

乙二醇对四氢呋喃聚合反应及其产物分子量的影响^{*}

邓杭军 陈纪忠^{**}

(浙江大学 化学工程与生物工程学系 化学工程联合国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 以磷钨酸/环氧氯丙烷 (HPW/ECH) 引发四氢呋喃阳离子开环聚合, 通过引入链转移剂乙二醇 (EG) 控制聚四氢呋喃 (PTHF) 的分子量; 以 PTHF 产率和数均分子量 (M_n) 为试验指标, 通过正交设计方法全面考察了聚合温度、聚合时间、ECH、HPW 和 EG 等因素, 尤其是链转移剂 EG 对聚合反应和聚合物分子量的影响. 利用热重分析 (TGA) 分析了 HPW 从 25 °C 升温至 400 °C 的失水状况; 利用红外光谱 (FTIR)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 和凝胶渗透色谱法 (GPC) 等对聚合物分子结构、分子量及其分布进行了表征. 研究表明, HPW 在 170 °C 下活化 2 h 活性最高; 聚合体系中引发剂与促进剂存在协同作用; 通过引入 EG 作为链转移剂, 使 EG 与 THF 之间形成络合竞争反应, 可有效控制活性链增长, 抑制“回咬”反应的发生, 减少聚合过程中带环聚合物的生成; EG 的加入有效地控制了 PTHF 的 M_n , 从 12000 ~ 23000 降低至 1100 ~ 1700, 并使分子量分布 (MWD) 明显变窄, 由双峰分布变为单峰分布; 同时, 聚合体系的传质效率较高使得聚合物产率从 50% 提高至 80% 左右.

关键词 聚四氢呋喃, 阳离子开环聚合, 链转移剂, 分子量控制, 乙二醇

聚四氢呋喃 (PTHF) 是工业上生产氨纶、聚氨酯弹性体等的重要化工原料^[1, 2], 在汽车、纺织、医用高分子等领域具有广泛的应用前景. 其中, 通常以 M_n 在 1000 ~ 2000 的 PTHF 作为嵌段聚氨酯弹性体的软链段^[3]. 为制备 PTHF, 传统合成工艺中常以发烟硫酸^[4]、发烟硫酸/高氯酸^[5]、高氯酸根^[6]、氟磺酸^[7, 8] 等强质子酸和路易斯酸^[9~11] 为引发剂, 但这种液体酸引发剂具有腐蚀设备、分离困难、“三废”量多及其产品色度差等缺点. 因此固体酸引发剂成为研究热点^[12~18]. 常见的用于引发四氢呋喃聚合的固体酸有 Nafion 树脂^[13]、沸石分子筛^[14, 15]、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ^[16]、杂多酸^[17, 18] 等, 但与液体酸引发剂相比, 存在催化效率相对较低 (10% ~ 50%)^[13~16], 且聚合链起始端无羟基^[14~16], 聚合物分子量较高 ($M_n = 6000 \sim 10000$)、不能有效控制^[13, 17] 等问题. 因此, 开发具有高活性、低腐蚀性的引发体系和链转移剂对合成不同分子量的 PTHF 具有重要的意义.

杂多酸具有“假液相”特性^[19]、腐蚀性低、易于制备、可重复利用^[20] 等优点, 自 1980's 被发现能较好地引发 THF 开环聚合^[12] 以来, 已被广

泛地应用于引发 THF 开环聚合^[17, 18, 21~26]. 常见的用于 PTHF 合成的杂多酸有磷钨酸 (HPW)^[17, 18, 26]、磷钼酸 (HPMo)^[17, 25] 等, 其中 HPW 酸性更强^[21], 活性更高^[17]. 在 THF 开环聚合中, 五元环的 THF 环张力较小, 聚合活性较低^[21, 27], 向聚合体系中添加含氧三元环是一种有效提高引发速率的方法. 同时, 聚合链由含氧三元环起始, 可以解决起始端无羟基的问题^[14~16]. 在常见的含氧三元环中, 因环氧氯丙烷 (ECH) 结构上氯的吸电子作用^[24], 它比环氧乙烷、环氧丙烷、氧杂环丁烷等具有更高的反应活性^[22~24]. 另外, ECH 的沸点相对较高, 易于室温操作, 因此, ECH 是常用的促进剂. 在以 HPW/ECH 为引发体系的 THF 阳离子开环聚合中, THF 单体与引发剂和促进剂的配比、聚合时间、聚合温度等因素对聚合反应有较大的影响, 但是针对上述各因素的全面和深入研究鲜见报道. 除此之外, 链终止方式以链转移终止为主, 添加适量的链转移剂可控制聚合链增长, 从而控制聚合产物 PTHF 的分子量. 因此, 反应物组成中的链转移剂量对聚合产物的分子量和产物产率具有非

^{*} 2013-02-27 收稿, 2013-04-12 修稿; 化学工程联合国家重点实验室自主课题重点项目 (项目号 SKL/ChE-09Z02) 资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: chenjjz@zju.edu.cn

常重要的影响. 在阳离子聚合中, 亲核试剂常作为链转移剂, 在常见的亲核试剂中^[28], 乙二醇(EG)的亲核能力较为适中, 可以作为链转移剂应用于 THF 开环聚合.

针对 THF 开环聚合中聚合反应条件对其聚合反应具有较大影响, 本文以酸性较强、活性较高、腐蚀性低的 HPW 为引发剂, 反应活性较高的 ECH 为促进剂, 亲核能力适中的 EG 为链转移剂, 通过正交设计方法全面和深入考察 THF 单体与 HPW/ECH/EG 配比、聚合时间、聚合温度等因素对 PTHF 产率和 M_n 的影响, 并重点对开环聚合过程的链转移反应进行了探讨.

1 实验部分

1.1 实验试剂

四氢呋喃(THF)、环己烷(CYH)、乙二醇(EG)、二苯甲酮(BP)和磷钨酸($H_3O_{40}PW_{12} \cdot xH_2O$)等均购于国药化学试剂公司, 分析纯, 其中, THF 使用前按文献[9]方法进行精制处理. 环氧氯丙烷(ECH)购于上海化学试剂公司, 分析纯; 金属钠购于上海沪试化工厂, 质量分数为 98%; 其他所用试剂均为市售分析纯试剂.

1.2 聚合和分离方法

将一定量活化后的 HPW 加入烧瓶中, 加入一定量的 THF、ECH 和 EG, 在氮气保护下进行聚合反应. 反应一定时间后, 向聚合体系中加入 10 mL NaOH 溶液(0.1 mol/L)终止反应; 将液体转

移至分液漏斗中, 用环己烷萃取有机相, 并用蒸馏水洗涤至中性后, 减压蒸馏除去剩余有机物和水, 所得产物在真空烘箱中 85 °C 下干燥 6 h, 得到 PTHF 产品.

1.3 分析测试

以 $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为化学位移内标, 采用 Bruker Avance DMX 500HZ 核磁共振仪测定聚合物 ^1H -NMR; 采用 Nicolet 5700 红外光谱仪测定聚合物 FTIR, 其中使用液膜法制取样品; 以聚苯乙烯为标准物, THF 为溶剂, 流量为 1 mL/min, 采用 Waters 1525/2414 凝胶渗透色谱仪测定聚合物分子量及其分布; 采用 Mettler TGA/SDTA851e 热重分析仪测定 HPW 的失水曲线, 从 25 °C 升温至 400 °C, 升温速率为 10 K/min.

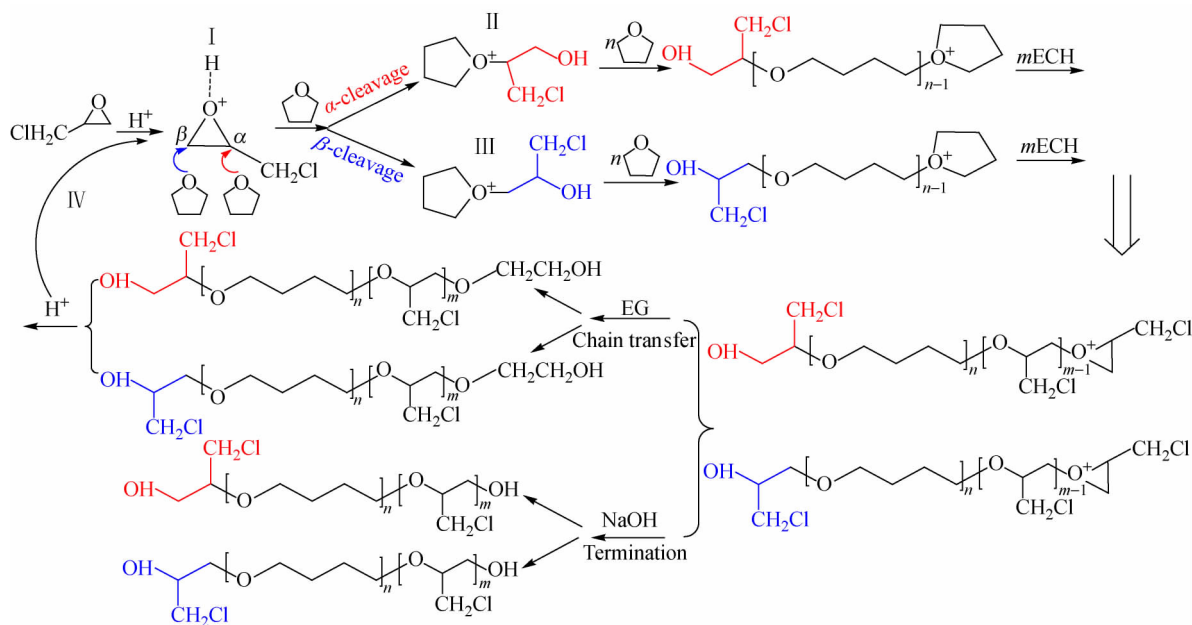
1.4 聚四氢呋喃产率计算

PTHF 产率 (Yield) = $m_{PTHF} / (m_{THF} + m_{ECH} + m_{EG})$ ^[18]; 采用称重法计算反应物与产物质量, 其中 m_{PTHF} 、 m_{THF} 、 m_{ECH} 和 m_{EG} 分别为聚合物产品 PTHF 质量、THF、ECH 和 EG 的初始质量.

2 结果与讨论

2.1 聚合反应机理

在以 HPW/ECH 为引发体系, EG 为链转移剂的 THF 阳离子开环聚合过程中, 可能的反应机理如示意图 1^[29, 30] 所示. 三元环的 ECH 在 HPW 提供的质子作用下开环, 形成二级氧鎓离子(I). THF 分子中的氧会同时进攻 I 中的 α -



Scheme 1 Plausible mechanism of cationic ring-opening polymerization of THF

碳原子和 β -碳原子,分别形成 α 型(Ⅱ)和 β 型(Ⅲ)三级氧鎓离子,然后通过这些氧鎓离子引发 THF 开环,实现聚合链增长,最后通过 EG 链转移或者 NaOH 溶液终止聚合反应生成 PTHF. 如示意图 1 中Ⅳ所示,在加入链转移剂 EG 的聚合体系中,发生转移后的活性种 H^+ 可以继续作用 ECH 开环形成二级氧鎓离子(Ⅰ),引发 THF 开环聚合.

2.2 聚四氢呋喃结构表征

PTHF 的 FTIR 如图 1 所示, 3450 cm^{-1} 左右为羟基峰, $2700 \sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 左右为亚甲基和次甲基伸缩振动峰, 1400 cm^{-1} 左右为甲基和亚基的变形振动峰, 1100 cm^{-1} 左右为 $-CH_2-O-CH_2-$ 醚键特征峰, 750 cm^{-1} 左右为 $-CH_2-Cl$ 的伸缩振动峰,这与文献[18]报道的谱图特征一致.

PTHF 的 ^1H -NMR 表征如图 2 所示,其中谱图 B 与文献[18]报道的谱图特征一致. 如图 2 (A, B) 所示,在 $\delta = 3.40$ 、 1.65 处有较为尖锐的质子峰,分别为聚合物链上 $O-CH_2-C$ 和 $C-CH_2-C$ 的质子峰. 如图 2 (a, b) 所示,在 $\delta = 3.40$ 处附近有较多的质子峰,这些质子峰与结构式的归属可参见图 2 (a, b) 和相应结构式. 但对比谱图特征可以发现,未添加 EG 时,聚合物在 $\delta = 3.75$ 、 1.85 和 1.25 处有质子峰,而在添加 EG 的聚合物 PTHF 中未发现. 这是因为,在 THF 阳

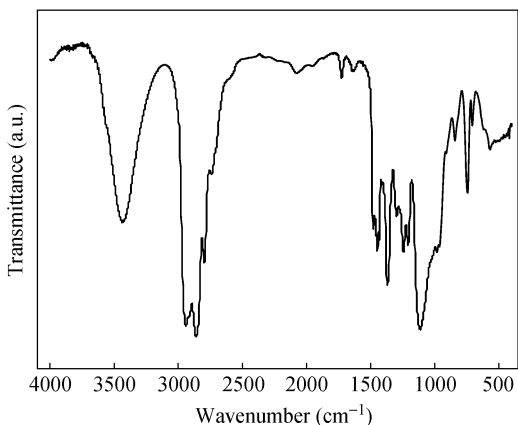


Fig. 1 FTIR spectrum of PTHF

离子开环聚合中,链增长过程可能存在“回咬”反应和链转移反应,生成带环体聚合物和齐聚物等副产物^[30]. 而带环体聚合物中的环状结构上亚甲基不能自旋,使得质子峰向低场移动^[31],化学位移较大,因此 $\delta = 3.75$ 、 1.85 处为环状结构上亚甲基的质子峰. 而 $\delta = 1.25$ 处可能为聚合副产物碳链上的亚甲基质子峰^[31]. $\delta = 4.7$ 处为游离羟基特征峰,可能是由样品受潮含有少量的 H_2O ($\delta = 1.8$) 所致. 如图 2 (a, b) 所示,在 $\delta = 3.25$ 和 $\delta = 3.47$ 处均有质子峰,它们分别为链起始端 α 位次甲基(2)和 β 位亚甲基(2')的特征峰^[29, 31],这是因为链引发过程中同时存在 α 断裂和 β 断裂,形成 α 型(Ⅱ)和 β 型(Ⅲ)三级氧

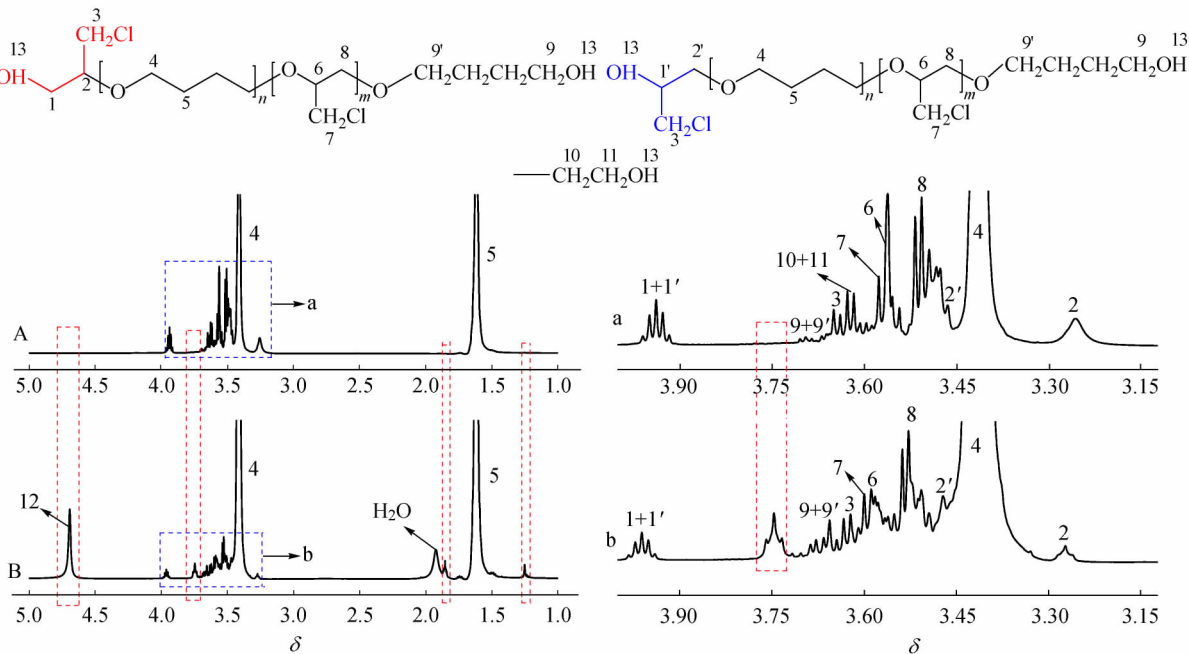


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of PTHF

(A) and (a) (with EG); (B) and (b) (without EG)

鎗离子(见示意图 1). 但由图 2(a, b)可见, $\delta = 3.25$ 处质子峰信号相对较强, 因此, 聚合产物中由 α 型氧鎗离子引发的 PTHF 产物相对较多. 这是因为在二级氧鎗离子 I (见示意图 1) 中, 氯原子具有吸电子作用, 缺电子的 α -碳原子比 β -碳原子更易被单体 THF 中的氧亲核进攻^[27]. 而文献[29]以环氧丙烷(PO)为促进剂时, 由于 PO 上 α 位甲基的供电性作用和空间位阻效应^[32], 聚合体系中较易形成 β 型三级氧鎗离子, 与本文以 ECH 作为促进剂的结果正好相反.

2.3 磷钨酸(HPW)热重分析及其活化温度的影响

磷钨酸($\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)结构中含有 1.5 份组成水、若干份结晶水和结构水^[33]. HPW 结构中亲核能力较强的结晶水会进攻活性种^[28], 导致聚合链增长终止, 因此 HPW 在使用前需活化. 采用热重分析法研究 HPW 失水状况随升温变化, 结果如图 3 所示, 根据热重曲线每个 H₂O 失水百分比, 推测 HPW 结构中水的组成: $n_{\text{组成水}} : n_{\text{结构水}} : n_{\text{结晶水}} \approx 1 : 3 : 5$ (n 代表物质的量), 故 $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中的 $x \approx 12$, 与文献[20]中结果相近.

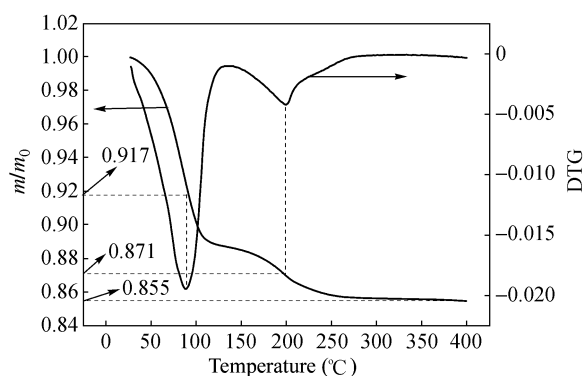


Fig. 3 TG and DTG curves of HPW from 25 °C to 400 °C

将 HPW 分别在 90、130、170、210、250 °C 下活化 2 h 后引发 THF 开环聚合, 实验结果如图 4 所示. 由图可见, 实验选取 170 °C 下活化 2 h 的 HPW 较为合适, 这是因为活化温度低于 170 °C 时, HPW 结构中存在结晶水, 抑制聚合链增长; 活化温度高于 170 °C 时会引起 HPW 结构被破坏, 活性降低.

2.4 链转移剂乙二醇的影响

在无链转移剂 EG 条件下, 单因素考察了聚合时间和 $m_{\text{ECH}}/m_{\text{THF}}$ 对 PTHF 产率和 M_n 的影响, 结果分别如图 5 和图 6 所示. 由图 5 可知, PTHF

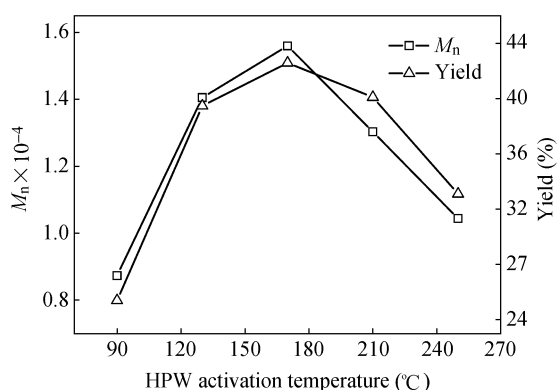


Fig. 4 Effect of HPW activation temperature on PTHF's M_n and yield

Parameters: 2 °C, 20 mL THF, 1 mL ECH, 0.15 g HPW, 3 h

的产率和 M_n 随反应进行而增大, 反应 4 h 后, PTHF 产率增大至 55% 左右, 并趋于缓和. 可能的原因是聚合反应 4 h 后, 体系中 THF 单体浓度变小, 聚合物浓度升高, 反应体系黏度增大, 传质速率降低, 聚合链增长速度有所下降.

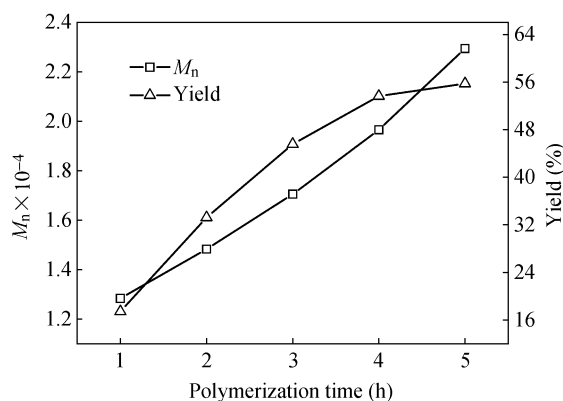


Fig. 5 Effect of polymerization time on PTHF's M_n and yield

Parameters: 2 °C, 20 mL THF, 1 mL ECH, 0.15 g HPW

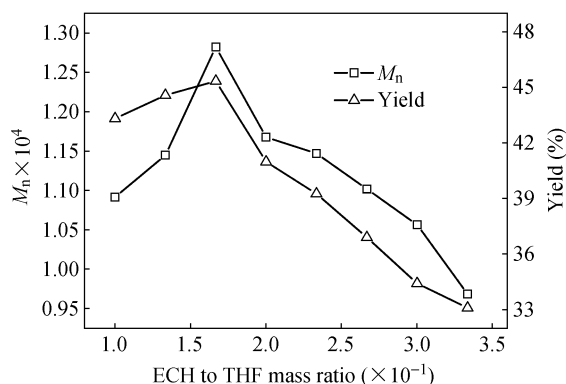


Fig. 6 Effect of ECH to THF mass ratio on PTHF's M_n and yield

Parameters: 2 °C, 20 mL THF, 0.2 g HPW, 3 h

由图 6 可知,随 $m_{\text{ECH}}/m_{\text{THF}}$ 增大, PTHF 产率和 M_n 均先增大后减小,当体系中 $m_{\text{ECH}}/m_{\text{THF}} = 1.7 \times 10^{-1}$ 时 PTHF 产率和 M_n 达到最大,分别为 45% 和 12800. 这是因为在 HPW 能提供足够酸性中心条件下,体系中活性种的量随着加入 ECH 量增大而升高,链增长速度随之加快,使得 PTHF 产率和 M_n 也增大;但体系中 HPW 所能提供的酸性中心数是有限的^[26],加入过量的 ECH 无法与 HPW 作用形成活性种引发 THF 开环,且会抑制聚合链增长,使 PTHF 的产率和 M_n 均下降,与文献[26]结果相吻合.

为了系统考察乙二醇对聚合反应的影响,实验选取聚合温度、聚合时间、 $m_{\text{ECH}}/m_{\text{THF}}$ 、 $m_{\text{HPW}}/m_{\text{THF}}$ 和 $m_{\text{EG}}/m_{\text{THF}}$ 等 5 个因素,建立了如表 1 所示的 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计表,实验结果如表 2 所示. 表 2 中极差分析表明,在实验所选取的条件范围内,对 PTHF 产率影响最大的因素是 ECH,这是因为 ECH 浓度直接决定聚合体系中活性中心浓度,且几乎所有聚合链均由 ECH 起始^[22, 23];对 PTHF 的 M_n 影响最大的因素是 EG,在聚合体系中加入适量的 EG,能有效控制 PTHF 分子量. 同时还发现增大聚合时间、 $m_{\text{ECH}}/m_{\text{THF}}$ 和 $m_{\text{HPW}}/m_{\text{THF}}$,减小 $m_{\text{EG}}/m_{\text{THF}}$ 均有利于提高 PTHF 产率,最高能达到 80% 左右. 与图 5、图 6 和文献[13~16]结果比较,PTHF 产率明显提高;并且通过向体系中引入链转移剂 EG 与 THF 形成络合竞争反应,使 PTHF 的 M_n 控制在 1100~1700 之间,与文献[13~15, 17]结果比较,本文合成的 PTHF 分子量较易控制, MWD 较窄.

Table 1 Level and factor

Factor	Parameters	Level			
		1	2	3	4
A	Polymerization temperature (°C)	10	15	20	25
B	Polymerization time (h)	2	2.5	3	3.5
C	$m_{\text{ECH}}/m_{\text{THF}} (10^{-1})^a$	1.7	2.0	2.3	2.7
D	$m_{\text{HPW}}/m_{\text{THF}} (10^{-2})^a$	1.7	2.3	2.8	3.4
E	$m_{\text{EG}}/m_{\text{THF}} (10^{-2})^a$	3.8	5.0	6.3	7.5

^a $m_{\text{THF}} = V_{\text{THF}} \times \rho_{\text{THF}} = 20 \text{ mL} \times 0.884 \text{ g/mL} = 17.74 \text{ g}$

表 2 中极差分析还表明, PTHF 产率随聚合体系中 ECH 和 HPW 浓度升高而增大,这是因为体系中 ECH 与 HPW 存在协同作用,即活性种数随体系中加入 ECH 和 HPW 量增大而增大,链增长速率随之加快; HPW 的“笼型”结构是 THF 聚合反应的场所^[26],且活性种均由 HPW 与 ECH

作用形成,聚合反应场所和活性种浓度均随聚合体系中 HPW 浓度增大而增大,但体系中加入 THF 量保持恒定,故 PTHF 的 M_n 随 HPW 加入量增大而表现为先增大后减小的趋势.

2.5 链转移剂的作用分析

如表 2 极差分析所示,当聚合反应时间为 2.5 h 时 PTHF 的 M_n 达到最大值. 其原因是因为随着聚合反应进行聚合体系中 THF 单体浓度迅速降低,导致链增长速度小于链转移速度,使得聚合度降低^[34], M_n 也随之下降. 但是当体系中没有链转移剂 EG 时,聚合过程中的增长链具有难终止的特性^[7],活性链可随反应进行而增长(图 5). 由表 2 和图 5 可知, PTHF 产率均随聚合反应过程进行而增大,这是因为发生链转移反应后形成的活性种仍可继续引发 ECH 开环生成氧鎓离子,从而引发 THF 开环,与示意图 1 中Ⅳ相吻合.

由表 2 可知,通过向聚合体系中引入适量链转移剂 EG,聚合产物 PTHF 的 M_n 可控制在 1100~1700 之间. 对比图 5、图 6 和文献[13]和[16]的实验结果,PTHF 分子量得到了有效控制. 此外,PTHF 产率从 50% 提高至 80% 左右,有了明显提高. 这是因为 PTHF 分子量的降低使得聚合反应体系的粘度随着聚合反应的进行变化较小,聚合体系更容易达到混合均匀,即相对于高分子量的聚合体系,仍可保持较高的传质效率,在相同的聚合反应时间内,PTHF 产率得到了提高. 另一方面可能是链转移剂 EG 的加入导致聚合物链缩短,从而破坏了聚合反应平衡,这将在后续研究中进行考察.

如图 7 所示,在未引入 EG 的体系中合成 PTHF 产物有 26% 的小分子齐聚物,分子量分布呈现双峰分布. 可以清楚地发现,在引入 EG 的体系中合成 PTHF,产物分子量分布呈单峰分布,这与图 2 中所示 PTHF 的 ¹H-NMR 结果相吻合. 通过向 HPW/ECH 引发体系中引入适量链转移剂 EG,可有效降低“回咬”反应的发生,且得到的聚合产物 PTHF 分子量在 1100~1700 之间,呈现窄分子量分布. 这是因为在聚合体系中加入亲核试剂 EG 作为链转移剂,能有效降低氧鎓离子的正电性,使氧鎓离子反应性与稳定性达到平衡,这种平衡使增长活性种稳定,副反应减少. 因此,与其他文献结果^[13, 17]相比较,本文合成的 PTHF 分子量得到了较好地控制,且可作为软链段应用于合成聚氨酯弹性体.

Table 2 The experimental results in orthogonal layout

Exp. No.	Level and factor					Result		
	A	B	C	D	E	Yield (%)	M_n^c	MWD ^c
1	1	1	1	1	1	28.4	1338	1.4
2	1	2	2	2	2	52.5	1490	1.5
3	1	3	3	3	3	59.6	1399	1.4
4	1	4	4	4	4	69.2	1220	1.4
5	2	1	2	3	4	30.4	1244	1.3
6	2	2	1	4	3	39.3	1302	1.3
7	2	3	4	1	2	69.0	1435	1.5
8	2	4	3	2	1	73.4	1510	1.8
9	3	1	3	4	2	68.5	1426	1.5
10	3	2	4	3	1	77.9	1685	1.7
11	3	3	1	2	4	24.7	1149	1.3
12	3	4	2	1	3	40.8	1185	1.3
13	4	1	4	2	3	58.8	1272	1.3
14	4	2	3	1	4	38.5	1254	1.3
15	4	3	2	4	1	67.3	1576	1.6
16	4	4	1	3	2	42.3	1334	1.4
I ^a	209.7	186.1	134.6	176.7	247.0			
II ^a	212.1	208.2	191.0	209.4	232.3			
III ^a	211.9	220.6	240.1	210.3	198.5			
IV ^a	206.9	225.7	274.9	244.2	162.7			
I /4	52.4	46.5 (min)	33.7 (min)	44.2 (min)	61.8 (max)			
II /4	53.0 (max)	52.1	47.8	52.4	58.1			
III /4	53.0	55.2	60.0	52.6	49.6			
IV /4	51.7 (min)	56.4 (max)	68.7 (max)	61.1 (max)	40.7 (min)			
Range	1.3	9.9	35.0	16.9	21.1			
I ^{'b}	5447	5280	5123	5212	6109			
II ^{'b}	5491	5731	5495	5421	5685			
III ^{'b}	5445	5559	5589	5662	5158			
IV ^{'b}	5436	5249	5612	5524	4867			
I '/4	1362	1320	1281 (min)	1303 (min)	1527 (max)			
II '/4	1373 (max)	1433 (max)	1374	1355	1421			
III '/4	1361	1390	1397	1416 (max)	1290			
IV '/4	1359 (min)	1312 (min)	1403 (max)	1381	1217 (min)			
Range'	14	121	122	113	310			

^a I , II , III , IV represents the sum of Yield corresponded to number i level of various factors ($i = 1, 2, 3, 4$), respectively. ^b I['] , II['] , III['] , IV['] represents the sum of M_n corresponded to number i level of various factors ($i = 1, 2, 3, 4$), respectively. ^c Calculated from GPC chromatograms

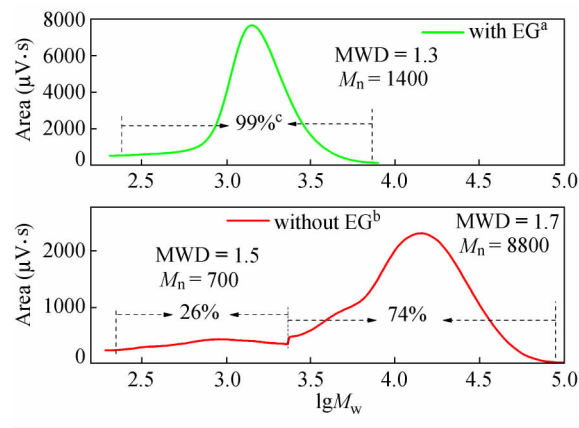


Fig. 7 GPC chromatograms of PTHF in the presence or absence of EG

^a 20 mL THF, 3 mL ECH, 1 mL EG, 0.4 g HPW, 2 h, 20 °C ;
^b 20 mL THF, 3 mL ECH, 0.4 g HPW, 2 h, 20 °C ; ^c Areas % of each peak in GPC chromatograms

3 结论

通过正交试验和单因素考察方法探讨研究了以 HPW/ECH 体系引发 THF 阳离子开环聚合, 并引入链转移剂 EG 控制聚合产物 PTHF 的分子量, 从 12000 ~ 23000 降低至 1100 ~ 1700, 分子量分布明显变窄, 相比较于未加链转移剂, 聚合物产率得到明显提高. 实验结果表明, 对 PTHF 产率影响最大的因素是 ECH, 对 PTHF 分子量影响最大的因素是链转移剂 EG. 通过在 THF 阳离子聚合体系中引入 EG 作为链转移剂, 并与单体 THF 发生络合竞争反应, 可以使增长活性种的反应性和稳定性达到平衡, 链增长过程得到有效控制, 合成工业上不同分子量需求(1000 ~ 2000)的 PTHF; 并且聚合过程中链转移剂 EG 的加入能有效减少聚合产物中由于“回咬”反应反应生成的

带环体聚合物等副产物;除此之外,聚合物分子量的降低使得聚合体系黏度下降,传质效率较高,PTHF 产率因此得到较大程度的提升. 这表

明 HPW/ECH 引发体系具有很高的活性,且链转移剂 EG 能有效控制分子量,它们在 PTHF 合成工业上具有很好的应用和发展前景.

REFERENCES

- 1 Tasdelen M A, van Camp W, Goethals E, Dubois P, Du P F, Yagci Y. *Macromolecules*, 2008, 41: 6034 ~ 6040
- 2 Macit H, Hazer B, Arslan H, Noda I. *J Appl Polym Sci*, 2008, 111: 2163 ~ 2668
- 3 Chen Y, Zhang G L, Zhang H Z. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 269 ~ 275
- 4 Matsuda K, Tanaka Y, Sakai T. *Polym Prep*, 1974, 1: 468 ~ 470
- 5 Yu Guoxing(俞国星), Fan Xiaodong(范晓东), Zhang Xiangyu(张翔宇), Kong Jie(孔杰). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学)*, 2006, 14: 450 ~ 453
- 6 Xu Y J, Pan C Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 3391 ~ 3399
- 7 Pruckmayr G, Wu T K. *Macromolecules*, 1978, 11: 265 ~ 270
- 8 Seon G M, Hall H K. *Macromolecules*, 1986, 19: 3011 ~ 3012
- 9 Guan Y, Zhang W C, Wan G X, Peng Y X, Ji P J, Xu J, Ye M L, Shi L H. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 810 ~ 815
- 10 Marchetti F, Pampaloni G, Repo T. *Eur J Inorg Chem*, 2008, (12): 2107 ~ 2112
- 11 Saegusa T, Matsumoto S. *Macromolecules*, 1968, 1: 442 ~ 445
- 12 Aoshima, Tonomura A, Shochiro. US patent, C08g, 4568775. 1986-02-04
- 13 Pruckmayr, Weir G, Robert H. US patent, C07C, 4120903. 1978-10-17
- 14 Setoyama T, Kobayashi M, Kabata Y, Kawai T, Nakanishi A. *Catalysis Today*, 2002, 73: 29 ~ 37
- 15 Setoyama T, Ookoshi T, Ono I, Kobayashi M, Kabata Y, Kawai T, Nakanishi A, Takeo H. *Catalysis Surveys from Asia*, 2003, 7: 183 ~ 187
- 16 Pan Li(潘丽), Zhang Yin(张因), Jia Zhiqi(贾志奇), Gao Chunguang(高春光), Zhao Yongxiang(赵永祥). *Journal of Molecular Catalysis(分子催化)*, 2011, 25: 130 ~ 137
- 17 Aouissi A, Al-Deyab S S, Al-Shehri H. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(3): 305 ~ 310
- 18 Huang M, Chu W, Liao X M, Dai X Y. *Cataly Lett*, 2011, 141: 1670 ~ 1676
- 19 Chu Wei(储伟). *Catalyst Engineering(催化剂工程)*. 1st ed(第一版). Chengdu(成都): Sichuan University Press(四川大学出版社), 2006, 207 ~ 208
- 20 Micek-Ilnicka A. *J Mole Cataly A: Chem*, 2009, 308: 1 ~ 14
- 21 Zhang Afang(张阿方), Hu Xinping(胡新平), Zhang Guangli(张广利), Zhang Hongzhi(张鸿志). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (6): 752 ~ 755
- 22 Zhang Afang(张阿方), Zhang Guangli(张广利), Zhang Hongzhi(张鸿志). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (4): 502 ~ 505
- 23 Chen Yu(陈宇), Chen Zhengzheng(陈铮铮), Zhang Guangli(张广利), Zhang Hongzhi(张鸿志). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (4): 506 ~ 508
- 24 Chen Yu(陈宇), Zhang Guangli(张广利), Zhang Hongzhi(张鸿志). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3): 372 ~ 374
- 25 Li Shumian(李淑勉), Li Zhancan(李占才), Jiang Lin(蒋玲), Hou Shoujun(侯守君), Fang Shaoming(方少明). *Chemical Research and Application(化学研究与应用)*, 2003, 15: 48 ~ 50
- 26 Yin Hong(尹红), Chen Zhirong(陈志荣), Yang Zheng(杨政), Lu Dewei(吕德伟). *Chemical Reaction Engineering and Technology(化学反应工程与工艺)*, 1999, 15: 288 ~ 294
- 27 Pan Zuren(潘祖仁). *Polymer Chemistry(高分子化学)*. 3rd ed(第三版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 149 ~ 150
- 28 Wu Guanying(武冠英), Wu Yixian(吴一弦). *Control of cationic polymerization and its application(控制阳离子聚合及其应用)*. 1st ed(第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005. 115 ~ 118
- 29 You L X, Hogen-Esch T E, Zhu Y H, Ling J, Shen Z Q. *Polymer*, 2012, 53: 4112 ~ 4118
- 30 Bednarek M, Kubisa P. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 2443 ~ 2447
- 31 Ning Yongcheng(宁永成). *Structral Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy(有机化合物结构鉴定与有机波普学)*. 2nd ed(第二版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2000. 27 ~ 33
- 32 S. Hrkach J, Matyjaszewski K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1995, 33: 285 ~ 298
- 33 Qian Mingxi(钱铭熙). *Modern Chemical Industry(现代化工)*, 1985, (4): 52 ~ 57
- 34 Allcock R, Lampe F W, Mark J E. *Contemporary Polymer Chemistry(当代聚合物化学)*. 3rd ed(原著第三版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006. 240 ~ 241

EFFECT OF ETHYLENE GLYCOL ON POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN AND MOLECULAR WEIGHT OF PRODUCT

Hang-jun Deng, Ji-zhong Chen

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Poly-tetrahydrofuran (PTHF) with controllable molecular weight was synthesized in cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran (THF) using phosphotungstic heteropolyacid (HPW)/epichlorohydrin (ECH) as initiator and ethylene glycol (EG) as chain transfer agent. Effects of various factors (polymerization temperature and time, content of ECH, HPW and EG) on the yield and M_n of PTHF product were comprehensively investigated based on a $L_{16}(4^5)$ orthogonal experimental design. Influence of chain transfer agent EG on THF polymerization was emphatically studied. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to examine the weight loss curve of HPW from 25 °C to 400 °C. Infrared spectra (IR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) and gel permeation chromatography (GPC) were applied to characterize the terminal molecular structure, molecular weight and its distribution (MWD) of PTHF respectively. It was found that the HPW dried at 170 °C for 2 h exhibited the highest activity. The initiator and promotor have synergistic effects on THF polymerization. The addition of EG as chain transfer agent in the cationic ring-opening polymerization of THF can effectively control the chain propagation and depress the back-biting reaction, which is attributed to the complication competition reaction between EG and THF. In the presence of EG, cyclic fraction obviously diminishes in the resulted PTHF product and the M_n of PTHF product decreases from 12000 ~ 23000 to 1100 ~ 1700. Also PTHF's MWD is significantly narrowed changing from bimodal distribution into single peak distribution. Moreover PTHF's yield increases from 50% to 80% because of its higher mass transfer efficiency.

Keywords Tetrahydrofuran, Cationic ring-opening polymerization, Chain transfer agent, Control of molecular weight, Ethylene glycol