

· 研究简报 ·

杂多酸引发四氢呋喃开环聚合反应*

Ⅶ. 以氧杂环丁烷为促进剂

陈 宇 陈铮铮 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, 氧杂环丁烷, 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)、环氧丙烷(PO)和环氧氯丙烷(ECH)等三元环醚为促进剂,发现它们对聚合反应都具有很好的促进效果^[1-3]. 本文进一步研究了具有四元环醚结构的氧杂环丁烷(OX)对 THF 聚合的促进效果. OX 用作促进剂有以下优点,由 OX 促进 THF 聚合所得聚醚的端羟基为伯羟基,作为生产嵌段聚醚氨酯或嵌段聚醚弹性体的原料具有与四氢呋喃均聚醚相似的高反应活性;与 EO 相比,后者虽然促进 THF 聚合所得聚醚的端羟基也为伯羟基,但其沸点过低,不利于操作和贮存.

1 原料及聚合操作

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

醋酸 3-氯丙酯参照文献[5]合成 在装有电动搅拌和温度计的三口瓶中加入 100g、1,3-丙二醇和 20g 粉末状无水氯化钙,冰盐浴冷至 -10℃,在搅拌的情况下滴加 95g 乙酰氯,在滴加过程中温度控制在 10℃ 以下,滴完后在 50~60℃ 搅拌 2~3h,之后放置 48h,倒入 200~300g 冰中,用乙醚抽提,对乙醚相用 20% 氯化钠水溶液洗涤,然后用无水硫酸钠干燥,除去乙醚,分馏收集 166~170℃ 的产物.

OX 参照文献[6]合成 在装有电动搅拌、滴液漏斗、温度计和常压蒸馏装置的四口瓶中加入 134.4g 氢氧化钾和 12mL 水,加热至 140℃,搅拌,此时开始滴加 109.2g 醋酸 3-氯丙酯,伴有产物馏出,加完醋酸 3-氯丙酯后,在 140~150℃ 继续搅拌 2h,收集 60℃ 以下的产物,在所得产物中加入氢化

钙,回流 6h,常压分馏,收集 47~48℃ 的馏份. $n_D^{30} = 1.3900$.

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 TFA. 聚醚分子量 $\bar{M}_n(\text{NMR})$ 通过对氢谱(图 1)的分析由下式得到(其中 I 代表图中峰的面积):

$$\bar{M}_n(\text{NMR}) = 2[72I_g/4 + 58(I_e + I_f)/2] / [I_a/2 + I_b/2]$$

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. 此方法测得的分子量 $\bar{M}_{n(S)}$ 是聚醚相对于聚苯乙烯的分子量,与聚醚分子量 $\bar{M}_n(\text{GPC})$ 之间有如下关系: $\bar{M}_n(\text{GPC}) = K\bar{M}_{n(S)}$, 其中转换系数 K 可按文献方法[7]进行测定. 对于含 OX 单元为 16.4~39.7mol% 的四氢呋喃聚醚,本实验测得聚醚分子量 $\bar{M}_{n(S)}$ 在 $1.9 \sim 6.0 \times 10^3$ 范围内时 K 值约为 0.62.

3 结果与讨论

由表 1 可以看出 OX 能够促进低浓度 PW₁₂ 引发 THF 聚合的反应,因为在相同的实验条件下,当没有 OX 存在时,聚合 24h 后,是不能检测到聚合物的. 从表 1 我们也可以看出 OX 的促进效果并不很好,聚合转化率都不高,最高仅为 32.6%,而在相同的实验条件下,由 EO、PO 或 ECH 为促进剂时,聚合转化率可达到 50% 以上^[1-3].

图 1 为以 OX 为促进剂所得聚醚(表 2 中的 No 1)的 ¹H-NMR 谱图.

通过 ¹H-NMR 谱图可以对所得聚合物进行一

些结构分析,并与三元环醚促进聚合所得的产物进行了比较,其结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,以 OX 为促进剂的聚合反应,聚合转化率在 30% 左右时 90% 以上的 OX 进入聚合物链中,促进剂的消耗速度明显高于三元环醚作为促进剂时的消耗速度,对于 EO 与 PO,只有当聚合转化率高达 60~70% 时方有约 90% 的促进剂进入链中;由 OX 促进所得的聚合物中 OX 单元的含量为其投料量的 3 倍左右(比较表中链中 Pr 单元含量及 Pr 投料量两栏),而在由三元环醚促进所得的聚合物中三元环醚单元的含量

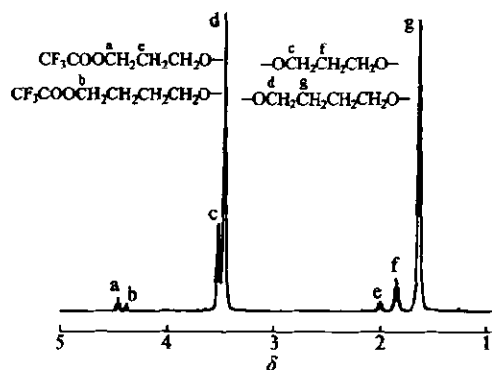


Fig. 1 ^1H -NMR chemical shift assignments of copolyether after esterifying with TFA

Table 1 Polymerization of THF initiated by PW_{12} in the presence of oxetane (OX)

No	Polymerization condition ^a				Conversion (%)	$\bar{M}_n(\text{GPC}) \times 10^{-3}$
	[OX] (mol/L)	$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PW}_{12}]$ (molar ratio)	$[\text{PW}_{12}] \times 10^3$ (mol/L)	Time (h)		
1	1.00	5	6.14	6	32.6	3.69
2	1.00	20	6.14	7	24.7	2.18
3	1.00	5	15.4	5	23.9	1.88
4	1.00	5	15.4	6	24.1	1.92
5	1.00×2^b	5	15.4	8	31.4	1.17

^a Bulk polymerization at 0~2°C

^b 2.00mol/L OX was divided into two parts, and the second part was added after 6h when the first one was introduced

Table 2 Comparison of OX with oxiranes as promoter by the ^1H -NMR

No	Polymerization condition ^a				Conv (%)	Conv of Pr into chain (%)	Pr moieties in chains (mol%)	$\frac{-\text{PrOH}^c}{-\text{Pr}-}$ (mol%)	$\frac{-\text{PrOH}^c}{-\text{OH}}$ (mol%)
	Pr ^c	Pr in feed (mol%)	$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{PW}_{12}]}$	Time(h)					
1	OX	7.6	20	7	24.7	91.6	24.5	19	65.8
2 ^b	OX	14.1	5	8	31.4	93.1	39.7	19	62.8
3	EO	7.6	20	0.5	7.5	9.5	9.8	81	57.5
4	EO	7.6	20	1	20.4	29.8	11.1	50	66.3
5	EO	14.1	30	7	67.2	93.1	19.2	20	88.2
6	PO	7.6	20	4	57.2	91.5	12.4	36	72.0
7	PO	9.0	30	4	57.7	91.9	14.2	37	83
8	ECH	7.6	20	4	28.5	13.6	4.91	100	63.5
9 ^b	ECH	8.4	20	6	49.7	100	8.9	83	81

^a Bulk polymerization at 0~2°C, $[\text{PW}_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

^b $[\text{PW}_{12}] = 1.54 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

^c Abbreviation of promoter

^d Content of hydroxyl end-groups attached to promoter moieties toward total promoter moieties in chain

^e Content of hydroxyl end-groups attached to promoter moieties toward total hydroxyl end-groups

还不到其投料量的 2 倍,由此可以推断出 OX 进入聚合物链中的速度明显快于三元环醚,即高于 80% 的 OX 通过共聚方式进入了聚合物链中,而与

端羟基相连的 OX 单元只约为总 OX 单元的 19% (见-PrOH/-Pr-栏),使 OX 过早耗尽而使聚合进入休眠状态^[2],导致聚合收率不高,只有 30% 左右;

另外聚合物端羟基中由 OX 形成的羟基的含量均远大于 50%，这一点与以 EO、PO 和 ECH 为促进剂所得结果相似^[2,3,8]，说明其引发机理也与 EO 为促进剂时相似，即 OX 参与引发过程形成了链的起始端，所有链都是由 OX 基元起始的。

OX 的聚合反应活性明显高于三元环醚，这

Table 3 Ring strain and basicity of cyclic ethers^[9]

	Ring strain (kJ/mol)	$\Delta\nu_{\text{OD}}(\text{cm}^{-1})^{\text{a}}$	$\Delta H_{\text{mix}}(\text{kJ/mol})^{\text{b}}$
EO	114	99 ^c	1.97 ^c
OX	107	120	2.94
THF	23	117	2.86

^a The OD shift of CH₃OD in IR spectra
^b Heat of mixing with CHCl₃ in 1:1 solutions at 25°C
^c For PO

Table 4 Polymerization of THF with the different addition of OX

No	Polymerization condition ^a			Conv (%)	OX moieties in chains (mol%)	$\bar{M}_n(\text{GPC}) \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	[OX] (mol/L)	[H ₂ O]/[PW ₁₂] (molar ratio)	Time (h)				
1	1.00	5	6	32.6	22.9	3.69	1.71
2 ^b	1/7×7	5	6	46.9	20.4	2.49	1.56
3 ^c	1/9×9	5	6	54.4	16.4	3.33	1.72

^a Bulk polymerization at 0~2℃，[PW₁₂]=6.14×10⁻³ mol·L⁻¹
^b OX was divided into 7 parts, and introduced one part by one part every half an hour.
^c OX was divided into 9 parts, and introduced one part by one part every half an hour.

是由于 OX 不仅具有较大的环张力，还具有较强的亲核性(表 3 中 $\Delta\nu_{\text{OD}}$ 和 ΔH_{mix} 越大，环醚的亲核性越强)^[9]，从而造成 OX 在 THF 的聚合反应中消耗过快，使得聚合反应在低转化率时就进入了休眠状态。

考虑到 OX 在反应中消耗过快而使聚合转化

率不高，我们采用了在聚合反应中分批加入 OX 的办法，使反应过程中在较长时间内仍可保有 OX 的存在，以防止聚合反应过早进入休眠状态，从表 4 的数据可以看出，这种方法能有效地提高聚合转化率，使之超过 50%，所得产物 OX 单元的摩尔含量由原来的 22.9% 降至 16.4%。

REFERENCES

1 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
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 Chen Yu(陈宇), Zhang Guangli(张广利), Zhang Hongzhi(张鸿志). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), in press
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 Bogatskii A V, Filin G A, Petrash S A, Semerdzhi L C, Semitov U U, P'yankova G V. Zurnal Org Khimii, 1971, 7: 577
6 Horning E C. Organic Syntheses, 1955, 3: 836~837
7 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
8 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
9 Penczek S, Kubisa P, Matyjaszewski K. Adv Polym Sci, 1980, 37: 1~137

TETRAHYDROFURAN POLYMERIZATION INITIATED BY HETEROPOLYACID VI. OXETANE AS PROMOTER

CHEN Yu, CHEN Zhengzheng, 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— $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in low concentration could be promoted by oxetane (OX), but the polymerization stopped at lower conversion than that promoted by oxiranes. The chain structure analysis by NMR spectra showed that OX was more reactive toward polymerization than oxiranes and more than 80% of OX were consumed through copolymerization, but not initiation. By stepwise addition of OX the conversion of THF polymerization could be increased higher than 50%. The percentage of the hydroxyl group attached to OX moieties at the polymer chain-ends was higher than 50% of the total hydroxyl end-groups, inferring that polymerization proceeded quite similar to that promoted by ethylene oxide and each chain was started with the OX moiety.

Key words Tetrahydrofuran, Oxetane, Heteropolyacid, Promoter