

亚磷酸二烷基酯催化的己内酯微波开环聚合

谭 焯 刘立建

武汉大学化学与分子科学学院，生物医用高分子材料教育部重点实验室
武汉大学，武汉 430072

关键词：微波 二烷基亚磷酸酯 己内酯 开环聚合

聚己内酯、聚丙烯交酯等一些可生物降解聚烷基酯主要通过金属化合物催化的环酯类单体的开环聚合反应制备。近年来国际上的一个发展趋势是采用有机化合物替代金属化合物以满足生物医用和微电子领域对聚烷基酯材料质量方面的要求，¹ 其中羧酸对己内酯开环聚合反应的引发/催化作用受到较多关注。² 为了鉴别羧酸究竟是引发剂还是催化剂，作者探讨了亚磷酸二烷基酯存在下己内酯的微波开环聚合反应（MROP）。如果亚磷酸二烷基酯是引发剂，则其结构将转变为亚磷酸三烷基酯并以端基的形式进入聚合物链，而这种变化可以从 130ppm 附近新出现的 ³¹P 核磁讯号予以确认。本文报导有关的实验结果。

在亚磷酸二烷基酯存在下己内酯的微波开环聚合反应可以顺利进行。对亚磷酸二乙酯，随着微波辐照时间从 50 分钟延长到 200 分钟，聚己内酯收率从 35.7 提高到 85.6%、分子量(Mw)从 5200 增大到 15600g/mol(分子量分布(Mw/Mn)1.4) (Figure 1)。亚磷酸二异丙酯和二丁酯存在时，反应混合物经微波辐照 200 分钟，所得聚己内酯的分子量略高于二乙酯 (Mw、Mw/Mn 分别为 17100、1.9；18100、1.7)。

单体转化速率顺序：二异丙酯>二乙酯>二丁酯 (Figure 2)。

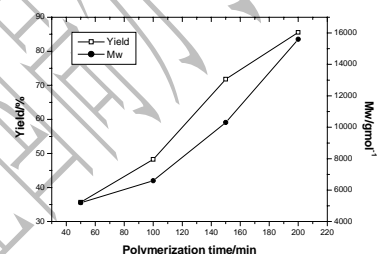


Figure 1 Yield and molar mass of PCL by the diethyl phosphite-catalyzed MROP

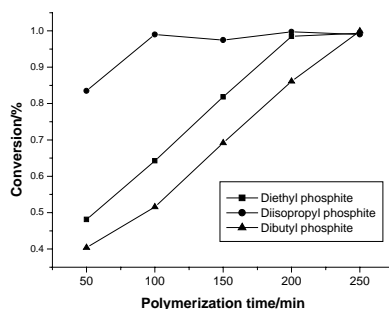


Figure 2 Monomer conversion of dialkyl phosphite-catalyzed MROP

聚合产物的 ^{31}P -NMR 检测中没有观察到亚磷酸三烷基酯的讯号 (Figure 3), 表明亚磷酸二烷基酯不是引发剂。位于 9ppm 前后出现的 ^{31}P 讯号源于亚磷酸二烷基酯与聚己内酯发生酯交换反应的产物。亚磷酸二烷基酯存在下反应的动力学行为与三苯基膦催化的 MROP 反应动力学行为相符 (Figure 4), 进一步确认亚磷酸二烷基酯在己内酯微波开环聚合反应中起催化作用。

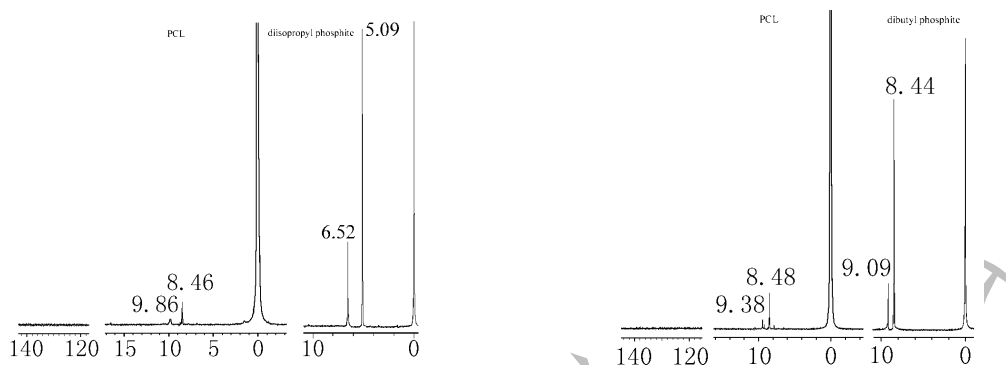


Figure 3 ^{31}P NMR spectra of PCL by dialkyl phosphite-catalyzed MROP

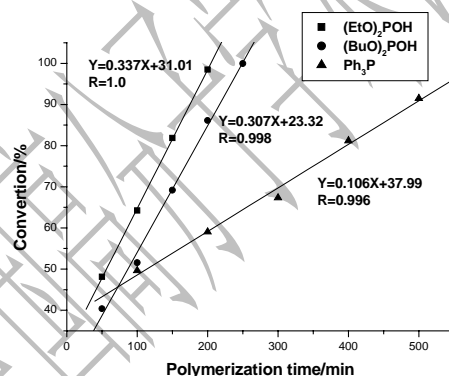


Figure 4 Kinetics of MROP in the presence of phosphite and phosphine

结论

亚磷酸二烷基酯存在下己内酯的微波开环聚合反应能顺利进行。 ^{31}P -NMR 检测结果和动力学数据表明亚磷酸二烷基酯对该反应起催化作用。烷基对催化能力的影响顺序为：二异丙酯>二乙酯>二丁酯。

参考文献

- [1] Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Mock, A.; Hedrick, J. L., J. Am. Chem. Sci. 2002, 124- 914.
- [2] Liu, J. Y.; Liu, L. J., Macromolecules, 2004, 37, 2674-2676.

致谢 国家自然科学基金委员会 (项目编号: 20274032)

Dialkyl Phosphite-Catalyzed Polymerization of ϵ -Caprolactone

Ye Tan, Lijian Liu

Department of Polymer Science, College of Chemistry and Molecular Science

Key Laboratory of Biomedical Polymers, Ministry of Education

Wuhan University, Wuhan 430072

Keywords: microwave dialkyl phosphite caprolactone ring opening
polymerization

The microwave-assisted ring opening polymerization (MROP) of caprolactone was carried out in the presence of dialkyl phosphites. No transformation of dialkyl phosphites to trialkyl ones was detected by ^{31}P NMR measurement, which depicts that dialkyl phosphates were not the initiator of the reaction. However, the kinetics investigation revealed that the mechanism of the dialkyl phosphite-involved MROP was identical with that of triphenyl phosphine-catalyzed MROP. The monomer conversion in phosphite-catalyzed MROP was influenced by the alkyl structure and the order of efficiency was diisopropyl > diethyl > dibutyl.