

红外光谱法研究聚苯乙烯磺酰氯树脂功能基团的均一性

林 弦, 魏荣卿, 刘晓宁*, 周 蕊

南京工业大学制药与生命科学学院, 江苏 南京 210009

摘 要 利用 380FTIR 型红外光谱研究了聚苯乙烯与氯磺酸在不同时间及投料比条件下的氯磺化反应。以 $1\ 601.5\ \text{cm}^{-1}$ 苯环特征峰作为内标峰, $1\ 377.4$ 与 $3\ 476.8\ \text{cm}^{-1}$ 处的磺酰氯和磺酸特征峰作为参比峰, 以朗伯-比耳定律为理论依据, 利用红外光谱法测定了特征频率强度 A , 将 $A_{1\ 377.4}$ 和 $A_{3\ 476.8}$ 与 $A_{1\ 601.5}$ 进行比较, 并以 $A_{1\ 377.4} / A_{3\ 476.8}$ 的大小表示聚苯乙烯磺酰氯树脂均一性的高低。结果表明: (1) 当反应 1 h 之后 $A_{1\ 377.4} / A_{3\ 476.8}$ 随着时间的延长而增大。(2) 在投料比为 1:1 之前, $A_{3\ 476.8} / A_{1\ 601.5}$ 随投料比的增大而增大, 之后则随投料比的增大而减小, 同时出现了磺酰氯吸收峰且 $A_{1\ 377.4} / A_{1\ 601.5}$ 随投料比逐渐增大, 在 4:1 之后 $A_{1\ 377.4} / A_{1\ 601.5}$ 与 $A_{3\ 476.8} / A_{1\ 601.5}$ 呈现稳定。在一步法反应条件下, 当投料比为 4:1 时, 反应 5 h, 可获得均一性较好的聚苯乙烯磺酰氯树脂 (磺酰氯的担载量为 $4.0\ \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)。结果证明红外光谱法可方便、快捷地检测聚苯乙烯磺酰氯树脂的均一性, 具有一定的实用性及推广性。

关键词 红外光谱; 氯磺化; 磺酰氯; 聚苯乙烯磺酰氯树脂; 均一性

中图分类号: O631.6 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1801-04

引 言

含磺酰氯的聚合物可制备成一系列活性中间体, 其中处于高价态, 具有很高的化学和热稳定性, 能耐受过激烈的反应条件, 因此磺酰氯试剂受到了广泛的注意^[1-3]。聚苯乙烯磺酰氯树脂 (PS-SO₂Cl) 的磺酰氯基团可与多种亲核试剂反应制备各种功能化的聚合物, 用于有机合成与分离过程^[2, 3]。PS-SO₂Cl 的制备方法有: 强酸性阳离子交换树脂 (磺酸树脂, PS-SO₃H) 用亚硫酸氯回流制备^[4]; 商品 PS-SO₃H 与五氯化磷及三氯氧磷混合物加热处理法^[5, 6]; 磺酸树脂经吡啶及过量的亚硫酸氯制备^[7, 8]; 通过聚苯乙烯 (PS) 与氯磺酸一步法直接进行氯磺化反应^[9-11]。最后一种方法只需一步反应, 即可直接生成 PS-SO₂Cl。但问题是产物中同时还有聚苯乙烯磺酸 (PS-SO₃H) 生成, 使得产物的均一性较差^[5]。目前有关一步法的报道很少。

本文以一步法合成 PS-SO₂Cl, 并采用红外吸光度比例法^[12, 13], 即通过红外图谱中参比峰与内标峰 (如 $A_{1\ 377.4}$ 及 $A_{1\ 601.5}$ 与 $A_{1\ 601.5}$) 吸光度的比值变化, 研讨磺酰氯基团及磺酸基团在树脂中的相对含量。通过研究反应时间与投料比的优化, 提高磺酰氯基团的含量, 以改善该法合成 PS-SO₂Cl

的均一性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚苯乙烯 (PS (交联度 7%, 粒径 140~200 μm, 南京麦科菲高效分离载体有限公司), 氯磺酸 (HSO₃Cl, AR), 甲醇, 乙醇, 氯化铵, 四氯化碳, 1,4-二氧六环, 甲基橙, 氢氧化钠, 盐酸等均为国产 AR 试剂。

380FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪 (设定扫描 32 次), 电子天平 (JA2003, 上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 红外光谱测定

聚苯乙烯磺酰氯树脂 (PS-SO₂Cl) 的制备参照文献^[11]方法进行。

分别取聚苯乙烯树脂与聚苯乙烯磺酰氯树脂, 加入溴化钾研磨均匀, 扫描红外图谱, 测量并计算 $3\ 476.8$, $1\ 601.5$, $1\ 377.4\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸光度比值^[14, 15]。

1.3 氯含量的测定

准确称取制得的 PS-SO₂Cl 树脂, 并加入 40 mL 0.1 mol · L⁻¹ 的标准 NaOH 溶液和 5 mL 二氧六环, 混合物回流水解 1 h, 用甲基橙作指示剂, 用 0.1 mol · L⁻¹ 标准盐酸溶液

收稿日期: 2008-08-06, 修订日期: 2008-11-08

基金项目: “863”项目 (2007AA02Z200) 和国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAK03A06) 资助

作者简介: 林 弦, 1983 年生, 南京工业大学制药与生命科学学院硕士 e-mail: linxuan2015@yahoo.com.cn

*通讯联系人 e-mail: xiaoningliu@163.com

返滴过量的碱, 根据一个 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 消耗两个 NaOH , 而一个 $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 消耗一个 NaOH 的反应机理, 计算 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的磺酸基与磺酰氯担载量^[8]。

2 实验结果与讨论

2.1 PS 和 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 树脂的红外表征

图 1 中 (1) 与 (2) 分别为 PS 树脂及 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 树脂的红外谱图。二者均出现了 1601.5 cm^{-1} 的苯环摇摆振动吸收峰, 以该峰为内标峰。谱线 (2) 与 (1) 相比, 由于在 1377.4 及 1175 cm^{-1} 出现了磺酰氯不对称伸缩振动吸收峰, 说明在反应的过程中引入了磺酰氯基团; 此外在 3476.8 cm^{-1} 出现的羟基伸缩振动特征吸收峰, 说明在反应的过程中同时存在磺酸基, 由此证明了 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 树脂的不均一性^[5]。

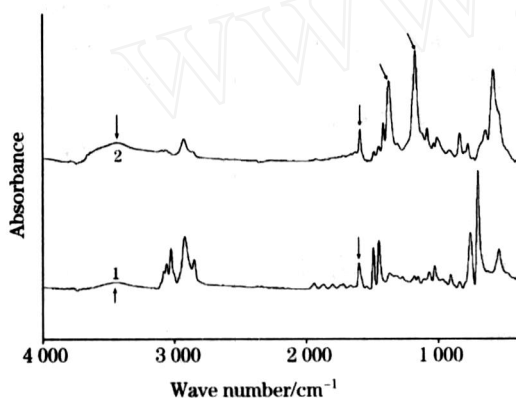


Fig 1 Infrared spectra of the PS and $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ resin (line 1: PS; line 2: $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$)

2.2 反应时间对均一性的影响

反应时间是影响反应程度的重要因素。在其他条件不变的情况下, 研究了不同反应时间对树脂反应均一性的影响。

磺酸基及磺酰氯的含量分别可通过 $A_{3476.8}$ 、 $A_{1601.5}$ 及 $A_{1377.4}$ 、 A_{1175} 反映。图 2 表明, 在反应时间为 $0 \sim 1\text{ h}$ 间, $A_{3476.8}$ 、 $A_{1601.5}$ 迅速增加, 1 h 时达到最高后, $A_{3476.8}$ 、 $A_{1601.5}$ 开始下降。其原因是, 由于氯磺酸上的酰氯比其羟基更活泼, 所以先发生氯磺酸的酰氯与树脂上大量存在的苯环迅速反应生成磺酸基, 即在 1 h 前, 生成 PS 磺酸基的速率大于生成 PS 磺酰氯的速率, 故 PS 磺酸基含量增加。在 1 h 之后由于空间位阻的增大及 PS 表面残留苯环的不足, 反应趋于停止, 导致新形成的 PS 磺酸基量减少, 另一方面, 过量的氯磺酸与磺酸基反应消耗了部分 PS 磺酸基, 从而使磺酸基含量下降。

图 2 还反映出, 在反应开始后, PS 磺酰氯迅速生成, 而在反应 1 h 后, 磺酰氯含量的增速下降, 而呈现匀速上升。造成这种现象的原因可能同样是由于在反应初期, 虽然有大量的 PS 磺酸基生成, 但同时也提供了足量的磺酸基与氯磺酸反应的机会, 因而同时也生成了大量的 PS 磺酰氯, 使磺酰氯含量上升。由此说明, $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的不均一性在反应初期就是存在的, 即在反应初期, $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 和 $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 就是共存的。

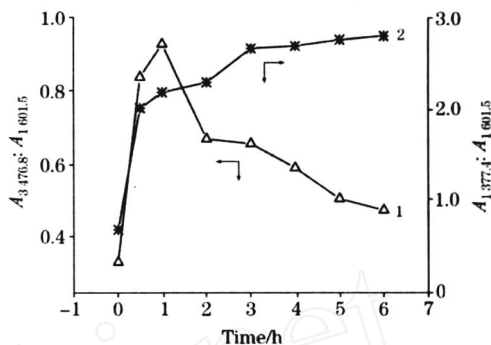


Fig 2 Effect of reaction time on $A_{3476.8}$ 、 $A_{1601.5}$ (1) and $A_{1377.4}$ 、 A_{1175} (2)

树脂的均一性可通过 $A_{1377.4}$ 、 $A_{3476.8}$ 反映。图 3 表明树脂的均一性强烈地依赖于反应时间, 随着反应时间的延长, 树脂的均一性几乎呈线性提高。这说明, 反应时间的延长, 可使氯磺酸与 PS 磺酸基充分反应, 故而是提高树脂均一性的重要途径。

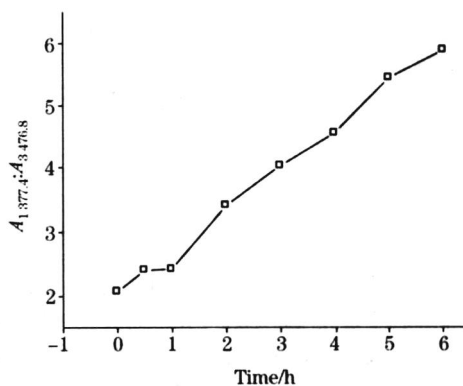


Fig 3 Effect of reaction time on $A_{1377.4}$ 、 $A_{3476.8}$

2.3 投料比对均一性的影响

投料比也是影响反应的重要因素。在其他条件不变的情况下, 研究了不同投料比 (氯磺酸 : 聚苯乙烯) 对树脂均一性的影响, 结果见图 4。

图 4 表明, 随投料比的增加, $A_{1377.4}$ 、 $A_{1601.5}$ 逐渐变大, 当投料比在 $4:1$ 时, $A_{1377.4}$ 、 $A_{1601.5}$ 达到最大。而 $A_{3476.8}$ 、 A_{1175} 则随着投料比的增加, 先增加后减小, 在 $1:1$ 时出现最大值。其结果表明, 在 $\text{HSO}_3\text{Cl}:\text{PS}$ 低于 $1:1$ 时, 虽然 PS 磺酸基的含量很多, 且达到最多, 但 PS 磺酰氯也有少量存在, 且不断增加。这进一步证明: $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的不均一性不仅在反应初期就是存在的, 且当投料比低于 $1:1$ (甚至更高) 时, 反应时间达 4 h 也是存在的。也就是说: 不仅是当反应时间短的条件下, 投料比高, $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 具有不均一性, 而当投料比低时, $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 也具有不均一性。

随着投料比的进一步增加, $A_{3476.8}$ 、 A_{1175} 转为下降, 这说明, 反应体系中, 氯磺酸量低时, 主要以 PS 磺酸基的形式存在。当氯磺酸量高时, 则以 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的形式存在。当投料比超过 $4:1$ 之后, PS 磺酸基的量降至最低, 而 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的量升至最高。即投料比越高, 且反应时间越长, 则 PS 磺酸

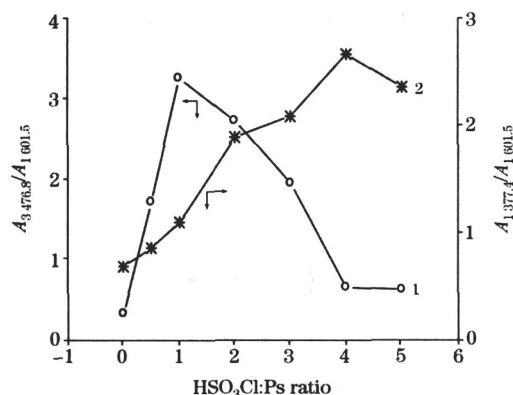


Fig 4 Effect of ratio ($\text{HSO}_3\text{Cl} : \text{PS}$) on absorption factor

1: $A_{3476.8} / A_{1601.5}$; 2: $A_{1377.4} / A_{1601.5}$

基含量越低, PS 磺酰氯的含量越高, $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的均一性越好。

为了确定 IR 法的适用性, 选用化学滴定法进行了校正。由图 5 与图 4 比较可知, 红外所测结果与滴定法一致。只是, 采用红外测定, 在投料比较小时, 也能反映出磺酰氯上升的趋势, 而利用滴定法则不能反映。其原因可能是非均相反应应用化学滴定法在低反应程度时, 灵敏度不高所致。

综上所述, 虽可将 PS 与氯磺酸反应生成 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的过程分为两个阶段, 第一阶段, 氯磺酸与 PS 上的苯环反应生成 $\text{PS-SO}_3\text{H}$; 第二阶段, 生成的 $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 与氯磺酸反应生成 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 。但从宏观上看, 在反应初期, 不论氯磺酸用量高低, $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 与 $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 共存, 即 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 具有不均一

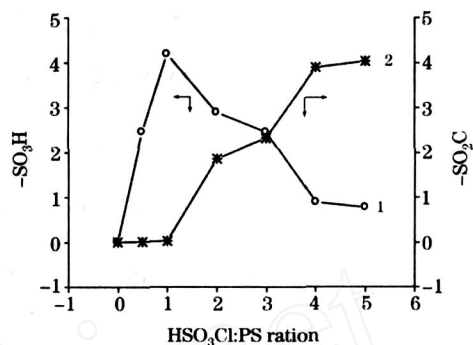


Fig 5 Measure of chlorinity with different ratios by titration

1: $-\text{SO}_3\text{H}$ 担载量; 2: $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 担载量

性。延长反应时间, 则可提高 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的均一性。

3 结 论

(1) 在 PS 与氯磺酸的反应过程中磺酰氯基团与磺酸基共存, 说明了 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 树脂的不均一性。

(2) $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 树脂的均一性随投料比 ($\text{HSO}_3\text{Cl} : \text{PS}$) 的增加而改善。当投料比为 4 : 1 时, $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 树脂的均一性随反应时间延长而近似线性改善提高。

(3) PS 与氯磺酸反应生成 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的过程可分为两个阶段, 在第一阶段 $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 的生成速率大于 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的生成速率, $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 的量多; 而在第二阶段 $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 的生成速率小于 $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的生成速率, $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ 的量增多。

参 考 文 献

- [1] Alexander M V, Khandekar A C, Samant S D. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, (223): 75.
- [2] Paul Laidlaw, Donald Bethell, Stephen M Brown, et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 178: 205.
- [3] HUANG Wen-qiang, HE Bing-lin (黄文强, 何炳林). Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附), 1991, 7(4): 287.
- [4] HUANG Wen-qiang, REN Qi-sheng, HE Bing-lin (黄文强, 任启生, 何炳林). Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附), 1990, 6(3): 223.
- [5] Bogoczek R, Elzbieta Kociolk-Balawejder. Reactive Polymers, 1987, 12: 57.
- [6] CHEN Zhong-xiu, JIANG Lin-feng, DING Tong-fu, et al (陈钟秀, 蒋林峰, 丁同富, 等). Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2004, 18(2): 254.
- [7] Koichi Kamahori, Shoichi Tada, Koichi Ito, et al. Tetrahedron: Asymmetry, 1995, 6(10): 2547.
- [8] HUANG Wen-qiang, LI Chen-xi, MEN Ai-ju, et al (黄文强, 李晨曦, 门爱菊, 等). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 1993, 14(3): 432.
- [9] Aifuluosi L C, LI Shou-chun, FU Zhi-ri, et al (莱·索·埃弗罗斯, 李寿春, 付志日, 等). Journal of Dalian University of Technology (大连理工大学学报), 1959, (2): 38.
- [10] QU Qi-shu, TANG Xiao-qing, WANG Cheng-yin, et al. Analytica Chimica Acta, 2006, 572: 212.
- [11] Bacquet M, Salunkhe M, Caze C. Reactive Polymers, 1991, 16(1): 61.
- [12] LIU Ying, WEI Rong-qing, LIU Xiao-ning, et al (刘迎, 魏荣卿, 刘晓宁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2009, 29(3): 661.
- [13] XUE QI (薛奇). Spectral Methods of Research on Polymer Structure (高分子结构研究中的光谱方法). Beijing: Higher Education Press (北京: 高等教育出版社), 1995. 80.
- [14] LI Gu, XI Shi-ping, LIU Zhen-xing, et al (李谷, 席世平, 刘振兴, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1999, 19(3): 289.
- [15] WU Qiang, YANG Shu-zhen, LUO Jun-tao, et al (吴强, 杨淑珍, 罗君涛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 606.

Study on the Function Group Uniformity of Polystyrol Sulfonyl Chloride Resins by Infrared Spectra

LIN Xian, WEI Rong-qing, LIU Xiao-ning*, ZHOU Rui

College of Life Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China

Abstract The reactions of polyvinyl benzene with chlorosulfonic acid were performed under different ratio and reaction time and the results of chloro-sulfonation were detected by infrared spectrometer (380FT-IR). The characteristic peak at $1\ 601.5\ \text{cm}^{-1}$ belongs to benzene ring and was selected as the internal standard peak. Two characteristic peaks at $1\ 377.4$ and $3\ 476.8\ \text{cm}^{-1}$ were selected as reference peaks, and belong to sulfonyl chloride and sulfonic group respectively. According to the Lambert-Beer law, the absorbance at $1\ 377.4$ and $3\ 476.8\ \text{cm}^{-1}$ was detected and compared with absorbance at $1\ 601.5\ \text{cm}^{-1}$ respectively. The value of $A_{1\ 377.4} / A_{3\ 476.8}$ was used to express uniformity of polystyrol sulfonyl chloride resins. The results show that: (a) After 0.5 h, $A_{1\ 377.4} / A_{1\ 601.5}$ rises quickly with the prolonging of reaction time; and $A_{3\ 476.8} / A_{1\ 601.5}$ rises too, but descends after 1 h. And the value of $A_{1\ 377.4} / A_{3\ 476.8}$ rises with the prolonging of reaction time after 1 h. (b) When the ratio of HSO_3Cl and PS is less than 1:1, $A_{3\ 476.8} / A_{1\ 601.5}$ rises with the ratio increasing, but when the ratio of HSO_3Cl and PS is more than 1:1, $A_{3\ 476.8} / A_{1\ 601.5}$ descends while $A_{1\ 377.4} / A_{1\ 601.5}$ appears and increases following the increase in the ratio. As the ratio was 4:1, $A_{1\ 377.4} / A_{1\ 601.5}$ and $A_{3\ 476.8} / A_{1\ 601.5}$ show stabilization. In one step reaction condition, as the ratio of HSO_3Cl and PS is 4:1, the reaction can enhance uniformity of $\text{PS-SO}_2\text{Cl}$ at 60°C for 5 h (the loading of sulfonyl chloride is $4.0\ \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). It was also confirmed that the function group uniformity of polystyrol sulfonyl chloride resins could be determined by infrared spectroscopy conveniently and quickly. Meanwhile, this method could be adopted to determine the function group uniformity practicably and widely.

Keywords Infrared spectra; Chloro-sulfonation; Sulfonyl chloride; Polystyrol sulfonyl chloride resins; Uniformity

(Received Aug. 6, 2008; accepted Nov. 8, 2008)

* Corresponding author