

研究简报

四氢呋喃开环聚合的研究*

张鸿志 董修智** 冯新德

(北京大学化学系)

四氢呋喃 (THF) 通过正离子开环聚合制得的聚丁二醇 (PTMG) 是生产聚氨酯及聚酯弹性材料的重要原料^[1,8,11]。对 PTMG 的一般要求是平均分子量在 600—3000 之间, 两个端基为羟基。一般用下列三类催化剂制备的: 醋酸酐-高氯酸^[4,5,10b], 氟磺酸^[2] 及发烟硫酸^[1,10b], 用醋酸酐-高氯酸为催化剂制得的聚四氢呋喃, 是以醋酸酯基 (-OAC) 为端基, 尚需进一步水解反应, 使端基变为羟基。用氟磺酸为催化剂, 虽然产物的端基为羟基, 但反应液在水解时产生氢氟酸, 腐蚀严重, 而且氟磺酸用量较大。以发烟硫酸为催化剂制得的 PTMG, 端基为羟基, 但单程收率较低 40—50%, 分子量一般在 1000 左右, 不易再加大。

最近 Matsuda 等人^[3] 在发烟硫酸催化体系中引入少量高氯酸, 使产物的分子量可提高到 8000。他们所用的发烟硫酸浓度为 28%, 只报导了单程收率, 而无最终收率数据, 也未提及回收四氢呋喃的再反应等问题。

考虑到工业生产的浓度较低(23%)的发烟硫酸能否应用, 我们试用浓度为 21% 的发烟硫酸, 配以少量的高氯酸作为催化剂, 进行四氢呋喃开环聚合。对反应的单程收率、最终收率以及四氢呋喃的再使用等问题进行了研究。最后用我们制备的 PTMG, 作了制备嵌段聚酯聚醚的试验。

实 验 部 份

原料及处理

所需浓度的发烟硫酸 $[H_2SO_4 \cdot (SO_3)_x]$ 用 50.0—53.0% 发烟硫酸与浓硫酸配制, 浓度按比重换算^[6]。高氯酸 (HClO₄) 为上海桃浦化工厂产品, 优级纯, 含量 70—72%。四氢呋喃 (THF, 试剂品、三级或二级品不等,) 先用浓硫酸鉴定: 取 1:1 (体积比) 的 THF 与浓硫酸混合后应无色。如鉴定时变色 (红或紫), 须进行蒸馏处理, 否则影响聚合, 导致产物发黑。

开环聚合

在带有电动搅拌、温度计及分液漏斗的磨口三口瓶中, 加入 THF 100 克和 HClO₄, 用冰浴冷却, 当温度降至 0℃ 以下时, 滴加 21% 浓度的发烟硫酸, 使物料温度维持在 $0 \pm 2^\circ C$ 。

* 1978 年 4 月 3 日收到。

** 1977 年毕业生, 现在哈尔滨化工四厂。

继续搅拌,使反应完成,温度一直控制在 0℃ 左右。物料变为粘稠状,加水 200 毫升,使温度上升到 15℃,在搅拌下用甘油浴加热蒸出未反应的 THF。当馏出温度达 93℃,可以认为 THF 已蒸完,再于 100℃ 左右水解 2 小时。将反应液倾入分液漏斗中,分去水层,油层用 5% 碳酸钠水溶液中和,并从油层中取样作酸值粗测。当酸值已在 0.1 毫克 KOH/克以下时,分去碱液,水洗三次,再于 120—140℃/40—20 毫米汞柱下脱水,油层由白色变为无色透明。当油层不再有气泡产生,则水已基本脱净,冷却后得到白色蜡状产物。酸值在 0.1 毫克 KOH/克以下。

单程收率 = (所得聚合物重/THF 投料重) × 100%

最终收率 = [所得聚合物重/(THF 投料重—回收 THF 重)] × 100%

其中回收 THF 重,是由图 1 曲线换算而得。

酸值是在苯和乙醇混合液(体积比 1:1)中用 0.1N 氢氧化钠乙醇溶液测定的^[7]。平均分子量是由羟值及酸值换算^[7]而得。羟值用 2 克样品溶于 5 毫升醋酸酐-吡啶溶液(体积比为 2:8),于 95—100℃ 迴流 1 小时,加 5 毫升蒸馏水再迴流 10 分钟,用 0.5N 氢氧化钠水溶液测定的^[4]。用此法测得的分子量与用蒸汽压渗透法(VPO 法^[5],以氯仿为溶剂用外推法测定)所得的分子量相符。而以邻苯二甲酸酐-吡啶代替醋酸酐-吡啶(迴流温度为 115℃)^[7]。当 PTMG 分子量在 2000 以上时,测定结果重复性差,且与 VPO 法测定结果偏差较大。用特性粘度法(甲苯, 30℃, $[\eta] = 2.36 \times 10^{-4} M^{0.777}$, 分升/克^[9])测定结果,分子量偏高。

数 据 与 讨 论

回收液中 THF 含量的测定

最终回收率是考虑了原料回收的问题,而能反映经多次循环反应最终所能达到的 PTMG 的收率,对工业生产是较为重要的。为得到每次试验的最终收率,须测定回收液中 THF 的含量,我们采用折光指数方法测定,并绘制了 THF-H₂O 体系中 THF 含量(重量)与折光指数(n_D^{20})的关系图(见图 1)。

为证明此法的可靠性,我们将试验 24*、25*、26* 及 27* 的回收液,分别测定了折光指数,由图 1 查出 THF 含量,并求得每次试验 THF 的回收量(见表 1),其总和为 190.9 克。将此四个回收液混合,测折光指数为 1.3929,由图 1 查到其含量为 78.5%,而其回收液总重为 247 克,故 THF 回收量为 194 克,与分别测得的回收量总和基本相符。

表 1 四次试验 THF 回收量的测定

试验编号	回收液重(克)	n_D^{20}	THF 含量(重量%)	THF 回收量(克)
24*	70	1.3740	49.5	34.6
25*	47	1.3928	78.5	36.9
26*	78	1.3988	89	69.5
27*	52	1.4020	96	49.9
总计	—	—	—	190.9

其次, 我们取 410 克回收液, 测折光指数为 1.3900, THF 含量为 74%, 折回收液中 THF 含量为 303 克. 经分馏得到 THF 和水共沸物 328 克, 用氢氧化钠脱水后得 304.5 克 THF, 与由折光指数测得的 303 克基本相符, 故认为用阿贝折光仪测回收液中 THF 量, 进而求得反应的最终收率是可靠的.

发烟硫酸用量对开环聚合的影响

由图 2 可以看到, 当发烟硫酸用量过小(如 10 克以下) 开环聚合产物的单程收率低. 我们曾用浓硫酸代替发烟硫酸作过试验, 即用 THF 100 克、浓硫酸 25 克、 HClO_4 1.5 克, 反应 3 小时, 物料无明显变化, 又加入 25 克浓硫酸和 1.5 克 HClO_4 , 继续反应 3 小时, 物料仍无变稠迹象. 说明在这个催化体系中发烟硫酸是必要的, 而且用量在 20 克左右为宜(见图 2), 再加大用量对产物的分子量、收率影响不大.

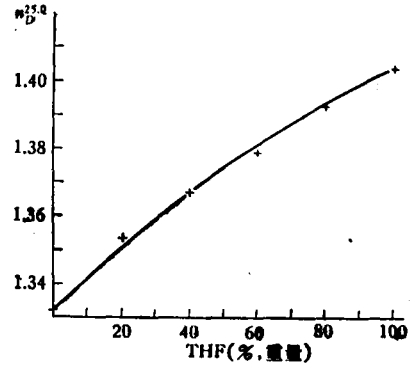


图 1 四氢呋喃-水溶液的折光指数

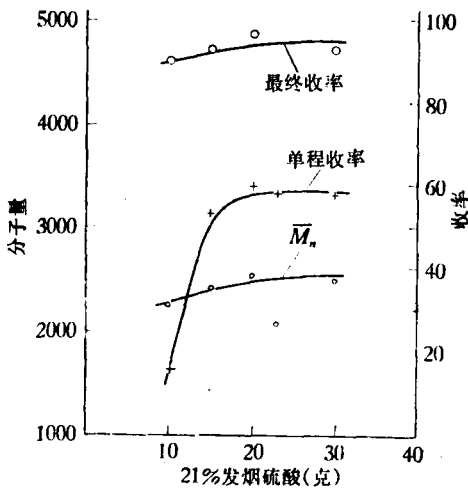


图 2 发烟硫酸用量对产物分子量与收率的影响
THF 投料量为 100 克, HClO_4 为 0.8 克,
反应 3—5 小时.

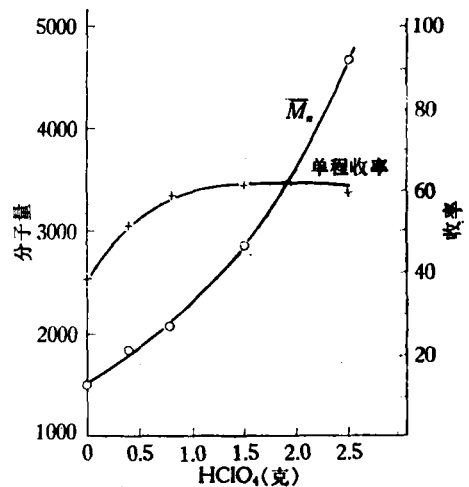


图 3 高氯酸用量对产物分子量与收率的影响
THF 投料量为 100 克, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{SO}_3)_x$
为 23 克, 反应 3 小时.

高氯酸用量对开环聚合的影响

我们以发烟硫酸用量 23 克作了一组数据, 如图 3, 又用 20 克作了部分数据, 见表 2. 这两组数据都说明高氯酸用量对开环聚合影响是较大的. 如果催化体系中不用高氯酸, 据文献报导^[1]所得产物分子量在 1000 左右, 单程收率为 40—50%. 我们所得单程收率为 38%, 分子量 1495. 加入高氯酸则明显提高产物的分子量, 单程收率也提高. 随高氯酸用量加大, 产物分子量显著增大. 我们所用高氯酸量最大为 2.5 克, 产物分子量为 4675. 高氯酸用量在 0.8 克以上时, 单程收率可达 60% 左右, 最终收率均在 95% 以上(见表 2). 所以改变高氯酸用量是控制产物分子量的有效方法.

表 2 高氯酸用量对开环聚合影响的部分数据

试验编号	投 料 量 (克)			反应时间 (小时)	收 率 (%)		\bar{M}_n
	THF	$H_2SO_4 \cdot (SO_3)_x$	$HClO_4$		单 程	最 终	
21*	100	20	0.4	10	54	98	1830
25*	100	20	0.6	3	59	95	2270
19*	100	20	0.8	5	60	96	2586

反应时间对开环聚合的影响

表 3 表明,当投料量完全相同时,反应时间由 3 小时延长至 24 小时,产物分子量及单程收率几乎不变,而最终收率除反应时间过长稍有下降外,其余均在 96—98% 左右。故反应时间以 5 小时为宜。

表 3 反应时间对开环聚合的影响

(投料量: THF 100 克, $H_2SO_4 \cdot (SO_3)_x$ 20 克, $HClO_4$ 0.4 克)

试验编号	反应时间 (小时)	收 率 (%)		\bar{M}_n
		单 程	最 终	
10*	3	51	—	1840
20*	5	53	96	2000
21*	10	54	98	1830
22*	24	56	86	1920

回收四氢呋喃的再反应问题

我们将反应过程中蒸出的 THF 回收液,经 30 厘米长的维氏分馏柱精馏,收集 62°C 以前的馏份为 THF-H₂O 共沸物。用固体氢氧化钠脱水^[10],回收上面清液作开环聚合反应。所得产物分子量、收率均与非回收的 THF 相近(见表 4)

表 4 回收 THF 对开环聚合反应的影响

(反应时间 5 小时)

试验编号	投 料 量 (克)			收 率 (%)		\bar{M}_n
	THF	$H_2SO_4 \cdot (SO_3)_x$	$HClO_4$	单 程	最 终	
23*	100 (回收)	20	0.8	56	89	2900
19*	100	20	0.8	60	96	2586
25*	100 (回收)	20	0.6	59	95	2270
24*	100	20	0.6	58	89	2340
27*	100 (回收)	20	0.5	52	95	1900
31*	100	20	0.5	58.2	94.5	2100

此外,我们还做了投料量放大 4 倍的开环聚合试验。在反应中滴加发烟硫酸的时间需适当延长,以控制反应温度在 $0 \pm 2^\circ C$ 。按 25*(24*)及 27*(31*)的反应条件放大(参考表 4),所得产物单程收率分别为 59% 及 61%;最终收率为 92% 及 97.9%;分子量分别为

2870 及 1740。可见放大 4 倍对产物的收率无明显影响; 分子量稍有波动, 幅度不大。

我们用制得的 PTMG ($M_n=2310$) 与对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 及乙二醇按文献^[6] 配方顺利地制备了嵌段聚醚聚酯。所用稳定剂为亚磷酸三苯酯(为 DMT 重的 0.04%) 及硫化二丙酸月桂酯 (DLTP, 为共聚物重的 0.1%) 制成产物为乳白色, 熔点(毛细管法) 为 140—152°C, 在苯酚-四氯乙烷(重量比为 1:1) 中, 30°C 测比浓粘度(η_{sp}/c) 为 1.59, 产物在 50% 拉伸时的回弹率^[8] 为 96—98%。

致谢: 在工作过程中, 轻工部制鞋研究所给予多方面的帮助, 中国科学院化学研究所用蒸气压渗透法测定分子量, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] K. Matsuda, *Chem. Technol.*, 4 (12), 744 (1974).
K. Matsuda, Y. Tanaka, T. Sakai, I. Iwasa, *Polymer Preprints*, 15, (1) 468 (1974).
- [2] 江苏化工设计研究院, 未发表工作, 1975 5, 7.
- [3] K. Matsuda, Y. Tanaka, T. Sakai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2821 (1976).
- [4] 庄野利之, 辻野孝, 八浜義和, *工业化学杂志(日本)*, 61, 1348 (1958).
- [5] 田中良明, 松田和夫, *高分子论文集(日本)*, 34 (2), 137 (1977).
- [6] R. C. Weast, "Handbook of Chem. & Phys.," 55th Ed. F-8, CRC Press, US.
- [7] 江苏化工设计研究院“聚醚聚氨酯弹性体技术小结”, 未发表工作。
- [8] 日本公开 50—45895 (1975).
- [9] H. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science Technology* 13, 670.
- [10] a. 日本公开 50—10398 (1975); C. A. 83, 11178.
b. 湖南化工研究所, 未发表工作。
- [11] 日本公开 50—91694 (1975).

STUDIES ON THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

Chang Hung-tse, Tung Shiu-tze and Voong Sing-tuh

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

Polytetramethylene glycol (PTMG) was prepared by the ring-opening polymerization of tetrahydrofuran using a binary catalyst of 21% fuming sulfuric acid and perchloric acid with the once-through yield about 60% and the ultimate yield around 90—98%. The molecular weight of PTMG was controlled in the range of 1000—4500 by varying the binary catalyst system.

The recovered tetrahydrofuran can be reused for polymerization after distilling with a short column and drying by sodium hydroxide.