

乙烯类单体的負离子聚合研究

——丙烯酸第三丁酯的聚合*

馮新德 蔣德彰 雷永銘

(北京大学化学系)

在前一工作中^[1],曾报导氯化鈉、四氫鋰鋁等引发剂能引发第三丁基乙烯基酮的負离子定向聚合反应。鉴于碱金属氢化物及其絡合物引发乙烯类单体的負离子聚合反应的研究,文献中还很少报导,因此我們將这类引发剂用于其他乙烯类单体的聚合反应中。本文报导引发丙烯酸第三丁酯聚合反应的一些結果。

关于丙烯酸第三丁酯的負离子引发聚合,文献中曾有几处报导。Miller等^[2]以分散鋰及有机鋰化合物为引发剂,在己烷溶剂中,得到不溶于丙酮等溶剂中的結晶性聚合物。Garratt等^[3]在一簡短报导中,以 Grignard 试剂为引发剂,在甲苯溶剂中也得到相同的結晶性聚合物。古川等^[4]以四乙基鋅鋁(或鈣)引发丙烯酸第三丁酯聚合,并且指出,不溶于丙酮的結晶性聚合物是全同构型聚合物。最近,在我們工作进行中,还看到 Schaffgen等^[5]在关于聚丙烯酸第三丁酯的热裂解反应的研究中,曾簡單提到用四氫鋰鋁为引发剂,在己烷中可得到結晶性聚合物。

我們研究了以氯化鈉、四氫鋰鋁和四氫硼鈉等碱金属氢化合物及其絡合物引发丙烯酸第三丁酯的負离子聚合反应;并且在引发剂、溶剂和温度等对聚合反应以及聚合物的結構的影响等各方面进行了較广泛的研究。

实 驗 部 分

丙烯酸第三丁酯 按 Stempel 等的方法^[6],由丙烯酸(瑞士 Fluka 出品)与苯甲酰氯反应制备丙烯酰氯,沸点 72—74°C/740 毫米。然后将丙烯酰氯与第三丁醇在 N,N-二甲苯胺存在下反应,制取丙烯酸第三丁酯。粗产物經稀盐酸、水、稀氢氧化鈉和水分別洗滌数次后,再用无水氯化鈣或氯化鈣干燥 24 小时左右,繼在一 25 厘米高、內填玻璃填充环的磨口分餾柱上減压分餾,收集沸点 50—50.5°C/62 毫米的餾出物,产率 44%, n_D^{20} 1.4100 (文献值^[6] 37.9—38.5°C/60 毫米, n_D^{20} 1.4097)。

溶剂的处理 甲苯(T)用其体积 10% 的浓硫酸洗滌 4—5 次,直至酸层呈无色或浅黄色,然后再分別用水、5% 碳酸鈉溶液和水洗数次,用无水氯化鈣干燥过夜后分餾,收集沸点 110—111°C 的甲苯,加入金属鈉片,保存于干燥器中。

己烷(H)用其 20% 体积的浓硫酸迴餾 4 小时,分去酸层,再分別以水、5% 碳酸鈉及水洗数次,用无水氯化鈣干燥过夜,蒸餾,收集沸点 68—69°C 的餾分,再加入金属鈉片保存。

* 1964 年 8 月 31 日收到。

四氢呋喃(THF)用金属钠回流 4—5 小时,分馏,收集沸点 65.5—66.5°C 馏分,同上加入金属钠干燥,贮存于干燥器中。

吡啶(P)用粒状氢氧化钾干燥过夜后,蒸馏,贮存于干燥器中。

催化剂的处理 将市售的呈浅灰白色的四氢锂铝(英国 Light 出品),溶于无水乙醚中,滤出不溶的灰黑色物,乙醚溶液放入真空干燥器中,用带有干燥塔系统的水泵,减压抽去溶剂,再在红外干燥箱中,用玛瑙研钵迅速研细,处理后的四氢锂铝为白色粉末。四氢硼钠(英国 Light 出品)在红外干燥箱中烘烤数小时,磨细备用。氯化钠(英国 Light 出品,分散于 50% 的石蜡油中)未经进一步处理,即用于聚合实验中。

丙烯酸第三丁酯的游离基引发聚合 在聚合管中,分别加入 2 毫升己烷和丙烯酸第三丁酯,再加入约为单体量的 0.5% 的偶氮二异丁腈(AIBN),通氮或减压排除管中的空气,然后在 60°C 的恒温水浴中进行聚合,得到均相胶状粘液。用 1:1 的甲醇和水为沉淀剂进行沉淀,吸滤后再在真空干燥器中干燥。

丙烯酸第三丁酯的负离子聚合及聚合物的处理

(1) 以氯化钠、四氢锂铝和四氢硼钠为引发剂: 在洁净干燥的 16 × 180 毫米的试管中,称入一定量的催化剂,盖上反口橡皮塞,插入抽气针头(18 号或 20 号注射针头),用带有干燥塔的水泵减压至 15—20 毫米数分钟。再由注射器注入需要量的溶剂后,同样减压,使溶剂微沸 2—3 分钟,然后拔出抽气针头,将聚合管放置在所需温度 15—30 分钟后,再注入单体进行聚合。聚合完毕后,加入 10 毫升的甲醇及数滴浓盐酸以破坏催化剂,再分别以 1:1 的甲醇和水(以 THF 为聚合溶剂), 2:2:1 的甲醇、水和丙酮(以己烷甲苯为聚合溶剂)或水(以吡啶为聚合溶剂)为沉淀剂进行沉淀,放置后吸滤,再在真空干燥器中干燥至恒重。由灼烧法,证明聚合物中不含有无机物杂质。

取少量聚合物,进行溶解度试验。按照聚合条件不同,分别得到全溶于热丙酮的聚合物(II 类聚合物)及不全溶于热丙酮的聚合物(I 类聚合物)。将 I 类聚合物在 Soxhlet 提取器中,用丙酮回流提取 10—12 小时^[2],丙酮不溶聚合物(I_a)干燥后称重。溶于丙酮部分(I_b),蒸去大部分溶剂后,用水沉淀。

实验结果,分别列于表 1 及表 2 中。

(2) 以二钾-二苯酮为引发剂: 在一盛有 2 毫升四氢呋喃的聚合管中加入 25 毫克新切除表面的金属钾,如上插入抽气针头,至约一半左右的溶剂抽去后,拔出针头,再注入 1.4 毫升的二苯酮四氢呋喃溶液(含 63 毫克二苯酮),振荡聚合管,溶液逐渐呈蓝色、深蓝色和紫色,放置过夜后呈紫红色。然后将聚合管放入 -20° 的杜瓦瓶中,半小时后注入单体,聚合反应立即进行,得到均相粘液。聚合完毕后,先加入甲醇,随后以 1:1 的甲醇和水为沉淀剂沉淀。聚合物在真空干燥器中干燥至恒重。结果见表 2。

红外吸收光谱 将聚合物溶解在氯仿中,在洁净的汞面上制成薄膜(厚度约为 0.01 毫米)再用 Zeiss UR-10 型红外分光光度计测定。

X 射线衍射图 将粉末聚合物,用 JC-20 型晶体分析 X 光机拍摄粉末图。

熔点及溶解度测定 将粉末聚合物,用毛细管法及 Kofler 熔点测定器测定。在毛细管法中,以管壁开始呈湿润状至粉末熔结成透明状为熔化温度间隔。在 Kofler 熔点测定器中,以聚合物颗粒边缘开始熔融至成珠状小球为熔化温度间隔。以此二法测得之熔点

表1 丙烯酸第三丁酯在四氫鋰鋁引發下的聚合反应

编 号	单体 克	引发剂 毫克	溶 剂* 毫升	温度 ℃	聚合 时间 小时**	转化率 %	聚合物 类别	丙酮不 溶物 %	备 注
B-A-43	1.32	12.4	0	室温	24	84.7	I	14	3.5分钟后开始反应, 9分钟内完成。
H-A-142	1.67	16.8	H(3.0)	室温	24	67	I	44	3分钟开始反应, 15分钟后完成。
H-A-143	1.67	16.2	H(3.0)	室温	22	75.2	I	42	同 上
H-A-161	1.23	15.8	H(3.0)	-20	64	67	I	32	1.5小时后, 开始聚合。
H-A-93	1.76	14.9	H(2.0)	-30	25	75.8	I	31	
H-A-103	1.32	3.7	H(1.5)	室温	24	31.3	I	—	30分钟开始聚合。
H-A-13	1.76	99.0	H(2.0)	室温	23	90	I	32	2分钟后激烈反应, 立即完成。
T-A-102	1.58	14.1	T(3.0)	室温	22	81.3	I	46	6分钟后开始聚合, 10分钟基本完成。
T-A-24	1.76	15.7	T(2.0)	室温	24	87.9	I	42	5分钟后开始聚合, 10分钟基本完成。
T-A-112	1.76	16.6	T(2.0)	-20	24	86.7	I	40	30分钟后开始聚合。
F-A-14	1.32	3.2	THF(1.5)	室温	24	78	II		立即聚合
F-A-163	1.76	16.8	THF(2.0)	室温	24	78	II		立即聚合
F-A-73	1.32	10.0	THF(3.0)	室温	67	89.5	II		立即聚合
F-A-123	1.76	15.5	THF(2.0)	-20	24	74.1	II		立即聚合
F-A-92	1.76	14.8	THF(2.0)	-78	41	88.5	II		立即聚合

* 溶剂: H = 己烷; T = 甲苯; THF = 四氫呋喃。

** 指注入单体至开始加入沉淀剂时的时间范围。

表2 丙烯酸第三丁酯在其它引发剂引发的聚合反应

编 号	单体 克	引发剂 毫克	溶 剂** 毫升	聚合 温度 ℃	聚合 时间 小时	转化率 %	聚合物 类别	丙酮不 溶物 %	备 注
H-N-183	1.32	NaH(40)	H(1.5)	室温	24	70	I	37	约60分钟后开始聚合, 5小时基本完成。
F-N-165	1.32	NaH(40.9)	THF(2.0)	室温	24	64	II		3小时内完成。
H-B-63	1.32	NaBH ₄ (25.7)	H(1.5)	30	180	0	—		不 聚
H-B-113*	0.88	NaBH ₄ (41.2)	H(1.0)	室温	120	0	—		不 聚
T-B-22*	1.32	NaBH ₄ (30)	T(1.5)	30	72	0	—		不 聚
HF-B-146*	1.76	NaBH ₄ (17.7)	H(2.0) THF(2.0)	室温	55	54			
F-B-164	1.76	NaBH ₄ (44.3)	THF(2.0)	室温	24	74.2	II		5小时后, 开始聚合。
F-B-64	1.76	NaBH ₄ (40.9)	THF(2.0)	室温	24	82	II		同 上
P-B-25	1.76	NaBH ₄ (39.5)	P(2.0)	室温	24	73.5	II		10分钟后, 开始聚合。
P-B-21	1.76	NaBH ₄ (40.5)	P(2.0)	室温	24	71.2	II		同 上
F-K-19***	1.32	2K-(C ₆ H ₅) ₂ CO	THF(3.0)	-20	22	95.1	II		立即聚合

* 在 H-B-113 中, 注入 1 毫升吡啶后, 逐渐聚合; 在 T-B-22 中, 注入 2 毫升 THF 后逐渐聚合; 在 HF-B-146 中, 先在 H 中, 28 小时不聚, 后注入 THF, 再放置 27 小时聚合。

** 溶剂: H——己烷; T——甲苯; THF——四氫呋喃; P——吡啶。

*** 2K-(C₆H₅)₂CO 约为单体量的 2.5% 克分子。

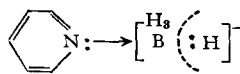
相近。部分实验结果见表 3。

取少量(约 5 毫克)聚合物样品, 在小试管中加入 1 毫升溶剂观察其溶解性。若在数小时后尚不溶解, 则再在热水浴中加热, 并观察其溶解性。

結果及討論

在表 1 及表 2 中,分別列出了以四氫鋰鋁、氫化鈉及四氫硼鈉引发丙烯酸第三丁酯聚合反应的一些結果。由表 1 及表 2 可以看出, 四氫鋰鋁和氫化鈉在己烷、甲苯和四氫呋喃溶剂中均能引发丙烯酸第三丁酯聚合。当四氫鋰鋁量約为单体量的 3% 克分子时, 在己烷和甲苯溶剂中, 在室温时注入单体 3—6 分鐘后, 开始引发聚合(观察到开始有聚合物析出), 在 10—15 分鐘內聚合即基本完成(聚合物不再随放置時間显著地增加)。随着四氫鋰鋁量的增加或减少, 引发及聚合則加快或減慢。若降低聚合温度, 聚合反应亦显著地減慢。在 -50° 或 -78° 的低温时, 虽經較長時間放置, 亦未观察到显著的聚合; 四氫鋰鋁在四氫呋喃溶剂中, 無論在室温或 -78° 的低温, 注入单体后, 均立即发生聚合反应。以氫化鈉为引发剂, 在室温时, 聚合比較緩慢, 在己烷溶剂中, 一般在一小时后才开始有聚合物析出, 同时逐漸增加, 在 5 小时內基本完成; 在四氫呋喃中, 則比在己烷中要稍快些, 反应約在 3 小时內完成。

以四氫硼鈉为引发剂时, 在四氫呋喃和吡啶等极性溶剂中, 均能引发丙烯酸第三丁酯聚合。在室温时, 在四氫呋喃中注入单体 5 小时后, 有透明胶状聚合物生成; 在吡啶中, 引发剂完全溶于溶剂中, 注入单体約十分鐘后, 即开始有凝胶状聚合物析出, 同时反应較快进行。四氫硼鈉在己烷和甲苯等非极性溶剂中, 不易引发丙烯酸第三丁酯的聚合反应。即使在較高温度 (30°C) 和較長時間放置 (72 小时以上), 亦未能引发聚合; 但若在体系中加入适当量的四氫呋喃或吡啶, 則可逐漸引发聚合。这說明极性溶剂能促使四氫硼鈉引发丙烯酸第三丁酯的聚合反应。这可能是由于四氫硼鈉是高度离子型化合物^[7], 在己烷和甲苯等溶剂中, 由于 BH_4^- 的高度稳定性, 它的負氫离子不易向单体轉移, 故不易引发聚合; 而在吡啶和四氫呋喃等极性溶剂中, 由于溶剂具有未共享电子对, 可与氫化硼絡合而有利于释出負氫离子:



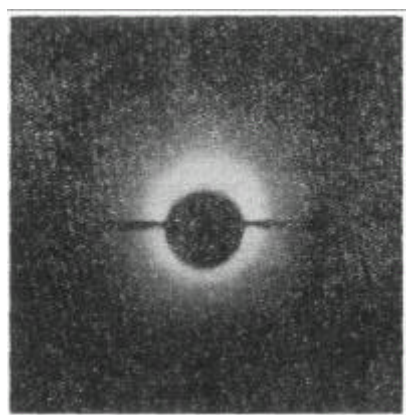
故此負氫离子便較易于向单体轉移, 从而引发丙烯酸第三丁酯的負离子聚合反应。

由以上討論可以看出, 溶剂对碱金属氫化物及其絡合物引发丙烯酸第三丁酯聚合反应的影响很大, 极性溶剂能促使和加快聚合反应的进行。至于引发剂, 則以四氫鋰鋁引发最快, 氫化鈉次之, 四氫硼鈉最慢。

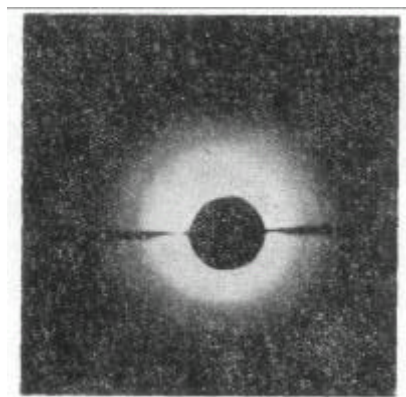
从表 1 及表 2 还可以看出, 以四氫鋰鋁和氫化鈉为引发剂, 在己烷和甲苯中, 都得到不全溶于热丙酮的 I 类聚合物; 将这类聚合物用丙酮提取 10—12 小时, 可得到 30—46% 的丙酮不溶物 (I_a)。而氫化鈉、四氫鋰鋁和四氫硼鈉在四氫呋喃或吡啶等溶剂中, 無論在室温或低温引发聚合, 都只能得到完全溶于丙酮的 II 类聚合物。这两类聚合物的 X 射綫衍射图表明, 溶于丙酮的 II 类聚合物是非晶态聚合物(图 1A), 而不溶于丙酮的 I_a 类聚合物是結晶性聚合物(图 1B)。

我們也进一步研究了这些聚合物的紅外吸收光譜。在图 2 中, 分別列出了游离基引发、以碱金属氫化物及其絡合物在极性溶剂中和非极性溶剂中引发聚合的各种聚合物的紅外吸收光譜。可以看出, 溶于丙酮的 II 类聚合物和 I_b 类聚合物(图 2, B, C), 与游离基引发

聚合物的紅外吸收光譜图相同(图 2, A), 而不溶于丙酮的 I_a 类聚合物的紅外吸收光譜(图 2, D), 則与游离基引发聚合物的吸收光譜有显著的不同。例如 II 类聚合物在 756, 850,



A



B

图 1 聚丙烯酸第三丁酯的 X 射线衍射图

- A. 非晶态聚合物(II);
B. 结晶性聚合物(I_a).

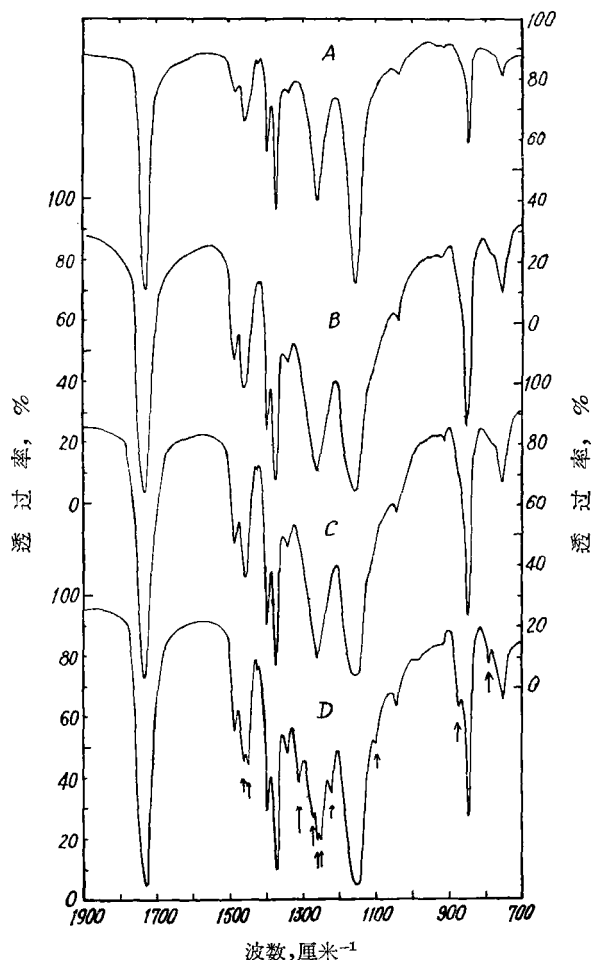


图 2 聚丙烯酸第三丁酯的红外吸收光谱

- A. 游离基引发聚合物; B. II 类聚合物;
C. I_b 类聚合物; D. I_a 类聚合物.

1260, 1458 cm^{-1} 有吸收, 而 I_a 类聚合物則在 751, 789, 850, 872, 1100, 1222, 1252, 1261, 1274, 1312, 1450, 1460 cm^{-1} 等处有吸收峰。后者与 Miller 等^[2] 以分散锂在己烷中引发聚合和古川等^[1a,c] 以四乙基鋅鋁在甲苯中引发聚合所得到的结晶性聚合物的紅外吸收光譜一致。这說明我們所得到的 I_a 类聚合物也是结晶性的全同构型聚合物。

在表 3 中, 列出了各类聚合物的溶解性質及軟化温度和熔点。由表 3 可以看出, II 类聚合物和 I_b 类聚合物, 与游离基引发聚合物相似, 都具有較低的軟化温度和相似的溶解性質, 即在一般的有机溶剂中均溶解; 而结晶性聚合物 (I_a) 則具有較高的熔点, 除氯仿和氯苯等少数几种溶剂外, 不易溶于一般有机溶剂中。这些性質与 Miller 等^[2] 报导的结晶性聚丙烯酸第三丁酯具有 190—200°C 的熔点和不易溶于一般有机溶剂的观察也是一致的。

表3 各种聚丙烯酸第三丁酯的溶解性质及熔点

编 号	溶 剂								软化温度或熔点 (°C)
	丙 酮	二氧六圈	DMF	甲 苯	四氯化碳	吡 啶	氯 苯	氯 仿	
游离基引发	+	+	-	+	+	+	+	+	97—104
F-AI-73	+	+	-	+	+	+	+	+	77—85
F-B-64	+	+	-	+	+	+	+	+	78—90
P-B-25	+	+		+	+	+	+	+	
F-N-165	+	+	-				+	+	75—83
F-K-19	+	+	-	+		+	+	+	63—67
H-AI-161	-	-	-	-	-	-	+(热)	+	183—193
H-N-183	-	-	-	-	-	-	+(热)	+	183—193

以上聚合物的X射线衍射图、红外吸收光谱、熔点和溶解性试验,都清楚地表明,以氯化钠和四氢锂铝为引发剂,在己烷和甲苯等非极性溶剂中,引发丙烯酸第三丁酯聚合,得到结晶性的全同构型聚合物(I_a)。而以氯化钠、四氢锂铝和四氢硼钠为引发剂,在四氢呋喃或吡啶等极性溶剂中引发聚合,则得到非晶态聚合物(II类聚合物)。这说明在以碱金属氯化物及其络合物为引发剂引发丙烯酸第三丁酯的负离子定向聚合反应中,溶剂有着重要的影响。这与古川等^[4b]报导的在有机金属化合物引发作用下,溶剂对丙烯酸第三丁酯的定向聚合影响不大或没有影响的结果不同。我们曾以二钾-二苯酮为引发剂,在四氢呋喃中,在-20°C进行聚合(表2),结果得到转化率高达95%的聚合物,但其红外吸收光谱及其它性质均与非晶态聚合物相同,而未能得到结晶性聚合物^[4b]。此外,Miller等也曾指出^[2b],丙烯酸第三丁酯以正丁基锂引发,在四氢呋喃中也只能得到非晶态聚合物。

从表1还可以看出,以四氢锂铝为引发剂,在己烷和甲苯溶剂中,随着聚合温度的降低,所得到结晶性聚合物的比例还略有下降,这说明温度对丙烯酸第三丁酯的负离子定向聚合影响不大。事实上,低温对结晶性聚合物的生成似乎还略有不利的影响。

由于四氢锂铝是重要的还原剂^[7],因此,在以四氢锂铝引发丙烯酸第三丁酯聚合反应中,负氯离子可能先转移至羰基,也可能是先转移至单体的β-碳原子而后引发聚合,同时在聚合过程中,也可能有部分的酯基遭受还原。为了初步解决这一问题,我们曾使用比通常多约六倍量的四氢锂铝引发聚合(表1, H-A-13),结果除了观察到反应在2分钟内迅速引发,同时立即生成大量的聚合物外,同样得到32%的结晶性聚合物,而且溶于丙酮部分的聚合物的红外吸收光谱(图3)与游离基引发聚合物和其它II类聚合物的光谱没有显著的差别,这说明酯基在聚合过程中遭受还原的情况是可以忽略不计的。此外如氯化钠、四氢硼钠等一般不易还原酯基的氯化物^[7],在比较温和的

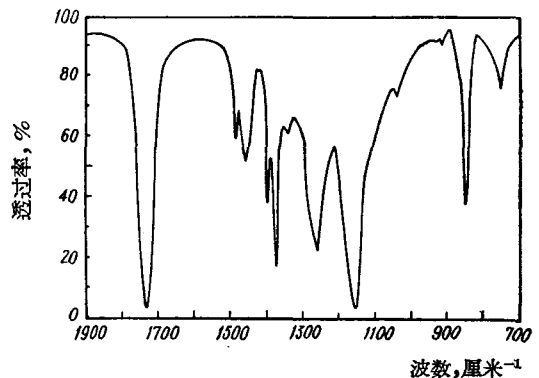


图3 聚丙烯酸第三丁酯的红外吸收光谱
(H-A-13, 溶于丙酮部分(I_b))

条件下,同样能较快地引发丙烯酸第三丁酯的负离子聚合,这似亦进一步说明,碱金属氢化物及其络合物引发丙烯酸第三丁酯的聚合反应,主要是按负氢离子转移至单体的 β -碳原子的机构进行的,而不大可能是通过酯基的还原而后引发聚合。

摘 要

1. 研究了丙烯酸第三丁酯在氢化钠、四氢锂铝和四氢硼钠等碱金属氢化物及其络合物引发下,在不同溶剂中和不同温度下的负离子聚合反应。

2. 以氢化钠和四氢锂铝为引发剂,在己烷和甲苯溶剂中得到结晶性全同构型聚合物;在四氢呋喃中得到非晶态聚合物。

3. 四氢硼钠在己烷和甲苯溶剂中,不易引发丙烯酸第三丁酯的聚合反应,但在吡啶和四氢呋喃中能引发聚合,亦得到非晶态聚合物。

4. 丙烯酸第三丁酯以碱金属氢化物及其络合物引发的聚合反应,可能主要是按负氢离子转移至单体的 β -碳原子的机构进行的。

致谢: X射线衍射图承北京大学化学系李历生、王盈康两同志协助拍摄,红外吸收光谱承北京大学物理系刘宏度和钱士雄两同志协助拍摄,均此致谢。

参 考 文 献

- [1] 冯新德、邱南飞、蒋德彰,科学通报 No. 5, 51 (1963); 高分子通讯 7, 56 (1965).
- [2] M. L. Miller, C. E. Rauhut, (a) J. Am. Chem. Soc. 80, 4115 (1958); (b) J. Polymer Sci. 38, 63 (1959).
- [3] B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, C. L. Levesque, A. Spell, J. D. Stroupe, W. H. Watanabe, J. Am. Chem. Soc. 81, 1007 (1959).
- [4] (a) J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Makimoto, Makromol. Chem. 42, 165 (1960).
(b) T. Makimoto, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromol. Chem. 50, 116 (1961).
(c) A. Kawasaki, J. Furukawa, T. Tsuruta, G. Wasai, T. Makimoto, Makromol. Chem. 49, 76 (1961).
- [5] J. R. Schaffgen, I. M. Sarasohn, J. Polymer Sci. 58, 1049 (1962).
- [6] G. H. Stempel, R. P. Crass, R. P. Mariella, J. Am. Chem. Soc. 72, 2299 (1950).
- [7] N. G. Gaylord, "Reduction with Complex Metal Hydrides", Interscience, New York, 1956, pp. 13—18, pp. 86—102.

STUDIES ON ANIONIC POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

—POLYMERIZATION OF *t*-BUTYL ACRYLATE

VOONG SING-TUH, CHIANG TEH-CHANG AND LAI YONG-MING

(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

The effect of different initiators and solvents on the title polymerization was studied. An isotactic crystalline polymer with melting range 183—193° was obtained when *t*-butyl acrylate was polymerized at room temperature with LiAlH_4 or NaH as anionic initiator in hexane or toluene as solvent. When tetrahydrofuran (THF) was used as solvent, an amorphous polymer with softening range of 75°—90° was obtained. NaBH_4 in hexane or toluene would not initiate the polymerization unless pyridine or THF was used as solvent, but an amorphous polymer was the product. For the hydride of alkali metal or its complex initiated anionic polymerization of the title vinyl monomer, the mechanism of hydride transfer to β -carbon atom of the monomer molecule was proposed.