

高折光指数光学树脂的合成 ——相转移法合成不饱和硫醇酯单体的条件控制*

高长有 益小苏

杨 柏 沈家骥

(浙江大学高分子系 杭州 310027)

(吉林大学化学系 长春 130023)

摘 要 采用正常的低温相转移催化(PTC)和反滴碱溶液 PTC 法分别合成了含硫双烯 MESDMA 和单烯 MEPSMA。¹H-NMR 分析证明 MES 中的杂质主要是由原料 TDG 引入的。对含单个巯基的 MEPS 的正常 PTC 酯化接枝双键,因存在巯基和不饱和双键的加成反应而导致失败。作者最终得到了折光指数在 1.625 以上的 MESDMA/MEPSMA 共聚物。

关键词 光学树脂,相转移催化,一缩乙二硫醇双甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸-2-苯基硫代乙硫醇酯

在高折光指数光学树脂的分子设计中,硫原子和卤族(除氟)元素是必不可少的选择,其中尤以硫原子更为重要^[1]。含硫光学树脂具有折光指数高、色散低、比重小等优点,尤其是热光稳定性明显好于含卤族树脂。将硫醇化合物接枝双键后进行自由基聚合,是获得高折光指数光学元件的最直接而方便的方法^[2]。硫醇接枝双键的方法主要有:(1)和卤代烯烃(如 *p*-氯甲基苯乙烯)进行分子间脱卤化氢形成硫醚键^[3];(2)和烯基异氰酸酯(如 *p*-苯乙基异氰酸酯)进行加成反应形成硫代氨基甲酸酯键^[4];(3)和不饱和羧酸(如 α -甲基丙烯酸)进行分子间脱水,或者和不饱和酰卤(如 α -甲基丙烯酰氯)进行分子间脱卤化氢形成硫醇酯键^[5,6]。相对而言,第三种方法得到的单体具有更好的溶解性(通常为液体)和可聚合性。硫醇的酸性强于醇,因而和羧酸的酯化反应更不易进行^[7],即使可以得到单体颜色也往往较差,而且很难保证双键不发生聚合。尽管相转移催化(Phase Transfer Catalysis, PTC)在亲核取代、氧化和二氯卡宾等反应中已得到了广泛应用^[8],而酰基化反应尤其是硫醇的酰化则报道很少。本文着重研究在 PTC 条件下,不饱和酰氯与硫醇制备不饱和单体的条件,最终得到了颜色浅、纯度高、可直接用于聚合的单体。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

苯硫酚(TP),化学纯,减压蒸馏;2-氯乙醇(ECH),化学纯,常压蒸馏;硫代双乙醇(TDG),化学纯,未处理; α -甲基丙烯酰氯(MC),自制,经3次精馏,bp: 94~99℃, n_D^{20} = 1.4458;三乙基苄基氯化铵(TEBA),自制,经二氯乙烷/无水乙醇重结晶。其它试剂和溶剂均为分析纯,用前未处理。

* 1997-07-18 收稿, 1997-11-29 修稿

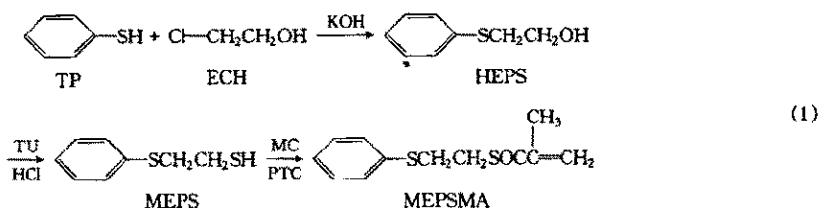
1.2 MESDMA 的普通相转移合成

参照有关文献,通过盐酸/硫脲(TU)法由 TDG 直接合成 2,2'-二巯基乙硫醚(一缩乙二硫醇, MES)^[9].粗产物经减压蒸馏(bp:120~121℃/0.66kPa),得无色透明液,总收率 82.5%, $n_d^{20}=1.5900$ (文献值 $n_d^{20}=1.5961$),阿贝值(v_d)36.5.

三口瓶中顺次加入 50g(0.324mol)MES, 250mL CH_2Cl_2 , 7.5g TEBA, 冷却的 50g KOH/500mL H_2O 混合液.激烈搅拌下于 5~7℃滴加 65mL MC/100mL CH_2Cl_2 混合液,可见有白色烟雾生成.0.5h 滴毕,低温下(1.5℃)继续搅拌 2h,分液后,分别以稀 HCl 和 10% NaHCO_3 溶液洗涤各一次,再以 H_2O 洗至中性. CaCl_2 干燥后,先常压后减压脱除 CH_2Cl_2 ,吸滤,得无色至稍带黄色透明液状一缩乙二硫醇双甲基丙烯酸酯(MESDMA),收率:88.9%, $n_d^{20}=1.5755$, $v_d=32.4$.

1.3 MEPSMA 的特殊相转移合成

单体的合成路线如下:



1.3.1 2-苯基硫代乙醇(HEPS)的制备 180.3g(1.637mol)TP 和等摩尔 ECH 置于 1000mL 三口瓶中,加热至 50℃,于 40min 内滴加 375g 20% wt NaOH 溶液,反应自动放热并回流.接近滴完时,液体由无色近透明液变成白色混浊液.继续搅拌 1h 后,分液.上层产物以 Na_2SO_4 干燥,减压蒸馏, bp:149~150℃/1.33kPa,得无色透明液,无硫醇味道,收率:91.6%, $n_d^{20}=1.5871$, $v_d=28.5$.

1.3.2 2-苯基硫代乙硫醇(MEPS)的制备 反应条件及过程同 MES,终产物减压蒸馏, bp:141~143℃/1.33kPa,收率:93.3%, $n_d^{20}=1.6145$, $v_d=27.5$.

1.3.3 MEPSMA 的制备 250mL 三口瓶中加入 10.2g MEPS, 40mL CH_2Cl_2 , 1g TEBA 和 6mL MC. 5~7℃激烈搅拌下于 20min 内滴入 4.7g KOH 和 50mL H_2O 混合液.其余过程同于 MESDMA.终产物甲基丙烯酸-2-苯基硫代乙硫醇酯(MEPSMA)为无色或稍带黄色透明液,收率:65%, $n_d^{20}=1.6053$, $v_d=27.6$.

1.4 透明树脂的制备

均聚或共聚单体中加入 0.3% wt 的 AIBN,脱气后,60℃水浴预聚到 AIBN 溶解.冷却后再次脱气至无气泡,注入玻璃模具中.烘箱中 40~50℃约 10h 后,以 5℃/30min 速度升至 100℃,恒温 2h.关闭烘箱,自然冷却至室温,脱模即得透明树脂板材.

1.5 分析与测试

测试仪器及条件如下:BRUKER IFS66V 型红外光谱仪,采用氯化钠盐片减压下测试;Varian FT-80A 核磁共振波谱仪, CDCl_3 为溶剂;Shimadzu UV3100 型紫外-可见-近红外分光光度计,空气参比,试样厚度 2.5~3mm;W2S-1 型阿贝折射仪,20℃下恒温测试, α -溴代萘为接触介质.

2 结果与讨论

2.1 MESDMA 结构表征

MES 的 FTIR 谱中, 3300cm^{-1} 附近 TDG 中的 OH 伸缩振动消失, 于 2546cm^{-1} 出现了中等强度的特征 S-H 振动. 接枝双键后, SH 吸收峰消失, 于 1663cm^{-1} 出现了硫醇酯 COS 的伸缩振动. S 质量大于 O, 因而 COS 比相应的 COO 移向低频; 1629cm^{-1} 的 C=C 伸缩振动和 3090cm^{-1} 的末端 $=\text{CH}_2$ 伸缩振动确证了双键的存在.

MES 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, $\delta = 1.73$ 的三重峰归属于 SH, 在 400 兆核磁上分辨得更清楚, $J = 1.6\text{Hz}$, 是邻位 CH_2 耦合的结果. $\delta = 2.6 \sim 2.8$ 的多重峰归属于两组 CH_2 , 见图 1(a). 接双键后, SH 的三重峰消失, 于 $\delta = 1.97$ 处出现 CH_3 单峰, $\delta = 5.60$ 和 6.07 出现末端双键 CH_2 的两个不等性 H 单峰. 与 COS 相连的 CH_2 移向低频, $\delta = 3.07$, 与 S 相连的 CH_2 基本未变, $\delta = 2.82$, 见图 1(b).

上述分析确证了 MES 和 MESDMA 的结构.

2.2 MEPSMA 的结构表征

HEPS 的 FTIR 谱中 (图 2), 3365cm^{-1} 的 OH 宽带吸收明显, 1044cm^{-1} 的强吸收可确证 OH 为伯羟基. $1700 \sim 1950\text{cm}^{-1}$ 的四条单峰表明为单取代苯环, 无 SH 吸收. MEPS 谱中, 3365cm^{-1} 的 OH 振动及 1044cm^{-1} 的 C—O 振动消失, 2558cm^{-1} 出现特征 SH 吸收. MEPSMA 谱中, SH 振动完全消失, 1663cm^{-1} 出现 COS 伸缩振动, 1629cm^{-1} 出现 C=C 伸缩振动, 3075cm^{-1} 出现末端烯烃 C—H 伸缩振动.

HEPS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, $\delta = 1.85$ 单峰归属于 OH; $\delta = 3.13$ 及 $\delta = 3.76$ 处的两个三重峰分别归属于与 S 和与 O 相连的两个 CH_2 , $J = 5.6\text{Hz}$; $\delta = 7.25 \sim 7.36$ 为单取代苯环的特征共振峰, 见图 3(a). MEPS 谱中, OH 单峰消失; $\delta = 1.66$ 出现 SH 三重峰 (与邻位 CH_2 耦合); 因 S 电负性比 O 小, 与 SH

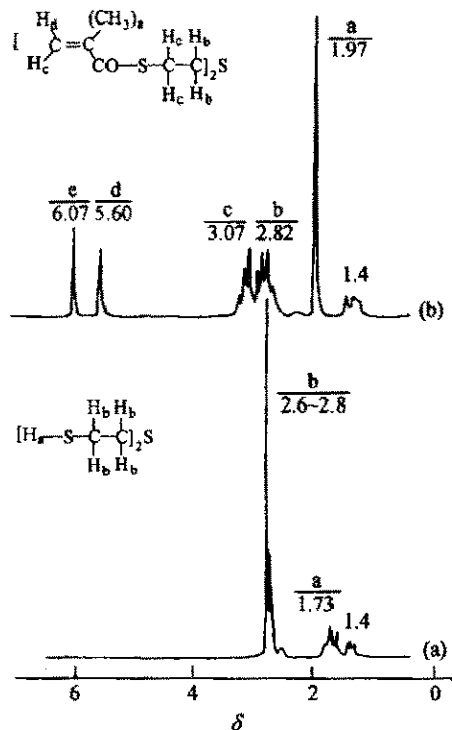


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) MES and (b) MESDMA

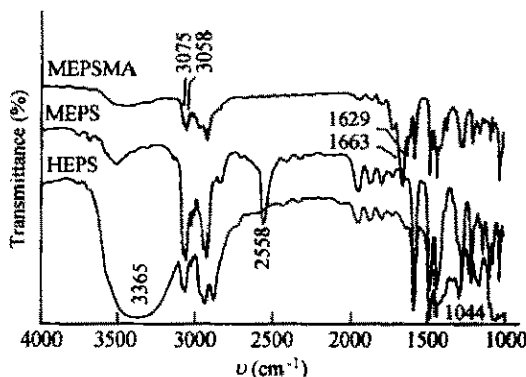


Fig. 2 FTIR spectra of HEPS, MEPS and MEPSMA

相连的 CH_2 移向高场, $\delta = 2.77$; 另外一个与 PhS 相连的 CH_2 没有变化, $\delta = 3.12$, 见图 3(b). MEPSMA 谱中, SH 峰消失, $\delta = 1.98$, 5.60 和 6.08 分别出现对应于和双键相连的 CH_3 、末端烯烃不对称 CH_2 上的两个 H 单峰. 两组 CH_2 一边受 PhS 影响, 一边受 COS 影响, 作用相近, 合并为 $\delta = 3.12$, 见图 3(c).

上述结果确证了所得化合物为目的产物.

2.3 MES 中杂质的探讨

图 1(a)MES 的 $^1\text{H-NMR}$ 中, $\delta = 1.4$ 的共振峰不够一个积分氢, 该峰分辨率高时为两个二重峰, 分辨率低时则为二重峰, 从峰位及裂分情况判断, 该峰应归属于含 CH_3 的杂质. MES 的 FTIR 谱中于 1373cm^{-1} 出现一弱吸收峰, 可进一步确证 CH_3 的存在.

将 MES 再次减压蒸馏, $^1\text{H-NMR}$ 及 FTIR 表明 CH_3 的峰仍然存在, 因而提纯 MES 是无效的. 测试所用商品 TDG, 发现在 1.19 和 1.27 处存在二重共振峰, 如图 4(a)所示, 说明杂质是由 TDG 引入的. 对减压蒸馏后的 TDG 测试发现杂质峰仍然存在, 没有减弱, 如图 4(b)所示; 用这种 TDG 制备成 MES 后, 杂质峰也仍然存在. 因而可推断杂质的沸点与 TDG 相近, 或易和 TDG 形成恒沸物; 在 TDG 被转变为 MES 后, 杂质同样可被转变为相应的硫醇. 总之, 采用上述方法都不能有效地消除 MES 中的杂质.

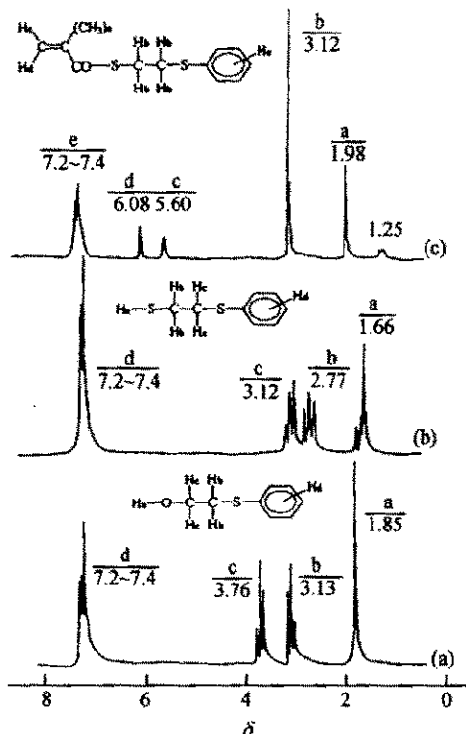


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) HEPS, (b) MEPS and (c) MEPSMA

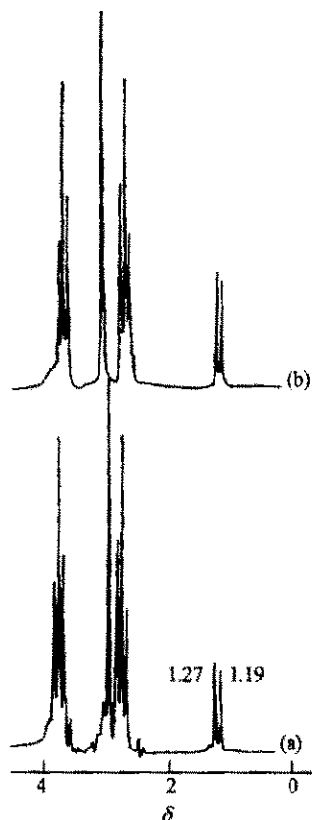


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of TDG (a) before and (b) after distillation

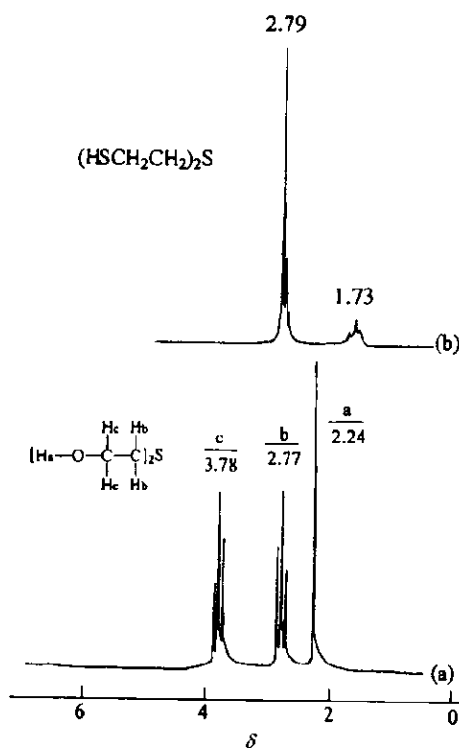


Fig. 5 ^1H -NMR spectra of synthesized (a) TDG and (b) MES from the TDG

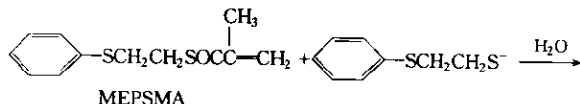
此外,在减压蒸馏 TDG 过程后,当 TDG 蒸出大约一半时,在真空度、加热电压等条件都未改变的情况下,馏出物的温度逐渐下降,从 140°C 至 60°C 一直有液体馏出。换接收瓶并对馏出物分析表明,馏出物中含有 H_2O 和 1-氧杂-4-硫杂二环。烧瓶中剩余黑色粘稠物 $n_d^{25} = 1.5550$,可溶于 THF,不溶于水。因此可断定 TDG 在蒸馏过程中受残余酸和热的影响发生了缩合,少部分形成了 1-氧杂-4-硫杂二环,大部分形成了聚合物。

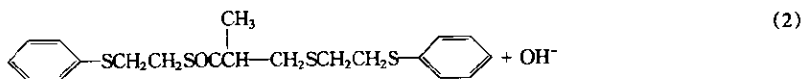
作者采用巯基乙醇和氯乙醇在碱性条件下先合成 TDG,进而再合成 MES。 ^1H -NMR 表明无杂质峰存在,见图 5;折光指数($n_d^{20} = 1.5980$)也与文献值一致。采用与前述 MES 完全相同的方法制备 MESDMA 单体,在蒸除 CH_2Cl_2 时聚合,说明这种 MESDMA 的活性高于前述 MESDMA。尽管由商品 TDG 合成之 MESDMA 中含有少许杂质,但在聚合制备树脂时没有影响,因而本文所用 MES 是由商品 TDG 直接制备的。

2.4 巯基酯化条件的选择

具有两个巯基的 MES 与 MC 在正常的 PTC 条件下,即滴加 MC,可以成功地酯化接枝双键。然而对于 MEPS 以及 2-巯甲基-1,4-二硫杂环己烷(自制)等含单个巯基的硫醇,采用相同的方法则得不到含双键的单体。实验中发现,采用正常的 PTC 方法,无论是用 TEBA 或 TBAB(四丁基溴化铵)做催化剂,也是用 CH_2Cl_2 或 PhMe 做有机相,得到的产物 $n_d^{20} = 1.615$ 左右,冷冻后变为白色固体。产物中剩余的 MC 量较多,不能聚合或聚合程度很低。IR 及 NMR 测试发现,SH 已经消失,有 CH_3 存在,但无双键或双键含量很低。IR 谱中于 1685cm^{-1} 存在 COS 振动,但比不饱和 COS 高约 20cm^{-1} ,参见图 6 和图 2; ^1H -NMR 谱中 $\delta = 1.28$ 出现二重峰,如图 7 所示。上述结果说明,MEPS 和 MC 之间已经反应,得到的产物中有 COS 键,有 CH_3 基团,只是双键消失。

与羟基不同的是,巯基除可以和 MC 进行酯化接枝双键外,还可以和双键进行加成反应形成硫醚键。根据实验现象和光谱分析结果,可以确定双键消失的原因是 MEPS 和反应生成的不饱和硫醇酯进行反马式加成^[10,11]的结果,即发生了如下的反应:





在碱性条件下,有机相中存在有一定数量的 MEPS 硫醇负离子(RS^-),在正常 PTC 条件下形成的不饱和硫醇酯也存在于有机相中(而 MC 因滴加,其含量则较低),二者有充足的时间进行加成反应,且硫醇和丙烯酸酯型双键的加成活性很高,因而最终得到的是式(2)的产物.在正常的 PTC 酯化过程中,MC 滴加约一半时反应温度即无明显变化,在一定程度上进一步证明了这一点.硫醇和双键加成后,巯基在 IR 及 NMR 中消失,所得产物中已没有双键,但存在饱和 COS 键, CH_3 因与 CH 相连而裂分为二重峰.

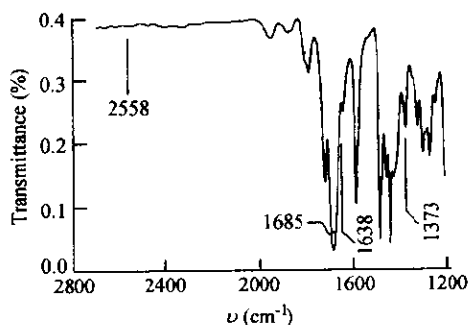


Fig. 6 FTIR spectrum of the product prepared from MEPS and MC in normal PTC condition

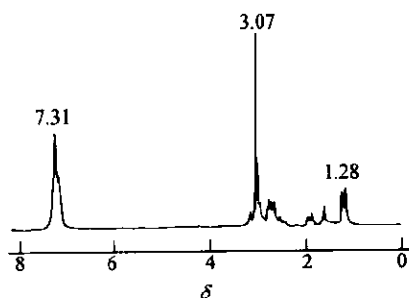


Fig. 7 ^1H -NMR spectrum of the product prepared from MEPS and MC in normal PTC condition

找到失败的原因后,采用反滴碱溶液 PTC 法合成单体取得了成功.采用这种方法时,硫醇负离子 RS^- 是随着碱液的滴加而生成的,在反应体系中始终保持低浓度.这样在有机相中存在充足 MC 的情况下,进入有机相的少量 RS^- 主要和 MC 进行酯化反应而不是和已形成的不饱和硫醇酯进行加成反应.从得到的结果看, RS^- 更倾向于和 MC 反应,否则不可能得到如前所述的 MEPSMA 单体. MES 可用正常 PTC 法酯化,主要在于它和 KOH 反应后形成两个负离子,即 $\text{R}(\text{S}^-)_2$,该离子更多地溶在水相中,有机相中的浓度较低;在进入有机相时要结合 2 个体积很大的相转移催化剂阳离子,扩散较慢,因而易于和扩散较快的 MC 成酯而不是和本身运动很慢的 MESDMA 加成.该反应中采用 KOH 比 NaOH 得到的单体纯度和产率都高,从侧面证明了上述的分析.

对反相 PTC 法的改革可以将 RSH 先溶于 KOH 中使之全部形成 RS^- ,然后滴加混合液.这样也可得到正常的单体,但颜色往往较差,原因是 RS^- 在碱性条件下易被氧化.此外,以叔胺为催化剂也可得到正常的单体,只是颜色和产率稍差.因而采用反滴碱液 PTC 法是合成不饱和硫醇酯单体的最好方法.

2.5 MESDMA/MEPSMA 共聚树脂的性能

MEPSMA 因含有柔性侧基且是单烯,其均聚物在室温下较软,不适于用作硬质塑料. MESDMA 是双烯单体,其均聚物是高度交联的,因而具有很好的耐热性(T_g 约为 150°C)和表面硬度,但冲击强度较低.二者均聚物均具有很高的折光指数,通过共聚则可以在不降低折光指数的情况下对其他性能进行调整.由表 1 可见, MESDMA/MEPSMA 共聚树

脂的折光指数在 1.62 以上,且随 MEPSMA 的增加而增大;MEPSMA 中含有苯环,因而其含量增加,树脂的色散变大,阿贝值(v_d)下降;随 MEPSMA 的增加共聚物的耐冲击强度明显得到改善;此外,由密度随含量的曲线外推可求得均聚 MEPSMA 的密度为 1.233g/cm^3 .

Table 1 Properties of MESDMA/MEPSMA copolymers^a

MEPSMA (wt %)	n_d^{20}	v_d	ρ (g/cm ³)	IPS (kJ/m ²)	Hard	T (%) 550 (nm)	UVs (nm)
0	1.6245	36.6	1.3251	0.9	3H	84.32	348
20	1.6327	33.7	1.3033	1.3	1H	84.19	347
50	1.6335	31.3	1.2792	2.7	HB	80.11	348

IPS: Charpy impact strength (no notch), Hard: pencil Hardness, T (%) Transmittance at 550 (nm), UVs: the Onset wavelength in UV region

根据经典电磁理论的 Lorentz-lorenz 关系式,根据经验的 Gladstone-Dale 和 Vogel 关系式都可以计算折光指数(所得折光指数分别定义为 n_{LL} 、 n_{GD} 、和 n_V)^[12].通过对 MESDMA 均聚物(n_{LL} 、 n_{GD} 、和 n_V 分别为 1.626、1.617 和 1.576)、硫代双乙醇双甲基丙烯酸酯均聚物(n_d^{20} 、 n_{LL} 、 n_{GD} 、和 n_V 分别为 1.552、1.553、1.555 和 1.523)以及其它几种含硫加聚树脂的计算发现,考虑密度的 Lorentz-lorenz 和 Gladstone-Dale 关系式比较适用于该种体系的理论预测,计算值与实测值基本一致;而不考虑密度的 Vogel 关系式则不适用,计算值较实测值偏低太大.

REFERENCES

- 1 Nagata Teruyuki, Okazaki Koji, Miura Tohru. European Patent, C08G, 351073. 1990-01-17
- 2 Tanaka Keiji, Osumi Tatsuya. Japan Patent, C08F, 03265613. 1991-11-26
- 3 Tamura Yutaka, Watari Fumie. European Patent, C07C, 424144. 1991-04-214
- 4 Nakajima Mikito, Kutsukake Yusuke, Fukushima Hiroshi, et al. Japan Patent, C07C, 04080213. 1992-03-13
- 5 Matsuoka Shingo, Amano Masahiro, Nishitake Toshihiro, et al. Japan Patent, C08F, 03011054. 1992-01-18
- 6 Kimura Michio, Iguchi Yuichiro, Oka Koichiro. Japan Patent, C07C, 02240054. 1990-09-25
- 7 Reid E E. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, 4. New York: Chemical Publishing Co, 1962. 24~31
- 8 Dehmlow E V, Dehmlow S S. Phase Transfer Catalysis. Weinheim: Verlag Chemie 1980. 46~270
- 9 Reid E E. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, 1. New York: Chemical Publishing Co, 1958. 33~35
- 10 Lester Szabo, Eric T Stiller. J Am Chem Soc, 1948, 70: 3367~3368
- 11 Charles D Hurd, Leon I Gershbein. J Am Chem Soc, 1947, 69: 2328~2335
- 12 Van Krevelen D W. Properties of Polymers. 3rd Ed. New York: Elsevier Science Publishers, 1990. 290~300

SYNTHESES OF HIGH REFRACTIVE INDEX OPTICAL RESINS ——SYNTHESES OF UNSATURATED MONOMERS FROM THIOLS BY PHASE TRANSFER CATALYSIS REACTION

GAO Changyou, YI Xiaosu

(Department of Polymers, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

YANG Bai, SHEN Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Plastic materials for optical products are strongly required to exhibit high refractive index and low dispersion (with less chromatic aberration), and the most convenient and effective way is to introduce sulfur element into polymer structures. Therefore, 2, 2'-mercaptoethyl sulfide (MES) dimethacrylate (MESDMA) and *p*-phenylthioethyl thiolmethacrylate (MEPSMA) were synthesized by normal phase transfer catalysis (PTC) and special PTC reaction (dropping caustic solution), respectively. The double-bond containing monomers (MESDMA and MEPSMA) and their precursor thiols (MES and *p*-phenylthioethanethiol (MEPS)) were characterized and corroborated by ¹H-NMR and FTIR spectra. According to the analysis of ¹H-NMR, the foreign substance in MES was caused by thiodiglycol (TDG), and it can not be eliminated by distillation of MES or TDG. Due to the results of monomer synthesis and polymerization, the little amount of foreign substance in MES has no disadvantageous affect, through quality control, the MES can be used directly. It was proved by ¹H-NMR and FTIR spectra that the addition reaction between the mercapto of MEPS and the double bond in normal PTC condition leads to the failure of double-bond containing monomer (MEPSMA) synthesis. In the condition of special PTC reaction, the thiolate (RS⁻ anion) of MEPS is just appeared following with the dropping of caustic solution, its amount in the organic layer maintains lower and it is more easily to react with MC, which is large amount and freely to move, not with MEPSMA, which is big volume and difficult to move, so MEPSMA can be successfully synthesized by this way. The special PTC reaction, i. e. dropping caustic solution not MC, is the best way to prepare double-bond containing monomers from thiols and MC in characterizations of light color, high purity and high yield, especially for those double-bond containing monomers with higher molecular weight and difficult to refine. MESDMA/MEPSMA transparent copolymer resins with refractive index higher than 1.625 were obtained by casting the monomers and initiator into glass molds, polymerized in an oven according to a definite curing program. Some basic properties of the resins, e. g. refractive index, Abbe number, density and impact strength etc. are measured finally.

Key words Optical resin, Phase transfer catalysis, 2, 2'-Mercaptoethyl sulfide dimethacrylate, *p*-Phenylthioethyl thiolmethacrylate