

·研究简报·

杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 II. 水的反应行为*

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, 阳离子聚合, 分子量调节剂

前报我们对低腐蚀性非均相的磷钨杂多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW_{12}) 引发体系进行了研究^[1], 发现环氧乙烷(EO)可有效地促进 PW_{12} 引发的四氢呋喃(THF)聚合反应, 大幅度地降低了引发剂用量, 聚合物收率显著提高, 并发现聚合过程中不存在链终止反应. 产物分子量可通过体系中的水含量进行控制, 即使当水加入量在 $\text{H}_2\text{O}/\text{PW}_{12}$ (mol 比) 高达 30 时, 聚合反应仍可正常进行. 而按文献[2, 3]报道, 在不加 EO 情况下, 当聚合体系中 $\text{H}_2\text{O}/\text{PW}_{12}$ (mol 比) 高于 10 时, 聚合即不能进行, 可见水在我们研究的反应体系中有不同的反应行为. 另据文献[2]报道, 少量的水对 PW_{12} 引发 THF 聚合反应活性有促进作用, 且认为水参与了引发反应从而形成链的起始端. 本文进一步对在 EO 促进的低浓度 PW_{12} (系相对于文献上的 $\text{PW}_{12}/\text{THF}$ 重量比为 0.25~1.0 而言, 本文用量仅为 0.02) 引发 THF 聚合反应中, 水的反应行为及其分子量调节作用进行深入研究.

1 试剂及聚合操作

THF 的纯化见文献[4]; EO 为化学纯($\geq 98\%$); PW_{12} 由河南化学所提供; 乙二醇(EG)及 1,4-丁二醇(BG)均为分析纯试剂, 用前减压蒸馏. 聚合反应操作参见文献[4], 聚合条件示于文中附图及表.

2 分析测试

核磁共振谱和 GPC 的测定均按前报所述进行^[1]. 聚合反应液组成的测定是按一定时间隔于反应瓶内定量取样, 直接于气相色谱(GC)上进行分析. 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 40cm/s. 分流进样. 进样器温度 240℃. 色谱柱温度开始稳定在 120℃, 2.1min 后程序升温至 160℃, 升温速度 10℃/min.

3 水对 THF 聚合反应活性的影响

在 EO 促进的低浓度 PW_{12} 引发 THF 聚合反应中, 加入一定量的水使产物分子量大幅度地下降的同时, 也降低了聚合转化率, 见表 1(比较 No 1, 3 及 5; 2, 4 及 6 或 7 及 8). 可见在此反应体系中, 水对聚合反应活性不仅没有促进作用, 反而降低了聚合活性. 由于

* 1998-07-20 收稿, 1998-12-01 修稿; 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目; ** 通讯联系人

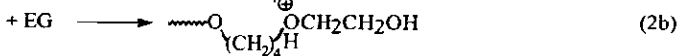
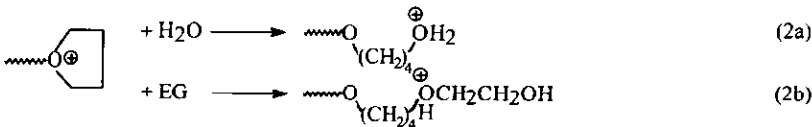
不加 EO 时,如图 1 所示实验条件下不能发生 THF 聚合反应,说明水不能直接参与引发而形成聚合链的起始端.而据文献[2, 3]报道,在不加 EO 促进时,THF 的聚合反应可用高浓度 PW_{12} (PW_{12} /THF 重量比为 50/100)在 60℃ 的高温下直接引发进行,但聚合转化率仅达 25%.这些差异是由文献报道的高浓度 PW_{12} 引发的 THF 聚合反应与本工作采用 EO 促进的低浓度 PW_{12} 引发的 THF 聚合反应机理不同而引起的.在前者体系中,水主要参与形成 PW_{12} 假液相,进一步与 THF 络合,从而参与引发 THF 的聚合反应^[2].而后者体系中的水主要是参与 EO 的水解反应形成 EG 后进而被消耗的(详细讨论见本文第 4 部分).

No	Polymerization condition ^a			Conversion (%)	$\bar{M}_n$ (GPC) $\times 10^{-3}$	MWD
	[EO] (mol·L ⁻¹)	[H ₂ O]/[PW ₁₂] (molar ratio)	Time (h)			
1	2.01	0	1.0	19.0	5.0	1.92
2	2.01	0	4.0	83.5	6.0	3.59
3	2.01	15	1.0	16.3	1.9	1.71
4	2.01	15	4.0	65.0	4.0	1.52
5	2.01	30	1.0	16.3	1.4	1.69
6	2.01	30	4.0	64.2	2.4	1.69
7	1.00	15	4.0	59.0	4.3	1.91
8	1.00	0	4.0	73.8	12.0	2.08
9	1.00	15 ^b	5.5	53.5	3.56	1.62
10	1.00	15 ^c	6.2	60.5	3.32	1.60
11	1.00	30 ^c	6.0	30.2	1.11	1.30

a. Bulk polymerization at 0~2℃, [PW₁₂] = 6.4 × 10⁻³ mol·L⁻¹; b. BG was used instead of water; c. EG was used instead of water

4 水在 THF 聚合过程中的反应行为

采用 GC 跟踪分析 EO 促进的 THF 聚合反应液组成,发现在反应初始阶段即有一定量的 EG 产生,说明体系中的水与 EO 发生了水解反应.而由于在强酸(HClO₄)作用下 EO 于 0℃ 时的水解反应速率常数为 6.3 × 10⁻⁴ s⁻¹^[5],远低于我们测得的 EG 的链移反应速率常数(后者为 1.42 × 10⁻¹ l·mol⁻¹·s⁻¹,其测定将另文发表),可以推测 EO 发生水解反应形成 EG 的同时,尽管浓度很低,EG 也在消耗.由图 1 可见,在反应进行 48min 时可测得由 82% 的 H₂O 转化的 EG,考虑到此时部分 EG 已参与反应被消耗,说明反应体系中的水绝大部分是按(1)式转化成 EG,而不是直接参与链引发反应.因而按式(2a)所示通过链转移反应消耗的水是很少的.水解生成的 EG 又在随后的反应中很快被消耗,其羟基转变为聚醚链的端羟基.其反应过程如式(1)及(2b)所示:



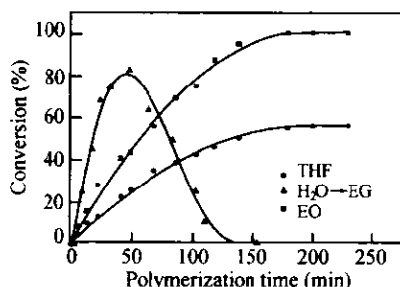


Fig. 1 Reaction behavior of water in THF bulk polymerization at 0°C

$$[\text{PW}_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, [\text{EO}] = 2.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}]/[\text{PW}_{12}] = 30$$

由上分析可以推测,加水与加 EG 应具有相似的效果.事实上不加水而加低分子二醇,如 EG 或 BG,同样对聚合产物分子量具有很好的调节作用.随反应体系中低分子二醇的浓度的增加,产物分子量明显下降(见表 1,比较 No. 9~11 与 No. 4, 7).

5 聚合产物分子量的预测

由前报^[1]及以上分析可见,聚合产物分子量可由外加水或低分子二醇加以严格控制.聚合产物的端羟基主要来自体系中外加的水或低分子量二醇(每个水分子或二醇形成两个端羟基),其次部分端羟基来自引发剂(形成的端基数为引发剂摩尔数的 3 倍)^[1],其余的端羟基则是在终止反应时由外加水与生长链反应所形成.由于本反应体系不存在链终止反应,活性链浓度 $[\text{P}^*]$ 维持不变且为 $3[\text{PW}_{12}]_0$,从而终止反应形成的端羟基浓度应等于 $[\text{P}^*]$,也为引发剂摩尔数的 3 倍.因此聚合物链端基数为上述三者之和, $3[\text{PW}_{12}] + 2[\text{HOROH}] + 3[\text{PW}_{12}]$.

随着反应的进行,水或低分子量二醇均被转化进而形成聚合物链端羟基.又由于聚醚链端羟基官能度为 2,从而反应中后期产物分子量可以按下式计算:

$$\bar{M}_n = \frac{\Delta[\text{THF}] \times 72 + \Delta[\text{EO}] \times 44}{(3 + R) \times [\text{PW}_{12}]_0} + 18 \quad (3)$$

其中 R 表示水或二元醇与 PW_{12} 的摩尔比.

Table 2 Verification of the prediction of molecular weight of copolyether

No	Polymerization conditions ^a			Conversion (%)	Content of EO moieties in chains (mol%) ^b	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	
	$[\text{EO}]$ (mol·l ⁻¹)	$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PW}_{12}]$	Time (h)			Calc.	Found ^b
1	1.00	15 ^c	1.0	20.4	11.1	1.71	1.66
2	1.00	15 ^c	5.5	53.5	13.2	3.60	3.56
3	1.00	5	1.5	54.9	12.0	4.15	4.02
4	2.01	15	1.0	16.3	10.3	1.43	1.34
5	2.01	0	0.3	5.1	8.99	2.69	2.71
6	2.01	30	7.0	67.2	19.2	3.22	3.04
7	2.01	30	8.5	68.3	20.6	3.27	3.00
8	0.50	5	2.0	36.3	6.4	6.66	6.36

a. Bulk polymerization at 0°C, $[\text{PW}_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b. Calculated from ¹H-NMR spectra; c. BG was used instead of water

按上式计算所得的产物分子量与 $^1\text{H-NMR}$ 实测值基本一致(表2).因此,产物分子量可按分子量调节剂、引发剂的用量及聚合转化率式(3)预测.

致谢 蒙河南省科学院化学所赵天增研究员及本学院潘熹歧副教授在 NMR 测试和本学院黄爱今副教授在 GC 测试工作中热情协助,特致谢忱.

REFERENCES

- 1 Zhang Afang(张阿方), Zhang Guangli(张广利), Zhang Hongzhi(张鸿志). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1998, (6):771~775
- 2 Tonomura S. *Hyomen*, 1992, 30:67~72
- 3 Bednarek M, Brezinska K, Stasinski J, Kubisa P, Penczek S. *Makromol Chem*, 1989, 190:929~935
- 4 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
- 5 Parker R E, Isaacs N S. *Chem Rev*, 1959, 59:737~799

THTRAHYDROFURAN POLYMERIZATION INITIATED WITH HETEROPOLYACID

II. REACTION BEHAVIOR OF WATER

ZHANG Afang, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

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

Abstract The reaction behavior of water in tetrahydrofuran polymerization initiated by a heteropolyacid, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in the presence of ethylene oxide was studied. The variation of components during polymerization was monitored by gas chromatography. Most of water was converted in the earlier stage of the polymerization into ethylene glycol, which was consumed in the subsequent reaction process through chain transfer reaction. Water could not take part in the initiation reaction to start a polymer chain and might reduce the activity of the polymerization. Low molecular weight glycol such as ethylene or butylene glycol has a similar effect with water on controlling the molecular weight of the polymer. The molecular weight of the product can be predicted by an equation based upon concentrations of molecular weight controller and heteropolyacid, and conversion of polymerization.

Key words Tetrahydrofuran, Cationically ring-opening polymerization, Heteropolyacid, Molecular weight controller