

# 耐高温磺化聚苯并咪唑的合成与表征

卿胜波, 黄卫, 颜德岳

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

**摘要** 用不同配比的 5 磺酸钠间苯二甲酸、4,4'-二羧基二苯醚与 3,3'-二氨基联苯胺在多聚磷酸中进行共缩聚反应, 制得了一系列磺化度可控的溶解性较好的磺化聚苯并咪唑 (sPBFI-E)。采用 FTIR,  $^1\text{H}$  NMR, GPC 和 TGA 等手段对所合成的聚合物的结构、分子量与热稳定性能进行了表征。结果表明, sPBFI-E 的数均分子量 ( $M_n$ ) 介于 41 300 ~ 46 900 之间, 多分散指数为 2.15 ~ 2.54, 并且 sPBFI-E 具有优异的热稳定性能, 其起始分解温度、最大分解速率温度、5% 和 10% 热失重温度分别高于 513, 586, 573 和 597  $^{\circ}\text{C}$ 。

**关键词** 聚苯并咪唑; 磺化; 多聚磷酸; 质子交换膜

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2005)11-2145-04

磺化聚合物在电解质膜等方面已得到广泛应用, 并备受国内外学者和公司的关注<sup>[1]</sup>。最近报道的新型磺化聚合物, 如磺化聚苯醚<sup>[2]</sup>、磺化聚醚砜<sup>[3,4]</sup>、磺化聚醚砜酮<sup>[5]</sup>、磺化聚醚醚酮<sup>[6,7]</sup>、磺化聚醚醚酮酮<sup>[8]</sup>和磺化聚酰亚胺<sup>[9]</sup>等均具有优良的综合性能, 在质子交换膜等领域中具有良好的应用前景。聚苯并咪唑是一类综合性能优异的特种工程塑料, 已被用于制造耐热防火纺织品和耐酸耐碱滤布等材料<sup>[10]</sup>。近年来, 随着质子交换膜研究的不断发展, 基于聚苯并咪唑的酸、碱、二氧化硅或杂多酸掺杂膜以及接枝膜屡见报道<sup>[11]</sup>, 而采用磺化单体直接聚合制备磺化度可控的磺化聚苯并咪唑的研究目前尚属起步阶段<sup>[12,13]</sup>。

本文以商业化的 5 磺酸钠间苯二甲酸作为磺化单体合成了一系列分子主链中含有芳香醚键的溶解性较好的磺化聚苯并咪唑 (sPBFI-E), 并对其结构、分子量和热稳定性进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

5 磺酸钠间苯二甲酸 (SIPN)、4,4'-二羧基二苯醚 (DCDPE) 和 3,3'-二氨基联苯胺 (DAB) 均直接使用 (Aldrich, 纯度大于 98%); 多聚磷酸 (PPA) 和 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 等均为分析纯试剂 (上海化学试剂公司)。

### 1.2 合成实验

在装有搅拌器和导气管的 100 mL 三口烧瓶中加入 22 g PPA ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , 85%), 在  $\text{N}_2$  气保护下, 于 130  $^{\circ}\text{C}$  搅拌脱氧 5 h 后, 将其冷却至约 50  $^{\circ}\text{C}$ , 加入化学计量比的 SIPN (0.500 6 g, 1.87 mmol)、DCDPE (0.723 1 g, 2.80 mmol) 和 DAB (1.000 0 g, 4.67 mmol), 再于 90  $^{\circ}\text{C}$  搅拌反应 6 h; 130  $^{\circ}\text{C}$  反应 5 h; 160  $^{\circ}\text{C}$  反应 7 h 和 190  $^{\circ}\text{C}$  反应 5 h 后, 将棕褐色粘稠物倒入水中析出磺化度为 40% 的酸型磺化聚苯并咪唑 (sPBFI-E40H), 所得条状产物用质量分数为 5% 的碳酸钠溶液在室温下浸泡 48 h, 然后用去离子水漂洗, 在 130  $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥至恒重后, 得到钠盐型磺化聚苯并咪唑 (sPBFI-E40Na)。采用上述的逐步升温溶液缩聚方法, 调整磺化单体 (SIPN) 与非磺化单体 (DCDPE) 的摩尔比 (2/8, 6/4, 7/3), 与 DAB 进行聚合, 制备了不同磺化度的磺化聚苯并咪唑。另外, 将 DCDPE 和 DAB 直接缩聚得到的 sPBFI-

收稿日期: 2004-12-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“八六三”计划) 重点项目 (批准号: 2002AA323040) 资助。

联系人简介: 颜德岳 (1937 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物质子交换膜、超分子自组装、超支化聚合物分子设计及合成、高分子结晶和聚合反应动力学等研究。E-mail: dyyan@sjtu.edu.cn

IE0用作比较研究.

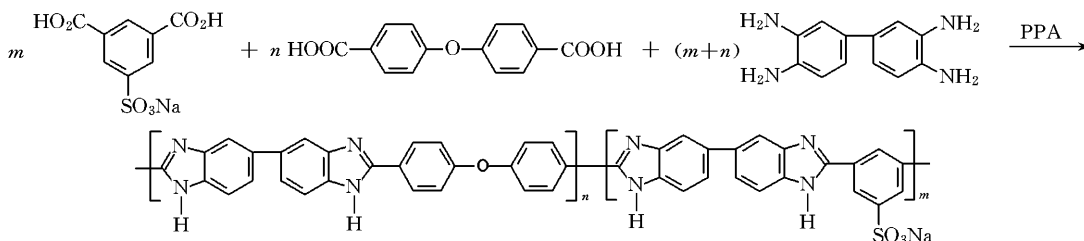
### 1.3 仪器及表征

用聚合物的 DMAc溶液 (质量分数 2%) 浇铸制得厚度约 10  $\mu\text{m}$  的薄膜, 然后将其用 1 mol/L HCl 酸化和去离子水漂洗后干燥. 用 PE 公司的 Paragon 1000 型红外光谱仪测定干燥薄膜的 FTIR 谱. 用 Varian 公司的 Mercury Plus 400 MHz 型核磁共振仪在室温下测定样品的  $^1\text{H}$  NMR 谱 (TMS 为内标), 以  $\text{DMSO}-d_6$  为溶剂. 采用 PE 200 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 分析样品的分子量及其分布, 以含 0.01 mol/L LB 的 DMF 作淋洗相, 流速为 1.0 mL/min, 温度为 70  $^\circ\text{C}$ , 用聚苯乙烯作为标样. 用 TA 公司的 TGA 2050 型热重分析仪研究样品在氮气气氛中的热稳定性, 将样品从室温加热到 150  $^\circ\text{C}$  并恒温 30 min 后, 再开始升温扫描至约 800  $^\circ\text{C}$ , 升温速率为 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 sPBI-IE 的合成

聚苯并咪唑树脂的聚合工艺主要有熔融缩聚法和溶液缩聚法<sup>[14]</sup>. 合成磺化聚苯并咪唑时, 采用以 PPA 为介质的溶液缩聚法. PPA 在聚合体系中既是单体和聚合物的溶剂, 又是聚合反应的缩合剂<sup>[14]</sup>. 将化学计量比的 DAB, SIPN 与 DCDPE 加入到脱过氧的 PPA 中, 然后逐步升温反应, 在 130  $^\circ\text{C}$  反应 5 h 后得到黄色溶液, 再继续升温搅拌反应, 溶液颜色逐步加深至棕褐色, 并且溶液粘度在 170  $^\circ\text{C}$  左右迅速上升, 出现爬杆现象. 由于所合成聚合物的分子主链中含有芳香醚键, 其在 DMSO, DMF 和 DMAc 等极性非质子溶剂中具有较好的溶解性. 缩聚反应式如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Synthesis route of sPBI-IE

### 2.2 sPBI-IE 的结构

图 1 为聚苯并咪唑和磺化聚苯并咪唑的 FTIR 谱图. 由图 1 可知, 在 1780 ~ 1650  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 均未见到明显的羰基特征吸收峰, 说明在聚合反应过程中咪唑环闭环较完全. 在 3410  $\text{cm}^{-1}$  处出现咪唑环中亚氨基的强吸收峰, 在 3180  $\text{cm}^{-1}$  处为强氢键吸收谱带, 3066  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰对应于苯环上 C—H 的伸缩振动, 2250 ~ 2700  $\text{cm}^{-1}$  区域是咪唑环中 —NH<sup>+</sup> 的伸缩振动谱带, 1626  $\text{cm}^{-1}$  为 C=C 和 C=N 的伸缩振动特征吸收峰, 在 1600  $\text{cm}^{-1}$  处出现苯环与咪唑环共轭所致的环振动吸收带, 1440  $\text{cm}^{-1}$  对应于 2,6 取代苯并咪唑的面内环振动特征吸收峰, 805  $\text{cm}^{-1}$  处有咪唑杂环的振动吸收谱带, 以上初步确证了所合成聚合物的主链结构<sup>[12]</sup>. 比较图 1 中 sPBI-IE0 和 sPBI-IE 的 FTIR 谱图后可以发现, 随着磺化 sPBI-IE 的磺化度的增加, 1011 和 840  $\text{cm}^{-1}$  处的对位二取代苯环特征吸收谱带与 1110  $\text{cm}^{-1}$  处的芳香醚键振动吸收峰逐渐减弱, 而 776  $\text{cm}^{-1}$  处的 1,3,5 三取代苯环结构中 C=C 骨架伸缩振动谱带逐步增强. 此外, 在 1039  $\text{cm}^{-1}$  处磺酸基团中 S=O 的伸缩振动峰和在 625  $\text{cm}^{-1}$  处 C—S 键的伸缩振动吸收谱带也随磺化度的提高而增大, 这说明在磺化 sPBI-IE 分子中成功地引入了磺酸基.

聚合物的结构由  $^1\text{H}$  NMR 谱进一步得到了证实. sPBI-IE0, sPBI-IE40Na 和 sPBI-IE70Na 的  $^1\text{H}$  NMR 谱如图 2 所示. sPBI-IE0 的  $^1\text{H}$  NMR 谱中 6 种化学位移的氢 ( $^1\text{H}$ ,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 可以归属如下<sup>[15]</sup>: 13.04 (H1), 8.26 (H2), 7.85 (H3), 7.67 (H4), 7.56 (H5), 7.29 (H6), 其中, 咪唑环中 —NH 由于与溶剂中微量的水之间存在较强的质子交换, 其信号峰 (H1) 呈现出较钝的峰形. sPBI-IE40Na 和 sPBI-IE70Na 的 —NH 信号峰由于受到 —SO<sub>3</sub>Na 基团的吸电子效应影响而略向低场移动, 当理论磺化度为 70% 时明显分裂为 2 个峰, 分别对应于主链中磺化结构单元 (位于较低场) 和非磺化结构单元中的 —NH. 此外, 在 9.11 和 8.62 处都分别出现了 2 个新吸收峰, 其峰面积之比均为 1:2, 各对应于磺化

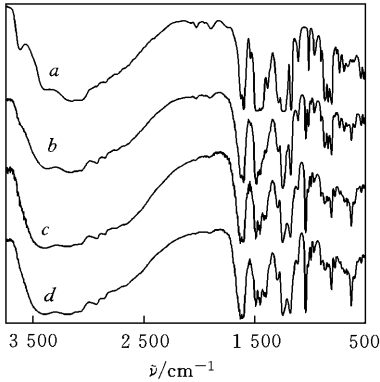


Fig 1 FTIR spectra of sPBI-IE0(a), sPBI-IE20H(b), sPBI-IE60H(c) and sPBI-IE70H(d)

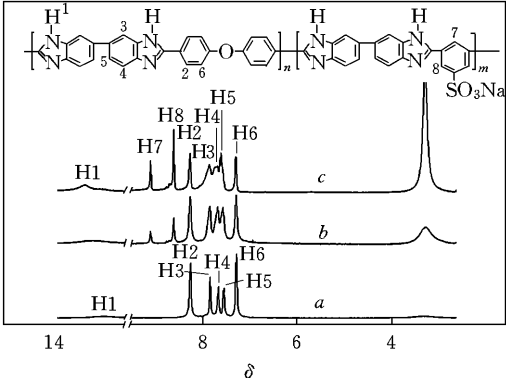


Fig 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of sPBI-IE0(a), sPBI-IE40Na(b) and sPBI-IE70Na(c)

结构单元中苯环质子 H7和 H8 通过对 sPBI-IE40Na和 sPBI-IE70Na的 <sup>1</sup>H NMR谱中 在 9.11 ~ 7.29 范围内的七类吸收峰的积分面积进行计算分析, 得到其磺化度 (定义为 100个重复单元中所含的磺酸基个数) 分别为 39%和 68%, 与理论值基本一致, 说明通过改变单体 SIPN和 DCDPE的投料比可以有效地控制 sPBI-IE的磺化度.

2 3 sPBI-IE的分子量

采用 GPC法, 对所合成的 sPBI-IE0和钠盐型 sPBI-IE的分子量进行了表征, 数均分子量 ( $M_n$ )、重均分子量 ( $M_w$ )以及多分散指数 (PDI)列于表 1.

Table 1 Data for molecular weight and thermal properties of the resulting polymers

Sample <sup>a</sup>	$10^{-4} M_n$	$10^{-4} M_w$	PDI	$t_5\%$ <sup>b</sup> /	$t_{10\%}$ <sup>b</sup> /	$t_d$ <sup>c</sup> /	$t_p$ <sup>d</sup> /	Weight residual at 750 ( % )
sPBI-IE0	5.79	13.80	2.38	629	716	574	606	87.7
sPBI-IE20Na	4.60	11.60	2.54	593	652	563	603	79.1
sPBI-IE40Na	4.22	9.96	2.37	581	634	519	588	82.2
sPBI-IE60Na	4.69	10.10	2.15	582	611	513	593	74.4
sPBI-IE70Na	4.13	9.80	2.37	573	597	516	586	74.3

a. sPBI-IE20Na—sPBI-IE70Na are the sodium salt samples with the SIPN to DCDPE molar ratios of 2/8, 4/6, 6/4 and 7/3, respectively; b. the 5% or 10% mass loss temperature recorded by TGA at a heating rate of 20 /min in nitrogen; c. the onset decomposition temperature extrapolated; d. the temperature at which the maximum degradation rate was observed from the DTG curve.

分子量分布曲线如图 3所示, 由图 3可知, 在 sPBI-IE0的 GPC曲线中, 高相对分子量一侧有一个肩峰, 其分子量相应较高; 钠盐型 sPBI-IE的 GPC曲线呈单峰分布, 对称性良好, 说明所得磺化聚合物为 SIPN, DCDPE与 DAB的共聚物. 由表 1可知, 钠盐型 sPBI-IE的 PDI在 2.15 ~ 2.54之间,  $M_n$  介于 41 300 ~ 46 900之间, 表明所制备的聚合物具有较高的分子量.

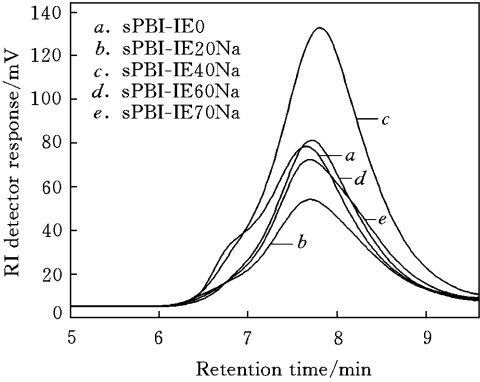


Fig 3 GPC curves of the resulting samples

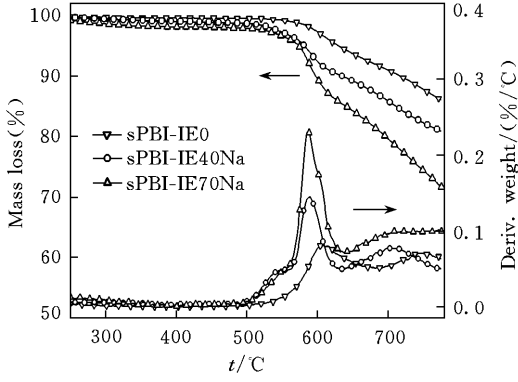


Fig 4 TGA and DTG curves of sPBI-IE0, sPBI-IE40Na and sPBI-IE70Na

## 2.4 sPB F-IE的热性能

图 4是 sPB F-IE0, sPB F-IE40Na和 sPB F-IE70Na的 TGA和 DTG曲线. 样品在 250~400 之间未见明显失重, 说明其在缩聚反应过程中咪唑环闭环较完全, 这与 FTIR谱得出的结论一致. 由图 4可见, 在 500~570 区域, sPB F-IE40Na和 sPB F-IE70Na的 DTG曲线都有一肩峰, 其对应于样品中磺酸钠基团的降解, 说明磺酸钠基团的分解温度略低于 sPB F-IE分子主链的降解温度.

所合成样品在氮气中的热性能数据也列于表 1, sPB F-IE的 5%和 10%热失重对应温度 ( $t_{5\%}$ 与  $t_{10\%}$ )、外推起始分解温度 ( $t_d$ )和最大分解速率温度 ( $t_p$ )都随着 sPB F-IE磺化度的增大而有不同程度的下降. 其中, sPB F-IE70Na的  $t_{5\%}$ ,  $t_{10\%}$ ,  $t_d$ 和  $t_p$ 分别为 573, 597, 516和 586, 并且其在氮气氛围中 750 时残余重量为 74.3%. 这说明所合成的 sPB F-IE具有优异的耐热性能和成炭性.

## 参 考 文 献

- [1] Li Q. F., He R. H., Jensen J. O. *et al.* Chem. Mater. [J], 2003, **15**(26): 4896—4915
- [2] Wang L., Meng Y. Z., Wang S. J. *et al.* Macromolecules[J], 2004, **37**(9): 3151—3158
- [3] LU Hui-Juan(吕慧娟), SHEN Lian-Chun(申连春), WANG Cai-Xia(王彩霞) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(5): 833—835
- [4] LI Lei(李磊), XU Li(许莉), WANG Yu-Xin(王宇新). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) [J], 2003, (4): 465—468
- [5] ZHANG Shou-Hai(张守海), YANG Da-Ling(杨大令), JIAN Xi-Gao(蹇锡高). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(12): 2382—2385
- [6] LI Lei(李磊), XU Li(许莉), WANG Yu-Xin(王宇新). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(2): 388—390
- [7] LIU Sheng-Zhou(刘盛洲), WANG Feng(王烽), CHEN Tian-Lu(陈天禄). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(3): 494—497
- [8] LI Xian-Feng(李先锋), NA Hui(那辉), LU Hui(陆辉). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(8): 1563—1566
- [9] Guo X. X., Fang J. H., Watari T. *et al.* Macromolecules[J], 2002, **35**(17): 6707—6713
- [10] XIAO Chang-Fa(肖长发). Hi-Tech Fiber & Application(高科技纤维与应用) [J], 2003, **28**(3): 4—10
- [11] Jones D. J., Rozière J. J. Membr. Sci. [J], 2001, **185**(1): 41—58
- [12] Asensio J. A., Borrás S., Gómez-Romero P. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. [J], 2002, **40**(21): 3703—3710
- [13] Sakaguchi Y., Kitamura K., Nakao J. *et al.* Polym. Mater. Sci. Eng. [J], 2001, **84**: 899—900
- [14] Dudgeon C. D., Vogl O. J. Polym. Sci. Polym. Chem. [J], 1978, **16**: 1831—1852
- [15] Kojima T. J. Polym. Sci. Polym. Phys. [J], 1980, **18**(8): 1791—1800

## Synthesis and Characterization of Thermally Stable Sulfonated Polybenzimidazoles

QING Sheng-Bo, HUANG Wei, YAN De-Yue\*

(College of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract** A series of sulfonated polybenzimidazoles (sPB F-IE) with various sulfonation levels was synthesized from 5-sulfoisophthalic acid monosodium salt, 4,4'-dicarboxydiphenyl ether and 3,3'-diaminobenzidine by solution copolycondensation in poly(phosphoric acid). The resulting polymers with good solubilities in DMF, DMSO and DMAc were characterized by FTIR,  $^1\text{H}$  NMR, GPC and TGA. The number average molecular weights of the sodium salt form sPB F-IE are 41 300—46 900, and the polydispersity indices are in the range of 2.15—2.54. The synthesized sPB F-IE presents excellent thermal stabilities, the onset decomposition temperature and the 5% and 10% weight loss temperatures are higher than 513, 573 and 597, respectively.

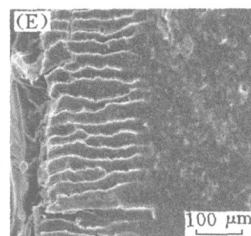
**Keywords** Polybenzimidazole; Sulfonation; Poly(phosphoric acid); Proton exchange membrane

(Ed: Y, Z)

2139 **Photo-oxidation Degradation and Depth Profiles of Polyethylene-CaCO<sub>3</sub> Composites**

YANG Rui<sup>\*</sup>, YU Jian, WANG Kun-Hua,  
LU Ying, SHONG Yuan-Yuan,  
WANG Hong-Kai

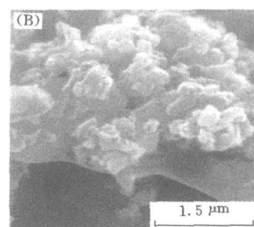
*Chin. J. Chinese Univ.*, 2005, 26(11), 2135—2139



2144 **Changes of Micromorphology and Ion Concentrations for Bioactive Composite Materials During the Process of Biomineralization under Physiological Condition**

ZHENG Yu-Dong<sup>\*</sup>, WANG Ying-Jun,  
YANG Huai, CHEN Xiao-Feng,  
CHEN Zhong-Hua, WU Gang, XIE Jian-Xin

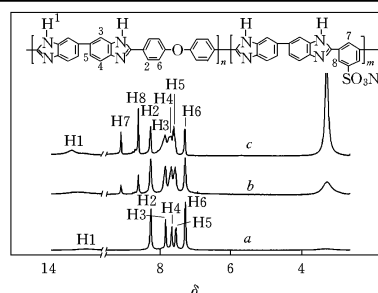
*Chin. J. Chinese Univ.*, 2005, 26(11), 2140—2144



2148 **Synthesis and Characterization of Thermally Stable Sulfonated Polybenzimidazoles**

QING Sheng-Bo, HUANG Wei, YAN De-Yue<sup>\*</sup>

*Chin. J. Chinese Univ.*, 2005, 26(11), 2145—2148

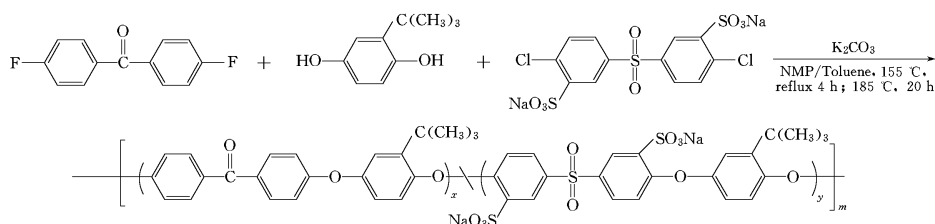


2152 **Novel Proton Exchange Membranes Used for Fuel Cell**

**Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) with tert-Butyl Groups**

WANG Zhe, LIXian-Feng, ZHAO Cheng-Ji, LU Hui, NI Zhuo, NA Hui<sup>\*</sup>, QIAN Ya-Qin

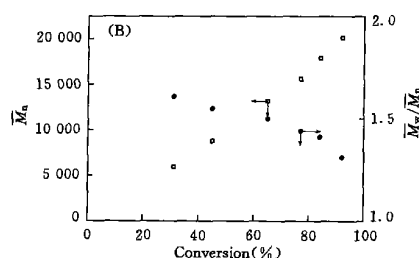
*Chin. J. Chinese Univ.*, 2005, 26(11), 2149—2152



2156 **Reverse ATRP of MMA Catalyzed by AIBN/ SnCl<sub>4</sub>/Lactic Acid System**

XU DONG Yu-Bing, FAN Ling, SHEN Zhi-Quan<sup>\*</sup>

*Chin. J. Chinese Univ.*, 2005, 26(11), 2153—2156



2159 **Compatibilization of PES/NA-PAEK Polymer Blends**

JIANG Dong, CHEN Xing-Bo, NIUYa-Ming,  
ZHANG Yun-He, JIANG Zhen-Hua<sup>\*</sup>,  
MA Rong-Tang

*Chin. J. Chinese Univ.*, 2005, 26(11), 2157—2159

