

· 研究简报 ·

三氟化硼引发四氢呋喃聚合的研究

IV. 1, 4-丁二醇的影响*

张阿方** 张鸿志 杨惠昌** 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

关键词 正离子聚合、开环聚合、四氢呋喃、1, 4-丁二醇、三氟化硼-乙醚、环氧氯丙烷为聚合促进剂

前报中已证明用三氟化硼-环氧氯丙烷 (ECH) 引发四氢呋喃 (THF) 聚合具有较高的引发效率^[1], 并对在 Ac_2O ^[1]、水^[2]和无水存在下的聚合反应进行了研究。本文报道 1, 4-丁二醇 (BG) 对 BF_3 引发 THF 聚合反应的影响。通常认为在 BG 存在下, BF_3 是不能引发 THF 聚合的^[3,4], 但本工作证明 BG 是有效的分子量调节剂, 制备分子量在 2000 以下的聚醚, 其聚合周期较以水为调节剂时短, 只将聚合体系中水改为 BG 即可。

原料处理及聚合操作同文献^[2]。

产物鉴定 羟值和伯、仲羟端基含量测定分别见文献^[5]和^[6]。 $\bar{M}_{\text{GPC}}$ 用 Waters 208 型 LC/GPC 仪测定^[2], 凝胶柱 μ -Styragel 500 Å, THF 为溶剂, 流速 1 ml/min。氯含量用燃烧法测定。

1. BG 存在下四氢呋喃的聚合反应

在 BF_3 -ECH 共催化剂引发 THF 聚合反应中, 随 BG 加入量的增大, 所得产物分子量逐渐下降, 相应聚合速度也稍有下降 (见图 1)。但当 BG/ BF_3 比值大于 1 时, 聚合速度骤减 (图 1, 1b 和 2b), 在较低收率时即停止反应。因之, 如较好控制 BG/ BF_3 比值, THF 可顺利聚合。

2. BG 对产物分子量的调节作用

BF_3 -ECH 引发 THF 聚合时, 如 BG 加入量较低, 聚合速度较快。在 BG/ BF_3 比值为 0.30 时, 聚合 4 小时收率达 90% (图 2, 3b), 且在收率达 $\approx 80\%$ 时, 分子量随收率的增大有突跃的转折 (图 2, 3a)。这与水存在下的聚合反应相似^[2], 但突跃转折点的收率高于后者。正如前报^[2]所述, 这种转折是由于高转化率时, 发生增长链向端羟基链转移的结果。BG 亲核性较高, 链转移的竞争能力比水强, 因而增长链较迟向端羟基链转移, 从而在收率~分子量线上较晚形成转折点。这种转折点的存在对产物分子量的控制不利。但从图 2 可知, 随 BG 加入量增大, 如 BG/ BF_3 为 0.87—1, 产物分子量~收率曲线渐趋平缓, 不再出现转折, 这说明 BG 起到较好的分子量调节作用, 产物分子量可严格控制。

* 1988 年 12 月 5 日收到; ** 河南化学研究所, 郑州。

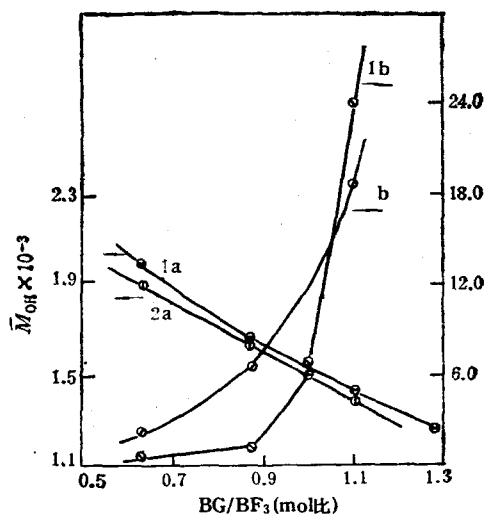


图1 BG 用量的影响

1a、1b: $[\text{BF}_3]/[\text{THF}] = [\text{ECH}]/[\text{THF}] = 0.05$;
 2a、2b(b): $[\text{BF}_3]/[\text{THF}] = [\text{ECH}]/[\text{THF}] = 0.06$;
 收率 $\approx 50\%$.

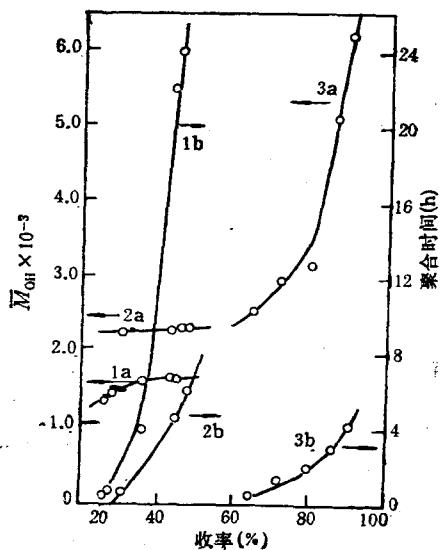


图2 BG 的分子量调节作用

1a、1b: $[\text{BF}_3]/[\text{THF}] = [\text{ECH}]/[\text{THF}] = 0.05$;
 $[\text{BG}]/[\text{BF}_3] = 1.0$; 2a、2b: $[\text{BF}_3]/[\text{THF}] =$
 $[\text{ECH}]/[\text{THF}] = 0.031$; $[\text{BG}]/[\text{BF}_3] = 0.87$; 3a、
 3b: $[\text{BF}_3]/[\text{THF}] = [\text{ECH}]/[\text{THF}] = 0.031$;
 $[\text{BG}]/[\text{BF}_3] = 0.30$

3. BG 和水作分子量调节剂的比较

在 BF_3 用量相同时, 以水作调节剂所得产物分子量都高于用同样量的 BG 所得产物分子量, 且随所用调节剂量的增大, 此差异更为明显(图 3)。因之欲达到同样的分子量产物时, 所需 BG 量低于水量。这是由于 BG 的链转移活性高于水的缘故。同样由图 3 可见, 制备相同分子量的聚醚时, 用 BG 较用水的反应时间为短, 这对缩短制备聚丁二醇周期有利。这固然与 BG 用量少于水有关, 还可能与水有更强的溶剂化能力有关。

4. BF_3 用量的影响

随 BF_3 加入量的增大, 产物分子量下降(图 4)。但这种下降趋势在 BF_3 浓度较高时, 逐渐平缓。这是由于 BF_3 的浓度增大引发效率会降低^[1]造成的。因之单靠提高 BF_3 浓度来降低产物分子量难以达到目的。

5. 产物链组成分析

对不同条件下制得的产物分析表明, 链端羟基官能度接近 2(见表 1)。

对 $\bar{M}_{\text{OH}}$ 分别为 1.36×10^3 和 2.43×10^3 的两个聚醚样品端基伯、仲羟基含量测定得, 伯醇/仲醇比值分别为 64/36 和 74/26, 伯醇含量高于仲醇, 这表明引发的起始端不都是由 ECH 开头的。因为 ECH 在正离子聚合时是按 β -开环^[7,8], 导致仲醇的形成, 如链均由 ECH 开头, 则仲醇含量应为 50%。测定结果却低于 50%, 说明应有 THF 开头的。这可能是由于体系中 ECH 量少, 由二醇与 BF_3 ^[4] 以及在聚合过程中链转移等反应提供的质子, 部分的引发了 THF 聚合, 尽管这样的引发过程是慢的^[9]。

对 $\bar{M}_{\text{OH}}$ 分别为 1.31×10^3 和 2.43×10^3 的两个聚醚样品含氯量测定为 4.33 和 3.15 %

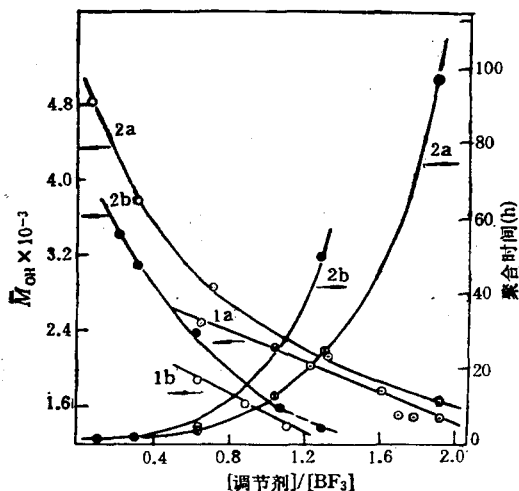
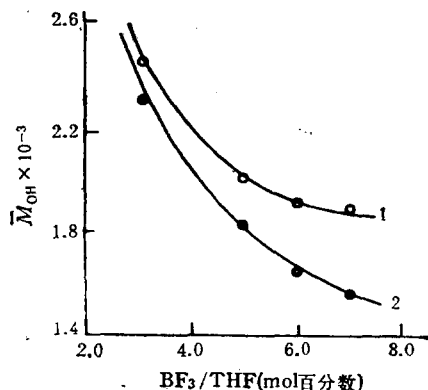


图3 调节剂的比较

线1: $[BF_3]/[THF] = [ECH]/[THF] = 0.06$
收率~45.0%; 线2: $[BF_3]/[THF] = [ECH]/[THF] = 0.031$, 收率~50.0%;

(a) 水; (b) BG.

图4 BF_3 用量的影响

线1: $[BG]/[BF_3] = 0.63$; 线2: $[BG]/[BF_3] = 0.87$, 收率~55.0%, $[ECH]/[BF_3] = 1.0$.

表1 链端羟基官能度 $\bar{f} \left(= \frac{\bar{M}_{GPC}}{\bar{M}_{OH}} \times 2 \right)$

No	$\bar{M}_{OH} \times 10^{-3}$	$\bar{M}_{GPC} \times 10^{-3}$	$\overline{MWD}$	$\bar{f}$
1	1.13	1.1	1.62	2.0
2	1.31	1.2	1.62	1.8
3	1.69	1.7	1.77	2.0
4	1.63	1.7	1.66	2.1

(重量), 换算成每个聚醚链含 ECH 衍生单元量分别为 1.60 和 2.16, 可见部分 ECH 基元是在聚合过程中共聚到链上去的, 而不只作为链的起始端。

致谢 本教研室孙丹虹、段晓青同志在 GPC 测定工作中给予大力协助, 仅致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 张鸿志、冯建荣、冯新德, 高分子通讯, 1986, (5), 384.
- [2] 张鸿志、冯建荣、张书杰、冯新德, 高分子学报, 1987, (6), 470.
- [3] Blanchard, L.P., Gabra, G. G., Hornol, V. and Malhotra, S.L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 271.
- [4] Mochel, V., D. Bethea, T.W. and Futamura, S., *Polymer*, 1979, 20, 65.
- [5] 张鸿志、董利民、孟宪胜、冯新德, 高分子通讯, 1985, (5), 397.
- [6] 张鸿志、高国贞、王英、冯新德, 高分子通讯, 1981, (6), 429.
- [7] Saegusa, T., Miyaji, S. and Matsumoto, S., *Macromol.*, 1968, 1, 478.
- [8] Okamoto, Y., *Polym. Prep.*, 1984, 25(1), 264.
- [9] Pruckmayr, G. and Wu, T.Y., *Macromol.*, 1978, 11, 662.

POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN BY BORON TRIFLUORIDE INITIATED

IV Effect of Butylene Glycol

ZHANG Afang*, ZHANG Hongzhi YANG Huichang* and FENG Xinde

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing*)

ABSTRACT

The molecular weight of polytetramethylene glycol (PTMG) prepared from tetrahydrofuran (THF) by using cocatalysts of BF_3 -etherate and epichlorohydrin (ECH) in the presence of butylene glycol (BG) increased sharply with the polymer conversion, but at yields higher than 80% but could be exactly controlled by the molar ratio of BG to BF_3 . The polyether obtained possessed around 70 mol% primary hydroxyl end-groups and a hydroxyl end-group functionality of two. The content of ECH derived units in each polymer chain containing 18.2 or 33.8 THF derived units is around 1.60 or 2.16, respectively.

Key words Cationic polymerization, Tetrahydrofuran, Ring-opening polymerization, Butylene glycol, Borontrifluoride etherate, Epichlorohydrin as polymerization promotor, Poly-tetrahydrofuran

* (*Chemistry Institute of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou*)