

新型磺化聚苯并咪唑的合成及性能

赵晶, 盛丽, 徐宏杰, 房建华, 印杰

(上海交通大学化学化工学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要 以对苯二酚及对氟苯甲腈为原料, 合成了 1,4-二(4-羧基苯氧基)苯, 再经磺化反应合成了 1,4-二(4-羧基苯氧基)苯-2-磺酸钠(BCPOBS-Na), 并以 4,4'-二羧基二苯醚(DCDPE)作为非磺化二酸单体与 3,3'-二氨基联苯胺反应合成了一系列磺化聚苯并咪唑(SPBI). 通过红外光谱、核磁共振及热重分析等手段对聚合物的结构及性能进行了分析. 研究了聚合物的特性黏度、溶解性、成膜性及聚合物薄膜的力学性能.

关键词 磺化聚苯并咪唑; 1,4-二(4-羧基苯氧基)苯-2-磺酸钠; 溶解性; 力学性能

中图分类号 O631

文献标识码 A

DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.03.040

芳香族聚苯并咪唑(PBI)是耐热型高分子材料, 其分子主链含有梯型结构, 是具有优异的耐热性能、很高的力学强度和模量、良好的阻燃性能和化学稳定性^[1-3]的高性能材料, 近年来因其在燃料电池质子交换膜领域中潜在的应用价值而备受关注^[4-10]. 但由于 PBI 分子结构的高度刚性及分子间强氢键作用, 使其在有机溶剂中的溶解性较差导致材料加工困难, 限制了 PBI 的应用^[11]. 磺化聚合物在电解质膜等方面已有应用, 如磺化聚苯并咪唑、磺化聚苯醚、磺化聚醚砜、磺化聚醚砜酮、磺化聚醚醚酮、磺化聚醚醚酮酮和磺化聚酰亚胺等具有优良的综合性能, 在质子交换膜等领域有良好的应用前景^[12]. 磺化聚苯并咪唑(SPBI)的制备方法包括后磺化法^[13]、接枝法^[14]和直接缩聚法^[15]. Kuder 等^[16]首次对 PBI 进行了磺化处理, 制备了磺化聚苯并咪唑. 该方法容易实施, 但易导致聚合物的降解或交联. Gieselmann 和 Reynolds^[17]首次用接枝法制备了磺化聚苯并咪唑膜, 但接枝法的条件比较苛刻, 需要在强碱存在且严格无水条件下进行. Uno 等^[18]首次用 2-磺酸基-对苯二甲酸或 4,6-二磺酸基-间苯二甲酸与 3,3'-二氨基联苯胺采用直接缩聚法制备了磺化聚苯并咪唑. 该方法使用磺化单体, 可以精确控制聚合物的磺化度, 并且使得聚合物的分子结构设计成为可能. 但是, 通过直接缩聚法制备磺化聚苯并咪唑的报道较少^[19]. 本文从分子结构设计出发, 合成了含有一 O—柔性基团及磺酸基的二酸单体, 通过直接缩聚法合成得到了磺化聚苯并咪唑, 其具有良好的溶解性、热稳定性、成膜性及很高的力学强度.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,3'-二氨基联苯胺(DAB)(纯度 99%, Acros 公司); 4,4'-二羧基二苯醚(DCDPE)、甲基磺酸(MSA)、二甲基亚砜(DMSO)、对苯二酚、对氟苯甲腈、碳酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钠、浓硫酸(95%)、乙二醇和 *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). 溶剂 PPMA 是甲烷磺酸(MSA)与五氧化二磷(P_2O_5)以 10:1 的质量比配制而成.

Paragon 1000 型红外光谱仪(PE 公司); Mercury Plus 400 MHz 型核磁共振仪(Varian 公司), TMS 为内标, $CDCl_3$ 或 $DMSO-d_6$ 为溶剂; Perkin-Elmer TGA 2050 热重分析仪, 在空气中, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; Instron-4465 型拉力机, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 50%, 拉伸速率为 $5\text{ mm}/\text{min}$.

1.2 合成

1,4-二(4-羧基苯氧基)苯-2-磺酸钠(BCPOBS-Na)的合成: 将 7.01 g(20 mmol) BCPOB-COOH^[20] 及

收稿日期: 2011-03-25.

联系人简介: 徐宏杰, 女, 高级工程师, 主要从事有机及高分子合成, 微电子及光电子材料, 燃料电池用质子交换膜材料研究.

E-mail: hjxu@sjtu.edu.cn

80 mL 浓硫酸加入到反应器中, 在 50 °C 下反应 24 h, 降至室温后将反应液倒入 200 g 碎冰中, 并用氯化钠进行“盐析”, 所得沉淀过滤, 干燥, 得到粗产物. 将粗产物溶于二甲基亚砷中, 过滤, 滤液减压蒸馏, 用丙酮洗涤, 固体过滤, 干燥即可得到白色产物 7.05 g, 产率为 78%.

磺化聚苯并咪唑的合成: 以 BCPOBS-Na 作为磺化二羧酸单体, 以 DCDPE 为非磺化二羧酸单体, 与 DAB 进行缩聚反应, 制备了一系列磺化聚苯并咪唑 SPBI-*xy*, 其中 *x*, *y* 分别是磺化二羧酸单体 (BCPOBS-Na) 和非磺化二羧酸单体 (DCDPE) 的摩尔比, 如 SPBI-21 代表 BCPOBS-Na 和 DCDPE 的投料摩尔比为 2:1, SPBI-10 代表 BCPOBS-Na 和 DCDPE 的投料摩尔比为 1:0, 即 BCPOBS-Na 和 DAB 的均聚产物. 以 SPBI-21 为例说明聚合反应步骤. 在氮气保护下, 在充分干燥的 100 mL 三颈瓶中, 加入 0.6428 g (3 mmol) DAB, 0.2582 g (1 mmol) DCDPE, 0.9043 g (2 mmol) BCPOBS-Na 和 20 mL PPMA, 磁力搅拌, 升温至 80 °C 反应 1~2 h 后, 再升温到 120~140 °C 反应 1~4 h. 反应结束后, 将聚合物溶液缓慢倒入冰水中, 得到丝状产物, 用去离子水充分洗涤, 再用质量分数 5% 的 NaHCO₃ 溶液在 30 °C 下浸泡 48 h, 过滤, 用去离子水洗至中性, 120 °C 真空干燥 24 h. 其它磺化聚苯并咪唑的合成方法与上述聚合方法相同, 只改变单体的投料比. 对于均聚磺化聚苯并咪唑 SPBI-10, 只加入 BCPOBS-Na 和 DAB, 其余反应步骤同共聚反应.

磺化聚苯并咪唑膜的制备: 将磺化聚苯并咪唑溶于 DMSO 中, 固含量为 5%, 溶液经过滤后浇注在干净的玻璃板上, 于 80 °C 烘箱中干燥, 得到磺化聚苯并咪唑膜.

2 结果与讨论

2.1 1,4-二(4-羧基苯氧基)苯-2-磺酸钠 (BCPOBS-Na) 的合成

由 1,4-二(4-羧基苯氧基)苯 (BCPOB-COOH) 在浓 H₂SO₄ 和 NaCl 存在条件下制备 BCPOBS-Na. 图 1 为 BCPOBS-Na 的红外光谱. 1086 和 1034 cm⁻¹ 分别是磺酸基的对称和非对称伸缩振动峰.

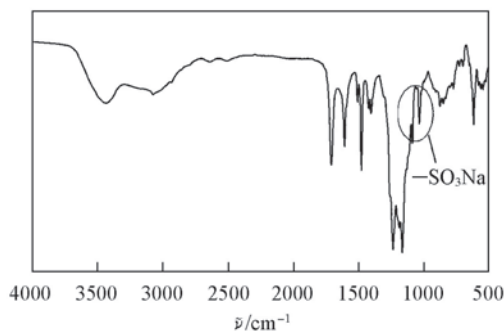


Fig. 1 FTIR spectrum of BCPOBS-Na

图 2 是磺化二羧酸单体 BCPOBS-Na 的核磁氢谱, 其中 $\delta \sim 12.8$ 处的峰归属为 -COOH 上 H 的化学位移, $\delta 7.92 \sim 7.98$ 处是苯环上 1 位氢的化学位移, $\delta 6.88 \sim 6.94$ 处是苯环上 2 位氢的化学位移, $\delta 7.11 \sim 7.15$ 处是苯环上 3 位氢的化学位移, $\delta 6.98 \sim 7.03$, $7.40 \sim 7.43$, $7.04 \sim 7.09$, $7.83 \sim 7.89$ 分别归属于苯环上 4, 5, 6 及 7 位氢的化学位移. 图 3 为 BCPOBS-Na 的核磁碳谱. 表征结果表明制备了 BCPOBS-Na, 并且产物纯度较高.

2.2 磺化聚苯并咪唑 (SPBI) 的合成

磺化聚苯并咪唑的合成路线见 Scheme 1. 图 4 为几种磺化聚苯并咪唑膜的反射红外光谱图. 1634 cm⁻¹ 处是咪唑环上 C=N 双键的伸缩振动峰, 1480 cm⁻¹ 处是咪唑环面内形变特征峰, 1083 和 1013 cm⁻¹ 处分别是磺酸基上 S-O 的对称和非对称伸缩振动峰.

图 5 为 SPBI-21 的核磁氢谱图, 氢原子在谱图上的归属如 Scheme 1 所示. SPBI-21 在 $\delta 12.8$ 处出

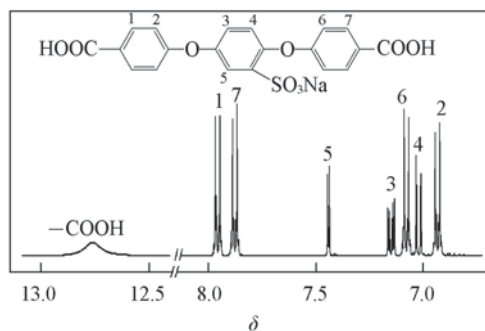


Fig. 2 ¹H NMR spectrum of BCPOBS-Na (DMSO-d₆)

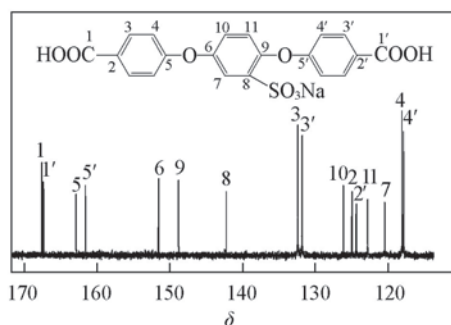
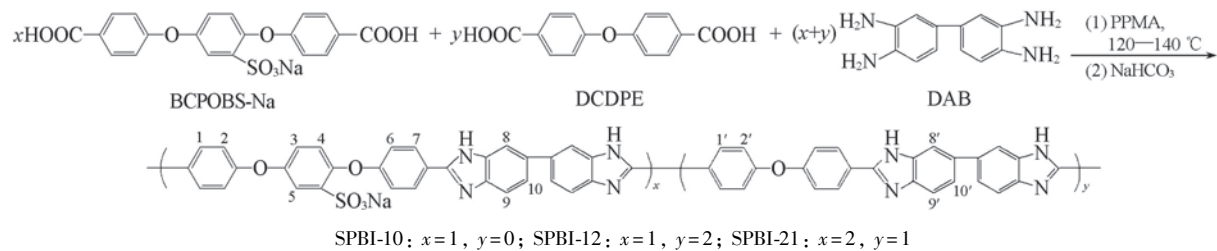


Fig. 3 ¹³C NMR spectrum of BCPOBS-Na (DMSO-d₆)

现 2 个部分重叠的单峰, 说明 BCPOBS-Na 连接的咪唑环上的 N—H 峰化学位移和与 DCDPE 连接的咪唑环上的 N—H 峰化学位移不同。



Scheme 1 Synthetic routes of SPBIs

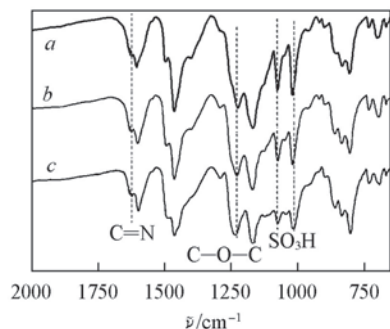


Fig. 4 ATR-FTIR spectra of SPBI-10(a), SPBI-12(b) and SPBI-21(c)

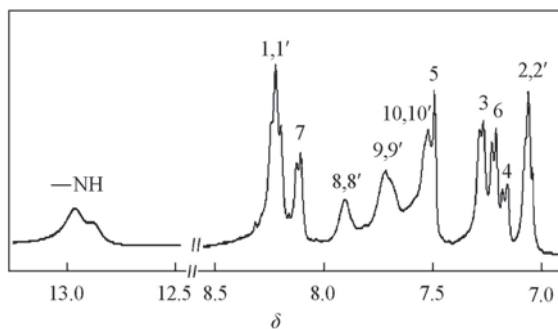


Fig. 5 ^1H NMR spectrum of SPBI-21

2.3 聚合物的黏度和溶解性

将聚合物溶解在 DMSO 中, 配成浓度为 0.5 g/dL 的溶液, 过滤后用乌氏黏度计在 30 °C 水浴中测试. 比浓黏度由 $\eta = [(t-t_0)/t_0]c$ 计算, 其中 t_0 和 t 分别是纯溶剂及溶液的流出时间, 比浓黏度的单位是 dL/g. 黏度和溶解性数据见表 1. 可以看出, 聚合物的比浓黏度值在 3.0 ~ 4.5 dL/g 之间, 比浓黏度可以间接地表征聚合物分子量的大小, 这说明合成了高分子量的聚合物. 由表 1 可见, SPBI 均溶于 DMSO 和强酸 MeSO_3H , H_2SO_4 . 其中, SPBI-10 的溶解性较差, 在加热的情况下也只能部分溶解于非质子有机溶剂 DMF, DMAc 和 NMP. 而其余聚合物在室温下即可溶解于上述溶剂中.

Table 1 Solubility and reduced viscosity of SPBIs

SPBIs	$\eta^a / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	Solubility ^b						
		DMSO	DMF	DMAc	NMP	H_2SO_4	MeSO_3H	H_3PO_4
SPBI-10	4.32	++	+-	+-	+-	++	++	-
SPBI-12	3.01	++	++	++	++	++	++	-
SPBI-21	4.48	++	++	++	++	++	++	-

a. Measured in DMSO at 0.5 g/dL and 30 °C; *b.* qualitative solubility was determined using about 0.1 g of polymer in 2 mL of solvent. ++: soluble; +-: partially soluble; -: insoluble even on heating.

2.4 SPBI 的热性能和力学性能

图 6 为 SPBI 的热失重(TGA)曲线. 可见, 各样品的 TGA 曲线均分为 2 个阶段, 第一个阶段从 380 °C 开始, 主要是磺酸基的热分解引起的损失; 而 500 °C 以上, 聚合物主链开始降解, 导致热重迅速下降, 在 650 °C 时剩余质量几乎为 0. 表 2 中列出了 SPBI 膜在空气中磺酸基热分解 on-set 点, 在 380 ~ 400 °C 之间, 热性能测试结果表明, 合成的 SPBI 膜具有优异的热稳定性, 可以满足中温燃料电池(100 ~ 200 °C)的使用需要, 所以有着潜在的应用价值.

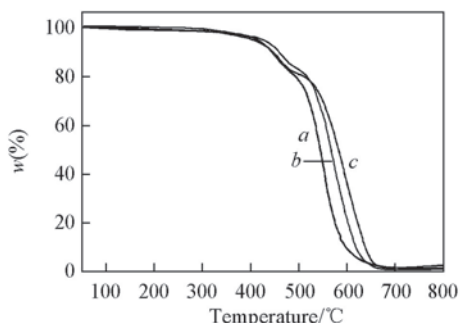


Fig. 6 TGA curves of the SPBI-10(a), SPBI-12(b) and SPBI-21(c) in air

将膜裁成宽 4 mm、长 80 mm 的样条, 测定其最大

拉伸强度. 除了 SPBI-10 膜的最大拉伸强度稍低(77 MPa)外, 其余各膜的最大拉伸强度接近, 在 100 MPa 左右(见表 2). 这与聚合物的分子量有关. 由于 SPBI 结构规整, 并且磺酸基与咪唑环形成离子交联作用, 所以磺酸基含量越多, 相应聚合物膜越脆, 拉伸强度和断裂伸长率都会降低.

综上所述, 制备了一系列磺化聚苯并咪唑. 它们均具有很好的溶解性(SPBI-10 除外)和热稳定性(热分解温度高于 380 °C), 其最大拉伸强度可达 100 MPa.

参 考 文 献

- [1] Pu H. T., Ye S.. Polym. Bul. [J], 2006, **2**: 9—17
- [2] Chen B. S., Luan D. C., Jiao G. P., Zhao D., Zou Z. J.. New Chemical Materials[J], 2007, **35**(11): 8—10
- [3] Lu Y. H., Chen J. M., Zhou H. D.. Materials Review[J], 2009, **23**(4): 56—60
- [4] Pu H. T., Meyer W. H., Wegner G.. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys. [J], 2002, **40**(7): 663—669
- [5] Li Q., He R., Jensen J. O., Bjerrum N. J.. Fuel Cells[J], 2004, **4**(3): 147—159
- [6] Pu H. T., Liu Q. Z.. Polym. Int. [J], 2004, **53**(10): 1512—1516
- [7] Jannasch P.. Fuel Cells[J], 2005, **5**(2): 248—260
- [8] Asensio J. A., Gomez-Romero P.. Fuel Cells[J], 2005, **5**(3): 336—343
- [9] Liu Q. Z., Pu H. T.. Polym. Eng. Sci. [J], 2005, **21**(4): 29—33
- [10] He R. H., Li Q. F., Bjerrum N. J.. Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)[J], 2006, **23**(7): 697—703
- [11] Liu A. C., Zou J.. New Chemical Materials[J], 2004, **32**(5): 16—19
- [12] QING Sheng-Bo(卿胜波), HUANG Wei(黄卫), YAN De-Yue(颜德岳). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11): 2145—2148
- [13] Asensio J. A., Gómez-Romero P.. Fuel Cells[J], 2005, (5): 336—343
- [14] Rikukawa M., Sanui K.. Prog. Polym. Sci. [J], 2000, (25): 1463—1502
- [15] Asensio J. A., Borros S., Gómez-Romero P.. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. [J], 2002, (40): 3703—3710
- [16] Kuder J. E., Chen J. C.. Chemical Modification of Preformed Polybenzimidazole Semipermeable Membrane US 4634530[P], 1987-01-06
- [17] Gieselman M. B., Reynolds J. R.. Macromolecules[J], 1992, **25**(18): 4832—4834
- [18] Uno K., Niime K., Iwata Y., Toda F., Iwakura Y.. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. [J], 1997, (15): 1309—1318
- [19] Kang S., Zhang C. J., Xiao G. Y., Yan D. Y., Sun G. M.. J. Membr. Sci. [J], 2009, **334**: 91—100
- [20] SHENG Li(盛丽), XU Hong-Jie(徐宏杰), FANG Jian-Hua(房建华), YIN Jie(印杰). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2010, **31**(7): 1461—1464

Synthesis and Characterization of Novel Sulfonated Polybenzimidazoles

ZHAO Jing, SHENG Li, XU Hong-Jie*, FANG Jian-Hua, YIN Jie

(School of Chemistry & Chemical Technology, The Key Lab of Metal Matrixcomposites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract A series of sulfonated polybenzimidazoles(SPBI) was prepared *via* the condensation polymerization of 1,4-bis(4-carboxyphenoxy)benzene-2-sulfonate, 4,4'-dicarboxydiphenyl ether and 3,3'-diaminobenzidine in phosphorus pentoxide/methanesulfonic acid in a mass ratio of 1:10. The structures and properties of sulfonated polybenzimidazoles were confirmed by FTIR, NMR and TGA. They show good solubility in polar solvents, high thermal stability, good film forming ability and excellent mechanical properties.

Keywords Sulfonated polybenzimidazole(SPBI); Sodium 1,4-bis(4-carboxyphenoxy)benzene-2-sulfonate(BCPOBS-Na); Solubility (Ed.: D, Z)