

乙烯类单体的負离子聚合研究——

第三丁基乙烯基酮的聚合*

馮新德 邱南飛** 蔣德彰

(北京大学化学系)

关于乙烯基酮类的負离子聚合,文献报导不多。Overberger 等根据专利記載^[1],进行了第三丁基乙烯基酮的負离子聚合研究,曾有簡短报导^[2]。他們应用鋰及有机鋰化合物为引发剂,在均相与非均相体系中聚合,分別得到无定形与結晶性聚合物,并指出这两种聚合物的紅外吸收光譜沒有多大区别。我們也进行了乙烯基酮的負离子聚合反应的研究,得到若干与他們很不相同的結果。我們发现結晶性的与无定形的聚乙烯基酮的紅外吸收光譜,有着显著的不同。此外,我們还在引发体系与溶剂等各方面作了更广泛的研究。本文报导第三丁基乙烯基酮的負离子聚合方面的工作。

实 驗 部 分***

第三丁基乙烯基酮 (*t*-BVK): 片呐醇及片呐酮,分別按 Adams 等及 Hill 等的步驟制备^[3]。4,4-二甲基-1-氯戊酮-3,按 Colonge 的方法^[4],由 35% 甲醛(或多聚甲醛)和氯化氫在氯化鋅存在下制备。沸点 65—68°/6 毫米(文献值^[4]: 69—70°/9 毫米)。

在一250 毫升的磨口錐形瓶中,混合 38 克(0.26 克分子)的 4,4-二甲基-1-氯戊酮-3, 1 克对苯二酚, 100 毫升乙醚和 29 克(0.28 克分子)的三乙胺。在室温下靜置四天。每隔 12 或 24 小时,吸滤去生成的三乙胺盐酸盐一次。并在滤液中再加入 0.5 克的对苯二酚。收集各次三乙胺盐,称重以估計反应进行的程度。当三乙胺盐約为理論量的 75% 时,即可停止放置。乙醚液用每次 15 毫升的 0.5N 盐酸洗至呈酸性,再用水洗二次,用无水硫酸鎂干燥后減压蒸餾。收集沸点 56—60°/75 毫米的产物 17 克,产率 59%。再減压蒸餾一次,产品主要在 58°/75 毫米餾出, n_D^{25} 1.4194 (文献值^[4]: 沸点 65—66°/105 毫米, n_D^{25} 1.4219)。我們曾按照 Colonge 的方法^[4]用 N,N-二乙基苯胺去氯化氫,但混合物在加热蒸餾时常发生較严重的聚合,以致单体产率較低。

据最近报导,Overberger 等用 Mannich 反应合成此单体,产率与我們所得的亦不相上下(61.7%),但沸点似較低。59—60°/103 毫米^[5]。

溶剂的处理: 四氫呋喃(THF)用粒状氢氧化鈉干燥后蒸餾,再用金属鈉迴餾 3—4 小时后蒸餾。苯、甲苯、二甲苯及正庚烷,均分別用其 10% 体积的浓硫酸洗至硫酸不再变色为止,再用水洗二次,用无水氯化鈣干燥后蒸餾,餾液再与金属鈉迴餾 2 小时后蒸餾。吡

* 1964 年 7 月 3 日收到。本文簡报见科学通报,第 5 期, 51 (1963)。

** 山西大学教师, 1961—1962 在北京大学进修。

*** 所有沸点和熔点均未校正。

啉用粒状氫氧化鈉干燥过夜后蒸餾。各种溶剂,均用磨口棕色瓶貯存,并放置于氯化鈣干燥器中。

引发剂的制备:正丁基鋰由正氯丁烷与金属鋰在正庚烷中制备^[6]。丁基鋰的含量由 Gilman 双滴定法分析确定^[7]。用于引发聚合用的正丁基鋰的浓度为 0.297*N*。醇碱的制备,系将少量的鋰、鈉或鉀溶于过量的无水乙醇中,俟全溶解后,在氮气氛下减压(用水泵)抽去过量的乙醇,并在 150—200 毫米汞柱压力和 95° 的水浴中干燥 1.5 小时,再在 2—3 毫米和 60° 干燥 4 小时,得白色粉末状的产品。鋰、鈉、鉀、氫化鈉(英国 Light 出品)和四氫鋰鋁(英国 Light 出品)均是市售品,未經进一步处理。

負离子聚合方法及聚合物的处理:所有聚合反应均在氮气氛下进行。氮气流系先經焦性沒食子酸碱性溶液、亚鉻盐去氧装置和活性銅柱除去少量的氧,再經浓硫酸、固体氫氧化鈉、氯化鈣和五氧化二磷干燥后,进入聚合体系中。若系液体引发剂,如正丁基鋰庚烷溶液,用注射器分別依次注入溶剂(4 毫升)、*t*-BVK (1 毫升, 0.81 克),混合后,再在所需温度下注入正丁基鋰庚烷溶液(0.4 毫升)。聚合反应在加入催化剂时即迅速进行。若系固体引发剂,如碱金属、醇碱等,則在聚合管中加入溶剂后,尽快加入引发剂,再通氮 5—10 分钟後注入单体。若用碱金属酮合物和萘基鈉等为引发剂,則先在聚合管中由碱金属与相应的二苯酮或萘反应,制成引发剂,再注入单体聚合。

聚合完毕后,聚合物用含 1 毫升 5*N* 盐酸的甲醇(30—60 毫升)沉淀后吸滤,并用甲醇洗滌 2—3 次,然后在 60° 的烘箱中烘至恆重。取少量样品,試溶解度。若聚合物在苯中不易溶解,置于 Soxhlet 提取器中,用苯(或其他溶剂)提取 12—15 小时。苯不溶物,烘干后称重。溶液部分,蒸去大部溶剂后,再用甲醇沉淀,烘干后称重。用正丁基鋰引发聚合的实验結果列于表 1;用碱金属、醇碱及其他負离子引发剂聚合的結果列于表 2 中。

自由基引发聚合:在聚合管中加入 4 毫升庚烷(或苯、甲苯等)、約 10 毫克的过氧化苯甲酰(BPO)及 1 毫升的 *t*-BVK, 通氮后封管。在 60° 聚合 12 小时,得均相粘液。用甲醇沉淀后干燥,得白色粉末状聚合物,轉化率 85—90%, 軟化温度 160—195°。

紅外吸收光譜:用石蜡油介質或将聚合物溶于苯中,再在水銀面或水面上蒸发成薄膜,然后用 UR-10 型紅外分光光度計測定。

熔点及軟化温度測定:均用毛細管法。

結果及討論

在表 1 及表 2 中,分別列出了正丁基鋰及碱金属、有机碱金属化合物和氫化物等引发第三丁基乙烯基酮的負离子聚合反应的結果如下。从表 1 可以看出,用正丁基鋰为引发剂,以吡啉和四氫呋喃等为溶剂时,都是均相聚合,聚合物(II 类)溶于三氯甲烷、四氯化碳、丙酮及苯等一般有机溶剂中,軟化温度在 140—180° 之間。这类聚合物,与由游离基引发剂(BPO)在 60° 引发聚合的聚合物的性質是相同的。从 X 射綫衍射証明都是无定形聚合物,见图 1。以苯、甲苯、二甲苯或正庚烷(*n*H)为溶剂时,都是非均相聚合;聚合物(I 类)在上述溶剂中均不完全溶解,而溶于热的氯苯、苯乙酮、苯腈等溶剂中,稍冷又易析出。这类聚合物,由 X 射綫衍射証明,是結晶性的(见图 2)。因此引发剂和聚合反应所用溶剂,对聚合物的性質都有重要影响。从我們的結果看来,凡是用自由基型引发剂,在

表 1 正丁基鋰引发第三丁基乙烯基酮的聚合
(单体:溶剂 = 1:4; 引发剂用量为单体的 2.2 克分子%)

编 号	溶 剂	溫度, °C	相 别	时间, 小时	转化率, %	聚体类别	I 类聚体用苯抽提	
							苯抽提物, %	苯不溶物, %
P 701	吡啶	室溫	均	24	48	II		
P 702	吡啶	室溫	均	24	42	II		
THF 601	THF	室溫	均	24	84	II		
THF 602	THF	室溫	均	24	86	II		
nH 101	nH	室溫	异	24	89	I		
nH 102	nH	室溫	异	24	87	I	33	67
nH 103	nH	0	异	1	87	I	38	62
nH 104	nH	0	异	1	86	I		
nH 105	nH	-30	异	1.5	86	I	41	59
nH 106	nH	-30	异	1.5	78	I		
nH 107	nH	-50	异	1.5	98	I	55	45
nH 108	nH	-50	异	1.5	91	I		
nH 109	nH	-78	异	1.5	62	I	46	54
nH 171	nH	15	异	2	86	I	16*	84*
nH 172	nH	15	异	2	92	I	11**	89**
B 202	苯	室溫	异	24	76	I	20	80
T 402	甲苯	室溫	异	24	74	I	17	83
T 461	甲苯	室溫	异	24	90	I	18***	82***
X 501	二甲苯	室溫	异	24	56	I		
X 502	二甲苯	室溫	异	24	62	I	28	72

* 用丙酮抽提. ** 用正庚烷抽提. *** 用 THF 抽提.

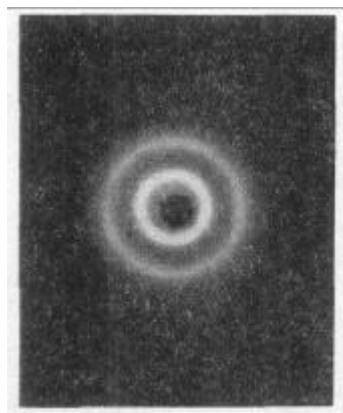


图 1 II 类聚合物

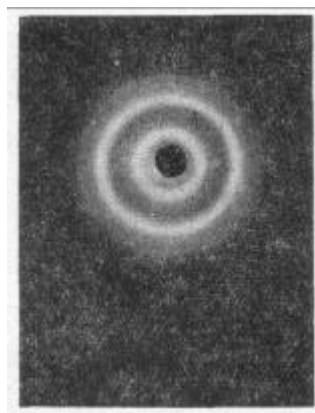


图 2 I 类聚合物

表2 其他负离子引发剂引发第三丁基乙烯基酮的聚合
(单体:溶剂=1:4;聚合温度:室温;引发剂量10~20毫克)*

编号	引发剂	溶剂	时间 (小时)	相别	转化率,%	聚体类型	I类聚体用苯抽提	
							苯抽提物,%	苯不溶物,%
nH 112	Li	nH	26	异	38	I	45	55
nH 111	Na	nH	26	异	65	I	65	35
nH 151	Na	nH	80	异	90	I	28	72
nH 152	Na	nH	80	异	90	I		
B 225	Na	苯	80	异	88	I	16	84
B 226	Na	苯	80	异	91	I		
T 425	Na	甲苯	80	异	92	I	18	82
T 426	Na	甲苯	80	异	92	I		
THF 635	Na	THF	80	均	76	II		
THF 636	Na	THF	80	均	59	II		
nH 121	K	nH	20	异	93	I		
B 211	K	苯	20	异	89	I	69	31
B 212	K	苯	20	异	80	I		
T 411	K	甲苯	20	异	92	I	52	48
T 412	K	甲苯	20	异	87	I		
THF 611	K	THF	65	均	66	II		
THF 622	K	THF	65	均	63	II		
nH 161	NaH	nH	15	异	52	I	36	63
B 245	NaH	苯	12	异	88	I		
B 246	NaH	苯	12	异	73	I	9	91
T 446	NaH	甲苯	12	异	60	I	12	88
T 447	NaH	甲苯	12	异	73	I		
THF 625	NaH	THF	12	均	89	II		
THF 626	NaH	THF	12	均	90	II		
nH 131	LiAlH ₄	nH	15	异	98	I		
nH 156	C ₂ H ₅ ONa	nH	一周	异	47	I		
B 238	C ₂ H ₅ ONa	苯	一周	异	70	I		
T 436	C ₂ H ₅ ONa	甲苯	一周	异	60	I		
THF 622	C ₂ H ₅ ONa	THF	一周	均	86	II		
T 455	CH ₃ MgBr	甲苯		异	77	I		
T 471	Na-二苯酮	甲苯	0.5	异	85	I		
THF 651	Li-C ₁₀ H ₈	THF	2	均	90	II		
THF 645	Na-C ₁₀ H ₈	THF	1.5	均	55	II		

* 单体用量为1毫升。

60°左右上述各种溶剂中聚合,都只能得到无定形聚合物。如果用碱金属或有机碱金属化合物为引发剂,则溶剂的影响很大,在上述条件下,如果进行非均相聚合,则总是得到结晶性聚合物;如果进行均相聚合,则得到无定形聚合物。当然这并不排除通过其他条件下的均相聚合,而得到结晶性聚合物的可能性。

Overberger 等曾经指出^[2],结晶性的聚第三丁基乙烯基酮,与无定形聚合物的红外吸收光谱,没有多大区别。但是我们发现,二者的红外吸收光谱,有着显著的不同。结晶性聚合物,具有特征性的吸收峰,以 1100 厘米⁻¹ 和 1330 厘米⁻¹ 二处最为明显(图 3-3),而无定形聚合物则没有(在 1100 厘米⁻¹ 为肩,图 3-1, 2)。此外结晶性聚合物在 1250 厘米⁻¹ 和 1290 厘米⁻¹ 的吸收,在无定形聚合物中,前者位移至 1270 厘米⁻¹ 而后者则有明显地减弱。至于用过氧化苯甲酰(BPO)引发所得聚合物的红外吸收光谱,与由负离子均相体系聚合所得的无定形聚合物的红外吸收光谱则基本相同(图 3-1, 2)。这与许多其他乙烯类聚合物的情况是一致的。例如聚甲基丙烯酸甲酯,定向聚合物的红外吸收光谱与非定向聚合物的红外吸收光谱不同^[8]。

我们也用苯作溶剂,对非均相聚合物进行抽提,借以试图分离和纯化结晶性聚合物。实验结果表明(见表 1 及 2),可得到 10—60% 的抽提物,熔点在 260~280° 之间,而抽提

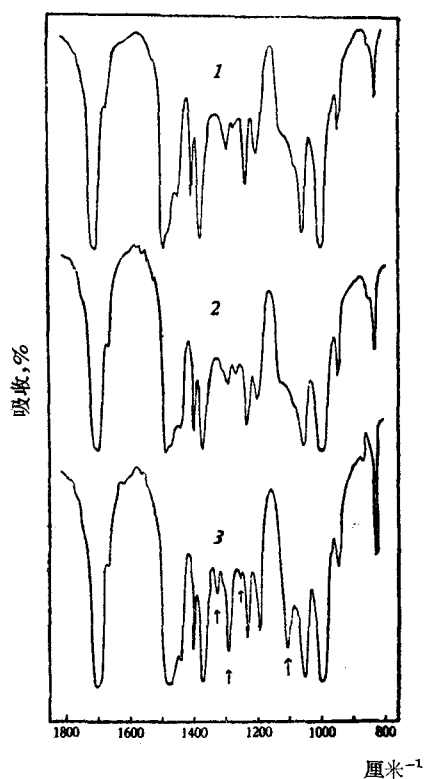


图 3 聚第三丁基乙烯基酮的红外吸收光谱(薄膜)

1. 无定形聚合物(自由基引发)
2. 无定形聚合物(BuLi-THF)
3. 结晶聚合物(BuLi-nH)

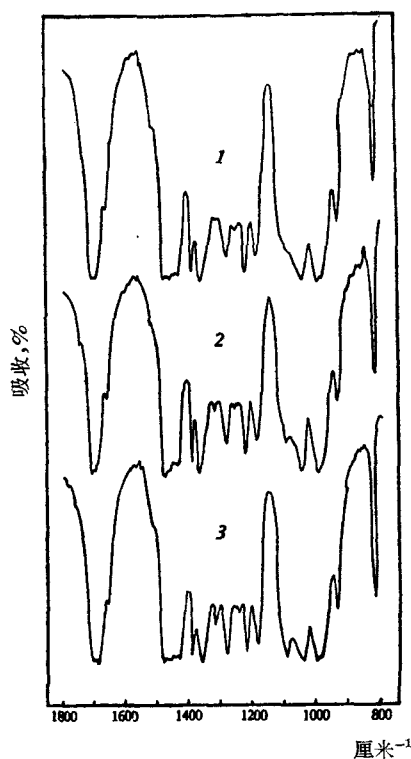


图 4 结晶性与无定形聚合物按不同比例的混合物的红外光谱

1. 14% 结晶聚合物
2. 31% 结晶聚合物
3. 87% 结晶聚合物

剩余的結晶性聚合物,都具有 360° 左右的分解温度($280-290^{\circ}$ 变色)。后者与 Thomas 等的专利报导是一致的^[9],但是他們沒有得到具有 $260-280^{\circ}$ 之間熔点的結晶性聚合物。我們也研究了这两类聚合物的紅外吸收光譜,並沒有发现有何根本不同之处,都有 1100 厘米⁻¹ 及 1330 厘米⁻¹ 二处吸收峰特征。我們又用結晶性与无定形聚合物以不同比例混合,比較了它們的紅外吸收光譜(图 4)。可以看到,当結晶性聚合物的含量在 87% 时,則其結晶性聚合物的吸收光譜基本一致;当結晶性聚合物的含量减少,則 1100 厘米⁻¹, 1290 厘米⁻¹ 和 1330 厘米⁻¹ 三处吸收峰逐漸減弱;当結晶性聚合物含量降至 14% 时,則与无定形聚合物的光譜基本一致,即 1100 厘米⁻¹ 和 1330 厘米⁻¹ 二处全部不吸收,而 1290 厘米⁻¹ 吸收峰亦減弱,此外随着結晶性聚合物含量减少, 1250 厘米⁻¹ 处吸收峰亦逐漸位移到 1270 厘米⁻¹ 处。从这两类聚合物的 X 射綫衍射图,也得到一致的結論。我們还用 THF、丙酮和正庚烷等作为抽提溶剂。THF 抽提物的百分比与苯相近(T461),紅外吸收光譜亦基本上相同(图 5-3),而丙酮和庚烷的抽提物(nH 171, nH 172)都少于苯,且其紅外吸收光譜(图 5-1, 2)較近似于含 69% 无定形聚合物(图 4-2)。經丙酮或庚烷抽提后的聚合物,若再用苯抽提,抽提物紅外吸收光譜的上述特征吸收峰就更为显著。上述实验結果說明在非均相聚合物中亦有着小部分非結晶性聚合物。

碱金属鋰、鈉、鉀及其氫化物及有机化合物等引发第三丁基乙烯基酮的聚合情况与正丁基鋰引发相似(表 2)。以 THF 为溶剂,亦是均相聚合,得到无定形聚合物如前,軟化温度亦在 $150-175^{\circ}$ 之間;以苯、二甲苯及正庚烷等为溶剂,为非均相聚合,得到結晶性聚合物如前,紅外吸收光譜亦相同。引发速度以鉀及鉀化合物为最快,鈉次之,鋰为最慢。

聚甲基乙烯基酮,容易发生分子内的环化,而常得到有色的聚合物。在碱的作用下,这种环化更为突出^[10]。但我們用負离子引发剂聚合制得的聚第三丁基乙烯基酮,基本上都是无色的或仅有輕微的顏色,这显然是由于第三丁基乙烯基酮无 α -活泼氫,因此可以忽略环化的可能。

上述結晶性聚合物,我們从它們的紅外吸收光譜与其他有关乙烯类单体的定向聚合物的紅外吸收光譜比較,認為也是属于定向聚合物,并且很有可能是同构型,这一点有待

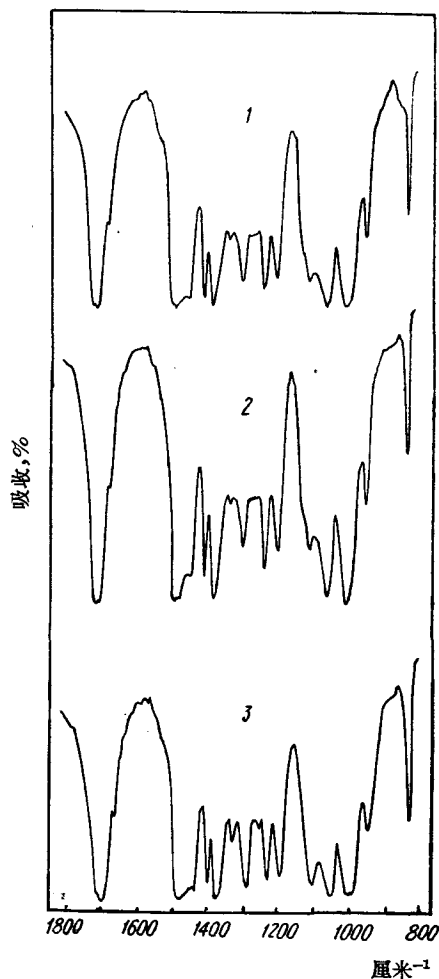


图 5 用不同溶剂抽提 I 类聚合物的紅外吸收光譜

1. 溶于正庚烷
2. 溶于丙酮
3. 溶于 THF

于进一步研究。

致謝：紅外吸收光譜承北京大学物理学系刘宏度同志拍摄；X射綫衍射图由中国科学院化学研究所徐端夫同志拍摄，均此致謝。

摘 要

本文报导了第三丁基乙炔基酮在不同溶剂中应用各种負离子引发剂的聚合研究。以正丁基鋰为引发剂，吡啶或四氫呋喃为溶剂时，都是均相聚合，得到无定形聚合物，它們的軟化温度为 $140-180^{\circ}$ 之間，如果以苯、甲苯、二甲苯或正庚烷为溶剂，則都是非均相聚合，得到結晶性聚合物，有着高达 $260-280^{\circ}$ 之間的熔点。上述結晶性与无定形聚第三丁基乙炔基酮的紅外光譜有着显著的不同，結晶性聚合物具有特征的吸收峯，以 1100 厘米^{-1} 与 1330 厘米^{-1} 二处最为明显。还研究了不同比例的混合物的紅外光譜，当結晶性聚合物含量降至 87% 以下时，則 1100 厘米^{-1} ， 1290 厘米^{-1} 及 1330 厘米^{-1} 三处吸收峯逐渐减弱，当减少至 13% 时則与无定形聚合物的光譜一致。此外金属鋰、鈉与鉀都能引发聚合第三丁基乙炔基酮，也試用了 NaH ， LiAlH_4 ， RONa ， ROK ， RMgX ，二苯酮以及二苯酮鈉等引发剂进行非均相聚合。

参 考 文 献

- [1] Aust. Pat. 58950, March 29 (1960).
- [2] C. G. Overberger, A. M. Schiller, J. Polymer Sci. **54**, S30 (1961).
- [3] H. Gilman, Ed., "Organic Syntheses", Coll. Vol. 1, Wiley, New York, 1956, pp. 459, 462.
- [4] J. Colonge, Bull. Soc. Chim. France **5**, **3**, 2116 (1936).
- [5] C. G. Overberger, A. M. Schiller, J. Polymer Sci. Part **C1**, p. 325 (1963).
- [6] J. A. Beel, W. G. Koch, G. E. Tomasi, D. E. Hermansen, P. Fleetwood, J. Org. Chem. **24**, 2036 (1959).
- [7] H. Gilman, A. H. Haubein, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1515 (1944).
- [8] T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1768 (1958); R. G. J. Miller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner-Jones, D. G. M. Wood, Chem. and Ind. 1323 (1958).
- [9] P. R. Thomas, G. J. Tyler, Brit. Pat. 878898, (1961); C. A. **57**, 1078 (1962).
- [10] C. E. Schildknecht, "Vinyl and Related Polymers", Wiley, New York, 1952, p. 690.

STUDIES ON ANIONIC POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

—POLYMERIZATION OF *t*-BUTYL-VINYLKETONE

VOONG SING-TUH, CHIU NAN-FEI AND CHIANG TEH-CHANG

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

This paper presents the effect of different initiators and solvents on the anionic polymerization of *tert*-butyl-vinylketone. An amorphous polymer was obtained with softening point at 140–180° when the title monomer was polymerized with *n*-butyl lithium as anionic initiator in a homogenous phase with pyridine or tetrahydrofuran as solvent, while that in a heterogenous phase such as benzene, toluene, xylene or *n*-heptane it would give crystalline and probably isotactic polymer with melting point between 260–280°C. The crystalline form showed the characteristic bands at 1100 cm⁻¹ and 1330 cm⁻¹, which were both absent in those of the amorphous form. A series of IR spectra were obtained from mixture of crystalline polymer with various amounts of amorphous form. It was found that bands of 1100 cm⁻¹, 1290 cm⁻¹, and 1330 cm⁻¹ would weaken gradually as the content of crystalline form dropped below 87%, and the spectra would be actually identical with those of the amorphous one of the crystalline part dropped below 14%. Alkali metals as Li, Na, K as well as their organometallic compounds as NaH, LiAlH₄, RNa, ROK, RMgX and diphenylketone-Na were also able to initiate heterogenous polymerization.