.117m/n + 126.111}$$

(1)

Table 2 Polymer composition calculated from elemental analysis result

NO.	(2)in Feed (mol%)	C%	m/n	(2) in Copolymer (mol%)
2	2.325	59.645	9.2673	9.740
3	3.082	59.455	5.4922	15.403
6	10.642	57.870	0.4139	69.838
7	13.696	57.660	0.27909	78.181

从表 2 和图 2 中都可看出,随聚合反应中交联剂(2)的用量增加,它在共聚物中的含量也迅速增加,这是由于交联剂(2)中的双键非常活泼,浓度增大,有利于交联剂分子之间的碰撞而发生均聚.从单体结构方面解释:交联剂(2)的双键与羰基共轭,是缺电子双键,而单体甲基丙烯酸甲酯的双键也是缺电子双键(*e* = 0.40),两者不易共聚.所以投料比对共聚物组成影响较大.

2.4 交联聚合物的水解

本交联聚合物在酸性,甚至强酸条件下进行水解,但是水解前后的 IR 谱图完全相同,水解后的 IR 谱图上仍然存在 1725 和 1795cm⁻¹的甲酯峰、内酯峰.这一实验结果表明交联聚合物(III)在酸性条件下是很稳定的.

在碱性条件下水解时,若采用“苯-氢氧化物-水”体系,经 30 多小时回流,交联物未发生水解,水解前后的 IR 谱图完全相同;若采用“氢氧化钠-水”体系,加热回流 20 多小时,水解产物的 IR 谱图表明交联聚合物发生了部分水解,即在 1560cm⁻¹处出现了羧酸盐的吸收峰,对应于内酯的吸收峰(1795cm⁻¹)消失,但是甲酯峰(1725cm⁻¹)和醚键峰(1140~

1260cm^{-1})仍然存在;若采用“四氢呋喃-氢氧化钠-水”体系,水解产物经酸化后测得的 IR 谱图很简单,在 $2700\sim 1260\text{cm}^{-1}$ 处有一个宽的吸收峰(它对应于羧酸的吸收峰),而内酯、甲酯和醚键峰(1795 、 1725 和 $1100\sim 1200\text{cm}^{-1}$)全部消失,这表明在此条件下交联聚合物水解完全.实验结果表明,该交联聚合物(III)在碱性条件下也比较稳定,只有在强碱条件下长时间加热后才发生水解.

由此可见,本实验得到的交联聚合物具有很好的耐酸性和较好的耐碱性,这种性质是由其特殊的结构所赋予的.本交联聚合物是一种新型螺环交联聚合物,它类似梯形聚合物,若要打开交联键,必须同时断开醚键和内酯键.因此这种具有特殊结构的交联聚合物在防腐制品材料将会有很大的应用前景.另外,螺环交联聚合的聚甲基丙烯酸甲酯的耐温性也优于聚甲基丙烯酸甲酯,详细情况有待于进一步研究.

REFERENCES

- 1 Bailey W J, Chou J L, Feng P Z, et al. *J Macromol Sci Chem*, 1988, A25(5-7):781-798
- 2 Feng P Z. *Chinese J Polymer Sci*, 1992, 10(4):350-335
- 3 Baer E, Robinson R. *Canadian J of Biochem*, 1971, 49:300-305
- 4 a)Datye K V, Palan B H. *J of Appl Polym Sci*, 1989, 38:1447-1468
b)McLellan D W, Halling P J. *J of Chromat*, 1988, 445:251-257
c)Miller M L, Donnell K O, Skogman J. *J of Colloid Sci*, 1962, 17:649-655
- 5 a)Yang Zanxi. *Chemical Bulletin(化学通报)*, 1963, 6:55-60
b)Shen Deyan. *Application of IR Spectrum Method in Polymer Science(红外光谱法在高分子研究中的应用)*, Science Press, 1982, 107-127
c)Sharabash M M, Guile R L. *J of Macromol Sci-Chem*, 1976, A10(6):1021-1038

SYNTHESIS OF NEW SPIRO CROSSLINKING AGENT AND CROSSLINKING POLYMERIZATION OF MMA

WANG Hong, FENG Pinzhen, LU Jiantao

(Chemistry Department, Graduate School, University of Science and Technology of China, Beijing 100039)

Abstract A new type of spiro crosslinking agent, 3, 11-dimethylene-2, 10-dione-1, 4, 9, 12-tetraoxodispiro[4, 2, 4, 2]butadecane(2), was synthesized successfully. Its crosslinking polymerization with MMA was carried out at 80°C in benzene with BPO as initiator. The resulting polymer is of spiro-crosslinked structure. Hydrolyses of the crosslinked polymers were undertaken at acidic and basic condition. The results of the hydrolyses have shown that the crosslinked polymer has good resistance to acidic and basic hydrolyses.

Key words Crosslinking agent, Free radical polymerization, Hydrolysis stability, Methylmethacrylate, Spiro compounds