

催化剂三氟化硼乙醚在环醚类 阳离子聚合中的一个性质*

陈 纲

(湖北红星化工厂)

摘 要

本文以三氟化硼乙醚作催化剂,在一缩二乙二醇存在下,进行了1,1,5-三氢八氟戊基缩水甘油醚与四氢呋喃的共聚合反应。用气相色谱、薄层色谱、红外光谱和核磁共振等方法研究了从共聚合物中分离出来的物质,发现含有带乙氧基的小分子化合物,它是由催化剂带入到聚合体系中的轻微量乙醚的作用而产生的,同时还会产生带乙氧基的单羟基共聚合物。以三氟化硼四氢呋喃代替三氟化硼乙醚进行了同样的共聚合反应,所得的共聚合物中单羟基共聚合物较少。

环醚类阳离子聚合产物的用途很大,可用来制造聚氨酯橡胶、塑料、润滑油等。最近许多国家对该反应的动力学及其机理,单体的相对活性以及实验条件对产物性质的影响进行了广泛的研究^[1-9]。1966年 Dreyfuss 等^[10]以六氟磷酸对氯苯基重氮盐为催化剂,在研究溶剂对环醚类阳离子聚合的影响时,发现醚类溶剂能引起链转移反应。Kern^[11]和Hammond^[12]以三氟化硼乙醚作催化剂,分别研究了缩甲醛($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$)和聚乙二醇中醚键的链转移反应。

本工作主要研究了三氟化硼乙醚催化剂带入到聚合体系中的轻微量乙醚的作用。并以三氟化硼四氢呋喃代替三氟化硼乙醚,减少了单羟基聚合物。

实 验 部 分

1. 原料

1,1,5-三氢八氟戊基缩水甘油醚(FGE)^[12]:将环氧氯丙烷(2775克)与氢氧化钠(460克)装于有搅拌器的反应瓶里。加热到50℃左右,在搅拌下于2小时内将1,1,5-三氢八氟戊醇(2320克)滴入反应瓶中,继续反应3小时,过滤除去氯化钠。滤液经粗蒸除去环氧氯丙烷后,用高1.3米、直径为35毫米、内装玻璃螺旋圈填料的分馏柱,在3毫米汞柱下,柱顶温度88℃时收集馏份。取环氧值0.344—0.348克当量/100克(理论值为0.347)的馏份进行聚合试验。

四氢呋喃(THF):北京化工厂,化学纯,用金属钠和氢氧化钠回流去水,重蒸收集沸

* 1978年11月10日收到。

点 64.0℃—65.0℃ 的馏份;一缩二乙二醇: 上海新中化学厂, 实验试剂, 用分子筛干燥; 二氯甲烷: 上海试剂三厂, 分析纯, 用分子筛干燥; 三氟化硼乙醚 $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$: 上海试剂总厂第三分厂, 实验试剂, 重蒸收集沸点 124.0℃—125.0℃ 的馏份, 蒸馏后立即使用; 三氟化硼四氢呋喃 $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_8)]$: 用上述处理后的四氢呋喃 86 毫升(1.05 克分子)与三氟化硼乙醚 125 毫升(1.0 克分子)进行交换反应, 加热蒸去大部分乙醚, 然后减压蒸馏在 4.5 毫米汞柱下收集沸点为 73.0—75.0℃ 的馏份^[13]。为检验样品中是否存在三氟化硼乙醚, 在小瓶内称取 1 克苯和 1 克氟化钠, 再加入 1 克三氟化硼四氢呋喃, 搅拌混合, 放置过夜, 清液作气相色谱分析, 没有发现乙醚, 仅检出四氢呋喃和苯。

2. 聚合操作

将四氢呋喃(399 克)、一缩二乙二醇(35 克)、二氯甲烷(240 克)以及三氟化硼乙醚(20 毫升)置于一套装有搅拌器、加料滴液漏斗、温度计和干燥管的四口瓶中, 然后在 0—5℃ 剧烈搅拌下于 4 小时内慢慢滴加 FGE(1590 克), 加完后继续反应 3 小时, 然后加入蒸馏水终止聚合反应。(反应装置于投料前在干燥氮气流下加热约 40 分钟, 接着在氮气流下冷却到反应温度 0℃。)

终止聚合反应后的产物用 50℃ 左右的蒸馏水多次洗涤到中性, 然后在减压下加热除去溶剂, 再在低于 2 毫米汞柱、油浴温度 115—120℃ 氮气鼓泡下继续蒸除 8 小时, 得聚合物(P) 1906 克。

3. 从聚合物(P)中提取小分子物质[样品(A)]

将上述 700 克聚合物(P)溶于 180 克分析纯甲醇中, 用分析纯石油醚作萃取剂^[6], 连续萃取 80 小时。所得萃取物在减压下加热除去石油醚等溶剂, 再在浴温 115—130℃ 压力为 0.5 毫米汞柱氮气鼓泡下蒸馏, 出口处用红外灯加热, 收集挥发物 1.5 克[样品(A)]。经测定, 其氟含量 46.8%, $\bar{M}(\text{VPO})390$ 。

4. 制备 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 和 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的混合物[样品(B)]

FGE 与过量的无水乙醇(分析纯)在硫酸催化下反应^[14], 反应液用碳酸氢钠中和, 过滤, 滤液蒸除大部分乙醇后, 在 0.3 毫米汞柱, 收集 67.0—70.0℃ 的馏份 15 克[样品(B)]。经测定在 744 毫米汞柱压力下, 沸点为 239℃。

分析: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{F}_8$

计算值 %	C 35.9	H 4.2	F 45.5
测定值 %	C 33.7	H 4.2	F 43.7

分 析 鉴 定

1. 气相色谱

图 1 是样品(A)、样品(B)以及它们混合物的气相色谱, 可以看到样品(A)主要由峰(I)和峰(II)组成, 峰(I)化合物与样品(B)的保留时间相同, 它们可能是同一种化合物。同时也表明样品(B)的二种异构体气相色谱没有能分开。

2. 薄层色谱

图 2 是样品(A)和样品(B)的薄层色谱图。样品(A)的谱图表明样品(A)由斑点

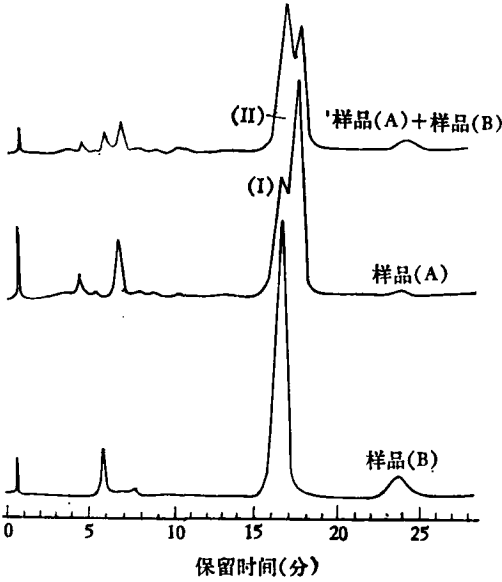


图1 样品(A)和样品(B)的气相色谱

仪器: SP-2304A 型;担体: 6201; 固定相: 己二酸乙二醇聚酯; 载气: 氢气; 汽化室温度: 250℃; 柱温: 161℃; 柱长: 3 米; 检定器: 热导池

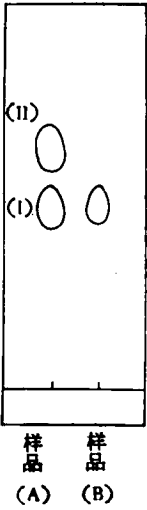


图2 样品(A)和样品(B)的薄层色谱

条件: 硅胶板;
展开剂: 环己烷:四氢呋喃为 2:1

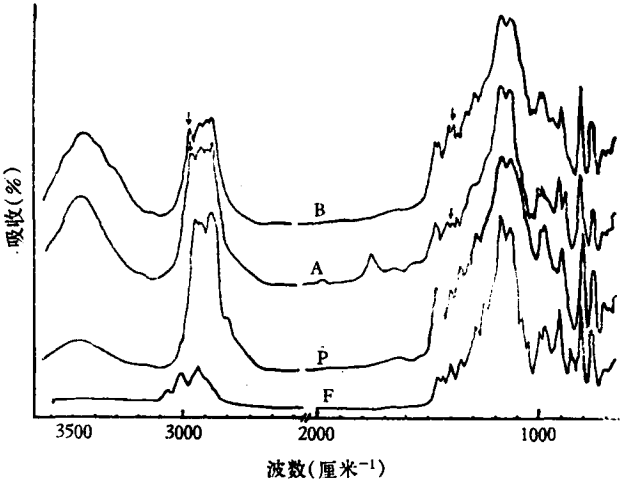


图3 A: 样品(A); B: 样品(B); F: FGE; P: 聚合物(P)的红外光谱

(I) 和斑点(II) 的化合物组成,斑点(I) 的位置和样品(B) 相同,它们都是单羟基化合物,相当于图一中的峰(I) 化合物,而斑点(II) 的位置与环状齐聚物相同,表明它可能是无羟基化合物,相当于图一中的峰(II)。

3. 红外光谱

图3 为样品(A)、样品(B)、FGE 和未经抽提的聚合物(P) 的红外光谱图。样品(A) 与样品(B) 的红外光谱在 2965 厘米⁻¹和 1380 厘米⁻¹处出现甲基吸收峰(箭头所指),FGE

则没有甲基吸收峰, 聚合物(P) 由于甲基的含量很低也没有出现甲基吸收峰。甲基是单体中所没有的, 只有三氟化硼乙醚中存在。样品(A) 和样品(B) 在 3455 cm^{-1} 处有强的吸收峰, 表明样品(A) 和样品(B) 中有羟基。样品(A) 在 872 cm^{-1} 处有吸收峰, 表明样品(A) 中还含有二氧六环的结构, 即图 2 中的斑点(II) 可能是 FGE 的二聚体。

4. 核磁共振谱

图 4 是样品(A) 和样品(B) 的核磁共振谱。表明样品(A) 和样品(B) 在 $\delta 1.11 \text{ ppm}$ 处有甲基的三重峰, 与文献[9] 报道的由于异构化而出现的甲基单峰不一样, 说明该甲基是与次甲基相接的。但次甲基的四重峰没有单独出现, 而是混在 $\delta 3.1-4.1$ 之间的峰中, 这就说明与甲基相接的次甲基是与氧原子相接的, 从而表明样品(A) 和样品(B) 一样, 甲基以乙氧基的形式存在。同时说明四氢呋喃没有进入样品(A)。

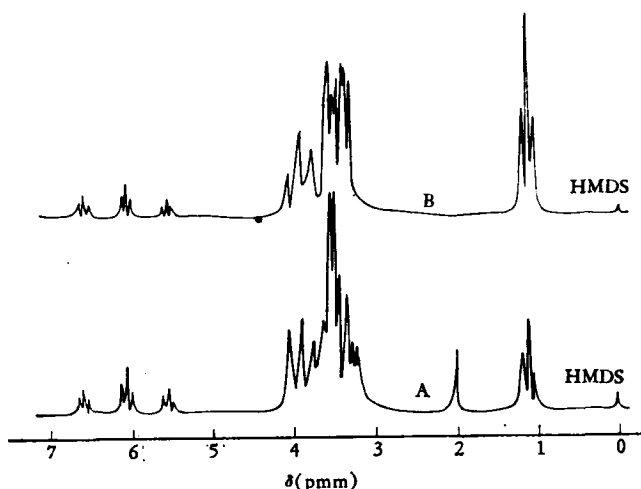
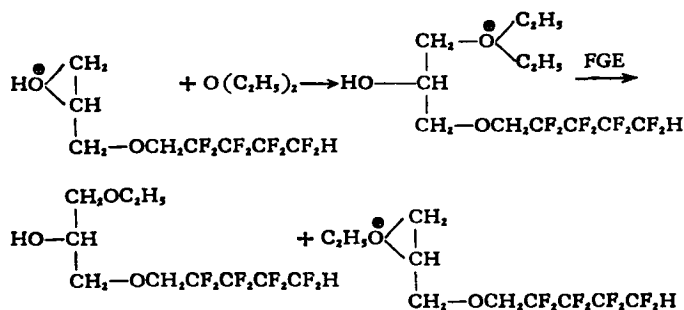


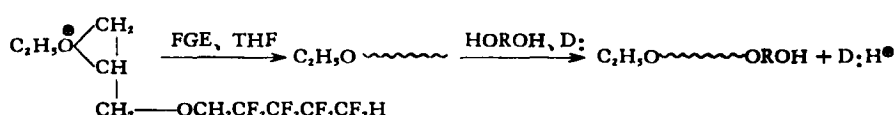
图 4 A: 样品(A); B: 样品(B) 的核磁共振谱

结 果 与 讨 论

根据上述分析, 可以认为图 1 中样品(A) 的峰(I) [即图 2 中斑点(I)] 化合物就是样品(B), 而峰(I) 化合物中的乙氧基是由聚合反应所用的催化剂三氟化硼乙醚中转移而来的。峰(I) 化合物可能是由如下的反应产生的。



后者进一步反应则生成带乙氧基的单羟基共聚物。



可以推断: 若用三氟化硼四氢呋喃为催化剂就可避免这类聚合物的生成。

图 5 是 FGE 与四氢呋喃在催化剂分别为三氟化硼四氢呋喃(曲线 A)和三氟化硼乙醚(曲线 B)、其他条件相同下所得共聚物的薄层色谱光密度曲线。经验证^[15] R_f 值为 0 的小峰是点样的残迹, R_f 值为 0.4 附近的峰为二羟基共聚物, R_f 值为 0.7 的峰为单羟基共聚物, R_f 值为 0.95 的峰为无羟基环状齐聚物。曲线表明催化剂三氟化硼四氢呋喃所得的共聚物中单羟基共聚物的含量比三氟化硼乙醚的要少, 还似乎表明由于位阻和三氢八

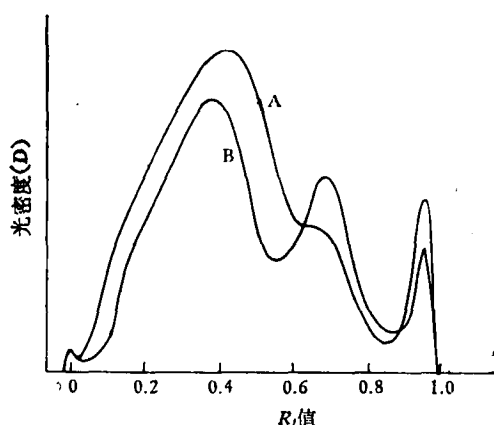


图 5 FGE 与四氢呋喃共聚物的薄层
色谱光密度曲线
催化剂: (A) 三氟化硼四氢呋喃
(B) 三氟化硼乙醚;
条件: 硅胶板;
展开剂: 环己烷:四氢呋喃:二氧六
环为 18:10:3

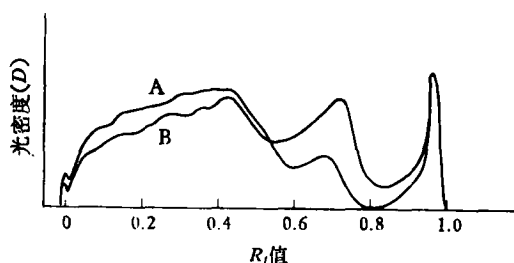


图 6 环氧丙烷与四氢呋喃共聚物的
薄层色谱光密度曲线
催化剂: (A) 三氟化硼四氢呋喃
(B) 三氟化硼乙醚;
条件: 硅胶板;
展开剂: 环己烷:四氢呋喃为 9:5

氟戊基强的吸电子效应,使 FGE 支链上的醚键氧原子碱性大大降低,促使该醚键没有发生链转移反应,否则将出现三羟基共聚物。对三氟化硼四氢呋喃催化剂所得的聚合物也提取了小分子物质,气相色谱未见含有乙氧基的峰(I)化合物。

图 6 是环氧丙烷与四氢呋喃在催化剂分别为三氟化硼四氢呋喃(曲线 A)和三氟化硼乙醚(曲线 B)。其他条件相同下所得共聚物的薄层色谱光密度曲线。同样, R_f 值为 0.7 附近的单羟基共聚物的峰在用三氟化硼四氢呋喃作催化剂时较小。因而在环醚类的阳离子聚合时,虽然三氟化硼乙醚使用方便,但乙醚引起的链转移反应会生成带乙氧基的单羟基聚合物。当这种预聚体用于制造聚氨酯橡胶时,这些单羟基聚合物是非常有害的。若改用三氟化硼四氢呋喃为催化剂,则不仅使用方便而且可使单羟基聚合物大为减少。

致谢: 在研究过程中,得到顾其伟同志的指导,姚润森、张文起、徐志宏、李开罢等同志的协助;上海药物研究所协助记录了核磁共振谱图,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Hammond, J. M., et al., *J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 265 (1971).
- [2] Hammond, J. M., et al., *J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 281 (1971).
- [3] Hammond, J. M., et al., *J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 295 (1971).
- [4] Blanchard, L. P., et al., *Canad. J. Chem.*, 44, 2679 (1966).
- [5] Blanchard, L. P. and Baijal, M. D., *J. Polym. Sci.*, A-1, 5, 2045 (1967).
- [6] Blanchard, L. P. et al., *J. Polym. Sci.*, A-1, 10, 399 (1972).
- [7] Malhotra, S. L. and Blanchard, L. P., *J. Macromol.*, A 9, 1485 (1975).
- [8] Энгелис, С. Т., и др., *Высокомогл. Соед.*, А 13, 1438 (1971).
- [9] Entelis, S. G. and Korovina, G. V., *Makromol. Chem.*, 175, 1253 (1974).
- [10] Dreyfuss, M. P. and Dreyfuss, P., *J. Polym. Sci.*, A-1, 4, 2179 (1966).
- [11] Jaacks, V., Baader, H. and Kern, W., *Makromol. Chem.*, 83, 56 (1965).
- [12] *U.S. Pat.*, 3,417,035 and 3,591,547.
- [13] Brown, H. C. and Adams, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2557 (1942).
- [14] Chitwood, H. C. and Freure, B. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 680 (1946).
- [15] 姚润森、张文起, 研究报告(未发表).

BORON TRIFLUORIDE ETHERATE CATALYST IN THE CATIONIC POLYMERIZATION OF CYCLIC ETHERS

Chen Gang

(Hongxing Chemical Works, Hubei)

ABSTRACT

The copolymerization of 1,1,5-trihydro-octafluoro-1-pentyl glycidyl ether with tetrahydrofuran was carried out by use of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ as catalyst in the presence of diethylene glycol. The products isolated from the copolymer have been studied by gas chromatography, thin-layer chromatography, IR-, and NMR-spectrometry and have been found to contain a low molecular weight compound having an ethoxy group which is produced due to the presence of small quantity of ether introduced into polymeric system by the catalyst. At the same time, monohydroxycopolymers with ethoxy group have also been formed. Similar copolymerization were carried out by use of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ instead of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, it is found that the monohydroxycopolymer is less in quantity in the obtained copolymer.