

·研究简报·

杂多酸引发四氢呋喃开环聚合反应

VI. 以环氧氯丙烷为促进剂*

陈 宇 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, 环氧氯丙烷, 促进剂

在以低浓度杂多酸(HPA)催化四氢呋喃(THF)聚合反应中,我们曾采用环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)为促进剂,发现它们都具有很好的促进效果^[1,2],并且活性相近.在以三氟化硼(BF₃)为催化剂的四氢呋喃正离子开环聚合反应中,促进剂的活性次序为:ECH(环氧氯丙烷)>PO-EO^[3].在HPA催化THF聚合反应中,ECH是否仍具有高的促进活性是本文研究的目的.

1 原料及聚合操作

THF的纯化见文献[4],ECH的纯化见文献[5],十二磷钨杂多酸(PW₁₂)的处理见文献[1],三氟醋酸酐的合成方法和聚合反应的操作均见前文^[2].

2 分析测试

核磁共振谱在Bruker ARX-400 NMR核磁谱仪上测定,CDCl₃为溶剂,并加入过量的三氟醋酸酐.聚醚分子量 $\bar{M}_{n(NMR)}$ 通过对氢谱(图2)的分析由下式得到(其中I代表图中峰的面积):

$$\bar{M}_{n(NMR)} = 2[72(I_i + I_{i'})/4 + 92(I_a + I_c + I_d + I_e + I_f + I_g)/5]/[I_a + I_b/2]$$

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 $\bar{M}_{n(S)}$ 是在Waters LC/GPC515色谱仪上测得的, 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.聚醚分子量 $\bar{M}_{n(GPC)}$ 按公式 $\bar{M}_{n(GPC)} = K\bar{M}_{n(S)}$ 计算而得,其中转换系数K按文献方法[6]进行测定.对于含ECH单元为6.8~9.6mol%的四氢呋喃聚醚,本实验

测得聚醚分子量 $\bar{M}_{n(S)}$ 在 $2.2 \sim 3.5 \times 10^3$ 范围内时K值为0.50(见表1).

Table 1 Determination of K values for copolyethers

No	Content of ECH moieties in copolyether (mol %)	$\bar{M}_{n(S)}$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_{n(NMR)}$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_{n(VPO)}$ $\times 10^{-3}$	K ^b
1	7.3	2.21	1.11	1.06	0.49
2	6.8	2.79	1.39		0.50
3	7.0	3.44	1.72		0.50
4	9.6	2.93	1.45	1.54	0.51
5	8.9	3.19	1.62	1.60	0.50
Mean value of K					0.50

* Calculated from ¹H-MR spectrum as shown in figure 2

^b K = $\bar{M}_{n(NMR)}/\bar{M}_{n(S)}$ or $\bar{M}_{n(VPO)}/\bar{M}_{n(S)}$

3 结果与讨论

从表2看出ECH能有效地促进低浓度PW₁₂(占THF投料重量的2%或5%)引发THF开环聚合,在4~6h就能达到高转化率.而据文献报

Table 2 Polymerization of THF initiated by PW₁₂ in the presence of ECH

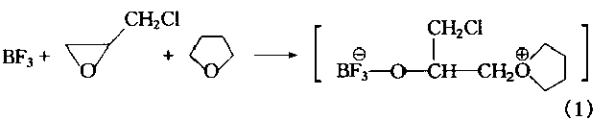
No	Polymerization condition ^a		Conversion (%)	$\bar{M}_{n(GPC)}$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	[H ₂ O]/[PW ₁₂] (molar ratio)	Time (h)			
1	0	4	62.0	8.85	1.71
2	10	4	56.4	4.61	1.48
3	10	6	69.2	5.30	1.54
4	10	8	75.2	8.55	1.54
5	15	4	28.5	2.18	1.56
6	15	5	40.0	2.32	1.65
7	15	6	49.6	2.49	1.55
8 ^b	5	3.5	82.0	4.50	1.76
9 ^b	15	5	74.6	2.35	1.55
10 ^b	15	6	85.0	2.59	1.55
11 ^b	20	6	49.7	1.60	1.42

^a Bulk polymerization at 0~2℃, [ECH] = 1.00 mol·L⁻¹, [PW₁₂] = 6.14 × 10⁻³ mol·L⁻¹

^b [PW₁₂] = 1.54 × 10⁻² mol·L⁻¹

道^[7],在没有促进剂存在下,需反应 500h 才能达到高的转化率.在 ECH 促进低浓度 PW_{12} 引发 THF 开环聚合的反应中,当体系中无水,产物分子量较高,通过加入水,可以有效地降低产物的分子量.

从图 1 可以看出促进剂 EO 和 PO 的活性相近,而高于 ECH,这与以 BF_3 为催化剂时促进剂的活性次序不同.在后一种情况,三元环醚与 BF_3 有 THF 存在下首先形成两性离子^[8](如式 1):



由于 ECH 单元中有氯原子的拉电子作用,从而有利于两性离子的形成,故 ECH 的促进活性高.而在 HPA 催化中,三元环醚首先与 HPA 中的质子形成质子化环醚,其难易程度是与三元环醚的亲核性有关,ECH 中氯原子的拉电子作用降低了它的氧原子的亲核性.两种引发反应机理不同,因而促进活性次序不同.从图 1 还可以看出,聚合体系中作为分子量调节剂的水用量增加时,ECH 促进剂体系所受到的影响最大,其聚合转化率随水量加大而急剧下降,亦即促进剂活性急剧降低.对于这一实验现象正在作进一步研究.

本实验室在对 EO 或 PO 促进 THF 聚合反应的研究中发现,当促进剂消耗完后,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.在补加促进剂后休眠链继续增长^[9].本文研究的以 ECH 为促进剂的 THF 聚合体系与以 EO 或 PO 为促进剂时的情况相似.由表 3 看出,按 No.1 条件反应 48h 后,聚合反应基本停止,再补加 ECH,反应体系可继续聚合,6h 后转化率由 61.3% 提高到约 86.4%,说

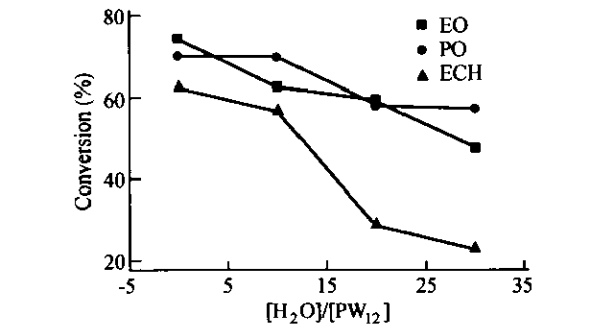


Fig. 1 Effect of water on the conversion of THF polymerization in the presence of promoter at 0℃
 $[PW_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[EO] = [PO] = [ECH] = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

明体系的活性中心并没有死,也是处于休眠状态.

Table 3 Polymerization of THF with stepwise addition of ECH

No.	Polymerization condition ^a			Conversion (%)	$\bar{M}_{n(\text{GPC})}$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ $\times 10^{-3}$
	[ECH] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[H_2O]/[PW_{12}]$ (molar ratio)	Time (h)			
1	0.50	35	6	13.0	1.16	1.47
2	0.50	35	10	21.6	1.29	1.37
3	0.50	35	24	60.0	1.90	1.60
4	0.50	35	48	61.3	1.76	1.57
5	No. 4 + 0.50	—	6	86.4	2.09	1.51
6 ^b	0.50	20	24	68.5	2.06	1.47
7 ^b	No. 6 + 0.50	—	24	87.4	2.12	1.45

^aBulk polymerization at 0~2℃, $[PW_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
^b $[PW_{12}] = 1.54 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

通过 VPO 和 ¹H-NMR 方法,对聚合物的官能度进行了分析,由表 4 可以看出,所得到的聚合物的平均官能度为 2.

Table 4 Average hydroxyl end-group functionality ($\bar{f}$) of products

No	Polymerization condition ^a			Conversion (%)	$\bar{M}_n(\text{VPO})$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_n(\text{NMR})^b$ $\times 10^{-3}$	$\bar{f}^c$
	[ECH] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Time (h)	$[H_2O]/[PW_{12}]$ (molar ratio)				
1	1.00	7	30	16.5	1.06	1.11	1.91
2	1.00	5	20	33.6	1.54	1.45	2.12
3	1.00	6	20	49.7	1.60	1.62	1.98

^aBulk polymerization at 0~2℃, $[PW_{12}] = 1.54 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
^bCalculated from ¹H-NMR spectrum as shown in figure 2
^c $\bar{f} = \bar{M}_n(\text{VPO})/[\bar{M}_n(\text{NMR})/2] = [\bar{M}_n(\text{VPO})/\bar{M}_n(\text{NMR})] \times 2$

图 2 给出以 ECH 为促进剂所得 THF 聚醚(表 5 中的 No.3 为例)的 ¹H-NMR 谱,通过 ¹H-NMR 谱图分析不仅可以按第 2 节给出的公式求得聚醚的分子量 $\bar{M}_n(\text{NMR})$,还可以得到更多的关

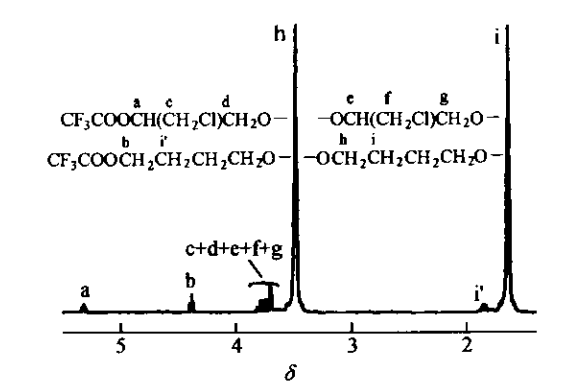


Fig. 2 ¹H-NMR chemical shift assignments of copolyether after esterifying with $(CF_3CO)_2O$

Table 5 Chain structure analysis of products by $^1\text{H-NMR}$

No	Polymerization condition ^a		Conversion (%)	ECH moieties in chains (mol%)	$\frac{-\text{EOH}^c}{-\text{E-}}$ (mol%)	$\frac{-\text{EOH}^d}{-\text{OH}}$ (mol%)	$\frac{-\text{EOH}_{\text{pr}}^e}{-\text{EOH}_{\text{sec}}}$ (molar ratio)	$\bar{M}_n(\text{NMR})$ ($\times 10^{-3}$)
	$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{PW}_{12}]}$	Time (h)						
1	35	4	23.6	6.8	83	59	0	1.39
2	35	6	37.4	7.0	95	77	0	1.72
3 ^b	30	7	16.5	7.3	68	59	0	1.11
4 ^b	20	5	33.6	9.6	79	74	0	1.45
5 ^b	20	6	49.7	8.9	83	81	0	1.62

^aBulk polymerization at $0\sim 2^\circ\text{C}$, $[\text{PW}_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{ECH}] = 8.4\%$ (molar ratio); ^b $[\text{PW}_{12}] = 1.54 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ^cContent of hydroxyl end-groups attached to ECH moieties toward total ECH moieties in chain; ^dContent of hydroxyl end-groups attached to ECH moieties toward total hydroxyl end-groups; ^eMolar ratio of primary and secondary hydroxyl end-groups attached to ECH moieties

于聚合物结构方面的信息(列于表 5)。

由表 5 可以看出,聚合物链中 ECH 单元的含量与 ECH 的投料量相似,而在由 EO 或 PO 促进所得的聚合物中 EO 或 PO 单元的含量为其投料量的 2 倍左右^[2,9]。由此可以推断出 EO 和 PO 进入聚合物链中的速度快于 ECH;链中大多数 ECH 单元与端羟基相连接,这说明通过共聚方式进入

聚合物链中的 ECH 含量很少;聚合物中由 ECH 形成的羟基的含量均远大于 50%,这与 EO 和 PO 为促进剂所得结果^[9]相似,可能说明其引发机理也与 EO 为促进剂时相似,即 ECH 参与引发过程而形成了链的起始端,而所有链都是由 ECH 基元起始的;聚合物中没有检测到由 ECH 形成的伯羟基;所有的伯醇端基均与 THF 基元相连。

REFERENCES

- 1 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
- 2 Chen Yu(陈宇), Zhang Afang(张阿方), Zhang Guangli(张广利), Zhang Hongzhi(张鸿志). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, (5): 642~645
- 3 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
- 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 Zhang Hongzhi(张鸿志), Dong Liming(董利明), Meng Xiansheng(孟宪胜), Feng Xinde(冯新德). *Polym Commun* (高分子通讯), 1985, (5): 397~401
- 6 Zhang Hongzhi(张鸿志), Meng Xiansheng(孟宪胜), Feng Xinde(冯新德). *Polym Commun* (高分子通讯), 1985, (4): 258~262
- 7 Bednarek M, Brezinska K, Stasinski J, Kubisa P, Penczek S. *Makromol Chem*, 1989, 190: 929~935
- 8 Penczek S, Kubisa P, Matyjaszewski K. *Adv Polym Sci*, 1980, 37: 29~30
- 9 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

TETRAHYDROFURAN POLYMERIZATION INITIATED WITH HETEROPOLYACID

VI. EPICHLOROHYDRIN AS PROMOTER

CHEN Yu, 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 concentrations could be effectively promoted by epichlorohydrin(ECH). However, the promotion activity of ECH is lower than that of EO or PO, especially when water was introduced. The polymerization started upon addition of epichlorohydrin. When the polymerization has stopped, it could be re-initiated with the addition of a new portion of ECH. The products were found to be copolyether glycols with hydroxyl groups at both ends. The percentage of the hydroxyl group attached to ECH moieties at the polymer chain-ends was higher than 50% of the total hydroxyl end-groups. Most of the ECH moieties in chains attached to hydroxyl end groups, and no primary hydroxyl groups derived from ECH could be detected.

Key words Tetrahydrofuran, Epichlorohydrin, Heteropolyacid, Promoter