

硫化环丙烯与马来酸酐共聚制备 聚硫代碳酸酯工艺研究

张杏梅 党海燕 陈 莹 石 奇

(西安文理学院化学工程学院, 西安 710065)

摘 要 采用席夫碱锌金属配合物/助催化剂二元催化体系催化硫化环丙烯与马来酸酐共聚制备聚硫代碳酸酯, 探讨了聚合反应温度、反应时间、助催化剂用量、单体配合比等对聚合物链节结构的影响。研究结果表明, 在硫化环丙烯、马来酸酐、催化剂和四丁基碘化胺的摩尔配合比为 250:250:1:3, 反应温度 70℃, 反应时间 300min 较优条件下, 硫化环丙烯的转化率为 72%, 聚硫代碳酸酯链节中硫醚含量为 9%。

关键词 硫化环丙烯, 马来酸酐, 聚硫代碳酸酯

Study on the preparation of polythiocarbonate by copolymerization of propylene sulfide and maleic anhydride

Zhang Xingmei Dang Haiyan Chen Jing Shi Qi

(School of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065)

Abstract Polythiocarbonate was prepared by the copolymerization of propylene sulfide and maleic anhydride catalyzed by schiff-base zinc metal complex/co-catalyst binary catalytic system. The effects of reaction temperature, reaction time, amount of co-catalyst and monomer mix ratio on the chain structure of polymers were discussed. The result showed that the conversion of propylene sulfide was up to 72%, and the thioether content in polythiocarbonate chain was 9% under the optimum condition of the molar mix ratio of propylene sulfide, maleic anhydride, catalyst and *n*-Bu₄NI of 250:250:1:3, the reaction time of 300min and the reaction temperature of 70℃.

Key words propylene sulfide, maleic anhydride, poly(thiocarbonate)

聚硫代碳酸酯由于具有优良的耐溶剂性、磁性、光电性能及重金属离子捕集能力, 在密封材料、塑料镜片、高性能光导纤维制造和含重金属离子废水处理领域有广阔的应用前景。

制备聚硫代碳酸酯的方法主要有 3 种: 酰氯或二硫化碳(CS₂)与二硫醇的缩聚法^[1-2]、环状硫代碳酸酯的开环均聚法^[3-4]、环氧化物/环硫化物与 CS₂ 开环共聚法^[5-6]。这些方法中原料或原料的制备中都需要 CS₂, 但 CS₂ 具有剧毒使得其应用受到限制。采用环氧化物与酸酐共聚制备聚酯, 所采用的环氧化物是氧化环丙烯、氧化环己烯等^[7-13]。氧化环丙烯与硫化环丙烯结构相似, 同时氧原子与硫原子处于同一主族, 必然存在着极其相似的化学性质, 因此采用硫化环丙烯代替氧化环丙烯与马来酸酐进行共聚反应, 可丰富聚酯链节结构, 同时可以不需要 CS₂

参与反应, 是制备含硫聚酯的一种绿色的工艺。因此, 本研究以席夫碱锌金属配合物为主催化剂, 用于硫化环丙烯与马来酸酐共聚研究, 探讨聚合工艺条件对聚硫代碳酸酯链段结构的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二胺、5-氯-水杨醛、二水醋酸锌(分析纯), Alfa Aesar 公司; 三苯基膦、双(三苯基正膦基)氯化铵(PPNCl)、四丁基溴化胺、四丁基碘化胺、氘代二甲基亚砷(分析纯)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、三苯基膦(Ph₃P), 百灵威科技有限公司; 硫化环丙烯、马来酸酐, 均为分析纯, Aladdin 公司。

无水无氧装置(Schlenk 装置, M350004S 型), 北京欣维尔玻璃仪器有限公司; 油浴锅(HH-WO 型), 金坛市科杰仪器厂; 傅里叶变换红外光谱仪

基金项目: 西安市科技计划创新基金(2017CGWL10, 23, 28)

作者简介: 张杏梅(1975-), 女, 博士, 讲师, 主要从事席夫碱金属配合物的开发及应用研究。

(FT-IR, EQVINOX-55 型), 德国布鲁克公司; 核磁共振氢谱仪 ($^1\text{H-NMR}$, INVOA-400MHz 型), 美国 Varian 公司; 真空干燥箱 (DZF-6032 型), 上海一恒科技有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 催化剂的制备^[11]

称取邻苯二胺 (0.05mmol, 0.05g) 溶于 10mL 的乙醇溶液, 将 10mL 的 3, 5-二叔丁基水杨醛 (0.05mmol, 0.12g) 溶液缓慢加入, 加热至回流 5h, 冷却至室温, 黄色沉淀物析出, 过滤、干燥后得针状黄色固体, 即制得目标前驱体; 然后称取已制备的前驱体 (0.05mmol, 0.16g), 溶于 3mL 甲醇和 3mL 三氯甲烷, 加入乙酸锌 (0.05mmol, 0.11g), 常温搅拌 30min 后加入 5-氯-水杨醛 (0.05mmol, 0.08g), 再常温搅拌 1.5h, 静置几天后可得到黄色针状物质, 即制得目标产物席夫碱锌金属配合物催化剂。

1.2.2 聚硫代碳酸酯的制备

取 100mL 的聚合瓶, 干燥处理后, 按照一定配合比依次加入一定量的催化剂席夫碱锌金属配合物、助催化剂四丁基碘化胺和马来酸酐, 密封后采用无水无氧装置 (Schlenk 装置, M350004S 型, 北京欣维尔玻璃仪器有限公司) 充氮气、置换空气 3 次后, 依次加入一定量的硫化环丙烯及甲苯后, 采用油浴锅 (HH-WO 型, 金坛市科杰仪器厂) 在设定温度条件下进行聚合反应。达到规定的反应时间后, 将聚合瓶移出并冷却后, 然后加入一定量的二氯甲烷进行终止反应; 聚合反应终止反应后, 加入 20mL 乙醚, 静置分层, 过滤后, 用蒸馏水对所得聚合物进行冲洗, 以处理没有反应完的马来酸酐, 然后采用真空干燥箱 (DZF-6032 型, 上海一恒科技有限公司) 干燥至恒重, 即制得聚硫代碳酸酯。

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, EQVINOX-55 型, 德国布鲁克公司) 分析催化剂样品的特征峰。采用核磁共振氢谱仪 ($^1\text{H-NMR}$, INVOA-400MHz 型, 美国 Varian 公司) 分析样品质子的化学位移和转化率, 以氘代二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标物。

2 结果与讨论

2.1 席夫碱锌金属配合物的 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 分析

2.1.1 FT-IR 分析

席夫碱锌金属配合物的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 席夫碱锌金属配合物的 3500cm^{-1} 左右

的羟基吸收峰消失, 说明配位反应发生, 即金属锌离子发生配位反应, 同时 $\text{C}=\text{N}$ 吸收峰为 $1581\sim 1536\text{cm}^{-1}$, 961cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{Cl}$ 特征吸收峰, $\text{O}-\text{Zn}$ 的特征峰在 $489\sim 481\text{cm}^{-1}$ 摇摆振动, 说明成功制得目标催化剂产物。

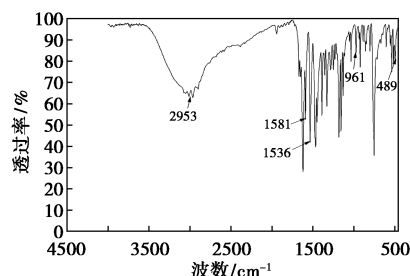


图 1 席夫碱锌金属配合物的 FT-IR 谱图

2.1.2 席夫碱锌金属配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

席夫碱锌金属配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。从图可以看出, 席夫碱锌金属配合物的 $-\text{N}=\text{CH}$ 基团上的质子共振峰出现在 $8.89\sim 8.87\times 10^{-6}$ 处, $-\text{Ph}$ 基团上的质子共振峰出现在 $7.01\sim 7.92\times 10^{-6}$, 氢原子个数和出峰位置均与所推测结构相符合, 说明成功生成了目标产物。

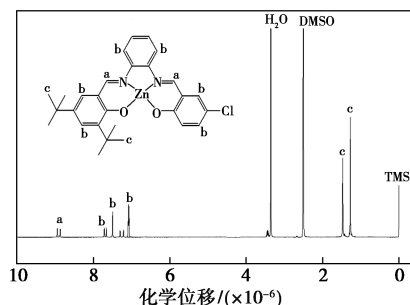


图 2 席夫碱锌金属配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 聚硫代碳酸酯共聚因素分析

2.2.1 助催化剂类型对共聚的影响

在环氧化物与马来酸酐共聚中常采用阴离子型和中性离子两类助催化剂^[14-17], 分别是阴离子型的 PPNCl 、四丁基溴化胺和四丁基碘化胺; 中性的 DMAP 和 Ph_3P 。因此选择这 5 种助催化剂进行硫化环丙烯与马来酸酐共聚研究, 研究助催化剂的类型对共聚反应的影响。在硫化环丙烯: 马来酸酐: 催化剂: 助催化剂的摩尔配合比为 $250:250:1:1$, 反应时间为 300min, 反应温度为 70°C 条件下, 系统考察 5 种助催化剂对硫化环丙烯与马来酸酐共聚的影响见表 1。从表 1 可知, 阴离子型助催化剂优于中性离子型助催化剂; 其中阴离子型四丁基碘化铵助催化效果最好, 硫化环丙烯转化率为 60%, 同时

聚合物链节中硫醚含量最低为 8%，这可能是 DMAP 作为助催化剂条件下，首先激活的硫化环丙烯进攻中心的金属离子，但硫化物与主催化剂的配位而有可能使得催化剂的活性受到影响，故助催化作用较差； Ph_3P 的分子结构中存在 3 个立体磷的大椎角，空间阻力增加而降低了它的亲核性，致使其助催化作用变差；而阴离子型助催化剂中四丁基碘化胺中 I 离子的电负性最弱，与金属配位后 Zn-I 的键长最长，对金属离子的电子云密度影响最弱，助催化效果最好，因此硫化环丙烯与马来酸酐的助催化剂宜选择四丁基碘化胺。

表 1 助催化剂类型对共聚的影响

序号	助催化剂	硫化环丙烯转化率/%	硫醚含量/%
1	PPNCl	40	11
2	DMAP	35	14
3	四丁基溴化胺	55	10
4	四丁基碘化胺	60	8
5	Ph_3P	32	12

2.2.2 助催化剂用量对共聚的影响

其他条件不变，以四丁基碘化胺为助催化剂，系统考察助催化剂用量的变化对硫化环丙烯与马来酸酐共聚的影响见表 2。从表 2 可知，在催化剂席夫碱锌金属配合物与助催化剂四丁基碘化胺的摩尔配合比为 1:3 条件下，硫化环丙烯的转化率最高为 72%，而聚合物链节中硫醚含量随助催化剂用量的增加而呈增加态势，可能是由于助催化剂用量增加，使得硫化环丙烯均聚加剧，因此主催化剂与助催化剂的摩尔配合比为 1:3 最佳。

表 2 助催化剂用量对共聚的影响

序号	硫化环丙烯:马来酸酐: 催化剂:助催化剂	硫化环丙烯 转化率/%	硫醚含量/ %
1	250:250:1:1	60	8
2	250:250:1:2	63	9
3	250:250:1:3	72	9
4	250:250:1:4	50	10

2.2.3 单体用量对共聚的影响

其他条件不变，主催化剂与助催化剂的摩尔配合比为 1:3 条件下，系统考察单体硫化环丙烯与马来酸酐的用量对聚合物反应的影响见表 3。从表 3 可知，随着单体硫化环丙烯与马来酸酐用量的增加，硫化环丙烯转化率呈先增加后减少态势，这主要是

在单体用量增加条件下，主催化剂与助催化剂的浓度减小，在二者的浓度过低或过高条件下对共聚合反应不利，因此选择硫化环丙烯转化率为 72%，聚合物链节中硫醚含量为 9% 条件下，硫化环丙烯与马来酸酐的摩尔配合比为 250:250，进行后续研究。

表 3 单体用量对共聚的影响

序号	硫化环丙烯:马来酸酐: 催化剂:助催化剂	硫化环丙烯 转化率/%	硫醚含量/ %
1	125:125:1:3	52	3
2	250:250:1:3	72	9
3	500:500:1:3	58	11
4	1000:1000:1:3	43	12

2.2.4 反应温度对共聚的影响

其他条件不变，选择温度为 60、70、80、90℃ 进行系统考察反应温度对硫化环丙烯与马来酸酐共聚的影响。反应温度不同硫化环丙烯转化率和硫醚含量的曲线见图 3。从图 3 可知，随着反应温度的增加，硫化环丙烯转化率呈先增加后减少态势，这主要是由于温度的增加，硫化环丙烯的开环反应速率常数增加，但在反应温度过高条件下，硫化环丙烯部分气化，导致转化率下降；而聚合物链节中硫醚的含量在低温时最大，这可能是由于低温时硫化环丙烯在液体中的浓度大而引起的，在反应温度为 70℃ 条件下，硫化环丙烯的转化率为 72%。

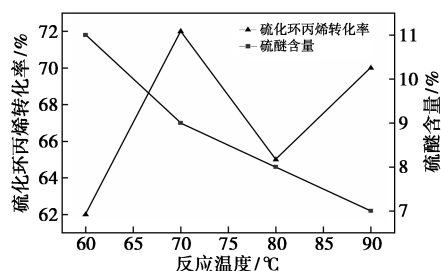


图 3 反应温度不同硫化环丙烯转化率和硫醚含量的曲线图

2.2.5 反应时间对共聚的影响

其他条件不变，反应温度为 70℃ 条件下，选择聚合反应时间 75、150、300 和 450min 进行系统考察反应时间对硫化环丙烯与马来酸酐共聚的影响。反应时间不同硫化环丙烯转化率和硫醚含量的曲线见图 4。从图 4 可知，随着反应时间的延长，硫化环丙烯转化率和聚合物链节中硫醚的含量呈增加态势，说明过长的反应时间硫化环丙烯均聚反应加剧，导致聚合物链节结构中硫醚含量增加，在反应时间

为300min条件下,硫化环丙烯转化率为72%,同时硫醚含量相对较低为9%。

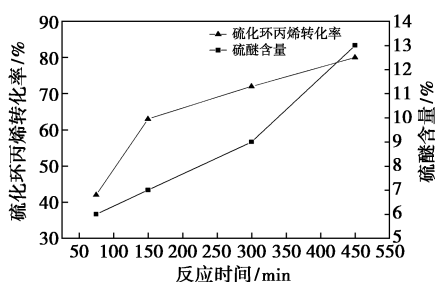


图4 反应时间不同硫化环丙烯转化率和硫醚含量的曲线图

综上所述,以席夫碱锌金属配合物为主催化剂,四丁基碘胺为助催化剂,在硫化环丙烯:马来酸酐:席夫碱锌金属配合物:四丁基碘化胺的摩尔配合比为250:250:1:3,反应温度70℃,反应时间300min条件下,硫化环丙烯的转化率达到72%,聚合物链节中硫醚含量最低为9%。

2.3 聚硫代碳酸酯的¹H-NMR分析

聚硫代碳酸酯的¹H-NMR谱图见图5。从图可以看出,聚硫代碳酸酯的 $\delta = 7.4 \sim 7.5 \times 10^{-6}$ 的(a)峰来源于CH=CH的质子吸收峰; $\delta = 5.1 \sim 5.5 \times 10^{-6}$ 的(b)峰来源于与聚硫代碳酸酯链节的一CH的质子吸收峰; $\delta = 4 \sim 4.5 \times 10^{-6}$ 的(c)峰来源于与聚硫代碳酸酯链节的一CH₂的质子吸收峰; $\delta = 1 \sim 1.5 \times 10^{-6}$ 的(e)峰来源于与聚硫代碳酸酯链节的一CH₃的质子吸收峰,硫化环丙烯与马来酸酐均有这个吸收峰^[11],说明硫化环丙烯与马来酸酐共聚所获得是含有硫醚链节的聚硫代碳酸酯。

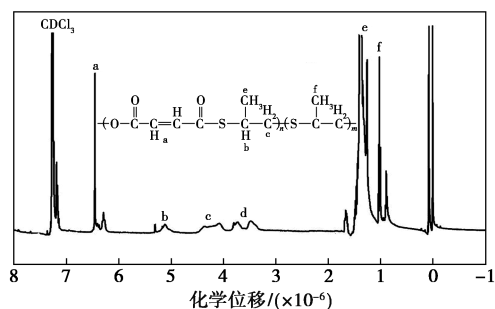


图5 聚硫代碳酸酯的¹H-NMR谱图

3 结论

以席夫碱锌金属配合物为主催化剂,四丁基碘胺为助催化剂,探究硫化环丙烯、马来酸酐、席夫碱锌金属配合物和四丁基碘化胺的不同配合比、反应温度、反应时间对制得的聚硫代碳酸酯的影响,以及

共聚反应中硫化环丙烯的转化率和聚合物链节中硫醚的含量。在硫化环丙烯:马来酸酐:席夫碱锌金属配合物:四丁基碘化胺的摩尔配合比为250:250:1:3,反应温度70℃,反应时间300min条件下,成功制得硫代碳酸酯,硫化环丙烯的转化率达到72%,聚合物链节中硫醚含量最低为9%。聚硫代碳酸酯在密封材料、塑料镜片、高性能光导纤维制造和含重金属离子废水处理领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Corrado B, Elisabetta M, Francesco P. Sulfur-containing polymers 4. polymers with thiocarbonate and dithiocarbonate moieties from aliphatic dithiols, syntheses and characterization[J]. Makromol Chem, 1988, 189(6): 1323-1330.
- [2] Braun D, Kiessel M. Preparation and properties of certain polymeric and cyclic trithiocarboxylates[J]. Monatsh Chem, 1965, 96: 631-647.
- [3] Nemoto N, Ito Y, Endo T. Cationic ring-opening polymerization behavior of a five-membered cyclic thiocarbonate having a spiro-linked adamantane moiety[J]. J Polym Sci Part A (Polym Chem), 2003, 41(5): 699-707.
- [4] Steblyanko A, Choi W, Sanda F, et al. Substituent effect on the cationic ring-opening polymerization of acyloxymethyl five-member cyclic dithiocarbonate[J]. J Polym Sci Part A (Polym Chem), 2001, 39: 3967-3980.
- [5] Koji N, Go T, Kyoko N. Synthesis of sulfur-rich polymers; copolymerization of episulfide with carbon disulfide by using [PPN]Cl/(salph)Cr(III)Cl system[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(49): 15116-15117.
- [6] Darensbourg D J, Andreatta J R, Jungman M J, et al. Investigations into the coupling of cyclohexene oxide and carbon disulfide catalyzed by (salen)CrCl: selectivity for the production of copolymers vs. cyclic thiocarbonates[J]. Dalton Trans, 2009, 41: 8891-8899.
- [7] Alexandre B, Chandrani C, Malcolm H C. The influence of the metal (Al, Cr and Co) and the substituents of the porphyrin in controlling the reactions involved in the copolymerization of propylene oxide and cyclic anhydrides by porphyrin metal(III) complexes[J]. Polymer, 2013, 54: 2639-2646.
- [8] DiCiccio A M, Coates G W. Ring-opening copolymerization of maleic anhydride with epoxides: a chain-growth approach to unsaturated polyesters[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(28): 10724-10727.
- [9] 冯岩华, 顾尧. DMC催化马来酸酐与环氧丙烷开环共聚行为类型及动力学研究[J]. 弹性体, 2005, 15(5): 1-5.
- [10] 王永红, 胡富陶, 房江华. Fe-Al催化体系催化马来酸酐与苯基环氧乙烷开环共聚[J]. 宁波大学学报, 2005, 18(1): 28-30.
- [11] 吴莉英. 席夫碱-Zn(II)-Ln(III)与不对称席夫碱-Zn(II)催化剂及其催化氧化环己烯与马来酸酐开环共聚的研究[D]. 西安: 西北大学, 2014.
- [12] 石奇. 不对称双席夫碱-锌系列催化剂的开发及催化制备脂肪族聚酯的研究[D]. 西安: 西北大学, 2013.

(下转第93页)