

癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚物的合成*

周庆业 鹿秀山 宋谋道** 张邦华 郝广杰 张莹 何炳林

(南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

(南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 脂肪族二元羧酸与二苯并-18-冠-6 在多聚磷酸中进行酰基化反应, 可以制得酮型冠醚聚合物, 二元酸的分子链长度会影响聚合反应的难易程度. 对聚合反应条件进行优化控制, 可以制得分子量高、成膜性能良好的癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚物.

关键词 二苯并-18-冠-6, 脂肪族二元羧酸, 酮型冠醚聚合物, 溶液粘度, 凝胶化现象

冠醚化合物具有很强的离子络合能力和一定的选择性, 但小分子冠醚一般都存在价格较高、不易回收的缺点, 并具有一定的生理毒性. 为了进一步改善小分子冠醚化合物的络合性能, 便于重复利用, 冠醚的高分子化已成为该领域研究的热点. 制备高分子冠醚的方法很多, 已有专著^[1]和综述^[2]发表.

本文介绍了癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚物的合成, 研究了该体系的最佳反应条件, 并对不同二元酸聚合产物的红外光谱差异做了初步的探讨.

脂肪族二元酸与二苯并-18-冠-6 在多聚磷酸(PPA)的催化作用下可以发生缩合聚合, 生成酮型冠醚聚合物^[3,4]. 该方法具有简便易行, 产率较高的优点. 其反应过程可以用图1表示:

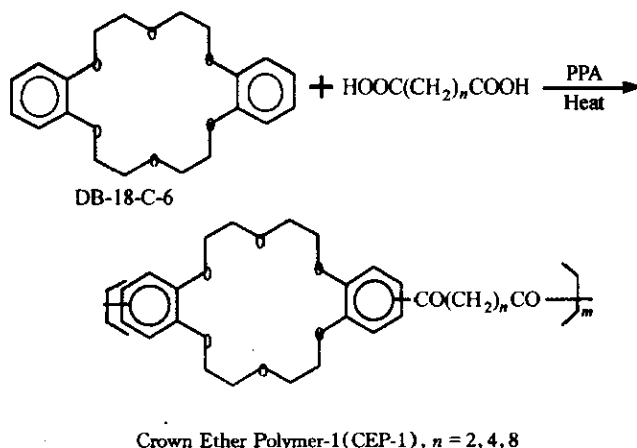


Fig. 1 The synthesis of ketonic type crown ether polymer (CEP-1)

上述的聚合反应较易进行, 但随着反应条件的不同, 所得聚合产物的颜色、溶解度等

* 1997-07-27 收稿, 1998-03-16 修稿; 天津市 21 世纪青年科学基金及吸附分离功能高分子材料国家重点实验室基金资助项目; ** 通讯联系人

方面性质都有很大的差别.聚合体系的反应温度过高、时间过长甚至后处理不当都会造成产物的凝胶化.本文着重研究了不同二元羧酸对聚合产物的结构影响,并考察了癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚体系的最佳反应条件.

1 实验部分

1.1 试剂

二苯并-18-冠-6 熔点:161~163℃,自制.使用前在 130℃ 下干燥 24h 以上.

丁二酸 AR,含量:99.5%,熔点:184~187℃,天津市化学试剂二厂.

己二酸 AR,熔点:151~153℃,含量不少于 99.8%,天津市南开化工厂

癸二酸 AR,最高使用温度:155℃,天津市化学试剂二厂.

多聚磷酸 按磷酸(85%):五氧化二磷=1:1.2(w/w)的比例,200℃ 以上反应制得.

1.2 聚酮型冠醚聚合物的合成

将 1.8g 二苯并十八冠六与等摩尔的二元羧酸加入到 100mL 的三口瓶中,再加入约 30g 多聚磷酸(PPA),开动搅拌使充分混合,在油浴中于适宜的温度下发生聚合反应.随着反应的进行,体系的颜色逐渐加深,当取出少许反应物经温水处理,将多聚磷酸水解掉后,用氯仿萃取得可溶部分,在硅胶 G 板上展开时仅有很少量的二苯并-18-冠-6 时,可认为反应已进行得比较完全.具体的反应时间可适当调节.将反应体系冷却后加入 50mL H_2O ,稍加热并剧烈搅拌,使 PPA 水解完全,当产物的分子量比较大而结成块状时,需将其剪碎后仔细处理,以彻底除去多聚磷酸.抽滤并将产物用去离子水洗至中性,在 50℃ 真空干燥 10h 后取出.再于苏氏提取器中用氯仿抽提 6h 得可溶部分备用,具体结果见表 1.

1.3 仪器及测试条件

傅里叶变换红外光谱:美国 Nicolet 公司的 5DX 傅里叶变换红外光谱仪.采用 KBr 粉末压片法制样或直接以聚合物的薄膜测定.

核磁共振谱:EL360 型核磁共振仪,频率 90MHz;Varian UNITYplus-400MHz.

元素分析:日本柳本 MT-3 型元素分析仪.

溶液粘度的测定:用乌氏粘度计一点法测定冠醚聚合物溶液的粘度.溶剂:氯仿,温度:25℃.所测数据经过动能校正.

熔点:用毛细管法测定.

2 结果与讨论

2.1 聚酮型冠醚聚合物的结构分析

我们以二苯并-18-冠-6 为原料,选用多聚磷酸(PPA)为溶剂和催化剂,分别与丁二酸、己二酸、癸二酸这三种脂肪族二元羧酸进行缩聚反应,制得了一系列的聚酮型冠醚聚合物 CEP-1,通过对聚合产物外观形态、聚合产率、熔点、红外特征吸收和溶液粘度的对比,我们发现二元羧酸不同时,所得产物的各方面性质差别很大,具体结果见表 1.

从表中可以看出,随着二元羧酸分子链中亚甲基数目的不同,共聚产物从颜色到羰基的吸收波长都发生了变化.这大概是由于反应的难易程度不同造成的.分子中亚甲基数目越少,越难反应,这表明当两个羧基相距较近时,分子中的一个羧基与分子体积很大的

Table 1 The properties of CEP-1 derived from different dibasic acids

HOOC— —(CH ₂) _n — —COOH <i>n</i>	Condition		Product properties				
	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	Color	Yield (%)	<i>T_m</i> (°C)	<i>ν</i> _{C=O} (cm ⁻¹)	[<i>η</i>] [*] (mL/g)
2	70	3	Brown	75	139~142	1731	7.8
4	65	3	Yellow	81	155~158	1696	12.5
8	60	2	Gray	98	156~160	1676	22.7
8	60	5	Gray	90	158~160	1676	99.8

* Solvent system: CHCl₃, One Point Method, *T* = 25.00 ± 0.01 °C

二苯并-18-冠-6 发生酰化反应后,另一个羧基的反应会受到一定的阻碍,使得聚合产物的分子量不会很高.从三者聚合产物溶液粘度的对比可以证明这一点,癸二酸体系反应 2h,产物的溶液粘度可达到 22.7mL/g,而已二酸体系反应 3h 才不过 12.0mL/g,丁二酸与冠醚缩聚产物的溶液粘度就更低了.

同时可以看到,二元羧酸的分子越小,产物的颜色就越深,这表明聚合过程中发生了副反应,并且在产物中引入了色素杂质,这也是丁二酸、己二酸与二苯并-18-冠-6 共聚产物熔点较低的一个原因,这一点与文献[3]的报道相一致.此外,我们注意到不同聚合产物中羰基的红外吸收波长有显著的差别,这是由于羰基的微环境不同所致.

图 2 是丁二酸、己二酸、癸二酸与二苯并-18-冠-6 共聚产物的红外普图.

从三种聚酮型冠醚聚合物红外谱图的对比分析可以看出:在 1731~1676cm⁻¹这一区间出现了羰基的吸收峰,同时在 860cm⁻¹和 811cm⁻¹处出现了苯环的多取代特征峰,这证明聚合反应是成功的.在三种产物中,丁二酸的产物中主吸收峰在 1731cm⁻¹左右,同时在 1676cm⁻¹处有一个小吸收峰,并且在 1765cm⁻¹处还有相当量的羧基吸收,说明反应不彻底.在己二酸的产物中,羰基的吸收峰在 1696cm⁻¹处,同时在 1676cm⁻¹处有一个小“肩峰”.而对于癸二酸来说,不仅聚合产物的颜色比前二者浅,同时产物的红外吸收也与前二者有着显著不同,它的羰基吸收峰在 1676cm⁻¹处,另外在 1696cm⁻¹处有一个小“肩峰”.这说明二元羧酸

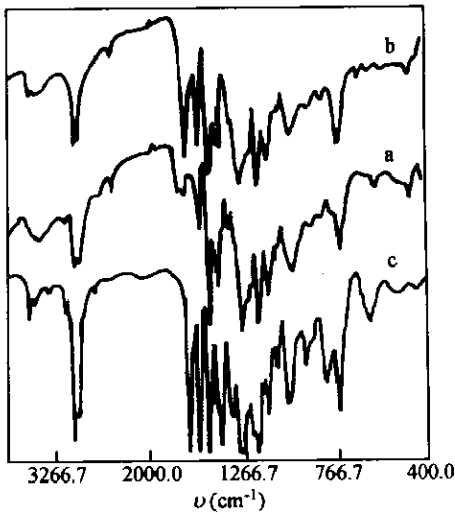


Fig. 2 IR spectra of ketonic type crown ether polymers (a) Succinic acid; (b) Adipic acid; (c) Sebacic acid

分子链的长度确实对聚合过程造成了很大的影响,甚至造成反应历程的不同.从聚合反应来看,二苯并-18-冠-6 分子上可能反应部位只有两种,即 α 位和 β 位,见如下的反应示意图.

其中 α 位处于冠醚环烷氧基的邻位和间位,而 β 位则处于烷氧基的对位和间位,由于

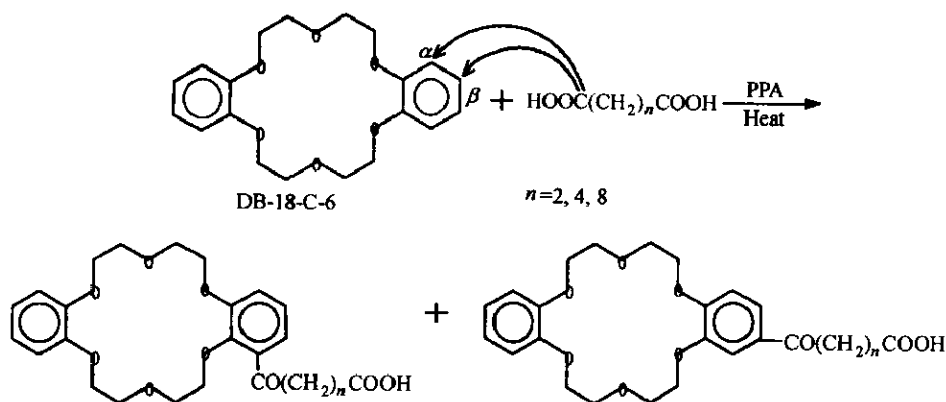


Fig. 3 The reaction of DB-18-C-6 with dibasic acid

烷氧基对邻位给电子作用要比对对位的大,所以 α 位的反应活性要比 β 位高一些.当反应物为分子链较短的丁二酸时,反应开始时,由于烷氧基的取代基效应,羧基要优先进攻 α 位,而当丁二酸的一个羧基与苯环结合后,剩余羧基由于连有体积较大的苯并冠醚而具有较大的空间位阻,向另一个苯环 α 位进攻的几率大为减小,甚至对 β 位的进攻也在一定程度上受到阻碍.在实际反应中,延长反应时间和提高反应温度不但对丁二酸聚合体系的分子量没有明显的提高作用,反而使产物的颜色加深,凝胶化程度加重,这说明体系中副反应的比例很高.而对于分子链稍长的己二酸来说,羧基进行反应时的空间位阻在一定程度上得到降低,因而羧基除了大部分在 β 位进行反应以外,还会有一部分进攻 α 位.当以癸二酸与二苯并-18-冠-6进行反应时,由于癸二酸的分子链较长,端羧基在进行反应时基本不受相连冠醚基团的阻碍,由于 α 位的活性较大,羧基大部分作用在 α 位,另少部分进攻活性稍弱的 β 位.从而可以看出,反应物的不同造成了反应进程的差异,导致产物红外光谱的明显不同.

2.2 聚酮型冠醚聚合物最佳合成条件的研究

文献[3]中曾报道了聚酮型冠醚聚合物的合成及其硼氢化还原产物的制备,也注意到了聚合反应中的副反应,即产物带有颜色及聚合体系的凝胶化现象,对数均分子量没有超过3800的产物做了一些溶液性质的研究,但没有对反应条件进行细致研究.

通过以上对聚酮型冠醚聚合物的结构及物理性质的分析,我们发现以癸二酸和二苯并-18-冠-6为反应物的聚合体系副反应相对较少,并且产物的分子量也较大,因此对该体系的反应条件进行深入研究具有较高的实用价值和研究意义.通过实验证明,该聚合体系产物的分子量受反应条件的影响很大.体系中进行正常聚合反应的同时还伴有一定的副反应发生,使产物中出现一定比例的凝胶物质,即发生了交联反应.适当提高反应温度和延长反应时间对加快聚合的进程、提高产物的分子量是有利的.但与此同时,也相应增加了副反应的发生几率.因此,如何控制反应条件,可以使我们在较短的时间内得到产率高、分子量较大的聚合产物就变得十分重要.为此,我们研究了一定反应时间下,聚合产物的溶液粘度及凝胶化比例与温度的变化关系(见图4),以及一定温度下,聚合产物溶液粘度

及凝胶化比例与反应时间之间的关系(见图5)。通过对以上两方面的综合分析,得出了该聚合反应体系的最佳反应条件。由于受到分子量测定方法上的限制,我们暂且用聚合产物的溶液粘度值来表达分子量变化的相对趋势。而聚合物溶液的粘度对高分子量部分是较为敏感的,因而对冠醚聚合物溶液的粘度进行测定可以方便地得到聚合反应进行程度的信息,这种方法也是比较合理的。

2.2.1 反应温度对聚合产物分子量的影响

图4是在聚合时间为5h条件下,癸二酸-二苯并-18-冠-6缩聚产物的溶液粘度及产物中凝胶物质含量随聚合反应温度的变化曲线。

我们从上图可以发现,在聚合反应时间同为5h的情况下,提高反应温度可以大幅度提高聚合产物的分子量,当反应温度从40℃提高到80℃时,聚合产物的粘度从36.0mL/g上升到106.0mL/g,接近原来粘度值的3倍。但同时聚合体系中副反应的比例也大为增加。凝胶化现象变得较为严重,在40℃反应5h产物中几乎检测不到凝胶化物质,而在80℃时产物中的不溶物骤增至34%,这说明升高反应温度在提高反应速度的同时,也使副反应变得严重起来。

从聚合产物粘度值-温度曲线的走向来看,在40~70℃这一温度区间,随着反应温度的提高,聚合产物的溶液粘度值上升很快,而在70℃以后产物的粘度值的上升变得比较缓慢;从产物凝胶比-温度曲线的走向来看,反应温度在60℃以下时产物中的凝胶化部分含量<10%,在实验的允许范围之内,而在60℃以后凝胶化的比例快速上升。这说明体系中的副反应在较低反应温度时受到抑制,而在反应温度提高时发生的几率就会大大增加。因此,我们可以把55~65℃作为最佳反应温度区间。在此温度区间,聚合反应的速度较快,产物的分子量也较高,同时聚合体系中的副反应也得到了很好的控制,将聚合产物中不可溶部分的含量限定在合理的范围内。

2.2.2 聚合反应时间对聚合产物分子量的影响

通过上面的分析讨论,我们确定了癸二酸-二苯并-18-冠-6聚合体系的最佳反应温度。由此,我们研究了反应温度同为60℃时,

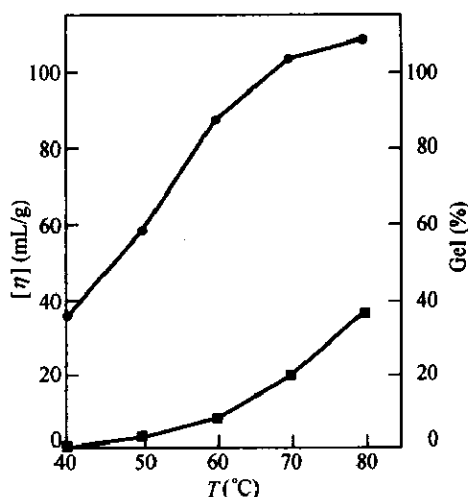


Fig. 4 Plots of $[\eta]$ and % Gel of CEP-1 (Sebacic acid) vs. the temperature of reaction

(■) % Gel of product; (●) Solution Viscosity $[\eta]$ mL/g

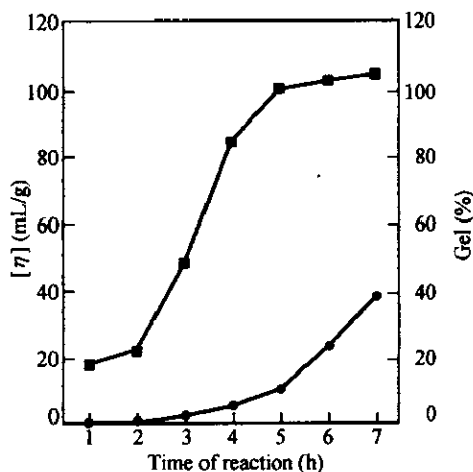


Fig. 5 Plots of $[\eta]$ and % Gel of CEP-1 (Sebacic acid) vs. Reaction Time

(●) % Gel of product; (■) Solution Viscosity $[\eta]$ mL/g

聚合产物的溶液粘度及聚合产物中凝胶物质含量随反应时间的变化情况见图 5.

我们从图中可以看出, 聚合产物的溶液粘度对反应时间有很大的依赖性. 当聚合反应时间在 2h 以内时, 产物的溶液粘度随反应时间的延长增长缓慢; 而当反应进行到 2h 以后, 聚合产物的溶液粘度值随着反应时间的延长而迅速提高; 当聚合反应进行到 4h 以后, 聚合产物溶液粘度值的增长趋缓. 其实, 这种实验现象是与聚合实施的方法密切相关的. 脂肪族二元羧酸与二苯并-18-冠-6 的聚合属于缩合聚合, 产物的分子量严重依赖于反应进行的程度. 从式 1 和表 2 可以清楚地看出数均聚合度 X_n 与反应程度 P 的关系.

$$X_n = 1/(1 - P) \quad (1)$$

Table 2 The relationship between degree of reaction (P) and number average degree of polymerization (X_n).

P	0	0.50	0.90	0.99	0.999
X_n	1	2	10	100	1000

从上表可以看出, 要想得到数均聚合度为 100 的缩聚产物, 必须使反应程度达 99%. 在本实验中, 虽然在聚合反应开始时反应基团的浓度最高, 聚合反应速度也最快, 但由于反应程度还较低, 生成物大多数是分子量较低的“小片段”, 这些“小片段”对聚合产物的溶液粘度贡献不大; 而当聚合反应继续进行时, 尽管体系中的反应基团的种类未变, 并且反应基团的浓度已经大幅度下降, 但此时体系中的反应物已经由原来的小分子物质变为具有一定聚合度的“小片段”, 这些“小片段”之间继续进行聚合反应而生成聚合度较高的“大片段”, 可以说“小片段”之间每进行一次这样的反应都会使聚合度得到明显的提高, 而这些聚合度较高的分子链对产物溶液粘度的贡献要比那些较短的分子链大得多, 因而随着反应程度的加深, 聚合产物的溶液粘度会比反应初期显著提高; 而当反应进行到一定程度时, 体系中反应基团的浓度变得很低, 聚合反应速率大大下降, 分子链之间的反应难度加大, 分子量的增长速度自然降低. 同时从统计学的角度来看, 大分子链上发生副反应的可能性也较大, 因而此时会有一部分较大的分子发生凝胶化而变得不可溶解, 所以这时聚合产物的溶液粘度随时间的延长没有得到较大的提高.

同其它的聚合体系一样, 癸二酸与二苯并-18-冠-6 的缩聚反应也是可逆的, 随着反应的进行也会达到一个平衡状态. 但在该反应体系中, 副产物水很快就会被多聚磷酸消耗掉, 因而平衡向着生成聚合物的方向进行, 所以适当延长反应时间对生成较高分子量的聚合产物是有利. 从实际情况来看, 聚合时间较短时所得的聚合物薄膜发脆, 易破裂; 而对于聚合时间较长的体系, 所得产物在制成薄膜后则比较坚韧, 即使只有数十微米厚时也不易碎裂.

对图 5 中聚合产物溶液粘度-时间曲线与聚合产物凝胶含量-时间曲线进行综合分析, 可以得到这样的信息: 该反应体系在 2h 以内处于反应的初期阶段, 体系中的副反应很少发生; 而在 2h 至 4h 之间, 是分子量大幅度增长阶段, 体系中副反应有所表现并随聚合时间的延长而呈增加趋势; 在 4h 以后聚合反应接近平衡, 分子量处于缓慢增长阶段, 副反应发生的几率开始增加并逐渐超过聚合反应而占据主导地位. 因而该聚合体系的最佳聚合时间为 4~5h.

另外,反应体系的投料情况和反应物的纯净度都会对产物的分子量和凝胶比造成影响.对反应原料一定要进行精制或选择纯度较高的产品,并且在投料时要严格按照 1:1 的摩尔比,这也是得到聚合度较高的产物的必要条件.同时,在产物的后处理方面还要注意以下几点:

(1)在聚合反应结束时,要注意水解多聚磷酸的温度控制,水温太低水解不易进行,耗时过长;水温太高则会使产物部分凝胶化,一般以 50℃ 较为适宜.此后,要用去离子水将产物洗涤至完全中性为止,如果产物 pH 值呈酸性,在用氯仿萃取的过程中易发生凝胶化.

(2)在用氯仿萃取聚合物时,萃取时间不能太长,时间过长也会造成凝胶化.一般不宜超过 6h.

REFERENCES

- 1 Wu Chengtai(吴成泰) et al. Crown Ether Chemistry(冠醚化学). Beijing: Science and Technology Press(科学技术出版社), 1992
- 2 Zhou Qingye(周庆业), Lu Xiushan(鹿秀山), Zhang Banghua(张邦华), et al. Ion Exchange and Absorption(离子交换与吸附), 1996, 12(3): 271~286
- 3 Huang Shu(黄枢). Sichuan Daxue Xuebao Ziranhexueban(四川大学学报, 自然科学版), 1984, (2): 82~86
- 4 Ueda M, Kano Tl, Waragai T, et al. Macromol Chem Rapid Commun, 1985, 6: 847~850

SYNTHESES OF THE CONDENSATION POLYMERS OF DIBENZO-18-CROWN-6 WITH SEBACIC ACID

ZHOU Qingye, LU Xiushan, SONG Moudao, ZHANG Banghua,
HAO Guangjie, ZHANG Ying, HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials For
Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Ketonic type polymers can be obtained by acylating dibenzo-18-crown-6 with aliphatic dibasic acids in polyphosphoric acid. The reaction process was influenced by the molecular chain length of dibasic acids. When the molecular chain length of dibasic acids was too short, the reaction process was hindered, and colored product was given out because of much sidereaction. The optimum reaction time and temperature were investigated. High molecular weight condensation polymers of dibenzo-18-crown-6 with sebacic acid were produced by controlling of the reaction conditions, which were good film-forming material.

Key words DB-18-C-6 aliphatic dibasic acid, Ketonic type crown ether polymer, Solution viscosity