

文章编号: 1005—8893 (2005) 02—0013—03

新型自引发聚合单体 AB^* 的合成^{*}

张东亮¹, 蒋必彪¹, 任 强¹, 席海涛²

(1. 江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 通过分子设计合成了一种新型自引发聚合单体: $N-[4-(\alpha\text{-溴代丁酰氧基})\text{苯基}]$ 马来酰亚胺 (AB^*), 主要研究了国产与进口原料、原料配比、催化剂用量等因素对产率的影响。研究结果表明: 溴丁酰氯与 $N-(4\text{-羟基苯基})$ 马来酰胺 (HPM) 物质的量配比为 1.3:1, 催化剂三乙胺与 HPM 物质的量配比为 1.5:1 时, 所制 AB^* 单体的单步产率可达 75.4%, 采用国产溴丁酸制备 AB^* 的产率要低于使用进口原料的产率, 但两者产物经精制后纯度相差不大。

关键词: 自引发聚合单体; $N-[4-(\alpha\text{-溴代丁酰氧基})\text{苯基}]$ 马来酰亚胺; 合成

中图分类号: O 633.4

文献标识码: A

超支化聚合物在无溶剂或高固体含量涂料、粘合剂、塑料和橡胶成型加工和力学性能的改性剂、聚合物助剂载体、药物缓释剂、聚合物催化剂等方面有广阔的应用前景^[1,2]。超支化聚合物的合成研究已成为合成化学中的一个新的增长热点而广受关注^[3,4]。

本研究通过分子设计合成一种新型自引发聚合的取代苯基马来酰亚胺 AB^* 单体 (A 代表只能进行自由基共聚合的贫电子马来酰亚胺双键, B^* 代表可以形成自由基潜在引发基团的溴代丁酰氧基, A 和 B^* 间的桥接单元为芳环、马来酰亚胺杂环和半芳香族酯键), 该 AB^* 单体可以通过原子转移自由基聚合反应将热稳定性好的刚性基团芳环和马来酰亚胺杂环引入聚合物骨架, 制备分子质量高, 耐热性和化学稳定性优异的新型超支化聚合物。笔者曾采用两步法在较低温度下合成了 $N-(4\text{-羟基苯基})$ 马来酰胺 (HPM)^[5], 本文在此基础上以 HPM 和 $\alpha\text{-溴代丁酰氯}$ 反应, 生成可自引发聚合的 AB^* 单体, 选用三乙胺 (TEA) 为催化剂, 使产品总收率有明显提高。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

岛津 LC10AT 高效液相色谱仪。 $\alpha\text{-溴代丁酸}$ 、4-氨基酚、马来酸酐, 均为化学纯; 氯化亚砷、三乙胺、 $N,N\text{-二甲基甲酰胺}$, 均为化学纯。

1.2 合成步骤及工艺路线

1.2.1 $N-(4\text{-羟基苯基})$ 马来酰胺酸 (I) 的合成

在装有搅拌器温度计的 250 mL 四口烧瓶中, 加入 23.5 g (0.24 mol) 马来酸酐及 60 mL 溶剂 $N,N\text{-二甲基甲酰胺}$ (DMF), 搅拌溶解后, 加入 21.8 g (0.2 mol) 4-氨基酚, 反应放热, 反应液变为淡黄色, 瓶壁析出黄色沉淀。

1.2.2 HPM (II) 的合成

上步反应液升温到 70 $^{\circ}\text{C}$, 滴加预先配制的由 14.2 g (0.1 mol) 五氧化二磷和 3 mL 浓硫酸溶于 40 mL DMF 中的混合溶液, 滴加完毕再恒温反应 4 h, 冷却后反应液倾入冰水中沉淀, 抽滤得黄色产物, 用 NaHCO_3 饱和溶液浸泡过夜, 抽滤, 蒸馏水洗至中性, 晾干得粗产品, 再经异丙醇重结晶, 室温真空干燥得桔黄色针状晶体 $N-(4\text{-羟基苯基})$ 马来酰胺 23.7 g, 产率 72.1%。

* 收稿日期: 2004—11—29

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (20174015); 江苏工业学院科技基金资助 (02020038)

作者简介: 张东亮 (1965—), 男, 江苏常州人, 副教授; 本院材料系 2004 年毕业生陆胜忠, 周勇参与部分工作。

1.2.3 AB* (III) 的合成

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管和滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中, 加入 25.3 g (0.134 mol) HPM, DMF 溶剂 80 mL, 20.2 g (0.2 mol) 三乙胺, 搅拌溶解后, 室温下滴加 32.3 g (0.174 mol) 自制 α -溴代丁酰氯与 80 mL DMF 的混合溶液, 约 0.5 h 滴加完毕, 再升温至 40 °C 反应 4 h, 冷却, 加入浓盐酸除去过量的三乙胺, 反应液倒在冰水中冷却沉淀, 得渣状土黄色沉淀, 用 NaHCO_3 饱和溶液浸泡过夜, 抽滤, 蒸馏水洗涤至中性, 再经抽滤真空干燥后, 得粗产品。用乙醇进行重结晶, 室温真空干燥, 得淡黄色晶体自引发聚合 AB* 单体 31.6 g, 产率 69.7%, 熔点 99 ~

101 °C (毛细管法)。

合成工艺路线如图 1 所示。

1.3 纯度及熔点测定

产物 AB* 单体以乙醇重结晶, 室温真空干燥, 用高效液相色谱测纯度, 毛细管法测熔点。

2 结果与讨论

2.1 国产与进口溴丁酸对 AB* 产率的影响

固定其它工艺条件, 分别采用以国产和进口溴丁酸与氯化亚砷反应所制的酰氯, 与 HPM 反应生成 AB*。实验结果如表 1 所示。

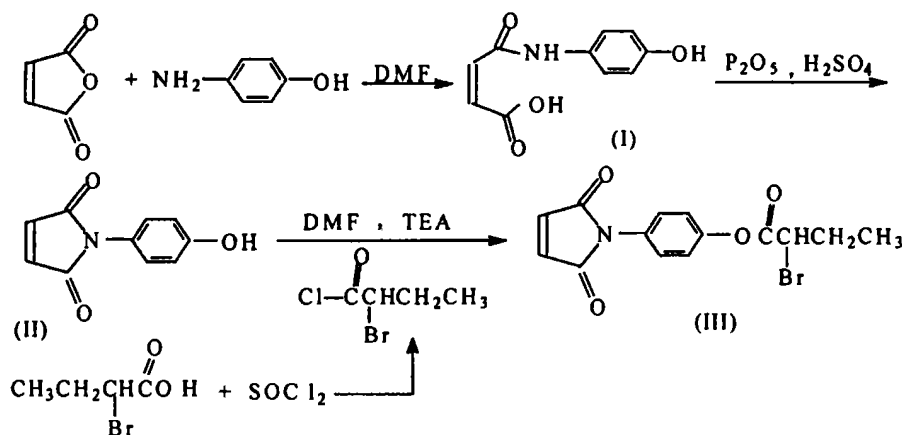


图 1 自引发聚合单体 AB* 的合成工艺路线

Fig. 1 Synthesis route of self-initiated polymerized AB* monomer

表 1 国产与进口溴丁酸对合成 AB* 产率的影响

Table 1 Effect of the domestic and foreign α -Bromobutyric acid on the yield of AB*

Bromobutyric acid	Yield/%	Purity/%		Melting point/°C	Appearance
		No recrystallization	Recrystallization		
Foreign	75.4	76.7	86.6	99.2 ~ 100.7	Tiny yellow
Domestic	69.1	71.5	88.8	98.8 ~ 100.4	Light gray

由表 1 结果可见: 采用国产溴丁酸与氯化亚砷反应所制的酰氯合成 AB* 粗产品纯度及产率要比使用进口溴丁酸要低。国产溴丁酸所制酰氯和所制 AB* 颜色比使用进口溴丁酸要深, 但重结晶后所得产物的纯度相差不大。

2.2 酰氯与 HPM 原料配比的影响

α -溴代丁酸与 N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺不能直接反应生成酯, 但酰氯的活性比羧酸强, 是优良的酰化剂, 采用 α -溴代丁酰氯与 HPM 在碱性催化剂作用下较易生成酯。固定其它条件, 考察酰氯与 HPM 原料配比对合成 AB* 的影响结果列

于表 2。

表 2 酰氯与 HPM 原料配比对合成 AB* 产率的影响

Table 2 Effect of ratio of Bromobutyryl chloride and HPM on the yield of AB*

No.	n (Bromobutyryl chloride) : n (HPM)	Prescription		Yield/%	
		Butyryl chloride	HPM	Crude	Pure
1	1.2 : 1	0.146	0.122	62.2	20.1
2	1.3 : 1	0.162	0.124	70.0	29.5
3	1.3 : 1	1.204	0.926	75.4	43.2
4	1.4 : 1	0.205	0.148	77.0	40.4
5	1.4 : 1	1.160	0.825	76.0	47.4

比较表 2 中 1 号、2 号、4 号 3 个实验结果可知: 当增加酰氯与 HPM 物质的量配比, 反应收率

随之增加。酰氯与 HPM 是等物质的量反应, 原料理论配比应为 1:1, 然而, 酰氯适当过量有利于反应进行完全。比较表 2 中 2 号和 3 号、4 号和 5 号 2 组实验可以看出: 酰氯与 HPM 配比相同, 合成 AB^{*} 产量放大后, 产率都有所提高。故确定酰氯与 HPM 物质的量配比为 1.3:1。

2.3 催化剂用量对 AB^{*} 单体产率的影响

酰氯法合成酯的机理属于亲核取代反应, 碱性催化剂可作为亲核试剂, 还能中和酯化生成的氯化氢, 有利于反应的进行。常用的碱类催化剂主要有三乙胺, 乙醇钠, 吡啶等, 选用三乙胺 (TEA) 为催化剂, 固定其他条件, 催化剂用量对 AB^{*} 单体产率的影响结果见图 2。

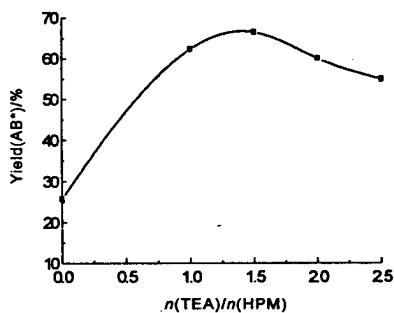


图 2 TEA/HPM 物质的量比对 AB^{*} 产率的影响

Fig. 2 Effect of ratio of TEA and HPM on the yield of AB^{*}

由图 2 可知, 当随着三乙胺与 HPM 物质的量配比的增加, AB^{*} 单体收率随之明显增加, 但当两者配比增大到 1.5 时, 再增大三乙胺用量其收率反而下降。这是由于加入一定量的三乙胺可作为亲核

试剂, 还能中和酯化生成的氯化氢, 有利于反应的进行, 但催化剂用量过大, 浓度过浓又会引起酰氯分解以及催化马来酰亚胺生成低聚物等其它副反应的发生, 进而导致收率下降。故确定三乙胺与 HPM 适宜的物质的量配比为 1.5:1。

3 结 论

合成了既含有芳环, 又含有马来酰亚胺的新型自引发聚合单体: N-[4-(α -溴代丁酰氧基)苯基]马来酰亚胺 (AB^{*}), 本工艺路线在较低温度下合成中间体, 再和 α -溴代丁酰氯在三乙胺催化作用下反应, 生成目标产物, 产品纯度及总收率有明显提高。采用国产溴丁酸制备 AB^{*} 的产率低于进口原料的产率。

合成 AB^{*} 单体原料的适宜比例为: 酰氯与 HPM 物质的量配比为 1.3, 催化剂三乙胺与 HPM 适宜的物质的量配比为 1.5:1。

参考文献:

- [1] 王国建, 颜德岳. 高支化聚合物的合成与表征 [J]. 高分子通报, 1999, (2): 1-10.
- [2] 魏焕郁, 施文芳. 超支化聚合物的结构特征、合成及其应用 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22 (2): 338-344.
- [3] Voit B. New Development in Hyperbranched Polymers [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38 (14): 2 505-2 525.
- [4] Kim Y H. Hyperbranched Polymers 10 Years After [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36 (11): 1 685-1 698.
- [5] 张东亮, 蒋必彪, 方建波. N-[4-(羟基苯基)]马来酰亚胺合成研究 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (4): 8-10.

Study of the Synthesis of a Novel Self-Initiated Polymerized AB^{*} Monomer

ZHANG Dong-liang¹, JIANG Bi-biao¹, REN Qiang¹, XI Hai-tao²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: A new substitute phenyl maleimide: N-[4-(α -Bromobutyroxy)phenyl] maleimide (AB^{*}), which can self-initiatedly polymerize, was designed and synthesized. The effects of the domestic and foreign material, ratio of raw material, amount of catalyst on yield were mainly studied. The results showed that the single step yield of AB^{*} could reach 75.4% while the molar ratio of α -Bromobutyryl chloride and N-[4-(hydroxyphenyl)] maleimide (HPM) was 1.3:1, catalyst triethylamine and HPM was 1.5:1, and the yield of AB^{*} made from the domestic material was lower than that of using foreign material, but the difference of the purity was not much when both products were purified.

Key words: self-initiated polymerized monomer; N-[4-(α -Bromobutyroxy)phenyl] maleimide; synthesis