

# 聚乙二醇/四氢呋喃三臂嵌段共聚醚的合成研究

张丽华\*, 苏 玲, 赵云龙, 汪存东

(中北大学化工与环境学院, 太原 030051)

**摘要:**以三臂聚乙二醇、四氢呋喃为主要原料,在三氟化硼乙醚的催化作用下进行阳离子开环聚合反应,合成了聚乙二醇-四氢呋喃三臂嵌段共聚醚。通过正交试验考察了反应时间、配料比、催化剂用量和助开环剂用量等因素对所合成的嵌段共聚醚羟值的影响,得到了合成较大相对分子质量三臂嵌段共聚醚的较佳合成条件,并采用红外光谱法、凝胶渗透色谱法、核磁共振测试对所合成的共聚醚进行了表征。

**关键词:**三臂聚乙二醇;四氢呋喃;星形嵌段共聚醚;阳离子开环聚合

与线形聚合物相比,星形聚合物由于其在结构和性能上的特点,使其在高分子材料应用领域具备一定的优势,星形聚合物的合成技术也是高分子合成领域的一个研究热点<sup>[1~4]</sup>。三臂嵌段共聚物是星形聚合物中支化程度最简单的一种,同时又具有嵌段聚合物的特性。本文在三臂聚乙二醇的基础上,通过阳离子开环反应,使四氢呋喃在三臂聚乙二醇的链端部发生聚合反应,形成三臂嵌段共聚醚,通过正交试验考察了反应条件对所合成的共聚醚羟值的影响,获得了较佳的合成条件,为该共聚醚的进一步开发应用奠定了技术基础。

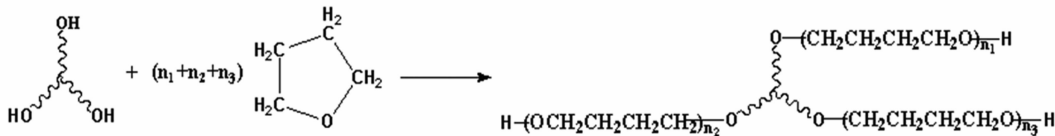
## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

四氢呋喃(THF),分析纯,天津市化学试剂三厂;三臂聚乙二醇(3b-PEG), $M_n = 3000$ ,羟值 55mgKOH/g,黎明化工研究院;三氟化硼乙醚,分析纯,天津市禹明化学试剂厂;环氧丙烷(PO),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;吡啶,分析纯,天津市红岩化学试剂厂。FTIR-8400S 傅里叶红外光谱仪,日本岛津公司;1515 型凝胶渗透色谱仪(GPC),美国 Water 公司;DRX300 型核磁共振仪(NMR),瑞士布鲁克公司。

### 1.2 实验原理和正交试验因素

合成三臂嵌段共聚醚的合成反应方程式如下:



该反应为阳离子开环反应。为了使四氢呋喃能够顺利地发生聚合反应,需要加入适量的环氧丙烷起助开环作用<sup>[5]</sup>。合成实验过程:将一定量三臂聚乙二醇倒入 250mL 三口烧瓶,再加入一定量的四氢呋喃,以及适量的催化剂三氟化硼乙醚,搅拌均匀,在冰水浴冷却下,通过恒压滴液漏斗缓慢滴加环氧丙烷,搅拌反应一定时间后,反应体系变黏稠,加入一定量去离子水终止反应。用 10% 的碳酸钠溶液中和,使体系的 pH=7,再加入去离子水洗涤以去除杂质和低分子量产物,将混合物加热、静置分层,通过分液漏斗分液后,采用减压蒸馏的方法对产物进行除水,得到共聚醚产物。

在合成该共聚醚的实验中,影响合成产物的因素较多,如反应温度、反应时间、主要原料配比、环氧丙

收稿:2013-03-06;修回:2013-05-17;

作者简介:张丽华(1961—),女,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,E-mail:zhanglihua@nuc.edu.cn.

烷用量、催化剂用量等。因此,采用了正交试验的方法来考察多因素的影响。通过理论分析,拟考察四个主要因素:反应时间、THF:3b-PEG(质量比)、环氧丙烷用量、催化剂用量。所采用的因素-水平表见表 1,其中环氧丙烷用量、催化剂用量是以四氢呋喃的摩尔百分数来表示的。

表 1 正交试验因素-水平表  
Table 1 Factors and values in orthogonal experiment

| 因素<br>水平 | A      | B          | C          | D         |
|----------|--------|------------|------------|-----------|
|          | 反应时间/h | THF:3b-PEG | 环氧丙烷用量×100 | 催化剂用量×100 |
| 1        | 1.5    | 4.0:1      | 8          | 3         |
| 2        | 2.0    | 3.0:1      | 10         | 4         |
| 3        | 2.5    | 2.4:1      | 12         | 5         |

1.3 合成产物的测试

对正交试验所合成的共聚醚产物采用测定羟值来进行合成效果的分析,产物的羟值较小时,说明所得到的共聚醚相对分子质量较大。对在较佳条件下合成的三臂共聚醚用红外光谱、GPC、NMR 进行了表征。

2 实验结果及讨论

2.1 正交试验结果及分析

合成三臂嵌段共聚醚的正交试验数据及其分析结果见表 2。  
由表 2 中正交试验的数据分析结果可知,合成相对分子质量较大的三臂嵌段共聚醚的较佳合成条件为:A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>。具体为:反应时间 1.5h,THF:3b-PEG=3.0:1,环氧丙烷用量为四氢呋喃的 12%,催化剂用量为四氢呋喃的 4%。

表 2 正交试验结果  
Table 2 Results of orthogonal experiment

| No.            | A     | B     | C     | D     | 产物羟值/mgKOH·g <sup>-1</sup> |
|----------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|
| 1              | 1.5   | 4.0:1 | 8     | 3     | 13.40                      |
| 2              | 1.5   | 3.0:1 | 10    | 4     | 4.17                       |
| 3              | 1.5   | 2.4:1 | 12    | 5     | 11.10                      |
| 4              | 2.0   | 4.0:1 | 10    | 5     | 18.38                      |
| 5              | 2.0   | 3.0:1 | 12    | 3     | 4.99                       |
| 6              | 2.0   | 2.4:1 | 8     | 4     | 13.42                      |
| 7              | 2.5   | 4.0:1 | 12    | 4     | 9.76                       |
| 8              | 2.5   | 3.0:1 | 8     | 5     | 11.51                      |
| 9              | 2.5   | 2.4:1 | 10    | 3     | 12.59                      |
| K <sub>1</sub> | 9.56  | 13.85 | 12.78 | 10.33 |                            |
| K <sub>2</sub> | 12.26 | 6.89  | 11.71 | 9.12  |                            |
| K <sub>3</sub> | 11.29 | 12.37 | 8.62  | 13.66 |                            |
| 极差             | 2.71  | 6.96  | 4.16  | 4.54  |                            |

由正交试验极差分析结果可见,在所考察的四个因素中,主要反应原料的配比(B)对合成共聚醚相对分子质量的影响程度最大,催化剂用量(D)和环氧丙烷用量(C)的影响程度次之,反应时间(A)的影响程度最小。

按照反应物单体分子数目较多时生成的共聚物分子链会较长的一般性原理,随着四氢呋喃用量的增加,所得共聚物的相对分子质量应该越大,但是由上述正交试验的结果可知,要合成出相对分子质量较大

的嵌段共聚醚,对于相对分子质量已定的三臂聚乙二醇原料而言,所配合使用的共聚反应单体四氢呋喃的用量并非越多越好,而是有一个适宜的配比。分析其原因是由于所用聚乙二醇本身是三臂星形聚合物,并非直线形分子链,当其与四氢呋喃发生共聚反应时,产生的共聚醚分子体积会急剧增大,这会致使产物大分子所占的空间增加较快,由于大分子的体积位阻效应,使得有些夹杂其中还未反应的聚乙二醇进行共聚反应的反应速率降低,开环的四氢呋喃也不能完全与聚乙二醇发生共聚,同时过多的单体也会造成向单体链转移的终止速率增大,从而导致当四氢呋喃用量过多时,产物的相对分子质量反而并不会增大。

共聚反应中起助开环作用的环氧丙烷的用量增加时,产物共聚醚的相对分子质量增加。其主要原因是因为当环氧丙烷用量增加时,会使四氢呋喃开环的分子数目增多,如此就可加快四氢呋喃与聚乙二醇的共聚反应,从而使得产物共聚醚的相对分子质量增大。

正交试验的结果显示出催化剂用量也存在一个较适宜的中间值,并非是越多越好或是越少越好。这是因为随着催化剂用量由少增多时,会相应使得共聚反应速率增大,有利于产物相对分子质量的增大;但当催化剂用量过多时,由于活性中心增多,每一活性中心聚合所分配的单体数目相对减少,因而会使聚合产物的相对分子质量降低<sup>[6]</sup>。

正交试验结果表明,在所考察的反应时间取值范围内,反应时间较短有利于获得较大相对分子质量的星形共聚醚产物。这是因为阳离子开环聚合本身具有快引发、快增长、易转移等反应特点,一旦引发了聚合反应,则聚合反应完成所需的反应时间并不长,如果反应时间过长,反而会引起过多的链转移反应或其它副反应的发生,不利于共聚醚产物的分子链增长。

## 2.2 正交试验结果的验证

按照上述对正交试验的分析结果,在其较佳合成条件下做了一组验证实验,产物为白色粘稠状液体。对验证实验所合成出的共聚醚测定结果为:羟值 4.82mgKOH/g。与表 2 中正交试验的测试羟值对比可见,该较佳合成条件基本符合正交试验的分析结果。采用 GPC 法测定该共聚醚的数均相对分子质量为 16560,质均相对分子质量为 26641。

对原料三臂聚乙二醇和验证实验所合成的共聚醚产物进行了红外光谱测定(见图 1、图 2)。

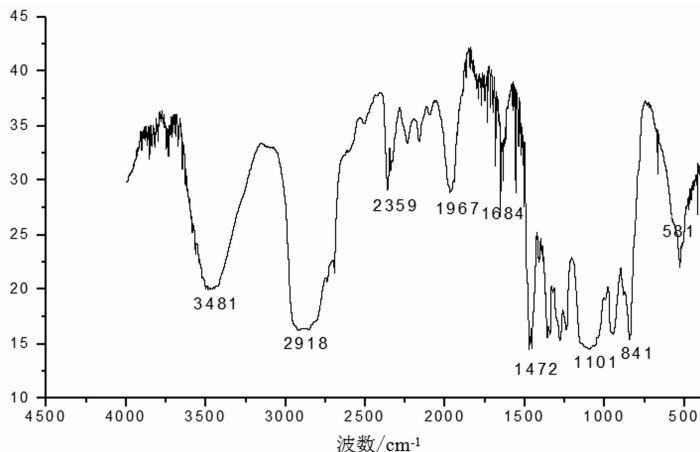


图 1 三臂聚乙二醇红外光谱图

Figure 1 IR spectrum of tri-arm polyethylene glycol

在图 1 中聚乙二醇在  $3481\text{cm}^{-1}$  处有端羟基的吸收峰,在图 2 中共聚醚产物在  $3496\text{cm}^{-1}$  处也有对应端羟基的吸收峰,只是相对于在  $2918\text{cm}^{-1}$  附近的亚甲基吸收峰而言,共聚醚的端羟基吸收峰高度相对变小了,这说明因四氢呋喃与聚乙二醇发生了共聚反应延长了分子链,使端羟基在整个分子链中的比例降低。图 1 中  $1101\text{cm}^{-1}$  处对应的是聚乙二醇的醚键吸收峰,图 2 中在  $1108\text{cm}^{-1}$  处也有醚键的吸收峰,由于在共聚反应中,四氢呋喃在聚乙二醇链端发生开环聚合,产生了更多的醚键,使得图 2 中醚键吸收峰与羟基吸收峰的高度之比明显较图 1 中的大些,说明了共聚反应生成了更多的醚键、减少了端羟基比例的效果。

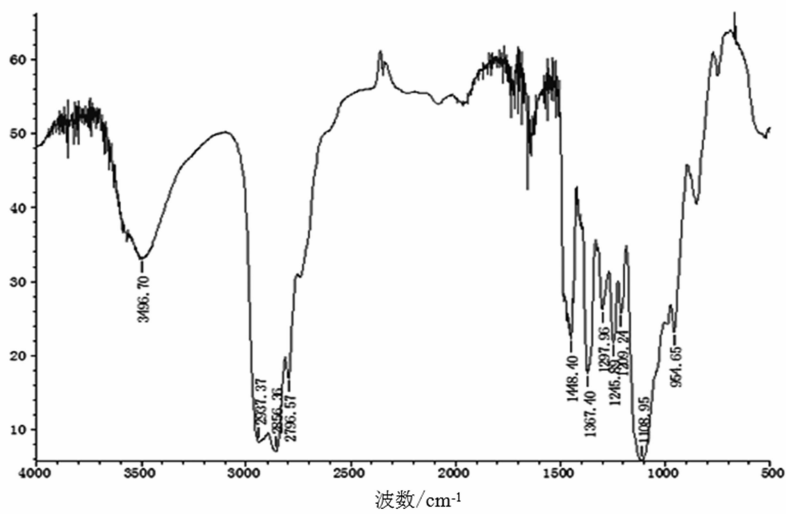


图 2 星形共聚醚产物红外光谱图

Figure 2 IR spectrogram of star-shaped copolyether produced

对验证实验所合成的共聚醚产物进行了 NMR 氢谱测试,结果见图 3。其中,1.136ppm 处的吸收峰应是产物分子中由环氧丙烷参与反应形成的亚甲基的质子峰,因环氧丙烷用量较少,该吸收峰较弱;1.609ppm 处的吸收峰是产物分子中由四氢呋喃开环反应形成的聚四氢呋喃链段中—C—CH<sub>2</sub>—C—亚甲基的质子峰;3.401ppm 处的吸收峰是产物分子中聚四氢呋喃链段的—C—CH<sub>2</sub>—O—亚甲基的质子峰;3.635ppm 处的吸收峰是产物分子中聚乙二醇链段的—CH<sub>2</sub>—O—亚甲基的质子峰。核磁共振测试结果说明所合成的共聚醚分子链中含有四氢呋喃和环氧丙烷开环聚合形成的结构以及聚乙二醇链段结构。

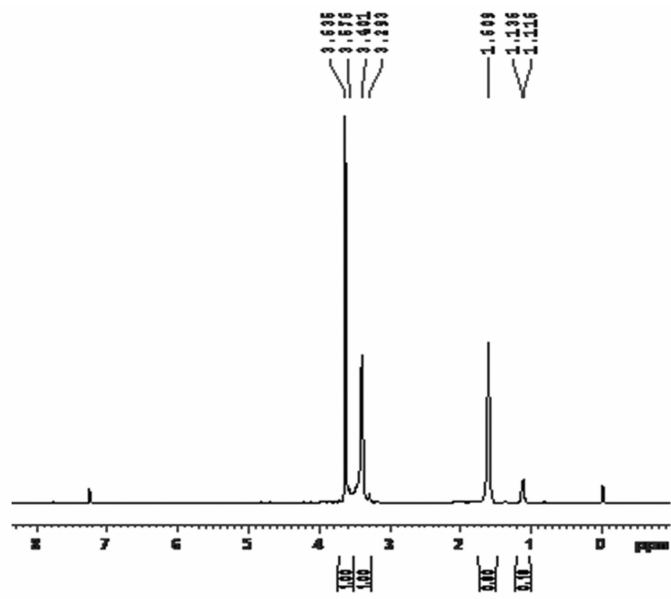


图 3 星形共聚醚产物<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Figure 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of star-shaped copolyether produced

3 结论

(1)以三臂聚乙二醇、四氢呋喃为主要原料合成星形共聚醚,获得相对分子质量较大的共聚醚产物所需的较佳合成条件为:反应时间 1.5h,四氢呋喃与三臂聚乙二醇质量比为 3:1,环氧丙烷用量为四氢呋喃

的 12%(摩尔百分数), 催化剂用量为四氢呋喃的 4%(摩尔百分数)。在此条件下合成的共聚醚羟值为 4.82mgKOH/g, 质均相对分子质量为 26641;

(2) 在本实验研究所考察的因素中, 四氢呋喃与三臂聚乙二醇的配料比对所合成出的共聚醚相对分子质量影响较大, 催化剂用量和环氧丙烷用量的影响次之, 反应时间的影响最小。

参考文献:

- [1] 韩德会. 非线性接枝共聚物及星形聚合物的分子设计、合成与表征. 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文, 2007.
- [2] 杨未. 迈克尔加成反应一步法合成星形聚合物. 合肥: 中国科学技术大学硕士学位论文, 2008.
- [3] 赵颜凤, 周国臣, 傅英娟. 上海造纸, 2008, 39(5): 54~58.
- [4] 魏芬芬, 林雅铃, 张安强, 陈秀云, 王炼石. 合成化学, 2010, 18(1): 90~93.
- [5] 汪存东, 罗运军, 夏敏, 李晓萌, 毛科涛. 固体火箭技术, 2011, 34(2): 202~206.
- [6] 刘艳春, 邓剑如, 许辉, 蒋卫和. 精细石油化工, 2005, (1): 44~46.

## Study on Synthesis of Polyethylene Glycol/Tetrahydrofuran Tri-arm Block Copolyether

ZHANG Li-hua\*, SU Ling, ZHAO Yun-long, WANG Cun-dong

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

**Abstract:** A tri-arm block copolymer, polyethylene glycol/tetrahydrofuran copolyether, was synthesized with tri-arm polyethylene glycol and tetrahydrofuran as main raw materials and boron trifluoride ether as catalyst by means of cationic ring-opening polymerization in this research. The effects of some factors such as reaction time, raw material ratio, dosages of catalyst and ring-opening assistant on the hydroxyl value of synthesized block copolyether were examined through orthogonal test. The better synthesis condition for tri-arm block copolyether with higher molecular weight was obtained. The synthesized copolyether was characterized through infrared spectroscopy, gel permeation chromatography and nuclear magnetism resonance test.

**Key words:** Tri-arm polyethylene glycol; Tetrahydrofuran; Star-shaped block copolyether; Cationic ring-opening polymerization