

·研究简报·

杂多酸引发四氢呋喃开环聚合反应 Ⅶ. 以 1,1,1-三羟甲基丙烷为分子量调节剂*

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, 1,1,1-三羟甲基丙烷, 环氧乙烷, 分子量调节剂

聚氨酯是由硬段和软段组成, 其中的软段主要来源于聚醚或聚酯. 通过化学交联反应可以改变聚氨酯的力学性能^[1~3]. 由过氧化物引发或使用小分子的三醇作为扩链剂对聚氨酯的硬段进行化学交联. 所得聚氨酯的性能会变坏^[1,4]; 而使用环氧丙烷(PO)与四氢呋喃(THF)的共聚醚三醇来制备在软段化学交联的聚氨酯, 所得聚氨酯与由 PO-THF 共聚醚二醇制备的聚氨酯相比, 断裂伸长率有轻微的下降, 但抗拉强度得到了很大改善^[5]. 由此可见, 通过聚醚多元醇对聚氨酯的软段进行化学交联, 有利于改善其力学性能.

关于制备 THF 聚醚多元醇的方法, 文献报道如下: 用以三氟甲基磺酸根或高氯酸根为反离子的多元羰基正离子引发剂使 THF 聚合可制备聚醚多元醇^[6,7]. 这是实验室制备聚醚三醇的一种方法, 所得聚醚多元醇中含有酯基, 易被水解. Mah 等人以含有多个环氧基团的化合物在有光引发剂存在下引发 THF 聚合, 仅在反应初期能得到没有交联的聚醚多元醇, 且在其核心部位悬挂由环氧开环产生的仲羟基^[8]. Liu 等^[9]采用三氟化硼(BF₃)和环氧氯丙烷(ECH)引发体系来制备一端为羟基一端被四氢噻吩封端的 THF 预聚物, 通过与三元或四元苯甲酸盐的离子复合反应, 得到了星状结构的聚醚三醇或聚醚四醇, 但由于体系采用 ECH 为促进剂, 所得羟基为由 ECH 基元形成的活性低的仲羟基. Liu 等还以 BF₃ 和 1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP)引发体系, 制备了 PO-THF 共聚醚三醇, 其中含有活性差的由 PO 基元

形成的仲羟基^[5]. 此外还有制备 THF 星状聚醚的报道^[10~15], 但其端基不是羟基. 本文主要研究了以腐蚀性低、且可重复使用的十二磷钨杂多酸(PW₁₂)为催化剂, 环氧乙烷(EO)为促进剂的四氢呋喃聚醚三醇的制备, 并通过核磁对其结构进行了表征.

1 原料及聚合操作

TMP 为分析纯, 使用前在 100℃ 真空干燥 2h. 4,4'-亚甲基二苯异氰酸酯(MDI)为分析纯, 使用前减压蒸馏, 其它原料纯化见前文^[16].

在装有电动搅拌和温度计的三口瓶中加入已知量的 THF 和 TMP, 搅拌冷却至 0℃, 然后加入 EO 和 PW₁₂, 剧烈搅拌, 反应温度维持在 0~2℃. 反应结束后, 通过静置或离心分离出沉淀下来的杂多酸相, 在分去杂多酸相后, 加入 1/2 体积的乙醚, 再静置或离心, 分离沉淀下来的杂多酸乙醚络合物相, 在反应液中加入 1/2 体积的 0.5mol/L NaOH 水溶液, 加热蒸掉未与杂多酸络合的乙醚和未反应的 THF, 然后加入环己烷来萃取所得聚醚, 对环己烷相水洗至中性, 蒸掉环己烷, 所得聚醚在 110℃ 真空干燥 4h.

2 分析测试

核磁共振谱(加有过量的三氟醋酸酐), 聚醚的分子量分布系数($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)和聚醚的分子量 $\overline{M}_{n(VPO)}$ 的测定见前文^[17].

聚醚分子量 $\overline{M}_{n(NMR)}$ 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):

$$\begin{aligned}\overline{M}_{n(NMR)} &= 3 \times (\text{各组成结构单元总重量} / \text{羟基总摩尔数}) \\ &= 3 \times [72 \times I_1/4 + 44 \times (I_{a+d+c+f+h})/4 + 134 \times (I_{p+q+r})/3] / [(I_{a+b+c})/2]\end{aligned}$$

Table 1 THF polymerization initiated by PW₁₂ in the presence of EO and TMP

No	Polymerization condition ^a		Yield ^b (%)	$\overline{M}_{n(\text{VPO})} \times 10^{-3}$	$\overline{M}_{n(\text{NMR})}^c \times 10^{-3}$	$\bar{f}^d$	$\frac{[\text{TMPOH}]_{\infty}}{[\text{TMPOH}]}$ (%)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
	$\frac{[\text{TMP}]}{[\text{PW}_{12}]}$	t (h)						
1	14.7	4.5	56.0	2450	2607	2.82	24.5	1.48
2	20	5	50.0	2080	2130	2.93	26.4	1.39
3	22	5	48.0	2011	2025	2.98	29.4	1.34

^a Bulk polymerization at 0~20℃, [THF]=11.2mol/L, [PW₁₂]=1.54×10⁻²mol/L, [EO]=2.00mol/L

^b Yield= W_{product}/(W_{THF}+W_{EO}+W_{TMP}), W represents the weight;

^c Calculated from ¹H-NMR spectrum shown in Fig. 1 assuming $\bar{f}=3$;

^d $\bar{f} = \overline{M}_{n(\text{VPO})} / [\overline{M}_{n(\text{NMR})} / 3] = [\overline{M}_{n(\text{VPO})} / \overline{M}_{n(\text{NMR})}] \times 3$;

^e Molar ratio of unreacted hydroxyl end-groups of TMP towards total hydroxyl end-groups of TMP

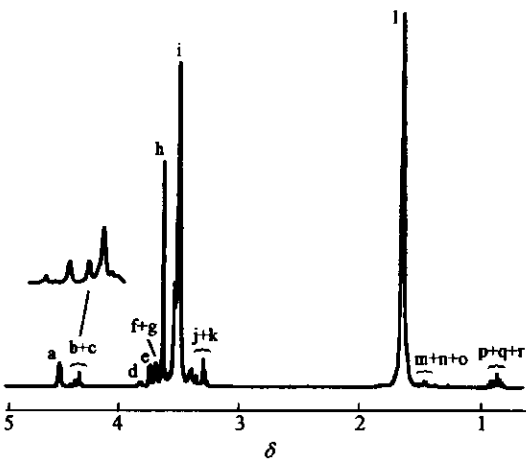


Fig. 1 ¹H-NMR chemical shift assignments of copolyether after esterifying with (CF₃CO)₂O
Run No.2 in Table 1

由表 1 的数据可以看出,随着小分子三醇 TMP 的用量增加,所得聚醚端羟基的平均官能度变大并趋近于 3,说明形成了三端羟基聚醚.这是由于质子含量及水杂质的引入决定着所得聚合物中聚醚二醇的含量.通过后处理使得能够变成聚醚二醇的聚合链大部分随催化剂层分离除去,但还会有少量的聚合链和 PW₁₂留在聚合液中,通过加水或 NaOH 反应而变成聚醚二醇,残留在产物中. TMP 的用量越大,所得聚醚中残留的聚醚二醇的摩尔比例就越小,甚至有可能忽略不计,使制得羟基平均官能度接近或等于 3 的产物,产率约在 50% 左右,分子量分布系数在 1.3~1.5 之间,属于较窄分布.

体系中未反应的 TMP 的羟基含量小于 1/3,即 TMP 的三个羟基中约有两个与聚醚链相接而成臂,也不排除有少量成三臂(如 C)和 TMP 以一

个羟基成链而另两个未反应者(如 A),因此所得聚醚三醇大部分为 B 所示结构.考虑到有一 CH₂OH 挂在链的中间(如 B)或一端(如 A),尽管所有的羟基都是伯醇羟基,但为了验证是否所有的羟基在制备聚氨酯时具有足够的活性,我们作了如下实验.一定量的聚醚三醇与 MDI(MDI 与聚醚三醇端羟基的摩尔比在 1.5~2.0 之间)在 60~70℃, N₂ 的氛围下反应 1.5~2h. 取少量所得聚合物,加入三氟醋酸酐,对其进行¹H-NMR 分析(见图 2).

由图 2(b) 可以看出,在图中并没有出现在 4.49 附近的多重峰,及 δ=4.31~4.34 的峰,即图 2(a) 中的 a 峰及 b 的右半部,说明由 EO 基元形成的端羟基全部参加了与 MDI 的反应,而 A 和 B 聚醚中由 TMP 基元形成的羟基至少大部分也参加了与 MDI 的反应.图 2(b) 中以 δ=4.37 为主峰的多重峰 c 是由 MDI 基元连接的 EO 基元的 CH₂ 形成的,其化学位移与图 2(a) 中的 b 峰的左半部(δ=4.37~4.39)重叠,因此不能由图 2(b) 中直接看出是否所有的 TMP 基元端羟基都参加了与 MDI 的反应.通过积分可以得到图 2(a) 中 b 峰的左半部分所对应的羟基占总羟基的摩尔百分数为 7.3%,亦即至少约有 93% 的聚醚端羟基与 MDI 发生了反应,而 7.3% 的羟基由于峰被覆盖不能直接判断出来,但可由下法作出判断:图 2(b) 中的 d 峰是由 MDI 基元连接的 TMP 基元的 CH₂ 形成的, f 峰为反应后的 MDI 中的 CH₂,如果每个 MDI 只以一端与一个羟基反应,且所有的端羟基都参加了反应,那么 f 峰的面积将等于 c 与 d 的和,即 f/(c+d)=1;如果有部分 MDI 的两端都参与了与羟基的反应, f 峰的面积

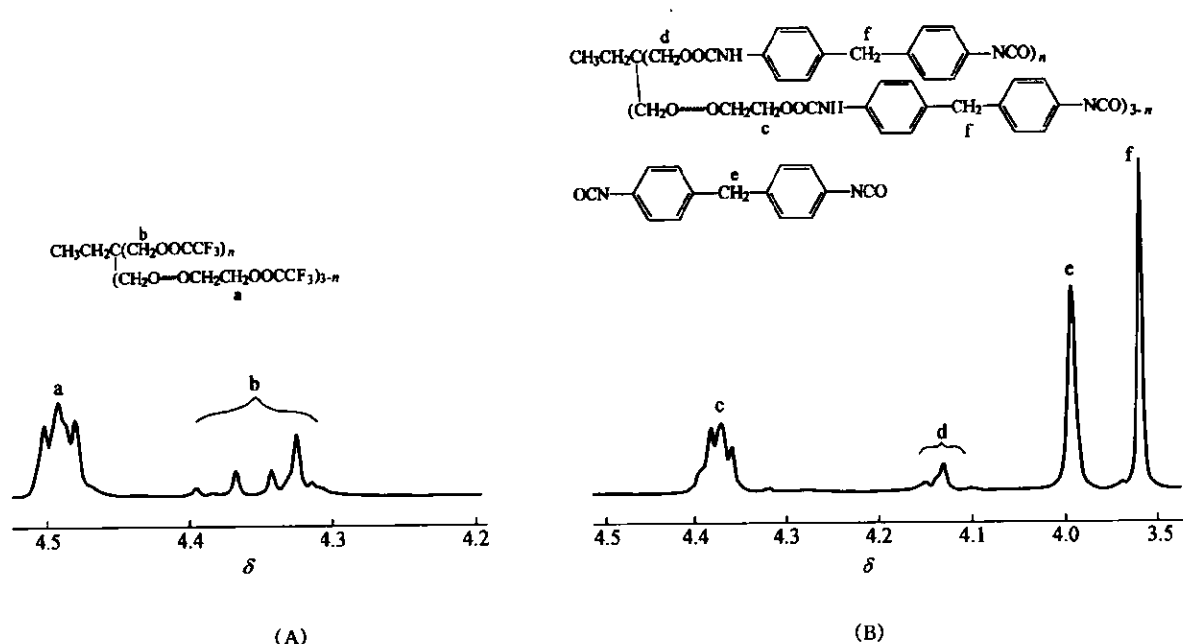


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra before and after reaction of polyether triol with MDI

A) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polyether triol esterified with $(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{O})$;

B) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of product of polyether triol and MDI, esterified with $(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{O})$

将小于 c 与 d 的和, 即 $f/(c+d) < 1$; 如果有部分 TMP 基元的端羟基没有参加反应, 即 b 峰的左半部分所示羟基未参加反应, 则 c 峰不仅是由 MDI 基元连接的 EO 基元的 CH_2 形成的, 还包含 b 峰的左半部分, 从而造成 MDI 消耗少, 导致 $f/(c+$

$d) < 1$. 而实验结果由图 2(b) 中的积分进行计算, $f/(c+d) = 5.81/(4.61 + 1.15) = 1.01$, 说明聚醚三醇的所有羟基都参加了反应, 即制得的聚醚三醇的所有三个羟基都有足够的活性用来制备聚氨酯.

REFERENCES

- Schlenberger C S, Dinbergs K. *Advances in Urethane Science and Technology*, Vol 6. Westport: Technomic, 1978. 60
- Nallicheri R A, Rubner M F. *Macromolecules*, 1990, 23: 1017 ~ 1025
- Petrovic Z S, Havsky M, Dusek K, Vidakovic M, Javini I, Banjanin B. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 391 ~ 398
- Work J, Herweh J E, Glotfelter C A. *Polymer Alloys*. New York: Plenum Press, 1977. 299
- Liu Y, Wu C P, Pan C Y. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67: 2163 ~ 2169
- Drefuss P, Kennedy J P. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1976, 14: 135 ~ 137
- Xu Y J, Pan C Y. *J Polym Sci Polym Chem*, 1999, 37: 3391 ~ 3399
- Mah O, Hwang H, Shin J H. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 2637 ~ 2644
- Liu Y, Pan C Y. *J Polym Sci Polym Chem*, 1997, 35: 3403 ~ 3408
- Tezuka Y, Goethals E J. *Makromol Chem*, 1987, 188: 783 ~ 789
- Tezuka Y, Goethals E J. *Makromol Chem*, 1987, 188: 791 ~ 197
- Tezuka Y, Shida T, Shiomi T, Imai T, Goethals E J. *Macromolecules*, 1993, 26: 575 ~ 580
- Tezuka Y, Hayashi S. *Macromolecules*, 1995, 28: 3038 ~ 3041
- Oike H, Yaguchi T, Tezuka Y. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 768 ~ 773
- Caeter P, Goethals E J. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 393 ~ 400
- 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
- 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

Ⅷ. 1,1,1-TRIHYDROXYMETHYLENEPROPANE AS MOLECULAR WEIGHT CONTROLLER

CHEN Yu, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

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

Abstract Polyether triol with molecular weight distribution index being 1.3~1.5 was prepared in yield around 50 % by tetrahydrofuran polymerization using heteropolyacid- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and ethylene oxide as initiator system and 1,1,1-trihydroxymethylenep propane(TMP) as molecular weight controller. The average hydroxyl functionality was estimated by end-group analysis and VPO to be close or equal to 3. The ^1H -NMR spectra showed that about 1/3 hydroxyl of TMP did not react with the propagating chains in the THF polymerization. Each of the unreacted hydroxyl groups of TMP attached to the middle or to the end of a diol chain as a pendent primary hydroxyl group forming the obtained polyether triol. All the hydroxyls of polyether triol were verified to be active enough towards 4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate) in the preparation of polyurethanes.

Key words Tetrahydrofuran, Ethylene oxide, Heteropolyacid, 1,1,1- Trihydroxymethylene propane, Molecular weight controller