高 分 子 学 报
ACTA POLYMERICA SINICA

研究论文
Research Article

DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26233
CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7711

通过含羟基聚酰亚胺的酯化与硫氧交换反应合成聚硫代酰亚胺研究

孟逸豪 吴 江 陈素怡 田立勇 张扬帆 吴彦城 甘 锋*

(五邑大学纺织科学与工程学院 江门 529020)

摘 要 含硫聚合物具有独特的物理化学性质与丰富的功能，在热防护、膜分离、贵金属回收等领域具有广阔的应用前景. 聚硫代酰亚胺是一类新型含硫聚合物，兼具刚性分子骨架与硫代酰亚胺功能结构，理论上应呈现优异的性能与丰富的功能，但通过常规合成方法难以高效制备. 本研究提出一种结合侧链酯化改性与均相硫氧交换反应的合成策略：以含羟基可溶性聚酰亚胺为前驱体，通过酯化反应将低极性烷基链引入侧链，提高聚合物在二甲苯等弱极性溶剂中的溶解性，进而以劳森试剂为硫代化试剂，在均相体系中实现聚酰亚胺中C＝O向C＝S的定向转化，合成聚硫代酰亚胺. 傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱及X射线光电子能谱等表征结果表明，聚酰亚胺中可发生近定量的硫氧交换反应. 所得聚硫代酰亚胺具有良好的溶液加工性能，薄膜的玻璃化转变温度可达230.1 ℃. 由于硫代羰基的引入，聚硫代酰亚胺对Au^{3+}、Pd^{2+}和Pt^{4+} 3种贵金属离子表现出优异的吸附选择性(去除率83.6%~99.7%)及原位还原能力，可将贵金属离子原位还原成小尺度(2~4 nm)金属纳米颗粒. 本研究拓展一类聚硫代酰亚胺合成新方法，并为此类高性能功能聚合物的合成及功能化应用提供新思路.

关键词 聚酰亚胺；聚硫代酰亚胺；硫氧交换反应；贵金属吸附

Synthesis of Polythioimides *via* Esterification and Sulfur-Oxygen Exchange Reaction of Hydroxyl-containing Polyimides

Yi-hao Meng, Jiang Wu, Su-yi Chen, Li-yong Tian, Yang-fan Zhang, Yan-cheng Wu, Feng Gan*

(*College of Textile Science and Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020*)

Abstract Sulfur-containing polymers possess unique physicochemical properties and diverse functionalities, making them promising candidates for applications in thermal protection, membrane separation, and precious metal recovery. Polythioimides, as a new class of sulfur-containing polymers, feature rigid molecular backbones and distinctive thioimide repeating units, and are expected to exhibit both excellent performance and rich functionalities. However, conventional synthetic methods are inadequate for the efficient preparation of high-molecular-weight polythioimides. In this work, we proposed a combined strategy of side-chain esterification and homogeneous sulfur-oxygen exchange reaction. A hydroxyl-containing soluble polyimide was used as the precursor, and low-polarity alkyl chains were introduced onto the side chains through esterification to improve the polymer solubility in weakly polar solvents such as *p*-xylene. Subsequently, Lawesson's reagent was employed as the thionation agent to achieve the quantitative conversion of C＝O to C＝S within the imide rings under homogeneous conditions, affording polythioimides. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterizations confirmed the occurrence of near-quantitative sulfur-oxygen exchange. The resulting polythioimides exhibited good solution processability, and the glass transition temperature of the obtained films reached 230.1 ℃. Moreover, the polythioimides displayed excellent adsorption selectivity (removal efficiency: 83.6%−99.7%) toward Au^{3+}, Pd^{2+} and Pt^{4+}, as well as *in situ* reduction capability, enabling the formation of metal nanoparticles

Received 2026-07-02, Accepted 2026-07-30, Published online .

* Corresponding author, E-mail: gf@dhu.edu.cn

with small dimensions (2−4 nm). This work expands the synthetic methodology for polythioimides and offers new insights into the synthesis and functionalization of high-performance functional polymers.

Keywords Polyimide; Polythioimide; Sulfur-oxygen exchange reaction; Precious metal adsorption

引用: 孟逸豪, 吴江, 陈素怡, 田立勇, 张扬帆, 吴彦城, 甘锋. 通过含羟基聚酰亚胺的酯化与硫氧交换反应合成聚硫代酰亚胺研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26233.

Citation: Meng, Y. H.; Wu, J.; Chen, S. Y.; Tian, L. Y.; Zhang, Y. F.; Wu, Y. C.; Gan, F. Synthesis of polythioimides *via* esterification and sulfur-oxygen exchange reaction of hydroxyl-containing polyimides. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26233.

含硫聚合物是一类重要的功能高分子材料，品类丰富、功能多样，其中聚苯硫醚、聚醚砜等商业化品种已在热防护、膜分离等领域获得广泛应用[1,2]. 含硫聚合物的功能多样性源于硫元素独特的物理化学性质，硫元素具有特殊的电子结构、较高的极化率以及丰富的氧化还原态，这些内在属性使其成为赋予聚合物多重功能的关键结构单元[3]. 譬如，硫原子的摩尔折射率(R=7.9 cm^3/mol)远高于氧原子(1.6 cm^3/mol)，基于Lorentz-Lorenz方程，将其引入聚合物可有效提升材料的折光指数，从而赋予聚合物高折光特性[4]；再如，硫代羰基(C＝S)作为典型的软碱配体，基于软硬酸碱(HSAB)理论，可实现对软酸型贵金属离子(Au^{3+}、Pd^{2+}、Pt^{4+}等)高选择性配位吸附[5]；此外，二硫键、硫酯键等结构具有动态共价键特性，可赋予聚合物自修复、可降解、动态可回收等功能[6~8]. 鉴于含硫聚合物丰富的功能性和广阔的应用前景，新型含硫聚合物的分子设计与合成方法探索已成为高分子科学领域的重要研究方向.

合成方法创新是制备功能含硫聚合物的关键. 目前，含硫聚合物的主要合成路线已发展出涵盖缩聚、开环聚合、加聚、基于单质硫的聚合及含硫单体共聚等在内的多元体系：其中，以硫化钠与二卤代苯缩聚制备聚苯硫醚为代表的经典缩聚法已实现工业化[9]；开环聚合利用环硫化物、硫代内酯等单体可实现分子结构的精准调控[10]；而直接利用廉价单质硫与烯烃等进行反硫化、多组分聚合物的绿色路线，因产物含硫量极高(可达50%~90%)、路线简易等特性而成为近年来的研究热点[11,12]；此外，利用二硫化碳(CS_2)共聚以及通过聚合物后修饰等方法，则进一步丰富了含硫高分子的构建路径，共同构成了从传统工业材料到新型功能高分子的完整合成策略[13~15]. 上述研究为功能含硫聚合物的开发提供了重要启示，并极大地拓展了其结构多样性与功能应用范围.

聚硫代酰亚胺(polythioimide)，是一类特殊的含硫聚合物，其分子主链具有高度刚性的骨架结构和独特的硫代酰亚胺重复单元，理论上应兼具优异的热性能和丰富的功能性. 然而，与线性含硫聚合物不同，具有杂环结构的聚硫代酰亚胺难以通过常规方法合成. 从合成策略分析，以聚酰亚胺为前驱体，将其酰亚胺环中的氧原子替换为硫原子，是合成聚硫代酰亚胺的一条可行途径(图1a). 这一思路已在小分子硫代化合物的合成中得到验证，劳森试剂能够使酮、酯、酰胺等小分子化合物中的羰基(C＝O)发生近定量的硫氧交换反应，转化为硫代羰基(C＝S)[16,17]. 然而，对于高分子量的聚酰亚胺而言，其主链刚性强且分子链堆砌程度高，热力学稳定性高，因此在高分子层面实现高效的硫氧交换反应仍面临较大挑战.

本课题组近期发现，聚酰亚胺与劳森试剂之间的溶解性不匹配是其难以进行硫氧交换反应的关键因素[18]. 具体而言，高性能聚酰亚胺通常仅溶于二甲基酰亚胺、*N*-甲基吡咯烷酮等强极性非质子溶剂，而劳森试剂需在苯、二甲苯等弱极性溶剂中方可有效反应，两者所需溶剂的介电常数相差逾10倍，致使反应体系呈非均相状态，导致硫氧交换反应难以顺利进行. 因此，实现聚酰亚胺与劳森试剂在溶剂体系中的有效匹配，降低酰亚胺环的反应能垒，是实现其骨架硫氧交换反应的关键. 前期工作已证明[18]，通过侧链硅醚化改性可实现聚酰亚胺在二甲苯中的有效溶解，从而实现此类聚硫代酰亚胺的合成. 然而，作为一种新合成路径，该策略在方法学上的广度仍有待拓展，硅醚化仅作为多种可能的侧链工程方案之一，其他化学改性路径是否同样能够实现这一目标，尚缺乏系统探索.

针对此，为进一步拓展聚硫代酰亚胺合成方法学，本研究以含羟基聚酰亚胺为前驱体，提出了一种结合侧链酯化改性与硫氧交换反应的合成策略，高效合成聚硫代酰亚胺(图1b). 具体为：首先，以商

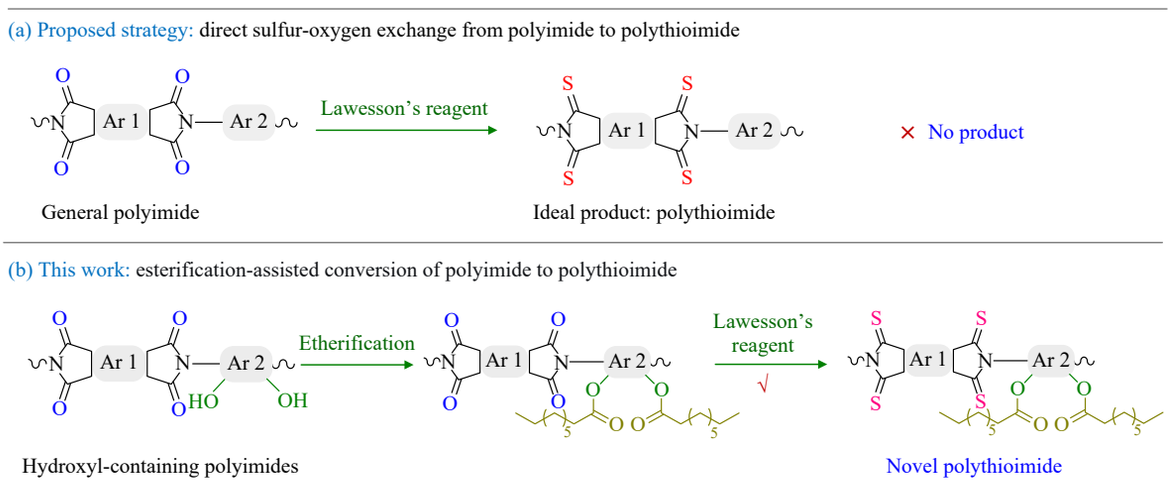


Fig. 1 (a) Idealized sulfur-oxygen exchange route for polyimide and (b) the combined esterification and sulfur-oxygen exchange strategy proposed in this work.

业化单体合成含侧挂羟基的聚酰亚胺前驱体PI-OH；其次，利用酚羟基的反应性，通过酯化反应将低极性的烷基链引入聚酰亚胺侧链，赋予其在等弱极性溶剂中的良好溶解性；最后，以劳森试剂为硫代化试剂，在均相反应体系下，使聚酰亚胺主链中的酰亚胺羰基定向转化为硫代羰基，获得目标聚硫代酰亚胺(图1b). 傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振波谱(NMR)及X射线光电子能谱(XPS)等表征表明，聚酰亚胺中酰亚胺环可发生近定量的硫氧交换反应. 所得聚硫代酰亚胺兼具良好的加工性能和优异的热稳定性. 此外，该类材料对 Au^{3+}、Pd^{2+}和 Pt^{4+} 3种贵金属离子表现出选择性吸附与原位还原能力. 本研究发展了一条从聚酰亚胺到聚硫代酰亚胺的高效合成路线，使用廉价酯化试剂，操作简便，且酯键对水汽具有较高的稳定性. 可为同类高性能聚合物的设计与功能化开发提供方法借鉴.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

4,4′-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸酐(6FDA，>99%)、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(APAF，>98%)、2,2′-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB，>98%)均购自北京中科拓展科技有限公司. 劳森试剂(Lawesson's reagent，97%)、辛酸酐(>98%)、三乙胺(TEA，>99%)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF，>99.5%)、对二甲苯(>99%)、乙醇(>99%)均为分析纯，购自国药试剂有限公司. 金属离子标准溶液(1000 mg/L)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心.

1.2 实验过程

1.2.1 含羟基聚酰亚胺的合成

如图2(a)所示合成路线，合成具有6FDA-APAF/TFMB (10-5-5)结构的含羟基可溶性聚酰亚胺(PI-OH). 具体步骤如下：将6FDA (4.442 g，10 mmol)、APAF (1.831 g，5 mmol)和TFMB (1.602 g，5 mmol)溶于NMP (80 mL)中，室温下搅拌至完全溶解，室温搅拌反应12 h，随后升温至180 ℃反应12 h，持续通氮气保护. 反应结束后，将粘稠溶液缓慢倒入乙醇(500 mL)中，析出纤维状聚合物. 过滤收集，用乙醇反复洗涤，于80 ℃真空干燥24 h，得白色纤维状PI-OH，备用，产率95.6%. ^{1}H-NMR (500 MHz，DMSO-d_6，δ)：10.45，8.27，8.17，8.08，8.04，7.98，7.91~7.83，7.74，7.52，7.26，7.10. ^{13}C-NMR (126 MHz，DMSO-d_6, δ)：166.48~166.13 (C=O，imide)，155.36，138.04，136.10，133.88，133.50，133.10，132.83，130.67，125.18，124.98，124.73，122.88，122.80，118.89，117.34. FTIR (ATR，cm^{-1})：3230 (—OH)，1786 (C=O，imide)，1724 (C=O，imide)，1659，1368，1248，1174，747. 凝胶渗透色谱(GPC)：M_w=8.2×10^4 g/mol，M_n=4.5×10^4 g/mol，$Đ$=1.81.

1.2.2 酯化改性聚酰亚胺的合成

如图2(b)所示合成路线，具体步骤：将PI-OH (1 mmol，0.921 g，按聚合物重复单元分子量计)、辛酸酐(5 mmol)、三乙胺(5 mmol，0.506 g)及无水DMF (20 mL)加入50 mL圆底烧瓶中，氮气保护下于室温搅拌反应12 h. 反应结束后，将混合液缓慢倒入搅拌的乙醇(400 mL)中，析出沉淀. 过滤收集，

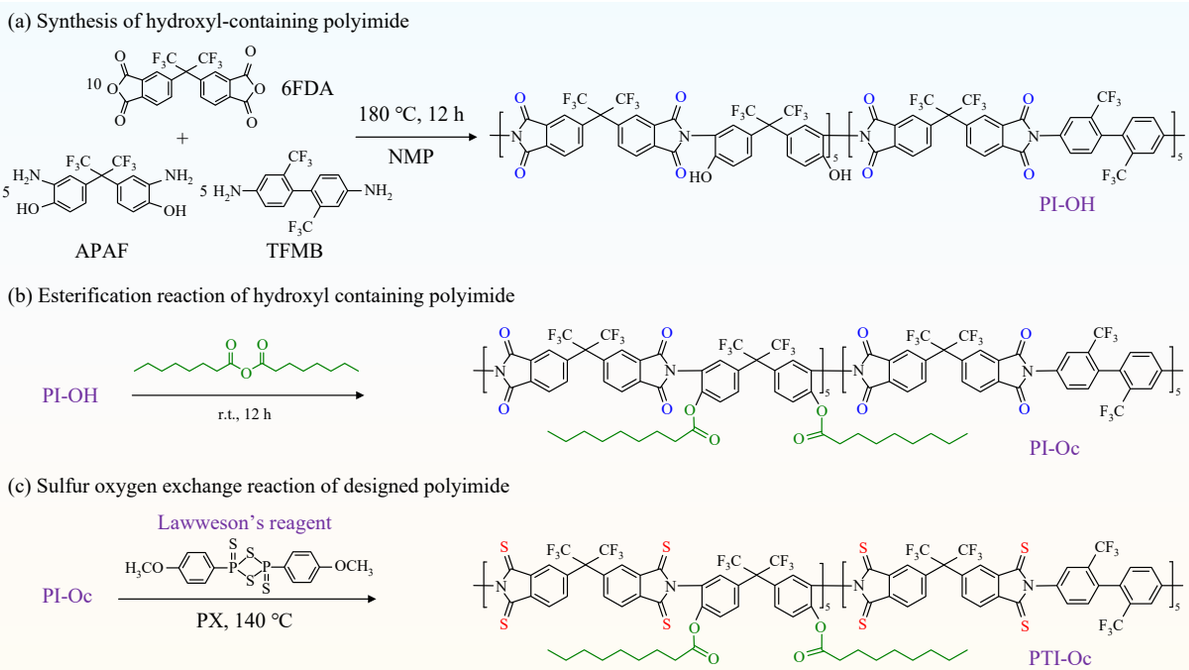


Fig. 2 (a) Synthesis of polyimide (PI-OH); (b) Esterification of PI-OH to PI-Oc; (c) Sulfur-oxygen exchange reaction of PI-Oc.

用乙醇充分洗涤，于 60 ℃真空干燥 12 h，得白色纤维状 PI-Oc，备用，产率 92.8%. ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.16, 8.07, 8.03, 7.98, 7.88, 7.77, 7.68, 7.56, 7.54, 7.49, 2.47, 1.63, 1.24, 0.87. ^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 170.59 (C=O, ester), 165.55~164.77 (C=O, imide), 147.14, 139.52, 139.26, 136.33, 136.16, 132.74, 132.61, 132.44, 132.15, 131.81, 130.34, 130.11, 129.86, 128.19, 126.43, 125.54, 124.86, 124.50, 124.25, 124.10, 123.89, 123.24, 122.56, 122.21, 122.06, 119.89, 65.28, 63.89, 34.24, 31.50, 29.19, 28.79, 24.70, 22.61, 22.49, 14.05. FTIR (ATR, cm^{-1}): 2861, 1776 (C=O), 1725 (C=O), 1493, 1386, 1247, 1135, 717. GPC: M_w=7.7×10^4 g/mol, M_n=4.2×10^4 g/mol, $Đ$=1.83.

1.2.3 酯化改性聚酰亚胺的硫氧交换反应

图 2(c)为 PI-Oc 的硫氧交换反应路线图. 具体步骤如下，将 PI-Oc (1 mmol，按聚合物重复单元分子量计)溶于对二甲苯(30 mL)中，待完全溶解后加入劳森试剂(5 mmol)，氮气保护下于 140 ℃反应 6 h. 反应液变为黄色，冷却后缓慢倒入乙醇(400 mL)中，析出黄色沉淀. 过滤收集，用乙醇反复洗涤，于 60 ℃真空干燥 12 h，得黄色纤维状 PI-Oc，备用，产率 88.1%. ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.06, 7.90~7.81, 7.79~7.70, 7.54, 7.48~7.43, 2.47, 1.63, 1.24, 0.87. ^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 196.00 (C=S), 170.11 (C=O), 147.80, 134.84, 130.45, 124.04, 55.48, 34.27, 31.46, 28.72, 24.75, 22.48, 14.01. FTIR (ATR, cm^{-1}): 2860.00, 1755.68 (C=O, ester), 1306.20 (C=S), 1245.10, 1200.90, 1131.90. GPC: M_w=6.1×10^4 g/mol, M_n=3.4×10^4 g/mol, $Đ$=1.79.

1.3 测试方法

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试：采用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪，扫描范围 500~4000 cm^{-1}，采用衰减全反射模式(ATR-FTIR)测试所得聚合物的红外光谱图.

核磁共振波谱(NMR)测试：采用 Bruker Avance NEO 500 MHz 型核磁共振波谱仪，以氘代二甲基亚砜或氘代氯仿为溶剂，室温测定聚合物的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 谱图.

聚合物分子量测试：采用 Agilent 1260 Infinity II 型凝胶渗透色谱仪(GPC)，以 *N*,*N*-二甲基甲酰胺为流动相，于 25 ℃下测定聚合物的重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)及多分散系数($Đ$).

溶解度参数(HSP)计算：聚合物 Hansen 溶解度参数采用 HSPiP 软件(6th Edition 6.0.04)进行计算. 将聚合物的重复单元结构输入软件，通过内置的 Yamamoto-Molecular Break 算法自动估算各聚合物的 Hansen 溶解度参数. HSP 由 3 个分量组成，即色散力参数(δ_d)、极性参数(δ_p)和氢键参数(δ_h). 代表性溶剂的 HSP 参数调用软件内置数据库获取.

聚合物溶解性测试：将 10 mg 聚合物样品置于 2 mL 溶剂中，室温静置 24 h 并定期振荡，按常规分级标准判定溶解程度：++ (室温可溶)、+ (加热

可溶)、±(溶胀或部分溶解)、−(不溶).

X射线衍射(XRD)测试：采用Rigaku Smart Lab型X射线衍射仪，Cu Kα射线(λ=0.154 nm)，管电压40 kV，管电流40 mA，扫描范围2θ=5°~80°，扫描速率5 (°)/min.

动态热机械分析(DMA)测试：采用TA Instruments Q850型动态热机械分析仪，拉伸模式，频率1 Hz，振幅15 μm，升温速率5 ℃/min，温度范围室温至400 ℃，氮气气氛.

荧光光谱测试：采用Hitachi F-4600型荧光分光光度计测试聚合物薄膜的荧光光谱图，聚合物薄膜厚度约30 μm，狭缝宽度均为5 nm.

X射线光电子能谱(XPS)测试：采用Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪测试所得样品的XPS能谱图，Al Kα射线，通能为50 eV.

透射电子显微镜(TEM)测试：采用Talos F200X G2场发射透射电子显微镜测试纳米离子形貌，加速电压为200 kV.

金属离子吸附实验：将金属离子标准溶液(1000 mg/L)用去离子水稀释至100 mg/L，溶液pH≈1. 准确称取PTI样品(10 mg)置于10 mL金属离子溶液中，于室温下振荡吸附24 h. 吸附结束后，用0.22 μm聚四氟乙烯(PTFE)微孔滤膜过滤，收集滤液. 采用ICP-OES (PerkinElmer Optima 8300型电感耦合等离子体发射光谱仪)测定滤液中残余金属离子浓度. 金属离子去除率(removal efficiency, RE)按公式(1)计算：

$$\mathrm{RE}=\frac{c_0-c_t}{c_0}\times 100\% \tag{1}$$

其中，c_0为初始金属离子浓度(mg/L)，c_t为吸附平衡后金属离子浓度(mg/L).

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构表征

首先，通过6FDA、APAF和TFMB单体共聚合成了含羟基的可溶性聚酰亚胺PI-OH (图2a). APAF结构中的酚羟基为后续酯化改性提供了活性反应位点，而6FDA、TFMB、APAF中的三氟甲基赋予聚合物良好的溶解性，使其可在温和条件下进行均相接枝反应. 由FTIR谱图可知(图3a)，3230 cm^{-1}处宽峰归属可归属为PI-OH在那个酚羟基的O—H伸缩振动，1786和1725 cm^{-1}处可归属于酰亚胺环C=O的不对称与对称伸缩振动. ^{1}H-NMR谱(图3b)中，δ=10.45处酚羟基质子信号清晰可见，证实羟基成功引入. 随后，通过酯化反应将烷基侧链引入PI-OH侧链(图2b). FTIR谱图(图3a)显示，酯化后PI-OH中3300~3500 cm^{-1}的羟基特征吸收峰完全消失，证实羟基被完全酯化. ^{1}H-NMR谱(图3b)中，δ=10.45处酚羟基信号消失，同时在δ=0.87~2.47处出现烷基质子信号，表明烷基酯结构成功引入聚合物侧链. 上述结果表明，通过侧链酯化反应可成功制备酯化改性聚酰亚胺(PI-Oc).

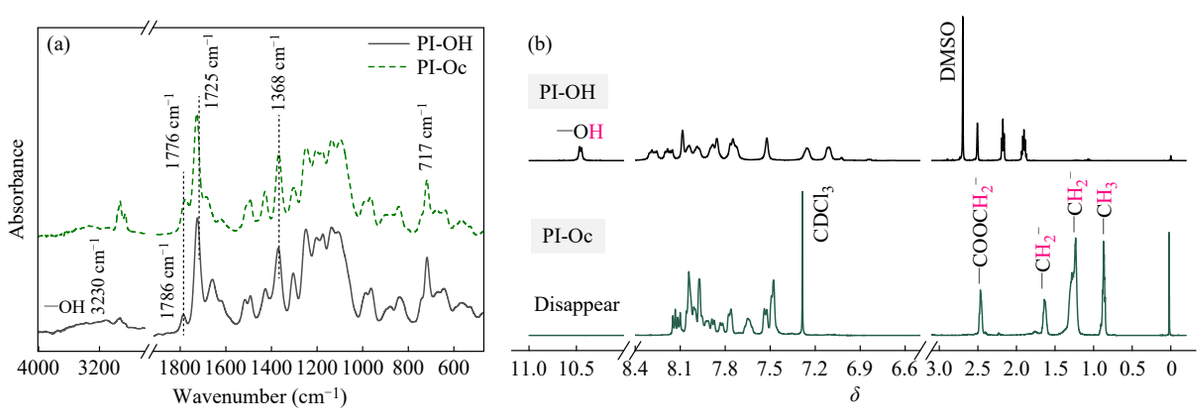


Fig. 3 (a) FTIR spectra and (b) ^{1}H-NMR spectra of PI-OH and PI-Oc.

溶解性是决定聚酰亚胺能否进行均相硫氧交换反应的关键因素. 根据Hansen溶解度参数理论，溶解性可通过色散参数(δ_d)、极性参数(δ_p)和氢键参数(δ_h)进行经验预测[19]. PI-OH、PI-Oc及代表性溶剂的溶解度参数列于表1. PI-OH因具有高极性δ_p (5.0 MPa$^{1/2}$)和强氢键能力δ_h (3.2 MPa$^{1/2}$)，仅溶于DMF、NMP、DMSO等强极性非质子溶剂，不溶于二甲苯等弱极性溶剂. 劳森试剂需要在弱极性溶剂(如苯、甲苯、二甲苯)中才能有效反应，两者介电常数相差逾10倍，导致传统反应体系为非均

Table 1 Hansen solubility parameters of polymers and related solvents.

Entry	δ_d (MPa$^{1/2}$)	δ_p (MPa$^{1/2}$)	δ_h (MPa$^{1/2}$)	Solubility in PX
PI-OH	18.7	5.0	3.2	−
PI-Oc	17.9	2.0	2.1	++
PTI-Oc	18.4	5.9	3.9	++
DMSO	18.4	16.4	10.2	
$CHCl_3$	17.0	7.4	7.1	
P-xylene	17.8	1.0	3.1	
Toluene	18.0	1.4	2.0	
Benzene	18.4	0.0	2.0	

相[20]. 引入长链烷基酯后，改性聚酰亚胺的溶解度参数中极性、色散和氢键三组分均显著降低. PI-Oc 的溶解度参数(δ_d=17.9，δ_p=2.0，δ_h=2.1)与对二甲苯(δ_d=17.8，δ_p=1.3，δ_h=1.0)近乎匹配，随后通过实验证实，所得PI-Oc在二甲苯等非极性溶剂中具有良好的溶解性，为后续均相硫氧交换反应奠定了基础.

随后，以二甲苯为溶剂，酯化改性聚酰亚胺与劳森试剂在均相条件下进行硫氧交换反应. 图4(a)为PI-Oc及产物PTI-Oc的FTIR谱图. 由图可知，经硫氧交换反应后，归属于酰亚胺基团的特征吸收峰(1776 cm^{-1})消失，同时PTI-Oc在1300 cm^{-1}附近归属于硫代酰亚胺基团中C=S键伸缩振动的吸收峰显著增强. 值得注意的是，PTI-Oc在1724 cm^{-1}处的吸收峰在反应后仍清晰可辨，推测属于聚合物中侧链酯基信号. ^{13}C-NMR谱(图4b)进一步确认了这一结果：PTI-Oc中酯基C=O信号(δ=170.1)保持不变，而酰亚胺环C=O信号(δ=165.5)完全消失，同

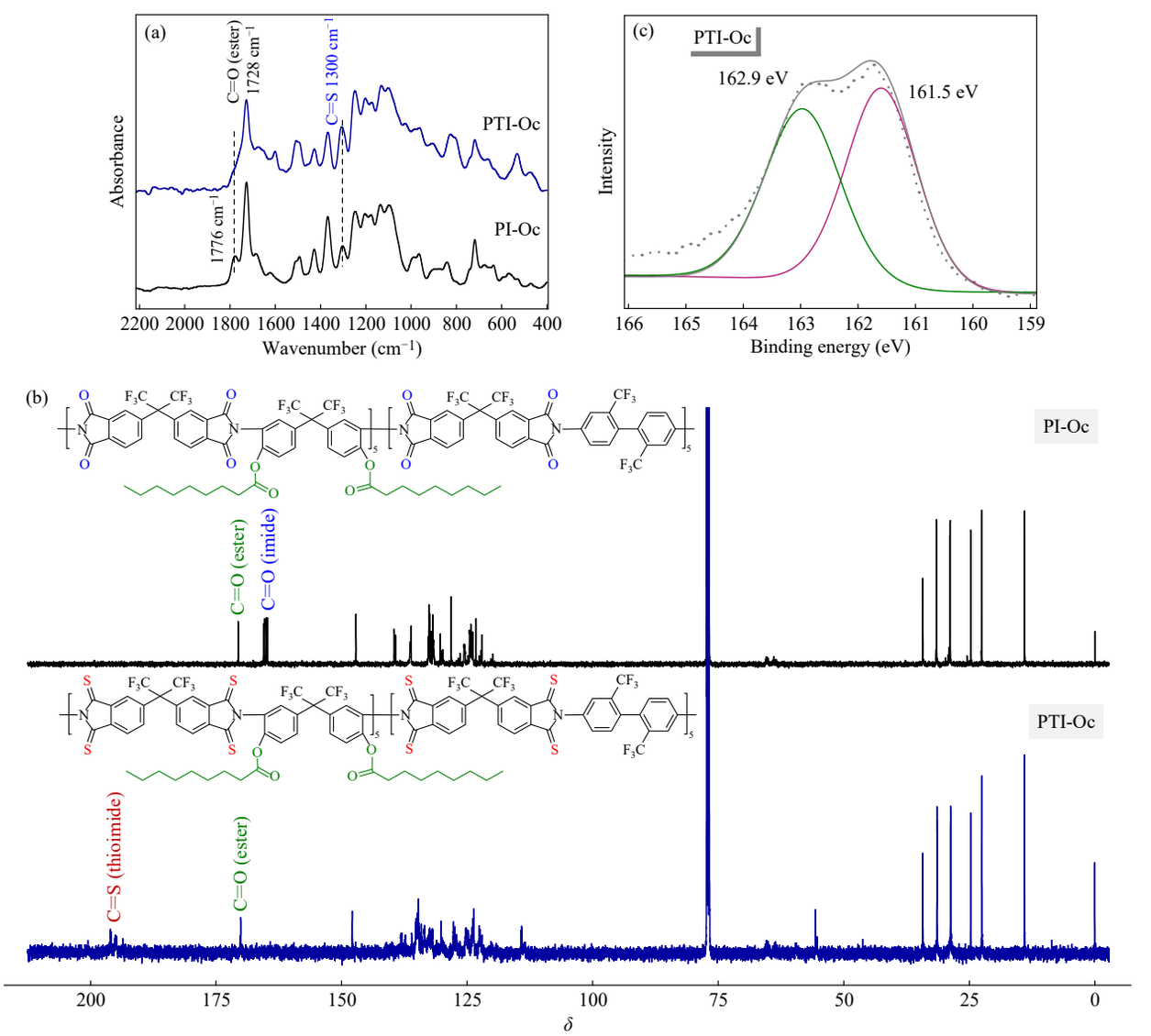


Fig. 4 (a) FTIR spectra, (b) ^{13}C-NMR spectra, and (c) XPS spectra of PI-Oc and PTI-Oc.

时于δ=196.0处出现典型的C=S特征信号[21]. 表明，PI-Oc中酰亚胺环发生了近定量的硫氧交换反应，且所引入的酯基未参与硫氧交换反应.

XPS分析(图4c)显示，PTI-Oc在162.9和161.5 eV处呈现2个清晰的结合能峰，分别对应于C=S的S $2p_{1/2}$和S $2p_{3/2}$自旋轨道，进一步证实了C=S的形成[22]. 由此可知，通过对聚酰亚胺进行酯化改性以改善其在二甲苯中的溶解性，再与劳森试剂进行均相反应，可成功实现聚酰亚胺向聚硫代酰亚胺的近定量转化.

GPC测试结果显示，酯化前后PI-OH (M_n=4.5×10^4 g/mol)与PI-Oc (M_n=4.2×10^4 g/mol)分子量相近，表明酯化反应未对主链造成明显损伤. 经高温硫氧交换反应后，PTI-Oc分子量有所下降(M_n=3.4×10^4 g/mol)，表明硫氧交换反应过程中聚合物存在一定程度主链降解. 但由于起始聚合物分子量较高，所得PTI-Oc仍具有较高分子量，可满足溶液成膜加工的要求(见下文).

2.2 聚合物的性能研究

随后，进一步考察酯化改性与硫氧交换改性对聚合物性能的影响. 所得聚合物在常规有机溶剂中均具有良好的溶解性(表2)，PI-Oc和PTI-Oc在对二甲苯和甲苯中亦表现出良好的溶解性，且可溶于DMSO、NMP、DMF、DMAc、$CHCl_3$等多种有机溶剂，可满足旋涂、浇铸、纺丝等溶液加工需求. 基于此，本研究采用溶液浇铸法制备了透明韧性薄膜，并进一步表征所得聚合物的荧光、聚集态结构及热性质. 由薄膜紫外光照照片(365 nm，图5a)及固体荧光光谱(图5b)可知，引入酯化侧链后，PI-Oc的相对荧光强度较PI-OH显著增强，可归因于

Table 2 Solubility of the polymers obtained in this work in common organic solvents.

Polymer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PI-OH	–	–	++	++	++	++	++	±	–	–	–	–
PI-Oc	–	–	±	++	++	++	++	++	++	–	++	++
PTI-Oc	–	–	±	++	++	++	++	++	++	–	++	++

1: EtOH; 2: MeOH; 3: DMSO; 4: NMP; 5: DMAc; 6: DMF; 7: *m*-cresol; 8: CH_2Cl_2; 9: $CHCl_3$; 10: acetone; 11: *p*-xylene; 12: toluene.

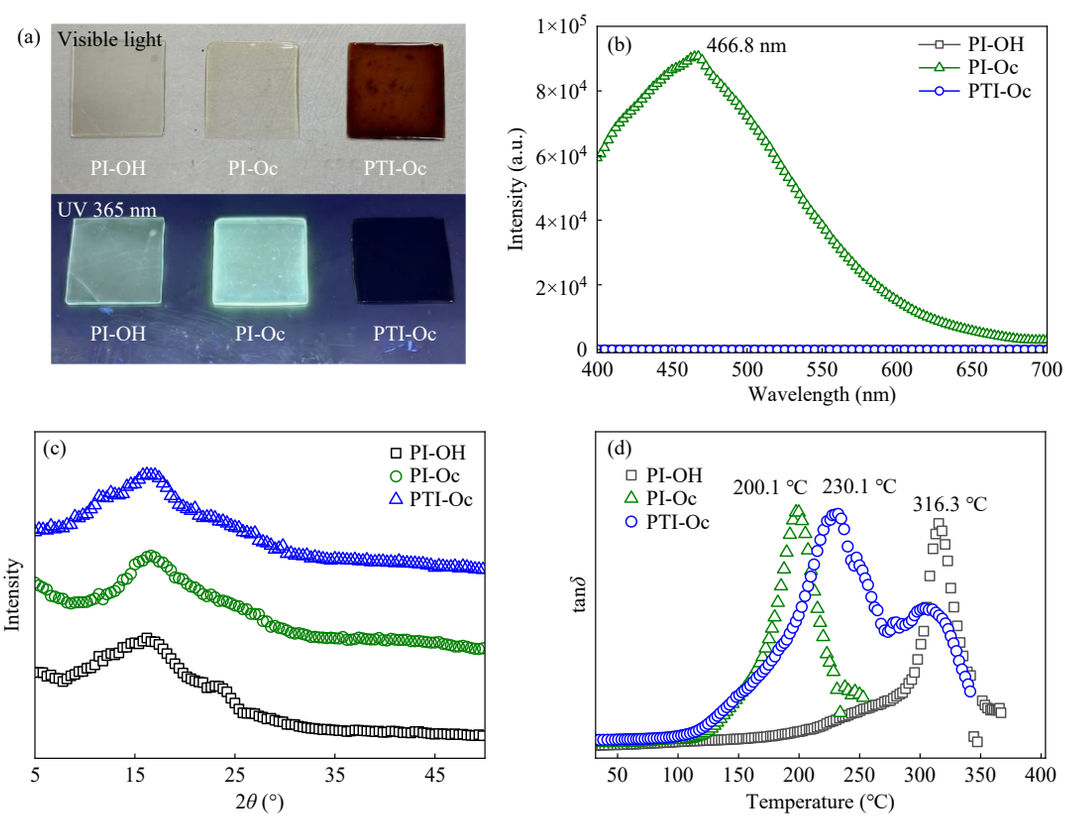


Fig. 5 (a) Photographs of polymer films visible light and UV irradiation (365 nm); (b) Fluorescence spectra, (c) XRD patterns, and (d) temperature dependence of DMA loss tangent (tanδ).

长链烷基的位阻效应削弱了分子链间的紧密堆积，从而有效抑制了酰亚胺基团与芳环之间的分子间电荷转移(CT)，使其荧光信号强化[23]. 经硫氧交换反应后，PTI-Oc的荧光发生猝灭，根据文献报道，该现象可能归因于C=S键的引入将显著增加分子系间窜越(ISC)效率，并完全抑制辐射跃迁，使得聚合物荧光淬灭[24]. XRD结果(图5c)显示，所有聚合物在2θ≈15°~20°范围内呈现弥散衍射峰，表明其具有无定形结构特征. 动态热机械分析(图5d)表明，PI-OH、PI-Oc和PTI-Oc的玻璃化转变温度(T_g)分别为316.3、200.1和230.1 ℃. PI-OH较高的T_g可归因PI-OH分子链间的氢键作用；通过酯化反应引入柔性长链烷基后，聚合物的氢键网络被破坏，且分子链间距离增大，链段运动能力增强，导致T_g显著降低至200.1 ℃；经硫氧交换后，PTI-Oc的T_g回升至230.1 ℃，这可能是由于C=S键的原子半径和极化率大于C=O，增强了分子链间的相互作用力，提高了链刚性和链段运动能垒，使其玻璃化转变温度提升[25].

2.3 聚硫代酰亚胺对贵金属离子的吸附与还原性能

因硫代羰基基团的引入，聚硫代酰亚胺理论上具有潜在的金属配位、识别等功能[22,26]. 基于此，本研究进一步评估所得PTI-Oc对贵金属(Pd^{2+}、Au^{3+}、Pt^{4+})及一系列常见金属离子(Cr^{3+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+})的吸附行为. 首先，比较PI-OH、PI-Oc与PTI-Oc对Au^{3+}的吸附性能. 如图6(a)所示，经24 h吸附后，PI-OH与PI-Oc对Au^{3+}的去除率为1.2%~1.4%，吸附能力较弱；而经硫氧交换反应后，PTI-Oc对Au^{3+}的去除率高达99.1%. 该显著差异表明，聚合物主链中的C=S键是赋予PTI-Oc优异贵金属离子捕获能力的核心结构单元，而羟基与酯基对该吸附过程均无明显贡献. 如图6(b)所示，PTI-Oc对Pd^{2+}、Pt^{4+} 2种贵金属离子均表现出优异的吸附能力. 经24 h吸附，PTI-Oc对Pd^{2+}、Pt^{4+}的去除率分别为99.1%和83.6%，可实现对上述贵金属离子的高效吸附. 为验证吸附选择性，进一步考察了PTI-Oc对5种常见廉价金属离子溶液的吸附行为. 研究发现，所得PTI-Oc对Cr^{3+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}等常见金属离子的吸附能力较弱. 该选择性吸附特性可依据软硬酸碱(HSAB)理论解释. 即PTI骨架中C=S基团作为软碱，对软酸型金属物种(如Pd^{2+}、Au^{3+}、Pt^{4+}等)具有强亲和力，通过配位驱动实现选择性吸附富集[27]. 相比之下，硬酸(Cr^{3+})和交界酸(Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Fe^{2+})与软碱位点相互作用极弱，因此吸附率极低(8.7%~14.1%).

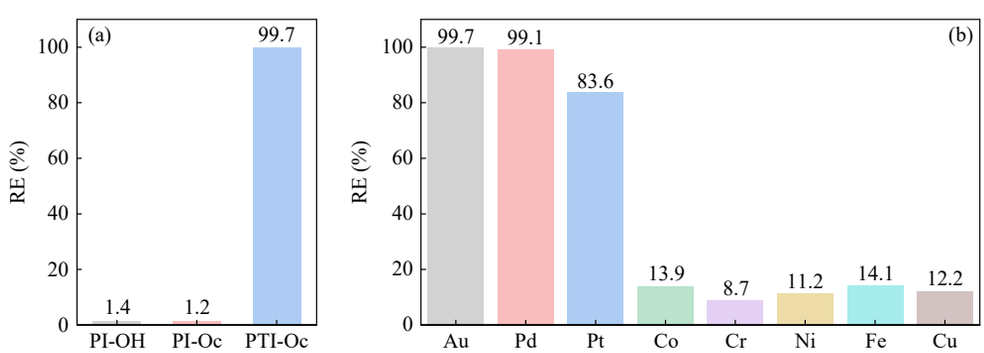


Fig. 6 (a) Comparison of Au^{3+} adsorption performance among PI-OH, PI-Oc, and PTI-Oc; (b) Adsorption performance of PTI-Oc toward various metal ions (Au^{3+}, Pd^{2+}, Pt^{4+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}).

值得注意的是，PTI-Oc在吸附贵金属离子后表面呈现明显金属光泽，初步暗示所吸附的金属离子可能已被还原为其单质态. 为验证该推测，进一步表征吸附Pd^{2+}、Au^{3+}及Pt^{4+}后的PTI-Oc-金属复合物的X射线能谱. 以Pd吸附体系为例，吸附后的PTI-Oc-Pd样品，其Pd精细谱中336.4和341.7 eV处出现2个特征峰(图7a1)，分别归属于Pd^0的$3d_{5/2}$和$3d_{3/2}$自旋轨道分裂峰，而未检测出Pd^{2+}的特征峰(约337.0和约343.0 eV)，证实Pd^{2+}被还原为Pd^0[28]. 与此同时，吸附后XPS全谱中均检测到典型的硫酸根(SO_4^{2-})特征信号，表明部分C=S基团在还原贵金属离子的过程中被氧化为硫酸根物种，即C=S键充当电子供体，从而表现出还原性(图7a2)[29]. 这一推断进一步得到XPS S 2p和N 1s谱的佐证：S 2p结合能从162.9/161.5 eV移至163.4/161.9 eV(图7a2)，归因于C=S中S原子向金属离子发生电荷转移，导致其电子密度降低、屏蔽效应减弱，从而结合能升高[22]；N 1s谱(图7a3)中401.0 eV处出现新峰，可归属为Pd与C=S−N的配位结构，表明配位作用先捕获Pd^{2+}，随后通过电荷转移实现原位还原[26]. 类似地，Au^{3+}吸附后，XPS谱中Au $4f_{7/2}$和Au $4f_{5/2}$的结合能分别位于83.8和87.5 eV

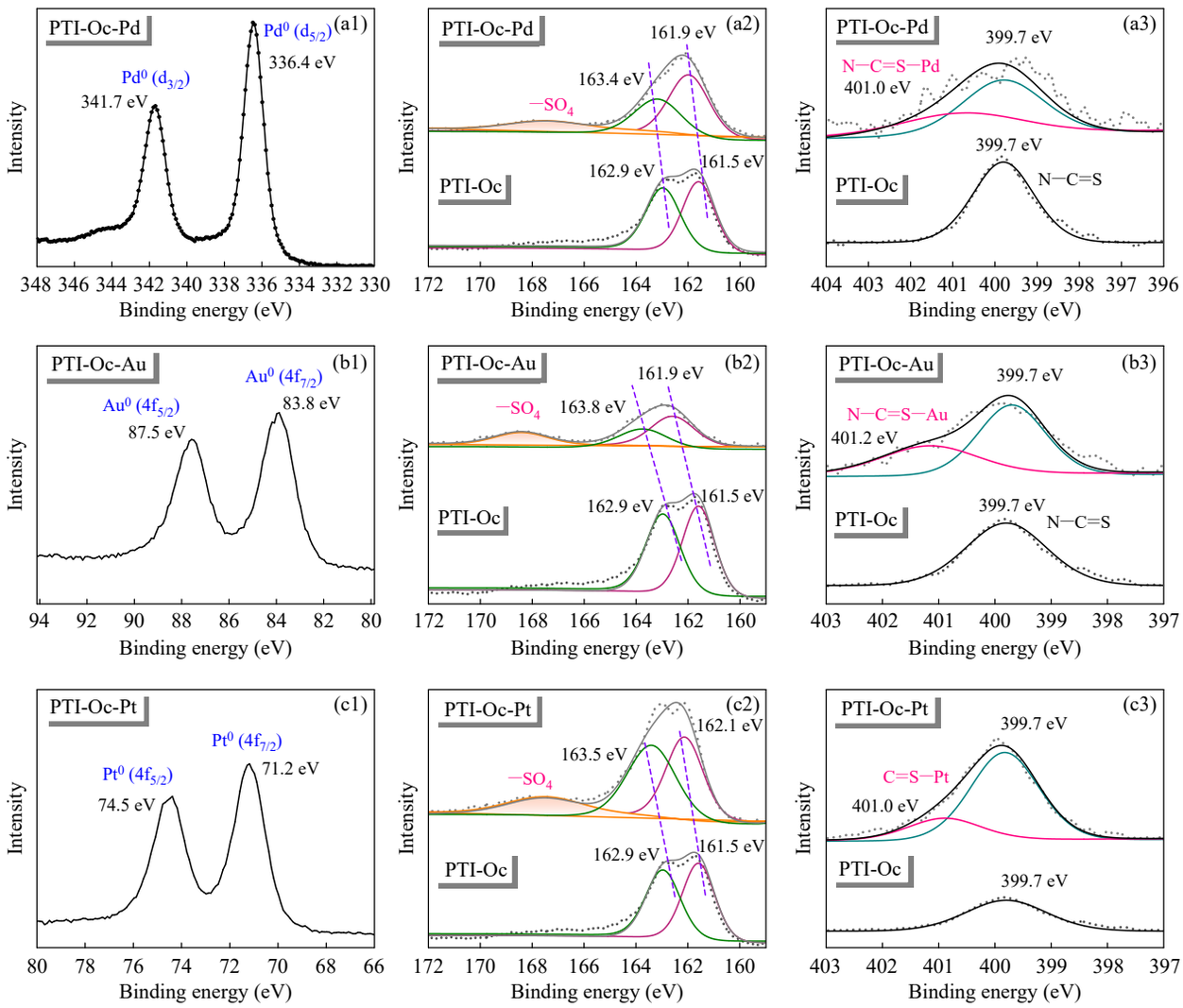


Fig. 7 High-resolution XPS spectra of PTI-Oc after adsorption of Pd^{2+}, Au^{3+}, and Pt^{4+}: (a1−a3) Pd 3d, S 2p, and N 1s spectra; (b1−b3) Au 4f, S 2p, and N 1s spectra; (c1−c3) Pt 4f, S 2p, and N 1s spectra.

(图7b1)，2峰间距为3.7 eV，与零价金的标准自旋分裂值吻合，证实Au^{3+}被还原为Au^0[30]；同时S 2p和N 1s谱中同样呈现相应的位移趋势与新峰(图7b2和7b3). 类似地，Pt^{4+}吸附后的XPS结果同样证实了Pt^0的形成(图7c1~7c3). 上述结果表明，PTI-Oc中的C=S基团在吸附过程中被氧化，表现出还原性，能够将Au^{3+}、Pd^{2+}和Pt^{4+}还原为零价态金属，同时自身转化为硫酸根物种. 因此，本研究所得聚硫酰亚胺兼具吸附与还原双重功能，可实现贵金属离子的高效捕获、富集与原位还原.

TEM进一步揭示了还原产物的微观形貌与晶体结构. 如图8(a1)所示，吸附Pd^{2+}后，PTI-Oc-Pd复合物中检测到大量球形纳米颗粒，粒径约为2~4 nm，分布较为均匀. 高分辨TEM (HRTEM，图8a2)可观察到清晰的晶格条纹，其面间距为0.23 nm，与面心立方结构Pd^0的(111)晶面间距吻合[31]. 类似地，Au^{3+}吸附后(图8b1和8b2)，PTI-Oc-Au复合物同样观测到粒径约2~4 nm的近球形Au纳米颗粒，HRTEM晶格间距为0.23 nm，对应于Au^0的(111)晶面[32]. Pt^{4+}吸附后(图8c1)，产物中也观察到尺寸相近(约2~4 nm)的Pt纳米颗粒，其HRTEM晶格间距为0.22 nm (图8c2)，与Pt^0的(111)晶面一致[33]. 上述结果共同表明，PTI-Oc不仅能够高效捕获贵金属离子，还能将其原位还原为高纯度、小尺寸的金属纳米颗粒，在贵金属资源回收及纳米材料原位制备领域展现出良好的应用潜力.

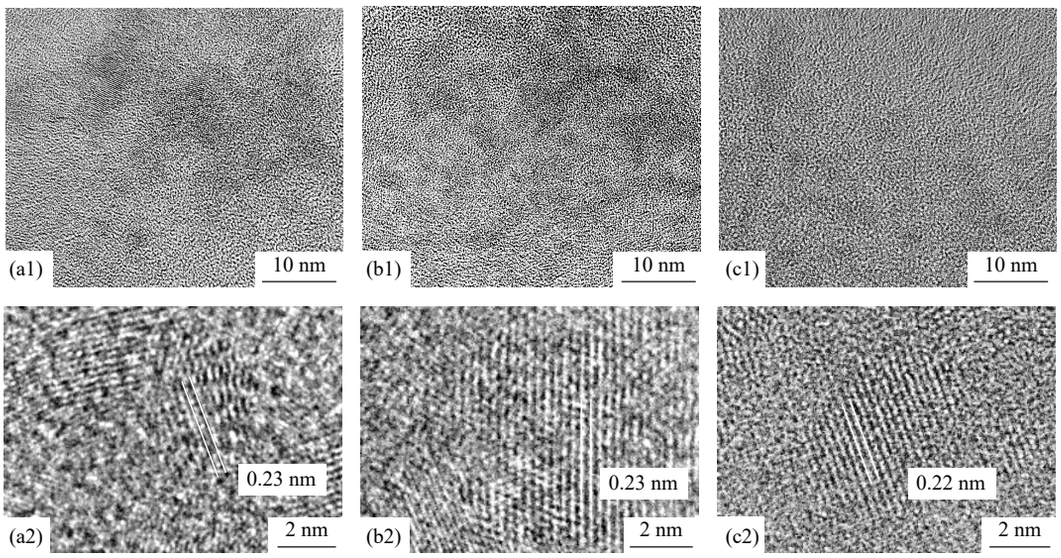


Fig. 8 TEM images and lattice spacings of the metal nanoparticles formed by PTI-Oc after adsorption-reduction of Pd^{2+} (a1, a2), Au^{3+} (b1, b2), and Pt^{4+} (c1, c2).

3 结论

提出了一种结合侧链酯化改性与硫氧交换反应的合成策略，实现聚硫代酰亚胺的高效合成. 通过对含羟基聚酰亚胺(PI-OH)酯化改性，将长链烷基引入其侧链，提升了聚合物在二甲苯等弱极性溶剂中的溶解性，实现了聚酰亚胺、劳森试剂、溶剂的良好匹配. 在均相条件下，酯化改性聚酰亚胺可发生近定量的酰亚胺环硫氧交换反应，转化为聚硫代酰亚胺. 所得聚硫代酰亚胺具有良好的溶液加工性(可溶于多种常规有机溶剂)和较高的热稳定性(T_g= 230.1 ℃)此外，PTI-Oc对Au^{3+}、Pd^{2+}、Pt^{4+}3种贵金属离子表现出优异的吸附选择性(去除率83.6%~99.7%)和原位还原能力，可在聚合物基体中生成粒径均一小尺寸Pd、Au和Pt纳米颗粒. 该材料兼具吸附分离与催化功能材料的双重潜力. 本研究提出了一类聚硫代酰亚胺的合成方法，为高性能含硫功能高分子的分子设计与合成提供了新思路，也为贵金属资源回收与纳米材料原位制备领域提供候选材料.

致谢

本研究由国家自然科学基金(基金号 52103010)和广东基础与应用基础基金面上项目(项目号2026A1515010426，2024A1515012047)资助.

REFERENCES

1 Kausar, A.; Zulfiqar, S.; Sarwar, M. I. Recent developments in sulfur-containing polymers. *Polym. Rev.*, **2014**, 54(2), 185−267.

2 Kumagai, S.; Sato, M.; Ma, C.; Nakai, Y. M.; Kameda, T.; Saito, Y.; Watanabe, A.; Watanabe, C.; Teramae, N.; Yoshioka, T. A comprehensive study into the thermo-oxidative degradation of sulfur-based engineering plastics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2022**, 168, 105754.

3 Song, H. Y.; Meng, J. L.; Jiang, X. F. Sulfur-containing sustainable polymers: synthetic pathways, degradation mechanisms, and multifunctional applications. *Natl. Sci. Rev.*, **2025**, 12(12), nwaf475.

4 Mazumder, K.; Voit, B.; Banerjee, S. Recent progress in sulfur-containing high refractive index polymers for optical applications. *ACS Omega*, **2024**, 9(6), 6253−6279.

5 Hyder, M. K. M. Z.; Ochiai, B. Synthesis of a selective scavenger for Ag(I), Pd(II), and Au(III) based on cellulose filter paper grafted with polymer chains bearing thiocarbamate moieties. *Chem. Lett.*, **2017**, 46(4), 492−494.

6 Yue, T. J.; Ren, W. M.; Lu, X. B. Copolymerization involving sulfur-containing monomers. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(24), 14038−14083.

7 Deng, Y. X.; Huang, Z. T.; Feringa, B. L.; Tian, H.; Zhang, Q.; Qu, D. H. Converting inorganic sulfur into degradable thermoplastics and adhesives by copolymerization with cyclic disulfides. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 3855.

8 Yue, T. J.; Wang, L. Y.; Ren, W. M. The synthesis of degradable sulfur-containing polymers: precise control of structure and stereochemistry. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(46), 6650−6666.

9 Wang, Y. F.; Hay, A. S. A facile synthesis and the polymerization of macrocyclic 1,4-phenylene sulfide (PPS) oligomers. *Macromolecules*, **1996**, 29(14), 5050−5053.

10 Purohit, V. B.; Pięta, M.; Pietrasik, J.; Plummer, C. M. Recent advances in the ring-opening polymerization of sulfur-containing monomers. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(34), 4858−4878.

11 Chen, X.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. Green synthesis of sulfur-containing polymers by carbon disulfide-based spontaneous multicomponent polymerization. *Green Chem.*, **2024**, 26(2), 857−865.

12 Tonkin, S. J.; Gibson, C. T.; Campbell, J. A.; Lewis, D. A.; Karton, A.; Hasell, T.; Chalker, J. M. Chemically induced repair, adhesion, and recycling of polymers made by inverse vulcanization. *Chem. Sci.*, **2020**, 11(21), 5537−5546.

13 Zhu, X. F.; Lu, X. Y.; Qi, H.; Wang, Y. H.; Wu, G. P. Sulfur-containing polymers derived from SO_2: synthesis, properties, and applications. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(37), 5282−5299.

14 Welterlich, I.; Tieke, B. Dithioketopyrrolopyrrole (DTPP)-based conjugated polymers prepared upon thionation with Lawesson's reagent. *Polym. Chem.*, **2013**, 4(13), 3755.

15 Hacioglu, A.; Baddam, V.; Kerr, A.; Kehrein, J.; Bunker, A.; Luxenhofer, R. Thionation of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and its effect on solubility and cloud point. *Macromolecules*, **2024**, 57(21), 10368−10378.

16 Pahlavanlu, P.; Tilley, A. J.; McAllister, B. T.; Seferos, D. S. Microwave synthesis of thionated naphthalene diimide-based small molecules and polymers. *J. Org. Chem.*, **2017**, 82(23), 12337−12345.

17 Kharchenko, O.; Hryniuk, A.; Krupka, O.; Hudhomme, P. Synthesis of thionated perylenediimides: state of the art and first investigations of an alternative to lawesson's reagent. *Molecules*, **2024**, 29(11), 2538.

18 Wu, J.; Zhang, J. L.; Su, S. Z.; Meng, Y. H.; Liu, M. Q.; Li, B. Y.; Fan, L. F.; Wu, Y. C.; Gan, F. From polyimide to polythioimide: a silicon etherification-mediated sulfur-oxygen exchange pathway. *Macromolecules*, **2026**, 59(2), 1055−1067.

19 Tanks, J.; Tamura, K. Room-temperature material recycling/upcycling of polyamide waste enabled by cosolvent-tunable dissolution kinetics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(31), e202502474.

20 Ozturk, T.; Ertas, E.; Mert, O. Use of Lawesson's reagent in organic syntheses. *Chem. Rev.*, **2007**, 107(11), 5210−5278.

21 Ma, H.; Kang, Y. S.; Xu, W. Q.; Shen, Y. C.; Yu, H. C.; Hu, H.; Tang, X. C.; Xu, J. F.; Zhang, X. An immediate bacterial-responsive supramolecular thio-naphthalene diimide: a real-time NIR-II photothermal anti-bacterial. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(24), e202505069.

22 Huang, Y. Z.; Yu, Y. J.; Hu, R. R.; Tang, B. Z. Multicomponent polymerizations of elemental sulfur, CH_2Cl_2, and aromatic amines toward chemically recyclable functional aromatic polythioureas. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(21), 14685−14696.

23 Wu, Y. C.; Chen, Z. G.; Ji, J. Q.; Zhou, Y. B.; Huang, H. H.; Liu, S. M.; Zhao, J. Q. Multifunctional polyimides by direct silyl ether reaction of pendant hydroxy groups: toward low dielectric constant, high optical transparency and fluorescence. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 132, 109742.

24 Nguyen, V. N.; Qi, S. J.; Kim, S.; Kwon, N.; Kim, G.; Yim, Y.; Park, S.; Yoon, J. An emerging molecular design approach to heavy-atom-free photosensitizers for enhanced photodynamic therapy under hypoxia. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(41), 16243−16248.

25 Jena, S.; Routray, C.; Dutta, J.; Biswal, H. S. Hydrogen bonding directed reversal of ^{13}C NMR chemical shielding. *Angew. Chem.*, **2022**, 134(41), e202207521.

26 Xiang, H. N.; Wang, J. P.; Guo, Z. H.; Chen, Y. C.; Jiang, B. H.; Ye, S. T.; Yi, W. B. Functional polythioamides derived from thiocarbonyl fluoride. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(45), e202313779.

27 Li, M.; Wang, L.; Zhang, L.; Li, C. B.; Xing, B.; Fan, Y. Z.; Wang, H. C. Selective trapping of In(III) ions under σ-π* bond synergistic effects by modulating lewis basicity of capture sites on nanofibers. *Langmuir*, **2025**, 41(13), 8582−8591.

28 Zheng, X. L.; Li, Y.; Li, W. D.; Pei, X. L.; Ye, D. D. Chitosan derived efficient and stable Pd nano-catalyst for high efficiency hydrogenation. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 241, 124615.

29 Smirnov, M. Y.; Kalinkin, A. V.; Pashis, A. V.; Sorokin, A. M.; Noskov, A. S.; Kharas, K. C.; Bukhtiyarov, V. I. Interaction of Al_2O_3 and CeO_2 surfaces with SO_2 and $SO_2 + O_2$ studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(23), 11712−11719.

30 Kumar, S.; Bashri, M.; Gaber, S.; Martínez, J. I.; O'Connor, M. J.; Varghese, S.; Belec, B.; Luckachan, G. E.; Shetty, D. Enhanced selective gold recovery from e-waste *via* synergistic hetero-atom controlled quasi-planar benzoxazine-based covalent organic frameworks. *Mater. Horiz.*, **2025**, 12(20), 8472−8480.

31 Hu, T. T.; Ren, B. Z.; Zhao, L. Ligand-mediated tuning of Pd-Au nanoalloys for selective H_2O_2 production in direct synthesis from H_2 and O_2. *Catalysts*, **2025**, 15(6), 544.

32 Liang, J.; Rosa, L. G.; Scoles, G. Nanostructuring, imaging and molecular manipulation of dithiol monolayers on Au(111) surfaces by atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(46), 17275−17284.

33 Mondal, S.; Ray, J.; Sarma, D. Metallogels as functional catalysts: Bridging soft materials with sustainable transformations. *ChemCatChem*, **2025**, 17(17), e00640.

本研究通过侧链酯化改性策略解决聚酰亚胺与劳森试剂的溶解性匹配问题，在均相体系中实现聚酰亚胺向聚硫代酰亚胺的近定量转化，所得材料兼具优异的热稳定性和贵金属离子选择性吸附与原位还原功能.

