

螺环原酸酯类膨胀化合物研究进展

刘 静*, 李 刚, 柳 阳

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘要:膨胀单体的特点是在聚合过程中没有体积收缩,甚至会产生体积膨胀,这种特殊的性能使其具有广阔的应用前景。目前可用作膨胀单体的螺环化合物主要有螺环原碳酸酯(SOC)、螺环原酸酯(SOE)和双环原酸酯(BOE)。螺环原酸酯(SOE)是最早发现能进行膨胀聚合反应的一类化合物。本文介绍了螺环原酸酯类化合物的发现、合成方法、聚合反应及应用的研究进展,并提出未来的发展前景。

关键词:螺环原酸酯; 膨胀化合物; 聚合反应; 应用

膨胀聚合反应能消除普通高分子固化过程中产生的体积收缩,减小体系中产生的内应力,因而满足了许多应用的要求。螺环原酸酯类是最早发现的膨胀化合物,几十年来,在理论和应用上取得了一定的进展。

1 螺环原酸酯单体的发现

1959年, Bodenbenner 报道了一种螺环原酸酯的合成方法,即在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 催化下,环氧氯丙烷与邻羟甲基苯甲酸内酯进行反应制得 2-氯甲基-8,9-苯并-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷^[1]。之后,日本科研人员研究了该单体与三噁烷的共聚反应,得到了稳定性较好的聚合物^[2]。1972年, Bailey 首次研究了其聚合时的体积效应,将该单体与三氟化硼乙醚置于膨胀计中发生聚合,反应过程中未发现毛细管的液面发生变化,根据计算也说明该单体进行的聚合反应时基本上无体积的变化^[3]。

2 螺环原酸酯化合物的合成方法

2.1 羰基与氧化烯烃反应

在路易斯酸催化下,酮与环氧乙烷反应生成缩酮化合物,与内酯反应生成环状原酸酯^[4,5],采用这一方法陆续合成了很多新的化合物^[6,7]。在室温下,内酯与氧化苯乙烯在反应时存在两个副反应,一是氧化苯乙烯进行二聚反应,二是苯乙烯异构化生成苯乙醛,苯乙醛可以与氧化苯乙烯进一步反应生成化合物。因此,在常温下反应得不到需要的产物,为了抑制副反应,反应体系的温度必须很低^[8]。

Trathnigg 等研究了 2-苯氧基甲基-1,4,6-二氧杂螺(4,4)壬烷的聚合反应及其机理^[9]。曲明哲等用 γ -丁内酯与环氧树脂 E-51 进行共聚反应,生成具有螺环原酸酯的基团的 E-51^[10]。

余红伟等通过无催化剂存在下,原酸酯和季戊四醇进行酯交换反应制备双环原酸酯 4-羟甲基-2,6,7-三氧杂二环(2,2,2)辛烷,并首次将单体与大分子未封端聚醚预聚物聚醚反应,得到了具有较大分子量的两端带有双环原酸酯膨胀基团的长链大分子膨胀单体。在阳离子引发剂的作用下,此单体在 130℃ 下可以发生开环聚合反应,膨胀率为 0.43%^[11~13]。

Salla 等以三氟甲磺酸铯为引发剂,对-双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)和 γ -丁内酯(BL)进行反应制备 SOE^[14]。Arasa 等以三氟甲磺酸铯为引发剂,将双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)和 γ 戊内酯(γ -VL)混合,得到一种聚(醚-酯)热固性材料^[15]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.06.004

收稿:2015-12-02;修回:2017-03-10;

作者简介:刘静(1976—),女,讲师,主要研究领域为复合材料、功能高分子材料;

* 通讯联系人, E-mail:liujing01680@163.com.

Canadell 研究小组合成了一种新的含有单体螺环原酸酯的化合物,1,4,6-三氧杂螺[4,4]-2-壬甲基丙烯酸酯。此单体在三氟甲磺酸镱引发下,通过自由基机理聚合,生成均聚物和一系列含磷共聚单体的共聚物。发生的所有聚合都存在体积膨胀现象^[16]。

2.2 内酯与含有卤素的氧化烯烃反应

在路易斯酸的作用下,内酯与含有卤素的氧化烯烃进行反应,首先生成卤代螺环原酸酯,在特丁醇钾作用下脱卤化氢,生成不饱和螺环原酸酯。

Endo 等研究了在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 催化下,环氧氯丙烷和相应的内酯反应分别生成 2-氯甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷,2-氯甲基-1,4,6-三氧螺[4,5]癸烷和 2-氯甲基-1,4,6-三氧螺[4,6]十一烷^[17]。

Han 等通过苯酐与环氧氯丙烷反应后脱氯化氢的方法制备了 8,9-苯-2-亚甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷(BMTN)。BMTN 在二叔丁基过氧化物的催化下发生聚合反应,生成一种分子量较高、热稳定性较好的可溶性的聚合物,且该单体可与甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈(AN)和马来酸酐(MA)发生共聚反应^[18]。

2.3 不饱和和缩醛的加成反应

2-亚甲基-4-苯基-1,3-二氧环戊烷和具有吸电子基团的烯类单体,如丙烯腈、 α -腈基丙烯酸乙酯能进行加成反应,生成螺环原酸酯^[19]。

2.4 交联型螺环原酸酯

Endo 等在二氯甲烷的三氟乙酸溶液中,自由基加成方法制备的具有外亚甲基组和二硫醇的聚(螺环原酸酯),可以有效解聚为双功能性螺环原酸酯。此外,在大量三氟乙酸催化剂存在条件下,带有二硫醇基团的双螺环原酸酯单体得到了相应的交联聚合物。室温下在二氯甲烷中,交联定量解聚聚合物得到相应的双官能单体。在 -10°C 条件下,二氯甲烷的三氟乙酸溶液中,通过自由基共聚合得到的共聚物 2-亚甲基-1,4,6-三氧杂螺[4,6]十一烷与丙烯腈反应,能得到交联聚合物。室温下,交联聚合物在低浓度二氯甲烷的三氟乙酸中处理,可以重新得到原来的聚合物^[20]。

3 膨胀单体聚合反应研究

3.1 聚合反应机理研究

螺环原酸酯在阳离子催化剂如 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ^[21]、 $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ^[22] 和 $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+(\text{SbF}_6)^-$ ^[23] 的作用下,可以进行开环聚合反应,一般认为这种聚合反应是经过烱离子机理进行。如果引发剂为阳离子 $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+(\text{SbF}_6)^-$,阳离子可以进攻单体分子上的任何一个环,在聚合体系中烱离子环会打开,生成鎇离子和内酯阳离子^[24]。但是,如果采用其它催化剂,反应机理会不同。如螺环原酸酯单体在四氯化锡催化下聚合,不是按照一般的烱离子机理进行双开环聚合反应,而是生成碳-碳为主链的高分子^[19]。

除了一般的催化剂引发聚合反应,目前研究出新的聚合方法。Hs 等研究了以二苯基碘鎇六氟磷酸盐和(4-正辛基)苯碘鎇六氟锑酸盐(OPIA)作光引发剂,异丙基噻吨酮(ITX)和苯基苯乙酮(DPA)作光敏剂,顺式 2,3-四亚甲基-1,4,6-三氧杂螺[4,4]壬烷(顺式-TTN)的阳离子紫外光引发聚合反应,反应发生了体积膨胀^[25]。Canadell 等在微波辐射条件下,在短时间内合成一种新的含磷螺环原酸酯,1,4,6-三氧杂螺[4,4]壬-2-取代基-甲基 3-[10-(9,10-二氢-9-氧杂-9-磷酸菲丹纳-10-氧化物-10-取代基)](SOE-P),SOE-P 在三氟甲磺酸镱作为阳离子引发剂下,可以与苯基缩水甘油醚发生共聚反应^[26]。

3.2 聚合反应动力学及聚合物性质研究

Penczek 分别用阳离子 $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+(\text{SbCl}_6)^-$ 和 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ 引发溶解于硝基苯溶剂中的单体 SOE 进行聚合反应,其反应为双分子亲核取代反应,前者的引发速率常数为后者的 50 倍。原因是引发剂的活性与阴离子的亲核性密切相关, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ 引发聚合时,存在着平衡反应,生成了活性共价酯,并进行增长反应,但是它与阳离子之间的相互转换速率很慢^[27]。

Giménez 等将双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)与不同比例的 1,6-二氧杂螺[4,4]壬烷-2,7-二酮[s(g-BL)]反应。用 FTIR/ATR 测定反应过程中环氧化物、内酯和中间产物螺环原酸酯基团的质量变化。TMA 用于监测固化过程中的收缩性能。通过 DSC 和热机械分析仪(DMTA)分别分析材料的热性能和动力学性能。结果表明:随着内酯基团比例的增加,凝胶收缩率降低,而玻璃化温度降低^[16]。

Gonzalez 以三氟甲磺酸铯为引发剂,将对双酚 A 二缩水甘油醚的混合物(DGEBA)与不同比例的 γ -己内酯反应。用差示扫描量热法(DSC)和热机械分析(TMA)分析了固化过程的动力学问题,重点研究了凝胶化问题^[28]。

螺环原酸酯进行聚合反应时,得到的一般是热塑性树脂,而 Bailey 等将不同比例的 1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷单体与交联剂和引发剂进行共聚合反应,分别得到不同溶胀指数的弹性体,说明反应生成了热固性树脂^[29]。

Hirano 等研究了含环外亚甲基的螺环原酸酯(exoSOE)与丙烯腈或醋酸乙烯酯在偶氮二异丁腈 AIBN 或二叔丁基过氧化物 DTBP 引发下的自由基共聚合反应,反应生成聚 exoSOE48-co-AN52 和聚 exoSOE41-co-VAc59。BF₃OEt₂ 引发聚 exoSOE-co-AN 和聚 exoSOE-co-VAc 发生阳离子交联聚合。用微粒学的气体比重瓶法测试聚合物交联后的体积变化率,发现在苄基噻吩盐潜伏性阳离子引发下,在聚合物硝基苯溶液铸模的表面发生了微小的体积收缩^[30]。

Bailey 等用 BF₃·OEt₂ 作为引发剂,分别合成了双五元环、五元环和六元环 SOE。当聚合反应在其熔点以下进行时,都产生了一定的体积膨胀。若聚合温度超过了熔点,双五元环 SOE 体积略有收缩,五元环 SOE 体积基本无变化,六元环 SOE 产生了体积膨胀。体积膨胀程度是按照环的大小依次增加^[2]。

4 膨胀化合物应用研究

螺环原酸酯类化合物在聚合过程中没有体积变化,甚至会产生体积膨胀,因此对于制备高强度复合材料,具有一定的应用价值。另外,聚合属于开环聚合反应的一种,得到的高分子链上含有酯键,容易被生物体内的酶分解而排出体外,可以作为医用高分子材料。SOE 中的酯键易被水解,可以合成降解高分子,在理论和应用上都具有重要的意义。

4.1 提高材料阻燃性能

Canadell 等就螺环原酸酯提高材料阻燃性能方面做了大量研究,用环氧溴丙烷与 γ -丁内酯反应制得 2-溴乙基-1,4,6-三氧杂螺[4,4]壬烷(SOE-BR),后与丙烯酸反应生成 1,4,6-三氧杂螺[4,4]-2-壬甲基丙烯酸酯(SOE-AC)。研究了螺环原酸酯与二乙基乙烯基磷酸酯、烯丙基二苯基氧化磷及二乙基(甲氧甲基)磷酸酯以不同比例,不同磷侧基浓度的条件下的反应,生成共聚物。该产物在三氟甲烷磺酸铯阳离子引发下发生聚合反应。结果表明,SOE 的加入,使聚合体系发生了体积膨胀,由于磷的加入,增加了体系的极限氧指数,起到阻燃的效果^[31]。试验还通过羟基酯化反应,得到一种收率较大的新型双螺环原酸酯,包含双[(1,4,6 三氧杂螺[4,4]壬-2-甲基,2-[10-(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酸菲丹纳-氧化物-10-取代基)]马来酸(SOE-DOPOMA)。以三氟甲磺酸铯作为阳离子聚合的引发剂,SOE-DOPOMA 与双酚 A 二缩水甘油醚混合发生交联反应,交联产物材料的热性能及阻燃性能都有一定的提高^[32]。

4.2 灌封材料

李楠等用三羟甲基丙烷、二正丁基氧化锡与二硫化碳反应制得螺环原酸酯,并用膨胀单体预聚物改性环氧树脂封装材料,降低了绝缘灌封材料的体积收缩率^[33]。

Nishida 等在室温下用常规方法制备出几种螺环原酸酯单体(SOE-I-VII, IX, XI-XV),主要研究其在酸性卤化物作用下的双开环加成反应。实验结果表明,四苯基卤化物(TPPXS)是一种有效的阳离子催化剂。在 30℃ 及微量四苯基溴化磷存在下,双官能团 SOE-XII 与三官能团 1,3,5-三氯戊烷发生加成反应,体积收缩率仅为 0.21%。在固化过程中,随着催化剂用量和反应温度的增加,凝胶化时间缩短。

得到的交联共聚物依赖于固化温度和单体结构,表现出可变的机械性能,适合作为制造精密模具的树脂材料^[34]。

4.3 胶黏剂

王长松等合成了一种新的带有螺环原酸酯结构单元的环氧树脂,用该单体对环氧树脂(E-54)进行改性,基体的玻璃化温度和热稳定性随预聚物加入量的增加而降低,但改性环氧树脂的粘接强度则随预聚物的加入量的增加而增加^[35]。曲明哲用含有螺环原酸酯的膨胀单体改性环氧树脂 E-44,实验证明膨胀单体的加入可以减少残留在树脂基体中的环氧基团,改性环氧树脂的粘结强度在一定浓度范围内随预聚物加入量的增加而增加^[10]。

4.4 牙科材料

贾芳等研究了一种不饱和螺环原酸酯 MTOSN 与牙科树脂基质 Bis-GMA 或 BisS-GMA 在室温化学固化条件下的引发体系,聚合性体积收缩率、聚合转化率、开环反应率以及固化时间。并加入过氧化苯甲酰(BPO)或过氧化二叔丁基(DTBP)热分解型引发剂进行热固化反应;加入由 BPO 或 DTBP 引发剂和 *N,N*-二羟丙基对甲苯胺(DHPT)、*N,N*-二甲基对甲苯胺(DMT)、对甲苯亚磺酸钠(TSS)促进剂进行室温化学固化反应。结果表明,BisS-GMA 实验组的性能均优于 Bis-GMA 实验组。DTBP 只能做热分解型引发剂,不能做氧化还原引发剂。BPO:DHPT 为 1:1 时,MTOSN/BisS-GMA 组有较高的聚合转化率与开环反应率,有较低的体积收缩率和固化时间。加入 TSS 后,能明显降低开环反应率和固化时间。加入 MTOSN 膨胀单体,能明显降低体积收缩率。研究最终确定了一种新型口腔复合材料的基体树脂的配方^[36]。

付静等用螺环原酸酯膨胀单体对牙科 BisS-GMA 基体树脂进行改性的研究。分别以 BisS-GMA 和 Bis-GMA 作树脂基质,TEGDMA 为稀释单体,配制四种基体树脂;以 CQ/DMAEMA 为光引发体系,光固化后测定并比较其体积收缩率、聚合转化率、粘接拉伸强度和固化时间。结果表明,含膨胀单体的 BisS-GMA 基体树脂的体积收缩率较低,聚合转化率和粘接拉伸强度较高,且固化时间合适^[37]。

4.5 降解高分子

Giménez 等发现,螺环原酸酯与环氧共聚物或均聚产物中具有大量的醚酯键,属于弱键连接,容易发生生物降解。试验合成了螺环 γ -丁内酯,此化合物能使其使固化产物在乙醇/水混合溶剂中回流一定时间后,发生溶解,且溶解后的产物无酯键的存在,说明固化物发生了酯键断裂而分解。且随着螺环原酸酯含量的增加,固化产物分解越快,分解产物分子量越小^[16]。

5 结束语

螺环原酸酯类膨胀化合物作为一种具有特殊性质的聚合物之一,在其研究领域已经取得了一定的进展。但是由于其体积膨胀率有限,相对于其它膨胀单体,其研究的速度趋缓。因其材料成本、条件复杂等因素的影响,对其合成、聚合及应用研究大都还处于实验室阶段。且国内对于膨胀单体,尤其是螺环原酸酯类膨胀单体的研究不多。近几年来,螺环原酸酯化合物的研究主要涉及,一方面是针对化合物合成中,使用新的催化剂,另一方面是聚合反应应用方面,阻燃、牙科材料及胶黏剂方面的应用。但对于新的合成方法、聚合机理等方面的研究比较少。螺环原酸酯作为一种有前途的化合物,希望在不久的将来,可以在很多领域发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] Bodenbenner K. Justus Liebigs Ann Chem, 1959, 623(1): 183~190.
- [2] 潘才元. 四川教育出版社, 1988, 63.
- [3] Bailey W J, Sun R L. Amer Chem Soc Div Polym Chem Prepr, 1972, 13(1): 281~286.
- [4] Hans M, Peter B, Fuchs O, Sasse H J, Schrodtt H, Spille J. Chem Ber, 1956, 89(9): 2060~2079.
- [5] Hans M, Kurt B, Peter B, Fritz K, Klaus W. Justus Liebigs Ann Chem, 1960, 632(1): 38~55.

[6] Nerdel F, Buddrus J, Scherowsky G, Klamann D, Fligge M. Justus Liebigs Ann Chem. 1967, 710(1): 85~89.

[7] Trathnigg B, Hippmann G, Junek H. Angew Makromolek Chem, 1982, 105(1): 1~7.

[8] Summerbell R K, Kland-English M J. J Am Chem Soc, 1955, 77 (19): 5095~5098.

[9] Trathnigg B, Hippmann G. Eur Polym J, 1981, 17(10): 1085~1087.

[10] 王长松, 曲明哲, 史航, 刘刚, 于智. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2005, 24(6): 916~918.

[11] 余红伟, 王源升. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 47~50.

[12] 余红伟, 王源升. 化学与粘合, 2005, 27(10):17~19.

[13] 余红伟, 王源升. 胶体与聚合物, 2004, 22(3):42~42.44.

[14] Salla J M, Fernández-Francos X, Ramis X, Mas C, Mantecón A, Serra A. J Therm Anal Calorim, 2008, 91 (2): 385~393.

[15] Arasa M, Ramis X, Salla J M, Mantecón A, Serra A. Thermochim Acta, 2008, 479 (1): 37~44.

[16] Giménez R, Fernández-Francos X, Salla J M, Serra A, Mantecón A, Ramis X. Polymer, 2005, 46(24): 10637~10647.

[17] Endo T, Okawara M, Yamazaki N, Bailey W J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1981, 19 (5): 1283~1286.

[18] Han Y K, Choi S K. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1983, 21(2): 353~364.

[19] Cho I, Lee B J. J Polym Sci, Part C: Polym Lett, 1984, 22(9): 487~490.

[20] Endo T, Sanda F. React Funct Polym, 1997, 33: 241~245.

[21] Bailey W J, Macromol J. J Macromol Sci, Part A: Chem, 1975, 9(5): 849~865.

[22] Penczek S, Kubisa P, Matyjaszewski K. Adv Polym Sci, 1980, 37.

[23] Sawamoto M, Higashimura T. Macromol, 1979, 12 (4): 581~585.

[24] Szymański R, Wieczorek H, Kubisa P, Penczek S. J Chem Soc, Chem Commun, 1976, 2: 33~34.

[25] Hs Y G, Wan Y S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2009, 47(14): 3680~3690.

[26] Canadell J, Mantecón A, Cádiz V. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44(16): 4722~4730.

[27] Penczek S, Kubisa P, et al. Cationic ring-opening polymerization of heterocyclic monomers. Advances in Polymer Science, 1980, 37.

[28] Gonzalez S, Fernandez-Francos X, Salla J M, Serra A, Mantecón A, Ramis X. J Appl Polym Sci, 2007, 104(5): 3406~3416.

[29] Bailey W J, Iwama H, Tsushima R. Akron Ohio, 1976, 20~23.

[30] Kume M, Hirano A, Ochiai B, Endo T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44(11): 3666~3673.

[31] Canadell J, Hunt B J, Cook A G, Mantecón A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44(23): 6728~6737.

[32] Canadell J, Mantecón A, Cádiz V. Spain: Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili, 2007.

[33] 李楠, 苏桂明, 王宇非, 刘华荣, 姜卫丽. 电子工艺技术, 2009, 30(5): 287~290.

[34] Nishida H, Morikawa H, Nakahara T, Ogata T, Kusumoto K, Endo T. Polymer, 2005, 46(8): 2531~2540.

[35] 王长松, 周本谦. 高分子学报, 1999, 7(2): 194~198.

[36] 贾芳, 付静, 张杰魁, 邱静, 刘小青. 口腔医学研究, 2010, 26(3): 316~319.

[37] 付静, 贾芳, 刘小青. 临床口腔医学杂志, 2010, 26(2): 80~83.

Research Progress on Spiro Orthoester Expansion Compound

LIU Jing* , LI Gang, LIU Yang

(School of Materials Science and Engineering , Liaoning Technical University , Fuxin 123000 , China)

Abstract:The characteristic of expansion monomer is no volume shrinkage during the polymerization process, even to produce volume expansion. This special performance has broad application prospects. Currently spiro compounds that can be used as expansion monomer mainly include spiro orthocarbonate (SOC), spiro orthoester (SOE) and bicyclic orthoester (BOE). Spiro orthoester (SOE) is discovered the first class of compounds capable of swelling polymerization. This article demonstrated the discovery, synthetic methods and polymerization reaction of spiro orthoesters, and reviewed their applications, then proposed their future developments.

Key words:Spiro orthoester; Expansion compound; Polymerization; Application