

研究简报

脱氢枞酸/GMA 酯化物的均聚研究

许建本^{1,2}, 张玲玲¹, 何春玲³, 郑燕菲^{1,2}, 黄莹莹^{1,2}, 农克良^{2*}(广西民族师范学院, 1. 化学化工学院; 2. 广西高校桂西南特色植物资源化学重点实验室培育基地;
3. 文学与传媒学院, 崇左 532200)

摘要:以脱氢枞酸/GMA 酯化物(DG)为原料, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 在甲苯溶液中进行了 DG 的均聚反应。研究了反应温度、反应时间、引发剂种类和引发剂用量对 DG 均聚反应的影响, 采用单因素试验和正交试验对聚合反应的条件进行优化。利用红外光谱、凝胶渗透色谱和热重分析对产物进行测试表征。结果表明:成功合成了 DG 的均聚物(PDG), 且 PDG 具有较好的热稳定性;均聚反应的最佳条件为反应温度 100℃, 搅拌速度 400r/min, AIBN 为单体总量的 2%(wt), 反应 4h。

关键词:脱氢枞酸/GMA 酯化物; 均聚; 优化

引言

现今我国的石化资源面临着总量不足, 能效利用率低等问题, 寻求天然可再生资源来替代化石资源成为了研究的重要方向。松香是一种宝贵的天然可再生资源, 含两个双键的三元环菲架结构^[1~3], 具有多种优良特性, 但未能得到充分利用。脱氢枞酸又名去氢枞酸, 是由松香通过催化歧化后分离得到的。脱氢枞酸分子结构中含有芳香环和羧基官能团, 性质较稳定, 且抗氧化性较强, 是一种具有良好生物活性的物质, 在医药、工业、农业等领域有着重要应用^[4,5], 如对其结构进行改性, 其应用将更加广泛^[6]。罗云龙等^[7]以脱氢枞酸为原料, 合成了 10 个脱氢枞酸酰胺基-3,4-二氢嘧啶酮衍生物, 并研究了这些化合物对单纯疱疹病毒 I 型(HSV-1) 的体外抗病毒活性, 为含有脱氢枞酸结构的抗病毒活性先导化合物的设计提供了理论基础。郭腾飞等^[8]以脱氢枞酸(β 氢甲基丙烯酰氧基丙基) 酯为原料, 在四氢呋喃溶液中聚合得到脱氢枞酸基酯均聚物, 该聚合物具有高疏水性。本文利用自制的脱氢枞酸/GMA 酯化物为原料, 在 AIBN 的作用下进行聚合, 得到的聚合物含有大量苯环, 能够提高聚合物的耐热性, 为脱氢枞酸的应用提供一定的理论基础, 对其今后的发展前景和更好发挥松香的应用价值有着重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂

脱氢枞酸/GMA 酯化物(DG, 酸值为 $1.3\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$), 自制; 偶氮二异丁腈(AIBN, 无水乙醇重结晶纯化)和过氧化苯甲酰(BPO, 无水甲醇重结晶纯化), 化学纯, 购买于西陇化工股份有限公司; 对苯二酚(HQ)、三乙胺、甲苯、甲醇, 购买于成都市科隆化学品有限公司, 均为分析纯。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.07.004

收稿:2019-08-02; 修回:2019-12-28;

基金项目:广西民族师范学科科研经费资助项目(2018YB018), 广西高校中青年教师基础能力提升项目(2018KY0637, 2019KY0772), 大学生创新创业训练计划项目(201810604076, 201810604101);

作者简介:许建本(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物结构改性及应用;

* 通讯联系人:农克良, 教授, 主要研究方向为天然产物结构改性和药物合成。E-mail:2453802800@qq.com.

1.2 实验过程

DG 聚合物的制备：

称取 4g DG 溶于 15g 甲苯中,搅拌至完全溶解后加入到 50mL 三口烧瓶,通入 N₂,开启搅拌装置,设置转速为 400r/min,开始加热。当温度升至 100℃时,开始加入 0.08g 引发剂(1h 内少量多次加完),然后反应 4h。反应结束后,继续搅拌至稍冷却。最后将产物加入到 7 倍聚合物溶液体积的甲醇,静置一段时间后倾出上层清液,将下层粘稠物放在 40℃真空干燥箱中干燥,得到 PDG 的干燥样品。

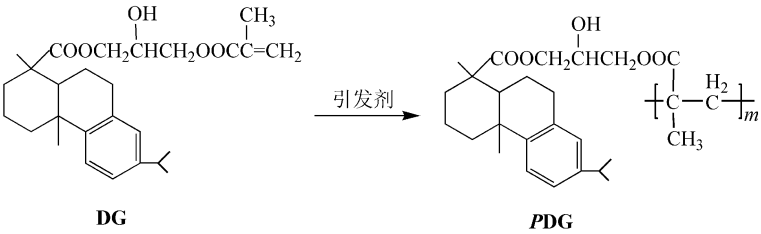


图 1 聚合物 PDG 的合成
Figure 1 Synthesis of polymers PDG

1.3 测试与表征

- 1.3.1 傅立叶变换红外光谱(FTIR) 使用美国 Perkin Elmer 的 Spectrum 65 红外光谱仪,扫描范围: 4000~450cm⁻¹。
- 1.3.2 热失重分析(TGA) TGA 通过北京恒久科学仪器厂的 HQT-4 全自动微机差热仪进行测试,N₂ 气氛,升温速率 10℃/min,温度范围: 室温~600℃。
- 1.3.3 分子量测定 采用英国 Malvern 公司的 Model 270 三检测器型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定样品分子量,取 15mg 样品溶于 3mL 四氢呋喃中,流速 1mL/min,柱温 25℃。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对聚合反应的影响

固定 DG 的质量为 4g,反应时间 4h,搅拌速度 400r/min,引发剂 AIBN 用量为单体总量的 2%(wt),讨论反应温度对均聚反应的影响,实验结果如表 1 和图 2 所示。

表 1 不同温度下 PDG 的性能
Table 1 The properties of PDG under different temperature

温度/℃	A_{1727}/A_{1634}	实验现象及状态
80	45.21	液体呈浅红棕色,流动性好
85	65.73	液体呈浅红棕色,流动性好
90	68.49	液体呈浅红棕色,流动性好
95	70.46	液体呈红棕色,流动性好
100	100.41	液体呈红棕色,流动性好

温度主要通过影响引发剂的引发速率和增长速度来影响引发剂的活性^[9],进而达到影响 DG 均聚反应速率的效果。结合表 1 和图 2 的 A_{1727}/A_{1634} (酯基吸收峰的吸光度和双键吸收峰的吸光度比值)值可以看出,随着温度升高,PDG 双键的相对含量逐渐减少,说明聚合反应的聚合程度逐渐增大。这是由于温度升高时,引发剂的引发速率加快,自由基反应速率增大,链引发和链增长速率也增大,使得最终的聚合效果较好。当反应温度为 80~95℃时, A_{1727}/A_{1634} 值偏低,产物为浅红棕色液体,说明温度较低时,引发剂分解速率慢,单位时间内产生的自由基少,不利于均聚反应的进行。当温度为 100℃时, A_{1727}/A_{1634}

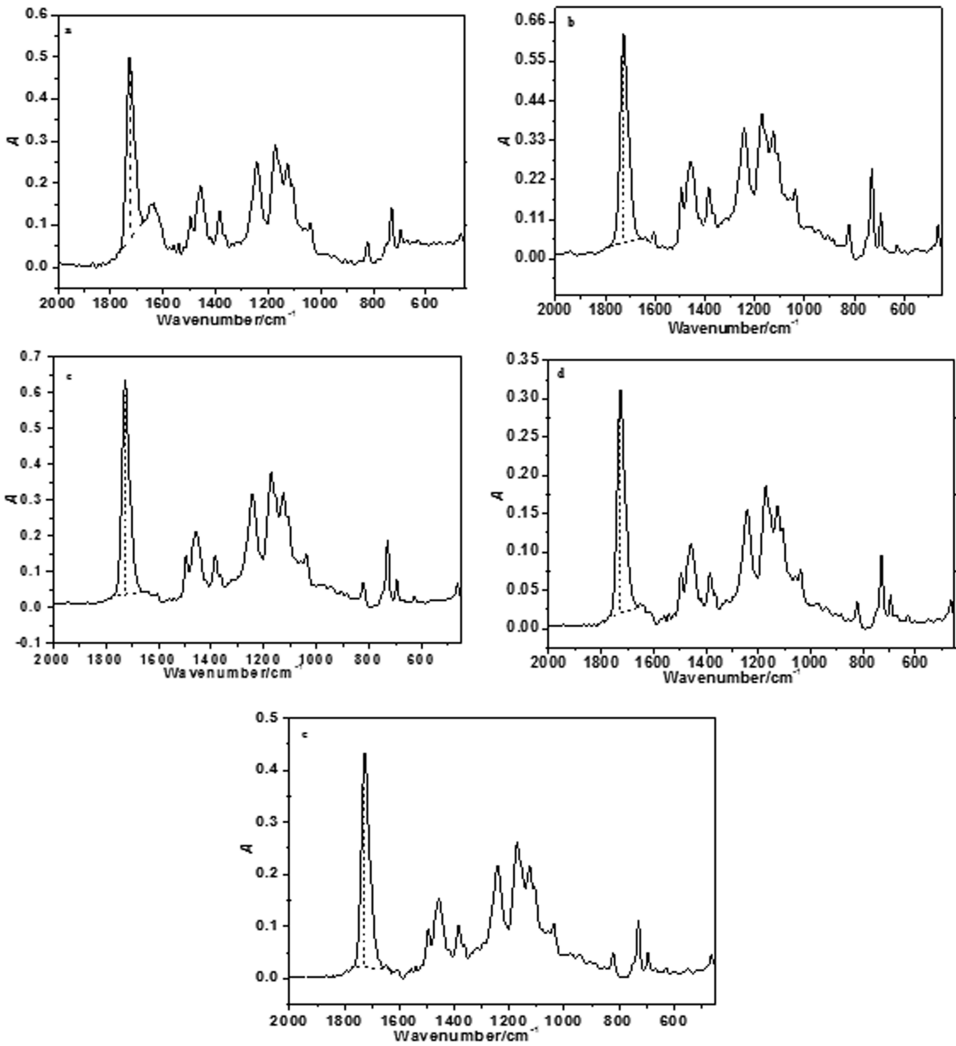


图 2 不同反应温度下 PDG 的红外光谱图
a: 80℃; b:85℃; c:90℃; d:95℃; e:100℃

Figure 2 IR spectra at different reaction temperature of the PDG
a: 80℃; b:85℃; c:90℃; d:95℃; e:100℃

值达到 100.41,聚合效果较好。AIBN 属于中温类(40~100℃)引发剂,若反应温度过高,会使得引发剂分解速率较快,体系内自由基浓度增加,使活性链终止速度提高,引发剂过早消耗也将影响聚合程度。因此,选择 100℃为适宜反应温度。

2.2 引发剂种类对聚合反应的影响

固定 DG 的质量为 4g,搅拌速度 400r/min 下,引发剂用量为单体总量的 2%(wt),100℃下反应 4h,讨论引发剂种类对均聚反应的影响,结果如表 2 所示。

表 2 不同引发剂下 PDG 的性能
Table 2 The properties of PDG under different initiator

引发剂种类	M_n	M_w	A_{1727}/A_{1634}	实验现象及状态
AIBN	47721	102052	100.41	液体呈红棕色,流动性好
BPO	34831	55752	25.36	液体呈红棕色,流动性好

在自由基聚合反应中,通常采用的引发剂有偶氮化合物、过氧化物等^[10]。通过对比偶氮类引发剂 AIBN 和过氧化类引发剂 BPO 对 DG 均聚反应的影响,以选择反应的最佳引发剂。从表 2 的结果可知,利用 AIBN 作为引发剂时,能得到较大的 A_{1727}/A_{1634} 值,产物的数均分子量为 47721,而以 BPO 为引发剂时, A_{1727}/A_{1634} 值仅为 25.36,产物的数均分子量为 34831,远小于以 AIBN 作为引发剂得到的 PDG 分子量,而且,以 AIBN 为引发剂时,PDG 双键的相对含量明显低于以 BPO 为引发剂。这说明在相同条件下,AIBN 作为引发剂参与 DG 的均聚反应时聚合效果较好。另外,BPO 具有氧化性,易使聚合物颜色加深,而 AIBN 可以同时分解成两个自由基,引发效率高,不具有氧化作用,且不易溶解于单体和溶剂中^[11]。因此,确定 AIBN 为较优引发剂。通过分子量数据可以看出,得到的产物不再是小分子的原料单体,而是聚合后的目标产物 PDG。

2.3 引发剂用量对聚合反应的影响

固定 DG 的质量为 4g,搅拌速度 400r/min 下,100℃下反应 4h,讨论引发剂 AIBN 用量对均聚反应的影响,结果如表 3 所示。

表 3 不同引发剂用量下 PDG 的性能
Table 3 The properties of PDG under different initiator dosage

引发剂用量/%(wt)	A_{1727}/A_{1634}	实验现象及状态
1	42.36	液体呈红棕色,流动性好
1.5	69.61	液体呈红棕色,流动性好
2	100.41	液体呈红棕色,流动性好
2.5	103.06	液体呈红棕色,流动性好

根据表 3 的实验结果可知,随着引发剂用量增加,反应活性中心多,引发剂分解产生的自由基增加,均聚反应速率增大,反应能在短时间内达到较好的聚合效果。当 AIBN 用量为 1%(wt)、1.5%(wt)时, A_{1727}/A_{1634} 值较小,说明引发剂用量过低时,引发剂分解形成的初级自由基较少,链引发反应缓慢,体系中还有较多 DG 未参与反应,聚合效果较差^[12]。继续增加 AIBN 用量,自由基引发效率随之提高^[13],有利于 DG 发生均聚反应,从而使得聚合效果变好。当 AIBN 用量为单体总量的 2%(wt)和 2.5%(wt)时, A_{1727}/A_{1634} 值均较大且接近。但引发剂用量过多时,一方面,反应体系中的自由基浓度较大,导致链增长反应加快的同时链终止反应也加快,不利于 DG 聚合;另一方面,引发剂过多会导致部分引发剂因诱导分解或笼蔽效应而损耗^[14],因此 A_{1727}/A_{1634} 值无明显变化。综合考虑,选择 2%(wt)为最优 AIBN 用量。

2.4 反应时间对聚合反应的影响

固定 DG 的质量为 4g,搅拌速度 400r/min 下,引发剂用量为单体总量的 2%(wt),100℃下反应,讨论反应时间对均聚反应的影响,结果如表 4 所示。

表 4 不同反应时间下 PDG 的性能
Table 4 The properties of PDG under different reaction time

反应时间/h	A_{1727}/A_{1634}	实验现象及状态
2	54.30	液体呈红棕色,流动性好
3	69.86	液体呈红棕色,流动性好
4	100.41	液体呈红棕色,流动性好
5	103.68	液体呈红棕色,流动性好

由表 4 可知,聚合时间为 2h 和 3h 时,得到的 A_{1727}/A_{1634} 值较小,说明聚合时间不够,引发剂分解产生的自由基较少,单体没有得到充分聚合,导致双键含量较高。此外,反应时间过短,残留的引发剂过多,

不仅造成浪费,还会对聚合产物的稳定性带来影响^[15]。适当延长反应时间,可以使更多单体参与聚合,当反应时间增加到 4h 时, A_{1727}/A_{1634} 值为 100.41,聚合效果较好。由于自由基聚合具有慢引发、快增长、速终止的特征^[16],聚合后期反应体系的活性中心较少,因此,继续延长反应时间, A_{1727}/A_{1634} 值基本不变。从能耗角度考虑,选择 4h 为最佳反应时间。

2.5 正交试验

在单因素试验的基础上,以 A_{1727}/A_{1634} 值为参考指标,选取反应温度(A)、反应时间(B)和引发剂用量(C)作为考察因素,每个因素选取三个水平,设计三因素三水平 $L_9(3^3)$ 正交试验,进一步考察不同反应条件对聚合反应的影响。

2.5.1 因素水平表

表 5 正交试验因素与水平设计
Table 5 Design of orthogonal experiment factors and levels

水平 \ 因素	A:反应温度/℃	B:反应时间/h	C:引发剂用量/%(wt)
1	80	3	1.5
2	90	4	2
3	100	5	2.5

2.5.2 正交试验结果直观分析表 如表 6 的正交试验结果所示,由极差结果可知,影响脱氢枞酸/GMA 酯化物均聚反应的主要因素是反应温度,继而是 AIBN 的用量,最后是反应时间。通过正交试验得到 DG 的最佳聚合条件为 $A_3B_3C_2$,但反应时间的 k_2 和 k_3 接近,结合单因素试验,从能耗角度考虑,确定 DG 的最佳聚合条件为 $A_3B_2C_2$,即 100℃下反应时间 4h,引发剂 AIBN 用量为单体总量的 2%(wt)。为了进一步验证最优反应条件的可靠性,按上述确定的最优条件进行 3 次平行试验, A_{1727}/A_{1634} 值分别为 100.27、99.91、99.63,均值为 99.94,重现性较好,符合最优反应条件。

表 6 正交试验结果与分析
Table 6 Results of the orthogonal experiment

实验号	A	B	C	A_{1727}/A_{1634}
1	1	1	1	6.29
2	1	2	2	45.21
3	1	3	3	47.85
4	2	1	2	47.25
5	2	2	3	66.03
6	2	3	1	39.20
7	3	1	3	67.04
8	3	2	1	69.61
9	3	3	2	103.68
k_1	33.12	40.19	38.37	
k_2	50.83	60.28	65.38	
k_3	80.11	63.58	60.31	
R	46.99	23.39	27.01	

2.6 红外光谱分析

图 3 为 DG 和 PDG 的红外光谱图。由 DG 的红外谱图可知,3480cm⁻¹ 处为羟基伸缩振动吸收峰,1727cm⁻¹ 处为酯羰基伸缩振动吸收峰,1634cm⁻¹ 处为碳碳双键吸收峰,1600cm⁻¹ 处为苯环吸收峰,以

上吸收峰的出现显示了 DG 的结构。由 PDG 的红外谱图可知, 3480cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰和 DG 的相比, 其强度变大, 这是因为 DG 发生聚合反应后, 分子结构中含有更多羟基所致。此外, 1727cm^{-1} 上的酯羰基伸缩振动吸收峰和 1600cm^{-1} 的苯环吸收峰仍然保留, 而 1634cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰减弱, 结合“2.2 节”的分子量数据, 进一步证明 DG 发生了聚合反应生成 PDG。

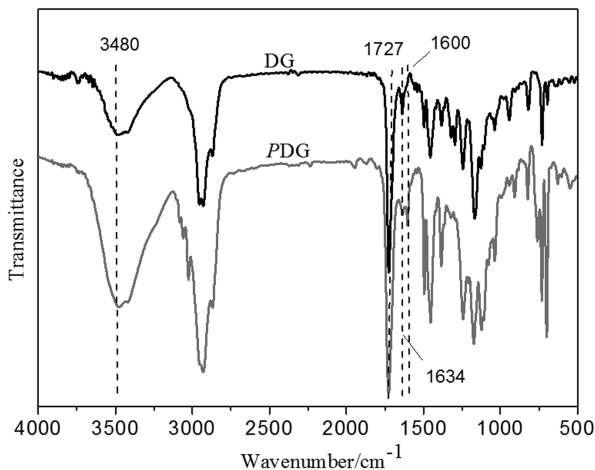


图 3 DG 和 PDG 的红外谱图

Figure 3 FTIR spectra of DG and PDG

2.7 热重分析

由图 4 可知, PDG 有两个失重阶段, 阶段 I 的初始分解温度为 110.6°C , 最大失重速率温度为 177.6°C , 终止分解温度为 232.7°C , 失重率约为 4.3% , 主要是因为 PDG 中少量溶剂甲苯挥发及小分子物质分解所致。阶段 II 的初始分解温度为 239.4°C , 最大失重速率温度为 422.1°C , 终止分解温度为 454.9°C , 失重率约为 86.3% , 这是由均聚物碳链断裂引起的。其中, 失重 5% 的温度为 235.3°C , 失重 50% 的温度为 399.3°C , 结果表明, PDG 具有较好热稳定性。

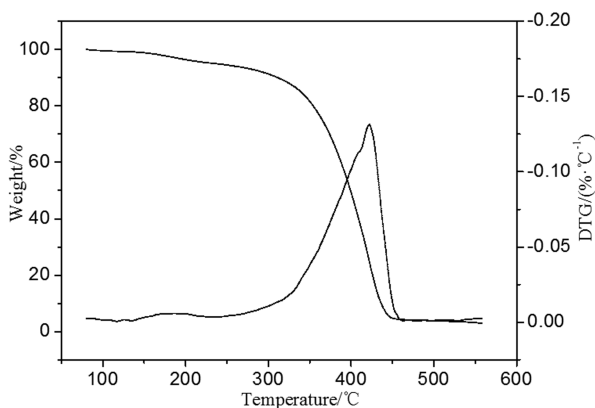


图 4 PDG 的热失重曲线

Figure 4 TG curves of PDG

3 结论

- (1) 红外分析和分子量数据表明成功合成了均聚产物 PDG, 热重分析表明得到的 PDG 热稳定较好;
- (2) 均聚反应的最优条件为: 在 100°C 下, 搅拌速度 $400\text{r}/\text{min}$, 引发剂 AIBN 为单体总量的 $2\%(\text{wt})$,

反应时间为 4h。

参考文献：

- [1] Yao K J, Tang C B. *Macromolecules*, 2016, 46(5):1689~1712.
- [2] Girard M, Gaillard Y, Burr A, Darque-Ceretti E. *Mech Mater*, 2014, 69(1):185~194.
- [3] Li J G, Zhang G H, Shang T, Zhu J F. *Int J Min Sci Technol*, 2014, 24(5):695~699.
- [4] 罗云龙, 沈明贵, 王丹, 商士斌, 宋湛谦. *化学通报*, 2018, 81(2):122~128.
- [5] 王秀, 庞富华, 李芳耀. *天然产物研究与开发*, 2017, 29(9):1621~1625.
- [6] 崔艳杰, 饶小平, 商士斌, 宋杰. *林产化学与工业*, 2012, 32(6):99~106.
- [7] 罗云龙, 沈明贵, 蔡照胜, 商士斌, 宋湛谦. *林产化学与工业*, 2019, 39(2):46~52.
- [8] 郭腾飞, 王春鹏. *生物质化学工程*, 2018, 52(6):66~70.
- [9] 任鹏, 余彩莉, 王丰昶, 张发爱. *化工进展*, 2015, 34(4):1064~1067.
- [10] 陈学刚. *高分子通报*, 2009, 10:64~69.
- [11] 孙志娟, 张心亚, 黄洪, 黎永津, 陈焕钦. *涂料工业*, 2006, 36(3):16~19, 62.
- [12] 盛维琛, 周志平. *高分子通报*, 2008, 12:75~79.
- [13] 张恒, 许磊, 杨恒, 穆凯洁, 田民格. *高分子通报*, 2018, 3:59~66.
- [14] 杨妍, 崔艳艳, 苏嘉辉, 刘晓暄. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(8):31~36, 42.
- [15] 王峰, 张红亚, 周海鹰. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(10):188~190.
- [16] 苏立强, 周磊, 韩爽, 张维冰. *分析化学*, 2015, 43(11):1772~1776.

Study on Homopolymerization of Ester Made of Dehydroabiatic Acid and Glycidyl Methacrylate

XU Jian-ben^{1, 2}, ZHANG Ling-ling¹, HE Chun-ling³, ZHENG Yan-fei^{1, 2},
HUANG Ying-ying^{1, 2}, NONG Ke-liang^{1, 2*}

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering*; 2. *Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory Breeding Base of Chemistry of Guangxi Southwest Plant Resources*; 3. *College of Literature and Media, Guangxi Normal University for Nationalities, Chongzuo 532200, China*)

Abstract: Radical homopolymerization of DG in toluene solution was studied by using ester (DG) as raw material and azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator. Single factor experiment and orthogonal test were conducted to study the impacts of reaction temperature, reaction time, initiator type, and initiator dosage on the homopolymerization of DG. The structure of homopolymer (PDG) was characterized by Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC), and thermal gravimetric analysis (TG) technologies. The results showed that the optimum conditions for the reaction were as following: reaction temperature of 110℃, stirring speed of 500r/min, AIBN of 2% (based on monomer weight), and reaction time of 4h. Under these conditions, PDG with good thermal stability was successfully prepared.

Key words: DG; Homopolymerization; Optimization