

端羟基聚环氧环己烷的合成

刘艳春^a 邓剑如^{a*} 蒋卫和^b

(^a湖南大学化学化工学院 长沙 410082; ^b岳阳昌德化工实业有限公司 岳阳)

关键词 端羟基聚环氧环己烷 环氧环己烷 阳离子聚合

中图分类号 O621

文献标识码 A

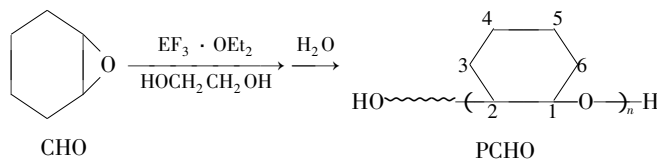
文章编号 1000-0518(2005)01-0105-03

环氧化合物开环聚合产物可作为新型聚合物材料的中间体^[1,2]。环氧环己烷(CHO)是一种带脂环的化学性质较活泼的环氧化合物,可开环聚合得到聚醚。采用烷基铝为主体催化剂可以合成高分子量的聚环氧环己烷^[3],但这些高分子量聚醚的端基为金属化合物,分子链上不含端羟基,不能和二异氰酸酯化合物反应生成聚环氧环己烷聚氨酯,即不能通过扩链或交联二次成型。随着聚氨酯工业的迅速发展,合成端羟基聚环氧环己烷预聚体显得愈来愈重要。本文采用普通催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在0℃左右用阳离子聚合方法合成了端羟基环氧环己烷,用该端羟基聚醚制备的聚氨酯材料由于主链包含刚性的脂环状结构而具有硬度大、耐磨损、透明度高、耐热性能优良等特点,在工程塑料、涂料、胶粘剂等领域有潜在的应用前景。

环氧环己烷(CHO),工业品,使用前重蒸,沸点130~132℃;三氟化硼乙醚($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$),化学纯;乙二醇(EG),分析纯;二氯甲烷,分析纯,经4A分子筛干燥处理后使用。

NeuX-870型红外光谱仪(美国Nicolet公司);INOVA-400型核磁共振仪(德国Bruker公司),以 CDCl_3 为溶剂,TMS为内标。

端羟基聚环氧环己烷(PCHO)的合成反应式如下:



在装有搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗的三口烧瓶中依次加入45 mL CH_2Cl_2 、0.17 mL起始剂EG和0.75 mL催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$,在0℃搅拌30 min后滴加30 mL CHO,因反应剧烈放热,控制温度不超过5℃,然后在0℃下进行聚合反应5 h,加质量分数为5%的KOH水溶液终止聚合反应,并加入与有机相同体积的水进行水洗3~4次,直至中性,以除去粗聚醚中的酸碱杂质,并将溶于水的低聚物与粗聚醚分离。静置分层,分液,再将有机相粗聚醚减压蒸馏除去未反应完的单体CHO、溶剂 CH_2Cl_2 及少量水分,得无色透明粘稠液体PCHO。干燥后称重,计算产率,测定羟值。

羟值测定:以咪唑作催化剂,以邻苯二甲酸酐-吡啶作酰化剂对端羟基进行滴定^[4]。由所测得的羟值(mg KOH/g)用下式计算聚合物的数均分子量 $\bar{M}_n = 56.1 \times n \times 1000 / \text{羟值}$,式中 $n = 2$ 。

结果与讨论

催化剂用量对聚合反应的影响结果见表1。由表1可以看出,当 $n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)/n(\text{CHO}) = 0.005$ 时,产率和平均分子量都很低。可能是催化剂用量很少时,活性中心较少,以致聚合速度太慢。随催化剂用量的增加,活性中心增多,聚合转化率增加。但催化剂超过一定值时,转化率几乎不再增加,而聚合物的平均分子量反而有所减少。这是因为当催化剂用量过高时,活性中心过多,每一活性中心聚合的单

体减少,而催化剂同时又起酸解作用,特别是当转化率高、单体剩余量少时,酸解作用更为显著^[5],导致聚合物平均分子量下降。本实验中的催化剂用量宜为 $n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)/n(\text{CHO})=0.02$ 。

表 1 催化剂用量对聚合结果的影响

Table 1 The effect of catalyst amount on the results of polymerization

$n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)/n(\text{CHO})$	Conversion / %	\overline{M}_n
0.005	60.1	705
0.010	74.5	784
0.015	80.7	906
0.020	92.0	1 157
0.030	91.8	998

Reaction conditions #5 mL CH_2Cl_2 ;30 mL CHO ; $n(\text{EG})/n(\text{CHO})=0.01$;time 5 h ; t 0 ℃ .

反应温度对平均分子量及转化率的影响见图 1。图中可见,在一定反应时间下,转化率随着反应温度的升高而降低,这是因为 CHO 的阳离子开环聚合是一种可逆的放热反应,聚合过程中存在聚合-解聚平衡^[6],温度升高,副反应速率加快,所以阳离子开环聚合多在低温下进行。产物平均分子量也随反应温度升高而降低,这是因为阳离子开环聚合反应中的链转移和链终止等副反应速率随温度升高有不同程度的增加,反离子 $[\text{BF}_3\text{OH}^-]$ 变得不稳定,容易发生封端使链“死掉”^[7]。同时温度升高有利于酸解,进一步促使聚合物平均分子量的下降。

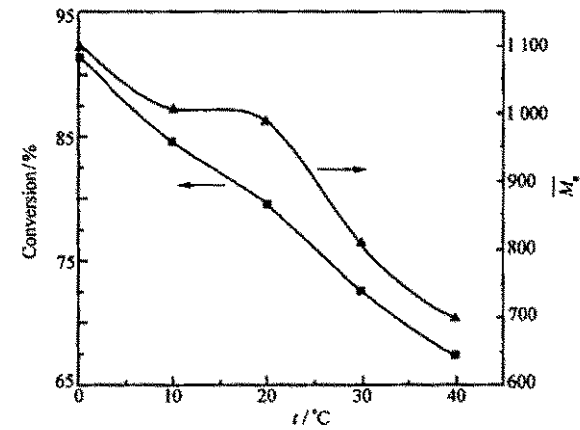


图 1 反应温度对平均分子量及转化率的影响

Fig. 1 Dependence of the average molecular weight and conversion on reaction temperature

$n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)/n(\text{CHO})=0.02$, $n(\text{EG})/n(\text{CHO})=0.01$;
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2=45\text{ mL}$; $\text{CHO}=30\text{ mL}$; Time = 5 h

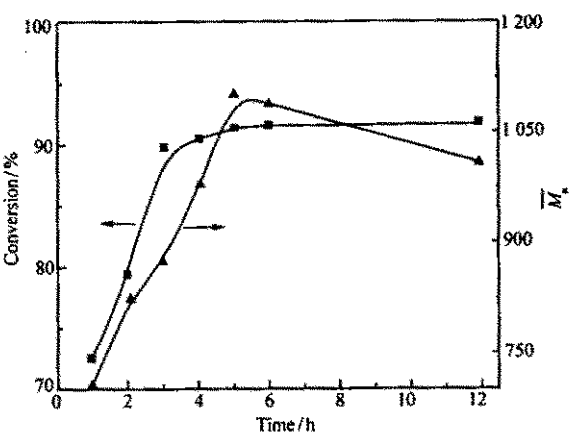


图 2 反应时间对平均分子量及转化率的影响

Fig. 2 Dependence of the average molecular weight and conversion on reaction time

$t=0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 other reaction conditions see Fig. 1

反应时间对平均分子量及转化率的影响如图 2 所示。图中可知,在一定的反应温度下随反应时间的延长,聚合初期转化率增加很快,然后缓慢增加,5 h 后几乎不变。这是由于体系中催化剂已基本耗尽,活性中心和单体均减少,聚合速率趋近于零。但反应 5 h 后产物平均分子量的变化不大,随着聚合时间的进一步延长,聚合物平均分子量有下降趋势,这可能也是由于体系中催化剂的酸解作用所致。故反应时间以 5 h 为宜。

PCHO 的结构表征: PCHO 的红外光谱及核磁共振氢谱分别见图 3 和图 4。

从图 3 PCHO 的红外光谱图中可以看出,在 $3\,433\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羟基特有的特征吸收峰, $2\,930$ 和 $2\,862\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, $1\,451\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动, $1\,089\text{ cm}^{-1}$ 为脂肪醚的特征吸收峰。说明发生了 CHO 开环聚合反应,形成了聚醚结构。

^1H NMR 谱图与文献报道相一致^[3]。 $\delta\,3.4$ 为与氧相连的 C_1 和 C_2 上的质子峰, $\delta\,1.6\sim2.0$ 为 C_3 和 C_6 上的质子峰, $\delta\,1.2\sim1.4$ 为 C_4 和 C_5 上的质子峰。 $\delta\,3.1$ 为聚合物端羟基的质子峰,由于其数量很少,所以在谱图上表现不明显。 $\delta\,7.3$ 处为溶剂峰。

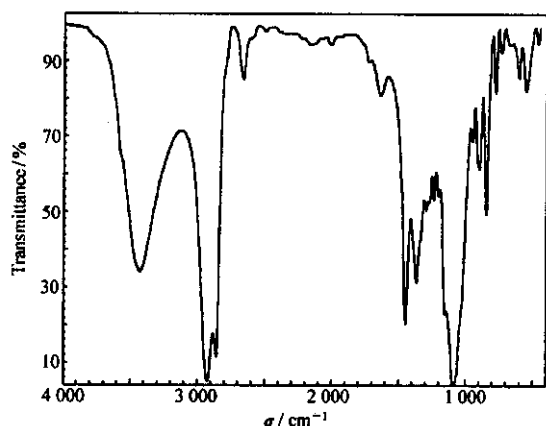
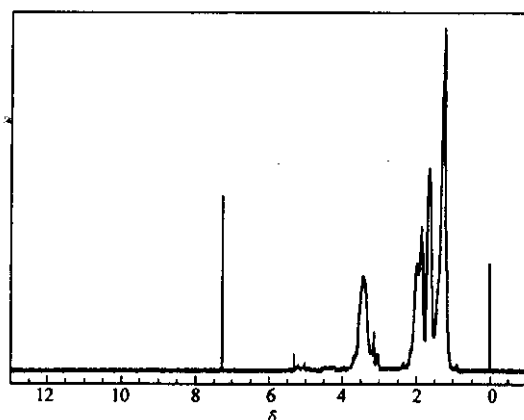


图3 PCHO的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectrum of PCHO

图4 PCHO的¹H NMR谱图Fig.4 ¹H NMR spectrum of PCHO

参 考 文 献

- 1 ZHU Shu-Xin(朱树新). Ring-opening Polymerization(开环聚合)[M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),1987:1
- 2 FANG Yu-Sheng(方禹声),ZHU Lü-Ming(朱吕民). Polyurethane Foam(聚氨酯泡沫塑料)[M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),1987:150
- 3 Gal Y S ,Jung B ,Lee W C ,et al. *Pure Appl Chem*[J],1993 ,A30(8):531
- 4 JIANG Yang(姜扬),ZHOU Yun(周芸),GUO Xiu-Li(郭秀丽). *Polyura Indus*(聚氨酯工业)[J],1996 (3):43
- 5 CUI Min-Hui(崔敏慧),XIE Hong-Quan(谢洪泉). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J],1994 (3):33
- 6 PAN Zhu-Ren(潘祖仁). Polymer Chemistry(高分子化学)[M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),1997:148
- 7 ZHANG Hong-Zhi(张鸿志). *Polym Bull*(高分子通报)[J],1989 (4):46

Synthesis of Hydroxylterminated poly(cyclohexene oxide)

LIU Yan-Chun^a , DENG Jian-Ru^{a*} , JIANG Wei-He^b(^aDepartment of Chemistry and Chemical Engineering ,Hunan University ,Changsha 410082 ;^bChangde Chemical Engineering Industrial Co. Ltd. ,Yueyang)

Abstract In the presence of catalyst $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, using ethylene glycol as initiator and CH_2Cl_2 as solvent hydroxylterminated poly(cyclohexene oxide)(PCHO) was synthesized by cationic ring-opening polymerization of monomer cyclohexene oxide(CHO). The effect of catalyst amount , polymerization temperature and polymerization time on polymerization results were discussed. The best technical condition was :polymerization temperature 0 °C , $n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)/n(\text{CHO})=0.02$, $n(\text{EG})/n(\text{CHO})=0.01$, polymerization time 5 h. The average molecular weight of PCHO obtained was about 1 200 , and the conversion of polymer could be up to 92% . The structure of the product was identified by IR and ¹H NMR.

Keywords hydroxylterminated poly(cyclohexene oxide) , cyclohexene oxide , cationic polymerization