

扩链剂丙交酯季戊四醇酯的制备及表征

王超宇¹, 凌振军²

(1. 牡丹江师范学院化学系, 黑龙江 牡丹江 157012; 2. 牡丹江市第一高级中学, 黑龙江 牡丹江 157000)

摘要: 采用丙交酯和季戊四醇在催化剂辛酸亚锡作用下合成丙交酯季戊四醇酯, 用红外光谱仪和核磁共振仪表征了其结构, 凝胶渗透色谱仪表征了分子量和分子量分布. 结果表明, 丙交酯季戊四醇酯具有适中的分子量、端羟基且主体结构较稳定等特点, 可作为扩链剂参与聚合聚氨酯等嵌段共聚物.
关键词: 扩链剂; 丙交酯季戊四醇酯; 聚氨酯; 嵌段共聚物

[中图分类号] O624.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1003-6180(2009)02-0034-02

高分子材料在合成、使用、加工和储存过程中需加入各种助剂以提高和保持其性能或延长其使用寿命^[1-2]. 扩链反应是指以适当的方法, 将分子量为几千的低聚物连接起来, 这种聚合得到的产物两端一般都会有官能团, 根据官能团的特点选择合适的东西, 将两个或几个分子连在一起, 使分子量成倍或几十倍提高. 本文合成了扩链剂丙交酯季戊四醇酯, 由于其具有适中的分子量、端羟基且主体结构较稳定等特点, 适合做聚合聚氨酯^[3-4]等嵌段共聚物的扩链剂, 所形成的聚合物线型较好、交联度低、分子量大.

1 实验部分

1.1 化学试剂和仪器

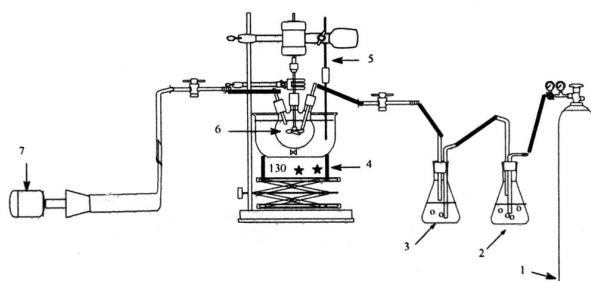
季戊四醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 丙交酯, 哈尔滨工业大学理学院提供; 95% 的辛酸亚锡, 德国 ABCR 公司; 二氯甲烷, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 正己烷, 分析纯, 天津市化学试剂三厂.

Agilent1100 凝胶渗透色谱仪 (GPC), 美国 Nicolet - 210 型红外光谱仪, FX - 90X 型核磁共振仪.

1.2 实验过程

首先将 100 mL 的三口烧瓶预热, 进行玻璃硅烷化, 抽真空达最大并保持一个半小时左右(此反应必须在高真空条件下进行, 避免反应过程中聚合物被氧化而颜色发黄)后开始通入氮气. 在氮气保护下按表 1 所示的配比先加入 5.76 g 的季戊四醇, 继续抽真空, 用电热套加热保持在 70 ~ 80 范围内. 大约 3 ~ 4 个小时左右待季戊四醇开始熔化. 继续通入氮气, 在氮气保护下加入

11.52 g 的丙交酯, 继续抽真空达最大, 保持 2 ~ 3 个小时. 将油浴先预热到 70 左右, 继续通入氮气再保持 10 min 左右, 再抽真空保持 10 min 左右. 如此循环操作三次, 最后稳定通入氮气, 速度控制在每秒一个气泡为宜. 将电热套撤掉, 将三口烧瓶转入到油浴中进行反应. 缓慢升温至 130 , 保持两个小时左右, 此时丙交酯和季戊四醇已经互相溶解, 丙交酯的溶解的作用加速季戊四醇的溶解. 最后, 按表 1 所示的比例加入催化剂辛酸亚锡 (Sn(oct)₂ (wt %)), 在氮气保护下于 130 反应 12 h.



1. 氮气钢瓶 2. 浓硫酸(除水)
3. 甲基硅油(观察气体流速) 4. 恒温油浴加热装置
5. 水银温度计 6. 三口烧瓶(反应装置) 7. 真空油泵

图 1 合成丙交酯季戊四醇酯的实验装置图

表 1 丙交酯和季戊四醇的配比

	丙交酯	季戊四醇
分子量 (g/mol)	144	136.15
摩尔比	4 : 1	
实验举例/g	11.52	5.76
Sn(oct) ₂ (wt %)	0.05 %	

收稿日期: 2009-03-05

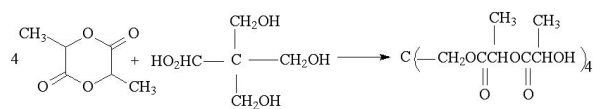


图 2 丙交酯季戊四醇酯合成路线

1.3 丙交酯季戊四醇酯的后处理

在预定的反应时间停止反应. 在氮气保护下于室温放置直至反应产物冷却, 用二氯甲烷将残留的单体洗涤两次, 再用二氯甲烷洗涤两次, 将单体洗涤干净, 最后用 6~10 倍的二氯甲烷溶解. 完全溶解后, 用正己烷沉淀过夜. 第二天将上层溶剂倒掉, 沉淀物再用正己烷洗涤两次, 用循环水真空泵抽真空干燥至恒重.

2 结果与讨论

2.1 丙交酯季戊四醇酯的 GPC 测定

用 Agilent1100 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 和 Brookhaven Wma 系统测定丙交酯季戊四醇酯的相对分子质量和分布. 溶剂 THF, 流速 1.00 mL/min, 温度 30. 测试结果为 $M_n = 602$, $M_w = 744$, $D = 1.23$. 与其理论的分子量 712.55 很相近, 且分子量分布也很窄.

2.2 丙交酯季戊四醇酯的谱图分析

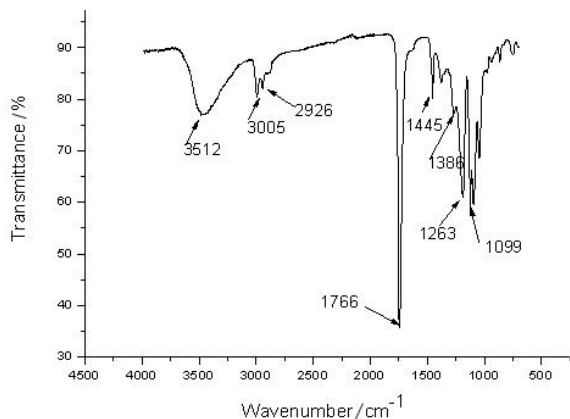


图 3 丙交酯季戊四醇酯的红外谱图

图 3 为产品的红外谱图. 由谱图可知, 1766 cm^{-1} 处为酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1263 cm^{-1} 和 1099 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 证明有

$\text{O}-\text{C} \rightleftharpoons \text{C}=\text{O}$ 基团存在; 3005 cm^{-1} 和 1445 cm^{-1} 处分别是 CH_3 的伸缩振动峰和弯曲振动峰. 2925 cm^{-1} 和 1386 cm^{-1} 处分别为 CH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰; 3512 cm^{-1} 为羟基吸收峰, 证明反应后有端羟基生成; 930 cm^{-1} 和 663 cm^{-1} 处没有环骨架振动峰, 证明了环状结构已经不存在.

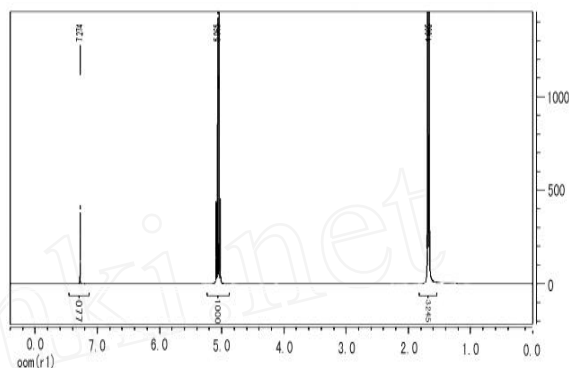
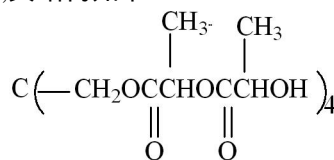


图 4 丙交酯季戊四醇酯的核磁共振谱图

图 4 为产品的 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 共振谱图. 由图可知, 除 $\delta = 7.27 \text{ ppm}$ 处有 CDCl_3 的特征峰外, 其他与文献图谱一致, 在 1.70 ppm 处的多重峰是甲基 CH_3 的质子共振峰, 在 5.05 ppm 处的多重峰是次甲基 CH 的质子共振峰. 由积分面积比大致为 3:1, 可知样品分子中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}$ 的含量比为 1:1. 综上所述, 本实验合成了丙交酯季戊四醇酯, 其结构如下:



3 结论

本文合成了扩链剂丙交酯季戊四醇酯, 用红外光谱仪和核磁共振仪表征了其结构, 凝胶渗透色谱仪表征了分子量和分子量分布. 结果表明, 丙交酯季戊四醇酯是一种具有端羟基且分子量为 $M_n = 602$, $M_w = 744$, 分子量分布较窄的物质, 可作为扩链剂参与聚合聚氨酯等嵌段共聚物.

参考文献

- [1] 李芝华, 李国荣, 尹志民, 等. 聚氨酯水分散体结构分析[J]. 涂料工业, 1997(5).
- [2] 喻春红, 陈强, 侯向辉, 等. 化学交联型形状记忆聚氨酯材料研究[J]. 机械科学与技术, 2001, 20(1): 69-70.
- [3] Sakurai K. Crystal structure of polynorbornene[J]. Journal of Applied Polymer Science. 1993, 47(5): 937-940.
- [4] Koerner H. Remotely actuated polymer nanocomposites stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers[J]. Nature Materials, 2004, 3(2): 115-120.

编辑: 琳莉