

研究简报

四氢呋喃开环聚合的研究

V. 有机卤化物与高氯酸钠催化体系

张鸿志 张玉林 冯新德

(北京大学化学系)

我们曾对以有机卤化物与高氯酸银为催化体系引发四氢呋喃 (THF) 聚合进行了研究^[1,2]。但银盐较贵,且易使产物着色。以钠盐代替银盐可避免这些缺点。Eckstein, Dreyfuss^[3]曾作过用不同金属离子代替银盐的研究工作,认为除汞盐外,以其它金属盐(包括钠盐)代替银盐时,其结果都使聚合反应变慢,收率也低。我们想了解其聚合慢的原因,并找到提高聚合速度的办法。此外我们还试验了不同催化剂用量对生成链末端基的影响。

实 验 部 分

原料及处理: THF^[4], 环氧丙烷 (PO)^[4], 溴丙烯 (AB)^[5] 及癸二酰氯 (SC)^[2] 的处理见前报。环氧氯丙烷 (ECH) 经氢化钙处理并蒸馏^[5], 乙酰氯 (AcCl) 先分馏, 再在五氧化二磷上蒸馏, 收集恒定馏分^[6]。苯甲酰氯 (BzCl) 也在五氧化二磷存在下减压蒸馏处理。高氯酸钠 (恒信化工厂, 三级), 在 220—230°C 干燥 3 小时^[7]。

聚合: 在试管中, 室温, 氮气氛下进行本体聚合。取约 2 克聚合液用 3 毫升 8% 氨水终止, 于红外灯下烘干, 再真空干燥 (100—120°C/20mmHg), 求得转化率。

含端羟基齐聚物的合成: 于烧瓶中加入高氯酸钠及 50 克 THF, 通氮, 用注射器注入 AcCl, 摇匀, 室温放置, 到难流动时 (约 15—20 小时), 加 100 毫升蒸馏水终止反应。摇 10 分钟, 于 80—95°C 蒸除未反应的 THF, 蒸出液称重, 并按折光指数法求得回收 THF 量^[8]。聚合液用 70—90°C 热水洗三次, 加 50 毫升乙醇溶解。加 3—4 克 30% 氢氧化钠水溶液, 于 80—95°C 回流 2 小时, 蒸出乙醇, 用热水洗两遍, 用 50 毫升苯-乙醇 (1:1 体积比) 溶解, 稀盐酸中和, 再用水洗 8 遍, 蒸去溶剂, 再用热水洗 8 遍。于 120°C, 40mmHg 脱水, 到无气泡生成后, 继续脱水半小时, 得无色粘稠液, 冷后为白色腊状固体。分子量及端羟基官能度 f 的测定见前报^[4]。

数 据 及 讨 论

1. 关于聚合慢的原因

以 NaClO_4 -有机卤化物 (RX) 体系与 AgClO_4 -RX 引发体系相比较, 主要不同表现在

* 1980 年 12 月 13 日收到。

(1) 式反应.



生成的 ROClO_3 引发 THF 聚合对两种体系是相同的. 在 (1) 式中除反应本身与用 AgClO_4 时不同外, 生成的沉淀物在 (1) 式中为 NaX , 而当用 AgClO_4 时则为 AgX . Eckstein 等人^[3]曾认为 AgCl 在 THF 中的微小解离而生成的 Cl^- , 对聚合的终止作用有时也不能忽视. 那么 NaX 的解离则更有可能终止聚合反应. 为观察 NaX 的存在对聚合的影响, 我们对 AcCl , AB 及 BzCl 三组引发体系于聚合初期分去沉淀物, 结果聚合速度并未加快(表 1 前 6 个数据). 用 $\text{AcCl}-\text{NaClO}_4$ 引发, 在有 NaCl 沉淀存在的情况下, 经 70 小时聚合转化率 (No.10) 仍可达平衡收率 (80—82%)^[3], 说明由 NaCl 的存在引起的终止反应, 即或有也不严重^[4]. 事实上 NaCl 在 THF 中溶度极小, 以 2.7 毫克 NaCl 置于 10 毫升 THF 中无明显溶解迹象. 综上所述, NaX 的存在不是导致聚合慢的主要原因.

在比较不同 RX 引发下的聚合速度时(表 1, No.12, 34, 21, 16, 33 和 52), 可得到聚合快慢次序为 $\text{AcCl} > \text{SC} > \text{BzCl} > \text{AB}$. 与 Eckstein 等人^[3]的 $\text{AcCl} > \text{BzCl} > \text{AB}$ 的结论一致. 而这就是 RX 在进行亲核取代反应时 X 的活性次序, 也即 (1) 式反应难易的次序. 说明聚合反应的快慢主要取决于 (1) 式反应是否容易进行. 当 (1) 式反应慢时 (如对 BzCl , AB 体系), 由于有较多的未反应的 RX 存在, 链转移后再引发需一定的诱导期, 其结果导致活性链浓度下降^[5], 而减慢聚合速度的作用也不能忽视.

2. 如何加快聚合速度

表 1 RX 与 NaClO_4 引发 THF 聚合

No.	引发剂用量(克分子·升 ⁻¹)		反应条件	聚合时间(小时)	转化率(%)
	RX^{***}	NaClO_4			
10	AcCl 0.18	0.36	NaCl 存在	70(14)**	81.1
11*	AcCl 0.18	0.36	除去 NaCl	65.5(17)**	75.9
18*	AB 0.18	0.36	NaBr 存在	15 天	9.7
20*	AB 0.18	0.36	除去 NaBr	15 天	9.1
23*	BzCl 0.18	0.36	NaCl 存在	13.5 天	29.8
24*	BzCl 0.18	0.36	除去 NaCl	13.5 天	29.7
12	AcCl 0.18	0.18		8	14
34	SC 0.09	0.18		20	30.3
21	BzCl 0.18	0.18		13.5 天	10.2
16	AB 0.18	0.18		15 天	4.5
52	AcCl 0.18	0.36		8	55.5
35	SC 0.09	0.36		20	40.7
33	SC 0.09	0.36		54	43.9
17	AB 0.18	0.36		15 天	7.7
53	AcCl 0.18	0.36	$\text{ECH}0.74$ 克分子·升 ⁻¹	8	54.0
49	AcCl 0.18	0.36	$\text{ECH}0.74$ 克分子·升 ⁻¹	8	51.0
54	AcCl 0.18	0.36	$\text{PO}0.74$ 克分子·升 ⁻¹	8	49.7
50	AcCl 0.18	0.36	$\text{PO}0.148$ 克分子·升 ⁻¹	8	58

* 曾先在 85°C 引发 10 分钟, 急速在水中冷却 20 分钟, 再于室温聚合. ** 括号内数字为聚合变粘稠时间.

*** AcCl 是乙酰氯; AB 是溴丙烯; BzCl 是苯甲酰氯; SC 是癸二酰氯.

根据我们对 AB-AgClO₄ 引发体系的研究^[1,2], 加大银盐用量可提高引发反应速度, 因而加快了聚合反应. 在此我们对 AcCl-NaClO₄ 体系, 加大钠盐用量(过量一倍), 产率由 14% 提高到 55.5% (表 1 No. 12, 52), 显然这是提高聚合速度的有效办法. 于引发体系中加 ECH 或 PO 促进剂 (No. 52, 53, 49, 54, 50); 或采用 85°C 高温引发^[10] (No. 17, 18), 结果对聚合速度的改进都不明显.

我们对 SC 及 AB 体系也作了加大钠盐用量的试验 (No. 16, 17, 34, 35), 结果对聚合速度的影响虽不如对 AcCl 体系显著, 但都使聚合有所加快. 钠盐用量的加大, 显然是有利于 (1) 式反应的进行, 从而加快了聚合速度.

3. AcCl-NaClO₄ 用量对产物端羟基官能度的影响

我们作了含端羟基齐聚物的合成试验, 希望用 AcCl-NaClO₄ 引发聚合, 以水终止反应, 所得产物经水解, 制成含有双端羟基的齐聚物, 后者是生产聚氨酯, 聚酯弹性体的重要原料^[8]. 所得结果如表 2. 当 AcCl 用量为 0.18 克分子·升⁻¹以下时, 端羟基官能度 f 值为

表 2 含端羟基齐聚物的制备(室温, 本体聚合)

No.	引发剂用量(克分子·升 ⁻¹)		分子量×10 ⁻³		f	THF 回收 (%)	THF 损失 (%)	收率 (%)
	AcCl	NaClO ₄	羟值法	VPO 法				
37	0.36	0.72	3.7	1.7	0.9	49	20	31.6
38	0.25	0.50	6.0	2.8	0.9	24	27	49.2
36	0.18	0.36	4.5	3.8	1.7	26	20	54.6
60	0.14	0.28	5.5	4.5	1.6	—	—	~50

1.7, 1.6, 稍低于 2. 而当 AcCl 用量增大时 f 值明显下降.

当用 AcCl:NaClO₄ = 0.18:0.36 克分子·升⁻¹引发聚合时, 体系会很快变混, 但经 1 小时反应后于 85°C 或减压蒸馏都有明显量的 AcCl 蒸出, 因之 AcCl 与 NaClO₄ 之间的反应是较缓慢的. 尚未反应的 AcCl 可发生链转移作用, 而使产物的 f 值下降; 增大 AcCl 用量, 转移反应愈加明显.

参 考 文 献

- [1] 张鸿志, 李秉明, 冯新德, 高分子通讯, 1980(4), 251.
- [2] 张鸿志, 冯新德, 高分子通讯, 1981(5), 325.
- [3] Eckstein, Y., Dreyfuss, P., *Polym. Prep.* 20, 805(1979).
- [4] 张鸿志, 高国贞, 王英, 冯新德, 高分子通讯, 1981, (6), 430.
- [5] Imai, H., Saegusa, T., Matsumoto, S., Tadasa, T., Furukawa, J., *Makromol. Chem.*, 102, 222 (1976).
- [6] Мюдвиг, Е. В и др., Висок, Соед. 7, 269 (1965).
- [7] 卡尔雅金等, 无机化学试剂手册(中译本), 化工出版社, 1957, 458.
- [8] 张鸿志, 董修智, 冯新德, 高分子通讯, 1978, (2), 119.
- [9] Dreyfuss, M. P., Dreyfuss, P., *J. Polym. Sci.*, A-1, 4, 2179(1966).
- [10] Croucher, T. G., Wetton, R. E., *Polymer*, 17, 205(1976).

STUDIES ON THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

V. ORGANIC HALO-COMPOUNDS AND SODIUM PERCHLORATE AS BINARY CATALYST SYSTEMS

Zhang Hongzhi, Zhang Yulin and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The low rate of tetrahydrofuran polymerization initiated by organic halo-compound and sodium perchlorate is attributed mainly to the relatively slow reaction of the two components of the catalyst. The rate can be raised by increasing the amount of sodium perchlorate. The influence of the amount of acetic chloride-sodium perchlorate catalyst on the hydroxyl functionality of oligomer, obtained by hydrolyzing the product of polymerization was studied.