

ϵ -己内酯负离子聚合过程烷氧基锂活性种的缔合*

鲁东亮** 吴美琰

摘 要

本文以粘度法研究在苯溶剂中, ϵ -己内酯负离子开环聚合过程, 增长链活性种烷氧基锂 ($\text{—O}^-\text{Li}^+$) 的缔合, 发现己内酯活性种的缔合和一般非极性单体不同, 前者在聚合过程中(单体消耗完以前)并不发生缔合。在单体消耗完以后, 聚己内酯活性种才确实以缔合体的形式存在。这是由于内酯本身贡献了强的溶剂化作用。

关键词 负离子聚合、活性种的缔合、 ϵ -己内酯、烷氧基锂引发剂、开环聚合

已知, 以锂为反离子的活性聚烯烃在烃类溶剂中常存在不同程度的缔合。例如, 聚苯乙烯基锂的缔合变为 $2^{[1]}$, 聚丁二烯基锂的缔合度在 $2-6$ 间 $^{[1-3]}$ 。如果将带有双烷基铝活性端基的聚丁二烯用环氧乙烷将其转化成双烷氧基锂端基则生成凝胶 $^{[4]}$, 说明烷氧基锂不但会缔合, 而且比烷基锂有更强的缔合倾向。

通常, 在缔合和解缔之间存在着平衡关系, 缔合体不活泼, 主要由单量体进行链增长反应。因此, 以锂为反离子的负离子活性种的缔合状态直接和链增长反应的动力学反应级数相关 $^{[5,6]}$, 因而引起人们的关注。

迄今为止, 有关聚合反应过程中大分子有机锂缔合的研究, 基本上集中在几个非极性单体的体系, 如丁二烯、苯乙烯和异戊二烯。对于极性单体的体系, 特别是 ϵ -己内酯的研究只有很少的研究报道 $^{[7]}$ 。本工作研究在苯溶剂中, 以特丁氧基锂引发 ϵ -己内酯聚合时, 活性种的缔合, 以及单体对缔合的影响。

实 验 方 法

苯: 分析纯, 经浓硫酸处理后再经氢化钙干燥, 并在氢化钙存在下蒸馏, 然后在分散钠上蒸馏, 直接蒸入聚合瓶中。蒸馏装置和接收瓶均先经真空下小火烘烤, 高纯氮冲洗三次。同样, ϵ -己内酯和 γ -丁内酯也是经氢化钙干燥, 在氢化钙存在下减压蒸馏。 ϵ -己内酯收集 $55^\circ\text{C}/0.05\text{ mmHg}$ 的馏分。四氢呋喃, 分析纯, 先经氢化钙干燥、蒸馏, 再在分散钠存在下蒸馏。特丁氧基锂, 用干燥纯化过的苯溶解, 在隔绝空气的条件下配成 0.5 mol/L 左右的苯溶液, 以盐酸标定浓度。

ϵ -己内酯的聚合反应以及活的和终止后死的聚合物溶液的粘度测定都是在高纯氮保护下在带有乌氏粘度计的实验装置(图1)上进行。

* 1989年1月25日收到; 本文系国家自然科学基金项目; **现在北京市化工研究院工作。

反应体系先经抽真空,并在真空中用小火烘烤反应体系以除去吸附在玻璃壁上的水分和残留空气,充高纯氮至常压。如此重复三次后蒸入已经纯化过的苯,然后加入特丁氧基锂和 ϵ -己内酯。待反应进行一定时间后,测定聚合物溶液的流出时间,是为活的聚合物的 $t_{\text{活}}$ 。随即以 1ml 0.1 mol 盐酸水溶液终止聚合反应,等待数分钟,待水滴沉至反应室底部后,再测定上层聚合物溶液的流出时间,是为终止后死的聚合物溶液的 $t_{\text{死}}$ 。经加入不同量的 0.1 mol HCl 水溶液测定 $t_{\text{死}}$ 的值基本保持不变,证明少量的 HCl-水终止剂不影响聚合物的浓度、粘度的测定在 $16 \pm 1^\circ\text{C}$ 下进行。

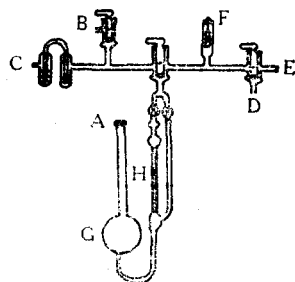


图1 实验装置图

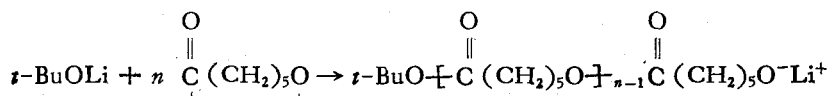
(A) 自动密封橡胶帽;(B) 连接高纯氮钢瓶;(C) 液体石蜡液封;(D) 接真空泵;(E) 放空;(F) 真空硅管;(G) 反应室;(H) 毛细管 ($\phi 1\text{mm}$)。

γ -丁内酯(或四氢呋喃)对活性种缔合的影响:

实验装置同上。先将苯、特丁氧基锂和 γ -丁内酯(或四氢呋喃)混合均匀,最后加入 ϵ -己内酯,按上述相同方法测定活的和终止后死的聚合物溶液的流出时间。

结果与讨论

ϵ -己内酯以特丁氧基锂为引发剂进行负离子活性聚合时,聚合反应过程如下式所示:



已有实验证明^[9], ϵ -己内酯的开环是以酰-氧键的断裂进行的,活性增长中心如上式所示为烷氧基锂。由于烷氧基锂比烷基锂有更强的缔合倾向,所以一般人都认为,聚合反应过程 ϵ -己内酯活性种可能存在缔合。

本文通过粘度法从 $t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$ 比值的大小和变化,确定是否存在缔合以及缔合的大小倾向。例如, $t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$ 接近于 1, 表明活的聚合物溶液的粘度和终止后的粘度相比没有发生变化,说明聚合物不存在缔合。反之, $t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$ 大于 1, 则表示活的聚合物的粘度大于终止后的粘度,表明活的聚合物存在缔合。

在苯溶剂中,以 $t\text{-BuOLi}$ 引发 ϵ -己内酯聚合,聚合速率很快,表 1 结果表明, 16°C 时, 5 至 10 分钟内单体就消耗完,转化率达到 100%。表 2 是在单体消耗完后测得的活的聚合物溶液的流出时间 $t_{\text{活}}$ 和终止后死的聚合物溶液的流出时间 $t_{\text{死}}$ 的比值 $t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$ 随引发剂浓度的变化。可以看到, $t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$ 值在 2 以上,表明活的聚合物溶液的粘度比死的聚合物溶液的粘度高出一倍以上,并且 $t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$ 比值随着引发剂浓度(在活性聚合条件下,活性种的浓度近似地等于引发剂的浓度)的增大而增大。这和缔合度随活性种浓度增大而增大的一般规律相符^[10]。因此,可以证明,在 ϵ -己内酯单体消耗完之后,活性种确实是以缔合的形式存在的。这一结果与通常认为氧锂 ($-\text{O}^-\text{Li}^+$) 有很强的缔合倾向也是相符的。

已知,少量 lewis 碱的存在可使烷基锂缔合体发生解缔^[11]。 ϵ -己内酯是一种强极性

表 1 ϵ -己内酯的聚合反应(苯, 16°C)

编 号	$[\epsilon\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[t\text{-BuOLi}]$ $\times 10^3$ (mol/l)	反应时间 (min)	转 化 率 (%)	M_n^*
1	0.63	7.2	10	100	9987
2	0.6	6.0	8.5	100	11400
3	0.8	8.0	5	100	11400

* M_n 为计算分子量。表 2 聚 ϵ -己内酯锂的缔合(苯, 16°C)
(单体消耗完以后)

编 号	$[\epsilon\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[t\text{-BuOLi}]$ $\times 10^3$ (mol/l)	$t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$	M_n
4	0.6	6.0	2.87	11400
5	0.8	5.0	2.71	18000
6	0.8	8.0	3.53	11400
7	0.82	9.3	4.41	10000

的化合物 ($D = 40, 25^\circ\text{C}$), 并且酯羰基氧上带有一对孤对电子, 因此, 这就提出了一个问题, 即单体 ϵ -己内酯是否会对活性种的缔合发生影响? 这一问题, 可以通过比较 ϵ -己内酯存在时和 ϵ -己内酯消耗完之后两种情况下活性种缔合的差别得到阐明。但用粘度法测定在单体 ϵ -己内酯存在下(即单体消耗完以前)活性溶液的粘度很困难, 因为 ϵ -己内酯的聚合反应很快, 单体的转化率和由此引起的聚合物溶液的粘度一直在很快的改变, 无法准确测得单体的转化率保持在某一特定值时聚合物溶液的 $t_{\text{活}}$ 和 $t_{\text{死}}$ 。为此, 我们用间接法确定内酯单体对活性种缔合的影响。

选择和 ϵ -己内酯结构相似但不能进行负离子聚合的内酯, 例如: γ -丁内酯, 加入聚合体系, 以便在 ϵ -己内酯消耗完以后, 仍有足够的 γ -丁内酯存在, 由于 γ -丁内酯不会聚合, 不影响活的聚合物链的分子量, 从而可以测得稳定的 $t_{\text{活}}$ 和 $t_{\text{死}}$ 值, 结果列于表 3。

表 3 数据表明, 活的和死的聚合物溶液的流出时间基本不变, 即 $t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$ 接近 1, 表明在有内酯单体存在时, 活性种的确不发生缔合。

表 3 $r\text{-BL}$ 存在时, 聚 ϵ -己内酯锂的缔合(苯, 16°C)

编 号	$[\epsilon\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[t\text{-BuOLi}]$ $\times 10^3$ (mol/l)	$[r\text{-BL}]$ (mol/l)	$[r\text{-BL}]$	$t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$
				$[r\text{-BL}] + [\epsilon\text{-Cl}]$ (mol%)	
8	0.8	8.0	0.46	36.5	1.09
9	0.5	5.0	0.36	41.9	1.0
10	0.6	6.0	0.28	32	1.03
11	0.6	6.0	0.18	23	1.13

在负离子聚合过程, 活性种的缔合是导致反应级数为分数的原因, 在没有缔合的情况下, 反应级数是 1^[6]。我们的动力学结果表明, 在单体未消耗完以前, 聚合速率对引发剂浓度和单体浓度的确呈一次方关系^[11]。

表 4 THF 对聚 ϵ -己内酯基锂缔合的影响(苯, 16°C)

编 号	[ϵ -Cl] (mol/l)	[t -BuOLi] $\times 10^3$ (mol/l)	[THF] (mol/l)	[THF] [THF] + [ϵ -Cl] (mol%)	$t_{\text{活}}/t_{\text{死}}$
				(mol%)	
12	0.6	6.0	0.28	32	2.25
13	0.6	6.0	1.26	67.7	1.22

综上所述,在苯溶剂中,以 t -BuOLi 为引发剂, ϵ -己内酯的负离子开环聚合过程,增长链活性种并不发生缔合,只有在单体消耗完之后,才以缔合体的形式存在。这可能是单体 ϵ -己内酯对活性种的溶剂化作用引起的。 ϵ -己内酯的羰基具有偶极特性,其氧原子带部分负电荷,而羰基碳带部分正电荷,因此,单体既可对正离子 —Li^+ 产生溶剂化,也可能对负离子 —O^- 产生溶剂化作用。单体通过溶剂化作用而在活性种周围富集,还有利于活性种对单体的进攻,以上结果可能可以解释为什么 ϵ -己内酯在非极性溶剂苯中的负离子聚合反应特别快。

THF 是较强的 lewis 碱,常用作解缔添加剂,为比较起见,研究了 THF 对活性种缔合的影响,列于表 4。同表 3 数据相比,内酯单体对活性种缔合的影响远大于四氢呋喃。这可能就是因为内酯可同时正离子和负离子都产生很强的溶剂化作用,而 THF 只能对正离子 Li^+ 产生溶剂化作用所造成的。

参 考 文 献

- [1] Morton, M., Fetters, L. J., Pett, R. A. and Meier, J. F. *Macromolecules*, 1970, 3, 327.
- [2] Worsfold, D. J. and Bywater, S., *Macromolecules*, 1972, 5, 393.
- [3] Johnson, A. F. and Worsfold, D. J., *J. Polym. Sci., Part A*, 1965, 3, 449.
- [4] Morton, M., Fetters, L. J., Inomate, J., Rubio, D. C. and Young, R. N., *Rubber and Chem. Tech.* 1976, 49, 303.
- [5] Worsfold, D. J. and Bywater, S., *Can. J. Chem.*, 1960, 38, 1891.
- [6] Morton, M., Bostick, E. E., Livigni, R. A. and Fetters, L. J., *J. Polym. Sci.*, 1963, A1, 1735.
- [7] Sosnowski, S., Slomkowski, S. and Penczek, S., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1983, A20, 979.
- [8] Morton, M. and Wu, Meiyang in *Ring-Opening Polymerization*, McGrath, J. E. ed., ACS Symp. Ser. 286, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1985, p. 175.
- [9] Young, R. N., Quirk, R. P. and Fetters, L. J. in *Advances in Polymer Science* 56 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984, p. 1.
- [10] Wu, Meiyang, Lu, Dongliang and Rao, Beiha; Preprints of IUPAC 32nd International Symposium on Macromolecules, Kyoto Japan, 1988, p. 100.
- [11] Wu, Meiyang; Lu, Dongliang and Rao, Beiha; *Frontiera of Macromolecular Science* Edited by Saegusa, T; Higashimura, T and Abe, A; Blackwell Sci. Publications 1989, 143.

ASSOCIATION OF ALKOXYL-LITHIUM LIVING SPECIES IN ANIONIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE

LU Dongliang and WU Meiyan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

ABSTRACT

The association of living species in the anionic polymerization of ϵ -caprolactone initiated by t -BuOLi in benzene solvent was studied by viscometry. It has been found that after complete conversion of ϵ -caprolactone monomer, association of alkoxy-lithium is indeed present and the association tendency increases with increasing initiator concentration. However, before monomer was consumed (i.e. during the course of propagation), no intermolecular association between growing species was observed. The result is in good agreement with our kinetic study showing that the monomer lactone itself acts as a strong solvation agent.

Key words Anionic polymerization, Association of living species, ϵ -caprolactone, Alkoxy-Lithium initiator, Ring-Opening polymerization