

· 研究简报 ·

磺化聚苯醚的制备与表征*

汪传清 黄玉惠** 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

关键词 聚苯醚, 磺化, 磺化度, 磺化聚苯醚

聚苯醚是一种优良的工程塑料, 对它进行修饰改性以获得各种功能材料的研究近十多年来十分活跃^[1,2,3]. 磺化聚苯醚(SPPO)可用作复合薄膜材料来净化废水^[4], 它又是气体除湿用的优良材料^[5], 其 P_{H_2O}/P_{N_2} 达 2×10^4 . 还有人发现高磺化度的 SPPO 有望作为良好的单离子传导型固体电解质基质^[6]. Huang 等^[3]用氯磺酸与聚苯醚反应的方法合成了磺化聚苯醚, 本文采用发烟硫酸与聚苯醚在氯仿介质中反应制备磺化聚苯醚, 反应条件简单, 磺化度易于控制, 并可获得磺化度达 70% 的 SPPO; 讨论了硫酸投料量对磺化度的影响, 结合 FTIR、¹H-NMR、¹³C-NMR 等测试手段对其结构进行了表征, 运用电导滴定、元素分析、¹H-NMR 测定了磺化聚苯醚的磺化度(被磺化的结构单元的百分数).

原料

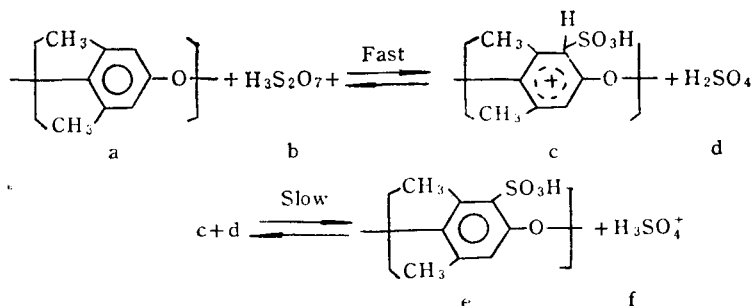
聚苯醚(北京化工研究院产), 氯仿、发烟硫酸、甲醇、四氢呋喃均为 A. R 级.

磺化聚苯醚的制备

将聚苯醚用氯仿溶解成约 10% 的溶液, 在迅速搅拌下缓慢滴加发烟硫酸, 恒温下反应 3—4h, 将磺化产物用去离子水浸取以去除剩余的硫酸, 最后真空烘干样品.

磺化度的测定及磺化聚苯醚的表征

FTIR: 样品 PPO 以氯仿溶解, SPPO 以甲醇溶解, 在 NaCl 晶片上铸膜进行测试. 仪器型号 Analect RFX-65A FTIR. ¹H-NMR: 观测频率 400MHz, 累加 32 次; 对 PPO 测试, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为标准; 对 SPPO, CD₃OD 为内标. ¹³C-NMR: 观测频率 100MHz, 脉冲重复时间 1.6s, 累加 21632 次, 溶剂 CD₃OD 为内标. 电导滴定测定磺化度: 将磺化聚苯醚溶解, 然后以 0.1mol/l 的 NaOH 溶液电导滴定, 测定磺化度. 所用仪器型号: DDS-11A 型电导率仪. 元素分析: 硫含量用氧瓶燃烧法测定.



磺化反应研究

聚苯醚与发烟硫酸的磺化反应为可逆反应, 分两步进行^[7]: 假设第一、二步反应平衡常数分别为 K_1 、 K_2 , a 与 b 的反应起始浓度分别为 X_1 , X_2 ,

* 1993-12-09 收稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

从以上两个平衡式可推出达到平衡时 e 的浓度

$$Y = \frac{B(X_1 + X_2) - \sqrt{B^2(X_1 - X_2)^2 + 4X_1 \cdot X_2 / (K_1 \cdot K_2)}}{2[B^2 - 1/(K_1 \cdot K_2)]}$$

$$\left(B = \frac{1}{\sqrt{K_2}} + 1 \right)$$

一般 $K_1 \cdot K_2 \gg 1$, 则

$$Y \approx \frac{X_1 + X_2 - |X_1 - X_2|}{2B} \cdot \frac{X_1 > X_2}{X_2/B} \quad (\star)$$

X_2 为 $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ 的初始浓度, 它与发烟硫酸的加料量成正比, 不妨设 $X_2 = mN$ (N 为加入的发烟硫酸的体积分数, m 为一常数), 同时磺化度与 e 的浓度成正比, $Y = nS$ (S 为磺化度, n 为一常数)。Fig. 1 为发烟硫酸投料量与磺化聚苯醚磺化度的关系, 图中各圆点为实验结果, 直线是根据式 ($\star$) 和 1 号样品的电导滴定结果 (见 Tab. 2) 作出的, 从 Fig. 1 中可看出, 磺化度与加入硫酸的体积分数之间尤其在硫酸投料量较大时偏离线性关系较多, 这反映了磺化反应的复杂性。发烟硫酸中除了 $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ 还存在多种形式的磺化剂, 如 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, H_3SO_4^+ 等。当发烟硫酸浓度较低时, 这些较弱的磺化剂难以发挥作用; 而发烟硫酸浓度较大时, 这些较弱的磺化剂也可参与磺化, 导致磺化度结果向线性之上偏离。

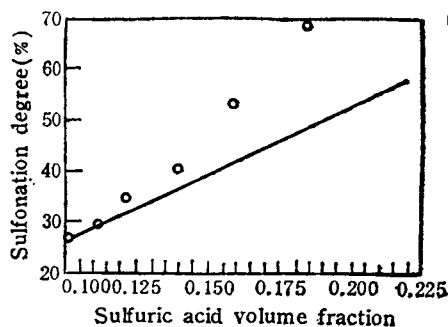


Fig.1 Influence of the amount of sulfuric acid on sulfonation degree
—Calculated results
○ Experimental results

SPPO 的表征

FTIR 对 SPPO 和 PPO 原始样品进行了比较 (见 Fig. 2)。从图上看, PPO 典型

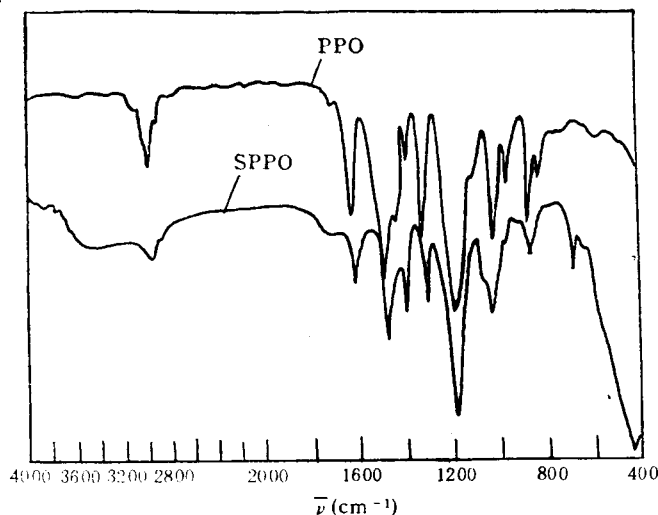


Fig. 2 FTIR spectra of PPO and SPPO

的吸收峰是 1190cm^{-1} 芳醚 $\text{V}_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的强吸收带, 857cm^{-1} 苯核上孤立H的变形振动及 1378cm^{-1} 的甲基变形振动吸收。PPO 经磺化后新出现了 670cm^{-1} 、 1066cm^{-1} 的中强吸收带,这可归属于磺酸基的伸缩振动。一般来说,磺酸基在 $1210\text{--}1150\text{cm}^{-1}$ 之间还应有一强吸收,但此处由于聚醚 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 较强的伸缩振动吸收将它掩盖。

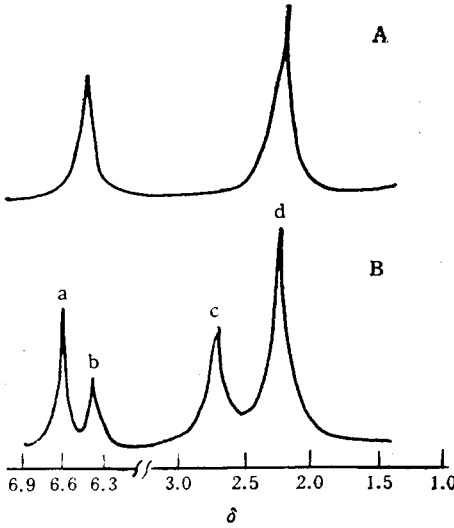


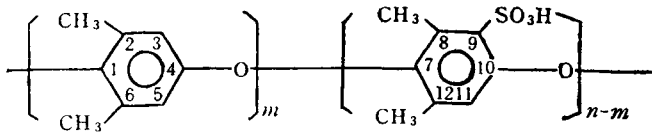
Fig. 3 ^1H -NMR spectra of PPO and SPPO
A-PPO; B-SPPO

Fig. 3 为 PPO、SPPO 的 ^1H -NMR 谱,其中 A 是 PPO 的 NMR 谱,低场 δ 6.4 处为苯环氢的峰,高场 δ 2.1 处的为甲基氢的峰。B 为 SPPO 的 NMR 谱,低场 δ 6.6 和 δ 6.3 的两峰分别属于被磺化与未被磺化苯环的氢,高场 δ 2.6 的 c 峰属于磺酸基邻位甲基氢; δ 2.2 的 d 峰属于磺酸基对位及未取代苯环上的甲基氢,可见经磺化后苯环氢的化学位移因 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的强烈诱导作用而移向低场。由 a、b、c、d 四

峰面积积分比计算磺化度 H (具体计算见下文)。

Fig. 4 为 SPPO 的 ^{13}C -NMR 谱。图中,高场 δ 17.0, δ 16.7 两个峰分别为被磺酸基取代的苯环上邻位、对位甲基的碳峰,而位于 14.8ppm 的是未取代苯环的甲基碳峰;低场为苯环碳峰。下表列举了 SPPO 中各芳环碳的 ^{13}C -NMR 的峰位经验公式^[3]计算值与实验测试结果(见 Fig. 4),可见两者相当吻合。

综合 FTIR、NMR 分析结果,可见通过发烟硫酸与 PPO 的反应磺酸基接上了苯环,因此此反应途径不仅简便而且可行。



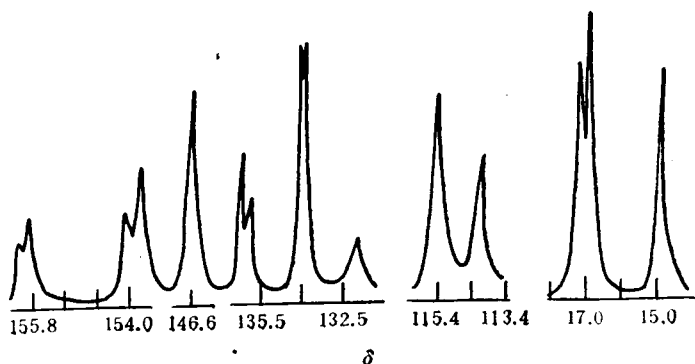
Tab.1 Chemical shift δ for various aromatic carbon of SPPO δ

	C_1	C_2	C_3	C_4	C	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
Cald.	154.1	130.7	119.4	152.3	119.4	130.7	155.0	125.9	139.4	147.5	120.3	136.5
Exp.	155.8	133.8	114.0	153.7	114.0	133.8	156.0	131.9	136.0	146.5	115.3	135.8

测定磺化度采用了元素分析、电导滴定及 NMR 分析的方法。

磺化聚苯醚的溶液呈现橙色,一般酸碱滴定指示剂不易看清准确的等当点,尝试了电导滴定的方法,取得了比较满意的效果。

磺化度高低不同的样品,其溶解性有差别。对于低磺化度的样品,可溶于四氢呋喃;而

Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of SPPO

高磺化度的样品溶于甲醇,对 SPPO 的四氢呋喃溶液和甲醇溶液得到了两种不同的电导滴定曲线。配约 10% 的四氢呋喃溶液,以约 0.1mol/l 的 NaOH 的水溶液进行电导滴定,滴定曲线如 Fig.5 所示。以 NaOH 水溶液电导滴定 SPPO 的甲醇溶液,得到如 Fig. 6 中的 A 所示的滴定曲线。这两种形状差异很大的滴定曲线可作如下解释:在 THF 溶液中,体系介电常数很小(THF 的介电常数为 7.6),SPPO 在其中离解很少。当加入 NaOH 水溶液时,有两个平衡将受到影响,一是 H^+ 与 OH^- 结合为 H_2O ,二是 SPPO 的电离平衡。而体系的电导率是由总的离子多少来决定的。随着 NaOH 水溶液的加入,会对电导率产生两种相反的影响:一是中和 H^+ 使电导率下降,二是使体系介电常数上升。对于 SPPO 的 THF 溶液来说,在加入碱液的初期,体系的介电常数小, H^+ 浓度也小,第二种影响即提高体系的介电常数占主要地位,而中和 H^+ 使电导率下降的影响则很小,所以开始电导率呈现上升趋势。当加入 NaOH 较多量后,体系介电常数较大,SPPO 易离解, OH^- 中和 H^+ 使电导率下降的趋势占据主导地位,电导滴定曲线呈现上升走向,当达到等当点后,体系中 H^+ 被中和,过量的 NaOH 水溶液又使电导上升。而对 SPPO 的甲醇溶液情况则不一样(Fig. 6 a)。甲醇溶液本身介电常数较大(甲醇的介电常数为 39.2),SPPO 较容易解离。自滴定开始就是中和使电导率下降的趋势占主要地位,而提高体系介电常数增加离子离解的作用则相对较弱。等当点后电导率随过量碱液的加入而上升。这种滴定曲线较简单,类似于一般在水溶液中进行酸碱电导滴定曲线。

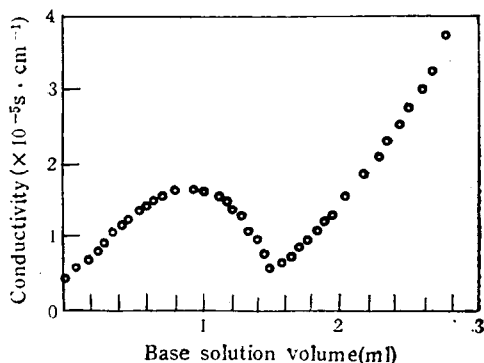


Fig. 5 Conductometric titration curve of SPPO in THF solution

当 SPPO 中过量硫酸未除净时,在甲醇溶液中的电导滴定曲线上可得到反映(Fig.6 b)。游离的硫酸比 SPPO 较容易离解,在滴定时它首先被中和,其次才是 SPPO 电离出来的 H^+ 被中和,在开始中和游离硫酸时,加入 NaOH 使电导率下降的幅度比较大,到游离硫酸被中和完毕,加入的 NaOH 去中和 SPPO 的 H^+ 时,由于受离解平衡的制约,

同样量的碱则只能中和较少的 H^+ ，因此在电导滴定曲线上电导下降的那段呈现有一转折并且开始电导率下降较快，后面下降相对较平缓。

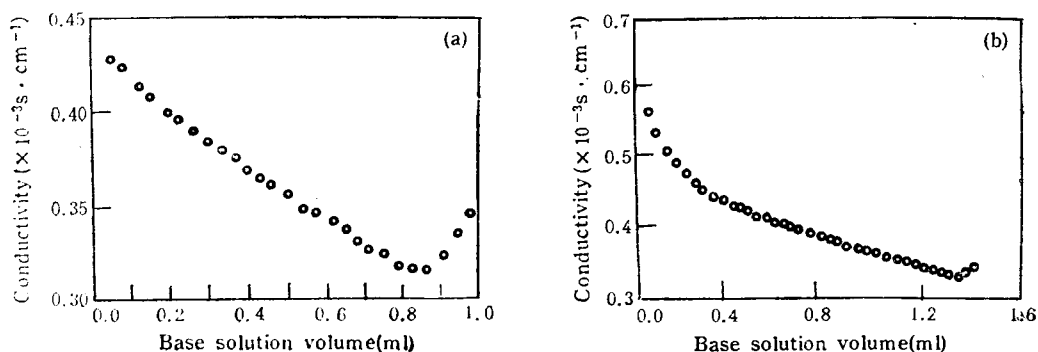


Fig. 6 Conductometric titration curve of SPPO in CH_3OH solution
a. free acid is washed out completely. b. containing trace of free acid

Tab. 2 对照了电导滴定与元素分析的结果,可见两者基本比较接近。

Tab. 2 Sulfonation degree of SPPO

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Tit. result(%)	26.8	29.3	34.7	41.0	53.5	68.6
Elem. anal. result (%)	26.3	31.0	38.0	39.3	54.4	72.5

下面讨论利用 ^1H-NMR 图谱测定磺化度。

假设 SPPO 结构单元数为 N ,取代数为 N_1 ,峰 a 和峰 b 的强度(面积)分别为 I_a 和 I_b 。

$$I_a = kN_1, I_b = 2k(N - N_1) \quad k \text{ 为共振吸收系数。}$$

$$y = N_1/N \quad y \text{ 为磺化度。}$$

$$I_a/I_b = N_1/[2(N - N_1)] = y/[2(1 - y)]$$

Fig. 3 中实线是 6 号样品的 ^1H-NMR , 按测试对峰的面积积分计算结果为 71.8%, 其电导滴定值为 68.6%, 元素分析值为 72.5%, 三者基本一致。但总的来说, 电导滴定分析较为方便, 且也准确可靠。

参 考 文 献

- [1] Chludzinski P J, Austin JF, Enos JF. Office of Saline Water Research and Development Progress Report No. 697, General Electric Co., Lynn, Mass, 1971
- [2] Lacont A B. Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, Sourrirajan S. Ed, National Research Council of Canada, Ottawa, 1977, 211
- [3] Huang R Y, Kim J J. *J of Appl Polym Sci*, 1984, 29: 4017
- [4] Huang R Y, Kim J J. *J of Appl Polym Sci*, 1984, 29, 4029
- [5] 徐纪平. 1992 年高分子学术论文报告会预印集, 长春: 1992, 14
- [6] Huang Y H, Xue W, Zhao SL, *et al.* 2nd Pacific Polymer Conference, Japan, Preprint, 1991, 291
- [7] 邢其毅, 徐瑞秋, 周 政. 基础有机化学, 高等教育出版社, 1987, 670
- [8] 朱善农, 张德和, 黄以祥等. 高分子材料的剖析, 科学出版社, 1988, 118

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SULFONATED POLY (DIMETHYL PHENYLENE OXIDE)

WANG Chuanqing, HUANG Yuhui, CONG Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

Abstract Sulfonated poly (dimethyl phenylene oxide) (SPPO) has been prepared through the reaction of PPO with fuming sulfuric acid in the media of chloroform. The effect of the amount of sulfuric acid on sulfonation degree has also been discussed. The structure of SPPO was characterized by using FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and other analysis methods. Conductometric titration, Elemental analysis and $^1\text{H-NMR}$ were used to determine the sulfonation degree of SPPO, i. e., the percentage of sulfonated units.

Key words Poly (dimethyl phenylene oxide), Sulfonation, Sulfonation degree, Sulfonated PPO