

· 研究简报 ·

三氟化硼引发四氢呋喃聚合的研究

II*. 水的影响**

张鸿志 冯建荣 张书杰 冯新德

(北京大学化学系,北京)

关键词 正离子聚合、开环聚合、四氢呋喃、聚丁二醇、三氟化硼-乙醚、环氧氯丙烷、水

分子量在 3000 以下的四氢呋喃聚合产物-聚丁二醇 (PTMG) 是重要的工业原料。前报^[1]中我们已证明用 BF_3 -环氧氯丙烷 (ECH) 引发四氢呋喃 (THF) 聚合时引发效率较高,在这一基础上有希望通过在聚合体系中加水以达到控制产物分子量的目的。

文献上对水在 BF_3 -ECH 引发 THF 聚合反应中作用的研究不多^[2]。Kyzaeb 等人^[3]曾对 BF_3 -缩水甘油硝酸酯引发 THF 聚合时水的链转移作用进行了研究,指出随水量加大,聚合收率及产物分子量下降,当用水量小于 BF_3 ,在收率约为 30—40% 时,随聚合程度加大,分子量有急剧增大的现象;而水量大于 BF_3 时,聚合收率又过低 (10—15%)。这就给制备分子量可控的产物带来困难,或收率过低,或分子量随反应程度而大幅度变动,不易控制。Johnston^[4]用 BF_3 -环氧乙烷 (EO) 在水存在下引发 THF 聚合就曾遇到类似的困难。

本文是要研究在 BF_3 -ECH 引发 THF 聚合时水的存在与产物分子量及收率关系的规律性,以期达到控制产物分子量的目的。

原料 THF (分析纯)经 5 Å 分子筛处理一周,再在氢化钙 (CaH_2) 存在下回流 3 h 并蒸馏,含水约 3ppm 以下 (Karl Fischer 法)。ECH 及 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 的提纯见文献 [1]。

聚合 THF 冷到 -10°C ,加 ECH、 H_2O (用微量注射器加入)和 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$,通氮,塞紧橡皮塞,摇匀,移入冰浴中,于 $0-2^\circ\text{C}$ 下聚合。终止反应是加 3 ml THF 及 2 ml 水,摇 5—10 分钟,再加 7.5 ml 水,转入烧杯中,蒸除 THF,加环己烷溶解,水洗 3—4 次 (至水层呈中性),于 $60-80^\circ\text{C}$ 赶去溶剂,减压到 20—40 mm Hg 干燥,得无色透明粘稠液。分子量高于 2000 者为白色蜡状固体。

分子量测定 \bar{M}_{OH} 是用乙酸酐酰化法测羟值计算而得^[5],对分子量为 2000 左右的两个样品测酸值分别为 0.230 及 0.193 mg KOH/g,远低于羟值 (约 50 mg KOH/g) 可忽略不计。

\bar{M}_{GPC} 是用 Waters 208 型 LC/Gpc 仪测定的^[1]。

\bar{M}_n 测定见文献 [1]。

* 第 1 报见文献 [1]; ** 1986 年 8 月 16 日收到。

1. 水对产物分子量的影响

Kyzaeb 等人^[2]在用 BF_3 -缩水甘油硝酸酯引发 THF 聚合时曾指出水用量加大, 产物分子量下降, 二者呈直线关系, 在无水时分子量最大。但我们用 BF_3 -ECH 为引发剂时, 所得结果不同(见图 1)。无水条件下产物分子量是低的。随反应程度的加大, 分子量呈线性缓慢增长, 聚合速度也较快, 约 10—20 分钟收率即可达 60—70%。体系中只要引入微量的水 ($\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3 = 0.1-0.3$), 则聚合收率约为 50—60% 以上时, 产物分子量会急剧增大。因之在收率较高情况下制得的产物分子量就会远高于无水时制得者, 而且分子量的稳定性及重复性都差, 反应程度的微小变化会引起分子量的明显改变。这一分子量随反应程度急剧增长的现象, 可以理解如下, 即由于水的存在使反应中形成端羟基链, 在高转化率时发生向端羟基链转移反应, 导致分子链成倍的增长。

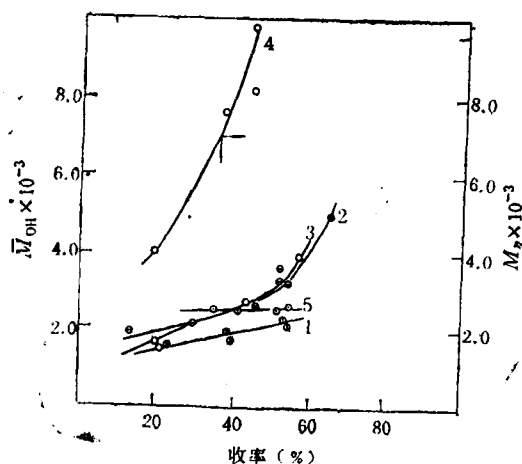


图 1 不同水量时分子量与收率的关系

1、2、3、5 线: $[\text{BF}_3] = [\text{ECH}] = 0.378 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{BF}_3]$ 分别为 0、0.1、0.3 及 1.23; 4 线: $[\text{BF}_3] = [\text{ECH}] = 0.189 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{BF}_3] = 1.05$ 。

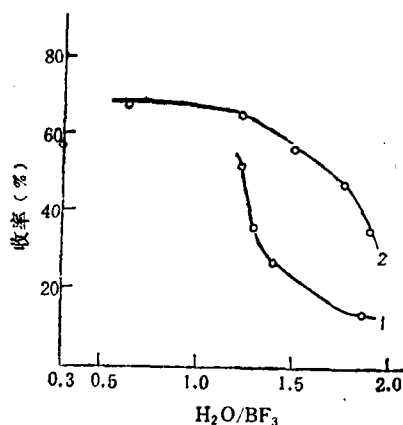


图 2 水用量与收率关系

1 线: $[\text{BF}_3] = [\text{ECH}] = 0.378 \text{ mol/l}$,
2 线为 0.756 mol/l 。

随水量加大曲线拐点有提前的趋势, 亦即在较低反应程度时, 即出现分子量剧增的现象(比较线 2、3)。这对在高收率情况下控制产物分子量是不利的。但当水用量增大至 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{BF}_3]$ 为 1.23 时, 曲线变平, 接近水平直线(线 5), 说明这时水起到了控制分子量的作用。显然在这种条件下制得产物的分子量是可以严格控制的。

2. 水用量对聚合收率的影响

Kyzaeb 等人^[2]给出的数据表明, 当水用量大于 BF_3 时, 收率明显降低, 约只为 20% 以下。而我们上述的结果, $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$ 为 1.23 时较易控制产物分子量, 这时收率是否过低? 图 2 示出水用量对收率的影响。随水用量加大聚合速度变慢, 如 $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$ 为 0.3 时约需 30—40 分钟收率达 50% 左右, 而当比值为 1.23 时则需经 24 小时后聚合体系粘度才不再随时间延长而增大。为比较水用量与最高收率的关系, 图 2 所列数据都是经 24 小时聚合后测得的。当 $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$ 小于或等于 1.23 时, 收率都较高, 可达 60% 左右; 水量再增大, 收率降低。加大 BF_3 用量, 曲线下落趋势稍平缓些(如线 2)。 BF_3 用量大者, 在同样

水量时收率较高。

3. 产物的链组成分析

对不同条件下制得产物分析结果, 链端羟基官能度约为 2 (表 1)。由燃烧法测氯含量, 对分子量为 1.9×10^3 的样品为 2.5%, 由之求得每个链的 24.5 个 THF 单元中平均约含 1.3 个 ECH 单元。用 $[\text{BF}_3] = [\text{ECH}] = 0.378 \text{ mol/l}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3 = 1.3$ 引发 THF 聚合制得收率为 34.8%、 \bar{M}_{OH} 为 2.17×10^3 的产物的红外光谱图与手册中查到的聚四氢呋喃谱图一致(见图 3)。

表 1 链端羟基官能度 ($f = \frac{\bar{M}_{\text{GPC}}}{\bar{M}_{\text{OH}}} \times 2$)

聚合条件				f		
THF (ml)	$[\text{BF}_3] = [\text{ECH}]$ (mol/l)	$\text{BF}_3:\text{H}_2\text{O}$ (mol 比)	收率 (%)	$\bar{M}_{\text{OH}} \times 10^{-3}$	$\bar{M}_{\text{GPC}} \times 10^{-3}$	f
5.0	0.378	1:1	53.5	2.02	2.0	2.0
5.0	0.624	1:1	59.0	1.57	1.4	1.8
5.0	0.246	1:1.30	38.3	1.74	1.9	2.2
5.0	0.756	1:0	~60	1.49	1.5	2.0
5.0	0.632	1:0	63.5	1.67	1.5	1.8
100	0.501	1:1.28	57.9	2.40	2.0	1.7
100	0.501	1:1.24	58.7	2.77	2.8	2.0

* 用 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, 其余用 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 。

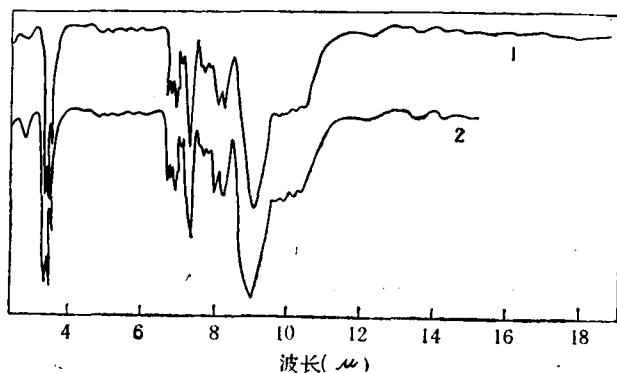


图 3 红外光谱图

线 1: $\bar{M}_{\text{OH}} = 2.17 \times 10^3$ 产物; 线 2 原四氢呋喃谱^[6]。

致谢 本教研室孙丹虹、郭凤枝、段晓青同志及有机教研室申巧萍同志分别作 Gpc 及氯含量分析工作中给予大力协助, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 张鸿志、冯建荣、冯新德, 高分子通讯, 1986.
[2] Рсзенберг, Б. А., Людвиг, Е. Б., Гантмахер, А. Р. и Медведев, С. С., *Высоком. Соед.* 1964, 6, 2035.
[3] Кузаев, А. и., Комратов, Г. Н., Корovina, Г. В. и Днтелис, С. Г., *Высоком. Соед.* 1970, А 12, 1033.
[4] Johnston, P. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 461.
[5] 张鸿志、董利明、孟宪胜、冯新德, 高分子通讯, 1985, (5), 397.

POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN BY BORON TRIFLUORIDE INITIATOR

II. INFLUENCE OF WATER.

ZHANG Hongzhi FENG Jianrong ZHANG Shujie and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The molecular weights of tetrahydrofuran (THF) polymerization products by BF_3 -epichlorohydrin (ECH) catalyst system at $0-2^\circ\text{C}$ smoothly increase as the reaction proceeds in dry conditions. A small amount of water introduced into the reaction system will sharply increase the molecular weight at high conversions. The molecular weight of the product could be precisely controlled at the molar ratio of water and BF_3 being around 1.23 with high yield above 60%. The hydroxyl end-group functionality of the product is close to 2 and the content of the ECH derived units in each chain containing about 26.5 THF derived units is around 1.3.

Key words Cationic polymerization, Ring-opening polymerization, Tetrahydrofuran, Poly(tetramethylene glycol), Borontrifluoride etherate, Epichlorohydrin, Water