

四氢呋喃开环聚合的研究

IV. 发烟硫酸-高氯酸引发四氢呋喃 及环氧丙烷的共聚合*

张鸿志 高国贞 王英 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

用21%或28%发烟硫酸-高氯酸引发四氢呋喃及环氧丙烷(THF:PO=100:5—15(克))进行共聚合反应,收率为50—60%,四氢呋喃的损耗不超过10—15%,产物分子量在1000—2000之间可调。与通常用三氟化硼或五氯化磷及二元醇制备的四氢呋喃-环氧丙烷共聚醚不同;当环氧丙烷用量低时,收率并不降低;产物的端羟基官能度为2;以伯醇端基为主(约65—70%)。

以四氢呋喃(THF)与环氧丙烷(PO)共聚体(分子量1000~2000,且链端都是羟基)^[1]制成的聚氨酯弹性体具有较好的性能,受到重视^[2-5]。该共聚物一般采用三氟化硼(BF₃)-二元醇(DO)^[6,7]或五氯化锑(SbCl₅)-DO^[2,8]制备,但存在下述问题:1. PO用量低时,共聚合收率低^[7],因此目前生产的共聚醚,PO含量均在30%以上^[1]。2. 每个链的端羟基数(官能度 f)远小于2^[8,9],因此产物组成复杂。3. 链端基以仲醇为主(约70%)^[6],在与异氰酸酯反应时,其活性远低于伯醇^[10]。因而影响聚氨酯的结构与性能^[4]。产物常呈黄色^[1]。

本文用发烟硫酸-高氯酸引发 THF-PO 共聚合,得到较满意的结果。

实 验 部 分

1. 原料

THF(分析纯)经5 Å分子筛处理一周,含水约4ppm(Karl Fischer法)。PO(化学纯)按文献[12]处理,并加分子筛保存,含水小于50ppm(气相色谱法, GDX-103)。

2. 共聚合

操作与 THF 均聚合^[13]基本相同,差别为在滴加完发烟硫酸后,隔15分钟后滴加 PO,于0±2℃,约2小时加完。再搅拌3小时。

取样1克,加正丁醇约20毫升,用饱和氢氧化钠水溶液于冰盐浴中滴至中性(酚酞为

* 1980年11月9日收到。

指示剂), 封严置于冰箱, 待作色谱法测定未反应的 THF 用。

于聚合液中加水 200 毫升, 用长约 30 厘米分馏柱蒸出 60℃ 以下馏份, 为未反应的 PO-THF 混合液。然后改为蒸馏, 60—95℃ 馏份为 THF-水混合液。上述两种混合液分别按其折光指数求出 THF 含量^[13], 其和为回收 THF 量*。聚合液经水解后, 于 110—120℃/20—40 毫米汞柱脱水。

产物为无色粘稠液体, 或凝为白色腊状固体, 25—27℃ 开始溶化。以 No. 15-4, 15-7 为例, 酸值分别为 0.14, 0.04 毫克氢氧化钾/克; 含水量分别为 0.04, 0.03% (K.F. 法)。

分子量 ($\overline{MW}$) 即 $\overline{M}_{OH} = 56.1 \times 2 \times 1000 / (\text{羟值} + \text{酸值})^{[13]}$; $\overline{M}_{vp}$ 采用国产气相渗透仪 QX-08 型测定, 溶剂为氯仿, 35℃; 端羟基官能度 (f) = $(\overline{M}_{vp} / \overline{M}_{OH}) \times 2^{[4]}$ 。

气相色谱用 102G 型气谱仪测定, 氢火焰检测, 15% PEG-20000, 柱温 70℃, 氮载气流速 15 毫升/分。核磁共振谱用 WH-90 核磁共振谱仪测定, 四氯化碳为溶剂, C—CH₂, 1.58ppm.; C—CH₃ 1.07ppm^[7]。伯醇及仲醇含量按文献 [1, 14] 于 30 ± 0.1℃ 测定。

数 据 与 讨 论

1. 发烟硫酸用量对共聚合的影响

发烟硫酸用量对共聚合的影响见表 1。当用量低于 20 克时, 收率下降, 分子量也稍降低。

表 1 发烟硫酸*对共聚合的影响 [THF:PO:HClO₄ = 100:15:0.6 (克)]

编 号 No.	发 烟 硫 酸 用 量 (克)	收 率 (%)	$\overline{MW} \times 10^{-3}$
10—5	20	57	1.10
1	15	43	1.06
2	10	25	0.88
2'	10	28	0.91

* 本文中除注明者外, 所用发烟硫酸浓度均为 21%。

2. PO 及 HClO₄ 用量对共聚产物分子量的影响

当 THF 均聚实验条件同表 1 时, 分子量在 1700 左右(图 1)。显然 PO 的加入导致产物分子量明显降低。这一急剧下降的趋势, 随 HClO₄ 用量加大而越加显著。

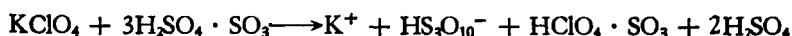
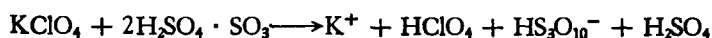
当固定 PO 用量, 而加大 HClO₄ 用量时, 分子量也随之加大, 但幅度远较均聚时小。

3. 发烟硫酸浓度对产物分子量的影响

在 HClO₄ 用量相同的情况下, 发烟硫酸浓度由 21% 增至 28% 时, 产物分子量有明显地提高(表 2)。因此改变 HClO₄ 用量及发烟硫酸浓度, 产物的分子量在 1000—2000 之间是可调的(图 1、表 2)。

我们注意到 Gillespie 等人^[15]对 KClO₄-H₂SO₄·SQ₃ 体系测定的凝固点下降及电导率升高的数据介于按下列二反应计算所得线条之间, 因之这二反应都不能被排除。HClO₄ 酸

* 我们曾配制 THF:PO:H₂O = 5:5:20 (克) 溶液, 用此法求得 THF 含量与配制量相符, 而求得 PO 含量偏低较多, 说明在操作中 PO 挥发。



性弱于 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ^[16,17], 在发烟硫酸中 ClO_4^- 可不考虑, 则在 $\text{HClO}_4 \sim \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ 引发的聚合体系中会有 HS_2O_7^- (或 $\text{HS}_3\text{O}_{10}^-$) 及 $(\text{ClO}_4 \cdot \text{SO}_3)^-$ 两类抗衡负离子于生长链末端处于动态平衡. HS_2O_7^- (或 $\text{HS}_3\text{O}_{10}^-$) 可与生长链发生终止反应形成硫酸酯末端基^[18]; 而 $(\text{ClO}_4 \cdot \text{SO}_3)^-$ 似不易发生终止反应, 而有长寿命的活性链存在. 且当 HClO_4 用量加大, $(\text{ClO}_4 \cdot \text{SO}_3)^-$ 增多, 产物分子量也应随之加大. 这与实验事实一致^[13,19].

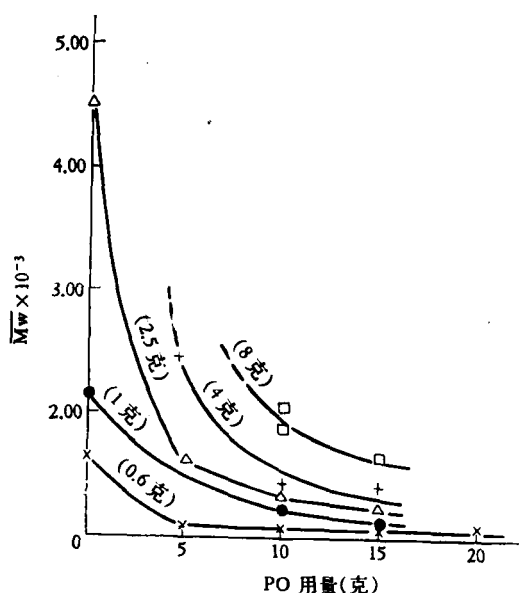


图1 PO 及 HClO_4 用量对共聚产物分子量的影响
THF 100 克, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ 20 克; 括号内数字为 HClO_4 用量
(其相当的克分子数见表4)

表2 21% 及 28% 发烟硫酸对产物分子量的影响

编 号 No.	进 料 量 (克)				$\bar{M}_w \times 10^{-3}$
	THF	PO	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$	HClO_4	
9	100	10	20(21%)	2	1.36
3'	100	10	20(28%)	2	1.57
4	100	10	20(21%)	4	1.40
4'	100	10	20(28%)	4	2.10
15—8	100	15	20(21%)	4	1.42
8	100	15	20(28%)	4	1.86

* 括号内数字为 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ 的浓度

PO 作为三元环化物很易被引发^[20]. 当聚合体系中引入 PO 时, 体系中生长链数目就会增多. 这表现在当只用 21% 发烟硫酸使 THF 均聚合时, 产物分子量约为 1500^[13];

而引入 20 克 PO 共聚时, 则分子量下降到 1100—1200. 与生产链数目增多的同时, HS_2O_7^- 离子数目也增加, 结果导致 $[\text{ClO}_4 \cdot \text{SO}_3]^-$ 离子对分子量增大的影响相对减弱. 而当加入高氯酸(含水约 30%)较多时, 引入的水份不容忽视. 其对发烟硫酸的稀释作用, 以及由于 H_2SO_4 量的加大, 而对 $[\text{ClO}_4 \cdot \text{SO}_3]^-$ 形成不利, 这些都会部份地抵消 HClO_4 用量对分子量增大的影响. 此时如将 21% 发烟硫酸改为 28% 时, 显然会提高产物分子量. 关于 $[\text{ClO}_4 \cdot \text{SO}_3]^-$ 离子存在, 以及其不终止反应的性质, 有待更为直接的证明.

4. 关于共聚合收率

尽管原料的配料比不同, 所得收率均在 50—60% 之间(表 3). 与用 $\text{BF}_3\text{-DO}$ 或 $\text{SbCl}_5\text{-DO}$ 引发的共聚相比, 没有低 PO 用量时, 收率低的问题. 而用 $\text{BF}_3\text{-DO}$ 引发, 当 PO 用量为 5% 时, 收率仅为 19%^[7]. THF 的损耗低于 10—15%. 已聚合及未反应的 THF 总量接近 100%, 说明引起 THF 损失的副反应是可以忽略的.

表 3 共聚合反应的收率

编 号 No.	进 料 量 (克)				收 率 (%)	THF 回收率 (%)	THF 损 失 (%)	未反应 THF (%)
	THF	PO	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$	HClO_4				
10-5	100	10	20	0.6	57	31	12	—
5-6	100	5	20	0.6	54	33	13	—
15-7	100	15	20	2.5	56	30	14	40
15-8	100	15	20	4	70	21	9	~30
5-10	100	5	20	4	58	28	14	~42
5-9	100	5	20	2.5	62	—	—	~38

5. 共聚醚的组成比

用 $^1\text{H-NMR}$ 谱对产物的组成测定^[7], 结果表明, 在本文实验条件下, 单体进料比与产物组成比是相近的, 见表 4.

表 4 共聚产物的组成比

编 号 No.	进 料 比		共 聚 醚 组 成 比 PO:THF (克分子)
	PO:THF (克)	PO:THF (克分子)	
5-10	5:100	6.2:100	7.2:100
10-5	10:100	12.4:100	10.4:100
15-7	15:100	18.6:100	17.5:100

6. 共聚醚端羟基官能度 (f)

据报道^[4,8], 用 $\text{BF}_3\text{-DO}$ 或 $\text{SbCl}_5\text{-DO}$ 合成的共聚物, 其 $\bar{M}_{\text{vpo}}$ 较 $\bar{M}_{\text{OH}}$ 明显偏低, 算出 f 值小于 2. 我们对用 $\text{SbCl}_5\text{-DO}$ 生产的样品^[1,2]测定结果得到类似结果, f 为 1.4 (表 5). 而采用发烟硫酸-高氯酸为引发体系时, 所得产物 $\bar{M}_{\text{vpo}}$ 与 $\bar{M}_{\text{OH}}$ 相近, f 值为 2 左右.

用 $\text{BF}_3\text{-DO}$ 或 $\text{SbCl}_5\text{-DO}$ 引发共聚合时, 常有低分子量的环聚体生成, 混在共聚物中不易清除^[7,21], 导致求得 f 值偏低. 同时也可能由于链转移反应而在链末端引入卤原子^[9,22,23], 形成一些单端羟基的聚醚链, 不利于制成高分子量的线型嵌段聚氨酯. 用发烟硫酸-高氯酸为引发体系, 经链转移反应生成硫酸酯端基^[24], 水解后仍生成羟端基, 因而 f

值为 2, 至于形成环聚体反应受到抑制的原因, 有待进一步研究。

表 5 共聚酯端羟基官能度 (f)

样 品	进 料 量 (克)				产 物 的 f 值		
	THF	PO	H ₂ SO ₄ · SO ₃	HClO ₄	$\bar{M}_{OH} \times 10^{-3}$	$\bar{M}_{vpo} \times 10^{-3}$	f
国产样品	SbCl ₅ -DO 为引发剂				2.10	1.4	1.4
20-1	100	20	20	—	1.23	1.2	1.9
20-2	100	20	20	0.6	1.14	1.3	2.3
15-3	100	15	20	1.2	1.23	1.2	1.9
10-5	100	10	20	0.6	1.10	1.1	2.0
5-9	100	5	20	2.5	1.59	1.6	2.0
5-10	100	5	20	4	2.50	2.4	1.9

7. 共聚物的伯、仲醇端基含量

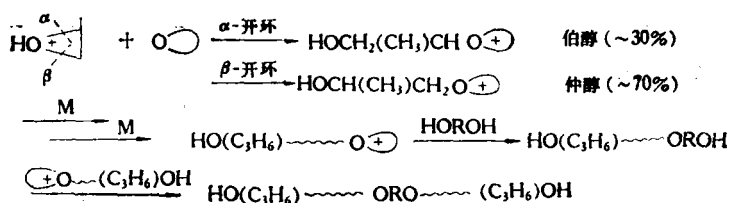
Möchel 等人^[6]曾对 BF₃-DO 引发体系制备的共聚物进行分析, 结果伯、仲醇端基含量比总是 1:2。我们对 SbCl₅-DO 制备的样品, 用醋酐酰化法^[1, 14]测定结果, 伯、仲醇含量比为 26:74 (表 6)。即用 BF₃-DO 或 SbCl₅-DO 体系制备的共聚物均以仲醇为主。

表 6 共聚产物的伯、仲醇含量

样 品	进 料 量 (克)				伯醇含量 (%)	仲醇含量 (%)
	THF	PO	H ₂ SO ₄ · SO ₃	HClO ₄		
国 产	SbCl ₅ -DO 为引发剂				26	74
5-9	100	5	20	2.5	64	36
10-5	100	10	20	0.6	65	35
15-7	100	15	20	2.5	70	30
8	100	15	20 (28% H ₂ SO ₄ · SO ₃)	4	72	28

当以发烟硫酸-高氯酸引发共聚时, 尽管发烟硫酸浓度不同 (21% 或 28%), PO 用量不同 (5—15 克), 所得产物都以伯醇为主 (约 65—70%)。

当以 BF₃-DO 引发共聚时, Möchel 等人^[6]曾指出 THF 不参加引发反应, 且由于向 DO 的链转移反应使生成的高分子链端基都是 PO, 并都作为链的起始端引入链中的。



在中等极性的酸性介质中, PO 开环时 β 开裂多于 α 开裂, 因而产物端基以仲醇为主。用 SbCl₅-DO 为引发剂时, 情况应与 BF₃-DO 相似, 产物也是以仲醇为主。当用发烟硫酸-高氯酸引发时, 由于没有引入 DO, 链端基可为 THF, 也可为 PO, 而且既可作为链

的起始端,也可作为终止端引入链中,因而伯醇含量显著提高。

致谢 蒙北京化工研究院六室在 NMR, 本系李俊然, 刘易华及郭凤枝同志在含水量及气相色谱给予热情协助测定, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 南京塑料厂, “环氧化物合成聚酯”, 石油化学工业出版社, 1976 年 90—6 页, 126—8 页。
- [2] Окунев, П. А., Окунева, А. Г., Тараканов, О. Г., Вахтина, И. А., *Высоком. Соед. А* 11, 359 (1969).
- [3] Blanchard, L. P., Singh, J., Baijal, M. D., *Can. J. Chem.* 44, 2679 (1966).
- [4] Окунева, А. Г., Леонова, Т. С., *Высоком. Соед.* 17, 637 (1975).
- [5] 李汉清, 郝解玲等, 合成橡胶工业, 2, 213 (1979).
- [6] Mochel, V. D., Bethae, T. W., Futamura, S., *Polymer*, 20, 65 (1979).
- [7] Hammond, J. M., Hooper, J. F., Robertson, W. G. P., *J. Polym. Sci., A-1*, 9, 265 (1971).
- [8] Alvarez, E. J., Hornof, V., Blanchard, L. P., *J. Polym. Sci., A-1*, 10, 1895 (1972).
- [9] Берлин, А. А., Туровская, Л. Н., Матвеева, Н. Г., *Высоком. Соед. А-19*, 428 (1977).
- [10] Hanna, J. G., Siggia, S., *J. Polym. Sci.*, 56, 297 (1962).
- [11] Murbach, W. J., Adicoff, A., *I. E. C.*, 52, 772 (1960).
- [12] Кузаев, А. И. и др., *Высоком. Соед. А-11*, 448 (1969).
- [13] 张鸿志, 董修智, 冯新德, 高分子通讯, (2)119 (1978).
- [14] Siggia, S., Hanna, J. G., *Anal. Chem.*, 33, 896 (1961).
- [15] Gillespie, R. J., Malhotra, K. C., *J. Chem. Soc.*, (A)1933 (1968).
- [16] Gillespie, R. J., Peel, T. E., Robinson, E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5083 (1971).
- [17] 张鸿志, 冯新德, 高分子通讯, 1981 (5), 325.
- [18] Matsuda, K., Sakai, T., Iwasa, I., Tanaka, Y., *U. S.*, 3712930 (1973).
- [19] Matsuda, K., Tanaka, Y., Sakai, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2821 (1976).
- [20] Imai, H., Saegusa, T., Matsumoto, S., Tadasa, T., Furukawa, J., *Makromol. Chem.*, 102, 222 (1967).
- [21] Blanchard, L. P., Gabra, G. G., Hornof, V., Molhotra, S. L., *J. Polym. Sci., P. C. E.* 13, 271 (1975).
- [22] Dreyfuss, P., Dreyfuss, M. P., *Adv. Chem., Ser.* 91, 335 (1969).
- [23] Lyudvig, E. B., Rozenberg, B. A., Zvereva, T. M., Gantmakher, A. R., Medvedev, S. S., *Vysokomol Soedin*, 7, 269 (1965).
- [24] Matsuda, K., Tanaka, Y., Sakai, T., Iwasa, I., *U. S.*, 3714266 (1973).

