

丙烯酸改性松香(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯的合成和表征



WANG Ji-fu

王基夫¹, 林明涛^{1,2}, 王春鹏^{1,2}, 吴红¹, 刘美虹^{1,2}, 储富祥^{1,2*}

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042;
2. 中国林业科学研究院 林业新技术研究所, 北京 100091)

摘 要: 以丙烯酸改性松香(AR)为原料,先与草酰氯反应合成丙烯酸改性松香酰氯(AR-Cl),然后与甲基丙烯酸-2-羟基乙基酯进行酯化反应合成了丙烯酸改性松香(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(AR-2-HEMA),并分别采用 FT-IR、GC-MS、¹³C NMR 和差示扫描量热仪(DSC)对其结构和性能进行表征。研究结果表明,丙烯酸改性松香(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯主要由丙烯酸海松酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(37.88%)和树脂酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(52.48%)组成。丙烯酸海松酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯两种异构体质量分数分别为 31.79% 和 6.09%。所制备的丙烯酸改性松香(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯在引发剂的存在下可以发生聚合反应。

关键词: 丙烯酸改性松香;丙烯酸改性松香(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯;可聚合性

中图分类号:TQ351.471

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2010)03-0024-05

Synthesis and Characterization of (2-Methylacryloyloxy) Ethyl Ester of Acrylic Acid Modified Rosin

WANG Ji-fu¹, LIN Ming-tao^{1,2}, WANG Chun-peng^{1,2},
WU Hong¹, LIU Mei-hong^{1,2}, CHU Fu-xiang^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: (2-Methylacryloyloxy) ethyl ester of acrylic acid modified rosin (AR-2-HEMA) was synthesized by esterification of carboxyl group in acrylic acid modified rosin(AR) and characterized by using FT-IR spectroscopy, GC-MS, ¹³C NMR spectroscopy and DSC. The results showed that AR-2-HEMA is composed of (2-methylacryloyloxy) ethyl ester of acrylopimaric acid (AHR-2-HEMA, 37.88%) and (2-methylacryloyloxy) ethyl ester of resin acids (52.88%). (2-Methylacryloyloxy) ethyl ester of acrylopimaric acid is an isomer and the mass fractions of two structure are 31.79% and 6.09%, respectively. AR-2-HEMA can polymerize in the presence of initiators.

Key words: acrylic acid modified rosin; (2-methylacryloyloxy) ethyl ester of acrylic acid modified rosin; polymerizability

丙烯酸改性松香(AR)是一种重要松香衍生物,它的主要成分丙烯酸海松酸在结构上含有两个羧基官能团,通过羧基官能团,可以实现 AR 的进一步深加工,合成一系列新的松香基化学品^[1-2]。可自由基聚合松香基单体是当前松香改性研究的一个热点。当前制备可自由基聚合松香基高分子单体常见的方法主要将松香或松香衍生物改性成松香类乙烯基^[3-6]、烯丙基^[7-9]或丙烯酸酯^[10-11]。作者以 AR 为原料,

收稿日期:2009-07-02

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFINT2007C12);林业公益性行业科研专项项目(200804011);江苏省自然科学基金资助项目(BK2009055)

作者简介:王基夫(1978-),男,海南定安人,助理研究员,博士,主要从事乳液聚合研究;E-mail:wjfl18@126.com

* 通讯作者:储富祥,研究员,博士生导师,从事乳液聚合及生物质材料研究;E-mail:chufuxiang@caf.ac.cn。

合成一种含松香官能团的丙烯酸酯交联单体——丙烯酸改性松香(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(AR-2-HEMA),并通过 FT-IR、GC-MS、 ^{13}C NMR 和差示扫描量热仪(DSC)对产物的结构和性能进行鉴定,为松香基高分子材料的制备提供一个重要原料来源。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

丙烯酸改性松香(自制^[2],酸值 mg/g);二氯甲烷、吡啶,南京化学试剂有限公司,分析纯;甲基丙烯酸-2-羟基乙基酯(2-HEMA),纯度 98%,ARCOS 公司;对羟基苯甲醚,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 丙烯酸改性松香(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(AR-2-HEMA)的合成

AR 是一类混合物,它主要成分为丙烯酸海松酸,其中丙烯酸海松酸由于羧基位置的不同,有两种结构,以其中的一种结构来说明 AR-2-HEMA 的合成过程,如图 1 所示。

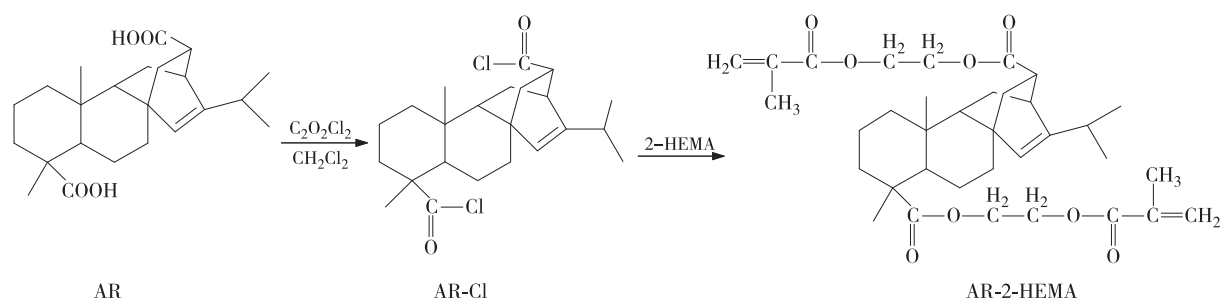


图 1 AR-2-HEMA 合成示意图

Fig. 1 Scheme for synthesis of AR-2-HEMA

1.2.1 AR 的酰氯化反应 将 10 g AR(0.046 mol,酸值 260 mg/g) 加入装有搅拌器、回流管、温度计和气体导出管的 250 mL 四口烧瓶中,用 30 g 二氯甲烷溶解,然后加入 6.09 g 草酰氯(0.048 mol),反应温度为 25 °C,所生成的气体导入氢氧化钠水溶液中,反应 3 h,得到丙烯酸改性松香酰氯(AR-Cl)。

1.2.2 AR 的酯化反应 将缚酸剂吡啶 3.95 g(0.05 mol)、阻聚剂对羟基苯甲醚 0.003 g 和 2-HEMA 6.11 g(0.046 mol)加入第一步反应产物中,在 50 °C 下反应 5 h。过滤掉吡啶盐沉淀,所得滤液经水洗除去未反应的 2-HEMA 和吡啶,收集溶剂层经真空抽提除去溶剂,获得 AR-2-HEMA。

1.3 红外光谱分析

通过涂膜法来制备红外分析样品,在 Nicolet 550 型 FT-IR 红外分析仪上分析。

1.4 GC-MS 分析

样品溶解于四氢呋喃中,分析所用仪器色谱部分为 Agilent 6890N Network GC System Technologies 型气相色谱仪,质谱部分为 Agilent 5973 型质谱仪,色谱柱采用 Agilent HP-5 型毛细管柱。试样溶解于四氢呋喃中,每次进样量约为 0.2 μL ,气化室温度 280 °C,MS 接口温度 280 °C,EI 离子源,EI 电离电压 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C。采用程序升温法进行组分的分离:80 °C 保持 2 min,以 20 °C/min 升温速率升温至 280 °C,在 280 °C 稳定 40 min,测试结束。

1.5 ^{13}C NMR 分析

测试所用仪器为 Bruker DRX500 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),氘代氯仿作为溶剂,进行样品的 ^{13}C NMR 分析。

1.6 AR-2-HEMA 聚合过程的差示扫描量热分析(DSC)

将含有引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)的 AR-2-HEMA 2~3 mg 置于铝皿中,聚合反应在珀金埃尔默差示扫描量热分析仪(Perkin Elmer Diamond DSC)中进行,以氮气作为保护气体,采用恒速升温的方法对样品进行加热,分析升温过程中热焓的变化情况并计算聚合反应的焓变^[12]。

2 结果与讨论

AR 是脂松香与丙烯酸 Diels-Alder 反应的产物,主要成分为丙烯海松酸和树脂酸。由于丙烯海松酸在结构上有两个羧基,通过羧基酯化反应合成的 AR-2-HEMA 的主要成分具有两个丙烯酸酯官能团,因而 AR-2-HEMA 在聚合反应中能发生交联反应,充当交联单体的作用。

2.1 AR-2-HEMA 制备过程的 FT-IR 表征

AR-2-HEMA 的合成过程是 AR 中羧基官能团转化为酯基官能团的过程,通过 FT-IR 的分析,可以表征整个合成过程官能团的变化。AR 的红外谱图如图 2(a) 所示,1696.00 cm^{-1} 为羧基伸缩振动峰,当 AR 与草酰氯反应后,羧基伸缩振动峰消失,同时在图 2(b) 有 1787.16 cm^{-1} 的酰氯伸缩振动峰出现。

酯化完成后,在图 2(c) 中,1787.16 cm^{-1} 处的酰氯伸缩振动峰消失,在 1723.95 cm^{-1} 处有酯基吸收峰和 1637.38 cm^{-1} 处不饱和双键伸缩振动峰,这说明丙烯酸酯官能团已接枝到丙烯酸改性松香上。

2.2 AR-2-HEMA 的 GC-MS 分析

从图 2(b) 和 (c) 的 FT-IR 的分析中,可以看出通过酰氯化酯化的方法合成 AR-2-HEMA 的效率高,羧基吸收峰基本消失,因而将 AR-2-HEMA 样品直接进行测试。

图 3 是 AR-2-HEMA 的 GC 图,由面积归一化法算得 AR-2-HEMA 的各组分质量分数分别为:树脂酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(52.48%,保留时间 13.82 min),丙烯海松酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(AHR-2-HEA,37.88%,保留时间 13.55 min),其它未知成分占 9.64%。其中 AR-2-HEMA 两种结构的质量分数分别为 31.79% 和 6.09%。

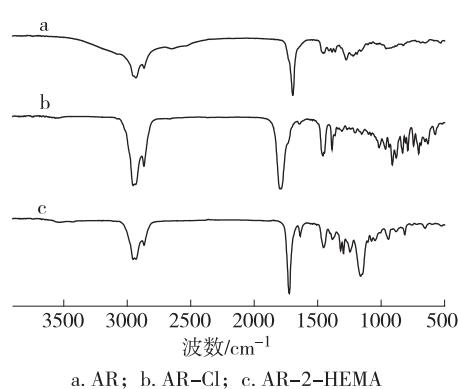


图 2 AR-2-HEMA 制备过程 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of preparation process of AR-2-HEMA

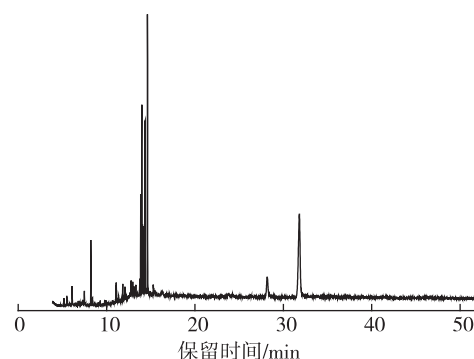


图 3 AR-2-HEMA GC 图谱

Fig. 3 GC spectrum of AR-2-HEMA

图 4(a) 和 (b) 分别为 AR-2-HEMA 中主要成分——AHR-2-HEA 的两种异构体的质谱图, m/z 值 598 为 AHR-2-HEA 的分子离子峰,它与图 1 的结构式的分子质量一致。图 4(c) 和 (d) 为树脂酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯,其中图 4(d) 中,保留时间为 13.55 min 的物质被确定为脱氢枞酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯, m/z 值为 412 与脱氢枞酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯结构式分子质量一致,其它碎片为脱氢枞酸特征裂碎片^[9,11]。

2.3 AR-2-HEMA 的 ^{13}C NMR 分析

AR-2-HEMA 的合成反应化学位移的变化在图 5(b) 中 C-1 和 C-2 上,因此通过 ^{13}C NMR 分析化学位移的变化,可以表征 AR-2-HEMA 的合成过程,如图 5(a) 所示,它为丙烯酸改性松香的 ^{13}C NMR,由于 AR 是个混合物, C-1 和 C-2 上官能团为羧基官能键接的碳原子化学位移 δ 值为 186.80、185.66 和 183.16。AR-2-HEMA 的 ^{13}C NMR 见图 5(b),酯化反应后,化学位移向高场移动,C-1 和 C-2 的 δ 值为 178.27、174.83 和 173.32, δ 值为 166.79、135.74、126.05 和 62.52 的化学位移来源于 AR-2-HEMA 丙烯酸酯部分碳原子。 ^{13}C NMR 谱图的分析结果进一步证明合成产物结构的正确性。

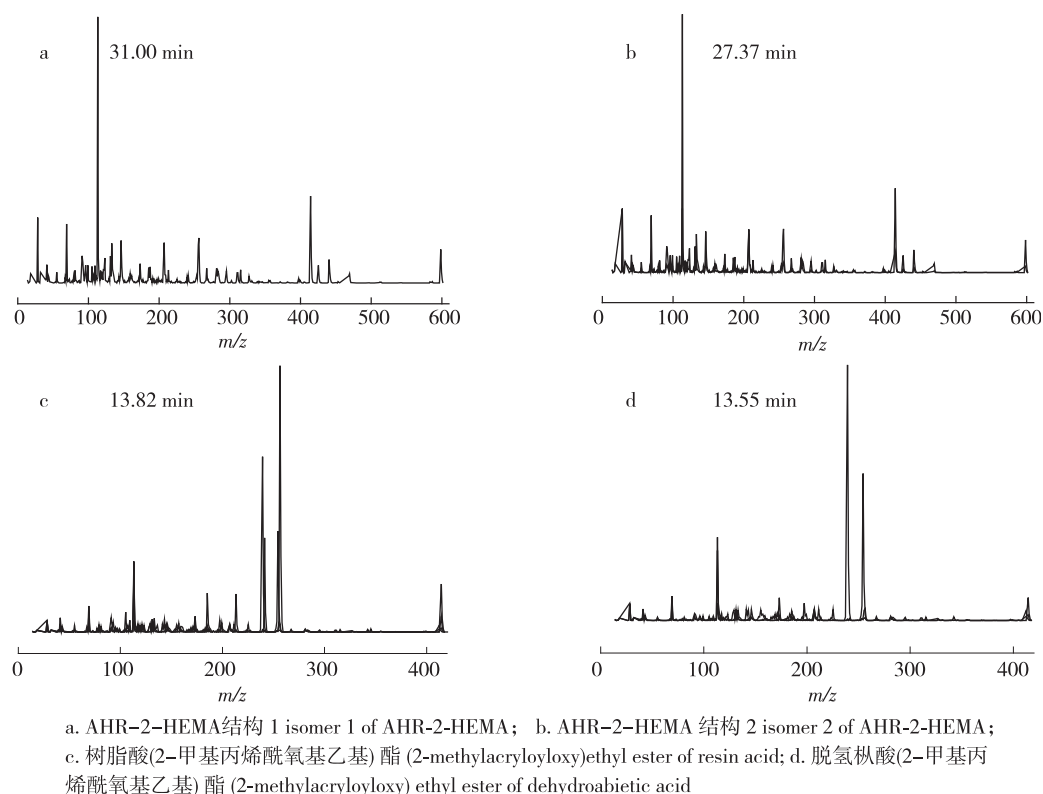
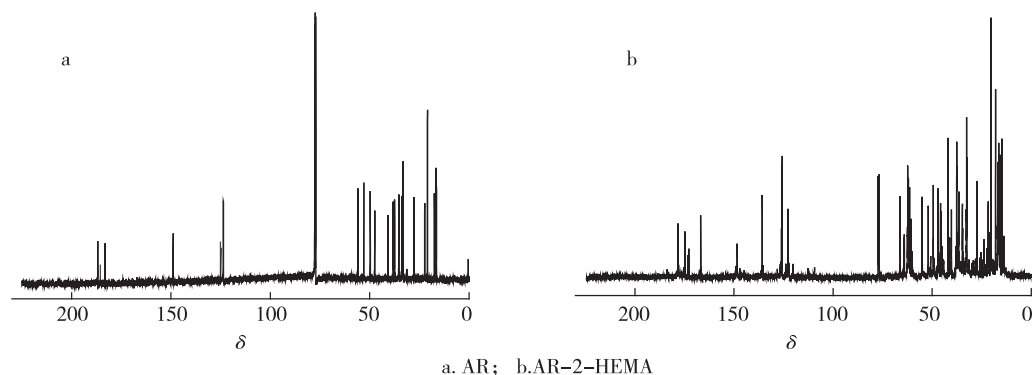


图4 AR-2-HEMA MS 图谱

Fig. 4 MS spectra of AR-2-HEMA

图5 AR 及 AR-2-HEMA ^{13}C NMR 图Fig. 5 ^{13}C NMR spectra of AR and AR-2-HEMA

2.4 AR-2-HEMA 本体聚合过程的 DSC 分析

AR-2-HEMA 是一类带有双丙烯酸官能团的单体混合物,由于丙烯酸官能团的存在使其具有可聚合性。自由基引发烯类单体聚合是一个放热反应,采用 DSC 分析方法可以准确测量聚合过程中的热焓变化。

AR-2-HEMA 加入质量分数 2% 的偶氮二异丁腈后,在 DSC 仪器中将样品以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升温到 180 $^{\circ}\text{C}$,如图 6 所示,它有明显的放热峰出现(onset = 86.62 $^{\circ}\text{C}$, Area = -189.069 mJ, Delta H = -79.1083 J/g, Peak = 118.33),这是 AR-2-HEMA 进行自由基聚合反应产生的热量,这说明

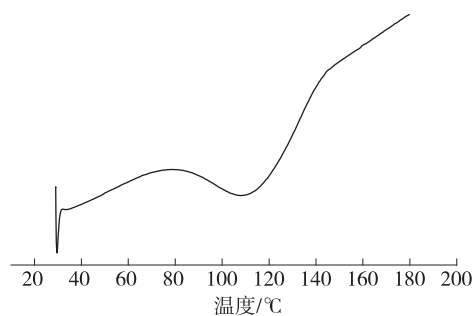


图6 AR-2-HEMA DSC 曲线图

Fig. 6 DSC curve of AR-2-HEMA

AR-2-HEMA 在自由基引发剂作用下是可以进行自由基聚合反应的。

3 结论

3.1 丙烯酸改性松香(AR)经过酰氯化后酯化反应的方法可以合成丙烯酸改性松香(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(AR-2-HEMA)。GC-MS 分析结果表明,它主要由丙烯酸海松酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯(AHR-2-HEMA)和树脂酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯组成,树脂酸(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯质量分数总量 52.48%,AHR-2-HEMA 质量分数总量为 37.88%;AHR-2-HEMA 为同分异构体,质量分数分别为 31.79% 和 6.09%。

3.2 在自由基引发剂的存在下,AR-2-HEMA 可以热引发聚合反应。

参考文献:

- [1] 宋湛谦. 松香的精细化工利用(I). 松香的组成与性质[J]. 林产化工通讯,2002,36(4):29-33.
- [2] 林明涛. 松香-丙烯酸酯复合高分子乳液的制备、结构与性能的研究[D]. 北京:中国林业科学研究院博士论文,2007:40-47.
- [3] LIERPINS R, MARVEL C S. Polymers from vinyl esters of perhydrogenated rosin[J]. J Polym Sci, Part A-1, 1966, 4(8):2003-2014.
- [4] LEWIS J B, HEDRICK G W. Vinyl esters of rosin[J]. J Polym Sci, Part A-1, 1966, 4(8):2026-2027.
- [5] FUKUDA W, MARVEL C S. Polymers from the vinyl esters of different samples of hydrogenated rosins[J]. J Polym Sci, Part A-1, 1968, 6(4):1050-1054.
- [6] SOWA J R, MARVEL C S. Preparation of homopolymers and copolymers of vinyl maleopimarate acid anhydride[J]. J Polym Sci, Part B: Polymer Letters, 1966, 4(6):431-437.
- [7] 白丽娟, 张晓丽, 蓝虹云, 等. 功能化松香丙烯酸酯聚合物吸附分离银杏黄酮[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(3):24-26.
- [8] 陈春红, 段文贵, 李行任, 等. 松香烯丙醇酯的合成研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(5):57-61.
- [9] 王基夫, 林明涛, 储富祥, 等. 脱氢枞酸烯丙基酯的合成和表征[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(3):1-4.
- [10] 林明涛, 储富祥, 马丽, 等. 歧化松香(丙烯酸-2-羟乙基酯)酯的合成[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(4):43-47.
- [11] 王基夫, 林明涛, 储富祥, 等. 脱氢枞酸(2-丙烯酰氧基乙基)酯的合成和表征[J]. 精细化工, 2008, 25(11):1135-1139.
- [12] RAMIS X, CADENATO A, MORANCHO J M. Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC[J]. Polymer, 2003, 44:2067-2079.

本刊信息

征订启事

《林产化学与工业》(双月刊)是中国林业科学研究院林产化学工业研究所和中国林学会林产化学化工分会共同主办的学术类刊物。报道范围是可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用,包括生物质能源、生物质化学品和生物质材料等,主要包括植物资源的热转化、热化学转化和活性炭,木材化学和制浆造纸,生物质原料水解,松脂及松香、松节油、植物多酚、林产香料、油脂、药物和生物活性物质,木工胶黏剂,树木寄生产物以及其他森林天然产物等方面的最新研究成果。

本刊自 1981 年创刊,被美国《CA》、美国“乌利希国际期刊指南”、英国《CAB Abstracts》、英国《FPA》、俄罗斯《PЖ》、日本《科学技术文献速报》、“中文核心期刊”、“中国精品科技期刊”、“中国期刊全文数据库”、“中国科学引文数据库”、“中国学术期刊综合评价数据库”、“万方数据——数字化期刊群”、“中文科技期刊数据库”、“中国科技核心期刊”、“中国核心期刊(遴选)数据库”、《中国学术期刊文摘》源期刊、《中国农业核心期刊概览 2006》等 10 多种大型刊库收录。

本刊为双月刊,逢双月月末出版,大 16 开,定价:15.00 元,全年 90.00 元。刊号:ISSN 0253-2417, CN 32-1149/S。国内外公开发行人,国内邮发代号:28-59;国外发行代号:Q5941。地址:210042 南京市锁金五村 16 号林化所内。电话:(025)85482493;传真:(025)85482493;E-mail:cifp@vip.163.com;http://www.cifp.ac.cn。