文章编号： 1008-9357(2026)05-0435-10 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260504001

高分子量聚硫醚的简便合成及其本征性抗紫外线性能

王 志[1]， 严 敏[2]， 谢美然[2]
（1. 上海长园电子材料有限公司，上海 201802；2. 华东师范大学化学与分子工程学院，上海 200241）

摘 要： 用硫氰酸盐引发取代环硫烷的阴离子开环聚合，在空气氛围中制备了高分子量的聚硫醚。聚硫醚侧链氨酯基中的叔丁氧羰基（Boc）脱保护，转变为伯氨基，再与香草醛的醛基缩合，形成席夫碱大共轭基团。改性后的聚硫醚侧链引入了取代苯基和席夫碱亚胺共轭基团，紫外线防护系数（UPF）高达 216.6，紫外线透射率低，本征性抗紫外线性能优异，且透明度高。本研究为聚硫醚的合成提供了一种简便、有效的方法，改性聚硫醚在本征性屏蔽紫外线的光学涂层及薄膜材料领域有一定的应用前景。

关键词： 环硫烷；硫氰酸盐；阴离子开环聚合；聚硫醚；本征性抗紫外线性能
中图分类号： O633.3 **文献标志码：** A

Facile Synthesis of High-Molecular-Weight Polythioether and Its Intrinsic Anti-Ultraviolet Performance

WANG Zhi[1], YAN Min[2], XIE Meiran[2]
（1. Shanghai Changyuan Electronic Materials Co., Ltd., Shanghai 201802, China; 2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241, China）

Abstract: Polythioether is a kind of sulfur-containing polymer with C—S bond as the main chain, which possesses a high refractive index and light transmittance, but exhibits weak ultraviolet (UV) resistance and requires strict synthesis conditions. Thiocyanate-initiated anionic ring-opening polymerization of urethano-substituted episulfide was carried out in an open vessel with a polar solvent to prepare functionalized polythioether with high molecular weight. The tert-butyloxycarbonyl (Boc) moiety of the urethano group on the side chain was deprotected and converted to a primary amine group, which readily reacted with the aldehyde group of vanillin to form the large-sized Schiff base-conjugated side group. After modification, polythioether achieved enhanced functionality, the UV protection factor (UPF) reached up to 216.6, and the UV transmittance was low. Consequently, it possessed strong intrinsic UV resistance. Meanwhile, the modified polythioether film exhibited high visible light transmittance. Therefore, the introduction of phenolic hydroxyl, substituted phenyl, and large conjugated Schiff-base imine groups into the side chains of polythioethers not only effectively improved their UV absorption and shielding capabilities, but also maintained good transparency, making them suitable for developing optical coatings and thin film materials with excellent intrinsic UV-shielding properties and application potential.

收稿日期： 2026-05-04
基金项目： 国家自然科学基金 (21871091)
作者简介： 王 志（1975—），男，四川人，高级工程师，主要研究方向为高分子材料改性及加工。E-mail: wsir95@163.com
通信联系人： 谢美然，E-mail: mrxie@chem.ecnu.edu.cn
引用格式： 王 志，严 敏，谢美然. 高分子量聚硫醚的简便合成及其本征性抗紫外线性能［J］. 功能高分子学报，2026，39（5）：435-444.
Citation: WANG Zhi, YAN Min, XIE Meiran. Facile Synthesis of High-Molecular-Weight Polythioether and Its Intrinsic Anti-Ultraviolet Performance［J］. Journal of Functional Polymers, 2026, 39（5）: 435-444.

Key words: episulfide; thiocyanate; anionic ring-opening polymerization; polythioether; intrinsic anti-ultraviolet performance

太阳光中的紫外线(UV)透过臭氧层到达地球表面,过量辐射会损害人体健康,对环境造成不良影响[1,2]。在聚合物中添加紫外线屏蔽剂是提升其紫外线屏蔽能力的常用方法[3-6]。然而,屏蔽剂与聚合物复合时往往存在相容性不足及薄膜透明度降低等问题,从而限制其应用范围。硫原子具有高极化率和低色散性[7,8],将其引入主链形成 C—S 键连接的聚合物如聚硫醚,有利于提高柔韧性和抗冲击性,并赋予含硫聚合物高折射率[9]和透光率[10]、与金属离子的动态配位[11,12] 等特性。

聚硫醚主要由硫醇-烯/炔的“点击”反应[13,14]、环硫烷的阴离子开环聚合(AROP)[15-18] 及封闭体系中的一锅-两步法[19] 合成。这些方法需用有刺激性气味的试剂、干燥的溶剂或惰性气体保护。硫氰酸盐除了用作环氧烷的氧－硫交换反应(O—S ER)[19,20] 的硫源试剂,还能引发环硫烷的 AROP。基于这种双功能作用,实现了“O—S ER/AROP 级联反应”,在环氧烷转变为环硫烷[21] 时原位聚合生成聚硫醚[22]。通过这种级联反应新方法[22-24],可从多种功能基(如羟基、乙氧基、氨酯基、乙烯基、烯丙基、苄基氰等)取代的环氧烷一锅法直接制备聚硫醚。然而,合成的聚硫醚的数均分子量(M_n)偏低(约 10^4),对聚合物的强度、成膜性和应用产生不利影响。

本文合成了含氨酯基的环氧烷和环硫烷,由硫氰酸根离子(SCN^-)引发 AROP,在温和条件下制备高分子量的聚硫醚。同时,聚硫醚侧链氨酯基中的叔丁氧羰基(Boc)脱保护,转变为伯氨基,再与香草醛(MA)的醛基缩合[25,26],形成具有 π-共轭结构的席夫碱型亚胺键,赋予聚硫醚薄膜良好的透明性和优异的本征性抗紫外线性能,可满足不同应用场景下的性能需求[27]。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

二碳酸二叔丁酯(w=98%)、对羟基苄胺(w=98%)、MA(w=98%)、碳酸氢钠(w=99%)、环氧氯丙烷(w=99%)、石油醚(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、二氯甲烷(CH_2Cl_2, 分析纯)、无水硫酸钠(Na_2SO_4, 分析纯)、硫脲(w=98%)、氧化铝(Al_2O_3, w=99%)、四丁基硫氰酸铵($(Bu)_4NSCN$, w=98%):上海泰坦科技股份有限公司;三氟乙酸(TFA, w=99%)、氘代氯仿($CDCl_3$, w=99.8%)、氘代二甲亚砜(DMSO-d_6, w=99.8%):安徽泽升科技股份有限公司;碳酸钾(K_2CO_3, w=99%)、碘化钾(KI, w=99%)、四氢呋喃(THF, 分析纯)、乙腈(分析纯)、甲醇(CH_3OH, 分析纯)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯):国药集团上海试剂有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱 (^{1}H-NMR)/碳谱 (^{13}C-NMR):采用 Bruker DRX 500 型核磁共振仪,室温,$CDCl_3$ 或 DMSO-d_6(含四甲基硅烷(TMS)内标物)为氘代试剂,^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 的共振频率分别为 500、126 MHz。

凝胶渗透色谱 (GPC):采用 Malvern TDA 305 型凝胶渗透色谱仪,配有 Viscotek 色谱柱和折光指数检测器。THF 为流动相,流速为 1.0 mL/min,聚苯乙烯为定标标样,于 30 ℃ 测定聚合物的 M_n 及分子量分布 ($Đ$),样品用 THF 溶解,质量浓度约 2 mg/mL,并用 0.22 μm 的聚四氟乙烯(PTFE)膜过滤。

红外光谱 (FT-IR):采用 Nicolet iS50 红外光谱仪,在衰减全反射 (ATR) 模式下,对固体样品进行波长范围为 4000～400 cm^{-1} 的测试。

差示扫描量热 (DSC) 分析:采用 Q2000 型 DSC 分析仪,在 N_2 氛围下,以 10 ℃ /min 的升、降温速率,首先升温至 150 ℃,接着降至−50 ℃ 消除聚合物的热历史,第二阶段升温至 150 ℃ 后保持 3 min 再降至室温,取第二次升温曲线数据得到玻璃化转变温度(T_g)。

热重分析 (TGA):采用 SDT851 e/SF/1 100 型热重分析仪,在 N_2 氛围下,升温速率为 10 ℃ /min,在 25～800 ℃ 测定样品的分解温度(T_d)。

应力-应变测试:采用 HY-0580 型电子拉伸试验机,测试样条为 GB/T528—2009 标准的哑铃型样条,有效长度为 10 mm,宽度为 2 mm,厚度为 1 mm,拉伸速率为 50 mm/min。

紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis): 采用 Shimadzu UV-1800 型双光束分光光度计, 用光程为 1.0 cm 的石英比色皿测定溶液的 UV-Vis 光谱, 测试范围为 200～500 nm。采用 LAMBDA 950 型光谱仪测试薄膜的紫外-可见吸光度与透光率, 波长范围为 200～800 nm。

1.3　实验步骤

聚硫醚的合成、侧基保护及功能化改性的反应路线如图 1 所示。

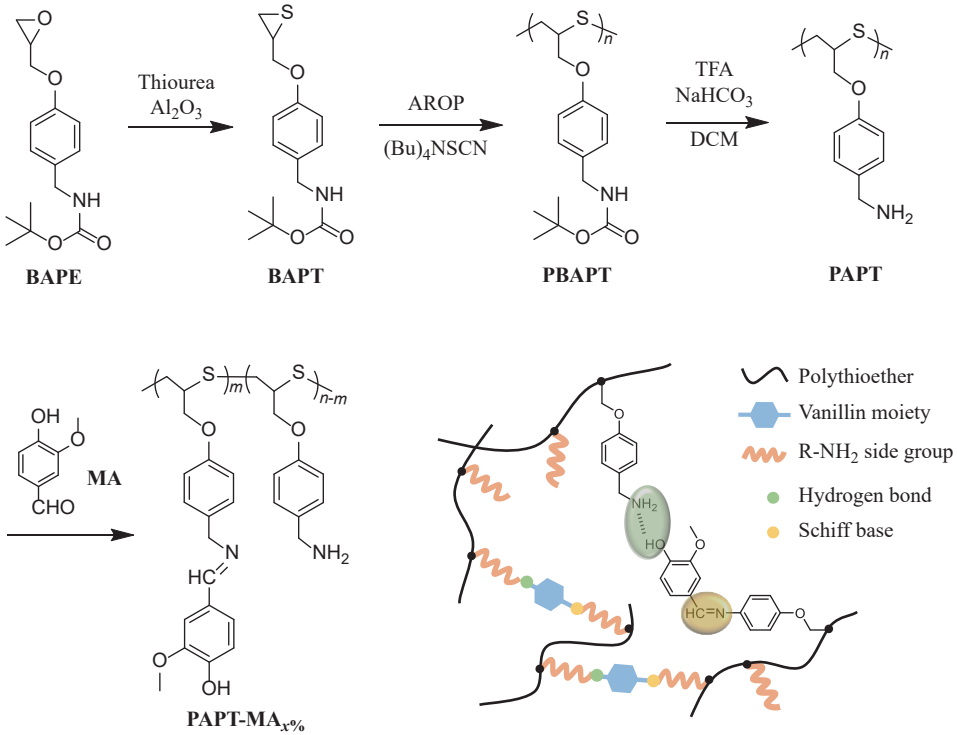


图 1　聚硫醚的合成、侧基脱保护及功能化改性

Fig. 1　Synthesis, deprotection of side groups, and post-modification of urethane-contained polythioether

1.3.1　2-[4-(叔丁氧羰基氨基甲基) 苯氧甲基] 环氧烷 (BAPE) 的合成　将 4-羟基苄胺 (6.2 g, 50 mmol) 加入 250 mL 圆底烧瓶中, 用 80 mL CH_2Cl_2 溶解, 加入二碳酸二叔丁酯 (10.9 g, 50 mmol), 于 25 °C 搅拌反应 5 h。混合液用去离子水洗涤(3 次, 每次 20 mL), Na_2SO_4 干燥, 过滤减压蒸除溶剂, 得到白色固体 (10.7 g, 48 mmol), 收率 96%。将此白色固体溶于 100 mL 乙腈中, 加入碳酸钾粉末 (13.2 g, 96 mmol) 和碘化钾 (1.6 g, 9.6 mmol), 搅拌回流 1 h 后加入环氧氯丙烷 (7.4 g, 80 mmol), 再回流 24 h。冷却, 抽滤, 减压蒸除溶剂, 将固体溶于 30 mL CH_2Cl_2, 用去离子水洗涤(3 次, 每次 10 mL), 有机相用 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 减压蒸除溶剂。以石油醚-乙酸乙酯(石油醚与乙酸乙酯的体积比为 2/1)为洗脱剂, 粗产物经硅胶柱层析分离, 得到白色粉末状取代环氧烷 BAPE (16.1 g, 收率 60%)。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ): 7.30 (s, 1 H, $CH_2NHCOOC(CH_3)_3$), 7.16 (d, 2 H, phenyl), 6.90 (d, 2 H, phenyl), 4.30、3.81 (dd, 2 H, $CHCH_2OPh$), 4.05 (d, 2 H, $CH_2NHCOOC(CH_3)_3$), 3.32 (m, 1 H, $CHCH_2OPh$), 2.83、2.70 (dd, 2 H, CH_2OCH)。^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6, δ): 157.55, 156.21, 133.04, 128.72, 114.73, 78.15, 69.39, 50.20, 44.22, 43.26, 28.73。FT-IR (cm^{-1}): 3450 (ν_{N-H}), 2995、2970 (ν_{C-H}, methyl), 2925、2868 (ν_{C-H}, methylene), 1680 ($\nu_{C=O}$), 1608、1583 (ν_{Ph-H}), 1240 (ν_{Ph-O}), 1003 (ν_{C-O})。

1.3.2　2-[4-(叔丁氧羰基氨甲基) 苯氧甲基] 环硫烷 (BAPT) 的合成　在 25 mL 圆底烧瓶中, 加入硫脲 (3.00 g, 40.0 mmol)、Al_2O_3 (102.0 mg, 1.0 mmol) 和 20 mL 水, 向混合物中滴加 BAPE (5.59 g, 20.0 mmol) 的 THF (5 mL) 溶液。室温搅拌 2 d 后, 加入 30 mL CH_2Cl_2, 过滤, 滤液用 30 mL 去离子水洗涤; 有机相用 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 滤液经旋转蒸发仪减压浓缩。以石油醚-乙酸乙酯 (石油醚与乙酸乙酯的体积比为 15/1) 为洗脱剂, 粗产物经硅胶柱分离纯化, 得到白色固体状取代环硫烷 BAPT (5.02 g, 收率 85%)。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ): 7.30 (s, 1 H, $PhCH_2NH$), 7.14 (d, 2 H, phenyl), 6.89 (d, 2 H, phenyl), 4.11 (t, 1 H, $CHCH_2OPh$), 4.05 (s, 2 H, $PhCH_2NH$), 3.99 (t, 1 H, $CHCH_2OPh$), 3.34 (s, 1 H, CH_2CHS), 2.66 (t, 1 H, CH_2CHS), 2.44 (t, 1 H, CH_2CHS), 1.38 (s,

9 H, COOC(CH_3)$_3$)。^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6, δ): 156.94, 155.72, 132.60, 128.27, 114.31, 77.66, 72.09, 42.77, 32.31, 28.24, 23.73。

1.3.3 聚 (2-[4-(叔丁氧羰基氨甲基) 苯氧甲基]) 硫醚 (PBAPT) 的合成 将 BAPT (295.4 mg, 1.0 mmol)、$(Bu)_4NSCN$ (30.1 mg, 0.1 mmol) 和 THF (0.5 mL) 加入 20 mL 反应管中, 在空气氛围下于 40 ℃ 搅拌反应 12 h。将反应混合物分散至水 (40 mL) 中, 得到白色固体。然后将其溶于少量 THF, 在 40 mL 石油醚-乙酸乙酯(石油醚与乙酸乙酯的体积比为 10/1)混合溶剂中沉淀 2 次, 真空干燥得到白色固体聚硫醚 PBAPT (289.3 mg, 收率 98%)。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ): 7.23 (s, CH_2NHCOO), 7.08 (d, phenyl), 6.78～6.76 (s, phenyl), 4.12～4.04 (m, $CHSCH_2OPhCH_2NH$), 3.22 (s, CH_2CHSCH_2OPh), 2.99 (s, CH_2CHSCH_2OPh), 1.38～1.27 (m, COOC(CH_3)$_3$)。^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6, δ): 157.40, 156.18, 133.00, 128.70, 114.74, 78.13, 69.64, 46.34, 43.28, 33.95, 28.71。FT-IR (cm^{-1}): 3340 (ν_{N-H}), 2970 (ν_{C-H}, methyl), 2925+2868 (ν_{C-H}, methylene), 2051 ($\nu_{C\equiv N}$), 1680 ($\nu_{C=O}$), 1608、1583 (ν_{Ph-H}), 1003 (ν_{C-O}), 818 (ν_{C-S})。

1.3.4 PBAPT 的侧基脱保护反应 于 100 mL 反应管中加入 PBAPT (1.48 g, 5.0 mmol), 用 12 mL CH_2Cl_2 溶解, 室温下滴加 10 mL TFA, 搅拌反应 4 h。将反应混合物分散至 30 mL 乙醚中, 得到白色固体。离心, 固体用 3 mL 甲醇溶解后, 滴加至 30 mL 乙醚中, 沉淀经真空干燥得到白色固体 (960 mg, 收率 93%), 将其溶于 3 mL 甲醇, 加入少量饱和 $NaHCO_3$ 溶液, 铵盐转化为伯氨基, 得到脱 Boc 保护基团的胺基功能化聚 (2-[4-(氨基甲基) 苯氧甲基]) 硫醚(PAPT)。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ): 8.34 (s, 2 H, NH_2), 7.54～7.14 (m, 2 H, phenyl), 7.05～6.69 (m, 2 H, phenyl), 4.44～4.03 (m, 2 H, $CHCH_2OPh$), 3.92 (s, 2 H, $PhCH_2NH_2$), 3.25 (s, 1 H, CH_2CHS), 3.03 (s, 2 H, CH_2CHS)。

1.3.5 PAPT 的侧基改性 于 25 mL 反应管中加入 PAPT(195.3 mg, 1 mmol), 用 2 mL DMF 溶解, 加入 MA(76.1 mg, 0.5 mmol), 室温反应 6 h。将反应混合物滴加至 40 mL 石油醚-乙酸乙酯(石油醚与乙酸乙酯的体积比为 10/1)混合溶剂中, 得到含席夫碱侧基的橙红色聚硫醚(PAPT-$MA_{50\%}$)。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ): 9.77 (s, PhO*H*), 8.33 (s, NH_2), 7.95 (s, N=C*H*), 7.75～6.40 (m, phenyl), 4.73 (s, $PhCH_2NH_2$), 4.12 (d, $CHCH_2OPh$), 3.91 (s, $PhCH_2NH_2$), 3.76 (s, $PhOCH_3$), 3.24 (s, CH_2CHS), 3.02 (s, CH_2CHS)。

2 结果与讨论

2.1 含氨酯基聚硫醚的合成、侧基脱保护和改性

含氨酯基的聚硫醚 PBAPT 可由环氧烷 BAPE 的级联反应一锅法合成, 也可由环硫烷 BAPT 的 AROP 合成。在 O－S ER/AROP 级联反应中, 双功能试剂 $(Bu)_4NSCN$ 使 BAPE 在 H_2O 中进行 O－S ER 生成 BAPT, 并经原位 AROP 形成 PBAPT, 收率达 98%; 但其数均分子量较低, M_n 仅为 9.2×10^3(图 2), 且分子量分布较宽($Đ$=1.79)。可能是在水和 O—S ER 产生的强碱性(pH≈13)环境中, 环硫烷取代基上解离出酸性质子[28], 使环硫烷原位开环形成的硫醇根离子(RS^-)活性降低或失活, 影响 AROP 链增长过程, 导致数均分子量降低。如果将 BAPT 分离纯化, 以 $(Bu)_4NSCN$ 引发其 AROP, 当单体(M)与引发剂(I)的物质的量之比(n_M/n_I)为 10/1 时, 在 40 ℃、空气氛围和 THF 溶剂中, 获得了较高数均分子量(M_n=2.626×10^5)、分子量分布较窄($Đ$=1.61)的 PBAPT(表 1), 且收率高达 98%。这是由于 SCN^-的 pK_a 值(由摩尔生成焓公式与吉布斯自由能公式计算得出, 用于比较阴离子的亲核性)较大(pK_a=15.6), 阴离子的耐湿氧性及其对环硫烷的亲核性强, 同时大体积的季铵盐阳离子也增强了 RS^-的亲核性, 有利于 RS^-活性链端的稳定增长(见本课题组前期研究中提供的核磁共振氢谱原位监测反应进程和推测的反应机理[22]), 从而提高聚合效率和产物的数均分子量, 显示此方法在温和条件下制备高分子量聚硫醚(如苯乙腈侧基功能化的聚硫醚的 M_n 可达

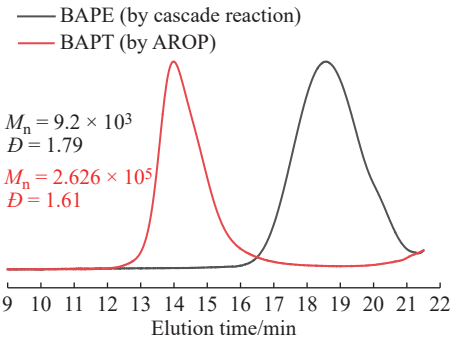


图 2 由 BAPE(黑线)和 BAPT(红线)合成 PBAPT 的 GPC 曲线

Fig. 2 GPC curves of PBAPT from BAPE (black line) and BAPT (red line)

表 1　BAPE 的 O－S ER/AROP 和 BAPT 的 AROP 合成聚硫醚 PBAPT 的特性[1)]

Table 1　Characteristics of polythioether PBAPT by cascade O-S ER/AROP from BAPE and AROP of episulfide BAPT[1)]

Entry	Monomer	n_M/n_I	Solvent	Yield[2)]	M_n[3)]	$Đ$[3)]	T_g[4)]/℃	T_d[5)]/℃
1	BAPE	1/2	H_2O	98%	9.2×10^3	1.79	25	200
2	BAPT	10/1	THF	98%	2.626×10^5	1.61	45	210

1) Reaction was conducted at 40 ℃ for 12 h with 1 mmol of monomer in 0.5 mL of solvent. All solvents were used as received without any purification; 2) Measured by mass of the final polymer; 3) Determined by GPC in THF calibrated with polystyrene standards; 4) Determined by DSC; 5) Determined by TGA

142×10^3[24])的特色和优势。

聚硫醚结构的多样化构建, 可以通过不同官能团取代环硫烷的 AROP、聚合物侧基的官能团转化与修饰来实现。含 Boc 保护基团的氨酯基, 在 TFA 作用下脱保护, 转化为伯氨基[29,30], 再与醛基发生缩合反应, 形成席夫碱(Schiff base)结构的亚胺键(－CH═N－), 具有一定的化学活性和动态可逆性, 这种动态共价键在自修复材料、智能响应材料等领域有重要的应用价值[31,32]。此外, 伯氨基还能与香草醛侧基上的酚羟基形成氢键, 从而增强聚合物分子链之间的相互作用。聚硫醚 PBAPT 的侧基脱 Boc 保护基后, 转变为含伯氨基的聚硫醚 PAPT(图 1), 然后与不同物质的量(0.1、0.5 mmol)的香草醛缩合, 得到侧基改性的功能化聚硫醚 PAPT-$MA_{10\%}$ 和 PAPT-$MA_{50\%}$。

2.2　取代环氧烷、环硫烷和聚硫醚的结构表征

BAPE 的 ^{1}H-NMR 谱图(图 3(a))中, 在化学位移 7.30 处的单峰为氨酯基中亚胺基质子(H_g)的共振信号峰; 3.32 处的峰为环氧烷中次甲基质子(H_b)的信号峰; 2.83 和 2.70 处的峰为氧杂环上亚甲基质子(H_a)的信号峰; 1.38 处的单峰为叔丁基中甲基质子(H_h)的信号峰。H_g、H_b、H_a 和 H_h 信号峰的峰面积比为 1∶1∶2∶9, 与理论比值吻合。^{13}C-NMR 谱图(图 3(b))中, 化学位移 69.39 处为醚基碳(C_c)的振动峰, 羰基碳(C_i)的化学位移在 156.21 处。环硫烷 BAPT 的 ^{1}H-NMR 谱(图 3(c))中, 硫杂环上 H_a 的信号峰位移至 2.66 和 2.44 处。比较 BAPE 与 BAPT 的^{13}C-NMR 谱(图 3(b,d))可知, 环上的次甲基碳(C_b)和亚甲基碳(C_a)分别由 50.20 和 43.26 处位移至 32.31 和 23.73 处。

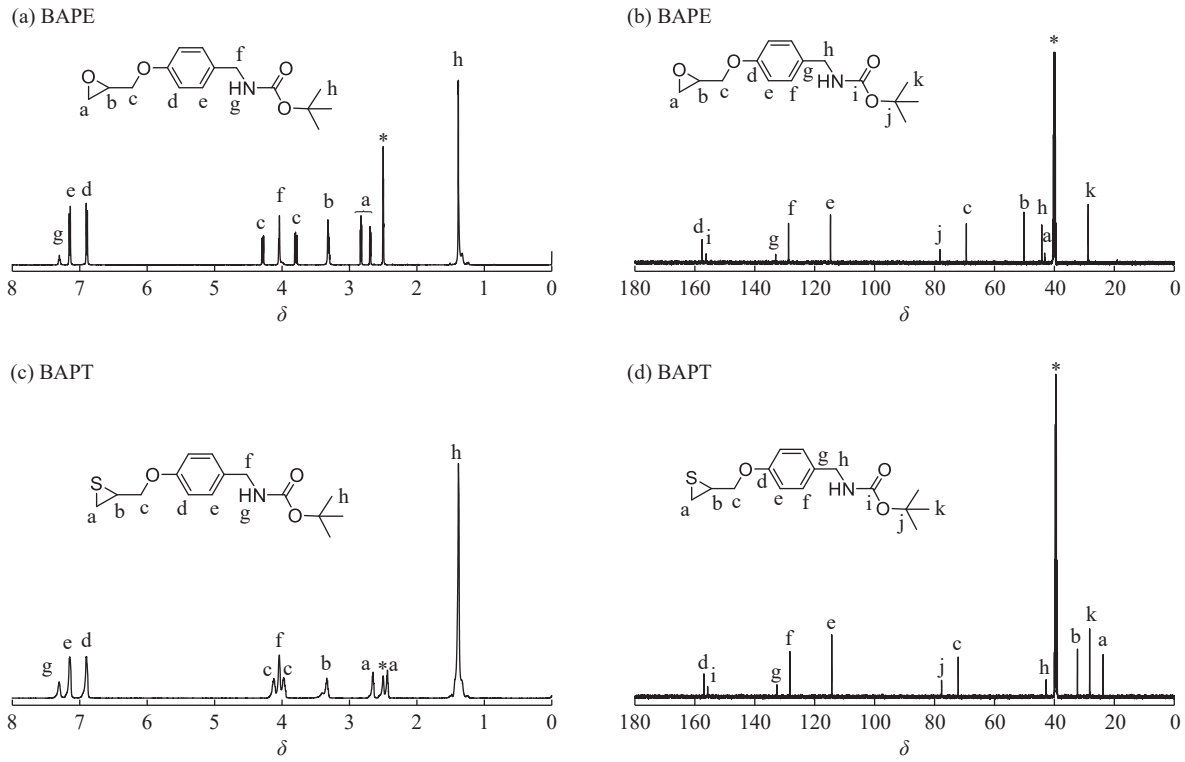


图 3　BAPE 与 BAPT 在 DMSO-d_6 中的 (a,c) ^{1}H-NMR 和 (b,d) ^{13}C-NMR 谱

Fig. 3　(a,c) ^{1}H-NMR and (b,d) ^{13}C-NMR spectra of BAPE and BAPT in DMSO-d_6

由图 4 可以看出，BAPT 的 FT-IR 谱图中，3 365 cm^{-1} 的吸收峰对应于 N—H 伸缩振动，1 681 cm^{-1} 的吸收峰对应于 C═O 的伸缩振动，1 003 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动，显示了环硫烷的主要结构信息。PBAPT 的 FT-IR 谱图中，3340 cm^{-1} 处为聚合物侧链上 N—H 的伸缩振动峰，1680 cm^{-1} 处为侧链上 C=O 的伸缩振动峰，818 cm^{-1} 处为 C—S 伸缩振动峰。

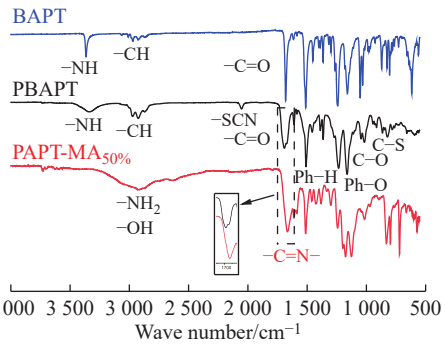


图 4 BAPT、PBAPT 和 PAPT-$MA_{50\%}$ 的 FT-IR 光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of BAPT, PBAPT, and PAPT-$MA_{50\%}$

PBAPT 的 ^{1}H-NMR 谱图(图 5(a))显示，化学位移 7.23 处为 H_g 的共振信号峰，3.22 和 2.99 处分别为 H_b 和 H_a 的信号峰，H_g、H_a、H_b 信号峰的峰面积比为 1∶1∶2，说明每个重复单元有 1 个叔丁氧羰亚氨基。^{13}C-NMR 谱(图 5(b))中，156.18 处出现羰基碳的振动峰，43.28 和 33.95 处为聚合物主链次甲基碳和亚甲基碳的振动峰。

图 6 为 PAPT、PAPT-$MA_{10\%}$ 和 PAPT-$MA_{50\%}$ 的 ^{1}H-NMR 谱图。侧基脱保护后，PAPT 的胺基(—NH_2)质子 H_f 信号峰出现在化学位移 8.34 处，1.38 处叔丁基质子的信号峰消失，表明 PBAPT 完全脱去 Boc 保护基团，转变为 PAPT。改性聚硫醚 PAPT-$MA_{10\%}$ 和 PAPT-$MA_{50\%}$ 的 ^{1}H-NMR 谱中，9.77、7.95 和 3.76 处出现新信号峰，分别对应于酚羟基(—OH)的 H_k、动态亚胺键(—CH═N—)的 H_h 以及甲氧基 H_j 的质子信号峰，且亚胺键上 H_h 和主链次甲基 H_b 的峰面积比与投料比基本一致，表明 PAPT 与香草醛缩合反应改性的有效与可控。

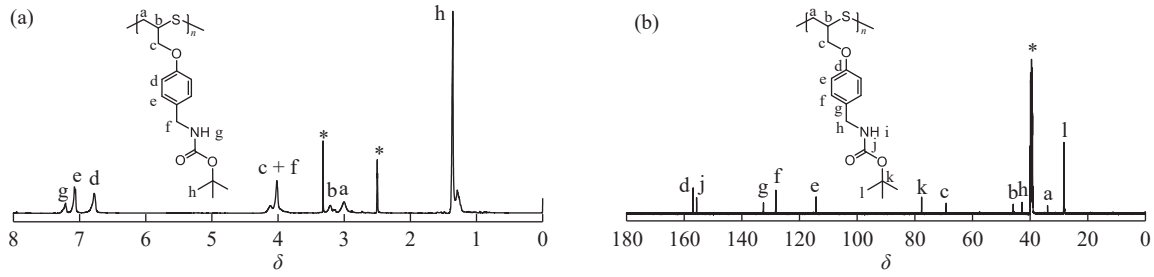


图 5 PBAPT 在 DMSO-d_6 中的 (a) ^{1}H-NMR 和 (b) ^{13}C-NMR 谱

Fig. 5 (a) ^{1}H-NMR and (b) ^{13}C-NMR spectra of PBAPT in DMSO-d_6

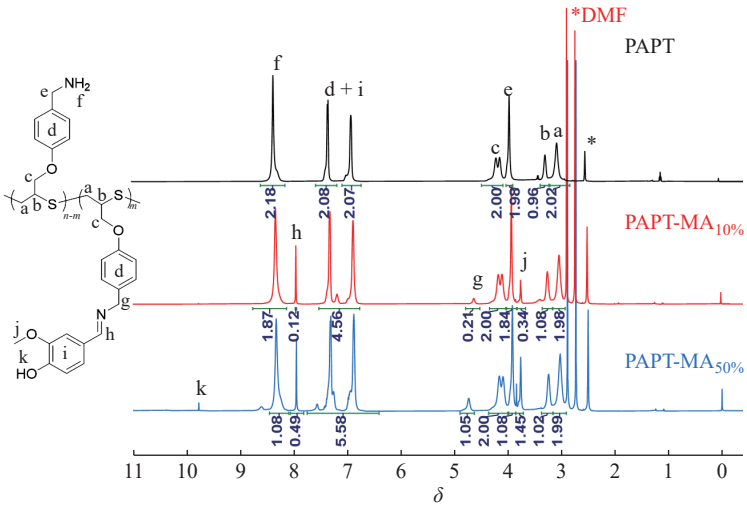


图 6 PAPT、PAPT-$MA_{10\%}$ 和 PAPT-$MA_{50\%}$ 在 DMSO-d_6 中的 ^{1}H-NMR 谱

Fig. 6 ^{1}H-NMR spectra of PAPT, PAPT-$MA_{10\%}$, and PAPT-$MA_{50\%}$ in DMSO-d_6

PAPT-$MA_{50\%}$ 的 FT-IR 谱(图 4)在 1 666 cm^{-1} 出现新峰，对应于动态亚胺键(—CH═N—)的伸缩振动，表明 PAPT中胺基与 MA 中醛基发生了缩合反应。同时，PAPT-$MA_{50\%}$ 中胺基的伸缩振动峰蓝移，可能是与香草醛的酚羟基产生氢键相互作用引起的。PAPT、PAPT-$MA_{10\%}$ 和 PAPT-$MA_{50\%}$ 溶液的紫外-可见吸收光谱(图 7)

中, 273 nm 处的吸收峰对应于伯氨基的紫外吸收。改性后, PAPT-MA$_{10\%}$ 和 PAPT-MA$_{50\%}$ 出现新的吸收峰, 307 nm 处的吸收峰是由香草醛中酚羟基引起的; 356 nm 和 401 nm 处的吸收峰是由动态亚胺键与苯环构成大共轭基团引起的, 说明这种大共轭结构引起聚硫醚紫外吸收峰的明显红移。因此, 氨基-醛基的缩合反应改性是赋予聚硫醚优异紫外吸收性能的简便、有效途径。

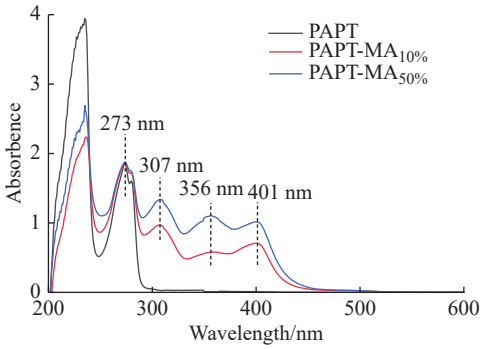


图 7　PAPT、PAPT-MA$_{10\%}$ 和 PAPT-MA$_{50\%}$ 在甲醇(0.1 mg/mL)中的紫外-可见光谱

Fig. 7　UV-Vis spectra of PAPT, PAPT-MA$_{10\%}$, and PAPT-MA$_{50\%}$ in methanol (0.1 mg/mL)

2.3　聚硫醚的力学性能和热性能

PBAPT 属于脂肪族聚硫醚, 主链呈柔性, 其拉伸强度为 2.7 MPa, 断裂伸长率为 550%(图 8(a)), 表现出弹性体(接近天然橡胶)的力学性能特征。侧基转变成席夫碱结构后, 共轭侧基的体积增大、刚性增强, PAPT-MA$_{50\%}$ 的拉伸强度(2.9 MPa)略有上升, 断裂伸长率(361%)下降。通过 TGA 来表征聚硫醚的热稳定性, 结果如图 8(b)所示。几种聚硫醚的热分解温度(失重 5%)在 200 ℃ 左右, 热稳定性较好, 能满足使用的基本要求。聚硫醚的玻璃化转变温度由 DSC 测试得到, 如图 8(c)所示。PBAPT 的 T_g 为 45 ℃, 与柔性分子结构的特征相匹配; PBAPT 脱 Boc 保护基后变成 PAPT, 其 T_g(44 ℃)没有明显变化; PAPT 与香草醛缩合后形成 PAPT-MA$_{50\%}$, 侧基中的席夫碱亚胺共轭结构使刚性增强, 其 T_g 则增加至 54 ℃, 曲线的转变趋于平缓且范围变宽, 表明聚合物链由不同的结构单元所组成。

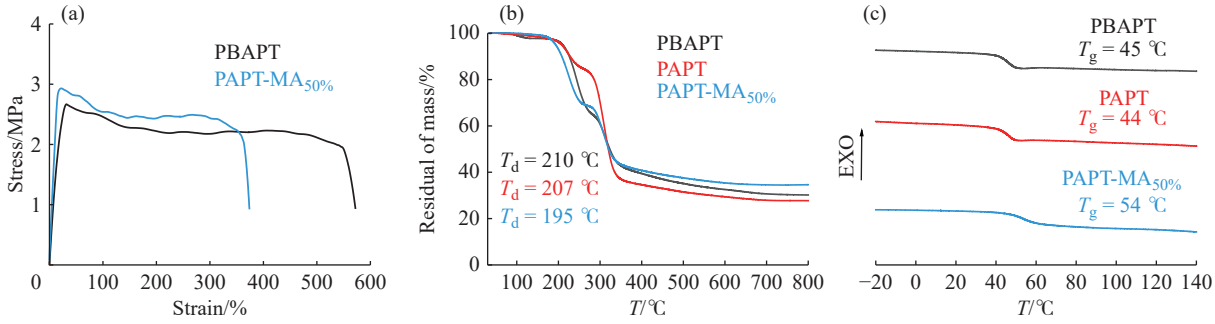


图 8　聚硫醚的(a)应力-应变、(b)TGA 与(c)DSC 曲线

Fig. 8　(a) Stress-strain, (b) TGA and (c) DSC curves of polythioethers

2.4　聚硫醚的抗紫外线性能

太阳光中的紫外线分为 UVA(315～400 nm)、UVB(290～315 nm)和 UVC(200～290 nm)3 个波段, 其中, UVC 几乎被臭氧层完全阻隔, 无法到达地球表面, 到达地球表面的是少量 UVB 和大部分 UVA。用紫外-可见分光光度法来评价聚硫醚薄膜的紫外线屏蔽性能。根据公式(1~3)分别计算紫外线防护系数(UPF)、UVA 光的平均透光率(T_{UVA})与 UVB 光的平均透光率(T_{UVB})。式中 λ 表示波长, E_λ 表示太阳紫外线辐射光谱辐照度, S_λ 表示太阳光谱辐射, T_λ 表示样品的透射率, d_λ 表示带宽, m 表示 UVA 波段测试的波长点数, n 表示 UVB 波段测试的波长点数。光谱透射率通常以 1 nm 或 2 nm 为间隔进行测试, 本文以 1 nm 的间隔进行测试, m=86, n=26。T_{UVA} 与 T_{UVB} 越低, UPF 就越高, 抗紫外线性能越佳。

$$\mathrm{UPF}=\sum_{290}^{400}E_\lambda S_\lambda \Big/ \sum_{290}^{400}E_\lambda S_\lambda T_\lambda \tag{1}$$

$$T_{UVA}=\frac{1}{m}\sum_{315}^{400}T_\lambda \tag{2}$$

$$T_{UVB}=\frac{1}{n}\sum_{290}^{315}T_\lambda \tag{3}$$

大多数聚合物的主链由碳、氢、氧、氮等原子构成，如聚烯烃、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯等，一般都达不到 UPF>50 以及 T_{UVA}<5% 的常规标准，不具备本征性抗紫外线性能。通过聚合物与功能助剂（如 SiO_2、木质素纳米颗粒）的复合可以改善聚合物的紫外线屏蔽性能[33,34]，但复合材料的可见光透过率往往降低。在聚合物链上引入生色团的化学改性，如引入取代芳环、酚羟基、共轭双键（C═C、C═N）等发色团及杂原子（氮、硫、磷）等，来增强聚合物阻挡紫外线的能力，实现屏蔽防护功能，同时保持材料外观所需的透明性，是从分子水平上解决功能性和透明性矛盾的有效方法[35,36]。如图 9(a)所示，PBAPT 薄膜能吸收大部分 UVB 光，但对 UVA 光几乎无吸收；分子链未观察到明显的结晶特征，链的排列规整性和对称性低，光学透明性好，在可见光范围内的透射率达 90%（图 9(b)）；聚硫醚主链的硫原子提供非共轭孤对电子，可以形成吸收中心，产生 n→π* 跃迁，对最大吸收波长（λ_{max}）红移有一定贡献，但效果不明显，其 UPF 值仅为 1.5（图 9(c)），具有饱和主链结构的聚硫醚不能起到有效防护紫外线的作用。

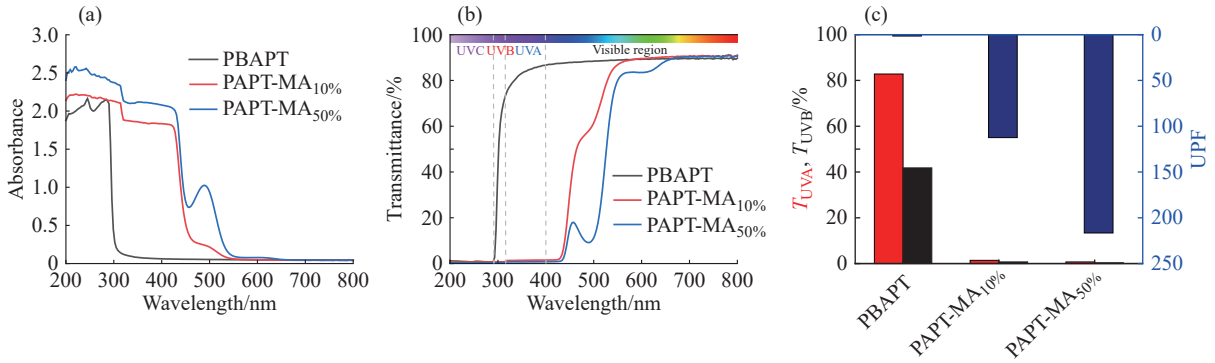


图 9 PBAPT、PAPT-$MA_{10\%}$ 和 PAPT-$MA_{50\%}$ 薄膜 (200 μm) 的 (a) 紫外-可见吸收光谱、(b) 透过率曲线及其 (c) UPF、T_{UVA} 和 T_{UVB} 值

Fig. 9 (a) UV-Vis absorbance and (b) transmittance spectra of PBAPT, PAPT-$MA_{10\%}$, and PAPT-$MA_{50\%}$ films (200 μm), as well as (c) their UPF, T_{UVA}, and T_{UVB} values

为了改善聚硫醚的抗紫外线性能，需要合理设计侧链的化学组成和结构，以增强 UVA、UVB 光的吸收强度，减弱可见光的吸收，平衡功能性和透明性的此消彼长。共轭体系的大小影响分子的电子结构和电子跃迁能级。苯环结构的紫外线吸收波长较短（小于 300 nm），引入取代基可调节紫外线吸收波长范围。在苯环上引入甲氧基、羟基、共轭双键等给电子基团，增加取代苯基的电子密度，π-π*跃迁所需能量减小，λ_{max} 红移，紫外线吸收波长范围变宽。MA 的苯环上含有甲氧基、酚羟基、醛基，且醛基可与胺基缩合，形成席夫碱结构的共轭大 π 键侧基，使 λ_{max} 发生明显的红移。于是，侧基脱保护的胺基功能化聚硫醚 PAPT 与 MA 缩合改性形成的 PAPT-$MA_{10\%}$ 和 PAPT-$MA_{50\%}$ 薄膜能够充分吸收 200～400 nm 的紫外线（T_{UVA}<2%、T_{UVB}<1%）。其中，PAPT-$MA_{10\%}$ 薄膜的 T_{UVA} 和 T_{UVB} 分别为 1.42% 和 0.76%，UPF 升至 112.5，能满足抗紫外线的关键指标和性能要求。PAPT-$MA_{50\%}$ 薄膜的 UPF 达到 216.6（图 9(c)），能够吸收 99% 以上的 UVA 光和 UVB 光（T_{UVA}=0.73%，T_{UVB}=0.38%），抗紫外线性能进一步增强。同时，PAPT-$MA_{10\%}$ 和 PAPT-$MA_{50\%}$ 薄膜对可见光的透射性好（图 9(b)），具有较高的透明度（550 nm 处透光率分别为 87% 和 80%）。可见，改变香草醛的用量或席夫碱基团的数量，可调控聚硫醚薄膜的抗紫外线性能和透明性。总之，综合利用取代芳香环、共轭 π 电子体系、推-拉电子效应等有利的结构因素，通过 n→π*跃迁吸收较长波段紫外线、π→π*跃迁吸收较短波段的紫外线，或通过芳香环的 π-π 堆积作用增强紫外线吸收，赋予聚硫醚优异的本征性抗紫外线性能。

此类功能化聚硫醚的耐候性、结构转化和功能性扩展，包括抗紫外线老化性能、耐湿性、耐高能粒子（γ-射线）辐射性能等，有待进一步考察和评价。另外，聚硫醚属于反应性高分子，主链的二价硫易氧化为高价态的亚砜基和砜基，极性增强，偶极矩增大，介电常数和储能密度会显著增大，是一种潜在的聚合物电介质材料。

3 结 论

(1) 利用价廉的商用硫氰酸盐引发取代环硫烷的 AROP 反应，在极性溶剂和空气氛围中可制备高分子量的氨酯基聚硫醚 PBAPT，方法绿色节能，便捷高效，实用性强。

(2) PBAPT 侧链的氨酯基脱 Boc 保护基团，转变为反应性的胺基聚硫醚 PAPT；氨基与香草醛基缩合，形

成席夫碱亚胺共轭基团改性的聚硫醚 PAPT-MA。

(3) PAPT-MA 薄膜的 UPF 达到 216.6, 紫外线透射率低(T_{UVB}<1%), 表现出优异的本征性抗紫外线性能和良好的可见光透过性。

参考文献:

[1] REESE A. As polar ozone mends, UV shield closer to equator thins [J]. Science, 2018, 359: 623.

[2] PANDISELVAM R, GÖK S B, YÜKSEL A N, TEKGÜL Y, KOC G Ç, KOTHAKOTA A. Evaluation of the impact of UV radiation on rheological and textural properties of food [J]. Journal of Texture Studies, 2022, 53: 800-808.

[3] TANG Z W, YU M Q, YANG Y Q, PAN Y W, MONDAL A K, LIN X X. Development of an antioxidant and UV-shielding composite hydrogel using mussel-inspired cellulose nanocrystals, polydopamine, and poly(vinyl alcohol) for application in sunscreens [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 6625-6632.

[4] 冉海燕, 朱叶, 顾瑶, 罗静, 刘晓亚. 季铵化壳聚糖/纳米氧化锌杂化胶体粒子的制备及性能 [J]. 功能高分子学报, 2020, 33(4): 390-398.
RAN H Y, ZHU Y, GU Y, LUO J, LIU X Y. Preparation and properties of quaternized chitosan/nano-zinc oxide hybrid colloidal particles [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(4): 390-398.

[5] JIN L, XU J, YANG Q, HUANG Y J, ZHANG X J, YAO W, WANG J S, ZHAO Y T, TIAN H F, HE M. Fabrication of cellulose/rectorite composite films for sustainable packaging [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 224: 1471-1477.

[6] WANG Y, SU J, LI T, MA P M, BAI H Y, XIE Y, CHEN M Q, DONG W F. A novel UV-shielding and transparent polymer film: When bioinspired dopamine-melanin hollow nanoparticles join polymers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 36281-36289.

[7] JEON Y, CHOI J, SEO D, JUNG S H, LIM J. Low birefringence and low dispersion aliphatic thermosets with a high and tunable refractive index [J]. Polymer Chemistry, 2023, 14: 1117-1123.

[8] ZHOU Y T, ZHU Z C, ZHANG K, YANG B. Molecular structure and properties of sulfur-containing high refractive index polymer optical materials [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44: 2300411.

[9] FANG L X, SUN J, CHEN X Y, TAO Y Q, ZHOU J F, WANG C Y, FANG Q. Phosphorus-and sulfur-containing high-refractive-index polymers with high T_g and transparency derived from a bio-based aldehyde [J]. Macromolecules, 2020, 53: 125-131.

[10] GRIEBEL J J, NGUYEN N A, NAMNABAT S, ANDERSON L E, GLASS R S, NORWOOD R A, MACKAY M E, CHAR K, PYUN J. Dynamic covalent polymers via inverse vulcanization of elemental sulfur for healable infrared optical materials [J]. ACS Macro Letters, 2015, 4: 862-866.

[11] LIU Y, PENG H, WU P, LIU H Z, ZHANG J Y. Stretchable and luminescent networks from copper(I)-coordinated main-chain thioether polymers [J]. Polymer, 2019, 179: 121616.

[12] ZHANG J Y, LI M, CHENG L, LI T Q. Multifunctional polymers built on copper-thioether coordination [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8: 6527-6533.

[13] 张一帆, 柏广行, 李小杰, 刘晓亚. 基于超支化聚硫醚构建非水相生物黏合剂 [J]. 功能高分子学报, 2021, 34(4): 387-393.
ZHANG Y F, BAI G H, LI X J, LIU X Y. Non-aqueous bioadhesive based on hyperbranched polythioether [J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(4): 387-393.

[14] DAGLAR O, CAKMAKCI E, GUNAY U S, HIZAL G, TUNCA U, DURMAZ H. A straightforward method for fluorinated polythioether synthesis [J]. Macromolecules, 2020, 53: 2965-2975.

[15] VAITUSIONAK A A, VASILENKO I V, JATAUTIENE E, SIMOKAITIENE J, TOMKEVICIENE A, OSTRAUSKAITE J, GRAZULEVICIUS J V, KOSTJUK S V. Organocatalytic controlled anionic ring-opening polymerization of carbazole-containing thiiranes [J]. European Polymer Journal, 2019, 117: 179-187.

[16] GAO T L, XIA X C, TAJIMA K J, YAMAMOTO T, ISONO T, SATOH T. Polyether/polythioether synthesis via ring-opening polymerization of epoxides and episulfides catalyzed by alkali metal carboxylates [J]. Macromolecules, 2022, 55: 9373-9383.

[17] KUDO H, NARITOMI K, ONISHI S, MAEKAWA H, MONDARTE E Q, SUTHIWANICH K, HAYASHI T. Living ring-expansion polymerization of thiirane with cyclic monocarbamothioates [J]. Macromolecules, 2020, 53: 4733-4740.

[18] RUMYANTSEV M. Living polymerizations of propylene sulfide initiated with potassium xanthates characterized by unprecedentedly high propagation rates [J]. Polymer Chemistry, 2021, 12: 1298-1309.

[19] ZHANG C J, ZHU T C, CAO X H, HONG X, ZHANG X H. Poly(thioether)s from closed-system one-pot reaction of carbonyl sulfide and epoxides by organic bases [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141: 5490-5496.

[20] ZHANG X H, LIU F, SUN X K, CHEN S, DU B Y, QI G R. Atom-exchange coordination polymerization of carbon disulfide and propylene oxide by a highly effective double-metal cyanide complex [J]. Macromolecules, 2008, 41: 1587-1590.

[21] BORDWELL F G, ANDERSEN H M. The reaction of epoxides with thiourea [J]. Journal of the American Chemical Society, 1953, 75: 4959-4962.

[22] QUAN Y, MA C H, LIU Q C, HAN Z Y, HAN H J, LIAO X J, SUN R Y, XIE M R. Green synthesis of well-defined linear poly(hydroxyl thioether) direct from epoxide in water [J]. Green Chemistry, 2023, 25: 8082-8092.

[23] WANG Q B, HU X Y, YAN M, LUO X Y, LIAO X J, XIE M R. Facile synthesis of high-molecular-weight biobased polythioethers with outstanding mechanical properties and intrinsic anti-ultraviolet performance[J]. Macromolecules, 2025, 58: 4769-4779.

[24] YAN M, LUO X Y, WANG Q B, LIAO X J, XIE M R. Synthesis and post-modification of high-molecular-weight polythioether with excellent intrinsic UV-shielding performance[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7: 5510-5518.

[25] YU H Y, GE Y, DING H Q, YAN Y T, WANG L Y. Vanillin cross-linked chitosan/gelatin bio-polymer film with antioxidant, water resistance and ultraviolet-proof properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 126726.

[26] SHARMA V, ALI S W. Durable functionalization of cotton fabric using vanillin as reactive UV protective finish without hampering basic textile properties [J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 315: 128930.

[27] FENG Z B, GUO J F, LIU S T, FENG G F, ZHANG X H. Poly(thioether)-*b*-polysiloxane-*b*-poly(thioether) triblock copolymer towards homogeneous dielectric elastomer with high dielectric performance [J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33: 4021-4025.

[28] XU L X, LIAQAT F, SUN J Z, KHAZI M I, XIE R R, ZHU D C. Advances in the vanillin synthesis and biotransformation: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 189: 113905.

[29] DINDA P, ANAS M, BANERJEE P, MANDAL T K. Dual thermoresponsive boc-lysine-based acryl polymer: RAFT kinetics and anti-protein-fouling of its zwitterionic form [J]. Macromolecules, 2022, 55: 4011-4024.

[30] ROY S G, KUMAR A, DE P. Amino acid containing cross-linked copolymer gels: pH, thermo and salt responsiveness [J]. Polymer, 2016, 85: 1-9.

[31] STOUTEN J, DE ROY M K N, BERNAERTS K V. Synthesis and characterization of water-borne vanillin derived copolymers containing dynamic imine cross-links [J]. Materials Today Sustainability, 2023, 22: 100396.

[32] LUO C M, WANG W C, YANG W, LIU X Y, LIN J, ZHANG L Q, HE S J. High-strength and multi-recyclable epoxy vitrimer containing dual-dynamic covalent bonds based on the disulfide and imine bond metathesis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 14591-14600.

[33] ZHONG B C, TANG Y H, CHEN Y J, LUO Y F, JIA Z X, JIA D M. Improvement of UV aging resistance of PBAT composites with silica-immobilized UV absorber prepared by a facile method [J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 211: 110337.

[34] XING Q Q, RUCH D, DUBOIS P, WU L B, WANG W J. Biodegradable and high-performance poly(butylene adipate-coterephthalate)-lignin UV-blocking films [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 10342-10351.

[35] HUANG G S, YAO C X, HUANG M M, ZHOU J J, HAO X G, MA X J, HE S Q, LIU H, LIU W T, ZHU C S. Colorless, transparent, and high-performance polyurethane with intrinsic ultraviolet resistance and its anti-UV mechanism [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 18300-18310.

[36] FAN L X, CHEN L, ZHANG H Y, XU W H, WANG X L, XU S M, WANG Y Z. Dual photo-responsive diphenylacetylene enables PET in-situ upcycling with reverse enhanced UV-resistance and strength [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202314448.

（责任编辑：刘亚萍）