

四臂聚乙二醇/四氢呋喃 星形嵌段共聚醚的实验研究

张彬,张丽华*,仲涛,汪存东
(中北大学化工与环境学院,山西太原030051)

摘要:以四臂聚乙二醇(4aPEG)为大分子起始剂,三氟化硼乙醚($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)为催化剂,在 0°C 冰水浴下用环氧丙烷(PO)引发四氢呋喃(THF)阳离子开环聚合合成出4aPEG/THF星形嵌段共聚醚。考察了4aPEG与THF质量比、PO用量、催化剂用量、反应时间对合成星形共聚醚产率、羟值和黏度的影响。用红外光谱(IR)、核磁共振($^1\text{H-MNR}$ 和 $^{13}\text{C-MNR}$)对星形共聚醚进行了表征。研究表明,合成星形共聚醚的较佳条件为THF与4aPEG质量比为3:1,PO物质的量为THF物质的量的10%,催化剂物质的量为THF物质的量的3%,反应时间为1.5 h。

关键词:四臂聚乙二醇;四氢呋喃;阳离子开环聚合;星形嵌段共聚醚

中图分类号:TQ317

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0073-04

Experimental study on synthesis of four-arm polyethylene glycol/tetrahydrofuran star block copolyether

ZHANG Bin, ZHANG Li-hua*, ZHONG Tao, WANG Cun-dong

(School of Chemical Engineering & Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Four-arm polyethylene glycol/tetrahydrofuran star block copolyether (4aPEG/THF) is synthesized in ice-water bath under 0°C by cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran (THF) with four-arm polyethylene glycol (4aPEG) as macromolecular initiator, boron trifluoride diethyl ether ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) as catalyst and propylene oxide (PO) as ring-open assistant agent. The effects of mass ratio of 4aPEG and THF, dosage of PO, dosage of catalyst and reaction time on the yield, hydroxyl value and viscosity of the star copolyether are examined. Infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-MNR}$ and $^{13}\text{C-MNR}$) are used to characterize the star copolyether. The optimal reaction conditions for synthesizing the star copolyether are shown as follows: 3:1 mass ratio of THF/4aPEG, 10% mole percent of PO, 3% (with respect to THF molar quantity) of catalyst and 1.5 hour of reaction time.

Key words: four-arm polyethylene glycol; tetrahydrofuran; cationic ring-opening polymerization; star block copolyether

环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚是聚氨酯行业中一种重要软段原料,同时也是火箭推进剂重要的黏合剂^[1-2]。目前关于环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚的制备,多数研究者以小分子为起始剂经过聚合反应得到共聚醚^[3-5],并且制备的多为无规共聚醚。环氧乙烷/四氢呋喃嵌段共聚醚由于分子链中含聚四氢呋喃链段使得其性能优于无规共聚醚。制备嵌段共聚醚常用的方法有聚四氢呋喃引发环氧乙烷聚合^[6]、聚乙二醇引发四氢呋喃聚合^[7]。从嵌段共聚醚的拓扑结构来看,多数研究者合成的共聚醚为线形结构,而星形结构的嵌段共聚醚由于其支化结构,具有低黏度、高官能度、后续处理时能形成三维网状结构的优点。

笔者在本课题组合成出三臂聚乙二醇/四氢呋

喃嵌段共聚醚的基础上^[8],用四臂聚乙二醇为起始剂制备出4aPEG/THF星形嵌段共聚醚,该方法操作简单,对设备要求不高,产物可用于制备耐低温聚氨酯弹性体、特种黏合剂和橡胶轮胎等。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

4aPEG, $M_n = 3\ 074\ \text{g/mol}$,羟值为68.37 mg(KOH)/g,洛阳黎明化工研究所生产;THF,分析纯,天津市天大化学试剂厂生产;PO,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$,分析纯,天津市禹明化学试剂厂生产;乙酸酐,分析纯,北京化工厂生产;吡啶,分析纯,天津市光复科技有限公司生产。所有原料用前均经过除水处理。

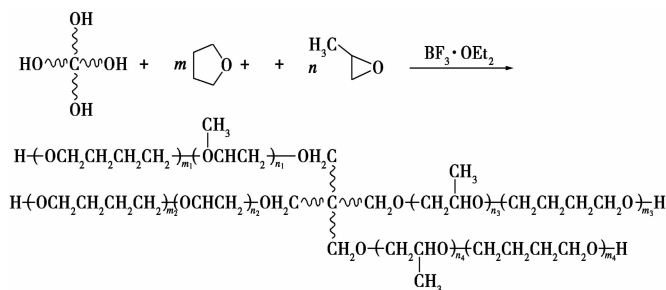
收稿日期:2014-06-16

作者简介:张彬(1988-),男,硕士生,研究方向为高分子合成,zhangbinsvip@163.com。张丽华(1961-),女,博士,教授,主要从事功能高分子材料的制备及性能研究,通讯联系人,0351-3921736,zhanglihua@nuc.edu.cn。

红外光谱,8400S 型,日本岛津公司生产;核磁共振波谱仪,Avance 400 MHz 型,瑞士 Bruker Biospin 公司生产;NDJ-1 型旋转式黏度计,上海菁海仪器有限公司生产。

1.2 实验原理

在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 的催化作用下,PO 引发 THF 在大分子引发剂 4aPEG 端羟基发生阳离子开环聚合生成聚四氢呋喃链段,从而合成出星形嵌段共聚醚,反应方程式如下:



1.3 实验步骤

在 250 mL 烧杯中加入定量的 4aPEG 和 THF,置于 0℃ 冰水浴中,通 N_2 排除空气,加入适量的催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 后搅拌 10 min,缓慢滴加 PO,反应到指定时间后加水终止反应,加入碳酸氢钠调节体系 pH 为 7,将调好 pH 的溶液倒入烧杯中并置于 80℃ 的水中分层。将得到的乳白色有机物用约 100 mL 去离子水水洗 2 次后倒入三口烧瓶中,在 100℃ 油浴中减压蒸馏得到产物。

1.4 测试与表征

采用乙酸酐-吡啶法测定星形共聚醚的羟值;采用 IR、 ^1H -MNR 和 ^{13}C -MNR 表征星形共聚醚的结构;用旋转黏度计测定星形共聚醚的黏度。

2 结果与讨论

2.1 星形共聚醚的表征

2.1.1 星形共聚醚红外光谱表征

合成的星形共聚醚红外光谱图如图 1 所示。

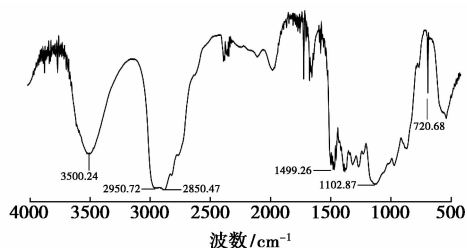


图 1 星形共聚醚红外光谱图

从图 1 可以看出,在 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一OH 的伸缩振动吸收峰,在 $1\ 499\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一 CH_2 的弯曲振动吸收峰,在 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 950\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一 CH_2 和一 CH_3 的伸缩振动吸收峰,在 $1\ 102\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了醚键 C—O—C 的特征吸收峰,在 $720\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是 4 个或更多的一 CH_2 在一根链上的吸收峰,是一 CH_2 基团的摇摆振动吸收峰。从以上几个吸收峰可以确定,该聚合物是含有羟基、醚键、多个相邻亚甲基的端羟基共聚醚。

2.1.2 星形共聚醚的核磁表征

(1) 星形共聚醚 ^1H -MNR 表征

采用核磁共振氢谱对合成的星形共聚醚进行表征,如图 2 所示。

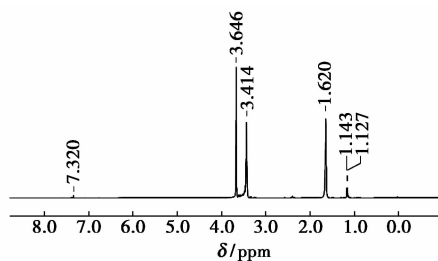


图 2 星形共聚醚核磁共振氢谱

从图 2 可以看出,化学位移 1.143 ppm 处吸收峰是产物分子中环氧丙烷链段中甲基的质子吸收峰,由于环氧丙烷用量较少,该吸收峰较弱;化学位移 1.620 ppm 处吸收峰是产物分子中聚四氢呋喃链段中不与氧原子相连的亚甲基(—C— CH_2 —C—)的质子吸收峰;化学位移 3.414 ppm 处吸收峰是产物分子中聚四氢呋喃链段与氧原子相连亚甲基(—C— CH_2 —O—)的质子吸收峰;化学位移 3.646 ppm 处吸收峰是产物分子中聚乙二醇链段中与氧原子相连的亚甲基(— CH_2 —O—)的质子吸收峰;化学位移 7.320 ppm 处吸收峰是产物中端羟基(—OH)的质子吸收峰。

(2) 星形共聚醚 ^{13}C -MNR 表征

采用核磁共振碳谱对合成的星形共聚醚进行表征,如图 3 所示。

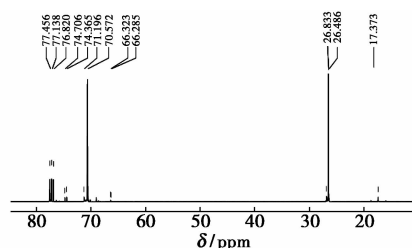


图 3 星形共聚醚核磁共振碳谱

从图3可以看出,化学位移 17.373 ppm 处吸收峰是产物分子中聚环氧丙烷链段的甲基碳原子吸收峰,因 PO 用量少,该峰较弱;化学位移 26.833 ppm 处吸收峰是产物分子中聚四氢呋喃链段的 2 个不与氧原子相连的碳原子吸收峰;化学位移 66.323 ppm 处弱吸收峰是四氢呋喃链段中与端羟基相连碳原子(—C—OH)的吸收峰;化学位移 70.572 ppm 处弱吸收峰是 THF 链段与 PO 链段开环结构中氧原子相连的 THF 亚甲基碳原子吸收峰;化学位移 71.196 ppm 处吸收峰是聚乙二醇链段中与氧相邻碳原子的吸收峰;化学位移 74.706 ppm 处是产物分子中环丙烷链段的次亚甲基碳原子的吸收峰;化学位移 76.820 ~ 77.456 ppm 处多吸收峰是溶剂 CDCl_3 吸收峰。综合图2和图3可知,在 4aPEG 上发生了四氢呋喃和少量的环氧丙烷开环聚合,生成了多羟基共聚醚。

2.2 反应条件对星形共聚醚影响

2.2.1 起始剂和聚合单体用量对共聚醚影响

在合成星形共聚醚中,起始剂与聚合单体用量的改变影响到星形共聚醚相对分子质量,而相对分子质量可以通过羟值、黏度体现出来。实验中考察了 THF 与 4aPEG 质量比对星形共聚醚的影响,实验结果如表1所示。其他反应条件固定为:PO 物质的量为 THF 物质的量的 10%,催化剂物质的量为 THF 物质的量的 4%,反应时间为 1.5 h,黏度在 50℃ 下测定(下同)。

表1 THF 与 4aPEG 用量对共聚醚羟值和黏度影响

$m(\text{THF})/$ $m(4\text{aPEG})$	产率 × 100	羟值/ [mg(KOH)·g ⁻¹]	黏度/ (Pa·s)
2:1	59.48	34.10	11.40
3:1	63.33	30.63	15.25
4:1	67.11	15.61	25.25
5:1	60.94	17.11	48.52

从表1可以看出,随着 THF 与 4aPEG 质量比的增加,产率增高,黏度增大,而羟值呈降低趋势,间接表现为聚合物相对分子质量的增大。当其原料比值达到 5:1 时,与 4:1 时的羟值相比变化较小,这是因为聚合过程中产生的高分子长链和黏度的增大阻碍了 THF 单体在体系中运动,使得剩余的 THF 聚合在大分子链段中的几率降低,而自身聚合成线形均聚物的几率增大,使体系黏度增大。此外,实验中发现,当 THF 与 4aPEG 质量比为 1:1 时收集不到产

物,这是因为在 4aPEG 上聚合的 THF 链段比较少,尽管 THF 链段憎水但 4aPEG 易溶于水,使得产物亲水能力比较强,水洗过程中产物滞留在水相中,因此收集不到产物。当 THF 与 4aPEG 质量比较小时,产率低,THF 未充分反应,其比值较大时又造成星形共聚醚黏度过大,不利于操作,其比值为 3:1 时在保障较高产率同时黏度又不是太大,各项指标比较合适。

2.2.2 PO 用量对共聚醚的影响

THF 是四元环,环张力比较小,无引发剂时不易发生聚合反应,但聚合反应一旦开始其较强的亲核能力使其容易聚合到大分子链中。而三元环的 PO 能引发 THF 发生聚合反应,考察了 PO 用量对合成星形共聚醚的影响,实验结果如表2所示。其他反应条件固定为:THF 与 4aPEG 质量比为 3:1,催化剂物质的量为 THF 物质的量的 4%,反应时间为 1.5 h。

表2 PO 用量对共聚醚羟值和黏度的影响

$n(\text{PO})/n(\text{THF})$	产率 × 100	羟值/ [mg(KOH)·g ⁻¹]	黏度/ (Pa·s)
6%	59.80	24.94	21.50
8%	61.74	29.16	17.50
10%	63.33	30.63	15.25
12%	66.89	25.06	44.50
14%	67.76	23.78	30.25

从表2可以看出,随着 PO 用量增加,产率增高,羟值先增大后减小,黏度在 PO 用量较少时变化不大,当 PO 物质的量达到 THF 物质的量的 10% 后增大明显。PO 用量增加会使滴加 PO 时间增长,产生的活性中心存活时间增长,引发更多的 THF 聚合使产率升高,PO 用量较少时滴加时间短,因此 PO 用量较少时黏度较小;用 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 引发 THF 聚合会引入 —OEt 端基,影响到 THF 聚合,也会造成黏度较低。当 PO 用量由少到多, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 催化 THF 反应得到聚醚多元醇含有一 OEt 端基减少使得羟值在一定范围内增大。当 PO 用量继续增多时,PO 助开环作用使 THF 聚合能力增强,产物相对分子质量增大明显,因此黏度增大明显,羟值因相对分子质量的增大又逐渐降低。当 PO 用量为 THF 用量的 10% 时,羟值较大同时黏度低,说明端基—OEt 比较少,有利于操作,在此条件下合成共聚醚比较合适。

2.2.3 催化剂用量对星形共聚醚的影响

为了提高反应速率,在制备星形共聚醚时需要加入催化剂,本实验中,考察了催化剂用量对星形共聚醚的影响,实验结果如表 3 所示。其他反应条件固定为:THF 与 4aPEG 质量比为 3:1,PO 物质的量为 THF 物质的量的 10%,反应时间为 1.5 h。

表 3 催化剂用量对共聚醚羟值和黏度的影响

$n(\text{催})/n(\text{THF})$	产率 $\times 100$	羟值/ [$\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$]	黏度/ ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
2%	54.05	37.81	3.45
3%	58.23	31.53	11.80
4%	63.33	30.63	15.25
5%	61.86	27.12	13.80
6%	62.68	24.26	11.50

从表 3 可以看出,随着催化剂用量的增加,产率增加到一定程度几乎保持不变,而羟值单调降低,黏度先增大后减小。这是因为催化剂用量的增加使反应速率加快,聚合物相对分子质量增大,羟值降低,黏度增大。当催化剂物质的量达到 THF 物质的量的 4% 后,THF 聚合在大分子链段中数目增多,使大分子链段的柔顺性增加,同时催化剂水解得到的酸也会抑制聚合并加速解聚,使黏度降低。催化剂用量增多会加快副反应的发生,不是越多越好,当其为 THF 物质的量的 4% 时,产率较高,黏度在可操作范围内,该条件下合成共聚醚较佳。

2.2.4 反应时间对星形共聚醚的影响

反应时间影响到聚合反应的转化率,同时也会影响到链转移程度及副反应等。本实验中,考察了反应时间对合成星形共聚醚的影响,结果如表 4 所示。其他反应条件固定为:THF 与 4aPEG 质量比为 3:1,PO 物质的量为 THF 物质的量的 10%,催化剂物质的量为 THF 物质的量的 4%。

表 4 反应时间对星形共聚醚的影响

反应时间/h	产率 $\times 100$	羟值/ [$\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$]	黏度/ ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
0.5	58.46	34.10	8.40
1.0	62.33	28.82	10.60
1.5	63.33	30.63	15.25
2.0	54.62	27.57	—

从表 4 可以看出,反应时间增加,产率一定范围内增大,黏度增大,羟值有减小趋势。在实验过程中发现,当反应时间达到 2 h 时,产物开始附着于烧杯内壁,黏度很大,流动性很差;当反应达到 2.5 h,产物完全附着于瓶壁底部呈现凝胶状态,这是因为反应时间过长,使链转移增多,分子链过大导致相互缠绕及副反应增多的结果。反应时间较短时,聚合不完全,产率较低,原料浪费;反应时间过长又会发生凝胶,因此反应时间以 1.5 h 为宜。

3 结论

(1) 以大分子 4aPEG 为起始剂,在 0℃ 下用 PO 引发 THF 阳离子开环聚合反应,IR、 ^1H -MNR 和 ^{13}C -MNR 表征结果表明,合成的聚合物为星形聚乙二醇/四氢呋喃共聚醚。

(2) 合成星形共聚醚的较佳条件为:THF 与 4aPEG 质量比为 3:1,PO 物质的量为 THF 物质的量的 10%,催化剂物质的量为 THF 物质的量的 4%,聚合时间为 1.5 h。

参考文献

- [1] Sun Q, Orlandi R D. Copolyether glycol manufacturing process; US, 8372946[P]. 2013-02-12.
- [2] Caro R I, Bellerby J M. Characterization and comparison of two hydroxyl-terminated polyether prepolymers[J]. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2010, 9(4): 351-364.
- [3] 周集义, 武怡, 徐保国, 等. 环氧乙烷四氢呋喃共聚醚[P(E-CO-T)]的研制[J]. 北京理工大学学报, 1992, 12(S1): 30-38.
- [4] 周志勇, 范晓东, 俞国星, 等. 窄分子量分布端羟基环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚的合成及表征[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(7): 6-9.
- [5] Hovetborn T, Holscher M, Keul H, et al. Poly(ethylene oxide-co-tetrahydrofuran) and poly(propylene oxide-co-tetrahydrofuran): Synthesis and thermal degradation[J]. Revue Roumaine de Chimie, 2006, 51(7/8): 781-793.
- [6] 张轩, 范伟伟, 廖小卿, 等. 具有窄分子量分布的聚(四氢呋喃/环氧乙烷)嵌段共聚醚的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(6): 37-40.
- [7] 汪存东, 罗运军, 夏敏, 等. 端羟基 PTHF-PEO-PTHF 嵌段共聚醚的合成与表征[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(2): 202-206.
- [8] 张丽华, 苏玲, 赵云龙, 等. 聚乙二醇/四氢呋喃三臂嵌段共聚醚的合成研究[J]. 高分子通报, 2013, (08): 56-60. ■