

2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯的制备及其阴离子聚合

侯金顺 邓建平 韩丙勇 刘亚康 孔令超 杨万泰*
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 在相转移催化剂存在下,以 2-氯乙基醚和丙烯酸钠为原料设计合成了双官能团单体 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯,研究了相转移剂的种类以及反应条件对反应的影响。结果表明最佳反应条件为:2-氯乙基醚/丙烯酸钠物质的量比 5:1;反应温度 110℃;反应时间 4h;以三乙基苄基氯化铵(TEBA)为相转移剂效果最佳。随后在一定的温度下,以 1,1-二苯基己基锂(DPHL)为催化剂,以 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯为单体在四氢呋喃中进行了阴离子聚合,得到分子量可控的单分散的聚合物。

关键词: 相转移催化剂; 丙烯酸酯衍生物; 2-氯乙基醚; 阴离子聚合
中图分类号: TQ316.323

引言

丙烯酸及其酯类是化学工业生产中的重要原料,因其化学结构中不仅有不饱和碳-碳双键而且还有羧基等官能团,因此具有混溶、共聚、酯化等多功能,广泛用于均聚物和共聚物的合成,其共聚物在耐候、耐水、耐紫外光、耐热等方面具有优良的性能,用于产品改性具有很大的应用潜力。

传统合成酯的方法主要有:(1)以浓硫酸作催化剂,羧酸与醇为原料进行回流酯化反应^[1],该方法存在氧化、炭化、磺化和异构化等副反应,因此,酯化收率低,产品质量差,后处理工艺复杂,且设备腐蚀和环境污染严重;(2)用醇、酸直接酯化法或酯交换法,常因生成树脂状物而使反应难以进行。与传统方法相比,相转移催化反应具有反应条件温和、时间短、收率高等优点,已广泛应用于各种反应中。

相转移催化(PTC)技术是近 20 年来发展起来的有机合成新方法。该方法能加速离子化合物与不溶于水的有机物质在弱极性溶剂中反应,对于某些过去难以进行或反应速度很慢的反应起促进作用。

通过设计具有明确分子结构和特殊性能的高分子来制备高性能材料,成为一种制备高性能材料重

要的途径。但是,含有多个官能团的分子中,不同官能团在聚合时能否互不影响并且有选择性,成为这个领域发展的一个制约点。

乙烯基醚甲基丙烯酸酯聚合物含有甲基丙烯酸酯和乙烯基醚功能团,反应活性高、疏水性强,在制备功能共聚物方面具有重要应用价值。既可以先通过阴离子聚合或者自由基聚合得到聚甲基丙烯酸酯,而且侧基带有乙烯基醚功能基团,通过进一步聚合引发乙烯基醚,可以得到接枝共聚物^[2]。同时侧基带有(甲基)丙烯酸酯,可以进一步引发甲基丙烯酸酯或者与其他带有双键或者三键的单体进行共聚得到接枝共聚物^[3]。

丙烯酸酯活性比甲基丙烯酸酯高,目前对丙烯酸酯的阴离子聚合研究较少。本文在已有的甲基丙烯酸酯阴离子聚合研究^[4-6]的基础上,首先采用相转移法合成了 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯(VEAA),然后对其进行阴离子聚合,得到分子量可控的单分散的聚合物。

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酸(AA),AR 级,北京化学试剂公司,使用前减压蒸馏,截取中间馏分;氢氧化钠,CP 级,北京华滕化学试剂公司;2-氯乙基醚(CLVE),AR 级,德国 Baker 公司;三乙基苄基氯化铵(TEBA),AR 级,Alfa 化学试剂公司;四正丁基碘化铵,AR 级,国药集团化学试剂公司;三苯基磷,AR 级,国药集团化学试剂公司;三乙胺,AR 级,天津永大试剂;1,1-二

收稿日期: 2008-03-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50433040);新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0096)

第一作者: 男,1980 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

苯乙烯(DPE), AR 级, Alfa 化学试剂公司; 超干氯化锂(99.995%), Alfa 化学试剂公司。

1.2 VEAA 的制备

在 24~43℃ 条件下, 用氢氧化钠溶液滴定丙烯酸水溶液, pH=7~8, 制备出丙烯酸钠(SA)水溶液, 用丙酮沉淀 3 次, 在真空烘箱下烘至少 48 h, 得到丙烯酸钠固体粉末。

将粉末状丙烯酸钠、催化剂、阻聚剂和 CLVE 按照一定的比例依次加入到三口瓶中反应, 在设定的温度下反应一定的时间, 反应结束后, 采用水洗工艺^[7]将反应固体产物与有机相分离, 对油相进行减压蒸馏, 得到产物。通过 IR 以及核磁分析其结构。

1.3 VEAA 的阴离子聚合

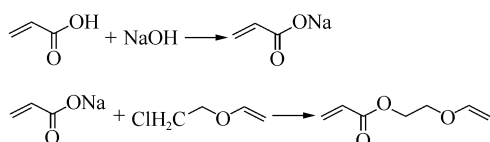
VEAA 在氯化钙中浸泡两周, 使用前蒸出; 四氢呋喃中加入萘锂, 使用前蒸出; DPE 使用前经氯化钙浸泡两周, 蒸出后放冰箱备用; 所有的三口瓶使用前进行烘烤。整个实验在除氧、除水的高纯氮气保护下操作。

在烘烤后的三口瓶中依次加入一定量的四氢呋喃溶剂, 氯化锂以及 DPE, 降温到一定温度; 加入定量的自制 *n*-BuLi 的环己烷溶液, 体系立即变成深红色(反应形成 DPHL 显色), 反应 15 min 后, 再次降温, 向体系中加入 VEAA, 反应一定时间后, 加入甲醇终止反应, 挥发部分溶剂后倒入甲醇/水的混合溶剂内析出, 再次溶于四氢呋喃, 挥发部分溶剂后倒入甲醇/水的混合溶剂内析出, 重复两次, 把聚合物放真空烘箱烘干。通过 IR、GPC 以及核磁分析其结构。

2 结果与讨论

2.1 不同相转移催化剂对产率的影响

相转移法合成 VEAA 分以下两步进行:



丙烯酸钠是固体粉末, CLVE 是有机相, 两者之间的反应属于固-液非均相反应, 丙烯酸钠不溶于 CLVE, 导致两种反应物即使在高温下也很难发生反应, 但是通过加入相转移剂的方法, 使相转移剂与反应物形成络合物, 通过离子交换, 就可以达到反应的目的。在本文我们考察了不同的相转移剂, 在 110℃ 下, 液:固($n_{\text{CLVE}}:n_{\text{SA}}$)=5:1, 反应 4 h, 通过相

转移剂的作用让两种反应物发生反应, 发现相转移剂对产物产率有很大影响, 如表 1 所示。

表 1 不同相转移剂对丙烯酸钠盐转化率的影响
Table 1 Influence of different phase transfer catalysts on the yield of 2-vinylhexyethyl acrylate

编号	催化剂	VEAA 产率/%
1	三苯基磷	52.7
2	四丁基氯化铵	77.4
3	三乙基苄基氯化铵(TEBA)	88.6
4	三乙胺	35.2

由表 1 可以看出 TEBA 的催化效果最好, 而三苯基磷较低。四丁基氯/溴化铵以及三乙基苄基氯化铵在反应中, 显示了较高的反应活性。这与其结构有很大关系, 原因是它们中心 N 原子的正电荷被周围取代基包裹紧密, 导致季铵离子与被它携带到有机相中的负离子之间结合不紧密, 负离子更加裸露, 因此其亲核性也更强。同时季铵阳离子体积较大, 较易与无机相中亲核试剂进行阴离子交换, 形成有机离子对进入有机相, 在两相间达到平衡, 因此, 季铵盐类的相转移剂在固液相转移中是非常好的一类相转移剂。因此, 本实验采用三乙基苄基氯化铵(TEBA)为相转移剂。

2.2 物料比对产率的影响

在固-液相转移反应中, 由于两者不相互溶解, 为了增大固液相之间的接触几率, 一般会加大液相的用量, 待反应结束后, 通过减压蒸馏回收过量的单体。为了提高产率还可以通过加大液相反应物的浓度, 以减小体系黏度从而增加固液相接触的几率。此外增加液相的量, 也能使反应向产物方向移动, 提高反应速率。如表 2 所示, 在 110℃ 下, 反应 4 h, TEBA 用量为丙烯酸钠 7% 时, 随着 CLVE 的用量的增大, 产物的产率也同时提高, 当 CLVE 与丙烯酸钠的物质的量比为 5:1 时, 产率达到 88.6%, 再继续增加 CLVE 的用量, 产率变化不再明显。

表 2 单体比对丙烯酸(SA)钠盐转化率的影响
Table 2 Influence of the reactant ratio on the conversion of sodium acrylate

编号	$n_{\text{CLVE}}:n_{\text{SA}}$	丙烯酸钠盐转化率/%
1	4:1	72.3
2	5:1	88.6
3	6:1	88.5
4	7:1	88.6

2.3 反应温度与反应时间对产率的影响

以 TEBA 为相转移剂时, 温度和时间都对反应有很大影响, 图 1 是液固比为 5:1, 反应在不同温度和不同时间的产率曲线。

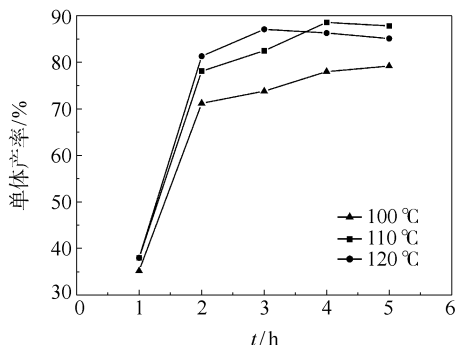


图 1 不同反应温度下反应时间对单体产率的影响

Fig. 1 Influence of varying reaction time and temperature on the conversion

如图 1 所示在反应过程中, 前期较快, 因为初期反应物浓度增大, 固-液接触的几率最大, 4 h 达到最大值。随着反应的进行, 固相迅速减少, 到后期反应明显变慢, 固体已基本反应完全, 反应到 5 h 左右不再增大甚至开始降低, 可能由于温度高而产生了副反应, 所以转化率有所下降。反应温度对相转移催化反应有很重要的影响, 提高温度可以加快相转移催化反应反应速率, 缩短反应时间, 然而温度过高, 同时也会使体系副反应加剧, 因此, 在 120 °C 条件下, 反应一段时间后, 转化率不再提高, 反而出现下降。

2.4 单体的表征

2.4.1 单体的红外检测

图 2 是 VEAA 的红外谱图, 从图 2 中可以看到 1636 cm^{-1} 以及 1620 cm^{-1} 处分别存在丙烯酸酯以及乙烯基醚的双键特征峰, 1728 cm^{-1} 存在不饱和酯的

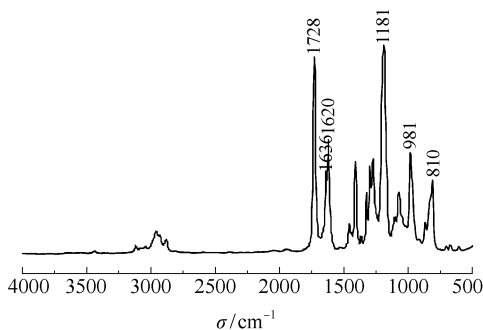


图 2 VEAA 的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of VEAA

特征峰, 1184 cm^{-1} 处则是醚键的特征峰, 981 cm^{-1} 处是乙烯基醚的次甲基特征峰, 810 cm^{-1} 处则是乙烯基醚的亚甲基特征峰。通过以上特征峰的分析, 可以看到合成的单体中含有设计单体的特征基团, 可以初步表明得到了 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯。

2.4.2 单体的核磁分析

通过核磁图 3 可以看到单体含有 10 个氢, 且化学位移在 4.0 和 4.1 处为乙烯基醚亚甲基的氢 (f), 6.5 处为乙烯基醚中的次甲基的氢 (e), 4.4 和 3.8 处为分子中乙烷基的氢 (c 和 d), 6.2 处为丙烯酸中次甲基的氢 (a), 5.9 和 6.4 处为丙烯酸中亚甲基的氢 (b)。由以上的数据, 与理论值符合。可以表明合成的单体是 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯。

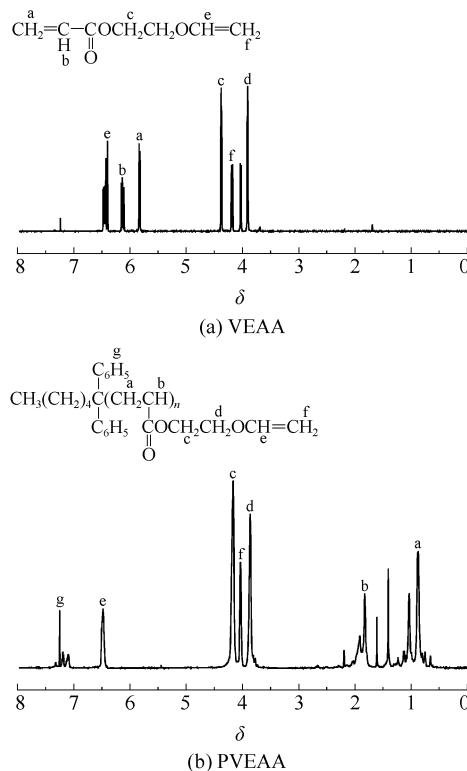


图 3 单体以及聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of VEAA and PVEAA

2.4.3 单体元素分析

表 3 是单体的元素分析的实测值和标准值。

从表 3 可以看出单体元素百分比实测值非常接近标准值, 证明合成的单体就是目标单体。

2.5 单体的阴离子聚合

单体 VEAA 的阴离子聚合结果如表 4 所示。在 -78 °C 下, 以 DPHL 为催化剂, 在有氯化锂存在或者不加入氯化锂时, 反应一定的时间后, 可以得到

表3 单体的元素分析
Table 3 Elemental analysis of VEAA

元素	$w/\%$	
	实测值	标准值
C	58.59	59.15
H	7.32	7.04
O	34.09	33.81

表4 VEAA的阴离子聚合
Table 4 Anionic polymerization of VEAA

编号	$c/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$			M_n		M_w/M_n^*
	<i>n</i> -BuLi	DPE	LiCl	计算值	实测值	
PAA-1	51.7	62.0	0	2000	2100	1.31
PAA-2	51.7	62.0	103.4	2000	2100	1.21
PAA-3	34.1	40.9	68.2	3000	2860	1.21
PAA-4	25.0	30.0	50.0	4000	3770	1.15
PAA-5	19.8	23.7	39.6	5000	4850	1.13
PAA-6	16.3	19.6	32.6	6000	5930	1.11
PAA-7	13.9	16.7	27.8	7000	6880	1.13
PAA-8	9.6	11.6	19.2	10000	9670	1.18

聚合反应在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 40 min, 单体转化率为 100%;
 $n_{1,1\text{-二苯乙烯(DPE)}/n_{\text{丁基锂}} = 1.2; n_{\text{氯化锂}}/n_{\text{丁基锂}} = 2;$

* GPC 测量

PVEAA。但是通过样 PAA-1 以及 PAA-2 均可以看出,氯化锂在丙烯酸酯类的阴离子聚合过程中有很大的作用^[8-9],在氯化锂存在下,得到的聚合物的分子量分布明显变窄(如图 4 所示),这是因为在聚合过程中氯化锂与增长链之间形成 μ -型络合物, μ -型络合物能够阻止副反应的发生。同时,这些结果也表明了氯化锂存在下,VEAA 的阴离子聚合反应过程是一个没有链转移和链终止的活性聚合,最终得的聚合物分子量分布窄,PDI(分子量分布指数)在 1.11~1.21 之间。

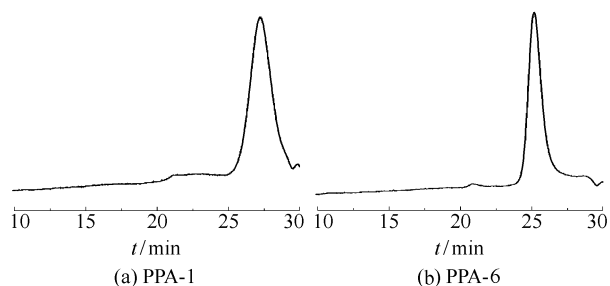


图4 聚合物 PAA 的 GPC 谱图

Fig. 4 GPC traces of PAA

2.6 聚合物的表征

2.6.1 聚合物的红外检测

从图 5 中可以看到 1620 cm^{-1} 处仍然存在乙烯基醚的双键特征峰,而在 1640 cm^{-1} 左右的丙烯酸酯的特征峰已经基本消失了, 1727 cm^{-1} 存在聚丙烯酸酯的特征峰, 1200 cm^{-1} 处则是醚键的特征峰。 980 cm^{-1} 处是乙烯基醚的次甲基特征峰, 810 cm^{-1} 处则是乙烯基醚的亚甲基特征峰。通过以上特征峰的分析,可以看到丙烯酸酯的双键已经发生阴离子聚合,而乙烯基醚的双键并没有被破坏。

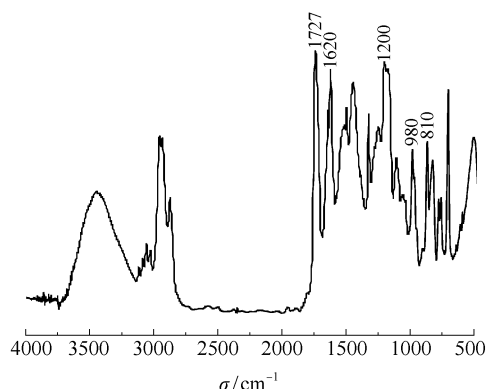


图5 PVEAA 的红外谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of PVEAA

2.6.2 聚合物的核磁氢谱分析

阴离子聚合后聚合物中的 a、b 氢的化学位移与聚合前发生了变化,而其它位置的氢没有发生位移,也就说明了在阴离子聚合过程中,除了丙烯酸酯的双键选择性的发生了化学反应外,乙烯基醚并没有发生反应。

3 结论

(1)以三乙基苄基氯化铵为相转移剂,由相转移反应可以合成一种新型双官能团单体 2-乙基乙烯基醚丙烯酸酯;其最佳反应条件为:反应时间 4 h,反应温度 $110\text{ }^\circ\text{C}$,2-氯乙基醚与丙烯酸钠物质的量比为 5:1;通过控制反应条件,单体的产率可以高达 88%。

(2)通过活性阴离子聚合实现了选择性的聚合丙烯酸酯,同时并不影响乙烯基醚上的双键;在氯化锂存在下,制备了单分散的聚丙烯酸酯聚合物。

参考文献:

- [1] 孙宝国,何坚. 香精概论——香料、调配、应用[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,1999:109.

- [2] Nishikubo T, Kameyama A, Kishi K, et al. Synthesis of new photoresponsive polymers bearing norbornadiene moieties by selective cationic polymerization of 2-[[[(3-Phenyl-2, 5-norbornadienyl-2)-carbonyl]oxy]ethyl vinyl ether and photochemical reaction of the resulting polymers[J]. *Macromolecules* 1992, 25(18): 4469 – 4475.
- [3] Ruckenstein E, Zhang Hongmin. A novel route to poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and its amphiphilic block copolymers[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36(11): 1865 – 1872.
- [4] Zhang Hongmin, Ruckenstein E. A novel successive route to well-defined water-soluble poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate) and amphiphilic block copolymers based on an osmylation reaction[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(13):4738 – 4744.
- [5] Zhang Hongmin, Ruckenstein E. Selective living anionic polymerization of a novel bifunctional monomer 4-(vinylphenyl)-1-butene and the preparation of uniform sizefunctional polymers and amphiphilic block copolymers[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(17):5495 – 5500.
- [6] Zhang Hongmin, Ruckenstein E. Living anionic polymerization of 1-(alkoxy)ethyl methacrylates and the preparation of well-defined poly(methacrylic acid)[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(22):7575 – 7580.
- [7] 梁芳,鲁建民,刘亚康. 相转移催化法合成丙烯酸缩水甘油酯[J]. *北京化工大学学报:自然科学版*, 2006, 33(4):26 – 29.
- [8] Fayt R, Forte R, Jacobs C, et al. New initiator system for the living anionic polymerization of tert-alkyl acrylates[J]. *Macromolecules* 1987, 20(6): 1442 – 1444.
- [9] Varshney S K, Jerome R, Bayard P, et al. Anionic polymerization of (meth)acrylic monomers. 7. Macrocyclic crown ethers as promoters of the living polymerization of methyl methacrylate using monofunctional initiators[J]. *Macromolecules* 1992, 25(18): 4457 – 4463.

The synthesis of 2-vinyloxyethyl acrylate and anion polymerization

HOU JinShun DENG JianPing HAN BingYong LIU YaKang
KONG LingChao YANG WanTai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In the presence of a phase transfer catalyst, 2-vinyloxyethyl acrylate (VEAA) was synthesized via the reaction of 2-chloroethyl vinyl ether and sodium acrylate. The effects of varying the catalyst and reaction conditions were investigated. The results showed that the optimum reaction conditions were: molar ratio of 2-chloroethyl vinyl ether to sodium acrylate, 5:1; reaction temperature, 110 °C; reaction time, 4 h and TEBA as phase transfer catalyst. Anionic polymerization of VEAA in THF was also carried out with 1,1-diphenylhexyllithium (DPHL) as catalyst. The molecular weight was found to be controllable and mono-disperse polymers were obtained.

Key words: phase transfer catalyst; 2-vinyloxyethyl acrylate (VEAA); 2-chloroethyl vinyl ether; anionic polymerization