

研究简报

三氟化硼引发四氢呋喃聚合的研究 ——以环氧氯丙烷为促进剂*

张鸿志 冯建荣 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

四氢呋喃 (THF) 通过正离子开环聚合而制得的聚丁二醇 (PTMG) 是生产嵌段聚酯聚氨酯及嵌段聚酯弹性材料的重要原料。目前制备 PTMG 所采用的引发剂都是强酸型的, 如高氯酸、氟磺酸或发烟硫酸等^[1], 对设备腐蚀严重。用酸性较弱的三氟化硼引发聚合在文献上也有一些研究报道^[2-4], 但尚难以采用, 其主要困难在于实际应用的 PTMG 分子量应在 3000 以下, 而以 1000 及 2000 左右的产物更为重要。但用三氟化硼为引发剂时, 引发效率 (I_f) 低。为使产物分子量达到要求则或用大量的引发剂^[3], 或在低转化率时停止反应^[2], 这在实践上是有困难的。本文则通过对聚合促进剂的选择, 提高了 I_f 值, 并对不同的链转移剂进行了研究。

1. 原料

THF^[5], 环氧氯丙烷 (ECH)^[6] 的处理及 21% $H_2S_2O_8$ 的配制见文献[1]。醋酐 (Ac_2O) 经蒸馏, $BF_3 \cdot OEt_2$ (A. R., 北京化工厂) 经在氮下减压蒸馏提纯。 $BF_3 \cdot THF$ ^[2] 是将由 $NaBF_4$ 及 B_2O_3 ^[7] 反应生成的 BF_3 气体通入 THF 中制得, 产物在氮气下减压蒸馏提纯。

2. 聚合反应

于试管中加入 THF, 冷却到 $-10^\circ C$, 再加 $BF_3 \cdot THF$ 或 $BF_3 \cdot OEt_2$, ECH 及链转移剂。通氮气, 塞紧橡皮塞, 摇匀, 移入 $0-2^\circ C$ 恒温浴中反应。终止反应是加 3ml THF 及 0.5ml 水的混合物, 摇 10min, 再加 7.5ml 水, 在沸水中蒸去 THF, 用环己烷溶解, 水洗三、四次, 于 $60-80^\circ C$ 赶去溶剂, 减压到 20—40mmHg 干燥。产物为无色透明粘稠液或白色蜡状固体。

3. 样品测定

羟基测定见文献[6], 乙酰氧基测定是使 0.2g 样品于 5ml 0.2KOH-乙醇及 5ml 苯中回流 2 小时(冷凝管上端加 NaOH 管保护), 冷后以酚酞为指示剂用 0.2N H_2SO_4 酸化, 再用 0.02N KOH-乙醇反滴定, 测得值需减去由于皂化时生成的 HCl 量。后者是将滴定液用醋酸酸化, 加 1ml 5% K_2CrO_4 -水溶液为指示剂, 用 0.05N 硝酸银溶液滴定测得。

分子量 M_n 是在 $30^\circ C$ 以苯为溶剂, 用一点法测得 $[\eta]$, 按文献[2]求得。 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值是用 Waters 208 型 LC/GPC 仪, 凝胶柱 μ -Styragel ($10^3 + 10^4 + 10^5 \text{ \AA}$) 柱, THF 为溶

* 1985年10月26日收到

剂测得的^[1], \bar{M}_n 值则是由测得的相对于聚苯乙烯的分子量, 再乘以 0.555^[1] 而得。用此法对 \bar{M}_n 为 1000 及 2000 的 PTMG 样品测定结果与用沸点升高法测得者一致。

¹H-NMR 是用 Varian, FT-80A NMR 仪, 以 CDCl_3 为溶剂测定的。

4. 聚合促进剂的选择

在杂环单体进行正离子聚合时加小分子三元环醚为促进剂, 可提高引发效率。文献报道^[1]以环氧乙烷 (EO) 及环氧氯丙烷 (ECH) 为促进剂效果较用环氧丙烷 (PO) 等为佳。而在前二者之间未作进一步比较。Johnston^[2]曾在用 BF_3 引发 THF 聚合时以 EO 为促进剂, 结果当 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 用量约为 10% (重量) 时只能在转化率为 10% 左右得到分子量约为 1000 的产物 (见表 1)。我们用同样浓度的引发剂, 以 ECH 为促进剂, 当转化率达 50—60% 时产物分子量仍可在 1000—2000 之间。因之可以认为用 ECH 为促进剂远

表 1 以 EO 或 PO 为促进剂引发 THF 聚合

引发体系		转化率 (%)	产物分子量 $\times 10^{-3}$	I_f	文献
(mol/l)	(mol/100mol THF)				
$[\text{BF}_3] = [\text{EO}] = 0.13$	1	7.4	1.20*	~0.44	[2]
$[\text{BF}_3] = [\text{EO}] = 0.63$	5	6.6	1.20*	0.08	[2]
		10.8	0.72*	0.22	[2]
$[\text{BF}_3] = [\text{ECH}] = 0.38$	3.0	53.5	2.02**	0.63	本工作
$[\text{BF}_3] = [\text{ECH}] = 0.62$	5.0	59.0	1.57**	0.54	本工作

* 用端基滴定法测定; ** 用 GPC 法测定。

较用 EO 的效果好。由于用这两种引发体系使 THF 聚合都无链终止及链转移反应^[10,11], 则可按 (1) 式求得引发效率 (I_f), 见表 1。随引发剂浓度加大 I_f 值下降; 在浓度相近情况下, 用 ECH 为促进剂的 I_f 值约为用 EO 者的 2.5—6 倍。故我们选用 BF_3 -ECH 引发体系进行研究。

$$\text{分子量}(\overline{MW}) = \frac{\text{转化率} \times \text{单体密度} \times 1000^{[12]}}{[\text{BF}_3] \times I_f} \quad (1)$$

5. 各种链转移剂对聚合的影响

聚合时加少量链转移剂常可有效的控制产物的分子量。为此我们对添加五种链转移剂进行了试验。微量硫酸的引入不可能使 THF 聚合。 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 本身是聚合的引发剂^[1], 但在有 BF_3 存在时加稍大于等克分子比的 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, 聚合就不能进行。还有趣的是一般认为 BF_3 -丁二醇 (BG) 引发体系是不能引发 THF 聚合的^[12], 而在这里当 BG 用量较少时却能使 THF 聚合。关于对以水及 BG 为链转移剂的研究报告将另文发表, 本文仅就加有 Ac_2O 的聚合体系进行讨论。

6. 在有醋酐存在下的聚合反应

(1) 对聚合产物分子量的控制 固定醋酐量, 分子量随 BF_3 用量加大而下降 (图 1 比较线 1 及 2)。分子量对转化率线有两类: 当 BF_3 用量少时 (如 2.6mol%) 得弯曲线, 过拐点后分子量急剧增大; 当 BF_3 用量增大 (如 5.2mol%) 时则当转化率达 80% 时仍未出现拐点, 这对控制分子量是十分有利。前一类弯曲线 Кузаев^[13] 等以水为转移剂时也

表 2 五种链转移剂对聚合的影响 ($[BF_3] = [ECH]$, $0-2^\circ C$)

No.	转移剂	投料量			时间 (h)	产率 (%)	$M_n \times 10^{-3}$
		THF (ml)	$BF_3 \cdot THF$ (mmol.)	转移剂 (mmol)			
S-2-1	H_2SO_4	3.0	0.177	0.132	24	1	—
S-1-1	H_2SO_4	3.0	0.179	0.264	24	0	—
S'-1-5	$H_2S_2O_7$	3.0	0.179	0.211	24	0	—
S'-1-6	$H_2S_2O_7$	3.0	0.179	0.282	24	0.2	—
W-2-1	H_2O	5.0	0.944	0.662	3	42.7	12.1
W-3-4	H_2O	5.0	0.944	1.32	6	25.6	4.44
BG-2-1	BG	5.0	0.944	0.448	3	37.6	9.35
BG-2-2	BG_2^+	5.0	0.944	0.448	5	45.1	11.6
Ac-1-3	Ac_2O	5.0	0.320	0.245	6	62.2	74.7
Ac-1-1	Ac_2O	5.0	0.320	2.21	6	56.8	34.1

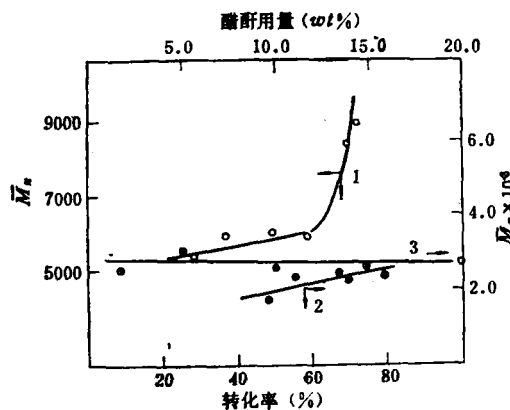


图 1 BF_3 引发 THF 聚合 ($[BF_3] = [ECH]$, $0-2^\circ C$)
 (1) BF_3 用量为 2.6mol%, Ac_2O 为 5.1%(Wt); (2) 5.2 mol%,
 5.1%(Wt); (3) BF_3 用量 4.0mol%

曾得到,认为是在高转化率时发生向链端羟基的链转移反应的结果。在我们的反应体系中由于不可能绝对无水,也会有羟端基链存在导致弯曲曲线的形成。当引发剂用量加大到 5.2mol%, 经 15min (而不是用量少时需约 1 小时) 即可达 70% 转化率。在这样短的时间里有可能反应链来不及转移就被终止, 因而线上不出现拐点。这种来不及转移的现象还可由曲线 3 看到: 经约 10—20min 反应, 转化率约为 60—65%, 当醋酐用量由 1.7% 增加到 20% 时产物分子量降低甚少, 说明在较快的聚合反应中醋酐不是有效的链转移剂。再从产物分子量分布来看, 一般用转移剂控制反应制得产物的 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值都在 2 以上^[4], 而我们的产物只 1.4 左右 (表 3), 这也说明在我们的聚合条件下转移反应是次要的。

利用这种在较快反应时转化率对产物分子量影响较小的关系, 可顺利制备分子量在 3000 以下的产物 (表 3、4)。此外还可看到用 $BF_3 \cdot THF$ 或 $BF_3 \cdot OEt_2$ 为引发剂结果相近。

表 3 用 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 或 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 为引发剂的聚合

No	引发剂	转化率 (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Ac-6-5	$\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$	62.0	2.53	1.44
Ac-6-12	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	67.6	2.52	1.45

投料量: THF 5.0ml, $\text{BF}_3(=\text{ECH})$ 3.0mol%, Ac_2O : 5.1(重量)%; 10min.

表 4 产物端基官能度 (\bar{f}) 的分析

No	转化率 (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	\bar{f}		
			羟端基	乙酰氧端基	\bar{f}_a
Ac-6-8	55.2	2.3	1.93	0.27	2.20
Ac-6-9	79.2	2.3	1.66	0.29	1.95

投料量: THF 5.0ml, $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 4.0mol%, Ac_2O 5.1(Wt)%

(2) 产物端基分析 产物端基总官能度 (\bar{f}_a) 近似为 2, 其中主要为羟端基, 而乙酰氧端基官能度则在 \bar{f}_a 的 15% 以下。由聚合条件同表 4, 转化率为 66.9% 的 Ac-6-13 样品

的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 $\delta(\text{CH}_3\text{C}=\text{O})$ 2.0ppm 及 $\delta(\text{HO}-)$ 2.35ppm (用重水交换证明) 积分线, 也得到了乙酰氧基约为羟基量的 10% 左右的结果。乙酰基的形成可以是向酯酐链转移的结果, 也可是酯酐参加引发反应(见式 2) 而作为起始端引入链中^[12]。由于产物中乙酰氧端基含量较少, 故这两种反应对聚醚链的形成都较次要。



致谢 本教研室郭凤枝、段晓青和王 锦同志分别作 GPC 测定及用沸点升高法验证所得分子量的工作中给予大力协助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 张鸿志、董修智、冯新德, 高分子通讯, 1978, (2), 119.
- [2] Johnston, P. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 461; U. S. 1967, 359332.
- [3] Japan Syn. Rubber Co. Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1981, 118025 (*Chem. Abstr.*, 96, 35894).
- [4] *ibid.* 1981, 103219 (*Chem. Abstr.* 95, 170117).
- [5] 张鸿志、董嘉扬、王彦乐、曾宪森、冯新德, 高分子通讯, 1985, (4), 258.
- [6] 张鸿志、董利明、孟宪胜、冯新德, 高分子通讯, 1985, (5), 397.
- [7] Brauer, G. (何泽人译), 无机制备化学手册(上册), 化工出版社, 北京, 1959, 118.
- [8] Burgess, F. J., Cunliffe, A. V., Dawkins, J. V. and Richards, H., *Polymer*, 1977, 18, 733.
- [9] Fujimoto, T., Kawabashi, M., Nagasawa, M. and Takahashi, A., *Polym. J.*, 1979, 11, 193.
- [10] Saegusa, T. and Matsumoto, S., *Macromol.*, 1963, 1, 442.
- [11] Saegusa, T., Matsumoto, S. and Hashimoto, Y., *Macromol.*, 1970, 3, 377.
- [12] Blanchard, L. P., Gabra, G. G., Hornof, V. and Malhotra, S. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 271.
- [13] Кузаев. А. и., Комратов, Г. Н., Коровина, Г. В. и Энгелис. С. Г., *Высоком. Соед.*, 1970, 12, 1033.

- [14] 田中良明, 松田和夫, 高分子论文集(日本), 1977, 34, 137.
[15] Ivin, K. J. and Saegusa, T., Ring-Opening Polymerization, Elsevier Appl. Sci. Pub., London, 1984, 1, 39.

POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN BY BORON TRIFLUORIDE INITIATOR

USING EPICHLOROHYDRIN AS THE PROMOTOR

ZHANG Hongzhi, FENG Jianrong and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The initiator efficiency in the tetrahydrofuran (THF) polymerization initiated by BF_3 using epichlorohydrin (ECH) as the promotor is 2.5—6 times higher than that when ethylene oxide promotor was used. Five chain transfers, i.e. H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, water, butylene glycol and acetic anhydride (Ac_2O) have been studied in this paper. With the addition of even a small amount of H_2SO_4 or $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ to the reaction system the polymerization does not occur. In the presence of Ac_2O and 5 mol-% of the initiator the conversion reached 80% after 15 min. of polymerization. In such a relatively rapid reaction the molecular weight of the product is little influenced by the conversion and feed amount of Ac_2O and therefore, can be controlled around 2000 by varying the amount of initiator charged. The end-groups of the product are mainly hydroxyls with some acetoxyls (lower than 15%). The total average functionality of the end-groups is close to 2.