

·研究简报·

杂多酸引发四氢呋喃开环聚合反应

IV. 以环氧丙烷为促进剂*

陈 宇 张阿方 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, 环氧丙烷, 促进剂

对杂多酸引发四氢呋喃开环聚合的研究从八十年代中期开始已有不少报道^[1~4], 其引发聚合的活性低, 当杂多酸浓度低时, 聚合反应时间长, 产物分子量大; 而为制得工业通常使用的中等分子量四氢呋喃聚醚二醇, 需要加大量的引发剂, 且聚合收率低(最高仅为35%). 针对以上问题, 本实验室曾对以环氧乙烷(EO)促进低浓度十二磷钨杂多酸 $H_3PW_{12}O_4$ (PW_{12}) 引发四氢呋喃开环聚合反应进行了系统的研究^[5,6], 发现EO对THF聚合具有良好的促进效果, 制得中等分子量聚醚二醇, 转化率达到60%以上. 本文进一步研究了环氧丙烷(PO)对THF聚合的促进作用. PO作为促进剂的优点是PO的沸点为34℃, 高于EO的11℃, 因此更易于操作和贮存; 并且由于PO的甲基的存在, 使得在对聚合物的核磁共振氢谱的分析中可得到更多的关于聚合物结构的信息.

1 原料及聚合操作

THF的纯化见文献[7], PO的纯化^[8]及 PW_{12} 的处理^[5]见文献, 乙二醇为分析纯, 三氟醋酸酐的合成是在三氟醋酸中加入等摩尔量的五氧化二磷, 加热, 收集39.5~40℃的馏份.

聚合方法是在装有温度计和电动搅拌的三口瓶中加入已知量的THF, 在冰浴中冷却至0℃, 然后依次加入已知量的水、PO和 PW_{12} , 剧烈搅拌. 反应到所需时间后, 加入0.5mol/L氢氧化钠水溶液终止, 然后加热蒸掉未反应的THF, 当温度升至95℃时停止加热, 产物用环己烷或甲苯提取, 接着用水洗, 然后减压蒸掉环己烷或甲苯, 最后产物在110℃、真空干燥4h. 所得产物为无色粘稠液体或白色蜡状固体.

2 分析测试

核磁共振谱在Bruker ARX-400 NMR核磁谱仪上测定, $CDCl_3$ 为溶剂, 并加入3~4滴三氟醋酸酐. 通过去偶技术使谱图中的峰得到归属(图1). 聚醚分子量 $\bar{M}_{n(NMR)}$ 由下式得到(其中I代表图中峰的面积):

$$\bar{M}_{n(NMR)} = 2[72(I_i + I_r)/4 + 58(I_j + I_j' + I_r)/3]/[I_a + I_b/2 + I_c/2] = 2[72(I_i + I_r)/4 + 58(I_j + I_j' + I_r)/3]/[I_j/3 + I_b/2 + I_r/3]$$

此公式中假定每个聚醚链含有两个端羟基.

聚醚的分子量 $\bar{M}_n(VPO)$ 是在德国KNAUER气相渗透计上, 以丙酮为溶剂, 温度为37℃, 以八乙酰蔗糖为标准物质测定的.

以聚苯乙烯为参比的聚醚分子量 $\bar{M}_{n(PS)}$ 在Waters LC/GPC515色谱仪上测得, μ -Styragel HT2 + HT3 + HT4凝胶柱, 聚苯乙烯为标样, THF为溶剂, 流速为1.0mL/min. 此方法测得的分子量 $\bar{M}_{n(PS)}$ 是聚醚相对于聚苯乙烯的分子量, 与 $\bar{M}_n$ 之间有如下关系: $\bar{M}_n = K\bar{M}_{n(PS)}$, 其中转换系数K可按文献方法

* 1999-04-07 收稿, 1999-06-29 修稿; 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(基金号 98000122);

** 通讯联系人

[9]进行测定.由表 1 No. 10~12 数据可见, K 值约为 0.48.

3 结果与讨论

由表 1 可以看出 PO 能有效地促进低浓度 PW_{12} (占 THF 投料重量的 2%) 引发 THF 开环聚合, 在 0℃ 经过 3~5h, 产率就基本平稳, 可达到 60% 以上, 而以低浓度 H_3PMoO_4 (占 THF 投料重量的 2%) 为引发剂, 25℃ 聚合反应需 500h, 产物分子量为 1.15×10^5 ^[1]. 在 PO 促进低浓度 PW_{12} 引发 THF 开环聚合的反应中, 当体系中无水或二醇存在时, 产物分子量较高, 通过加入水或二醇, 可以有效地降低产物的分子量, 获得中等分子量(600~3000)聚醚二醇, 且产率在 60% 以上. 而据文献^[2~4]报道, 为制得中等分子量四氢呋喃聚醚, 需大量的引发剂(PW_{12} /THF 重量比为 0.25~1.0), 且收率最高仅达 35%.

Table 1 Polymerization of THF initiated by PW_{12} in the presence of PO

No.	Polymerization condition ^{a)}			Conversion (%)	$M_n(PS)$ $\times 10^{-3}$	$M_n(NMR)$ $\times 10^{-3}$
	[PO] (mol/L)	$[H_2O]/[PW_{12}]$ (molar ratio)	Time (h)			
1	1.00	0	1	17.5	11.8	—
2	1.00	0	2	31.3	19.0	—
3	1.00	0	4	60.5	26.5	—
4	1.00	0	5	69.8	50.0	—
5	1.00	15	4	65.8	10.8	—
6	1.00	30	1.5	26.8	4.29	—
7	1.00	30	3	57.0	6.16	—
8	1.00	30	4	58.0	6.66	—
9	1.00	30	5	64.9	6.99	—
10 ^{b)}	1.00	30	6	58.7	5.78	2.75
11 ^{b)}	1.00	30	7	60.3	5.87	2.85
12	1.14	30	4	57.7	4.73	2.16
13	1.14	30	5	60.8	5.03	—
14	0.57	10	4	51.7	7.36	—
15	0.57	10	5	53.1	8.27	—

a) bulk polymerization at 0~2℃, $[PW_{12}]=6.14 \times 10^{-3}$ mol/L; b) butylene glycol (BG) was used instead of water

本实验室在对 EO 促进 THF 聚合反应的研究中发现, 当 EO 消耗完后, 聚合转化率停止增长, 但活性中心并没有死, 只是形成了休眠链, 不能再使 THF 聚合. 在补加 EO 后休眠链继续增长^[10]. 本文研究的以 PO 为促进剂的 THF 聚合体系与以 EO 为促进剂时的情况相似, 由表 2 可以看出, 按 No. 1 条件反应 6h 后, 聚合反应基本停止, 再补加 PO, 反应体系可以继续聚合, 转化率由 41.6% 提高到约 85.2%, 这说明体系的活性中心并没有死, 也是处于休眠状态.

作为生产嵌段聚醚聚氨酯弹性体的原料的中等分子量的聚醚二醇, 其端羟基平均官能度($\bar{f}$) 是否为 2 对所生成的弹性材料的性能有很大影响, 因此我们对 PO 促进 THF 聚合所得到的聚醚进行了官能度测定, 由表 3 可以看出我们所得的聚合物具有双端羟基结构.

通过¹H-NMR 谱图不仅可以求得聚醚的分子量, 还可以得到更多的关于聚合物结构方面的信息, 图 1 为一个聚醚样品的¹H-NMR 谱, 通过去偶技术使图谱中标注峰的归属得到验证. 通过对图 1 的分析, 我们可以得到关于聚合物结构的如下信息(见表 4).

Table 2 Polymerization of THF with stepwise addition of PO

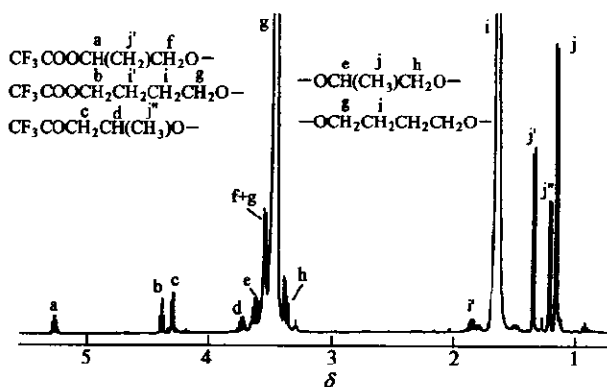
No.	Polymerization condition ^a			Conversion (%)	$\bar{M}_n(\text{PS})$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	[PO] (mol/L)	[H ₂ O]/[PW ₁₂] (molar ratio)	Time (h)			
1	0.57	30	6	41.6	4.07	1.50
2	0.57	30	10	41.7	4.14	1.49
3	0.57	30	48	41.5	4.21	1.50
4	No. 3 + 0.57	—	6	85.2	5.14	1.51
5	0.28	15	24	24.2	4.05	1.54
6	No. 5 + 0.14	—	24	34.9	3.83	1.54

* bulk polymerization at 0~2°C, [PW₁₂] = 6.14×10^{-3} mol/L

Table 3 Average hydroxyl end-group functionality ($\bar{f}$) of products

No.	Polymerization condition ^{a)}			Conversion (%)	$\bar{M}_n(\text{VPO})$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_n(\text{NMR})$ $\times 10^{-3}$	$\bar{f}^d)$
	[PO] (mol/L)	Time (h)	[H ₂ O]/[PW ₁₂] (molar ratio)				
1 ^{b)}	1.00	6	60	38.0	1.50	1.52	1.97
2 ^{b)}	1.00	7	60	38.3	1.49	1.52	1.96
3 ^{c)}	0.57×2	4	30	47.0	1.70	1.71	1.99
4 ^{c)}	0.57×2	6	30	56.9	1.76	1.78	1.98
5	1.14	4	30	57.7	2.10	2.16	1.94

a) bulk polymerization at 0~2°C, [PW₁₂] = 6.14×10^{-3} mol/L; b) BG was used instead of water; c) PO was divided into two parts, and the second part was added after 2 h when the first one was introduced; d) $\bar{f} = \bar{M}_n(\text{VPO})/[\bar{M}_n(\text{NMR})/2] = [\bar{M}_n(\text{VPO})/\bar{M}_n(\text{NMR})] \times 2$

Fig. 1 The ¹H-NMR spectrum of polyether

由表 4 中的数据我们可以看出聚合物中由 PO 形成的羟基的含量均远大于 50%，这一点与以 EO 为促进剂所得结果^[10]相似。由 PO 形成的羟基的含量之所以大于 50%，是由于在聚合反应中 PO 参与了所有的引发过程而形成了链的起始端，亦即所有链都是由 PO 基元起始的，因而—POH 的含量至少为端羟基总数的一半。为了验证所有引发过程都是由 PO 参与的这一结论，我们曾做过对比实验，在相同的反应条件下，不加 PO 的反应在 24h 之后检测不到聚合物，说明只有在 PO 存在下聚合才能顺利、快速地进行，PO 参与了引发过程而形成了链的起始端。

Table 4 Chain structure analysis of products by $^1\text{H-NMR}$

No.	Polymerization condition ^{a)}			PO Moieties in chains (mol %)	$\frac{-\text{POH}^b}{-\text{P}-}$				$\bar{M}_{n(\text{NMR})}$ $\times 10^{-3}$
	PO in feed (mol %)	$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PW}_{12}]$ (molar ratio)	Time (h)		$\frac{-\text{POH}^b}{-\text{P}-}$ (mol %)	$\frac{-\text{POH}_g^c}{-\text{OH}}$ (mol %)	$\frac{-\text{POH}^d}{-\text{OH}}$ (mol %)	$\frac{-\text{OH}_g^e}{-\text{OH}}$ (mol %)	
1	9.0	30	4	14.2	37	33	83	50	2.16
2 ^{b)}	4.5 × 2	30	4	14.9	44	34	83	50	1.71
3 ^{b)}	4.5 × 2	30	6	15.1	44	35	86	50	1.78
4 ^{c)}	7.6	30	6	15.6	37	34	90	44	2.75
5 ^{c)}	7.6	30	7	12.3	36	36	90	47	2.85
6 ^{c)}	7.6	60	6	15.6	49	35	84	50	1.52
7 ^{c)}	7.6	60	7	15.4	49	36	85	50	1.52

a) bulk polymerization at 0~2°C, $[\text{PW}_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; b) PO was divided into two parts, and the second part was added after 2h when the first one was introduced; c) BG was used instead of water; d) content of hydroxyl end-groups attached to PO moieties toward total PO moieties in chains: $-\text{POH}/-\text{P}- = (j' + j'')/(j' + j'' + j)$; e) content of primary hydroxyl end-groups attached to PO moieties toward the total hydroxyl end-groups: $-\text{POH}_g/-\text{OH} = I_g/(2I_a + I_b + I_c)$; f) content of hydroxyl end-group attached to PO moieties toward total hydroxyl end-groups: $-\text{POH}/-\text{OH} = (2I_a + I_c)/(2I_a + I_b + I_c)$; g) content of primary hydroxyls toward total hydroxyl end-groups: $-\text{OH}_g/-\text{OH} = (I_b + I_c)/(2I_a + I_b + I_c)$

此外,通过表 4 中的 $^1\text{H-NMR}$ 数据,我们还得到如下信息:聚合物中伯仲羟基的含量相近及分子量稍大的聚合物中的仲羟基含量稍高一些.由文献[11]可知聚合物中存在由 PO 形成的仲羟基并不妨碍嵌段聚氨酯的制备.少量的 PO 基元引入链中,有利于破坏聚醚链的规整性及形成结晶的完善程度.从而降低了聚醚的熔点,利于操作并改进聚氨酯的性能^[12,13],因此用 PO 促进聚合的方法制得的聚醚在制备嵌段聚氨酯工艺中具有工业应用前景.

REFERENCES

- 1 Bednarek M, Brezinska K, Stasinski J, Kubisa P, Penczek S. Makromol Chem, 1989, 190:929~935
- 2 Aoshima A, Tonomura S, Imai H. US Pat. 4 792 627. 1998-10-16
- 3 Maksimov G M, Golovin A V. Vysokomol Soed, Ser B, 1994, 36:499~503
- 4 Tonomura S. Hyomen, 1992, 30:67~72
- 5 Zhang Afang(张阿方), Hu Xiping(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
- 6 Zhang Afang(张阿方), Zhang Guangli(张广利), Zhang Hongzhi(张鸿志). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (2):244~247
- 7 Zhang Afang(张阿方), Zhang Hongzhi(张鸿志), Yang Huichang(杨惠昌), Feng Xinde(冯新德). Chinese Sci Bull(科学通报), 1990, 35:1882~1891
- 8 Zhang Hongzhi(张鸿志), Zhang Shujie(张书杰), Feng Xinde(冯新德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1988, (4):313~316
- 9 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
- 10 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
- 11 Managadze O K, Barshtein R S, Abramova I M, Ermolina V A. Plasti Massy, 1969, (12):30~32(Russ)
- 12 Aoshima A, Tonomura S, Fu Kui H, Imai H. US Pat. 4, 658, 065. 1987-04-14
- 13 Smetnakina N P, Oprya V Ya, Omelchenko S I, Shchepetkina N I. Lakokrasoch Mater Ikh Primen, 1971, (2):16~19 (Russ) (Chem Abst, 175, 50505)

TETRAHYDROFURAN POLYMERIZATION INITIATED WITH HETEROPOLYACID

IV. PROPYLENE OXIDE AS PROMOTER

CHEN Yu, ZHANG Afang, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

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

Abstract The polymerization of tetrahydrofuran (THF) initiated by heteropolyacid- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW_{12}) in low concentration could be effectively promoted by propylene oxide (PO). The polymerization conversion reached 50 % ~ 60 % after a reaction time around 5 h. Water or butylene glycol was used to control the molecular weight of the product in the range of 1000 ~ 3000. The polymerization started upon addition of PO and stopped with complete consumption of PO, but it would start again when a new portion of PO was added. The average hydroxyl end-group functionality of polyether glycol is close to 2. The ratio of primary and secondary hydroxyl end groups is close to one, and the percentage of the hydroxyl group attached to PO moieties at the polymer chain-ends is higher than 50 % of the total hydroxyl end-groups. All the obtained results inferred that THF polymerization promoted by PO proceeded quite similar to that promoted by ethylene oxide, i. e., PO was necessary in the initiation of THF polymerization to start the propagation of chains, and with the complete consumption of PO the propagating chains transformed into dormant species, which can be re-initiated by the addition of a supplementary portion of PO.

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