

聚醚的氧化及其接枝共聚合的研究

孙燕慧 丘坤元 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

聚醚在空气氧化或在 H_2O_2 存在下的光氧化条件下, 很容易被氧化成过氧化氢物。控制适度的氧化时间和过氧化氢物浓度, 可避免发生链的断裂。聚醚过氧化氢物与亚铁盐或 N, N -二甲基对甲苯胺作用, 可在较低温度下引发烯类单体接枝共聚, 并可避免均聚反应。接枝率随过氧化氢物浓度的增加而增加, 随反应时间延长而提高, 改变 N, N -二甲基对甲苯胺的浓度, 接枝率也随之改变。共聚产物分离提纯后, 经 IR 光谱测定和元素分析, 均证实了产物为一接枝共聚物。聚醚的氧化及接枝共聚的实验, 为聚醚氨酯的氧化和接枝共聚的机理的研究, 提供了基本数据。

近些年来, 有关聚醚接枝共聚合的研究已有报道, 主要是用来制备改性的聚氨酯。Dunlop^[1] 报道用叔丁基过氧化氢为引发剂, 在 150°C 高温下引发苯乙烯在聚四亚甲基醚二醇上接枝共聚; Katayama^[2] 等以过氧化苯甲酰和 N, N -二甲苯胺为引发体系, 进行聚环氧丙烷与丙烯腈的接枝共聚。根据醚类化合物易被氧化的性质, 我们先用氧化反应在聚醚上引入过氧化氢侧基, 后者再与亚铁盐或 N, N -二甲基对甲苯胺进行氧化还原反应, 可顺利地引发烯类单体在聚醚上接枝共聚合。我们认为这种接枝方法具有可在较低温度下反应和避免均聚反应的优点。聚醚是聚氨酯多嵌段共聚物的软段部份, 带有不同端基的聚醚, 可看作是聚醚氨酯的软段模型化合物, 它们的氧化与接枝共聚合的研究, 为聚醚氨酯通过氧化而进行接枝共聚合及其机理的研究, 提供了重要的数据。实验证明, 这一方法也适用于聚醚氨酯膜的接枝共聚^[3]。

实 验 部 分

1. 原料合成

聚四亚甲基醚二醇 (PTMG) (分子量 1100, 日本曹达公司产品) 与乙酸酐在吡啶存在下进行反应。可得端基为乙酰基的聚醚 (PTMGAC)^[4]; PTMG 与苯基异氰酸酯反应合成出端基为苯基氨基甲酸酯基团的聚醚 (PTMGPIC); 按上述两方法, 改变配比, 可制出两端分别为乙酰基和苯基氨基甲酸酯基团的聚醚 [PIC(PTMG)AC]。

2. 热氧化

取聚醚 6 克,放入 150×18 毫米的过滤管中,加入一定量的偶氮二异丁腈 (AIBN),塞上带毛细管的塞子,在 55°C 恒温槽中水泵抽气鼓空气氧化. 隔一段时间,取样,以碘量法分析过氧化氢物含量.

3. 光氧化

取 6 克聚醚,置于 150 毫升烧杯中,加入 30% 过氧化氢 (H_2O_2) 40 毫升, $40-45^\circ\text{C}$, 紫外光 (500 瓦汞灯) 照下电磁搅拌进行非均相氧化反应. 反应完后,将聚醚倾斜倒出,用环己烷溶解,蒸馏水洗至水中不含 H_2O_2 , 室温下减压干燥,分析过氧化氢物含量.

4. 接枝共聚

称取一定量的聚醚过氧化氢物放入 150×18 毫米的试管中,加入单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)或丙烯腈 (AN)、丙烯酰胺 (AAM) 和 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂,调节 pH 为 4,通氮气 5 分钟,以 N,N-二甲基对甲苯胺(DMT)或硫酸亚铁铵为还原剂,在 40°C 水浴中接枝共聚. 反应完后,产物倒入甲醇中,搅拌溶解未接枝的聚醚,过滤干燥后,再次溶解沉淀,最后在 Soxhlet 提取器中用环己烷-苯(体积比 5:1)提取 24 小时. 产物经 IR 光谱鉴定,并进行元素分析. 当 DMT 为还原剂时, MMA 与 AN 为本体接枝共聚.

$$\text{接枝率}\% = \frac{\text{聚合物增重量}}{\text{聚醚用量}} \times 100$$

结 果 与 讨 论

1. 聚醚的氧化

同小分子醚类化合物一样,大分子聚醚很容易被氧化生成过氧化氢物,其氧化结果列

表 1 聚醚的氧化(空气氧化 55°C , 光氧化 $40-45^\circ\text{C}$)

	编号	配 方		氧化时间 (小时)	[OOH] (毫摩尔/克)	氧化 96 小时 的 [OOH] (毫摩尔/克)	备 注
		类 别	引发剂				
空 气 氧 化	0-023	PTMG 6 克	0.4%AIBN	96	0.351	0.351	55°C 下为无色 透明液体
	0-024	PTMG 6 克	0.8%AIBN	96	0.552	0.552	
	0-021	PTMG 6 克	0	208	0.125	0.080	
	0-029	PTMGAC 6 克	0.4%AIBN	186	0.260	0.189	同上
	0-030	PTMGAC 6 克	0.8%AIBN	186	0.385	0.302	
	0-031	PTMGAC 6 克	0	210	0.111	0.059	
	0-045	PIC(PTMG)AC 6 克	0.4%AIBN	120	0.156	0.159	55°C 下为白色 粘稠流体
	0-046	PIC(PTMG)AC 6 克	0.8%AIBN	120	0.210	0.199	
	0-047	PIC(PTMG)AC 6 克	0	120	0.0515	0.048	
	0-032	PTMGPIC 6 克	0.4%AIBN	313	0.0541	0.0221	
光 氧 化	0-033	PTMGPIC 6 克	0.8%AIBN	313	0.0566	0.0290	
	0-034	PTMGPIC 6 克	0	402	0.0205	0.0310	
	0-039	PTMGAC 6 克	40 毫升 30% H_2O_2 为氧化剂	1.0	0.0562		PTMGAC 为无 色透明液体, PTMGPIC 为白 色粘稠流体
	0-040	PTMGAC 6 克		8.0	0.1450		
	0-041	PTMGPIC 6 克		8.0	0.0471		

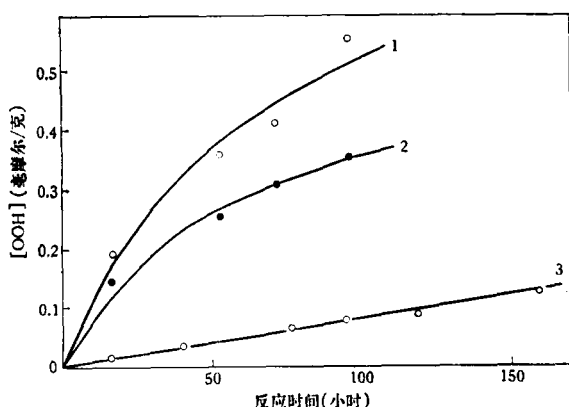


图1 PTMG 的空气氧化(55°C)
1-AIBN0.8%; 2-AIBN0.4%; 3-AIBN0.1%。

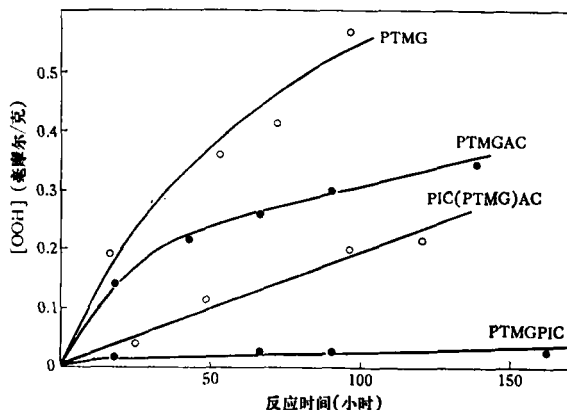


图2 几种不同端基的聚醚的空气氧化(55°C)
AIBN = 0.8%

于表1,形成过氧化氢物含量与时间的关系如图1、2所示。结果表明,四种不同端基的聚醚都可用空气氧化或 H_2O_2 光氧化而生成过氧化氢物, IR 光谱图证明了过氧化氢物的存在(图3)。其中用 H_2O_2 在光照下的速度要比空气氧化的快。加入 AIBN 后,可提高空气氧化速度,同样条件下,四种聚醚的氧化速度顺序为: $\text{PTMG} > \text{PTMGAC} > \text{PIC(PTMG)AC} > \text{PTMGPIC}$ 。氨基甲酸酯基团的导入,阻碍氧化反应的进行。在同样条件下,PTMGPIC的过氧化氢物含量只有 PTMG 的 $1/19$,这可能是由于氨基甲酸酯上给电子基团氮原子上未共享电子对与 $-\text{OOH}$ 生成了氢键^[6],从而起到了稳定作用;也可能是由于氨基甲酸酯中自身存在着较强的氢键,体系粘度增加,氧气扩散困难所致。

为考察聚醚氧化中的降解程度,我们测定了聚醚氧化前后的特性粘度及 IR 光谱图,结果见表2和图3。

从图3可见 PTMG 经氧化后,羟基 3450cm^{-1} 处的吸收峰变宽,当过氧化氢物含量较高时, 3350cm^{-1} 处出现明显的一 OOH 键吸收峰(曲线4),说明聚醚主链上醚键的 α —

表 2 PTMG 及其过氧化氢物的特性

编 号	类 型	[OOH] (毫摩尔/克)	特性粘度* [η](dL/g)	IR 谱图 1720cm ⁻¹ 处
	PTMG	0	0.0854	无吸收
0-023	氧化后 PTMG	0.351	0.0852	有非常微弱的吸收
0-024	氧化后 PTMG	0.552	0.0835	有很小的吸收峰
0-036	氧化后 PTMG	1.22	0.0492	有强吸收峰

* 甲苯溶剂; 25℃

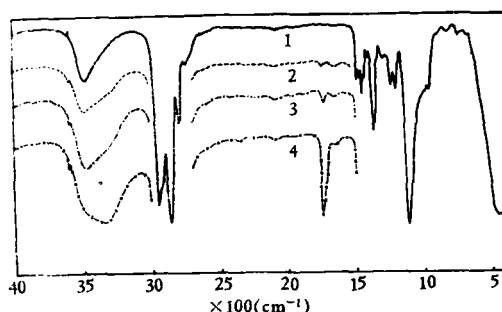
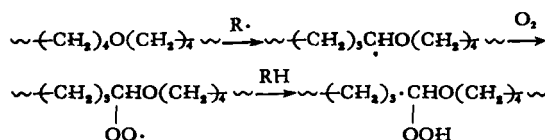
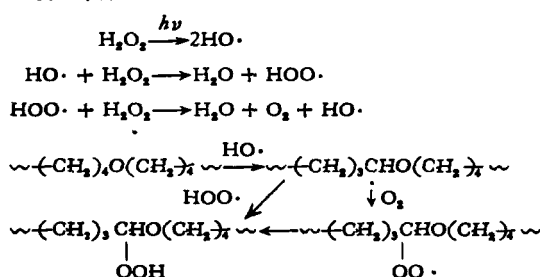


图 3 PTMG 及其过氧化氢物的 IR 谱图

1, PTMG; 2, 0-023; 3, 0-024; 4, 0-036.

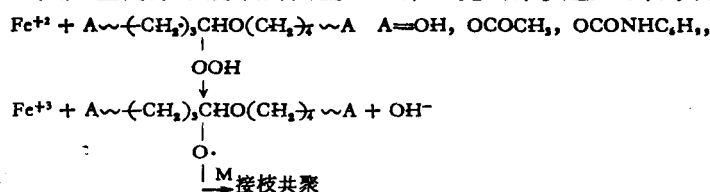
H 被氧化成—OOH^[7,8], 故反应机理表示为:

(1) 空气热氧化

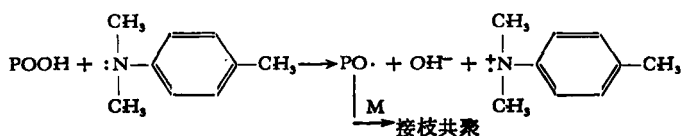
(2) H₂O₂ 存在下的光氧化

2. 聚醚接枝共聚反应

为避免聚醚过氧化氢物引发烯类单体均聚, 本文采用加还原剂如加入硫酸亚铁铵, 通过氧化还原分解只产生高分子烷氧自由基^[9,10], 来避免均聚反应, 可表示如下:



我们曾发现, 带有醚键的过氧化氢物如四氢呋喃过氧化氢与 DMT 是一有效的氧化还原引发体系^[11], 因此也可用 DMT 与聚醚过氧化氢物反应引发烯类单体接枝共聚。反应式如下:



这里, 用 DMT 与聚醚过氧化氢物作用引发 AN 接枝共聚是在避光条件下进行的, 而 AN 在 DMT 存在下无光照时不发生聚合^[12], 所以可避免均聚物产生。

在 DMT 存在下, AN 或 AAM 在 40℃ 一至两分钟内即发生聚合反应, 这是非常有效的接枝共聚方法。而 MMA 活性较小, 不易接枝共聚。聚醚接枝共聚数据列入表 3。由表 3 可看出, 用空气氧化或光氧化后的聚醚均可进行接枝共聚, 但光氧化后的聚醚要进行多次水洗处理, 不如用空气氧化法简便。

表 3 聚醚的接枝共聚

编 号	聚醚过氧化氢物 ¹			接 枝 共 聚 反 应 ²			
	类型	用量(克)	OOH (毫摩尔)	还原剂	(毫摩尔)	单体	接枝(%)
G-020 G-021	PTMG	1.00	0.2	DMT	0.4	AAM AN	152.4 24.74 ³
G-010 G-016 G-017 G-022	PTMG	1.00 1.50 1.00 1.00	0.3 0.6 0.4 0.2	Fe ²⁺	0.2 0.5 0.3 0.1	AN AN MMA AAM	125.0 152.8 54.14 ⁴ 153.1
G-023 G-024 G-025	PTMGAC	0.69	0.2	Fe ²⁺	0.1	AN MMA AAM	38.78 7.99 215.9
G-027 G-028 G-029	PTMGAC	0.69	0.2	DMT	0.4	AN MMA AAM	10.84 ³ 2.77 91.46
G-030 G-032	PTMGPIC	1.70	0.1	Fe ²⁺	0.1	AN AAM	51.18 65.51
G-033 G-035	PTMGPIC	1.70	0.1	DMT	0.4	AN AAN	76.61 ³ 66.57
G-063 G-064	PTMGAC	0.62	0.09	Fe ²⁺	0.1	AN AAM	20.63 107.1
G-046 G-047	PTMGPIC	1.70	0.08	Fe ²⁺	0.1	AN AAM	32.58 18.91

1. 聚醚过氧化氢物 G-046, G-047, G-063 和 G-064 是用光氧化法合成的, 其它试样均用热氧化法合成; 2. AN 或 MMA 用量为 4 毫升, AAM 2 克, 溶液聚合时 DMF 10 毫升, 40℃, 9 小时; 3. 在暗中聚合; 4. 甲醇为溶剂。

聚环氧乙烷同样可用空气氧化生成过氧化氢物,以过氧化氢含量为0.49毫摩尔/克的聚环氧乙烷与亚铁盐反应接枝 AN 聚合,40℃ 反应 1 小时,得到 P(EO-g-AN) 产物,接枝率为 66%。

固定其它条件,改变过氧化氢含量,接枝率随 [OOH] 浓度增加而增加,改 DMT 浓度,接枝率随之改变,随着反应时间的增加,接枝率提高。结果见表 4。

表 4 不同条件下 PTMG 过氧化氢物与 AAM 接枝共聚

编 号	聚醚量(克)	OOH (毫摩尔)	DMT (毫摩尔)	Fe ²⁺ (毫摩尔)	诱导期 (分)	反应时间 (小时)	接枝率 (%)
G-051	1.0	0.03		0.10	无	9.0	33.75
G-052	1.0	0.09		0.10	无	9.0	36.11
G-022	1.0	0.20		0.10	无	9.0	153.1
G-067	1.0	0.085	0.035		10	9.0	35.71
G-066	1.0	0.085	0.070		7	9.0	49.85
G-068	1.0	0.085	0.14		4	9.0	29.81
G-069	1.0	0.085	0.40		3	9.0	44.46
G-059	1.0	0.10		0.10	无	1.0	71.31
G-056	1.0	0.10		0.10	无	2.0	89.40
G-055	1.0	0.10		0.10	无	5.0	127.7
G-045	1.0	0.10	0.40		2	1.0	产物很少
G-044	1.0	0.10	0.40		2	2.0	1.52
G-043	1.0	0.10	0.40		2	5.0	27.24

AAM 2 克, DMF 10 毫升, 40℃。

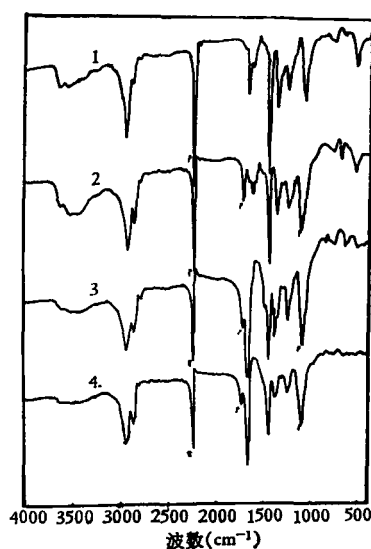


图 4 PAN 与 P(TMGAC-g-AN) 的 IR 图
1, PAN 均聚物; 2, P(TMGAC-g-AN) 未经分级处理; 3, P(TMGAC-g-AN) 分级后的级分1;
4, P(TMGAC-g-AN) 分级后的级分2。

3. 接枝共聚物的鉴定

反应后的产物倒入甲醇中,剧烈搅拌,可使绝大部分未反应的聚醚,主要是未带有一OOH而不能接枝的聚醚溶解除去,再经过一系列的分离处理,可回收理论计算的全部未接枝的聚醚,得到一接枝共聚物。当聚醚过氧化氢物不存在时,AN 在亚铁盐或 DMT (避光)单独作用下都不能聚合,因而可以推论,当高分子过氧化氢物与亚铁盐或 DMT 作用时,发生的是共聚反应而不是均聚。聚合产物沉淀分级的实验结果进一步证实了这一推论。

从共聚物的 IR 谱图,可进一步说明产物是一接枝共聚物。如 PTMGAC 接枝 AN 聚合后,其产物 P(TMGAC-g-AN) 的 IR 图中,有表征 C—O—C 醚键的 1105cm⁻¹ 吸收峰,表征聚醚端基乙酰基中羰基的 1720cm⁻¹ 吸收峰,还有 C≡N 基的 2250cm⁻¹ 吸收峰,说明产物是

一接枝共聚物(图4)。在 P(EO-g-AN) 的 IR 图中,既有表征 $C \equiv N$ 基的 2250cm^{-1} 吸收峰,也有表征 $C-O-C$ 醚键的 1105cm^{-1} 吸收峰。当接枝单体是 AAM 时,产物为 P(TMGAC-g-AAM),由于受接枝 PAAM 中酰基在 1660cm^{-1} 处较宽吸收峰的掩盖,聚醚端基上的羰基吸收峰难以分辨出来。但 1105cm^{-1} 处仍有醚键的吸收峰。

元素分析结果表明,接枝的聚丙烯腈含氮量比均聚 PAN 为低,如 P(TMGAC-g-AN) 含氮量为 23.31%,而均聚 PAN 的理论含氮量是 26.4%,这是聚醚分子导入的结果。

为了进一步证明接枝共聚物的生成,我们对 P(TMGAC-g-AN) 样品进行了沉淀分级,最终得到两个级分。这两个级分的 IR 谱图与分级前的样品的 IR 图相同(图4),元素分析结果也说明这两个级份都不是丙烯腈均聚物(表5)。因而,反应中没有 PAN 均聚物生成,得到的是一接枝共聚物。

表 5 聚合物的含氮量

样 品	N(%)
PAN	26.40 (理论值)
P(TMGAC-g-AN)	23.31 (分级前)
P(TMGAC-g-AN)	23.30 (分级后,级份 1)
P(TMGAC-g-AN)	22.85 (分级后,级份 2)

致谢: 承北京大学化学系王显仑和郝文章同志协助拍摄红外光谱图,张新建同志进行元素分析,特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Dunlop, A. P., Fr. 1970, 2,024,049; *Chem. Abstr.* 1971, 75, 64661x.
- [2] Katayama, S. and Nomura, S., Kishi, K., et al., *Japan kokai*, 1979, 79—90, 287; *Chem. Abstr.* 1980, 92, 23980h.
- [3] 孙燕慧、丘坤元、冯新德,《功能高分子学术会议论文预印集》,1981年,1pp.
- [4] 张鸿志、董修智、冯新德,《高分子通讯》,1978, (2), 119.
- [5] Kokatnur, V. R. and Jelling, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1432.
- [6] Тараканов, О. Г. и Кондратьева, Л. Н., *Высокомолекуляр. Соуд. Серия. 1*, 1972, 14 (4), 806.
- [7] 曹维孝、冯新德,《科学通报》,1980, 25, 310; 曹维孝、冯新德,《高分子通讯》,1980, (6), 357.
- [8] Frick, K. C. and Reegen, S. L., "Advances in Urthane Science and Technology" Technomic, 1978, 6, 105 pp.
- [9] 冯新德,《高分子合成化学》上册,科学出版社,1980年, p. 190.
- [10] Eirich, F. R., "Science and Technology of Rubber", Academic Press, 1978, 482 pp.
- [11] 孙燕慧、丘坤元、冯新德,《科学通报》,1982,27(10),611—614.
- [12] 曹维孝、冯新德,《高分子通讯》,1982, (1), 43.

STUDIES ON THE OXIDATION AND GRAFT COPOLYMERIZATION OF POLYETHERS

Sun Yanhui, Qiu Kunyuan and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

Polyethers could form hydroperoxide under air-oxidation or photooxidation in the presence of H_2O_2 . The scission of ether linkages induced by moderate oxidation was prevented by controlling the reaction time and hydroperoxide concentration. The oxidation rate was affected by the end groups of polyethers. The decreasing order of oxidation rate for various poly(oxytetramethylene) derivatives having different end groups are as follows: poly (oxytetramethylene) glycol (PTMG) > poly (oxytetramethylene) acetate (PTMGAC) > poly (oxytetramethylene) phenylamino formate (PTMGPIC). The urethane end groups in PTMGPIC increase the resistance toward oxidation. Polyether hydroperoxide reacts with ferrous ion or N, N-dimethyl-p-toluidine (DMT) to form polymeric-oxy radical which then initiates the graft copolymerization of vinyl monomers at low temperature, and was devoid of homopolymerization. The copolymer after separation and purification was proved to be a graft one by IR analysis and elemental analysis.