

文章编号: 1001- 2486(2003) 03- 0024- 04

ϵ - 己内酯合成中热聚合*

王松, 陈 氏

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 采用新方法合成 ϵ - 己内酯, 通过两步减压蒸馏收集己内酯, 只能得到很少量的单体, 大量反应产物以粘稠状蒸馏残余物形式存在。利用 GC、TG、DTA、NMR 等表征手段对反应产物进行分析研究, 得出己内酯在蒸馏过程中发生了热聚合, 残余物为己内酯的低聚物, 分子量在 650 左右。

关键词: 己内酯; 低聚物; 热聚合

中图分类号: O63 **文献标识码:** A

Heat polymerization in ϵ -Caprolactone Synthesis

WANG Song, CHEN Yi-min

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: ϵ -Caprolactone was synthesized by a new way. Little ϵ -Caprolactone monomer can be gained by low-pressure distillation. This paper mainly analyzes the distillation resultant by GC, TG, DTA, NMR. It is proved that most ϵ -caprolactone prepared is changed into polymer in heat condition with molecular weight at 650.

Key words: ϵ -caprolactone; low molecular polymer; heat polymerization

自 20 世纪 60 年代以来, 聚己内酯(PCL polycaprolacton) 以其优越的可生物降解性和记忆性, 开始得到广泛关注, 其相关的研究也得到迅速发展。PCL 是一种半结晶型聚合物, 其熔点为 59~ 64 °C, 玻璃化温度为 -60 °C。其结构重复单元上有 5 个非极性亚甲基 -CH₂- 和一个极性酯基 -COO-, 这样的结构使得 PCL 具有很好的柔韧性和加工性, 同时这种材料具有很好的生物相容性。这种结构特点, 一方面使其具有了形状记忆性: 具有初始形状的制品, 经形变固定后, 通过加热等外部条件刺激手段的处理, 又可使使其恢复初始形状的现象^[1]。另一方面, 该材料与淀粉等物质共混, 可制得完全生物降解材料^[2]。目前, 这两方面的特性已在很多领域得到应用, 尤其是在医疗方面, 如胶带、绷带、矫正器、缝合线、药物缓释剂等。PCL 是由 ϵ - 己内酯(ϵ -CL) 在引发剂存在下, 开环聚合得到的高聚物, 其聚合机理主要有: ϵ -CL 均聚合成; 稀土化合物引发聚合; 阳离子引发聚合等^[3]。目前国内 PCL 尚处在实验室合成阶段, 还没有工业化产品, 存在一个瓶颈问题是合成 PCL 的己内酯单体还完全依赖于进口, 于是合成己内酯单体提到了研究日程。己内酯的传统合成工艺是: 利用氧气直接氧化乙醛得到过氧乙酸, 再利用过氧乙酸进一步氧化环己酮合成出己内酯。但由于氧气直接氧化乙醛过程必须将温度严格控制在 0 °C 左右, 当温度高于 20 °C, 乙醛被氧化为乙酸, 更为重要的是在氧化过程中将生成一种极易爆炸的中间产物^[4]。采用 H₂O₂ 氧化乙酸酐得到过氧乙酸, 再利用过氧乙酸氧化环己酮可合成出己内酯。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯阳离子树脂, 双氧水(30%), 乙酸酐(化学纯), 环己酮(化学纯)。

1.2 己内酯的合成

1.2.1 过氧乙酸的制备

* 收稿日期: 2003- 01- 14

作者简介: 王松(1976-), 男, 博士生。

将处理好的氢离子树脂^[5]和乙酸酐按计量加入洁净的四口烧瓶,开动搅拌器。再用恒压滴液漏斗缓慢加入双氧水,滴加速度为每秒一滴,控制反应温度为30℃。反应4.5h后,抽滤除去氢离子树脂,得到含过氧乙酸的混合溶液。

1.2.2 己内酯的合成

将上述抽滤得到的滤液重新加入到四口烧瓶中,开动搅拌器,用分液漏斗逐滴滴加一定量的环己酮。由于滴加过程中体系放热,用冷水浴冷却,维持体系温度为40℃。单体滴加完毕后维持体系温度保持不变,继续反应3h,结束反应。

1.2.3 产物提纯

将反应产物先利用旋转蒸发器初步蒸馏。控制水浴温度在70℃,真空度为-0.099MPa。当再没有蒸汽冷凝流出,结束操作,蒸发器中剩余物为己内酯粗产品。再将粗产品在减压下蒸馏,真空度为-0.099MPa,收集90℃的馏分,此馏分即为己内酯单体。取初步蒸馏产物和二次蒸馏残余物作分析测试。

2 产物表征

2.1 初步蒸馏产物气相色谱分析

将己内酯粗产品通过气化室温度为250℃的气相色谱仪,在记录纸上除空气峰外只得到了三个峰。通过纯物质验证,可知三个色谱峰分别为:乙酸、环己酮、己内酯。再以苯为内标物质,可得到粗产品中三物质的含量分别为:乙酸17.4%,环己酮10.6%,己内酯31.7%。三种物质的百分含量之和只有59.7%,还有40.3%的残余物组分没有出峰。由于色谱仪气化室温度为250℃,反应产物经初步蒸馏,存在沸点不低于250℃的液态组分。

2.2 二次蒸馏残余物成分的鉴别

通过对粗产品的色谱分析,已知其中己内酯单体含量约为30%,但在进一步减压蒸馏过程中,所得己内酯馏分极少,蒸馏瓶中剩余了大量的粘稠状残余物。为提高己内酯单体产率,必须对蒸馏残余物进行成分鉴别。蒸馏残余物成分可能是己内酯的低聚物或反应副产物。

2.2.1 残余物的热分析

在净空条件下,升温速度为10℃/min,对残余物在0~500℃范围内进行热重和差热分析,实验结果如图1。图中55℃左右处出现的吸热峰,应该是由残余物熔化引起的,因而其熔点约为55℃。另外在270℃以及345℃附近出现的吸热峰可能是样品分解吸热或汽化吸热。由于残余物的热分析谱图简单,可知该残余物成分较简单;又由于聚己内酯的熔点为60℃,同时聚合物熔点随聚合度降低而降低。由此,再次得出残余物可能是己内酯的低聚物。

2.2.2 残余物的核磁共振分析

以氘氯仿为溶剂,作残余物的核磁共振氢谱分析,图谱见图2。谱图中共出现6个有效波谱峰,其波谱峰的数据记录见表1(PPM在7.4附近的峰为溶剂氘氯仿的峰)。当在氘氯仿溶解的残余物样品中加入重水(D₂O),得到核磁谱图见图3。图3与图2对比,发现PPM值在6.8附近的1号峰消失(PPM在4.8附近的波谱峰为重水的峰)。

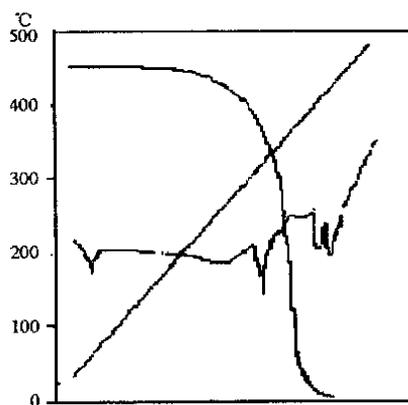


图1 残余物热分析图

Fig. 1 TG&DTA of the resultant

对应的峰面积代表了氢原子数目。又根据低聚物结构式, 2、3、5、6号峰的峰面积之和应代表一个低聚物链结构中所有己内酯结构单元中的氢原子数目。当低聚物聚合度为 n , 一个链结构中所有己内酯结构单元的氢原子总数为 $10n$ 。同时一个链结构中只有一个乙羧基和一个羟基为末端基, 因而4号峰峰面积代表了一个低聚物中的乙羧基中的3个氢(虽然1号峰峰面积代表一个低聚物中端羟基中的1个氢原子, 但由于其峰型为峰包, 峰面积积分偏差很大, 因而不用作参比对象), 所以,

$$\frac{x}{3} = \frac{y}{10n}$$

其中, x —4号峰峰面积; y —2、3、5、6号峰的峰面积之和。

$$\begin{aligned} n &= \frac{3y}{10x} \\ &= \frac{3 \times (24.063 + 27.8849 + 53.782 + 27.036)}{10 \times 7.767} \\ &\approx 5 \end{aligned}$$

因此, 低聚物数均分子量约为650。

4 小结

利用 H_2O_2 氧化乙酸酐得到过氧乙酸, 再利用过氧乙酸氧化环己酮合成己内酯, 该方法切实可行, 反应产物经过初步旋转蒸发后己内酯的含量可达到70%左右。但在蒸发过程中已有部分己内酯开环热聚合。利用减压蒸馏进一步提纯己内酯单体, 得到的单体量少, 大部分以低聚物的形式存在。在本实验条件下得到己内酯低聚物聚合度在5左右, 分子量约为650。由于己内酯聚合是一种逐步聚合过程, 因而可直接利用得到的低聚物, 进一步引发聚合, 合成出具有生物降解性能的聚己内酯高分子。为了得到己内酯单体, 可以考虑以下方法: 一是在蒸馏过程中进一步提高真空度, 降低蒸馏温度; 二是在蒸馏之前, 利用化学方法先除尽易引发聚合的乙酸; 还可考虑在蒸馏前加入适当的阻聚剂。这些方法有待进一步详细研究。

参考文献:

- [1] 王玲, 成国详. 热致感应型形状高分子材料及其研究进展[J]. 中国塑料, 2000(8): 18-24.
- [2] 应宗荣. 降解性高分子材料的研究开发进展[J]. 现代塑料加工应用, 2001(1): 40-432.
- [3] 朱树新. 开环聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [4] 陈志强. 改性聚己内酯合成[D]. 国防科技大学, 1998.
- [5] 刘洪范. 化学实验基础[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1983: 106-107.
- [6] 吴人洁. 现代分析技术[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 236.