

·研究简报·

杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 Ⅲ. 环氧乙烷对聚合反应的影响

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, 环氧乙烷

最近我们研究发现环氧乙烷(EO)可有效地促进低腐蚀性磷钨杂多酸(PW_{12})引发的四氢呋喃(THF)聚合反应,产物分子量可通过体系中水或低分子二醇的含量进行控制^[1,2].而在没有EO存在时,相似条件下 PW_{12} 引发THF聚合反应24h,没有检出聚合物^[1].EO在进行阳离子聚合反应时会伴生较多副反应^[3,4].因此本文则对 PW_{12} 引发的THF聚合过程中EO的反应行为进行研究.

1 试剂,聚合操作与分析测试

1,4-丁二醇(BG),1,6-己二醇(HG)及EG均为分析纯试剂,用前减压蒸馏. THF,EO, PW_{12} 等试剂处理,聚合操作,¹H-NMR及GC测定均参见前报^[1,2].

2 EO对THF聚合反应的促进作用

EO促进的 PW_{12} 引发的THF聚合反应中采用GC跟踪分析EO促进的反应液组成,发现EO随着

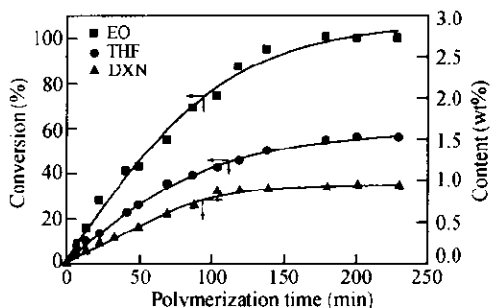


Fig. 1 Reaction behavior of EO in the polymerization of THF initiated by PW_{12} at 0°C

$[PW_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$[EO] = 2.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[H_2O]/[PW_{12}] = 30$

反应的进行而逐步被消耗.一旦EO耗尽,体系中THF的浓度即维持不变(见图1),说明此时聚合反应不再进行.但在体系中补加一定量的EO后,聚合反应又继续进行,直至EO再次耗尽后反应再次停止(比较表1中No.13及14, No.15及16),说明用低浓度 PW_{12} 在0°C下引发的THF聚合反应只有在EO存在下方能进行.聚合过程中反应停止时聚合活性中心并未死亡,只是在EO消耗完后形成休眠状态,不能再使THF聚合.由此推断只有EO能够参与引发反应,因此所有的聚合物链均应由EO起始.考虑到聚合链进一步可与反应体系中的EG,EO或产生的DXN进行链转移或共聚反应,从而进一步在链的另一端形成与EO单元相连的端羟基,因此聚合物中连接于EO单元的端羟基占总羟基的含量应

* 1998-09-21 收稿, 1998-12-18 修稿;高等学校博士学科点专项科学研基金资助项目(编号 98000122);

** 通讯联系人

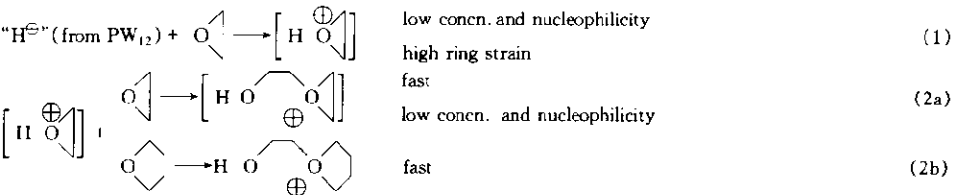


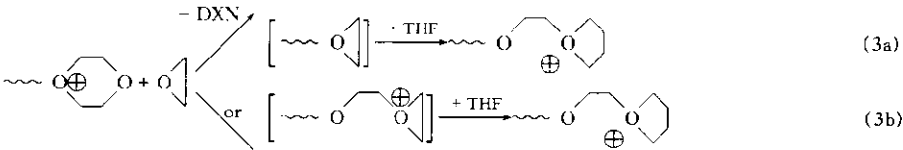
Table 1 Polymerization of THF initiated by PW₁₂ in the presence of EO

No	Polymerization conditions ^a			Yield (%)	Conversion of EO into DXN(%)	Content of EO moieties in chains(mol%) ^b	$\overline{M}_n^b$ $\times 10^{-3}$	-EOH/OH ^{b,c} (mol %)
	[EO] (mol·L ⁻¹)	[H ₂ O]/[PW ₁₂] (mol ratio)	Time (h)					
1	2.01	0	0.3	5.1	2.1	9.0	2.71	52.0
2	2.01	0	4.0	84.0	25.4	12.4	7.99	76.0
3 ^d	2.01	5	0.5	7.1	2.2	7.9	2.28	54.6
4 ^d	2.01	5	6.0	78.7	16.8	17.1	7.87	80.8
5	2.01	30	0.5	11.6	3.2	10.2	1.56	63.2
6	2.01	30	1.0	16.3	5.8	13.1	1.74	68.9
7	2.01	30	7.0	67.2	11.5	19.2	3.04	88.2
8	2.01	30	8.5	68.3	12.3	20.6	3.00	87.8
9	1.00	15 ^e	0.5	7.5	~0	9.8	1.00	57.5
10	1.00	15 ^e	1.0	20.4	2.5	11.1	1.66	66.3
11 ^g	2.01	30 ^f	0.5	30.8	~0	16.7	1.07	72.1
12 ^g	2.01	30 ^f	2.4	70.4	3.2	23.8	1.20	80.1
13 ^g	1.00	30 ^h	3.0	14.5	~0	23.5	1.01	93.8
14 ^g	No.13 + 1.00 ⁱ	—	3.0	30.2	47.4	26.9	1.11	94.6
15	1.00	18	5.5	25.0	25.0	21.5	1.00	63.4
16	No.15 + 1.00 ⁱ	—	4.0	45.0	50.0	30.0	1.38	69.2

a) Bulk polymerization at 0℃, [PW₁₂] = 6.14 × 10⁻³ mol·L⁻¹, b) Calculated from ¹H-NMR spectra; c) -EOH represents the hydroxyl end-group at copolyether chains attached to EO moieties; d) Polymerization temperature - 5℃; e) BG was used instead of water; f) HG was used instead of water; g) [PW₁₂] = 1.54 × 10⁻² mol·L⁻¹; h) EG was used instead of water, i) EO was added after the first dormancy reached

虽然 EO 的亲核性比 THF 为低,但其环张力比 THF 要大得多,前者为 27.3kcal/mol,而后者仅为 5.6kcal/mol^[5]. 因此一旦 EO 与 H⁺ 结合(如反应式 1),则很快与围绕在 PW₁₂ 质子活性中心周围溶剂化的 THF 进行反应(如反应式 2b),从而必定在链起始端形成与羟基相连的 EO 单元结构. 由于 EO 的亲核性及浓度均比 THF 低,因此 EO 按反应式 2a 方式参与链增长反应的几率较低.

随着反应的进行,EO 被完全消耗,由反应产生的休眠链(主要为二氧六环三级氧鎓离子形式)不能再引发 THF 聚合^[6],此时聚合反应不再进行. 当向体系中补加 EO 后,由于 EO 的环张力大,能与稳定的二氧六环三级氧鎓离子作用从而再次引发 THF 聚合. 事实上,EO 阳离子均聚反应中用¹H-NMR 观测到的活性中心为二氧六环三级氧鎓离子,可见其可使单体 EO 进行链生长^[3]. 因此 EO 参与的再引发反应过程可表示如下:



3 二氧六环(DXN)的形成

在 PW_{12} 引发的 THF 聚合反应中, 加入 EO 后很快产生 DXN, 且其含量随着反应转化率的提高而提高(见图 1). 体系中 EO 的浓度越高, 形成的 DXN 浓度也越高, EO 转化为 DXN 的转化率最高可达 25%. 但加入二元醇则明显抑制 DXN 的生成(见表 1, 比较 1~8 和 9~14), 而且二元醇对形成 DXN 的抑制作用随其浓度的增加而提高.

而在 EO 补加试验中, EO 转化为 DXN 的最高转化率可达 50% (比较表 1 No. 13 和 14). 这是由于在反应中后期, 体系中的水或低分子二醇均转化到聚合物链上, 而聚合物链端羟基的反应活性相对于反应初期的水或低分子二醇均较低^[2], 从而降低了对 EO 转化形成 DXN 的抑制作用. DXN 的形成表明 PW_{12} 引发的聚合反应是按活性链增长机理(ACE)进行的(反应式 4), 而在反应初期低分子二醇对 EO 转化为 DXN 的抑制作用, 是由于在水或低分子二醇存在下部分 EO 的反应按活性单体机理(AM)进行(反应式 5)及活性中心向低分子二醇端羟基链转移(反应式 6)而造成.

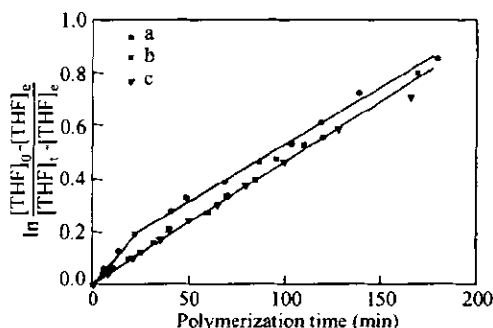
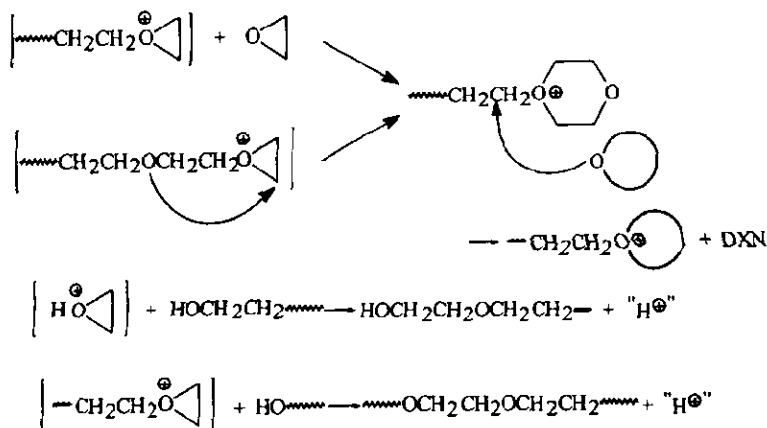


Fig. 2 Kinetic curves of polymerization with stepwise additions of EO

Bulk polymerization at 0°C , $[PW_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $([\text{THF}]_0 = 1.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^7$

a) $[\text{EO}] = 2.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[PW_{12}] = 30$; b) The time was recorded as the supplementary amount of EO ($1.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) was added after 18h of reaction a; c) The polymerization time was recorded as another $1.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EO was added after 24h of reaction b

正是由于反应体系中 DXN 的含量随着反应转化率的提高而提高, 从而活性中心向 DXN 的转移反形成主要以二氧六环三级氧鎓离子形式的休眠链, 加碱终止反应则形成 $\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 端基结构, 导致聚合后期链端连接于 EO 单元的羟基含量有所提高(见表 1, 比较 1 和 2; 3 和 4; 5, 6, 7 和 8; 9 和 10; 11

和 12;13 和 14 与 15 和 16)。

4 聚合反应动力学

对 EO 多次补加情形下 THF 聚合反应动力学进行了研究,依公式^[1]

$$\ln \frac{[\text{THF}]_0 - [\text{THF}]_e}{[\text{THF}]_t - [\text{THF}]_e} = \int_0^t k_p [\text{P}^*] dt \quad (7)$$

式中 $[\text{THF}]_0$ 、 $[\text{THF}]_t$ 及 $[\text{THF}]_e$ 分别表示反应时间为 0, t 及平衡时 THF 的浓度, k_p 及 $[\text{P}^*]$ 分别表示链增长反应速率常数及活性中心浓度。

以 $\ln \frac{[\text{THF}]_0 - [\text{THF}]_e}{[\text{THF}]_t - [\text{THF}]_e}$ 对时间 t 作图,发现分批补加 EO 情形下均得到直线,且斜率与补加前者基本不变(见图 2),说明 k_p 与 $[\text{P}^*]$ 的乘积为常数。由于链增长反应都是活性中心与 THF 反应,故 k_p 应为常数,则 $[\text{P}^*]$ 在补加 EO 前后也应相同,即 $[\text{P}^*]$ 都为 $3[\text{PW}_{12}]^{[1]}$,说明即使在 EO 多次补加情形下,THF 聚合反应过程中活性中心浓度仍维持不变。

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): 752 ~ 755
- 2 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
- 3 Libiszowski L, Szymanski R, Penczek S. *Makromol Chem*, 1989, 190: 1225 ~ 1232
- 4 Robinson I M, Pruckmayr G. *Macromolecules*, 1979, 12(6): 1043 ~ 1047
- 5 Penczek S, Kubisa P, Matyjaszewski K. *Adv Polym Sci*, 1980, 37: 4 ~ 6
- 6 McKenna J M, Wu T K, Pruckmaryr G. *Macromolecules*, 1977, 10(4): 877 ~ 879
- 7 Ofstead E A. *Polym Prepr*, 1965, 6: 674 ~ 676

TETRAHYDROFURAN POLYMERIZATION INITIATED WITH HETEROPOLYACID

III. REACTION BEHAVIOR OF ETHYLENE OXIDE

ZHANG Afang, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

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

Abstract Reaction behavior of ethylene oxide in the polymerization of tetrahydrofuran initiated by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was studied. The polymerization started upon addition of ethylene oxide, and stopped with complete consumption of ethylene oxide, but started again when a new portion of EO was added, and also stopped after the new portion of EO was exhausted again. Part of ethylene oxide was transformed into dioxane at the fairly beginning of polymerization in the presence or absence of water, but the formation of dioxane could be suppressed by the addition of ethylene glycol. Kinetic data showed that the concentration of propagating species maintained constant during the polymerization with stepwise addition of EO. A reaction mechanism was postulated based on the structure analysis of the product and kinetics study.

Key words Tetrahydrofuran, Cationic ring-opening polymerization, Heteropolyacid, Ethylene oxide