

4-氯, 4'-羟基二苯砒及 4, 4'-二羟基二苯砒钠盐与 4, 4'-二氯二苯砒的溶液共缩聚*

王铭钧 杨玉良 姚静芳 刘孔曾**

(上海化工研究院)

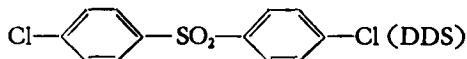
(上海复旦大学)

摘 要

本文以 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ 与 NaOH 的克分子比在 1:2.5 以上进行部份水解, 制备 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 。分析其中 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 与 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ 的含量, 然后补加 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ 配成各种比例进行钠盐溶液法共缩聚, 并研究了缩聚反应的各种条件。体系中存在 $\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ [I]、 $\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$ [II] 及 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ [III] 三种单体, 其端基活性不等, 酚钠盐活性是 [II] > [I], 氯端基活性是 [III] > [I]。三者体系中比例不同, 不但使起始聚合速度不同, 而且聚合物性能相差较大, [III] 过量时聚合物性能最好。

聚苯醚砒 $\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_n$ 制备方法一般是两类, 即脱卤化氢反应^[1-7]和脱盐反应^[1,4,8]。在溶液聚合的脱盐反应中, 又有单酚路线与双酚路线两种。

单酚路线所需的单体 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (单酚) 一般是由



进行部份水解制备的, 其中含有少量双酚及残留的 DDS 需要水煮提纯, 将损失大量的单酚, 使得率降低。本工作是通过分析单酚中双酚及残留的 DDS 含量, 然后根据分析结果补加 DDS (或双酚) 配成所需的官能团比, 进行共缩聚, 即以单酚路线为主的单酚与双酚路线相结合的方法制备聚苯醚砒。

* 1978年9月6日收到。

** 任祖康、陆剑英、程杰和黄德良参加了部分工作。

实 验 部 分

4-氯, 4'-羟基二苯砷的制备

在 100 升釜中投入 DDS 28.7 公斤 (100 克分子), NaOH (30%) 33.4 公斤, 二甲基亚砷 (DMSO) 48 公斤进行水解反应, 温度控制在 130—135℃, 时间为 5.5—6 小时。然后以 5 倍量去离子水稀释, 没有未反应的 DDS 析出, 将澄清液抽滤至 500 升酸化釜并加热至 80—90℃, 在搅拌下以盐酸酸化至 $\text{pH} = 4-5$, 冷却至 30—40℃, 停止搅拌, 将上层稀的 DMSO 清液抽滤至回收塔釜, 中和至中性以回收。下层粉粒状单酚再以 3—4 倍的水在搅拌下加热煮沸半小时, 冷却到 30—40℃, 抽滤除去上层清液, 如此反复直到上层清液呈中性, 大约 3—4 次。将白色粉粒状单酚烘干, 取样分析其中含有双酚及残留 DDS 的量, 即可作为聚合之用, 得率可为 93—95%。

共缩聚反应制备聚苯醚砷

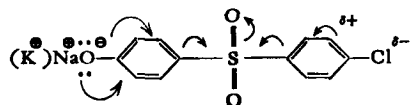
将含有 3.74% 双酚和 0.42% DDS 的单酚 16.11 公斤投入 50 升釜中, 为了配成 $[\text{Cl}]/[\text{OH}] = 1.0134$, 需补加 DDS 744 克。再投入第一步成盐所需的 NaOH 溶液 (14.53%) 16.642 公斤 (总碱量的 97%) 以及溶剂环丁砷 28 公斤、带水剂二甲苯 6000 毫升。搅拌、通氮、升温带水成盐, 酚盐析出前 (约 135℃) 体系大部份水已被带除, 这时可逐步放出二甲苯提高带水温度至 190—200℃, 使酚盐完全熔化, 维持此温度带水至尽。再加入 344.5 克 K_2CO_3 使 3% 的羟基第二步成盐, 这时产生的水继续在此温度带尽, 然后蒸出二甲苯升温至 220℃ 聚合 2 小时, η_{sp}/c 可达 0.56。降温至 200℃ 以下, 从底部出料口将粘稠聚合液以条状放入水中, 使聚合物成条, 再带水粉碎, 滤除水份 (水中环丁砷可回收), 在水煮釜中以去离子水反复水煮聚合物, 至无氯离子为止, 烘干造粒。

结 果 与 讨 论

1. 4, 4'-二氯二苯砷水解中存在的问题

4, 4'-二氯二苯砷在强极性溶剂 (DMSO) 存在下, 以 NaOH 进行部份水解制取单酚, 是亲核取代反应。我们以 1 克分子 DDS 加 440—480 克 DMSO 作溶剂, 在 130—135℃ 调节 NaOH 用量使 DDS 水解完全, 如此可免去过滤除掉未反应的 DDS 这一操作。DDS/NaOH = 1:2.5 以上可达到此要求。

在 DDS 中由于砷基是强吸电子基团, DMSO 又是强极性溶剂, 所以第一个氯原子很容易被亲核试剂 OH^- 所取代, 生成的



中酚钠端基氧原子有两个未共用电子对可与苯环形成 $p-\pi$ 共轭, 从而降低砷基对第二个取代部位的吸电性, 使第二个氯原子不易被 OH^- 取代。即使这样在制备单酚时总有少量双酚生成。从 DMSO 为 480 克/1 克分子 DDS 在 135℃ DDS 用不同量 NaOH 水解看第二个氯原子被取代的情况 (表 1 所示), 可知单酚中总含有不等量的双酚及残留的 DDS, 两者相差愈大, 对聚合影响愈大, 到一定程度聚合就无法进行。为了缩小这种影响, 过去

表 1

DDS/NaOH (克分子比)	单酚中双酚含量** (%)	单酚中 DDS 含量** (%)	单酚克分子数/ 双酚克分子数	未反应的 DDS* (%)	总的未反应 DDS (%)
1:1.8	1.71	0.46	54	14.3	14.76
1:2	1.86	0.56	50	4—5	4.56—5.56
1:2.5	2.0—3.74	0.42—0.48	24—46	无	0.42—0.48
1:3	18.6	0.29	4	无	0.29

* 反应结束后加水稀释使未反应的 DDS 沉析的量。
** 双酚及 DDS 含量的测定: 蒋安仁等,理化检验(化学分册), 1978 (5), 19, 1978 (6), 35.

表 2*

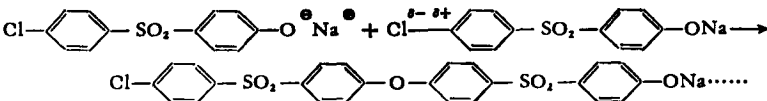
水 煮 次 数	单酚中含有双酚 (%)	单酚中含有 DDS (%)	备 注
0	1.86	0.63	粗酚得率为 82.1%, 水煮 四次得率为 69%
1	1.84	0.58	
2	1.61	0.62	
3	1.56	0.47	
4	1.47	0.48	

* 水解反应时 DDS/NaOH = 1:1.8, NaOH 是工业液碱,浓度为 29.82%.

是利用双酚在热水中的溶解度比单酚大,以反复水煮提纯,虽可除去少量双酚,但大量的单酚被水带走。从表 2 可清楚地看出,水煮四次只除去双酚 0.39% 而单酚损耗 13.1%。利用分析单酚中双酚及残留 DDS 含量的办法代替水煮提纯,然后根据分析结果补加 DDS 配成所需要的官能团比,进行共缩聚,会使单酚制备的工艺简化很多,水解条件也不用严格控制,得率一般在 93—95%。

2. 聚合反应

在强极性溶剂存在下,以单酚钠盐等进行脱盐缩聚也是亲核取代反应,是一个分子 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-\text{Na}^+$ 中的酚钠端基解离为 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-$ 作为亲核试剂去进攻另一分子的 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}^{\delta+}$ 端基,如此反复下去缩聚反应得以进行。如



由于单酚钠盐中被进攻的 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}^{\delta+}$ 端基活性不如 DDS 大,要使聚合反应能够顺利地进行,除使用强极性溶剂外,可提高反应温度,一般单酚钠盐聚合温度为 220—240℃。所以环丁砜是合适溶剂(沸点 283—287℃)。

在单酚中,双酚及 DDS 的含量相差愈大,对聚合影响愈大,如表 3 所示,因过量的酚钠端基在聚合中起着封端的作用,过量愈多愈易封端,则分子量愈低。但据分析结果,补加 DDS 配成等克分子进行聚合,不但聚合速度加快,粘度提高,而聚合也趋于稳定,结果

表 3

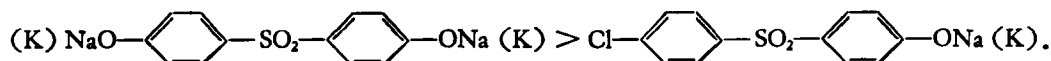
双酚含量(%)	DDS 含量(%)	聚合时间(小时)	η_{sp}/C
1.45	0.72	3	0.32
1.86	0.63	3	0.26
18.8	0.29	3	2—3 聚体

表 4

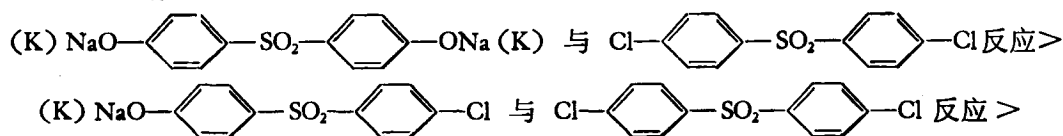
双酚含量(%)	DDS 含量(%)	53.7 克单酚中含有克分子数	补加 DDS 的克分子数	η_{sp}/C	聚合时间(小时)
1.45	0.72	0.0033 0.0013	0.0020	0.42	4
1.56	0.47	0.0034 0.0009	0.0025	0.49	3
1.61	0.62	0.0035 0.0012	0.0023	0.43	3
1.84	0.58	0.0040 0.0011	0.0029	0.42	3
1.86	0.63	0.0040 0.0012	0.0028	0.52	3
3.74	0.44	0.0080 0.0008	0.0072	0.45	3
18.8	0.29	0.0404 0.0004	0.040	0.64	3

如表 4 所示。

以部份水解法制备的单酚作为聚合的原料,实际上是以单酚路线为主的单酚与双酚路线的结合,是一个三元共缩聚体系。对 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ ($R: \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$ 或 $(K) \text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$) 中的端基氯原子来说,因 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$ 吸电性 $>$ $(K) \text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$, 则 DDS 中第一个氯原子被取代的可能性比单酚盐中的氯原子大。反过来对 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^- \text{Na}^+ (K)$ 中的酚盐来说, R 基团的吸电性愈强, $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-$ 的亲核能力愈弱,因此,作为亲核试剂,其反应活性是



所以双酚与 DDS 存在反应体系中可以加快初始聚合速度,对这个共缩聚体系,起始聚合反应明显地存在如下情况:



(K) $\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$ (K) 与

$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$ (K) 反应 >

$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$ (K) 与 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$ (K) 反应

这点可从动力学研究中得到证实^[10]。分析了这个共缩聚反应情况后,使我们能利用双酚或 DDS 某一组份过量较好地调节控制分子量,特别是 DDS 过量,如图 1 所示。

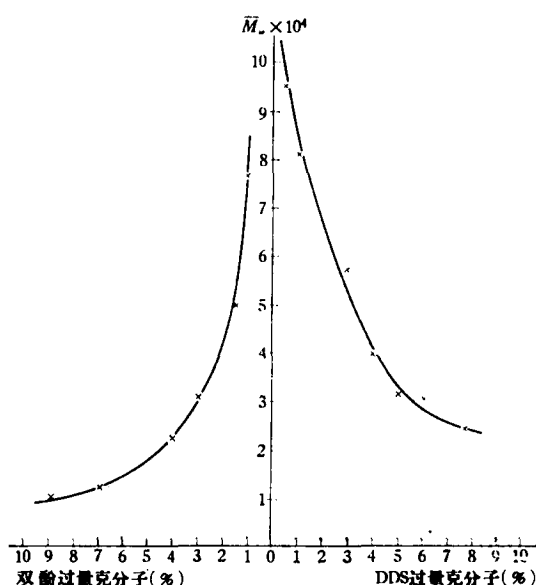


图 1 共缩聚反应中 DDS 及双酚过量,对分子量的影响

由于两种端基活性不同,在调节控制分子量的作用上有差异,同时端基不同,对聚合物的性能也有影响。单酚中含有不等量的双酚及 DDS,调节它们的克分子比进行聚合,就有三种情况,即双酚过量,等克分子及 DDS 过量。下面分别进行讨论。

(1) 4, 4'-二羟基二苯砒过量

水解法制取的单酚总是双酚含量大于 DDS,如不补加 DDS 调整克分子比而直接聚合,则双酚过量。过量的部份就起着控制分子量的作用。聚合物中羟基多于氯,其比例受投料时羟基总数与氯基团总数的比值影响,羟端基多,则聚合物性能会受到较大影响,一般是抗冲击强度及马丁温度低,耐热性较差。另外羟端基不稳定,易氧化,聚合物颜色深,流动性差,造粒及注塑成型时热稳定性也不够好。

(2) 4, 4'-二羟基二苯砒与 4, 4'-二氯二苯砒等克分子比

等克分子比进行聚合,聚合物中羟端基含量减少有利于性能提高。补加 DDS 不但使聚合稳定,速度也比双酚过量时快得多,聚合温度可从双酚过量时 240℃ 降到 230℃。反应温度降低,聚合时间缩短,对聚合物色泽变浅、透明性增加有好处。羟端基减少聚合物热稳定性增加,热分解温度提高,造粒及注塑成型的性能均有改进,抗冲击强度、马丁温度可有较大提高。

表 5

名 称	单位(立升)	编 号	DDS 过量克 分子(%)	反应温度 (°C)	聚合时间(分)	η_{sp}/c	$\eta_{sp}/c/\text{分} \times 10^3$
等克分子比	15	1	0	230	187	0.47	2.56
		2	0	230	160	0.51	3.15
DDS 过量	50	1	0.35	220—228	180	0.64	3.53
		2	0.7	216—220	150	0.51	3.47
		3	0.7	212—220	120	0.56	4.62

表 6

聚合条件及产物粘度	$[Cl]/[OH] = 0.985$ $\eta_{sp}/c = 0.49$	$[Cl]/[OH] = 1$ $\eta_{sp}/c = 0.505$	$[Cl]/[OH] = 1.02$ $\eta_{sp}/c = 0.474$
抗拉断裂强度(公斤/厘米 ²)	980	971	711
抗拉屈服强度(公斤/厘米 ²)	980	971	981
相对延伸率(%)	0	0	4.25
抗弯强度(公斤/厘米 ²)	1897	1730	1830
抗冲击强度(公斤-厘米/厘米 ²)	138	220—435 (不断)	200—627 (不断)
马丁温度(°C)	176	180—182	184
开始分解温度(°C)	492	516	518
玻璃化温度(°C)	—	230	—
击穿电压(千伏/毫米)	14.25	15.26	16.40
体积电阻(欧姆/厘米)	4.70×10^{13}	2.05×10^{17}	2.81×10^{17}
表面电阻(欧姆)	1.16×10^{16}	4.48×10^{13}	2.16×10^{15}

(3) 4, 4'-二氯二苯砜过量

等克分子聚合对聚合物性能提高已有效果, DDS 过量将会进一步提高。DDS 过量可加快起始聚合速度, 反应温度可进一步降低到 220—230°C, 有时甚至在 212—220°C 就能很好进行聚合。我们以每分钟 η_{sp}/c 增加值作为粗略地观察聚合反应快慢的数据, 如表 5 所示。一般 DDS 过量, 在 220°C 左右就可以进行聚合。以 DDS 过量来调节控制分子量, 提高聚合物性能, 比等克分子有效。

以上三种聚合所得聚合物性能从表 6 中可得到比较。

这类聚合反应从开始到 η_{sp}/c 达到 0.4 左右, 只要 2 小时, 聚合后期速度仍然减低不大, 如图 2 所示。说明有加速现象^[10], 这点在出料时要注意。聚合物热稳定性好, 从图 3 中可知此点。

3. 聚合反应中一些问题的讨论

(1) 羟基成盐时 NaOH 过量

双酚及单酚可看成是一个极弱的弱酸, 如不使它和强碱成盐, 聚合就无法进行, 所以

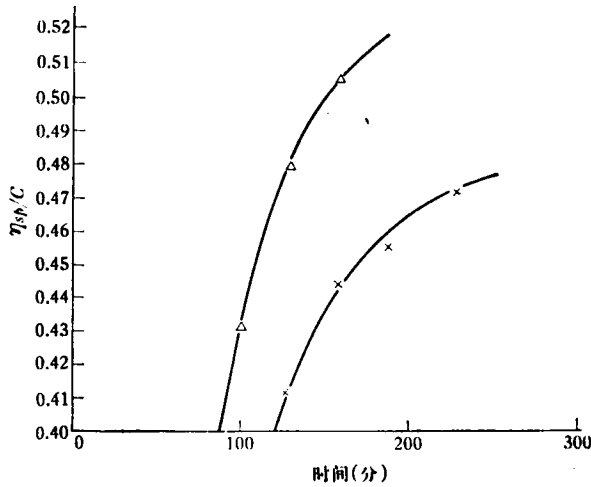


图 2 $[Cl]/[OH] = 1$ 时, 聚合后期粘度随反应时间的变化

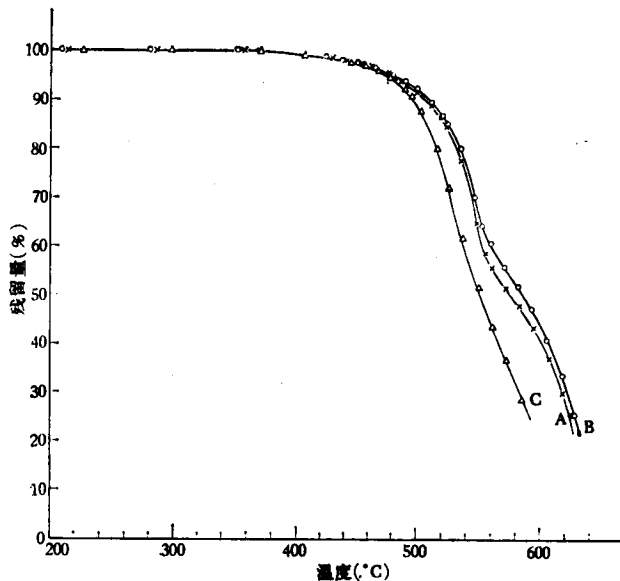


图 3 三种单体比对聚合物热稳定性的影响

(升温速度 6°C/分, 通空气: 200 毫升/分)

- A: DDS 含量过量, 单酚中 DDS 含量 0.44%, 双酚含量 3.74%, 补加 DDS 配成 $[Cl]/[OH] = 1.01$
- B: 等克分子: 单酚中 DDS 含量 0.48%, 双酚含量 2.06%, 补加 DDS 配成 $[Cl]/[OH] = 1$
- C: 双酚过量: 水煮 8 次提纯, 单酚中 DDS 含量 0.48%, 双酚含量 1.27%, 不补加 DDS 直接聚合

成盐必须完全, 否则多余的羟基就会起封端作用。但聚合是成醚键反应, 生成的氧桥又会受两边砒基吸电子影响, 易受亲核试剂的作用, 对碱不稳易断链。如 NaOH 过量, 则多余的 NaOH 就会断裂醚键, 使聚合难以进行。在 220°C 以上, 剩余的 NaOH 还会使氯端基水解, 造成酚盐过多使分子量提不高。为了避免此点, 我们采用两步法成盐, 先加所

需总碱量的 95—97%，在 200℃ 之前将水带尽，剩下 3—5% 的碱以无水 K_2CO_3 代替^[13]。 K_2CO_3 是弱碱，反应缓慢也不易完全，一般过量 5%，即在第二步成盐时加总碱量的 8—10% K_2CO_3 。只要体系水带除完全，两步法成盐聚合总是成功的。如聚合液粘度先上升快，后缓慢，颜色越变越深，这是 $NaOH$ 过量的特征，一般到这时已无补救的办法。

(2) 成盐过程水带除不尽对聚合液粘度的影响

用二甲苯作带水剂效果较好。带水可分为三个阶段，即 100—135℃ 体系中，大部份水被带除，这是第一阶段。135℃ 以后酚盐析出，盐中包藏的水份必须带尽，可逐步放出二甲苯，使温度升到 190—200℃，盐全部熔化，在此温度下一直回流到二甲苯澄清，没有微小水滴出现，这是第二阶段。维持此温度加 K_2CO_3 使剩余的酚继续成盐，并同时有 CO_2 与水出来，这部份水也应带尽，这是第三阶段。第二阶段带水最重要，如水带不尽而加 K_2CO_3 ，会使聚合液成碱性，在 220℃ 以上长时间作用下聚合物会断链，粘度下降，从图 4 中可清楚地看出这点。

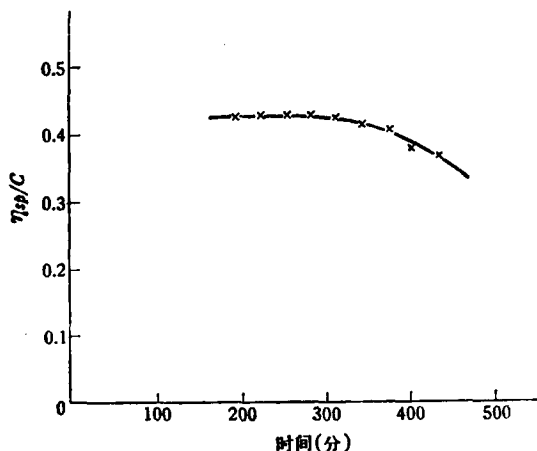


图 4 游离碱对聚合后期粘度的影响

(3) 酚过量的影响

酚过量使成盐不完全，聚合不能进行，多余的羟基起着封端作用，聚合液粘度不增或增加很慢，溶液颜色不变深，这是酚过量的特征。可逐步加 K_2CO_3 使多余的酚继续成盐，加大 N_2 流量带除水份，这时一边成盐一边聚合，可看到粘度开始逐步上升，至所需粘度范围即终止反应。一般酚过量聚合不会失败。表 7 是几次酚过量的实验结果。

表 7

*酚过量的克数	50	268	750
** η_{sp}/C	0.41	0.43	0.64

* 在 15 升釜中投料，4027 克时多加的量。

** 补加 K_2CO_3 最后聚合达到的粘度。

参 考 文 献

- [1] Rose, J. B., *Chemistry and Industry*, 1968(15), 461.
- [2] Belg, P., 667, 401; *C. A.*, 65, 15544c.
- [3] Johnson, R. N., Farnham, A. G., et al., *J. Polym. Sci.*, A-1 5(9), 2375 (1967).
- [4] *Brit. Pat.*, 1,163, 975; *C. A.*, 71, 15498c.
- [5] Cudby, M. E. A., Feasey, R. G., et al., *Polym.*, 6, 589 (1965).
- [6] Rose, J. B., *J. Polym. Sci.*, C. 1967(16), 715.
- [7] *Brit. Pat.*, 1,060,546; *C. A.*, 67, 22350g.
- [8] *Neth. Appl.*, 6611019; *C. A.*, 67, 4437i.
- [9] Newton, A. B., and Rose, J. B., *Polym.*, 13, 465 (1972).
- [10] Attwood, T. E., Newton A. B., and Rose, J. B., *British Polym. J.*, 4, 391 (1972).
- [11] Price, C. C., Shigeru Oae, "Sulfer Bonging," New York. 1962, p. 100.
- [12] Allen G., and Meainsh, *Eur. Polym. J.* 6, (2), 1635 (1970).
- [13] *Brit. Pat.*, 1,177, 183.

SOLUTION COPOLYCONDENSATION OF SALTS OF 4-CHLORO, 4-HYDROXYDIPHENYLSULPHONE, 4, 4'-DIHYDROXYDIPHENYLSULPHONE AND 4, 4'-DICHLORODIPHENYLSULPHONE

Wang Ming-jin

(Shanghai Research Institute
of Chemical Industry)

Yang Yu-liang, Yao Jing-fang

and Liu Kong-zuan

(Fudan University)

ABSTRACT

4-chloro, 4-hydroxydiphenylsulphone was prepared by the hydrolysis of 4,4'-dichlorodiphenylsulphone with sodium hydroxide in the presence of the solvent DMSO. When the molar ratio of DDS/NaOH equal to 1:2.5 the hydrolysis will be completed. The contents of 4, 4'-dihydroxydiphenylsulphone and 4, 4'-dichlorodiphenylsulphone in 4-chloro, 4-hydroxydiphenylsulphone were determined. Then according to analytical results, 4, 4'-dichlorodiphenylsulphone was added to the system of the copolycondensation at different molar ratio of (Cl)/(OH) and then copolycondensed respectively.

In the system, the end-groups of the three monomers ($\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (I), $\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ONa}$ (II) and $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (III)) exhibit different reactivities. Reactivity of the sodium phenoxide-end-group is (II) > (I), while reactivity of the chloride-end-group is (III) > (I).

In the copolycondensation the difference in molar ratio of the three monomers has noticeable effect not only on the initial copolycondensation rate, but also on the properties of polymer obtained, and in case of (Cl)/(OH) > 1 the polymer obtained will possess best properties.