

·研究简报·

杂多酸引发四氢呋喃聚合反应*

张阿方 胡新平 张广利 张鸿志**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 杂多酸, 四氢呋喃, 阳离子聚合, 促进剂

八十年代中、后期发现, 杂多酸(HPA)是阳离子聚合反应的良好引发剂^[1,2]. HPA 是一类酸强度比浓硫酸还高的质子酸^[3], 不仅具有易于制备, 结构稳定, 腐蚀性低, 易溶于大多数有机溶剂的特点, 更为重要的是, HPA 可以回收和重复使用. 因此, HPA 作为一类新型阳离子聚合引发剂而受到广泛重视. 但 HPA 引发 THF 聚合反应的研究公开报道甚少, 同时存在引发效率低等问题^[4,5]. 为制得工业中通常使用的中等分子量(600~3000)四氢呋喃聚醚, 专利报道需要大量的引发剂(HPA/THF 重量比为 0.25~1.0), 且聚合物收率低(最高仅达 35%)^[6~8]. Bednarek 等^[4]以低浓度杂多酸 H_3PMoO_4 (与 THF 的重量比为 0.02)为引发剂, 25℃下聚合反应需要进行 500h, 且聚合产物分子量很高, 一般在 $1.15 \times 10^5 \sim 2.30 \times 10^5$. 文献报道在 Lewis 酸引发 THF 聚合反应中, 引入少量小分子三元环醚, 由于其具有较高的开环趋势, 可作为聚合促进剂提高引发效率^[9,10]. 本工作采用低浓度磷钨杂多酸(PW_{12})引发 THF 聚合, 加入少量环氧乙烷(EO)作促进剂, 发现聚合反应速度显著加快, 产物分子量可控, 并发现聚合过程中不存在链终止反应.

1 试剂及聚合操作

THF 的纯化见文献[11, 12], EO 为化学纯($\geq 98\%$). PW_{12} 由河南化学所提供. 聚合反应操作参见文献[11], 聚合条件示于文中附图.

2 分析测试

核磁共振谱在 Bruker ARX-400NMR 核磁谱仪上测定, $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为标准. 聚合物熔点在岛津 DSC-50 热分析仪上测定. 聚醚分子量 $\bar{M}_n$ 在 Waters LC/GPC512 色谱仪上测得, μ -Styragel 50 + $10^2 + 10^3$ nm 凝胶柱, 聚苯乙烯为标准, 溶剂 THF, 流速 1.0 mL/min. 聚醚分子量 $\bar{M}_n$ (gpc)按公式 $\bar{M}_n$ (gpc) = $K \bar{M}_n$ 计算而得, 其中转换系数 K 按文献方法[12]进行测定. 对于含 EO 单元约为 10% (mol 比)的四氢呋喃聚醚, 本实验测得聚醚分子量 $\bar{M}_n$ 在 $1.7 \sim 5.9 \times 10^3$ 范围内时 K 为 0.60.

气相色谱(GC)在岛津 GC-9A 色谱仪上进行, 配以岛津 C-R1B 数据处理仪, FID 检测器和石英毛细管柱(内涂 OV-225). 高纯氢气为载气, 线速 40 cm/s. 分流进样. 柱温 55℃, 进样器 240℃.

* 1998-04-24 收稿; 1998-07-06 修稿; ** 通讯联系人

3 EO 对 PW_{12} 引发 THF 聚合反应的促进作用

PW_{12} 引发 THF 聚合反应在 $-5 \sim 20^\circ\text{C}$ 下进行. 在 PW_{12} 浓度为 $6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (即 HPA/THF 重量比为 0.02) 的聚合体系中引入 3.27% (与 THF mol 比) 的 EO 后, 聚合反应速率明显提高, 反应 7h, 聚合转化率可达 96.6% (见图 1). 而在没有 EO 存在下, PW_{12} 引发 THF 于 0°C 下聚合反应 24h, 没有检出聚合物. 说明 EO 对 PW_{12} 引发 THF 聚合反应有明显的促进作用.

4 水对聚合产物分子量的控制

虽然 EO 可以显著地促进 PW_{12} 引发 THF 聚合, 但产物分子量远高于工业所需产品. 为得到较低分子量的产物, 在聚合体系中引入一定量的水, 结果如图 2 所示. 随体系水含量的提高, 产物分子量明显下降, 且聚合转化率可维持较高水平 ($\sim 60\%$). 同时发现, 当加入水量在 $\text{H}_2\text{O}/PW_{12}$ (mol 比) 高达 30.0 时, 聚合反应仍可正常进行, 聚合转化率可达 68.3%, 产物分子量可控制在 2000 左右, 而按文献[3, 4]报道, 在不加 EO 情况下, 当聚合体系中 $\text{H}_2\text{O}/PW_{12}$ (mol 比) 达 15.0 时, 聚合即不能进行.

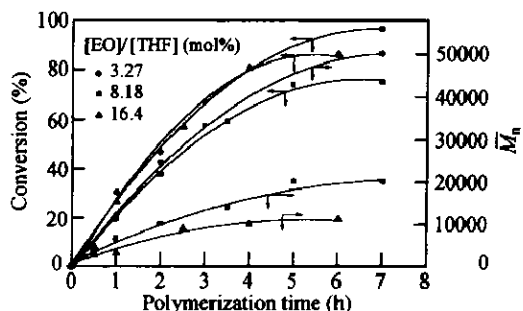


Fig. 1 Effect of EO on the polymerization conversion and the molecular weight of the product

Bulk polymerization at $0 \sim 2^\circ\text{C}$, $[PW_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

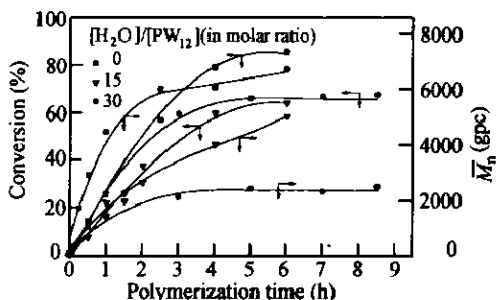


Fig. 2 Effect of water on the polymerization conversion and the molecular weight of the product

Bulk polymerization at $0 \sim 2^\circ\text{C}$, $[PW_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[EO] = 2.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

5 聚合产物表征

由 VPO 及 $^1\text{H-NMR}$ 数据, 按文献[11]方法测得聚合产物端羟基官能度为 2. 分子量为 1000~2900 的聚合产物的熔点在 $12.4 \sim 21.0^\circ\text{C}$ 范围, 较同等分子量四氢呋喃均聚醚的熔点约低 10°C [13], 说明该产物的结晶完善性较低, 有利于用作聚氨酯、聚酯的软段材料 [7, 8].

6 聚合反应动力学

采用 GC 跟踪测定聚合反应过程中 THF 的含量, 依据公式 [14]

$$\ln \frac{[\text{THF}]_0 - [\text{THF}]_e}{[\text{THF}]_t - [\text{THF}]_e} = \int_{t_0}^t k_p [P^*] dt$$

以 $\ln \frac{[\text{THF}]_0 - [\text{THF}]_e}{[\text{THF}]_t - [\text{THF}]_e}$ 对 t 作图, 得一直线 (见图 3), 其斜率为 $k_p [P^*]$. 由此可见反应过程中活性中心浓度维持不变, 即聚合过程中无链终止反应. 按文献[4], 假定杂多酸三个质子均参与引发聚合, 从而活性中心浓度 $[P^*] = 3[PW_{12}]_0$, 计算出 0°C 时表观链增长

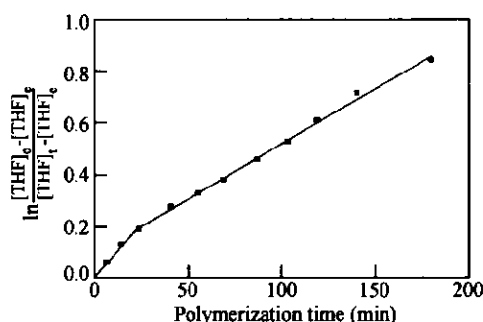


Fig.3 A plot of $\ln \frac{[THF]_0 - [THF]_e}{[THF]_e - [THF]_e}$ versus t for the polymerization of THF

initiated with PW_{12} in bulk at $0^\circ C$

$[PW_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[EO] = 2.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[EG]/[PW_{12}] = 30$;

$[THF]_e = 1.70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($[THF]_e$ value from Ofstead^[16])

速率常数 k_p 为 $3.78 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 与文献[15]报道的离子型 THF 链生长反应速率常数一致。

REFERENCES

- 1 Tonomura S, Aoshima A. *Shokubai*, 1985, 27(6): 389~391
- 2 Aoshima A, Tonomura S. *Kagaku to Kogyo*, 1987, 40(9): 165~167
- 3 Tonomura S. *Hyomen*, 1992, 30: 67~72
- 4 Bednarek M, Brezinska K, Stasinski J, et al. *Makromol Chem*, 1989, 190: 929~935
- 5 Maksimov G M, Golovin A V. *Vysokomol Soed, Ser B*, 1994, 36: 499~503
- 6 Aoshima A, Tonomura S, Imai, H. US Pat, 4 792 627. 1988-10-16
- 7 Aoshima A, Tonomura S, Imai, H. US Pat, 4 638 063. 1987-04-14
- 8 Aoshima A, Tonomura S, Imai, H. US Pat, 4 568 775. 1986-02-04
- 9 Saegusa T, Matsumoto, S. *Kagaku to Kogyo*, 1967, 18: 339~345
- 10 Zhang Hongzhi(张鸿志), Feng Jianrong(冯建荣), Feng Xinde(冯新德). *Chinese Polym Commun(高分子通讯)*, 1986, (5): 384~388
- 11 Zhang Afang(张阿方), Zhang Hongzhi(张鸿志), Yang Huichang(杨惠昌), et al. *Chinese Sci Bull(科学通报)*, 1990, 35: 1882~1885
- 12 Zhang Hongzhi(张鸿志), Meng Xiansheng(孟宪胜), Feng Xinde(冯新德). *Chinese Polym Commun(高分子通讯)*, 1985, (4): 258~262
- 13 Pruckmayr G, Dreyfuss P, Dreyfuss M P. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem Tech*, 4th Ed, John Wiley & Sons, Inc, 1996, 19: 744~764
- 14 Saegusa T. *J Macromol Sci Chem*, 1972, A6(6): 997~1026
- 15 Croucher T G, Wetton R E. *Polymer*, 1976, 17: 205~211
- 16 Ofstead E A. *Polym Prepr*, 1965, 6: 674~676

ETHYLENE OXIDE PROMOTED POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN INITIATED WITH LOW CONCENTRATION OF HETEROPOLYACID

ZHANG Aifang, HU Xinping, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

(*Department of Polymer Science and Engineering, Chemistry Building, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Tetrahydrofuran was polymerized using a heteropolyacid, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW_{12}) in low concentration (molar ratio of $\text{PW}_{12}/\text{THF} \leq 2.5 \times 10^{-3}$) as the initiator and ethylene oxide as the polymerization promoter, which effectively increased the rate and conversion of the polymerization. Water was used to control the molecular weight of the product. The polymerization proceeded well even when the molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{PW}_{12}$ reaches 30. The yield reached 50% ~ 60% per cycle and the average molecular weight could be controlled around 2000. The products were found to be polyether glycol with hydroxyl groups at both ends. The melting point was lower by $\sim 10^\circ\text{C}$ as compared with polytetramethylene ether glycol having the same molecular weight. The concentration of active species maintained unchanged throughout the polymerization, which indicated the absence of chain termination.

Key words Tetrahydrofuran, Cationic ring-opening polymerization, Heteropolyacid, Promoter