

研究简报

## 双端正离子活性链的研究

### ——四氢呋喃与环氧丙烷共聚合及其遥爪齐聚物的合成\*

张鸿志 孟宪胜 冯新德

(北京大学化学系,北京)

关于四氢呋喃 (THF) 活性聚合的研究文献上已有较多报道<sup>[1-4]</sup>,而对共聚合的“活”性行为则研究甚少。THF 与环氧丙烷 (PO) 共聚合时副反应较多,如生成环聚体、异构化等<sup>[5]</sup>。这是否影响链的“活”性,是饶有兴趣的问题。特别是 THF 均聚醚在分子量大于 2000 时易结晶,致使以其作为软段的嵌段共聚物性能变坏<sup>[6]</sup>。因而对加有少量其它单体的共聚醚活性链的研究具有尤为重要的意义。用  $\text{BF}_3$  在 20°C 可引发 THF 进行活性均聚合<sup>[7]</sup>,但体系中加入 10% PO 作共聚合时,活性链于四小时内却全部死掉<sup>[5]</sup>。我们用己二酰氯 (AC) 与高氯酸银引发 THF-PO 共聚合在较低的温度下成功地制得了双端正离子活性链,并进行了四种遥爪共聚醚的合成。

原料 环氧丙烷(上海试剂一厂,分析纯),用 3 Å 分子筛脱水,加氢化钙回流 5—6 小时,在氮气保护下蒸馏两次,经气相色谱检验无杂峰。二乙胺(化学纯)经氢氧化钾干燥后在氢化钙存在下蒸馏两次(通氮保护)。其它原料处理见文献[2,3]。

聚合反应 操作同 THF 均聚操作<sup>[4]</sup>,所用单体为 THF-PO 混合物,引发剂为  $\text{AC}-\text{AgClO}_4$ ,其中  $\text{AgClO}_4$  较 AC 过量约 3—10%。活性链浓度  $[\text{P}^*]$  及反应活性中心浓度  $[\text{RC}]$  用苯氧基封端法测定<sup>[8]</sup>。转化率的测定,对试验 11C、12C 及 15C 同前报<sup>[4]</sup>,其余各试验是用溶剂抽提聚合物的办法<sup>[9]</sup>测定的。

遥爪共聚醚及双端苯氧基共聚醚合成操作及不同端基当量的测定见文献[6,9]。

竞聚率是在聚合转化率约为 10% 时用  $^1\text{H-NMR}$  法测所得共聚物组成求得。

分子量  $\bar{M}_n$  是由 Waters 150c 型 GPC 仪测定的: (1) 氯仿为溶剂, 30°C, 柱:  $\mu$ -styregel  $10^3 + 10^4 + 10^5$  Å; (2) DMF 为溶剂(含 3g/l  $\text{NaNO}_3$ ), 45°C, 柱:  $\mu$ -Bondagel E125,  $\mu$ -Porasil GPC 60 Å。测得的相当于聚苯乙烯的分子量  $\bar{M}_s$ , 是与  $\bar{M}_n$  之间有如下关系:  $\bar{M}_s = K\bar{M}_n$ , 其中换算因子对均聚 THF 文献上是由末端距等数据计算而得<sup>[10]</sup>。我们用已知数均分子量, PO 含量约为 10% ( $\bar{M}_n = 2.4 \times 10^3$ ) 和 20% ( $\bar{M}_n = 1.3 \times 10^3$ ) 的共聚醚<sup>[11]</sup>(双端为羟基)为参考样品,求出适于链端为羟基的共聚醚的  $K$  值: 溶剂为氯仿时 0.55; 为 DMF 时 0.82。再由双端共聚醚活性链经平行实验制得相同分子

\* 1984年11月10日收到。

量 ( $\bar{M}_n = 3.5 \times 10^3$  及  $4.0 \times 10^3$ ) 的端羟基和苯氧端基共聚醚, 进而求得适于苯氧端基共聚醚的  $K$  值: 溶剂为氯仿时 0.505; 为 DMF 时 0.93. 分子量分布是以聚苯乙烯为标样取得的<sup>[10]</sup>, 未作宽度校正.  $^1\text{H-NMR}$  谱图, 是用 Varian, FT-80A 型 NMR 仪测定的.  $\text{CDCl}_3$  为溶剂.

### 1. 关于共聚醚链的“活性”性

由图 1, 当 AC 的起始浓度  $[\text{AC}]_0$  为 0.023—0.09 mol/l, PO 用量 10—20% (重量) 时, 在  $-10-0^\circ\text{C}$  之间反应活性中心浓度  $[\text{RC}]$  不随时间延长而降低, 说明是没有链终止反应的. 对于无链终止、无链转移反应的聚合体系存在(1)式关系<sup>[1]</sup>. 由于  $[\text{P}^*]$  为常

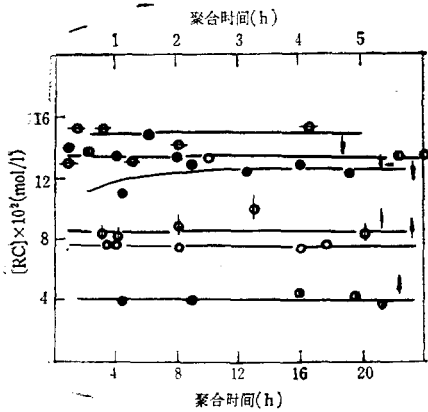


图 1 THF-PO 共聚合过程中的反应活性中心浓度  
 —○—试验编号 5C; —○—7C; —●—12C;  
 —○—9C; —○—2C; —●—11C.  
 其它条件见表 1.

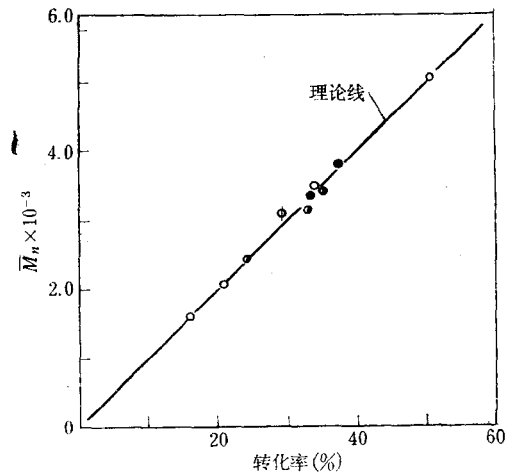


图 2  $\bar{M}_n \sim$  转化率图  
 —○—试验编号 5C; —●—7C; —●—12C;  
 —○—8C.  
 其它条件见表 1.

数,  $\bar{M}_n$ -转化率图应为直线. 我们在 THF-PO 共聚合反应中确可得到这一线性关系(见图 2), 因之链转移反应也可排除

$$\text{聚合物分子量} = \frac{\text{体系密度}(\text{g/ml}) \times \text{转化率} \times 100}{[\text{P}^*]} \quad (1)$$

体系含 PO20% 时  $d_4^{20} = 0.8985$ ,  $d_4^{10} = 0.9087$ ; 含 PO10% 时  $d_4^{20} = 0.8994$ ,  $d_4^{10} = 0.9141$ . 图 2 中实验点都在以  $[\text{AC}]_0 = [\text{P}^*]$  计算得的理论线上, 说明每一 AC 分子产生一个活性链, 即引发效率为 1. 我们用 PO 量为 10%,  $[\text{AC}]_0$  为 0.09 mol/l 于  $-10^\circ\text{C}$  制得转化率为 16.4% 的共聚醚, 其分子量分布系数为 1.4.

### 2. 活性链端官能度的测定

用苯氧基封端后测共聚醚的端基当量 ( $E_q$ ), 如果链的官能度 ( $f$ ) 为 2, 则分子量应为  $E_q$  的二倍. 对 PO 用量为 10% 的共聚产物:  $2E_q = \bar{M}_n$  (见表 1), 说明所得链为双

表 1 活性链端官能度的测定

编 号	PO (%)	[AC] <sub>0</sub> (mol/l <sup>-1</sup> )	T (°C)	转化率 (%)	E <sub>q</sub> × 10 <sup>-3</sup>	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	
						$\bar{M}_w^*$	$\bar{M}_n$
4C-3	10	0.09	-10	27.8	1.25	2.8	2.3
4C-4	10	0.09	-10	35.0	1.75	3.5	
4C-7	10	0.09	-10	49.5	2.5	5.0	
5C-2	10	0.09	0	20.8	1.25	2.1	2.1
5C-6	10	0.09	0	50.6	2.85	5.1	5.1
7C-7	20	0.093	0	32.8	2.25	3.1	3.1
7C-10	20	0.093	0	35.1	2.35	3.4	3.4
8C-4	15	0.092	0	28.9	2.1	2.8	3.1
11C-5	10	0.0224	-10	8.2	1.7	3.3	
15C-1	10	0.092	-10	34.5	1.8	3.5	3.4
15C-2	10	0.092	-10	37.0	1.9	3.8	3.8

\* 以  $[P^*] = [AC]_0$  由(1)式计算而得。

端正离子活性链, 实测到的分子量  $\bar{M}_n$  与  $\bar{M}_w^*$  值颇相近, 这不只证明按 (1) 式求得  $\bar{M}_w^*$  的可信性, 也进一步证明活性链端官能度 ( $f = \bar{M}_w^*/E_q$ ) 为 2。当 PO 用量增加为 15—20%,  $\bar{M}_w$  与  $E_q$  比小于 2, 其原因有待进一步研究。

### 3. 竞聚率的测定

图 3 为 THF ( $M_1$ ) 和 PO( $M_2$ ) 的共聚合曲线, 由直线交叉法求得  $r_1 = 0.8 \pm 0.2$  和  $r_2 = 0.08 \pm 0.03$ 。是与用  $BF_3 \cdot THF$  而不加多元醇的引发体系测得的数据相近, 后者  $r_1 = 0.50$ ,  $r_2 = 0.05^{[12]}$ 。

### 4. 遥爪共聚醚的制备

遥爪聚醚是合成嵌段共聚物的重要原料<sup>[13]</sup>。我们已用双端活性均聚四氢呋喃成功地制备了各种仲胺端基遥爪均聚醚<sup>[6]</sup>。本文进一步用双端活性 THF-PO 共聚醚链制备了遥爪共聚醚  $P(\text{THF-co-PO})R$ , 其中  $R = \text{NHBU}$ 、 $\text{NHPh}$ 、 $\text{NEt}_2$  或  $\text{OH}$ , 反应如下:

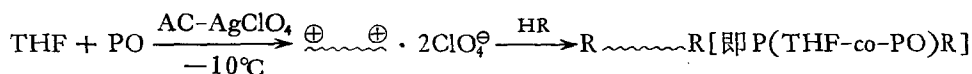


表 2 所得产物的官能度 ( $f = \bar{M}_w/E_q$ ) 都接近 2, 即得到了遥爪共聚醚。用上述方法制得的双端羟基共聚醚, 经醋酐酰化法测定其伯醇端基含量为 70—80%, 这与用  $BF_3$ -二元醇 (DO) 或  $SbCl_5$ -DO 为引发剂的工业法制得的共聚醚不同; 其分子量可达  $4.6 \times 10^3$ , 这又与以发烟硫酸-高氯酸为引发剂制得分子量在 2000 以下的共聚醚不同<sup>[11]</sup>。

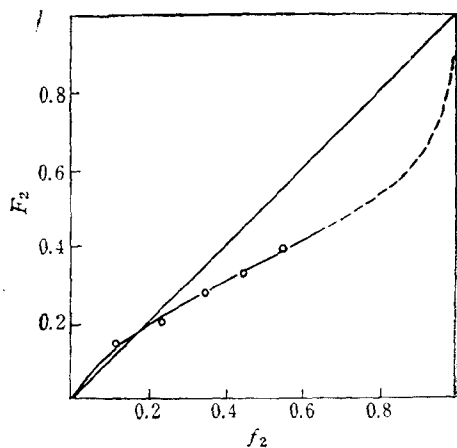


图 3 THF ( $M_1$ )-PO( $M_2$ ) 共聚合曲线  
聚合条件:  $0^\circ\text{C}$ ;  $[AC] = 0.09\text{mol/l}$ 。

表 2 P(THF-co-PO)R 官能度的测定

R	[AC] <sub>0</sub> (mol/l <sup>-1</sup> )	[AgClO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> (mol/l)	时间 (h)	转化率 (%)	端基当量 E <sub>q</sub> × 10 <sup>-3</sup>	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	
						$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$
NHBu	0.092	0.194	3.9	34.5	1.8	3.45	3.4
NHBu	0.092	0.194	4.0	37.0	2.2	3.85	3.85
NEt <sub>2</sub>	0.092	0.194	4.0	37.0	2.1	3.85	3.85
NHPh	0.038	0.082	9.6	44.8	5.2	10.4	10.4
OH	0.038	0.082	45.5	—	2.45	—	4.6

致谢 承蒙北京化纤学院蔡夫柳同志, 纺织科学院易国桢、刘永灵同志帮助作 GPC 分析; 本系潘景歧同志作 NMR 分析, 在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] Dreyfuss, P., Poly (tetrahydrofuran), Gordon and Breach Sci. Publ., New York, 1983.  
 [2] 张鸿志、董加扬、王彦乐、曾宪森、冯新德, 高分子通讯, 1985, (4), 258.  
 [3] 张鸿志、李秉明、冯新德, 高分子通讯, 1980, (4), 251.  
 [4] 张鸿志、冯新德, 高分子通讯, 1981, (5), 325.  
 [5] Комватов, Т. Н., Барсукина, Р. А., Коровна, Г. В., Высоком. Соед., 1980, A22, 2342.  
 [6] Tseng, S. S., Zhang, H. Z., and Feng, X. D., Polym. Bull., 1982, (8), 219.  
 [7] Розенберг, Б. А., Людвиг, Е. Б., Гантмахер, А.Р., Медведев, С.С., Высоком. Соед., 1964, 6, 2035.  
 [8] Saegusa, T. and Matsumoto, S., J. Polym. Sci., 1968, A-1, 6, 1559.  
 [9] 庄野利三, 辻野孝, 八兵義和, 工业化学杂志(日本) 1958, 61, 1348.  
 [10] Croucher, T. G. and Wetton, R. E., Polymer, 1976, 17, 205.  
 [11] 张鸿志、高国桢、王英、冯新德, 高分子通讯, 1981, (6), 430  
 [12] Alvarez, E. J., Hornof, V. and Blanchard, L. P., J. Polym. Sci., 1972, A-1, 10, 1895.  
 [13] Smith, S. and Hubin, A. J., U. S. Pat., 1974, 3824220; 1971, 3631199.

## STUDIES ON BICATIONICALLY LIVING CHAINS —COPOLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN AND PROPYLENE OXIDE AND SYNTHESIS OF THE TELECHELIC OLIGOMERS THEREOF

ZHANG Hongzhi, MENG Xiansheng and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

## ABSTRACT

The living chains were obtained in the bulk tetrahydrofuran (THF)-propylene oxide (PO) (10—20 wt.-%) copolymerization initiated by adipoyl chloride (AC)-AgClO<sub>4</sub> ([AC]<sub>0</sub>=0.02—0.09 mol.l<sup>-1</sup>) catalyst at -10—0°C without chain termination and transfer reactions. Estimation of reactivity ratios yielded values of 0.8±0.2 and 0.08±0.03 for THF and PO, respectively. The functionality of living chains with 10% PO in feed is close to 2. Four different telechelic THF-PO copolymers with amino or hydroxyl end-groups [P(THF-co-PO)R, where R=—NHBu, —NHPh, —NEt<sub>2</sub> or —OH] were synthesized.