

## 四氢呋喃与环氧氯丙烷共聚合的研究\*

张鸿志 董利明 孟宪胜 冯新德

(北京大学化学系)

晁玉等<sup>[1]</sup>曾以  $\text{BF}_3$ -二元醇 (DO) 引发四氢呋喃 (THF) 与环氧氯丙烷 (ECH) 共聚合, 用所得共聚醚制成嵌段聚醚聚氨酯, 与用 THF 均聚醚或 THF-环氧丙烷 (PO) 共聚醚为软段的聚氨酯相比, 分别在低温性能及强度上有明显改进. 且由于引入氯甲基侧基可作进一步接枝共聚改性. 但用  $\text{BF}_3$ -DO 为引发剂很难制得不含环聚体的共聚醚<sup>[2]</sup>, 产物平均官能度远低于 2, 事实上是官能度为 0、1、2 和 3 的共聚醚混合物, 组成复杂<sup>[3]</sup>. 而且共聚醚的末端是会以仲醇为主<sup>[4]</sup>, 其与异腈酸酯反应活性低于伯醇. 这些都会影响制得的嵌段聚氨酯性能的进一步提高<sup>[5,6]</sup>. 我们曾用发烟硫酸-高氯酸代替  $\text{BF}_3$ -DO 引发 THF-PO 共聚合, 获得了较满意的结果<sup>[5]</sup>. 之后 Daicel 化学公司用这一引发体系制备了 THF-3-甲基环丁醚共聚物. 本文则用这一引发体系对 THF-ECH 共聚合进行了研究, 结果表明, 产物中不含有低分子量环聚体, 端羟基官能度为 2, 链端基是以伯羟基为主.

### 实 验 部 分

#### 原料

ECH 及  $\text{NaClO}_4$  的纯化<sup>[8]</sup>, THF<sup>[9]</sup> 及其它原料的处理见文献[10].

#### 共聚合

操作与 THF 的均聚合<sup>[10]</sup> 基本相同, 差别为在加完发烟硫酸后隔 2min 开始滴加 ECH, 于  $0 \pm 2^\circ\text{C}$  约 45min 加完. 为除掉未反应的 ECH, 可用乙醇-水溶液 (1:4 体积比) 洗涤. 产物为无色粘稠液, 低于  $10^\circ\text{C}$  放置时凝成白色软蜡状固体, 酸值在  $0.1\text{mgKOH/g}$  以下.

#### 分析

酸值是称取 0.2—0.4g 样品, 溶于 10ml 苯-乙醇混合液 (1:1 体积比) 中, 用 0.02N 氢氧化钠-乙醇溶液测定的. 羟值是仿文献[11]方法测定的: 将约 200mg 样品溶于 1ml 醋酸酐-吡啶 (1:4, 体积比) 溶液中, 于  $95-100^\circ\text{C}$  回流 1h, 加 1ml 水, 继续反应 10min. 冷后以酚酞为指示剂, 用 0.05N NaOH 水溶液滴定, 耗碱液为  $V_{\#}$  (ml). 空白试验耗碱液为  $V_{\pm}$  (ml), 则

$$\text{羟值 (mgKOH/g)} = (V_{\pm} - V_{\#}) \times N \times 56.1/G$$

其中  $N$  为碱液当量浓度;  $G$  为样品重量 (g)

\* 1984年8月30日收到.

$$\text{分子量 } \bar{M}_{\text{OH}} = 56.1 \times f \times 1000 / \text{校正羟值}$$

其中  $f$  为链末端羟基数, 在此假定为 2;

$$\text{校正羟值} = \text{羟值} + \text{酸值}$$

分子量  $\bar{M}_{\text{VPO}}$  是用西德 Knauer 气相渗透压仪, 于 37°C, 以氯仿为溶剂测定的。

伯仲端羟基含量的测定<sup>[5]</sup>: 于 25ml 容量瓶中加入约含 0.0025mol 羟基的样品及 0.0025mol 的辛醇-2, 用醋酸酐-吡啶(4:96, 体积比)溶液稀释到刻度, 记下所用溶液量。摇匀后迅速放入 30±0.1°C 恒温槽中, 每隔 15—45min (初时间间隔短些) 取 2ml 反应液(共取 10—11 次)加到 2ml 蒸馏水中, 摇匀放置 10min, 用 0.05N NaOH 溶液滴定(酚酞为指示剂)。作  $\log(b-x)/(a-x)$  对时间图, 其中  $a$  为羟基起始浓度 (mol/l);  $b$  醋酸酐起始浓度 (mol/l);  $x$  为在  $t$  时反应掉的羟基浓度 (mol/l)。得到两条斜率不同的直线, 将上端斜率小的直线外推到  $t=0$ , 即可求得仲醇起始浓度, 由总羟基浓度求得伯醇端基含量。

分子量分布是用 Waters 208 型 GPC 仪测定的, 凝胶柱  $\mu$ -Styragel 500 Å, 401 示差检测器, 于 30°C 以 THF 为溶剂, 流速为 1ml/min。相对于窄分布聚苯乙烯标样测得的分布系数即可视为样品的分布系数<sup>[13]</sup>。

## 数 据 与 讨 论

### 1. 引发体系组成对共聚合反应的影响

由表 1 数据可见, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 用量以 10g 为宜 (比较 № 1、2 和 4、5)。HClO<sub>4</sub> 用量加大 (№2、3), 改用 HClO<sub>4</sub> 代替 HClO<sub>4</sub><sup>[12]</sup> (№3、4) 或改用 28% 的 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (№4、6) 可使收率和分子量增大; 而 ECH 用量加大 (№4、7) 则收率和分子量下降。这些规律性是与 THF-PO 共聚合时相似<sup>[5]</sup>。

表 1 引发体系组成对共聚合的影响

№	编 号	进 料 量 (g)				收 率 (%)	$\bar{M}_{\text{OH}} \times 10^{-3}$
		THF	ECH	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *	HClO <sub>4</sub>		
1	10-5-05	45	5	5	0.5	42.2	0.90
2	10-10-05	45	5	10	0.5	46.6	1.18
3	10-10-2	45	5	10	2	64.2	1.29
4	10-10-2'	45	5	10	2(NaClO <sub>4</sub> )	60.0	1.52
5	10-15-2'	45	5	15	2(NaClO <sub>4</sub> )	57.4	1.02
6	10-10'-4'	45	5	10(28% H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	4(NaClO <sub>4</sub> )	70.0	2.20
7	15-10-2'	42.5	7.5	10	2(NaClO <sub>4</sub> )	47.4	1.06

\* 除注明者外, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 浓度为 21%。

在 BF<sub>3</sub>-DO 引发下 THF 是不能均聚合的, 当共聚单体加入量少的共聚合反应收率也是低的<sup>[5]</sup>, 因而通常共聚单体用量不低于 30%。采用 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-HClO<sub>4</sub> 或 NaClO<sub>4</sub> 引发体系, 共聚单体 ECH 用量只有 10% (重量) 时反应收率可达 60% 以上。产物分子量为 1000—2000, 是随引发体系组成用量不同而异的。

### 2. 共聚醚的组成比

由共聚产物中氯的含量求得产物组成比是与单体进料比相近(表 2)。

### 3. 共聚醚端羟基平均官能度 ( $\bar{f}$ )

用端羟基滴定办法测得产物的  $\bar{M}_{OH}$  与用 VPO 法测得的  $\bar{M}_{VPO}$  值相近(表 3), 因而可以认为产物中不含有低分子量环聚体<sup>[5]</sup>, 因为环聚体的存在会使  $\bar{M}_{VPO}$  明显降低。由于  $\bar{f} = 2 \times \bar{M}_{VPO} / \bar{M}_{OH}$  求得的  $\bar{f}$  值近于 2。

表 2 共聚产物组成比

编 号	进 料 量 比		含 氯 量* (%)	共聚醚组成比 ECH:THF(mol)
	ECH:THF(g)	ECH:THE(mol)		
15-10-2'	17.6:100	13.7:100	5.03	11.7:100
10-10-2	11.1:100	8.64:100	3.86	8.7:100

\* 是用氧燃烧法测定的。

表 3 共聚醚端羟基平均官能度

编 号*	$\bar{M}_{OH} \times 10^{-3}$	$\bar{M}_{VPO} \times 10^{-3}$	$\bar{f}$
15-10-2'	1.06	1.0	1.9 <sub>9</sub>
10-10-05	1.18	1.2	1.9 <sub>9</sub>
10-10'-4	2.20	2.1	1.8 <sub>6</sub>

\* 共聚合反应条件见表 1。

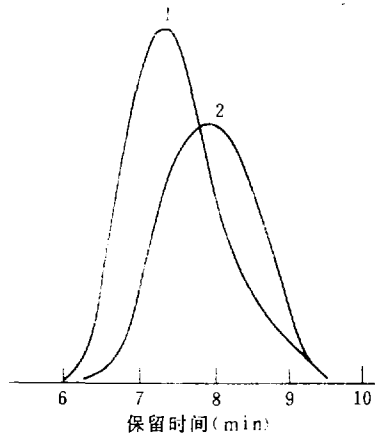


图 1 15-10-2' 和 10-10'-4 样品 GPC 图  
1—10-10'-4; 2—15-10-2'。

用 GPC 仪对 15-10-2' 及 10-10'-4 样品测得反映表观分子量分布的  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  值分别为 2.1 和 2.5 (未作宽度校正)。GPC 图均为单峰(图 1), 说明产物组成较用  $BF_3$  引发者单一<sup>[3]</sup>。

### 4. 共聚醚的伯、仲醇端基含量

用醋酐酰化法对共聚产物伯、仲醇端基含量测定结果, 伯醇含量约为 70—80% (表

表 4 共聚产物的伯、仲醇端基含量

编 号*	伯 醇 含 量 (%)	仲 醇 含 量 (%)
10-10-2	71.7	28.3
10-10-2	72.8	27.2
10-10'-4'	81.0	19.0

\* 共聚合反应条件见表 1.

4). 伯醇端基含量高,对制备具有优良性能的聚氨酯是有利的<sup>[5]</sup>.

致谢 本教研室郭凤枝和段晓青同志分别在作 GPC 测定及其数据讨论中给予大力协助, 谨致谢忱.

### 参 考 文 献

- [1] 児玉、南田、風間、中林、山田, 日本特許, 1973, 32200.  
 [2] Кузаев, А. И., Комратов, Г. Н., Коровина, Г. В., Энтелис, С. Г., *Высоком. Соед.*, 1970, 12, 995.  
 [3] 张家纪、王志勤、杨映松、沈喜美, 高分子通讯 1984, (2), 109.  
 [4] Mochel, V. D., Bethea, T. W. and Futamura, S., *Polymer*, 1979, 20, 65.  
 [5] 张鸿志、高国贞、冯新德, 科学通报, 1981, 26(5), 318.  
 张鸿志、高国贞、王英、冯新德, 高分子通讯, 1981, (6), 429.  
 [6] Robinson, I. M., Pechhold, E. and Pruckmayr, G., *Polym. Prep.*, 1980 21(2), 305  
 [7] *Daicel Chem. Ind., Ltd., Jan. Kokai Tokkyo Koho*, 1983, 125718; *Chem. Abstr.* 99, 213928.  
 [8] 张鸿志、张玉林、冯新德, 高分子通讯, 1982, (1), 74.  
 [9] 张鸿志、李秉明、冯新德, 高分子通讯, 1980, (4), 251.  
 [10] 张鸿志、董修智、冯新德, 高分子通讯 1978, (2), 119.  
 [11] 庄野利之、辻野孝、八浜義和, 工业化学杂志(日本), 1958, 61, 1348.  
 [12] 韩平, 北京大学化学系硕士研究生论文, 部分内容, 1984 年.  
 [13] Croucher, T. G. and Wetton, R. E., *Polymer*, 1976, 17, 205.

## STUDIES ON THE COPOLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN AND EPICHLOROHYDRIN

ZHANG Hongzhi, DONG Liming, MENG Xiansheng and FENG Xinde  
 (Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

### ABSTRACT

The yield of copolymerization of tetrahydrofuran (THF) and epichlorohydrin (ECH, 10%, by wt.) using a binary catalyst of fuming sulfuric acid (21% or 28%) and perchloric acid or sodium perchlorate is higher than 60%. The average molecular weight of the product can be controlled in the range of 1000—2000 by varying the catalyst system. The hydroxyl functionality of the product is equal to 2, and the end-groups are predominantly primary hydroxyls (around 70—80%).