

研究论文

3,3'-二磺化-4,4'-二氟二苯砜二钠盐的 合成与表征

毕慧平, 陈守文, 高智琳, 张 莎, 王连军
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以工业级 4,4'-二氟二苯砜 (DFDPS) 为原料, 利用升华方法进行纯化处理后, 采用发烟硫酸直接磺化, 通过改变反应物计量比、反应温度、反应时间等参数, 系统研究了 3,3'-二磺化-4,4'-二氟二苯砜二钠盐 (SDFDPS) 的制备方法。采用 HPLC、UV、¹H NMR 及 FTIR 对磺化产物结构及纯度进行了表征, 由此得到最佳的磺化条件为: 反应物摩尔比 (SO₃: DFDPS) 为 3.0: 1, 在 110℃ 下反应 20 h。在此反应条件下的磺化产物中未发现单磺化产物以及未磺化的原料 DFDPS。经过乙醇/水两次重结晶后, 总收率达到 75%。以合成的 SDFDPS 为原料合成了磺化度 60% 的磺化聚芳醚砜聚合物, 该聚合物具有较高的相对黏度, 同样也表明了 SDFDPS 的高纯度。

关键词: 磺化反应; 二氟二苯砜; 磺化聚芳醚砜; 质子交换膜

中图分类号: O 625.75⁺2; O 631

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 11-2937-06

Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-difluorodiphenyl sulfone disodium salt

BI Huiping, CHEN Shouwen, GAO Zhilin, ZHANG Sha, WANG Lianjun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: 3,3'-Disulfonated-4,4'-difluorophenyl sulfone (SDFDPS) was synthesized from 4,4'-difluorophenyl sulfone (DFDPS) with industrial grade. The starting material DFDPS was purified by sublimation before use. The reaction condition was optimized by varying the molar ratio of SO₃ to DFDPS, reaction temperature and reaction time. The purity and yield of the product was determined by using HPLC, UV, ¹H NMR and FTIR. The optimized reaction condition was found as that the molar ratio of SO₃ to DFDPS is 3.0: 1 with a reaction temperature of 110℃ for 20 h, under which neither monosulfonated product nor DFDPS residue was detected. The product SDFDPS was obtained with a total yield of 75% upon recrystallization twice from ethanol/water. Poly(arylene ether sulfone) copolymer with 60% sulfonation degree prepared from the synthesized SDFDPS shows a high relative viscosity, which also indicates the high purity of the synthesized SDFDPS.

Key words: sulfonation reaction; difluorodiphenyl sulfone; sulfonated poly (arylene ether sulfone); proton exchange membrane

2009-05-05 收到初稿, 2009-06-03 收到修改稿。

联系人: 陈守文, 王连军。**第一作者:** 毕慧平 (1978—), 女, 博士研究生。

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2007211); 教育部留学回国人员科研启动基金项目; 南京理工大学留学回国人员科研启动基金项目。

Received date: 2009-05-05.

Corresponding author: CHEN Shouwen, associate professor, shouwenchen@ yahoo. com. cn. Prof. WANG Lianjun, wanglj@mail. njust. edu. cn

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK2007211).

引 言

磺化聚芳醚砜 [sulfonated poly(arylene ether sulfone), SPAES] 由于具有导电率高、热稳定性和化学稳定性较好等优点, 极有希望作为全氟磺酸类质子交换膜的替代物应用于燃料电池中^[1-5]。SPAES 通常由二卤二苯砜、磺化二卤二苯砜单体与二酚类通过亲核反应缩合而得到。磺化二卤二苯砜通常选用 3,3'-二磺化-4,4'-二氯二苯砜二钠盐 (SDCDPS) 或 3,3'-二磺化-4,4'-二氟二苯砜二钠盐 (SDFDPS)。对于 SDCDPS 的合成方法, 已进行了详细研究^[6-8]。由于 SDFDPS 亲核反应的活性远大于 SDCDPS, 更有利于形成高分子量的聚合物, 尤其是与反应活性较低的二酚类单体反应或形成交联结构的聚合物时, 具有更大的优势^[9]。目前 SDFDPS 的合成多是参照 SDCDPS 进行的^[10-11]。作者前期工作发现, 由于 DFDPS 和 DCDPS 磺化反应活性的不同, 如果完全按照 SDCDPS 的方法合成 SDFDPS, 得到的 SDFDPS 纯度和收率往往并不理想, 因此有必要进行系统的研究。

本文以工业级 DFDPS 为原料, 系统研究了 DFDPS 的纯化及磺化的最佳条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-二氟二苯砜 (DFDPS), 工业品, 浙江寿尔福化学有限公司; 发烟硫酸 (SO_3 质量含量为 30%~35%), 上海振兴化工二厂有限公司; 氯化钠、氢氧化钠、二甲亚砜 (DMSO), 国药集团化学试剂有限公司; 4,4'-联苯二酚 (BP), 工业品, 河南延化化工有限公司; 甲苯, 南京化学试剂有限公司; BP 用丙酮进行重结晶处理后使用, DFDPS 升华处理后使用, DMSO 采用氯化钙脱水减压蒸馏后使用。

1.2 4,4'-二氟二苯砜的纯化

分别采用重结晶和升华两种方法对原料 DFDPS 进行了纯化处理。

向 200 ml 单口烧瓶中加入 DFDPS (20 g, 0.0787 mol) 与 60 ml 甲苯, 加热至回流, 使 DFDPS 完全溶解, 趁热滤掉不溶杂质, 冷却结晶。晶体在真空烘箱中 80℃ 烘干, 得到 18 g, 收率 90%。

升华在 110℃、真空下进行。

1.3 3,3'-二磺化-4,4'-二氟二苯砜二钠盐的合成

向一个装有磁力搅拌的 100 ml 三口烧瓶中加入一定摩尔比的 DFDPS 和发烟硫酸 (发烟硫酸中 SO_3 百分含量按照 GB 11198.1—89 方法测定)。待 DFDPS 完全溶解后, 开始升温。实验考察了 110℃ 和 120℃ 两种反应温度以及 10、15、20 h 3 种反应时间对磺化结果的影响。反应结束后, 将产物倒入 200 ml 冰水中, 待冰块完全融化后, 加入过量 NaCl 使磺化产物析出, 过滤, 固体产物重新溶于 200 ml 去离子水中, 用 10% 氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值至 7 左右, 再次盐析。产物在 120℃、真空干燥 10 h。干燥产物用乙醇与水的混合溶液 (乙醇与水的体积比为 7:3) 重结晶两次, 得到最终纯产物, 产率 75%。

1.4 磺化聚芳醚砜聚合物的合成

在一个装有氮气进口及出口装置、油水分离器、分液漏斗及温度计的四口烧瓶中, 在氮气保护下, 加入 1.6500 g SDFDPS (3.60 mmol) 及 17 ml DMSO, 待 SDFDPS 完全溶解后, 依次加入 0.6102 g DFDPS (2.40 mmol)、1.1173 g BP (6 mmol)、0.9530 g 碳酸钾 (6.90 mmol) 及 17 ml 甲苯。缓慢升温至 140℃ 回流 4 h, 反应产生的水以甲苯/水共沸物的形式去除。然后温度缓慢上升到 165℃, 保持此温度恒定反应 15 h。反应结束后, 停止加热并冷却到室温。将产物缓慢倒入水 (约 500 ml) 中, 析出白色纤维状聚合物产物。聚合物经过去离子水的充分洗涤后, 过滤, 在 120℃ 的烘箱中干燥 24 h。得到聚合物 (产率 > 95%)。

1.5 性能表征

磺化前后单体及聚合物的 ^1H NMR 谱图采用德国 Bruker 公司 Avance 400 型核磁仪进行测试, 溶剂为 $\text{DMSO}-d_6$, 浓度大约为 10%; FTIR 谱图测试在 Bruker Vector 22 红外光谱仪上完成。纯度采用 Waters 2996 高效液相色谱仪 [色谱柱型号 RP18 (5 μm , 3.9 mm \times 150 mm)] 测试, 流动相为 6:4 的乙腈和水, 流速 1.00 ml \cdot min⁻¹, 柱温 30℃。检测器为 Waters 2996, 可以同时测定流出物各组分紫外光谱, 得到各组分的时间、紫外及吸收强度的三维紫外谱图。

聚合物相对黏度 η_r 采用奥氏黏度计测定, 测试条件为 35℃, 待测溶液为 0.5% (质量分数) 的聚合物 DMSO 溶液。

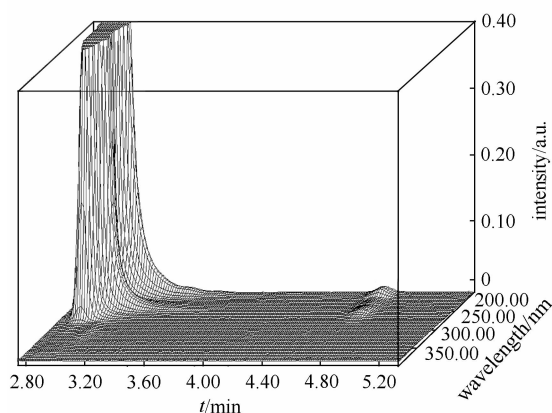
2 结果与讨论

2.1 DFDPS 的纯化

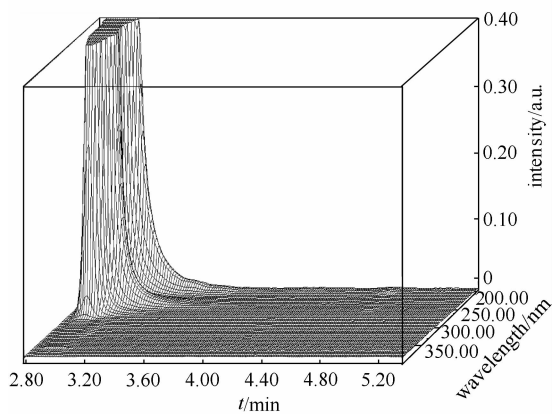
DFDPS 粗产品是工业品, 其制备过程是将 4,4'-二氯二苯砷 (DCDPS) 与氟化钾反应氟化得到 4,4'-二氟二苯砷 (DFDPS), 所以产品中含有少量的 DCDPS。

实验采用了重结晶和升华两种方法对 DFDPS 进行了纯化处理。

重结晶后的 DFDPS 三维液相色谱如图 1 (a) 所示, 谱图 4.8 min 处存在一个 DCDPS 的峰, 表明其中仍含有少量的 DCDPS。经升华处理后的 DFDPS 三维液相色谱见图 1 (b)。由图 1 (b) 看出, 经升华处理后的单体 HPLC 谱图中, 4.8 min 处的峰已经消失, DCDPS 已经被完全除去。由此可以看出, DFDPS 采用升华方式可以更好地去除所含有的 DCDPS 等杂质。



(a) recrystallization



(b) sublimation

图 1 不同纯化方法得到的 DFDPS 三维液相色谱图

Fig. 1 Three-dimensional HPLC spectra of DFDPS with different purification methods

2.2 SDFDPS 的合成与表征

影响磺化反应结果的因素主要有反应物配比、反应温度和反应时间。不同反应条件制备的磺化产物 HPLC 结果见表 1。由表 1 可以看出, 如果投料比较低 (例如 SO_3 和 DFDPS 的摩尔比为 1.5、2.0 和 2.5), 磺化产物中会有一磺化杂质和未被磺化的原料 DFDPS 存在。理论上只要 SO_3 与 DFDPS 摩尔比大于 2.0, 就可以使原料发生二磺化反应, 但是, 实验显示, 只有在 SO_3 和 DFDPS 的摩尔比大于 3.0 时才能将原料 DFDPS 完全二磺化。这主要是由于原料 DFDPS 中的砷基是钝化基团, 阻碍了磺化的进行。另外反应初期 SO_3 的挥发以及反应过程中发烟硫酸本身的平衡转化与化学计量比的打乱也有一定关系^[7]。所以, SO_3 至少需要过量 50% 才能保证产品的完全转化。

资料显示^[7], DCDPS 的磺化最佳温度为 110℃, 故本实验选用了 110℃ 和 120℃ 两个温度条件作为实验中的对比温度进行研究。从表 1 看出, 在 SO_3 和 DFDPS 的摩尔比为 3.0, 反应时间为 20 h 的情况下, 这两种温度 (110℃、120℃) 下所得到的产物均为完全的二磺化物。基于节约能源考虑, 选择 110℃ 作为反应的最佳温度条件。

表 1 不同反应条件下的磺化产物

Table 1 Sulfonated products under different reaction conditions

SO_3/DFDPS (molar ratio)	Reaction temperature /℃	Reaction time /h	Molar ratio ^① of raw material DFDPS to monosulfonated DFDPS (disulfonated DFDPS)
1.5/1	110	20	0.4 : 36.4 : 63.2
2.0/1	110	20	0 : 24.9 : 75.1
2.5/1	110	20	0 : 2.8 : 97.2
3.0/1	110	10	0 : 2.5 : 97.5
3.0/1	110	15	0 : 0.6 : 99.4
3.0/1	110	20	0 : 0 : 100.0
3.0/1	120	20	0 : 0 : 100.0
3.5/1	110	20	0 : 0 : 100.0

① Drawn from peak area normalization method of HPLC spectra at 198 nm.

由表 1 可以看出, 在投料比为 3.0 : 1 条件下, 反应时间为 10 h 和 15 h 时, 所得产物中仍含有少量的一磺化物, 而反应时间延长到 20 h 后, 产物中一磺化物已经基本消失。

图 2 显示了在不同反应条件下产物的液相色谱

图。保留时间 1.0 min 处是二磺化 SDFDPS 的峰，保留时间为 1.3 min 处是单磺化单体峰，而保留时间 2.7 min 处是原料 DFDPS 峰。从图中可以看出，在投料比为 1.5 和 2.0 时，磺化进行不完全，产物中仍然存在一磺化单体及原料 DFDPS，而投料比提高到 3.0 时，一磺化单体峰已经基本消失。

图 2 中 a、d 两个样品为重结晶处理后的 DFDPS 磺化的结果，而 b、c 为升华处理后的 DFDPS 的磺化结果。由图中可以看出，a、d 中仍有少量 DCDPS 存在，可能是由于 DCDPS 的磺化条件较 DFDPS 要更加苛刻，以至于相同反应条件下，尽管其含量较少，在磺化产物中仍然可以发现未参与磺化的 DCDPS。

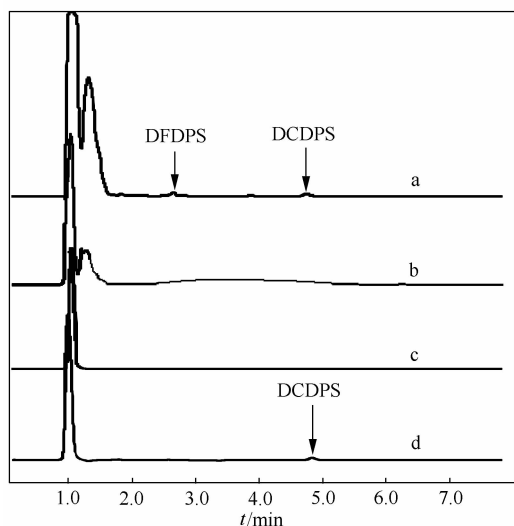


图 2 不同反应条件下产物液相色谱图

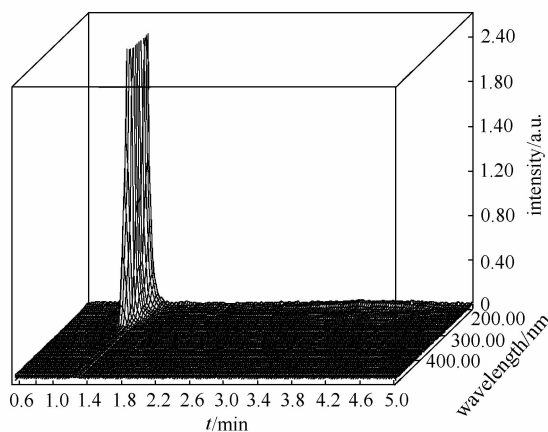
Fig. 2 HPLC spectra of products with reaction conditions of 110°C, 20 h

a, d—recrystallization; b, c—sublimation

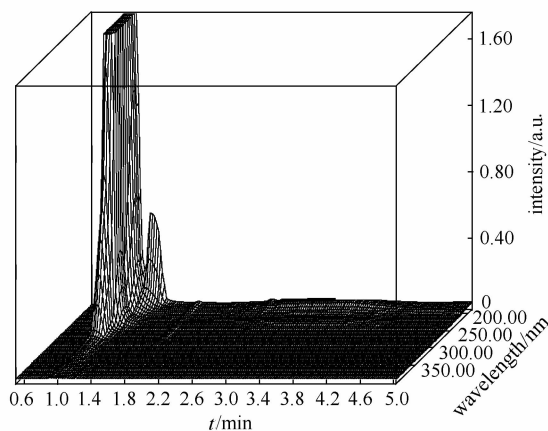
molar ratio of SO₃ to DFDPS; a—1.5; b—2.0; c—3.0; d—3.0

图 3 是 110°C、20 h，投料比分别为 3.0 : 1 和 2.5 : 1 所得到的 SDFDPS 三维 HPLC 谱图，从图中可以看出，投料比为 2.5 : 1 时，产物中单磺化物仍然存在，而投料比为 3.0 : 1 时，单磺化物已经基本消失。

结合图 2、图 3 和表 1，原料 DFDPS 采用升华的方式进行纯化处理，磺化投料比大于 3.0 : 1 时，磺化反应进行得比较完全，产物中一磺化物和原料基本消失。由此可以得出，DFDPS 采用升华方式可以更好地去除含有的 DCDPS 等杂质，完全二磺化最佳反应条件为 SO₃/DFDPS 投料摩尔比 3.0 : 1，在 110°C 下反应 20 h。



(a) SO₃/DFDPS=3.0:1



(b) SO₃/DFDPS=2.5:1

图 3 不同反应条件下磺化产物 SDFDPS 三维液相色谱图

Fig. 3 Three-dimensional HPLC spectra of SDFDPS with reaction conditions of 110°C, 20 h

2.3 SDFDPS 的析出与纯化

磺化反应结束后产物通过盐析法得到，初产物收率在 95% 以上。采用乙醇/水重结晶两次后，总收率为 75%。二磺化单体的化学结构通过 ¹H NMR、FTIR、UV 进行了表征。

图 4 是 DFDPS 和重结晶后的二磺化产物 SDFDPS 的 ¹H NMR 谱图，谱图中标明了相应的化学位移。图 4 中 DFDPS 的核磁谱图 (DMSO-d₆)，δ8.06 (m, 4H)，δ7.46 (t, 4H)。值得注意的是，采用 CDCl₃ 作为溶剂时的 DFDPS 核磁谱图中，峰位移略向高场方向偏移^[12]，这可能是由于氟与 DMSO-d₆ 或其中的水分之间形成氢键而造成。图 4 中 SDFDPS 的核磁谱图 (DMSO-d₆)，δ8.17 (m, 2H)，δ7.97 (m, 2H)，δ7.43 (t, 2H)，与文献报道^[13] 很好吻合。

图 5 是重结晶后的 SDFDPS 和原料 DFDPS 的

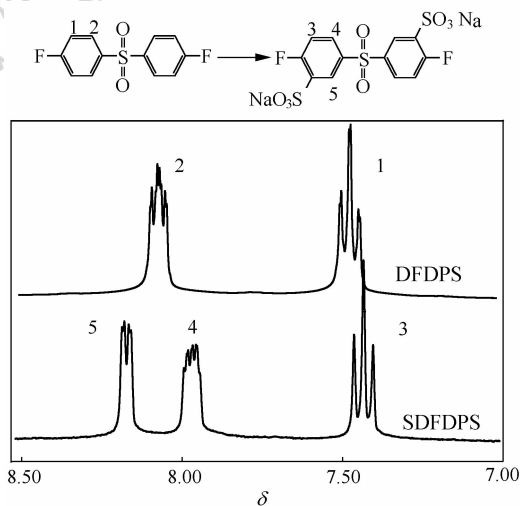
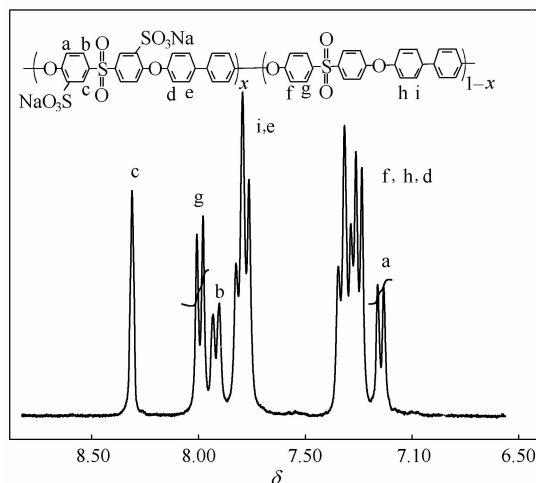
图 4 ^1H NMR 谱图Fig. 4 ^1H NMR spectra

图 7 以最佳反应条件合成的 SDFDPS 为原料合成的磺化聚芳砜聚合物核磁谱图

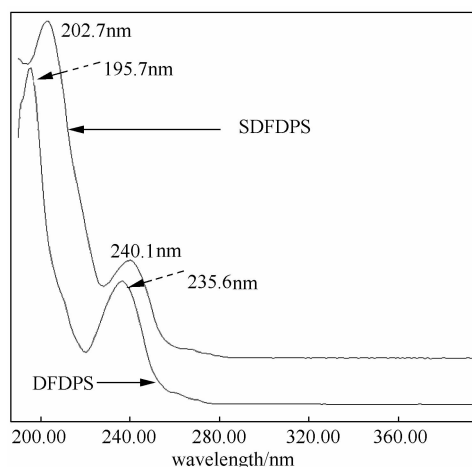
Fig. 7 ^1H NMR of disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymer synthesized with SDFDPS

图 5 重结晶后的 SDFDPS 和原料 DFDPS 紫外吸收光谱

Fig. 5 UV absorbance spectra of recrystallized SDFDPS monomer and starting material DFDPS

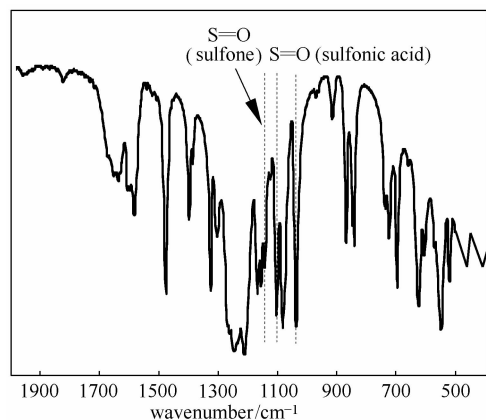


图 6 重结晶后 SDFDPS 的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectrum of SDFDPS after recrystallization

紫外谱图。磺化之后,紫外吸收峰分别由原来的 195.7 nm 和 235.6 nm 移到了 202.7 nm 和 240.1 nm,这是由于磺酸基团具有较强的吸电子特性,使得位于苯环的电子云密度减低。

图 6 为 SDFDPS 的 FTIR 谱图。1035 cm^{-1} 和 1103 cm^{-1} 分别是磺酸基团中 S=O 键的对称和非对称伸缩振动峰,1144 cm^{-1} 处是砜基 S=O 键伸缩振动峰。

2.4 聚合物的合成与表征

以 DFDPS 和 SDFDPS 及联苯二酚为原料, SDFDPS 与 DFDPS 投料摩尔比为 6 : 4, 合成了磺化度为 60% 的磺化聚芳砜聚合物, 聚合物相对黏度达到 3.1, 表明了该聚合物具有较高的分子量, 同时也说明合成的 SDFDPS 具有较高的纯度。图 7 为聚合物核磁谱图。化学位移 8.26 处的单峰归属于邻位分别为磺酸基团和砜基的 c 质子, 而未磺化部分砜基邻位质子的质子峰是化学位移为 7.91 处的双峰。a 和 b 的质子峰分别在化学位移 6.98 和 7.83 处。

3 结 论

通过升华处理, 可以很好地去除工业级 DFDPS 内的 DCDPS 等杂质。在 SO_3/DFDPS 摩尔比为 3.0 : 1, 110 $^{\circ}\text{C}$ 及反应时间 20 h 下, 可以得到完全的二磺化产物 SDFDPS。经过乙醇/水重结晶两次后, 总收率达到 75%。以合成的 SDFDPS 为

原料合成了磺化度 60% 的磺化聚芳醚砜聚合物, 该聚合物具有较高的相对黏度, 同样也表明了 SDFDPS 的高纯度。

References

- [1] Maier G. Sulfonated aromatic polymers for fuel cell membranes. *Adv. Polym. Sci.*, 2008, **216**: 1-62
- [2] Harrison W L, Hickner M A, Kim Y S, McGrath J E. Poly (arylene ether sulfone) copolymers and related systems from disulfonated monomer building blocks: synthesis, characterization, and performance—a topical review. *Fuel Cells*, 2005, **5** (2): 201-212
- [3] Roy A, Hickner M A, Einsla B R, Harrison W L, McGrath J E. Synthesis and characterization of partially disulfonated hydroquinone-based poly(arylene ether sulfone)s random copolymers for application as proton exchange membranes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47** (2): 384-391
- [4] Nakabayashi K, Matsumoto K, Ueda M. Synthesis and properties of sulfonated multiblock copoly (ether sulfone)s by a chain extender. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46** (12): 3947-3957
- [5] Wang Zhe (王哲), Li Xianfeng (李先锋), Zhao Chengji (赵成吉), Lu Hui (陆辉), Ni Zhuo (倪卓), Na Hui (那辉), Qian Yaqin (钱雅琴). Novel proton exchange membranes used for fuel cell-sulfonated poly(arylene ether sulfone) with *tert*-butyl groups. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2005, **26** (11): 2149-2152
- [6] Mitsuru Ueda H T, Takao Ouchi, Jun-Ichi Sugiyama, Koichiro Yonetake, Toru Masuko, Takero Teramoto. Synthesis and characterization of aromatic poly (ether sulfone) s containing pendant sodium sulfonate groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993, **31** (4): 853-858
- [7] Sankir M, Bhanu V A, Harrison W L, Ghassemi H, Wiles K B, Glass T E, Brink A E, Brink M H, McGrath J E. Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membranes (PEM) in fuel cell applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **100** (6): 4595-4602
- [8] Lloyd M Robeson, Markus Matzner. Flame retardant polyarylate compositions: US, 4380598.1983-4-19
- [9] Bi Huiping (毕慧平), Chen Shouwen (陈守文), Wang Jiali (王佳力), Zhang Xuan (张轩), Gao Zhilin (高智琳), Zhang Sha (张莎), Tao Yingyong (陶应勇), Wang Lianjun (王连军). Syntheses and properties of directly crosslinked sulfonated poly (arylene ether sulfone) s for proton exchange membrane fuel cells. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2009, **30** (11): 1-4
- [10] Harrison W L, Wang F, Mecham J B, Bhanu V A, Hill M, Kim Y S, McGrath J E. Influence of the bisphenol structure on the direct synthesis of sulfonated poly (arylene ether) copolymers (I). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, **41** (14): 2264-2276
- [11] Bae B, Miyatake K, Watanabe M. Sulfonated poly (arylene ether sulfone) ionomers containing fluorenyl groups for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 2008, **310** (1/2): 110-118
- [12] Saito T, Hayamizu K, Yanagisawa M, Yamamoto O. Spectral database for organic compounds SDBS//Japan: National Institute of Materials and Chemical Research (NIMC). [2009-06-02]. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [13] Byungchan Bae, Kenji Miyatake, Masahiro Watanabe. Sulfonated poly (arylene ether sulfone) ionomers containing fluorenyl groups for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 2008, **310** (1/2): 110-118