

## 聚芳醚亚砷的合成与表征\*

刘 鸿 刘晓玲 程彩霞 宋才生\*\*

(江西师范大学化学与生物科学学院 南昌 330027)

**摘 要** 以二苯醚和二氯亚砷为主要单体,在无水  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}/\text{NMP}$  催化剂溶剂体系中进行低温溶液共聚,合成聚芳醚亚砷(PPOS),研究了  $\text{AlCl}_3/\text{NMP}$  用量及单体摩尔比对聚合反应的影响.用 IR、DSC、TG 和 X-ray 等对 PPOS 进行结构和性能的分析与表征,研究结果表明:PPOS 属无定形聚合物,具有较高的玻璃化转变温度( $T_g$ ),软化温度在 260℃左右,在加热过程中出现二个热分解温度.

**关键词** 聚芳醚亚砷,二苯醚,二氯亚砷,低温溶液缩聚

聚亚砷树脂是一类分子主链含有亚砷基的高吸附性大分子,被广泛用作染料、化妆品、杀虫剂等活性物质载体<sup>[1]</sup>.其中亚砷基还是一种活性很强的基团,可制成铈盐,用作防锈剂、阻燃剂、相转移催化剂及工业污水处理絮凝剂等<sup>[2]</sup>.以丙基乙烯基亚砷与聚乙烯醇在碱性水溶液中合成的 PVA-PrVSO 膜材料,对  $\text{SO}_2$  气体具有高选择透过性<sup>[3]</sup>.聚芳醚树脂,聚芳硫醚树脂经  $\text{SOCl}_2$  交联改性后,具有很好的耐热性,机械力学性能<sup>[4,5]</sup>.用二苯醚和二氯亚砷为主要单体合成 PPOS,已有一些文献报道<sup>[6]</sup>,其采用硝基苯作溶剂,聚合反应温度要求在 20~100℃,易造成  $\text{SOCl}_2$  单体挥发,影响单体的摩尔比.目前对 PPOS 的结构和性能的研究报道较少.本文采用  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}/\text{NMP}$  催化剂/溶剂体系,低温下进行溶液缩聚合成 PPOS,并对聚合反应条件、聚合物结构和性能等进行了较详细的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

无水  $\text{AlCl}_3$  (上海金山兴塔化工厂)分析纯;二氯亚砷(上海金山兴塔美兴化工厂)分析纯,用前重蒸;二苯醚(DPE)、1,2-二氯乙烷(DCE)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)均为工业品,均重蒸后加入 0.5 nm 分子筛干燥.

### 1.2 模型化合物二苯亚砷和 4,4'-二甲基二苯亚砷的制备

取 50 mL DCE 和 7.35 g 无水  $\text{AlCl}_3$  置于带有

$\text{N}_2$  导出管和搅拌器的干燥三颈瓶中,用冰盐水冷却到 -15℃左右,慢慢滴加 5.95 g (0.05 mol) 二氯亚砷和 7.82 g 苯的混和均匀液,搅拌,反应 6~7 h,停止反应,将反应液倒入 200 mL 20% 的盐酸中,搅拌,静置分层,油层置于 100 mL 20% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中回流 2 h,然后冷却,分离油层,用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥,产物用 GC 分析得二苯亚砷组分为 99.1%.蒸馏回收溶剂二氯乙烷,固体二苯亚砷产物用石油醚重结晶 3 次,得白色晶体二苯亚砷 9.12 g,收率为 90.3% (以二氯亚砷计算).mp 70.9℃,与文献[7]相符.

5.95 g (0.05 mol) 二氯亚砷和 9.21 g 甲苯按上述方法反应,产物用 GC 分析得 4,4'-二甲基二苯亚砷组分为 85.3%.邻位取代产物 2,4'-二甲基二苯亚砷组分为 10.9%,蒸馏回收溶剂二氯乙烷,固体二甲基二苯亚砷产物用石油醚重结晶 3 次,得白色晶体 4,4'-二甲基二苯亚砷 9.7 g,收率为 84.3% (以二氯亚砷计算).mp 94.8℃,与文献[8]相符.

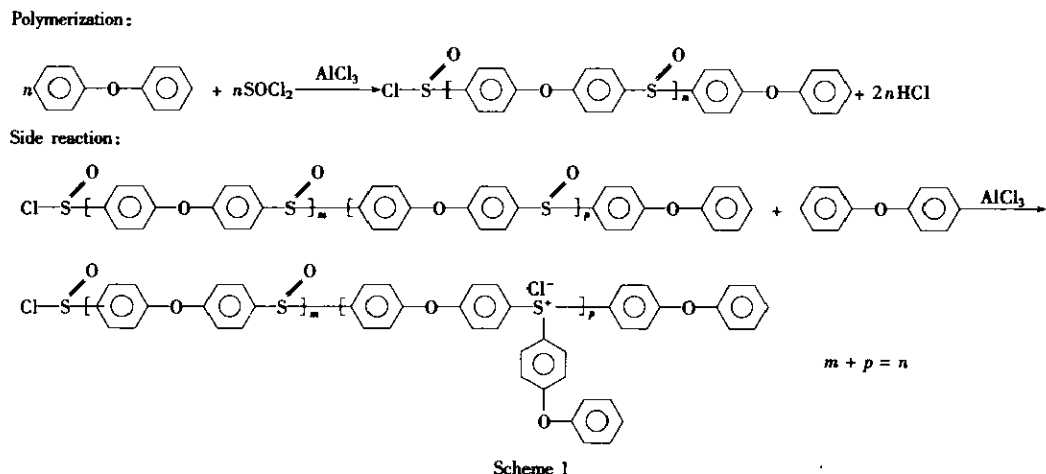
### 1.3 PPOS 的合成

将 18.35 g 无水  $\text{AlCl}_3$  和 80 mL DCE 置于带有  $\text{N}_2$  导出管和搅拌器的干燥三颈瓶中,在 0~5℃左右,滴加 11 mL NMP 和 10 mL DCE 混和液,搅拌待溶液澄清后,用冰盐水冷却到 -15℃左右,滴加 8.57 g (0.05 mol) 二苯醚和 5.95 g (0.05 mol) 二氯亚砷混合液,反应 1 h 后撤去冰盐浴,在室温下继续反应至无 HCl 放出(6~8 h),滴加 2~3 滴二苯醚封端.在冷却条件下,慢慢滴加甲醇猝灭反应.树

\* 2001-03-23 收稿,2001-07-20 修稿; \*\* 通讯联系人

脂分别用 20% HCl 和去离子水洗涤多次,干燥,得白色或乳白色粉末状树脂 9.47 g,产率 87.7%,将聚合物用 30 mL DMF 在 100℃溶解 20 min,布氏漏斗过滤,分离不溶聚合物,滤液倒入 200 mL 异丙

醇中,析出聚合物,将分离开的两种聚合物分别用去离子水反复洗涤,在 80℃下真空干燥 24 h,得不溶聚合物 0.68 g (6.3%),可溶聚合物 8.71 g (80.7%),见反应式 1.



### 1.4 PPOS 分析表征

IR 用 Perkin Elmer FT-IR, KBr 压片. DSC 用 Perkin Elmer Pyris I 差示扫描量热仪, N<sub>2</sub> 气氛,升温速率 20 K/min. TG 用日本岛津 DT-40, 空气气氛,升温速率 20 K/min. X-ray 用 Rigaku D/Max-III B CuK $\alpha$  为发射源, 30 kV, 30 mA. 狭缝  $D = 1^\circ$ .

$\eta_{inh}$  测定用配成 50 g/L PPOS 的 DMF 溶液, 用乌氏粘度计于 30℃  $\pm$  0.1℃ 下测定;  $\eta_{inh} = (\ln t_1 /$

$t_0) / C$  计算.  
模型化合物组分测定用 GC-16A 气相色谱仪, 毛细管柱, 氢焰检测器, 峰面积归一化法计算组分质量分数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化溶剂体系对聚合反应的影响

由于二氯乙烷/AlCl<sub>3</sub> 催化溶剂体系对 PPOS

Table 1 The effect of AlCl<sub>3</sub>/NMP upon polymerization yield and  $\eta_{inh}^a$  value<sup>\*</sup>

| NMP (mL)              | 3      | 5     | 7     | 9     | 11    | 14    | 16    | 17    | 22    |
|-----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AlCl <sub>3</sub> (g) | 10.35  | 12.35 | 14.35 | 16.34 | 18.35 | 21.35 | 23.35 | 24.35 | 29.35 |
| Total                 | 86.4   | 85.7  | 86.5  | 86.2  | 87.7  | 82.4  | 79.3  | 78.1  | 62.3  |
| yield (%)             | (10.3) | (8.5) | (7.1) | (7.4) | (6.3) | (5.8) | (4.1) | (4.3) | (—)   |
| $\eta_{inh}^a$ (g/L)  | 0.14   | 0.16  | 0.15  | 0.18  | 0.21  | 0.19  | 0.13  | 0.11  | 0.10  |

<sup>\*</sup> Polymerization condition: DPE/SOCl<sub>2</sub> = 0.05 mol/0.05 mol;

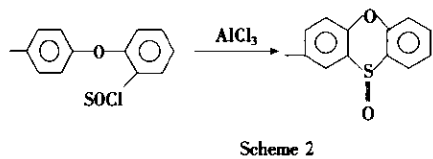
( ) : insoluble PPOS

<sup>a</sup>  $\eta_{inh}$  value of soluble PPOS

的溶解性较差,聚合反应时,很快析出低分子量聚合物,为了延长均相反应时间,提高聚合物的分子量,我们选择了二氯乙烷/AlCl<sub>3</sub>/NMP 络合催化溶剂体系,并考察了单体摩尔比为 1:1 时,AlCl<sub>3</sub>/NMP 用量对聚合反应的影响,实验结果列于表 1.从表 1 可看出,PPOS 的  $\eta_{inh}$  呈鞍马型变化, $\eta_{inh}$  最大值为 0.21,当 AlCl<sub>3</sub>/NMP 用量减少时,树脂的收率变化不大,但是不溶于 DMF 的组分增加,当 AlCl<sub>3</sub>/NMP 用量增大时,树脂中不溶于 DMF 的组分明显下降,

这是由于过量的 AlCl<sub>3</sub>/NMP 有利于在聚合反应时使 PPOS 主链中亚砷基部分转变为砷离子,PPOS 主链中砷基的存在增大了其在水及极性溶剂中的溶解度,从而使树脂的  $\eta_{inh}$  下降,收率减少.

由于聚合反应属亲电取代反应,二苯醚除对位是主活性点外,还有 4 个邻位活性点,由于对位取代是动力学控制的,邻位取代是热力学控制的反应,在较高温度上有利于邻位的取代,如反应式 2 所示,形成闭环产物而使链增长终止.因此,合成高分子量对位取代的 PPOS 应在低温下进行.



2.2 IR 光谱分析

图 1 为二苯亚砜(a)、4,4'-二甲基二苯亚砜(b)和聚芳醚亚砜(c)的 IR 光谱,将(c)的 IR 光谱和(a)、(b)对比,可以看出它们十分相似,其主要峰的归属如下: 1083.60  $\text{cm}^{-1}$ , 1039.53  $\text{cm}^{-1}$  为

—SO— 的特征峰,3059.6  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的 —C—H 伸缩振动,1576.71  $\text{cm}^{-1}$ , 1481.73  $\text{cm}^{-1}$  为苯环骨架振动,1235.25  $\text{cm}^{-1}$  为苯醚键的不对称伸缩振动,820  $\text{cm}^{-1}$  和 870  $\text{cm}^{-1}$  为苯环上的 —C—H 的面外振动,表明 PPOS 树脂中苯环上是以 1,4-二取代为主,但也存在一定比例的 1,2-取代,这和甲苯与二氯亚砜的模型反应结果相一致,1,2 取代使得聚合物产生支化(或环化)等副反应。

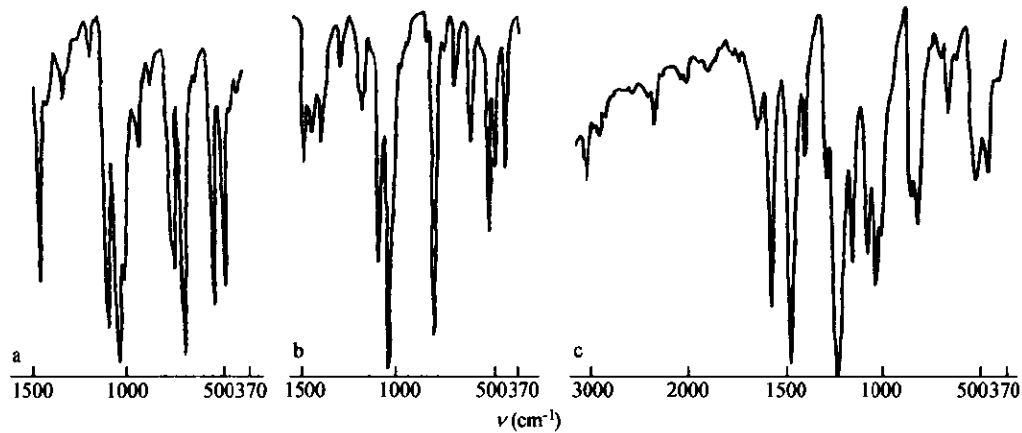


Fig. 1 IR spectra of diphenyl sulfoxide (a), 4,4'-dimethyldiphenyl sulfoxide (b), soluble PPOS (c)

| Table 2 Thermal analysis of PPOS   |               |               |               |               |               |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| DPE/SOCl <sub>2</sub><br>(mol/mol) | 1.00/<br>1.02 | 1.00/<br>1.01 | 1.00/<br>1.00 | 1.01/<br>1.00 | 1.02/<br>1.00 |
| T <sub>g</sub> (°C)                | 175.1         | 171.5         | 170.1         | 173.9         | 178.4         |
| T <sub>D1</sub> (°C)               | 348.4         | 348.1         | 347.2         | 350.4         | 350.4         |
| T <sub>D2</sub> (°C)               | 476.1         | 475.2         | 475.7         | 480.2         | 480.3         |
| η <sub>inh</sub> (g/L)             | *             | *             | 0.21          | 0.23          | 0.28          |

\* PPOS swelling in DMF

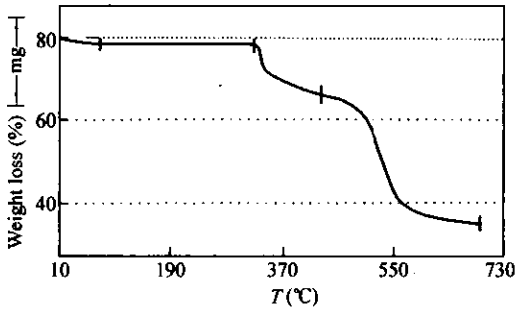


Fig. 3 Dynamic thermogravimetry curves of PPOS  
DPE/SOCl<sub>2</sub> = 0.05 mol/0.05 mol

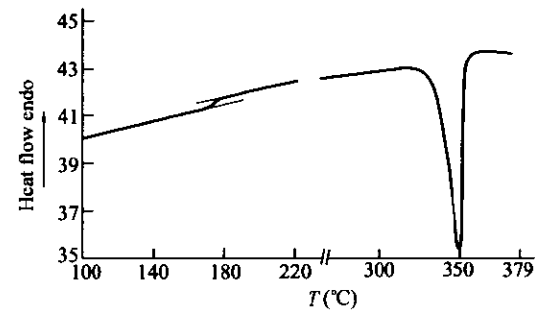


Fig. 2 DSC analysis of PPOS  
DPE/SOCl<sub>2</sub> = 0.05 mol/0.05 mol

2.3 热分析

考察了单体摩尔比对 PPOS 热性能的影响, DSC 和 TGA 曲线图见图 2、图 3, 实验结果列于表

2. 由表 2 可以看出, 当 SOCl<sub>2</sub> 或 DPE 稍有过量时, T<sub>g</sub> 升高, 而且聚合物的分子量都呈上升趋势; 但 SOCl<sub>2</sub> 过量所得的聚合物, 在 DMF 中不溶物增加, 这很可能是过量的 SOCl<sub>2</sub> 易引起高分子链的支化, 甚至交联的缘故, 而 DPE 过量时, 可以和 PPOS 中的亚砜基反应形成磺盐. 可见, T<sub>g</sub> 和表观分子量的提高是由于过量的 SOCl<sub>2</sub> 或 DPE 引起高分子链支化或交联的结果。

从图 2 的 DSC 曲线可知, 在升温过程中出现

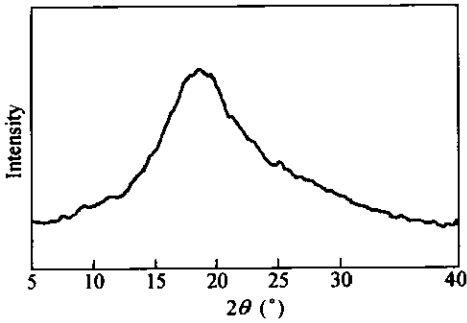


Fig. 4 X-ray diffraction curves of PPOS  
DPE/SOCl<sub>2</sub> = 0.05 mol/0.05 mol

一个明显的玻璃化转化,没有出现熔融吸热峰,梯勒熔点仪测得 PPOS 树脂熔程在 260℃左右,在冷却曲线图上也没有出现冷结晶放热峰,可以推测 PPOS 属无定型聚合物,PPOS 的 DSC 升温曲线在 347~360℃处出现一个十分明显的放热峰,对照 TGA 分析在同样温度处出现第一个热分解峰,其分解失重比为 16%左右,因此可推断这个放热峰是由于端基亚磺酸基和高分子主链中的亚砷基断裂分解所引起的。

Table 3 Solubility of PPOS

| Solvent                   | DPE/SOCl <sub>2</sub> (mol/mol) |           |           |           |
|---------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                           | 1.02/1.00                       | 1.00/1.00 | 1.00/1.02 | 1.00/1.06 |
| DMSO                      | ++                              | ++        | +-        | -         |
| NMP                       | ++                              | ++        | +-        | -         |
| DMF                       | ++                              | ++        | +-        | -         |
| 1,1,2,2-Tetrachloroethane | ++                              | ++        | +-        | -         |
| Alcohol                   | -                               | -         | -         | -         |
| Acetone                   | -                               | -         | -         | -         |
| 20% NaOH                  | -                               | -         | -         | -         |

+ Dissolving; - Undissolving; +- Swelling

2.4 WAXD 分析

图 4 是 PPOS 的 X-ray 衍射图,仅出现一个弥散状峰,表明 PPOS 结构中不存在晶相,聚合物是非晶态聚合物,这和 DSC 分析是相一致的。

2.5 PPOS 的溶解性试验

PPOS 的溶解性试验结果列于表 3.从表可以看出 PPOS 的溶解性与单体二苯醚和二氯亚砷的反应摩尔比有关,当二氯亚砷过量时,有支化交联反应发生,当二苯醚过量时,PPOS 表观分子量提高,其在极性溶剂中的溶解性改善。

REFERENCES

1 Wegmann J, Porret D. Ger offen, 2018690. 1970-11-19  
2 Buske G R, Pews R G. US patent, 4451409. 1984-05-29  
3 Gong Zhangshui(龚张水), Zhang Yifeng(张一峰), Shen Zhiquan(沈之荃). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (1): 37~38  
4 Suzuki M, Kawamura M, Kato K, Takahashi M, Okabe A. JP patent 6356527. 1988-05-11  
5 Yamadera T. JP patent 02255834. 1990-10-16  
6 Antoni K L M, Annenkova V Z, Gicheva L N, Voronkov M C. J Appl Chem, 1989, 62(8): 1899~1900  
7 Shriner R L, Struck H C, Jorison W J. J Am Chem Soc, 1930, 52: 2060~2069  
8 Hystazarin D A. Bunbury Dictionary of Organic Compounds. Heilbron Zvan, Bunbury H M, eds. Landon: Eyre & Spottiswoode. 1953, 700

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYAROMATIC  
ETHER SULFOXIDE

LIU Hong, LIU Xiaoling, CHENG Caixia, SONG Caisheng  
(Chemistry and Biological Science College of Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

**Abstract** Polyaromatic ether sulfoxides were prepared by low temperature solution copolymerization of diphenyl ether with thionyl chloride in the presence of aluminum chloride 1,2-dichloroethane and *N*-methylpyrrolidone. The effect of using *N*-methylpyrrolidone with aluminum chloride and mole ratio of monomers upon polymerization reaction was investigated. Properties of polymers were characterised by IR, DSC, TG, X-ray diffraction etc. The results showed that these polymers didn't crystallize but had a high glass transition temperature ( $T_g$ ). The softening temperature was about 260℃ and there were two decomposition temperatures in the dynamic thermogravimetry.

**Key words** Polyaromatic ether sulfoxides, Diphenyl ether, Thionyl chloride, Low temperature solution, Copolymerization