

网状聚合物冠醚的合成与性能

III. 乙二醇和一缩二乙二醇双环氧丙基醚 与烷基环硫丙基醚的共聚*

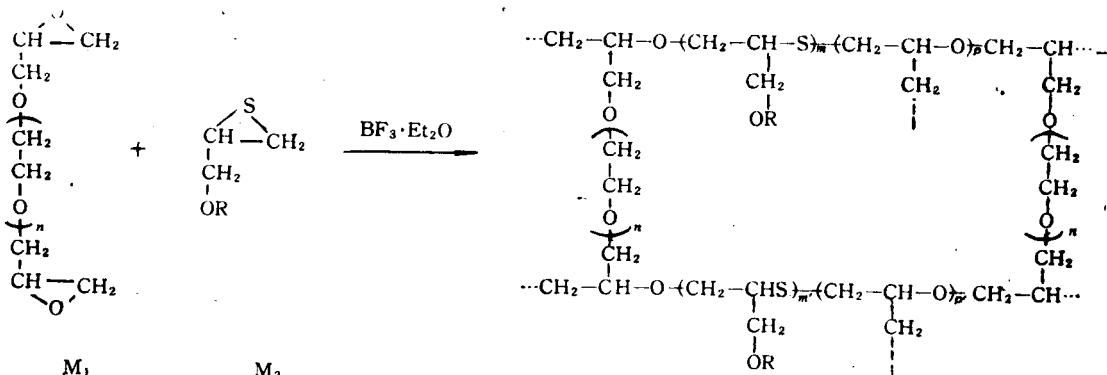
陈远荫 曾凡

(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

用乙二醇和一缩二乙二醇双环氧丙基醚与甲基、戊基和苄基环硫丙基醚二元共聚的方法, 制备了六个新型的网状硫杂聚合物冠醚。用红外光谱、元素分析、差热分析、扫描电镜和电子探针等实验方法对其结构进行了研究。结果表明, 这类聚合物冠醚对钠、钾离子有很强的络合能力, 并有良好的相转移催化活性。

硫杂聚合物冠醚具有一般聚合物冠醚的优点, 并且没有小分子硫化合物难闻的气味。已经合成的硫杂聚合物冠醚几乎全部采用小分子硫杂冠醚与大分子链接枝反应的方法。由于小分子硫杂冠醚的合成十分困难, 其聚合物的合成与研究受到极大的限制。最近从非冠醚单体经聚合反应直接合成聚合物冠醚的方法, 引起了国内外的重视^[1-6]。Nyssen^[7]报道了采用二醛和二硫醇缩合反应合成硫杂聚合物冠醚。本文设计了一条合成硫杂聚合物冠醚的新途径: 乙二醇和多缩乙二醇双环氧丙基醚与烷基环硫丙基醚开环共聚合, 一步合成交联聚合物。因其结构单元主要由亚乙基氧和亚乙基硫链节组成, 故称为网状硫杂聚合物冠醚。合成途径如下所示:



$n=1,2; m, m', p, p'=0, 1, 2, 3, \dots; R=\text{CH}_3, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

* 1984年8月8日收到。

实 验 部 分

1. 原料

乙二醇和一缩二乙二醇双环氧丙基醚, 甲基、戊基和苄基环硫丙基醚分别按文献[8,9]合成, 并经元素分析、NMR、IR 和环氧值分析鉴定, 使用前重新蒸馏。其余均为化学试剂。

2. 仪器

102G 型气相色谱仪(上海分析仪器厂)配以热导检测池, 用氮气为载气, 硅烷化 101 (60—80 目)为担体, 上涂 SE30 (5%) 固定液; 核磁共振仪用美国 EML-360 型 60MHz; 紫外光谱仪为日本岛津 UV-240; 红外光谱用美国 Nicolet 170-SX 傅里叶变换红外光谱仪测定; 差热分析用日本岛津 DT-30B 型差热分析仪; 分子量测定用改良型 Bruss 膜渗透计(中国科学院武汉物理所); X 射线显微分析仪用日本日立 X-650。

3. 双环氧单体与环硫单体的共聚

所有聚合反应均按类似操作进行。以乙二醇双环氧丙基醚和甲基环硫丙基醚共聚为例: 在有密封胶塞的 50 毫升锥瓶中加入乙二醇双环氧丙基醚 2.2 克 (1.3×10^{-2} mol), 甲基环硫丙基醚 1.3 克 (1.3×10^{-2} mol), 1, 2-二氯乙烷 1.3 克, 三缩四乙二醇/1, 2-二氯乙烷溶液 0.2 毫升(重量比 1:1)。冰盐浴下反复抽空通氮, 注入催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 0.25 毫升 (1.9×10^{-3} mol) 摇匀。分别保持在冰浴, 室温, 40℃ 和 60℃ 下各 2 小时, 80℃ 下 16 小时, 得白色弹性物。经甲苯、二氯乙烷、8% 盐酸和 95% 乙醇各抽提 5 小时, 真空干燥 (100℃/3—5mmHg) 24 小时得产物 2.8 克 (80%) (这类聚合物简称为 NTCP)。二缩三乙二醇双环氧丙基醚与烷基环硫丙基醚共聚未能得到交联产物。为了比较, 合成了乙二醇双环氧丙基醚的均聚物(简称 NCP)。

4. 烷基环硫丙基醚的均聚

在 25 毫升锥瓶中加入 0.04mol 单体, 4 克 1, 2-二氯乙烷, 冰水浴下反复抽空通氮, 注入 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 0.25 毫升 (1.9×10^{-3} mol) 并摇匀。24 小时后加入甲苯溶解, 用甲醇及水沉淀, 真空干燥 24 小时 (100℃/3—4mmHg)。聚甲基环硫丙基醚 (PMT) 的收率为 52%, $\bar{M}_n = 3,800$ (动态渗透压法), NMR 显示 $\delta = 2.80$ (2H, S); 3.30 (3H, S); 3.50—3.90 (3H, m) 的质子峰。聚苄基环硫丙基醚 (PBT) 的收率为 45%, $\bar{M}_n = 5,800$, NMR 显示 $\delta = 2.80$ (2H, S); 3.40—3.85 (3H, m); 4.30 (2H, S); 7.20 (5H, S) 的质子峰。

5. 络合容量的测定

(1) 对钠、钾离子络合容量的测定^[10]: 准确称取过 60 目筛的 NTCP 约 30 毫克, 于 50 毫升烧瓶中, 加入 $10^{-3}M$ 的苦味酸钠(钾)溶液 20.0 毫升, 有机溶剂 10.0 毫升, 振荡 24 小时。静置分相后, 吸出水相过滤, 稀释 50—100 倍, 测量 $\lambda_{\max} = 357\text{nm}$ 的吸光度及浓度。同时还在相同条件下测量 NCP, 二苯并 18-冠-6, 苯并 15-冠-5 以及烷基环硫丙基醚均聚物的络合容量。

(2) 对银、铜和镍离子络合容量的测定^[11,12]: 准确称取过 60 目筛的 NTCP 约 50 毫克于 50 毫升的烧瓶中, 加入 $10^{-4}M$ 的 AgNO_3 , (CuSO_4 或 NiCl_2) 溶液 10.0 毫升, 甲苯

10.0 毫升,振荡 24 小时。静置分相后取水相过滤,滤液取 1.0 毫升于 10 毫升容量瓶中,加入 1.0 毫升 pH = 10.6 的酒石酸/氢氧化钠缓冲液 (~0.2N) 和 1.0 毫升 0.1% 的 PAR [4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚]乙醇液。稀释到刻度后测量 $\lambda_{\max} = 510\text{nm}$ 的吸光度及浓度(对于 CuSO_4 , 用 pH = 5 的缓冲液,测量 $\lambda_{\max} = 510\text{nm}$ 的吸光度;对于 NiCl_2 , 用 pH = 9.5 的缓冲液,测量 $\lambda_{\max} = 494\text{nm}$ 的吸光度)。

6. 相转移催化性能的评价

以反应 $2n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S} + 2\text{NaCl}$ 来评价聚合物作为相转移催化剂的活性。

在 50 毫升反应瓶中加入 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 9.3 克 (0.10mol), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 14.4 克 (0.06mol), H_2O 30 毫升, 以及催化剂。80℃ 油浴中反应。用微量进相器吸取有机相, 注入气相色谱仪以监测反应进程, 并用 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ 作内标计算产率。见图 1。

聚合物的回收参照文献^[13]进行: 滤出聚合物后, 依次用丙酮、乙醇、7% 盐酸和水洗涤, 便可重新使用。

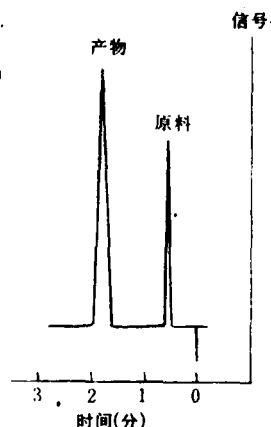


图 1 催化反应过程中有机相色谱图 (汽化 230℃, 柱温 145℃)

结果和讨论

1. 网状硫杂聚合物冠醚的合成及表征

共得到六种网状硫杂冠醚聚合物, 详见表 1。

表 1 多缩乙二醇双环氧丙基醚 (M_1) 与烷基环硫丙基醚 (M_2) 的共聚合

聚合物	单 体		单体浓度 (mol%)	催化剂浓度 (mol%)*	收率 (%)	聚合物中硫含量 (%)	聚合物中单体比 $M_1:M_2$
	n	R $M_1:M_2^*$					
NTCP 1	1	CH_3 1.0:1.0	75	5	80	12.17	1.0:1.1
NTCP 2	1	CH_3 1.0:2.0	75	5	74	16.84	1.0:2.0
NTCP 3	2	CH_3 1.0:1.0	75	7	68	7.06	1.0:0.6
NTCP 4	1	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ 1.0:1.0	75	5	74	10.44	1.0:1.4
NTCP 5	2	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ 1.0:1.0	75	8	71	9.20	1.0:1.3
NTCP 6	1	C_8H_{17} 1.0:1.0	90	8	41	4.56	1.0:0.3
NCP	1	—	75	5	90	—	—

* 摩尔比; ** 以功能团计。

从表 1 可以看出, 在环硫丙基醚中, 苄基环硫丙基醚的聚合能力最强, 甲基环硫丙基醚次之, 戊基环硫丙基醚最弱。双环氧丙基醚分子量增大时, 总收率下降 (即非交联部分增多), 而且共聚物中环硫单体比例下降, 由此类推, 二缩三乙二醇双环氧丙基醚的交联共聚物的收率会更低, 这与本实验中出现的未能得到其交联共聚物的情况相符。

所得聚合物均为白色弹性体, 在甲苯、二氯乙烷、DMF、DMSO、吡啶和二氧六环等溶剂中有一定程度的溶胀。在水、THF 和乙醇等溶剂中几乎不溶胀, 表明为交联物。与单体的红外谱图相比, 聚合物红外谱图中 $1250, 910, 850\text{cm}^{-1}$ 环氧特征峰消失, 在 1100cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰增强。

2. 扫描电镜和电子探针对 NTCP 的研究

用 X 光显微分析仪对 NTCP4 样品截面进行了研究, 其形貌图和硫元素面分布图见图 2。从图 2(a) 中可以看到, 聚合物中存在少量白色和灰色, 大量黑色的区域。电子探针研究表明, 灰色和黑色区域中有硫元素存在, 而白色区域中几乎没有硫(见 (b) 和 (c))。因白色区域即为二次电子信号强的区域, 绝不会是空洞, 所以这些白色区域应由环氧单体的嵌段聚合链节组成。但总的来讲, 这种嵌段区域在聚合物中占的比例很小。结合元素分析数据, 可以推断聚合物主要由环氧单体和环硫单体以近似 1:1 的比例无规共聚组成。

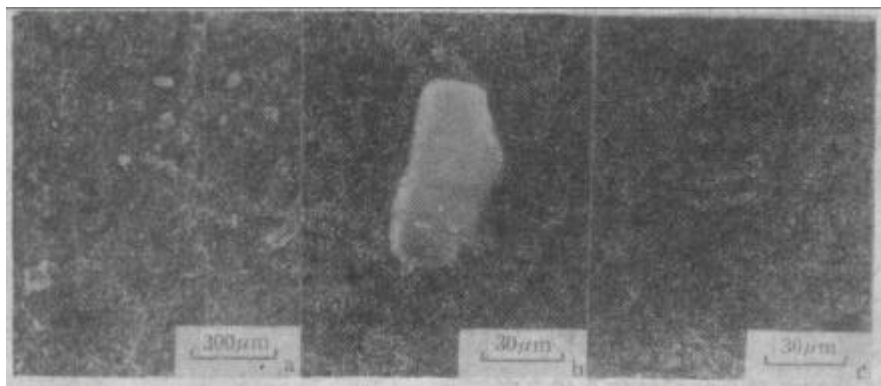
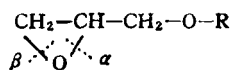


图 2 NTCP4 的形貌图和硫元素面分布图

环氧丙基醚在酸性催化剂作用下以 β 位开环为主。环硫丙基醚的开环方式并不影响



交联聚合物中网状结构空腔尺寸大小。综合各种分析结果, 可以初步推测聚合物具有预期的网状结构。

3. NTCP 的热稳定性

差热分析的研究表明, NTCP 在 240℃ 以下是稳定的, 而 NCP 在 166℃ 就有一个明显的放热峰, 这表明环硫单体的引入能够提高聚合物的热稳定性。

4. NTCP 的络合容量

聚合物对金属离子的络合容量见表 2。可以看出, NTCP 对银、铜和镍离子的络合容量较低, 故认为聚合物中硫含量较低是一个可能起作用因素。NTCP 对钠、钾离子的络合容量比其两种组份的均聚物 (NCP, PMT, PBT) 的络合容量大, 也比二苯并 18-冠-6 和苯并 15-冠-5 在相同条件下的络合容量高出 1—2 个数量级。这个问题有待深入研究。

5. NTCP 的催化活性

表 3 是聚合物作为三相相转移催化剂使用的情况。实验结果表明, NTCP 具有良好的相转移催化活性, 回收后经简单处理, 就能重新使用, 而且活性基本不变。

表 2 聚合物对金属离子的络合容量 ($\times 10^2 \text{ mmol/g}$ 聚合物)*

金属离子 聚合物	K ⁺	Na ⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺
NTCP 1	42(41)**	73(60)	0.8	30	3.4
NTCP 2	41(40)	85(48)	0.5	0.4	1.5
NTCP 3	62(53)	57(55)	6.3	0.1	2.4
NTCP 4	7(15)	43(39)	3.2	7.3	0.4
NTCP 5	42(51)	85(74)	6.0	0.8	1.0
NTCP 6	70(64)	80(61)	10.4	37.5	0.5
NCP	1.6	1.1			
PMT	~0	~0			
PBT	~0	~0			
DB18-C-6	(4)				
B15-C-5		0.9			

* 室温, 24 小时; ** 有机相为甲苯(二氯甲烷)。

表 3 NTCP 的催化活性*

聚 合 物	用量 (mg)	产 率 (%)**		
		第 一 次	第 二 次	第 三 次
NTCP 1	74	96	93	92
NTCP 2***	154	96		
NTCP 3	61	95		
NTCP 4	154	87		
NTCP 5	96	91		
NTCP 6	86	93	90	
NCP	50	78		
空 白	/	51		

* 24 小时, 油浴 80°C; ** 色谱产率; *** $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 2.0g, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 3.0g, H_2O 6.0g.

参 考 文 献

- [1] Butler, G. B., Lien, Q. S., *Polym. Prepr.*, 1981, 22(1), 54.
- [2] Mathias, L. J., Canterbury, J. B., *Polym. Prepr.*, 1981, 22(1), 38.
- [3] Mathias, L. J., Canterbury, J. B., *Polym. Prepr.*, 1982, 23(1), 171.
- [4] Yokota, K., Matsumura, M., Yamaguchi, K., Takada, Y., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, 4, 721.
- [5] Yokota, K., Hashimoto, H., Kakuchi, T., Takada, Y., *ibid.*, 1984, 5, 115.
- [6] 陈远荫, 冯敏华, 中国化学会特种性能高分子学术论文报告会预印集, 1984, 桂林.
- [7] Nyssen, G. A., Jones, M. M., *Chemtech.*, 1978, 546.
- [8] Meada, H., Kikui, T., Nakatsuji, Y., Okahara, M., *Syntheses*, 1983, 3, 185.
- [9] Schuetz, R. D., Jacobs, R. L., *J. Org. Chem.*, 1961, 3467.
- [10] Kimura, K., Meada, T., Shono, T., *Talanta*, 1979, 26(10), 945.
- [11] Eshwar, M. C., Subrahmanyam, B., *Z. Anal. Chem.*, 1974, 272, 44.
- [12] 潘敏等, «显色剂及其在冶金分析中的应用», 上海科学出版社, 1981, p. 116.
- [13] Montanari, F., Tundo, P., *Tetrahedron Lett.*, 1979, 5055.

NETWORKLIKE CROWN ETHER POLYMERS

III. Copolymerization of Bisglycidyl Ether with 2-Alkoxymethylthiirane

CHEN Yuanyin and ZENG Fan

(Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

Six new networklike thiacycrown ether polymers (NTCPs) were synthesized by a new method, which is the copolymerization of ethylene glycol bisglycidyl ether or diethylene glycol bisglycidyl ether with 2-alkoxymethylthiiranes. The structure of these polymers was studied with IR, DTA, elemental analysis and scanning electron microscope. It is shown that these polymers have very high complexing capacities with potassium and sodium ions and have good phase transfer catalysis activity.