

· 研究简报 ·

双噁唑啉化合物偶联聚酯的研究

I. 双噁唑啉化合物的合成及其性能*

陈玉君 杨始堃 游飞越 潘鉴元

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

关键词 双噁唑啉, 扩链剂, 聚酯

聚酯, 包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等的高性能化, 要求提高其摩尔质量(或特性粘度 $[\eta]$), 以开拓新的应用领域. 固态缩聚是一个重要的途径, 但需时间长, 耗能大, 所以高分子化学家们一直在探讨熔融缩聚中获得高 $[\eta]$ 的方法, 其中之一是找寻高效的增 $[\eta]$ 剂, 利用它们来达到快速提高聚酯的摩尔质量. PET缩聚反应的某一阶段加入少量酸的衍生物, 如环状有机硼酐, 二羧酸二苯酯, 碳酸二苯酯, 原碳酸苯酯等, 缩聚的表观速度明显加快, 并且易于获得高摩尔质量的树脂, 但这类扩链剂在与聚酯反应之后会产出水或酚等小分子化合物, 污染反应釜和管道, 因此设计一种活性更高, 又不必除去小分子副产物的高效扩链剂是值得探讨的课题.

Inata 等人^[1]完成了环状结构的扩链剂的筛选工作, 认为 $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ 环较为理想, 他们称之为“加成链增长剂”, 主要是与羧基反应的双噁唑啉化合物(BOZ).

关于 BOZ 的合成研究报道极少^[1,2], 这可能与它在聚酯增 $[\eta]$ 上获得应用较晚有关, 为此我们首先进行 BOZ 合成方法的研究, 选取原料易得的合成路线, 并对

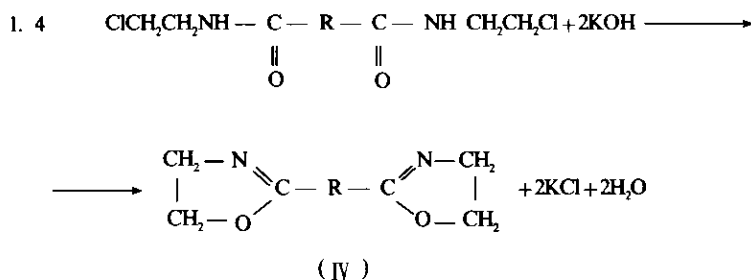
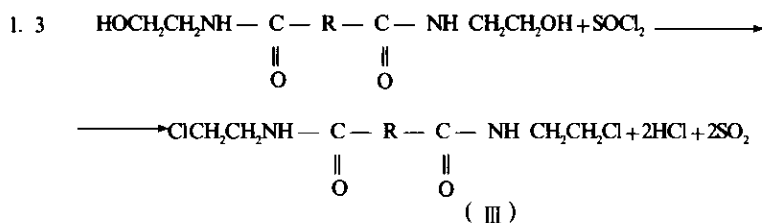
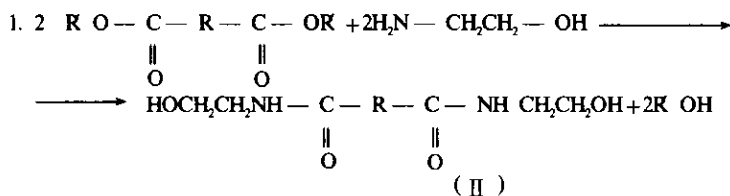
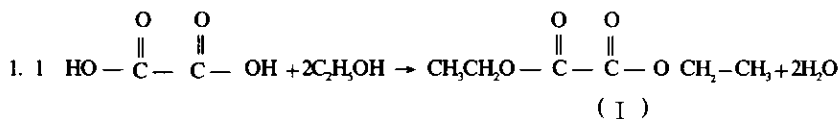
Wenker 的环化反应条件作改进, 合成了 BOZ-1, $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C}-\text{N} & \text{N}-\text{CH}_2 \\ | & || & || & | \\ (\text{H}_2\text{C}) & \text{C} & - & \text{C} & (\text{CH}_2) \\ & \diagdown \text{O} & & \diagup \text{O} \end{smallmatrix}$ 和 BOZ-2

$\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C}-\text{N} & & \text{N}-\text{CH}_2 \\ | & & | \\ (\text{H}_2\text{C}) & \text{C} & - & \text{C} & (\text{CH}_2) \\ & \diagdown \text{O} & & \diagup \text{O} \end{smallmatrix}$, 同时对其性能进行了考察.

1 双噁唑啉化合物的合成

Inata 等^[1]按照 Wenker^[2]的合成方法, 用二- β -氯乙基草酰胺在氢氧化钾存在下进行环化反应合成双噁唑啉(BOZ-1). 我们从基本有机原料草酸、乙醇、乙醇胺等出发, 经试验选取的合成双噁唑啉的路线如下:

* 1994-05-31 收稿; 1994-12-19 修稿; 国家自然科学基金资助项目



本法所用原料易得, 且操作简单, 反应条件温和, 产率较高。

2 实验操作和反应条件

以二(1,3-氧氮杂环戊烯-2) (BOZ-1) 为例: 反应(1.1)在三颈瓶中由草酸和乙醇、硫酸作催化剂于 120 ~ 125 °C 酯化反应制得, 粗产品草酸二乙酯用减压蒸馏提纯。

反应(1.2)是在带搅拌、滴液漏斗和冷凝管的三颈瓶中进行, 在 11 三颈瓶中加入 1 mol 草酸二乙酯, 从漏斗中加入 2.5 mol 乙醇胺, 开动搅拌, 反应是放热的, 故应控制乙醇胺的加入速度, 加完后升高热浴温度至 100 °C, 回流反应 1h, 稍冷后, 加入约 300 ml 甲醇再回流几分钟, 冷却到室温, 过滤, 产品用甲醇重结晶, 得针状白色结晶, 烘干, 测熔点为 170 ~ 171 °C, 产率为 95% 以上。

反应(1.3)在与反应(1.2)相同的反应装置中进行, 在烧瓶中加入上述反应(1.2)制得的产物(II) 1mol 和甲苯 500ml, 升温至 100 °C, 搅拌使(II)尽量溶解, 冷却至 50 °C, 然后从滴液漏斗加入 3mol 氯化亚砷, 猛烈搅匀后重新升温回流反应至无 HCl 和 SO₂ 放出为止, 约需 2h, 然后改为蒸馏装置, 蒸出过量的氯化亚砷, 过滤得粗产品, 先后用乙醇、热水、乙醇洗涤, 用乙二醇乙醚重结晶, 用乙醇洗涤几次后烘干, 得产物(III), 熔点 203 °C, 产率 85% 左右。

反应(1.4)在装有搅拌和回流冷凝管的 21 三颈瓶中加入 0.5mol 产物(III)和 11 l mol

KOH 甲醇溶液, 并加入适量吸水剂, 在水浴上回流反应 1h, 停搅拌稍冷后过滤, 滤渣为 KCl, 滤液在蒸馏装置中蒸去甲醇, 粗产品(IV)用适量 1,4- 二氧六环溶解, 冷却结晶, 得到白色凤尾草状晶体, 熔点 $213 \sim 214^{\circ}\text{C}$, 产率 85%, 此反应对比 Wenker 的方法, 是加入了吸水剂, 既有利于反应的进行, 又防止了产物的水解。

总产率 70% 左右。

以对苯二甲酸二甲酯代替草酸二乙酯, 可合成得到 BOZ-2。

3 BOZ 性能测定

3.1 差示扫描量热分析(DSC)

用上海天平仪器厂生产的 CDR-1 型差动热分析仪进行, 测定结果: 可看到熔化曲线非常窄, 且只有一个熔化吸热峰, 这说明实验制得的 BOZ-1 及 BOZ-2 纯度已很高。也可看到除熔融吸热峰外, 还有一个先吸热后放热的过程, 此过程在熔化后即开始进行, 从吸热转到放热的温度, BOZ-1 为 245°C , BOZ-2 为 273°C , 它们与熔融峰温差值均为 $32 \sim 33^{\circ}\text{C}$ 左右, 观察测定后的试样, 表明它已自聚和受氧化而变黄, 初步分析可认为是嘧啶环先受热开环聚合, 后被空气中氧作用而氧化的过程。

3.2 红外、紫外光谱分析

分析结果如表 1, 证明合成的产物含嘧啶环结构, 谱图中基本上没有 $-\text{OH}$ 的吸收, 是所要求的双嘧啶化合物, 因为在(1.4)反应中会形成水, 在碱性条件下, 产物(III)很可能发生水解, 倒回产物(II)的羟乙基酰胺, 所以若只一边关环成嘧啶环, 而另一边水解的话, 则红外光谱中将出现羟基的吸收谱带。

Tab.1 Spectral analysis of synthetic BOZ product

Method	Wavenumber (cm^{-1}) or wave-length (nm)		Group and its motion
	BOZ-1	BOZ-2	
IR	1625	1645	$-\text{C}=\text{N}-$ Stretching
	1130	1100	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vibration
	910	940	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C} \end{array}$ vibration
UV	(226)	(272)	$\begin{array}{c} -\text{N} \quad \quad \quad \text{N}- \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{C}-\text{R}-\text{C} \end{array}$ conjugate absorb

从表 1 中还可看到不同的 R 对吸收谱带的波数有影响, 再有, 从结构上看, BOZ-1 和 BOZ-2 均应有顺式和反式二种结构。

BOZ-2 经元素分析, 碳、氢、氮三元素质量百分含量分别为 64.91、5.47、12.18, 相应碳原子数比率为 C(1) H(1.01) N(0.16), 符合 BOZ-2 的化学式 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ 。目前, 除发现我们合成的 BOZ-2 与文献报道^[1]的熔点(大于 300°C)相差近 60°C , 可能是顺、反式结构所致外, 它们的活性有否不同, 光谱特征吸收差别等, 均有待今后深入考察。

3.3 X-射线衍射分析

这二种 BOZ 的 X-射线衍射曲线, 从结晶外形分析, BOZ-1 为单斜晶体, 现有的数据尚难得出它们的结晶晶胞参数, 但可看到它们均有 3 个特强的衍射峰, 相应的晶面间距是

BOZ-1 3.457 6.224 4.254

BOZ-2 3.402 4.879 3.809

其单位为 10^{-10} m, 峰高(衍射强度)依次降低, 这二个 BOZ 的最强衍射相应的面间距最为接近, 考虑到 BOZ 的平面型分子结构, 此衍射可能是化合物平面所处的晶面的衍射; 次强的衍射, 其面间距分别与 BOZ-1 的分子长度和 BOZ-2 的 $1/2$ 分子长度接近, 也就是说它可能与分子层面的衍射有关; 强度第三位的, 晶面间距为 4.254×10^{-10} m、 3.809×10^{-10} m 的衍射, 则可能与分子在其所处平面内的距离相联系。

参 考 文 献

[1] Inata H, Matsumura S. *J. Appl. polym. Sci.*, 1985, **30**: 3325

[2] Wenker H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**: 2152

STUDY OF COUPLING REACTION OF BIOXAZOLINE COMPOUND (BOZ) ON THE POLYESTER I. SYNTHESIS OF BOZ AND ITS BEHAVIOUR

CHEN Yujun, YANG Shikun, YOU Feiyue, PAN Jianyuan

(Institute of polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Bioxazoline compounds (BOZ) are effective chain extender for polyesters. The molecular weight (or $[\eta]$) of polyester may be quick increased at short time by adding small BOZ, so that, it can be used for "reactive extrusion". In this paper, we report synthetic method of BOZ and its behaviour of physics and chemistry.

Key word Bioxazoline compound (BOZ), Chain extender, Polyester