

# 反丁烯二酸酯类的自由基聚合反应研究\*

宋正喆 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

## 摘 要

以 AIBN 或 BPO 为引发剂, 采用自由基聚合方法研究了十几种反丁烯二酸酯类 (DRFs) 的聚合反应. 结果表明, 随着 DRFs 单体中酯基结构的不同, 单体的聚合反应活性差别很大, 其大小顺序为 DCHF > DtBF > DiPF > MiPF, DEF, DsBF, DsAF > DEHF > DnHF > DiBF, DiAF, DnPF, DnBF, DnAF. 结合实验结果及聚合物的结构分析, 从单体的结构和链自由基的结构出发, 对上述现象进行了初步的解释. 采用 IR,  $^1\text{H-NMR}$  等表征手段, 对得到的 DRFs 聚合物进行了结构表征, 研究了 DRFs 聚合物的表现形态及其成膜性能.

**关键词** 反丁烯二酸酯、聚反丁烯二酸酯、自由基聚合、聚合反应活性

反丁烯二酸酯 (DRFs) 这类对称的 1,2-二取代乙烯类单体是较难聚合成高分子量聚合物的, 为了能够得到高转化率、高分子量的 DRFs 聚合物, 在以往的研究工作中, 人们曾采用高压聚合法<sup>[1]</sup>,  $\gamma$ -射线辐照法<sup>[2]</sup> 等进行了研究. 但均未能得到高分子量的 DRFs 聚合物. 1975年, Bengough 等<sup>[3]</sup> 首次采用自由基引发聚合的方法得到了具有较高分子量的聚反丁烯二酸二乙酯 ( $M_n = 16,000$ ). 此后不久, 天津隆行等<sup>[4-6]</sup> 对这类单体的聚合反应及其聚合物的性质进行了许多研究. 结果表明, 某些 DRFs 单体在自由基引发聚合条件下, 可以形成分子量很高的聚合物, 如 PDtBF, 其数均分子量可高达 100,000 以上. 由于这种聚合物的每个主链碳上均连有一个体积庞大的侧基, 使其在结构与性能等方面均显示出较为独特的性质. 所以, DRFs 的聚合及其聚合物应用研究也逐渐引起了人们的重视. 如最近已有报道这类聚合物可用来研制 LB 膜<sup>[7]</sup>. 为了全面了解 DRFs 类单体的聚合反应及其聚合物的性质, 我们对十几种 DRFs 单体的自由基聚合反应进行了研究. 并对聚合物的某些性能进行了表征.

## 实验部分

### 1. 单体的合成

采用共沸带水法<sup>[8]</sup>, 将反丁烯二酸与相应的醇按一定的配比混合, 以苯为溶剂, 浓硫酸或对甲苯磺酸为催化剂, 进行回流共沸脱水, 24小时后, 用水、饱和的  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗

\* 1991年7月15日收到; 国家自然科学基金资助项目

涤,分去水层,将有机层用无水  $MgSO_4$  干燥两天后,常压蒸馏除去苯,然后减压蒸馏两次,接收一定温度的馏份,便可得到相应的 DRFs 单体. 如表1所示. 反丁烯二酸甲基异丙基酯 (MiPF) 的制备是先将顺丁烯二酸一甲酯异构化成反式酯,再用上述酯化方法便可得到 MiPF. 馏份:  $110^\circ C/1.47\text{ kPa}$ . 产率: 60.0%.

反丁烯二酸二特丁酯 (DtBF) 的制备是采用酰氯法将特丁醇与自制的反丁烯二酰氯反应,在异丙醇中重结晶可以得到 DtBF 的白色针状晶体.  $mp = 69-70^\circ C$ . 产率: 44.1%.

上述各种 DRFs 单体经元素分析、IR 及 NMR 等表征,证明它们具有相应的酯的结构.

Tab. 1 Preparation of DRFs monomers<sup>a</sup>

Monomer	Alcohol (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	Reflux time (h)	bp (°C/kPa)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Yield (%)	Anal. C(%)	Found <sup>***</sup> H(%)
Di-ethyl	Ethyl alcohol				1.4376		55.01	6.80
-fumarate (DEF)	34.5	3.0	24	84/0.80	(1.4385)	70.0	(55.81)	(6.99)
Di-n-propyl	1-Propanol				1.4448		59.01	8.10
-fumarate (DnPF)	45.0	4.0	24	110/0.67	(1.4450)	76.0	(59.98)	(8.05)
Di-n-butyl	1-Butanol				1.4451		62.76	9.00
-fumarate (DnBF)	56.0	4.0	26	112/0.53	(1.4472)	80.0	(63.13)	(8.83)
Di-n-amyl	1-Pentanol				1.4510		62.76	9.00
-fumarate (DnAF)	66.0	9.0	26	168/0.67	(1.4500)	64.3	(65.59)	(9.44)
Di-n-heptyl	1-Heptanol				1.4531		69.32	10.30
-fumarate (DnHF)	87.0	6.0	29	196/0.40	(1.4525)	70.7	(70.54)	(10.32)
Di-ethyl-hexyl	2-Ethyl-1-hexanol						70.32	10.86
-fumarate (DEHF)	97.5	6.0	30	196/0.80	—	50.3	(70.54)	(10.66)
Di-iso-propyl	2-Propanol						59.61	8.01
-fumarate (DiPF)	45.0	4.0	24	98/0.67	1.4380	79.6	(59.98)	(8.05)
Di-iso-butyl	2-Methyl-1-propanol						64.02	8.98
-fumarate (DiBF)	56.0	13.0	24	98/0.67	1.4430	86.0	(63.13)	(8.83)
Di-iso-amyl	2-Methyl-1-pentanol						65.80	9.62
-fumarate (DiAF)	66.0	9.0	24	150/0.53	1.4485	81.7	(65.59)	(9.44)
Di-sec-butyl	2-Butanol						63.71	9.21
-fumarate (DsBF)	56.0	6.0	28	100/0.53	1.4431	88.0	(63.13)	(8.83)
Di-sec-amyl	2-Pentanol						65.01	10.21
-fumarate (DsAF)	66.0	4.0*	30	166/0.53	1.4445	86.7	(65.59)	(9.44)
Di-cyclo-hexyl	Cyclohexanol						68.01	9.63
-fumarate (DCHF)	75.0	2.0*	30	185/0.53	—	58.2	(68.57)	(9.92)

(a) in benzene (100cm<sup>3</sup>). \* Cat.: p-Touenesulfonic acid; \*\* Value in parethese is from literature; \*\*\* Value in paretheses is calculated

## 2. DRFs 的聚合

将上述合成的 DRFs 单体与一定量的引发剂 AIBN 或 BPO 放入反应瓶中,经液氮冷冻、抽真空、脱气、充氮,反复三次以上,烧封后放入一定温度的恒温水浴中进行反应,一段时间后,取出并打开反应瓶,将反应物倒入大量的沉淀剂(甲醇、正己烷)中沉淀,经过滤,干燥后,用苯溶解,再次进行沉淀处理,真空干燥三天(60℃, 2.67—4.00kPa),便可得到相应的 DRFs 聚合物。

## 3. 结构与性能表征

采用以下仪器对单体和聚合物的结构与性能进行了表征:

元素分析仪:1106型元素分析仪(意大利);

液相色谱分析仪:岛津高效液相色谱分析仪 LC-6A(日本);

红外分光光度仪: DIGILAB FT-20E(日本);

核磁共振仪: JEOL FX-100NMR(日本);

热失重分析仪: Perkin Elmer TGS-2(美国);

采用乌氏粘度计, 30℃, 苯为溶剂, 测定了聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 。

# 结果与讨论

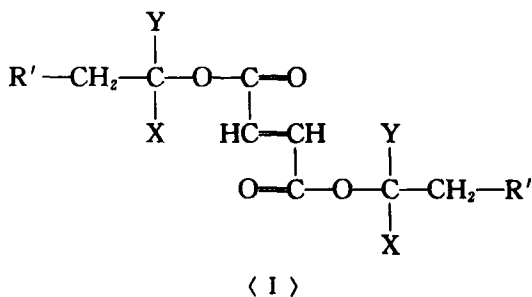
## 1. DRFs 的聚合

表2列出了各种 DRFs 单体的自由基聚合反应结果。

从表中的结果看到,所有表中的 DRFs 单体在引发剂 AIBN 或 BPO 的存在下,在一定温度范围内均可发生自由基聚合反应。其中, DCHF 等单体,不但可以形成高分子量的聚合物,其聚合反应转化率也是很高的。从表2中还可以看到,各种 DRFs 单体的聚合反应速度及聚合反应转化率有很大的差别,通过比较各种单体的聚合反应速率及转化率,可得到各种单体的聚合反应活性顺序为 DCHF > DtBF > DiPF > MiPF, DEF, DsBF, DsAF > DEHF > DnHF > DiBF, DiAF, DnPF, DnBF, DnAF。与村田等<sup>[9]</sup>报道的结果相一致。

结合单体结构特点分析上实验结果,可以得到以下结论:

①当结构< I >中, X = Y = H 时,这类单体均显示出很低的聚合反应活性,也难得到高分子量的聚合物。如 PnPF 等; ②当结构< I >中, X = CH<sub>3</sub>, Y = H 时,这类单体显示出较高的聚合反应活性,并可形成较高分子量的聚合物。如 DsBF、DsAF 等。其中, DiPF, DCHF 显示出很高的聚合反应活性。③当< I >中, X = Y = CH<sub>3</sub>时,即 PDtBF, 它的聚合反应活性相当高。



Tab. 2 Radical polymerization of dialkyl fumarates\*

*Polymer	[Initiator] (mmol/l)	Temp. (°C)	Time (h)	$R_p$ (wt%/s) × 10 <sup>4</sup>	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)
PDEF-1	[AIBN]30	60	24	3.3	28.6	0.20
PDEF-2	[AIBN]20	60	40	2.1	30.0	0.21
PMiPF-1	[AIBN]30	60	24	3.2	27.9	0.21
PMiPF-2	[AIBN]20	60	24	2.3	19.7	0.34
PDiPF-1	[AIBN]30	60	24	6.3	54.7	0.24
PDiPF-2	[AIBN]20	50	15	5.8	31.4	0.76
PDiPF-3	[BPO] 20	50	15	8.6	46.2	0.61
PDtBF-1	[AIBN]20	80	10	23.3	83.7	0.68
PDtBF-2**	[AIBN]29	40	24	4.6	40.1	0.97
PDtBF-3	[BPO] 20	80	10	25.4	91.3	0.61
PDnPF-1	[AIBN]30	60	24	1.2	10.1	0.12
PDsBF-1	[AIBN]30	60	24	2.2	19.1	0.28
PDsBF-2	[AIBN]15	50	40	0.9	10.0	0.46
PDsBF-3	[BPO] 20	60	24	3.7	32.1	0.23
PDnBF-1	[AIBN]30	60	24	0.9	8.0	0.10
PDiAF-1	[AIBN]30	60	24	1.1	9.2	0.11
PDsAF-1	[AIBN]30	60	24	2.5	21.3	0.21
PDsAF-2	[AIBN]15	50	40	1.0	14.3	0.36
PDsAF-3	[BPO] 20	60	24	3.5	30.2	0.20
PDnAF-1	[AIBN]30	60	24	1.2	10.3	0.14
PDnHF-1	[AIBN]30	60	24	1.5	12.6	0.06
PDEHF-1	[AIBN]30	60	24	1.5	13.1	0.12
PDCHF-1	[AIBN]30	60	24	7.6	65.4	0.50
PDCHF-2	[AIBN]20	60	34	6.1	74.0	0.47
PDCHF-3	[AIBN]15	50	40	2.8	39.6	0.61
PDCHF-4	[BPO] 15	50	50	3.9	70.2	0.49

\* Polymerization in bulk; \*\* polymerization in benzene

由上分析结果可以看到,决定 DRFs 单体聚合反应活性的主要因素有以下两点:一是单体结构中酯基  $\alpha$  碳上取代基的情况. 具体结构与反应活性的关系是:叔碳 > 仲碳 > 伯碳;二是酯基的整体结构形状.

影响单体聚合反应活性的因素很多,如单体的电效应(共轭效应和极性效应)和空间效应等等. 对 DRFs 单体而言,显然各种单体之间的电子效应相差很小,它们的主要差别是其空间效应的不同. 所以,分析这类单体的结构与其反应活性的关系,主要还是要从空间效应的分析入手. 根据实验结果及单体和聚合物的分子结构模型的分析,我们认为在

DRFs 的自由基聚合反应中,以顺式开键方式(Ⅰ)进行链增长的比例占绝大多数.因为这时的链增长自由基与单体之间的相互排斥力最小.从(Ⅰ)中可以看到,在整个链增长过程中,最大的阻力将来自 A 与 B 基团之间的相互干扰和排斥作用.如果基团 B 能顺利地嵌入 A 与 A' 之间的空间,那么, C<sub>A</sub> 与 C<sub>B</sub> 之间的结合就比较容易发生.反之,则难以实现链增长过程.

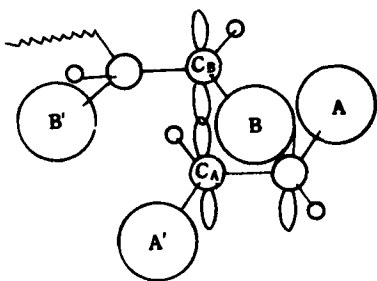
通过分析 DRFs 单体的分子空间构型,我们认为结构(Ⅱ)为 DRFs 单体中最稳定的一种空间构型.从中看出,当 X=Y=CH<sub>3</sub>时,由于 X, Y 与酯基中羰基氧的相互作用,使 a、b、c 三键的旋转受到了很大的限制,其结果必然造成单体的侧基取向于远离单体双键的这种构象.显然,这时的单体在完成如结构(Ⅰ)所示的链增长过程时, A 与 A' 之间的空间就比较大,链增长反应就比较容易进行,表现为聚合反应活性较高.当结构(Ⅱ)中 X=Y=H 时,由于 H 的体积远比 CH<sub>3</sub> 要小,所以 a、b、c 三键的旋转可能性将大大提高,其结果必然是使单体的酯基出现在双键附近的几率增大,使 A 与 A' 之间的空间变小,从而导致了这种单体的反应活性较低,在 X=H, Y=CH<sub>3</sub> 的单体中, a、b、c 三键的旋转则介于前两者之间,故单体的聚合反应活性也介于前两者之间.

影响 DRFs 单体的聚合反应活性的另一种可能是由于其链增长自由基的结构不同所造成的.从上面单体结构分析可以看到,当结构(Ⅰ)中 X=CH<sub>3</sub>, Y=CH<sub>3</sub> 或 H 时,即单体的酯基 α 碳为叔碳或仲碳时,由于单体中 a、b、c 三键的旋转受阻(如结构(Ⅱ)所示),使由其产生的链增长自由基呈棒状结构(N).这时即使形成包埋层,也是比较松散的.单体较易扩散,加之链增长自由基较为裸露,使链自由基与单体结合的几率较高;链自由基较易增长.表现为单体的活性较高.而当结构(Ⅰ)中 X=Y=H 时,即单体的酯基 α 碳为伯碳时,由于酯基的柔顺性较大,由其所产生的链增长自由基呈柔性链结构(V),这时链增长自由基部分受到屏蔽,加之形成的包埋层比较紧密,单体扩散较为困难,使链增长较难进行,表现为这种单体的活性较低.

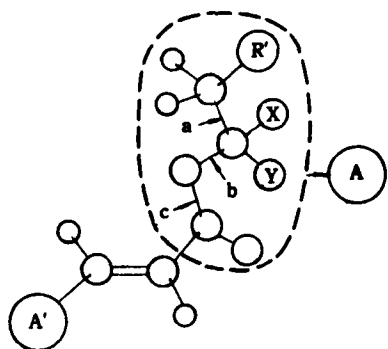
## 2. DRFs 聚合物的结构与性能

所有 DRFs 聚合物的 IR 谱图表明 HC=CH 双键消失,得到了聚合物.

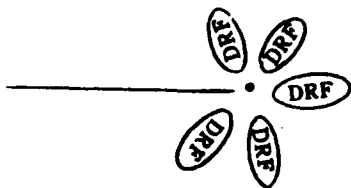
我们将 DRFs 单体按结构特点分以下两类.



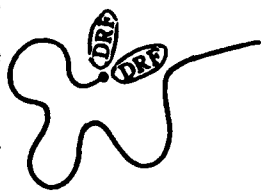
(Ⅰ)



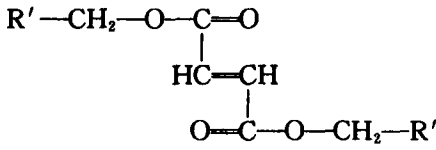
(Ⅱ)



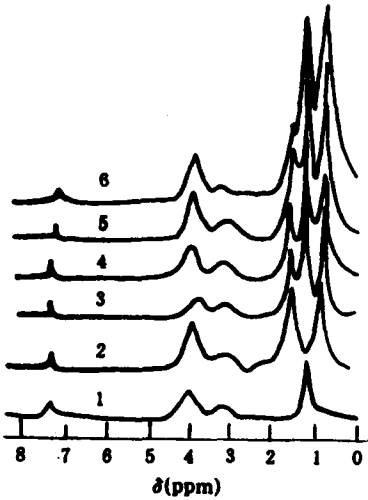
(N)



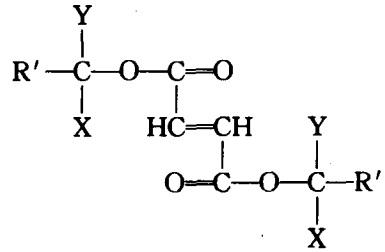
(V)



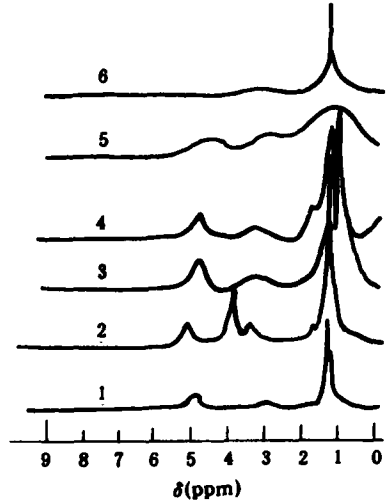
DRFs-A 系列

Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectra of DRFs-A polymers

1 PDEF, 2 PDnPF, 3 PDEHF,  
4 PDnBF, 5 PDnAF, 6 PDnHF



DRFs-B 系列

Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of DRFs-B polymers

1 PDiPF, 2 PMiPF, 3 PDsAF,  
4 PDsBF, 5 PDCHF, 6 PDtBF

图1、2分别为这类 DRFs 单体形成的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可以看到,所有 DRFs 聚合物的 NMR 谱中均不存在任何双键  $\text{CH}=\text{CH}$  特征峰,而在 3.2 ppm 处则出现了聚合物主链氢 $-\text{CH}-$ 的化学位移峰。如 PDtBF 为 2.96 ppm, PDiPF 和 PDCHF 为 3.10 ppm, PDsBF 为 3.14 ppm, PDsAF 为 3.20 ppm, PMiPF 为 3.30 ppm。比较两种不同系列聚合物的谱图还可以发现,酯基上  $\alpha$  氢的化学位移有较大差别, DRFs-A 系列聚合物的  $\alpha$  氢位移在 4.0 ppm 左右,而 DRFs-B 系列聚合物的  $\alpha$  氢位移在 5.0 ppm 处出现。

由于结构不同,各种 DRFs 聚合物所表现出的表观状态也有所不同。表3列出了各种聚合物的部分性能研究结果。

由表看出,当聚合物中酯基为正烷基酯时,随着酯基长度的变化,聚合物的状态变化很大。从  $n\text{C}_2\text{H}_5$  到  $n\text{C}_7\text{H}_{13}$ , 聚合物由固体变成粘稠体。产生这一现象的原因有两个方面,一是聚合物的分子量较低,二是聚合物的分子链的柔顺性增大。

Tab. 3 DRFs polymer's appearance and properties

Polymer	Appearance	Mechanical property	Membrane Property	$[\eta]$ (dL/g)	$M_n \times 10^{-4}$
PDEF	white solid	brittle	transparent	>0.2	1.5
PDnPF	white solid	soft	no membrane	<0.2	—
PDnBF	sticky solid	soft	no membrane	<0.2	—
PDnAF	sticky solid	soft	no membrane	<0.2	—
PDnHF	sticky solid	soft	no membrane	<0.2	—
PDEHF	white solid	soft	transparent	<0.2	—
PMiPF	white solid	brittle	transparent	0.42	6.2
PDiPF	white solid	brittle	transparent	0.76	14.7
PDiBF	white solid	brittle	no membrane	<0.2	—
PDiAF	white solid	brittle	no membrane	<0.2	—
PDsBF	white solid	brittle	transparent	0.48	4.4
PDsAF	white solid	brittle	transparent	0.49	6.2
PDtBF	white solid	brittle	transparent	0.80	—
PDCHF	white solid	brittle	transparent	0.60	9.5

\* solvent used for GPC determination was THF

由 DRFs-B 系列单体所形成的聚合物均属固态物质. 这是由于这类聚合物的酯基旋转非常困难, 使形成的聚合物具有刚性棒状链结构. 在固态聚合物中, 除 PDEHF 和 PDnPF 外, 所有聚合物均表现出很强的脆性. 这也说明, 对 DRFs 聚合物而言, 酯基的结构不但影响单体的聚合反应活性, 而且还决定着所形成聚合物的表观状态和性能. 结果还表明聚合物的脆性将会给聚合物的开发利用带来影响. 所以, 如何改善这类聚合物的力学性能是关系到这类聚合物的开发利用的关键.

### 参 考 文 献

- [1] Holmes-Walker, W. A., Weal, K. E., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2295
- [2] Wiley, R. H., Parish, D. J., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 45, 503
- [3] Bengough, W. I., Park, G. B., Young, R. A., *Eur. Polym. J.*, **1975**, 11, 305
- [4] Otsu, T., Ishikawa, T., *Polym. Prep. Jpn.*, **1979**, 28, 514
- [5] Otsu, T., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1987**, 10/11, 235
- [6] Otsu, T., Yasuhara, T., Matsumoto, A., *J. Macromol. Sci., -Chem.*, **A25**, **1988**, 537
- [7] 村田敬重, 材料科学, **1990**, 32
- [8] Klabam, J., Hudecek, S., *Collection Czech. Commun.*, **1960**, 25, 2307
- [9] Murada, Y., Hirano, J., *Chem. Economy & Eng. Review*, **1985**, 17(10), 18

## RADICAL POLYMERIZATION OF DIALKYL FUMARATES

SONG Zhengzhe, XU Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

### ABSTRACT

Radical polymerization of 14 kinds of different dialkyl fumarates (DRFs) in the presence of AIBN and BPO were studied. It has been found that all DRFs monomers can undergo homopolymerization in the presence of free radical initiators. The polymerization reactivities of DRFs increase in the following order: DCHF > DtBF > DiPF > MiPF, DEF, DsBF, DsAF > DEHF > DnHF > DiBF, DiAF, DnPF, DnBF, DnAF. This phenomenon was explained on the basis of analysis of DRFs monomers structures. Structures of DRFs polymers as well as their properties were characterized by means of IR, <sup>1</sup>H-NMR etc. .

**Key words** Dialkyl fumarates (DRFs), Polydialkyl fumarates (PolyDRFs), Radical polymerization