

杂多酸引发四氢呋喃聚合反应

V. 生长链浓度与链生长速率常数的测定*

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)

摘 要 采用改进的酚钠法及端羟基测定法对环氧乙烷促进的低浓度磷钨杂多酸引发的四氢呋喃聚合反应过程中生长链浓度的测定表明,杂多酸分子中的三个质子均参与了引发反应,各引发一个聚合链.采用醋酸酐为促进剂时杂多酸引发四氢呋喃聚合反应生长链浓度测定的结果也证明了这一点.由此测得在0℃和20℃时四氢呋喃聚合反应链增长表观速率常数分别为 3.78×10^{-3} 和 $1.98 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,这与四氢呋喃按离子型生长链增长时的反应速率常数相近.说明 PW_{12} 引发的THF聚合反应是通过氧钨离子活性中心增长的.

关键词 杂多酸, 四氢呋喃, 阳离子聚合, 反应动力学

杂多酸(HPA)引发四氢呋喃(THF)聚合反应动力学的研究报道甚少,主要原因是由于HPA引发THF聚合反应的活性较低,加上HPA引发的THF聚合反应通常为非均相,从而给动力学研究带来困难. Bednarek等报道^[1]采用低浓度磷钨杂多酸(PMo_{12} ,与THF的质量比为0.02)为引发剂,在25℃下引发的THF聚合反应需500h.由于聚合反应时间过长,文中给不出生长反应动力学半对数的线性关系,而由测得的产物分子量与三倍于催化剂的浓度存在有近似的定量关系,从而认为聚合反应是活性的,不存在链转移及链终止反应,并求得25℃时链增长反应速率常数(k_p)为 $3.15 \times 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.我们在前报^[2-4]中报道了在磷钨杂多酸(PW_{12})引发的THF聚合反应中加入环氧乙烷(EO)促进剂时,THF的聚合活性明显提高,经3~5h反应转化率可达为60~70%,利于进行动力学考查.另外聚合反应活性的提高是否与引发效率即生长链浓度有关,也有待进一步查明.本文用不同方法测定聚合反应过程中生长链的浓度,以深入了解 PW_{12} 引发的THF聚合反应.

1 实验部分

1.1 试剂

THF的纯化见文献[2],EO为化学纯(≥98%), PW_{12} 由河南化学所提供.醋酸酐(Ac_2O),乙二醇(EG)及丁二醇(BG)均为分析纯试剂,用前经减压蒸馏.苯酚钠的合成按文献方法^[5]进

行.

1.2 聚合反应操作

EO促进 PW_{12} 引发的THF聚合反应操作参见文献[2],聚合条件示于文中附图及附表.醋酸酐为促进剂的THF聚合反应操作:在加有THF的三口瓶内加入 PW_{12} ,待反应液降至所需温度时加入计量的醋酸酐,控制反应液温度在0~5℃.按反应时间分别定量取样,迅速加入过量6倍的0.5mol/L NaOH以终止反应,控制反应液的pH值在9~10之间,再加入反应液一半量的水,搅匀后由水泵真空脱除未参与反应的THF,聚合物用甲苯萃取后水洗至中性,后经100℃脱水2h,所得聚酯采用酰化法测定羟基的含量^[6].

1.3 分析测试

GC法跟踪测定聚合反应液组成的方法与文献[2,3]相似,在岛津GC-9A色谱仪上进行.配以岛津C-RIB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.柱温55℃,进样器240℃.

$^1\text{H-NMR}$ 谱在Bruke ARX-400NMR核磁共振仪上测定, CDCl_3 为溶剂,TMS为标准.采用 $^1\text{H-NMR}$ 直接测定聚合反应生长链的实验是在核磁管内直接进行的,硝基苯为溶剂,毛细管内加 CDCl_3 外锁场,不旋转.

酚钠法测定聚合反应生长链浓度的实验方法参照文献[5].按反应时间分别定量取出反应液,迅速加入计量的酚钠-THF溶液中以终止反应,搅拌1h,聚合物用二氯甲烷萃取,再用0.1mol/L

NaOH 水溶液洗除未参与反应的酚钠,二氯甲烷相经浓缩至一定体积后用紫外光谱分析苯氧基醚的浓度.酚钠终止反应有两种方法,方法一,按文南[5]采用 0.02mol/L 酚钠,较估算的生长链浓度过量 10 倍;方法二,采用 0.2mol/L 酚钠,过量 40 倍.紫外光谱分析是在岛津 UV-VIS 2100 型紫外-可见光谱仪上进行的.波长 272nm 处消光系数为 $1.93 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [5].

2 结果与讨论

2.1 EO 促进的 THF 聚合反应动力学

采用 GC 跟踪测定聚合反应过程中 THF 的含量,依据公式

$$\ln \frac{[\text{THF}]_0 - [\text{THF}]_e}{[\text{THF}]_t - [\text{THF}]_e} = \int_0^t k_p [\text{P}^*] dt \quad (1)$$

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生长链浓度.

以 $\ln \frac{[\text{THF}]_0 - [\text{THF}]_e}{[\text{THF}]_t - [\text{THF}]_e}$ 对 t 作图,得直线关系(见图 1),其斜率为 $k_p [\text{P}^*]$. 由于反应过程中聚合反应速率常数 k_p 为常数,因此 $[\text{P}^*]$ 也应为常数.可见不论是在 0℃ 还是在 20℃ 生长链浓度在反应过程中均维持不变,即聚合过程中无链终止反应.

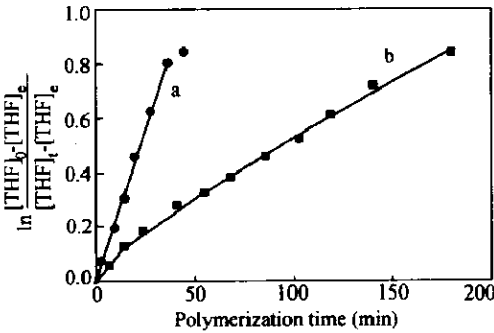


Fig. 1 Kinetics of the polymerization of THF initiated with PW_{12} in bulk

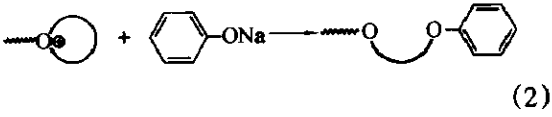
$[\text{PW}_{12}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{EO}] = 2.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
a) 20℃, $[\text{EG}]/[\text{PW}_{12}] = 15$, $[\text{THF}]_e = 2.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [7]
b) 0℃, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PW}_{12}] = 30$, $[\text{THF}]_e = 1.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [7]

2.2 聚合反应生长链浓度的测定

聚合反应动力学的研究涉及到聚合反应生长链浓度的测定.通常 THF 聚合反应生长链浓度的测定方法有酚钠法[5], $^1\text{H-NMR}$ 直接测定法[8,9]

和有机磷封端法[10~12]等.我们尝试了酚钠法、端基测定法和 NMR 法.

2.2.1 酚钠法 酚钠法自 1968 年由 Saegusa 等[5]提出后被认为是测定 THF 聚合反应生长链浓度有效的也是常用的方法.其反应过程如下:



但采用文献报道的酚钠浓度终止反应(即方法一)以测定 PW_{12} 引发的 THF 聚合反应生长链浓度时,不能检测出生成物中有苯端基.可能的原因是由于生长链裹在庞大的杂多负离子中,而酚钠负离子带有负电荷、且体积较大,不能进入到杂多酸负离子中以终止聚合反应,从而不能在生成物中形成具有紫外吸收的苯基醚.

杂多酸负离子的稳定性与介质的 pH 密切相关,通常小于 2.5 时才稳定[13].考虑到加大酚钠的浓度可以提高反应液的 pH 值,从而破坏杂多酸负离子以达到终止活性链的目的,故采用实验方法二.结果表明提高酚钠的浓度后,聚合生长链被成功地捕捉到,见表 1.这一方面说明在 PW_{12} 引发的 THF 聚合反应中生长链是裹在杂多酸负离子之中,另一方面测得的数据表明每个 PW_{12} 分子中的三个质子均参与引发反应,每个质子形成一个聚合链.

Table 1 Detection of the concentration of active species by sodium phenoxide

No.	Polymn. conditions ^a		Conversion (%)	$[\text{P}^*] \times 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	n^b
	$[\text{PW}_{12} \times 10^3]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Time (h)			
1	6.14	0.25	14.0	1.53	2.5
2	6.14	0.5	26.5	1.78	2.9
3	6.14	0.75	36.2	1.72	2.8
4	6.14	1.0	68.3	2.08	3.4

^a Bulk polymerization at 0~2℃, $[\text{EO}] = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{PW}_{12}] = 15.0$

^b $n = [\text{P}^*] / [\text{PW}_{12}]$

2.2.2 端羟基测定法 在 EO 促进 PW_{12} 引发的 THF 聚合反应中,不存在链终止反应,生长链浓度 $[\text{P}^*]$ 维持不变.在不外加水或低分子二醇条件下,聚合产物的端羟基一半来自引发反应形成的起始端[14],其数量设为 $n[\text{PW}_{12}]$ (其中 n 为每个引发剂分子形成的生长链数),另一半是由加水终止聚合反应时所形成的,其数量也应为 n

[PW₁₂]. 故此时总端羟基数应为 $2n[\text{PW}_{12}]$. 当向体系中加入水或低分子量二醇以控制产物分子量时, 则由于链转移反应的结果, 每个二醇分子形成两个端羟基. 而加水的效果与加乙二醇相同, 且大部分水与 EO 反应转变成乙二醇^[3]. 故所得聚合物链端羟基数应为 $2n[\text{PW}_{12}] + 2[\text{HOROH}]$.

当低分子量二醇用量较高时, 聚合物的端羟基主要由 $2[\text{HOROH}]$ 项决定, 从而会对 n 的测定引入的误差较大.

由于体系中聚合物链数为:

$$\frac{\Delta[\text{THF}] \times 72 + \Delta[\text{EO}] \times 44}{(\overline{M}_n - 18)}$$

且已证明聚醚链端羟基官能度为 2, 即每个聚合物链含有两个端羟基^[2], 则:

$$2 \times \frac{\Delta[\text{THF}] \times 72 + \Delta[\text{EO}] \times 44}{(\overline{M}_n - 18)} = 2n[\text{PW}_{12}]_0 + 2[\text{HOROH}] \quad (3)$$

由上式转化成:

$$n = \frac{\Delta[\text{THF}] \times 72 + \Delta[\text{EO}] \times 44}{(\overline{M}_n - 18) \times [\text{PW}_{12}]_0} - R \quad (4)$$

其中 R 表示水或二元醇与 PW₁₂ 的摩尔比.

由所测产物分子量按上式可以计算所得 PW₁₂ 引发 THF 聚合反应时每个 PW₁₂ 分子中参与引发聚合反应的质子数, 其结果示于表 2. 可见当体系中外加水或加水量较低时 n 值基本接近 3. 随着体系中水含量的提高, 测定结果偏差增大.

Table 2 Comparison of calculated molecular weight of copolyether with the found

No.	Polymerization conditions ^a			Conversion (%)	Content of EO moieties in chains (mol%) ^b	$\overline{M}_n \times 10^{-3b}$	n
	[EO] (mol·L ⁻¹)	[H ₂ O]/[PW ₁₂]	Time (h)				
1	2.01	0	0.3	5.1	8.99	2.71	3.0
2	2.01	0	1.0	19.0	9.63	9.82	3.1
3	0.40	0	1.0	30.0	3.85	13.8	3.2
4	1.00	5	1.5	54.9	12.0	4.02	3.3
5	0.50	5	2.0	36.3	6.4	6.36	3.4
6	2.01	15	1.0	16.3	10.3	1.34	4.2
7	1.00	15 ^c	1.0	20.4	11.1	1.66	3.6
8	1.00	15 ^c	5.5	53.5	13.2	3.56	3.2

^a Bulk polymerization at 0°C, [PW₁₂] = $6.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

^b Calculated from ¹H-NMR spectra^[14]

^c BG was used instead of water

2.2.3 ¹H-NMR 法 在加有 EO 的 THF 聚合反应中可能形成生长链的活性中心应与 THF 及 EO 聚合反应相关活性中心结构相同, 其¹H-NMR 化学位移值按文献报道如下图所示.

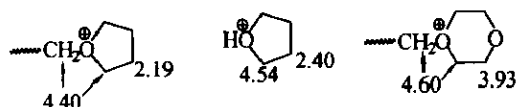
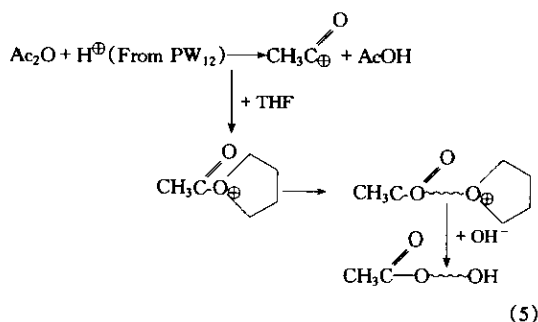


Fig. 2 The ¹H-NMR assignment of living species in THF polymerization

本实验采用硝基苯为溶剂以使 PW₁₂ 完全溶解于所引发的 THF 聚合反应液中. 采用¹H-NMR 跟踪检测聚合反应过程活性中心结构和浓度. 但即使体系中 PW₁₂ 浓度高达 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仍不能检测到活性中心的共振峰. 降低 NMR 检测温

度至 -20°C 时, 也无法检测出相应活性中心的共振峰. 可能原因是, 活性中心裹在杂多酸负离子之中, 由于受杂多酸阴离子配体结构的影响, 使得活性中心的质子核磁弛豫过程与常规溶液中的行为不一样从而不能被检测到.

2.2.4 Ac₂O 促进 PW₁₂ 引发 THF 聚合反应中生长链浓度的测定 Ac₂O 也可以有效地促进 PW₁₂ 引发的 THF 聚合反应^[15], 只是产物端基不是羟基而是乙酰酯基. 我们对 Ac₂O 促进的聚合反应生长链浓度也进行了测定. 根据 Ac₂O 促进 THF 聚合反应机理(反应式(3))^[16], 加碱终止反应时, 聚合生长链的活性中心转化成产物的端羟基, 其余的端基则为乙酰酯基. 从而通过测定产物中的羟基浓度, 可推测聚合反应活性中心的浓度.



设聚合产物的羟值为 $[\text{羟值}] \text{mgKOH/g}$; 聚合反应转化率为 $\text{conv. \%}$; 原料中 THF 的质量为 W_T , 则聚合产物中总羟基摩尔数可表示为 $W_T \times \frac{[\text{羟值}]}{56100} \times \text{conv. \%}$. 设投料时 PW_{12} 重为 $W_{\text{PW}_{12}}$, 则 PW_{12} 的摩尔数为 $\frac{W_{\text{PW}_{12}}}{2880}$. 从而每个 PW_{12} 分子中参与引发的质子数 n 应为:

$$n = \frac{W_T \times \frac{[\text{羟值}]}{56100} \times \text{conv. \%}}{\frac{W_{PW_{12}}}{2880}} \quad (6)$$

由(6)式转换成(7)式:

$$n = \frac{W_T}{W_{PW_{12}}} \times \frac{2880}{56100} \times [\text{羟值}] \times \text{conv. \%} \quad (7)$$

设投料时 THF 的质量与 PW_{12} 的质量比为 R_1 , 则上式可转换成式(8):

$$n = 0.05 \times R_1 \times [\text{羟值}] \times \text{conv. \%} \quad (8)$$

由式(8)可见,通过测定产物的羟值,由原料投料比及聚合反应转化率可以计算出每个 PW_{12} 分子中参与引发聚合的质子数,其结果如图3所示.在 PW_{13} 引发的聚合反应中,活性中心浓度基本维持不变,且 PW_{12} 分子中的三个质子均参与引发反应.

图3中反应初期线a中 n 值偏低可能是由于

聚合反应初期反应液为非均相, 取样不均匀导致实验误差较大。

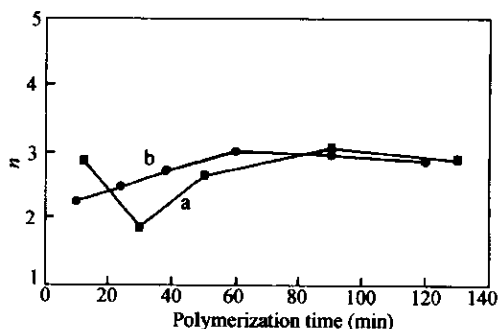


Fig. 3 Detection of the concentration of living species in THF polymerization initiated by PW_{12} at 0°C

a) $[PW_{12}] = 1.54 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) $[PW_{12}] = 2.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

综上所述, PW_{12} 引发 THF 的聚合反应, 不论采用 EO 还是 Ac_2O 促进聚合, 体系中正离子生长链浓度都为 $3[\text{PW}_{12}]$, 同时还发现聚合活性中心裹在庞大的 PW_{12} 负离子中间, 检测时应注意其反离子电场的作用。

2.3 聚合反应速率常数的测定

由于杂多酸分子中的三个质子均参与了发聚合,从而活性中心浓度 $[P^*] = 3[PW_{12}]_0$ 。由图1中直线的斜率计算出0℃和20℃时表观THF链增长反应速率常数 k_p 分别为 $3.78 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 及 $1.98 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,这与文献报道的离子型THF链生长反应速率常数一致^[17~19],表明聚合反应是通过氧镱离子活性中心增长的。这也与文献报道^[1]用 PMo_{12} 引发THF而不加EO情况下的 $k_p = 3.15 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (25℃)数据相符。

REFERENCES

- 1 Bednarek M, Brezinska K, Stasinski J, Kubisa P, Penczek S. Makromol Chem, 1989, 190: 929 ~ 935
- 2 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 ~ 774
- 3 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
- 4 Zhang Hongzhi (张鸿志), Zhang Afang (张阿方), Zhang Guangli (张广利). CN Pat 98125036. x. 1998-11-26
- 5 Saegusa T, Matsumoto S. J Polym Sci, Part A-1, 1968, 6: 1559 ~ 1565
- 6 Zhang Hongzhi (张鸿志), Dong Liming (董利明), Meng Xiansheng (孟宪胜), Feng Xinde (冯新德). Chinese Polym Commun (高分子通讯) 1985, (5): 397 ~ 401
- 7 Ofstead E A. Polym Prepr, 1965, 6: 674 ~ 676
- 8 Matyjaszewski K, Penczek S. J Polym Sci, Polym Chem Ed., 1974, 12: 1905 ~ 1912
- 9 Pruckmayr G, Wu T K. Macromolecules, 1973, 6(1): 33 ~ 38
- 10 Brzezinska K, Chwialkowska W, Kubisa P, Matyjaszewski K, Penczek S. Makromol Chem, 1977, 178: 2491 ~ 2494

- 11 Kubisa P, Penczek S. *Makromol Chem*, 1979, 180:1821~1823
- 12 Penczek S, Brzezinska K. *Macromol Symp*, 1994, 84:45~52
- 13 Okuhara T, Mizuno N, Misono M. *Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds*, In: *Advances in Catalysis*, 41. Eley D D, Haag W O, Gates B. Eds, New York: Academic, 1996. 113~252
- 14 Zhang, A, Zhang, G, Zhang, H. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(8):1846~1853
- 15 Zhang Afang. *Polyurethane China '98 Conference*. Shanghai: PRC, 1998. April, 1~3
- 16 Kreb H, Stix W, Heitz W. *Makromol Chem*, 1984, 185:173~191
- 17 Croucher T G, Wetton R E. *Polymer*, 1976, 17:205~211
- 18 Yamashita Y, Matsui H, Hattori G, Kozawa S, Hirota M. *Makromol Chem*, 1971, 142:183~189
- 19 Matyjaszewski K, Kubisa P, Penczek S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1975, 13:763~784

TETRAHYDROFURAN POLYMERIZATION INITIATED WITH HETEROPOLYACID

V. DETERMINATION OF CONCENTRATION OF PROPAGATING SPECIES AND CHAIN PROPAGATION RATE CONSTANT

ZHANG Afang, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

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

Abstract Kinetic studies of tetrahydrofuran polymerization initiated by heteropolyacid showed that the concentration of propagating species maintained unchanged in the main period of the polymerization, indicating the absence of chain termination. The concentration of propagating species was measured by using a modified sodium phenoxide method and hydroxyl end-group analysis method, and it showed that each of the three protons in heteropolyacid initiated one chain. The same result was also verified for the acetic anhydride promoted system by the hydroxy end-group analysis method. The values of the chain propagation rate constant of THF polymerization at 0°C and 20°C were found to be 3.78×10^{-3} and 1.98×10^{-2} L·mol⁻¹·s⁻¹, respectively, which are in correspondence with the chain propagation rate constant of THF on ionic active species.

Key words Tetrahydrofuran, Cationic ring-opening polymerization, Heteropolyacid, Kinetics