

## 磺化芳香族聚脲的制备与表征

李雪莲, 林锦鸿, 陈大俊\*

(东华大学材料学院, 纤维材料国家重点实验室, 上海 200051)

**摘要:**采用4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和间苯二胺为单体,经两步法溶液聚合制备了芳香族聚脲。以浓硫酸为磺化试剂对芳香族聚脲膜进行了磺化改性,得到一系列不同磺化程度的芳香族聚脲。采用<sup>1</sup>H NMR对聚脲样品及磺化改性后样品的化学结构进行了表征。FT IR分析结果表明,芳香族聚脲的磺化程度随磺化时间延长而提高。特性粘度测试表明,磺化改性后聚脲样品的特性粘度随磺化温度的升高及磺化时间的延长而降低。接触角测量表明,磺化改性后聚脲样品的表面亲水性有明显提高。

**关键词:**聚脲;芳香族;磺化

**中图分类号:**O 632      **文献标识码:**A

**文章编号:**0367-6358(2006)03-145-04

### Preparation and Characterization of Sulfonated Aromatic Polyureas

LI Xue-lian, LIN Jing-hong, CHEN Da-jun

(State Key Laboratory of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

**Abstract:** Aromatic polyureas were synthesized from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and *m*-phenylene diamine by two step solution polymerization. A series of sulfonated aromatic polyureas with different sulfonation degrees were prepared. <sup>1</sup>H NMR was employed to characterize the chemical structure of the sulfonated sample. The results of FT IR analysis showed that the sulfonation degree of the aromatic polyureas increased with increasing sulfonation time. The intrinsic viscosity of the sulfonated aromatic polyureas decreased with the increase of sulfonation temperature and sulfonation time. The data of contact angle measurements showed that the surface hydrophilic property of the sulfonated samples was significantly enhanced.

**Key words:** polyurea; aromatic; sulfonation

磺化碳氢质子交换膜一般是采用芳香族聚合物为基质,通过磺化改性而制得。目前,许多研究者采用磺化改性技术制得了一系列高性能的磺化膜材料,如磺化聚砜、磺化聚醚砜、磺化聚酰亚胺、磺化聚苯醚、磺化聚醚砜酮、磺化芳香族聚醚、高强高模磺化聚苯胺/聚(对亚苯基对苯二亚基二胺)、磺化聚乙烯中空纤维离子交换膜等<sup>[1-4]</sup>。这些磺化高聚物膜材料在膜分离技术、燃料电池等领域具有广阔的应用前景。但目前国内外还没有关于磺化芳香族聚脲

的研究报道。作者等人曾采用溶液聚合,以4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和间苯二胺为原料,二甲基乙酰胺为溶剂,合成了芳香族聚脲,并对其结构与性能进行了表征<sup>[5]</sup>。本文进一步以浓硫酸为磺化试剂,对芳香族聚脲膜进行磺化改性,得到一系列不同磺化程度的产物,采用傅里叶变换红外光谱(FT IR)、<sup>1</sup>H NMR、表面接触角测试等,对磺化聚脲的结构及材料的表面性能进行了表征。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料

收稿日期:2005-10-10;修回日期:2005-12-15

作者简介:李雪莲(1973~),女,湖南宁乡人,博士生,主要从事功能高分子材料的合成与表征。E-mail:Lx10207@hotmail.com

4,4-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),分析纯,烟台万华股份有限公司生产;间苯二胺(*m*-PDA)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、98.3%浓硫酸、氢氧化钠等均为化学纯试剂,从上海国药集团购买。

## 1.2 磺化芳香族聚脲的制备

芳香族聚脲的合成方法及反应方程式见参考文献[5]。取1g芳香族聚脲样品置于装有15mL浓硫酸的锥形瓶中,在40℃下,用磁力搅拌反应一定时间后,将反应物用玻璃棒引流,缓慢倒进装有大量去离子水的烧杯中,得到白色沉淀物。抽滤后用去离子水充分洗涤,然后在60℃真空烘箱中干燥。得到磺化芳香族聚脲样品。将磺化芳香族聚脲样品溶于DMAc中,在玻璃片上流延成膜,放入60℃真空烘箱中去除溶剂。烘干的膜在水中揭下,并用去离子水充分洗涤,烘干后密封保存。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 红外光谱分析

采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS-670 型傅里叶红外光谱仪。测试样品为薄膜,扫描范围为 4000 ~ 500  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率小于 2  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3.2 $^1\text{H}$ 核磁共振分析

采用 Bruker 400 M 核磁共振仪。以氘代二甲基亚砜为溶剂,采用 5 mm 样品管,四甲基硅氧烷(TMS)为内标,观察频率为 400.13 MHz,谱宽为

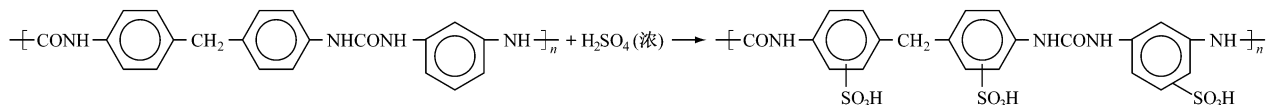


图 1 是磺化前后芳香族聚脲样品的  $^1\text{H}$ 核磁共振谱图。可以看到,磺化后的样品在  $7.5 \times 10^{-6}$  左右的苯环质子峰出现多重分裂,这是由于在苯环中引入了磺酸基从而使苯环上氢变为不等性质子。在  $(8.8 \sim 9.8) \times 10^{-6}$  之间出现的质子峰,对应磺酸基团上的氢<sup>[6]</sup>。表明样品经磺化后,在苯环上确实引入了磺酸基团。

### 2.2 红外光谱分析

图 2 是不同磺化时间所合成的芳香族聚脲样品的红外光谱。可以看到,在  $3342 \text{ cm}^{-1}$  左右处有很强的吸收峰,对应 N-H 的伸缩振动,在  $3126 \text{ cm}^{-1}$  和  $3031 \text{ cm}^{-1}$  处的谱带是芳香族的 C-H 的伸缩振动峰,而出现在约  $2920 \text{ cm}^{-1}$  处的谱带是脂肪族的 C-H 的伸缩振动峰。 $1601 \text{ cm}^{-1}$  处的谱带是苯环上 C=C 的伸缩振动峰。在  $1657 \text{ cm}^{-1}$  处对应脲羰基的吸收峰;而在  $1512 \text{ cm}^{-1}$  处的谱带是 HN-CO-NH 的特征峰。这些特征峰均与芳香族聚脲的特征结构相符。此

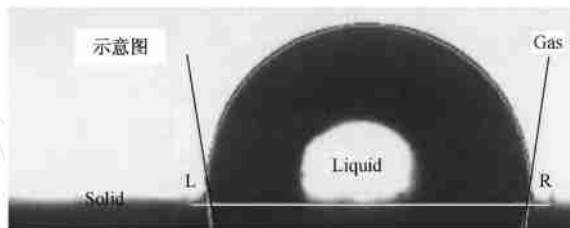
11.99 kHz,65.536 k 数据点。弛豫延迟时间为 3 s,脉冲宽度:3  $\mu\text{s}$  脉冲强度:-3 dB。

### 1.3.3 特性粘度测定

将聚脲样品溶解在 DMAc 中并稀释至 0.2 g/dL,采用乌式粘度计在 30℃下测定聚合物的特性粘度。

### 1.3.4 表面接触角的测定

采用德国 Datephysics 公司 OCA49 Micro 视频接触角测量仪。将体积约为 20 ~ 30  $\mu\text{L}$  的水滴于试样表面,用接触角测量仪在 10 s 内照相,经过固(S)、液(L)、气(G)三相交界面上的液面切线与液体附着面一侧的夹角,即为水与聚合物的接触角。每个样品分别取 5 个不同的位置测量,取左右两边测量值的平均值作为样品的接触角,测量温度为 25℃。



## 2 结果与讨论

### 2.1 $^1\text{H}$ NMR

芳香族聚脲的磺化反应发生在主链的苯环上,反应式如式(1)所示。

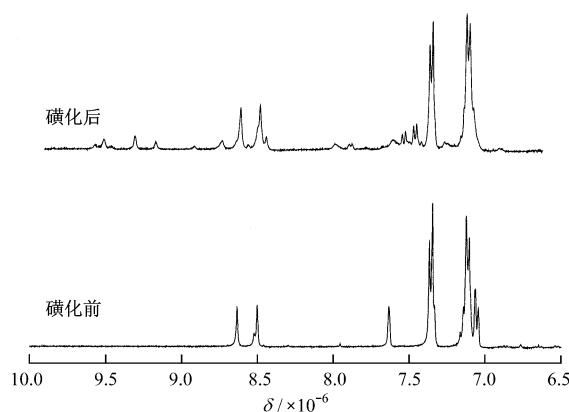


图 1 磺化前后芳香族聚脲样品的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。此外,经磺化后的样品在  $1093 \text{ cm}^{-1}$  左右出现磺酸基团中 O=S=O 的对称伸缩振动峰,在  $624 \text{ cm}^{-1}$  及  $554 \text{ cm}^{-1}$  左右处都出现了磺酸基团的特征峰<sup>[7,8]</sup>。由式(1)可知,磺化反应中,磺酸基团接在苯环上,因此,可以聚合物中羰基吸收峰为基准,计算不同磺化时间下磺酸基团各特征峰面积与羰基面积比值(R),

以此来反映样品的磺化程度。图 3 是  $R$  与磺化的关系曲线。可以看到,磺酸基团各特征峰面积与羧基面积的比值随磺化时间延长而增大。由此可知,磺化时间越长,磺化程度越高。

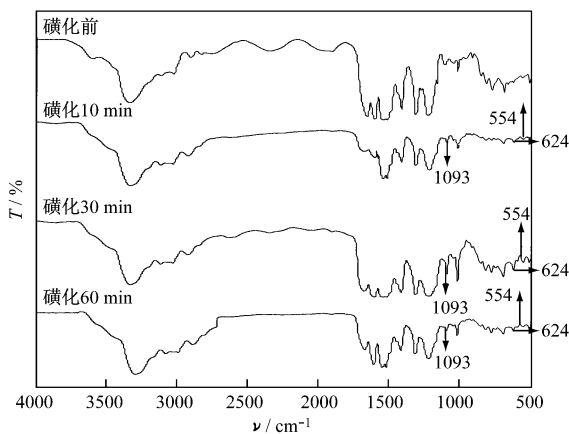


图 2 不同磺化时间所合成的芳香族聚脲样品的红外光谱

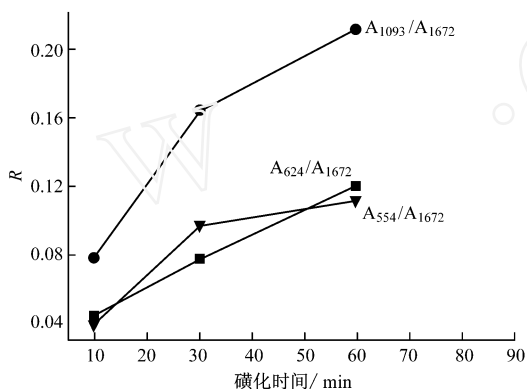


图 3  $R$  与磺化时间的关系

### 2.3 磺化条件对聚脲特性粘度的影响

图 4 是磺化样品的特性粘度与磺化温度的关系。可以看到,磺化温度越高,聚合物特性粘度也越低。由特性粘度与相对分子质量关系:  $[\eta] = KM$  (其中  $[\eta]$  为特性粘度,  $K$ 、 $M$  为参数,  $M$  为粘均相对分子质量), 可以得出,随着特性粘度的降低,磺化样品的相对分子质量也降低。这是由于提高温度,浓硫酸的活性也会提高,并因此导致了分子链的断裂。图 5 是磺化样品的特性粘度与磺化时间关系。可以看到,随着磺化时间延长,样品的特性粘度也明显降低,当磺化时间大于 60 min 后,样品的特性粘度趋于不变。

### 2.3 接触角测试

测定接触角是考察固体表面亲水、疏水性质的经典实验方法。液体对固体表面的润湿是一个常见的界面现象,研究液体对聚合物表面的润湿行为在许多应用领域都具有非常重要的意义。接触角常被

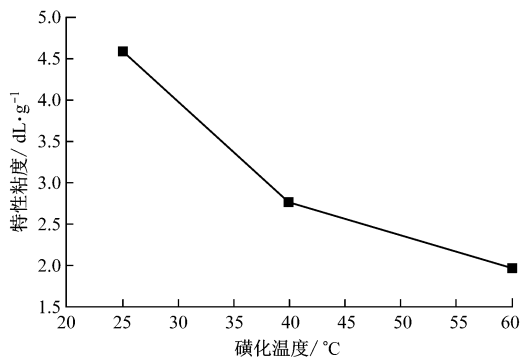


图 4 磺化样品的特性粘度与磺化温度的关系

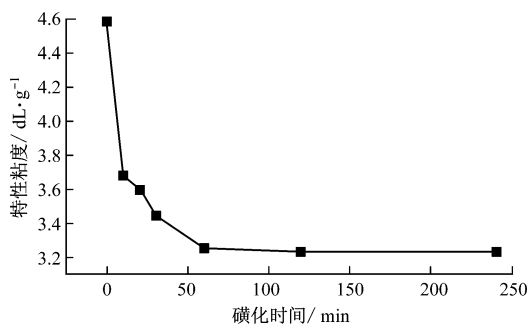


图 5 磺化样品的特性粘度与磺化时间关系

用来判断某种液体对固体表面的润湿程度。一般地当接触角  $\theta = 0^\circ$  时,表示固体表面完全被液体润湿,液体可在固体表面上自发地铺展开。当接触角  $\theta = 180^\circ$  时,表示固体表面完全不被液体润湿,液体在固体表面上呈圆珠形。通常,把  $\theta = 90^\circ$  作为润湿与否的分界线,  $\theta > 90^\circ$  表示润湿不良,  $\theta < 90^\circ$  表示润湿。接触角越小,润湿性越好,亲水性越好。反之,接触角越大,润湿性越差,疏水性越好。

图 6 是样品表面接触角与磺化温度的关系。可以看到,随磺化温度的提高,接触角下降,这也是由于磺化程度提高的缘故。图 7 是样品表面接触角与磺化时间的关系。可以看到,随着磺化时间的延长,聚合物表面接触角越大。这是由于磺化程度与磺化时间同向增长,随着磺化时间延长,所得磺化样品的亲水性越好。这与红外光谱分析的结果一致。把磺化过的膜浸在 10% 的氢氧化钠溶液中 1.5 h 后,充分洗涤、烘干,再进行接触角测定。结果显示样品的接触角都有明显下降。这是由于膜浸在氢氧化钠溶液中,钠离子与磺酸基团的氢离子发生了交换。这样,膜在水中时钠离子游离出去,磺酸基以离子形式存在,则膜的浸润性更好。

### 3 结论

- (1)  $^1\text{H NMR}$  分析表明,磺化后在样品主链的苯环上引入了磺酸基团。
- (2) FT IR 分析结果表明,随着磺化时间的延

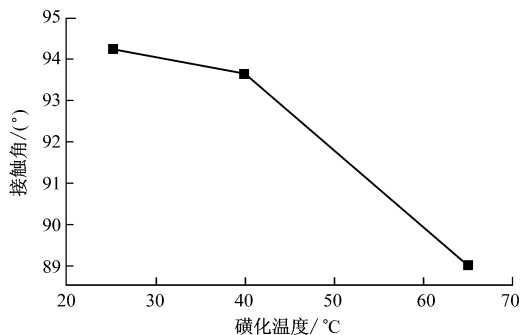


图 6 样品表面接触角与磺化温度的关系

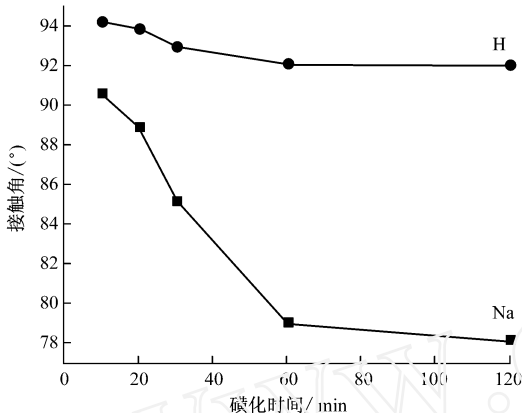


图 7 样品表面接触角与磺化时间的关系

长,磺化程度提高。

(3) 样品的特性粘度随着磺化温度的提高和磺化时间的延长而降低。

(4) 表面接触角测定结果表明,随磺化程度提高,样品的表面接触角减小。

参考文献:

[1] 施柳青,谢德峰,陆晓峰,等. 磺化聚醚砜 (SPES)/ 聚醚砜 (PES) 合金超滤膜的研究[J]. 净水技术, 2000, 19(4): 16-19.

[2] 林少琨,李文俊. 磺化聚乙烯中空纤维膜的制备及其结构和性能分析[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6): 129-131.

[3] Cornet N, Beaudoin G, Casdola M, et al. DSM/DRFM/SI3M/Polymeres conducteurs ioniques DSM/DRFMC/SI3M/polymeres conducteurs ioniques [J]. Journal of Membrane Science, 1983, 16:121-135.

[4] Lee W P, Breneman K R, Hsu C H et al. Department of physics[J]. Ohio State University, Columbus, OH 43210-1106, USA. Purif Technol, 2001, 34(8):2648-2652.

[5] 李雪莲,陈大俊. 芳香族聚脲的合成与表征[J]. 化学世界, 2005, 46(5):273-276.

[6] 吴通好,花士英,李永国. 变温核磁研究杂多酸催化芳烃磺化砜[J]. 高等学校化学学报, 1992, 6:829.

[7] 林倩,李朝铭,曾祥钦. 磺化改性木素的红外光谱[J]. 化学世界, 2005, 46(5):273-276.

[8] 刘盛洲,王 烽,陈天禄. 高磺化度芳香聚醚砜酮的合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(3):494-497.

(上接第 144 页)

3 结论

本文较系统的研究了阳离子型共聚单体 DMC 在 MMA/BA/DMC 无皂乳液聚合中的影响,研究发现,DMC 的加入大大提高了乳液的稳定性和聚合速率,制备的乳胶粒子呈单分散性,表面洁净。并且,随着 DMC 含量的增加,乳液聚合物在 THF 中的溶解性降低,乳液 pH 增大。

参考文献:

[1] 朱世雄,杜金环,金熹高,等. 无乳化剂乳液聚合合成单分散大粒径高分子微球[J]. 高分子学报, 1998, 1: 119-123.

[2] Zhang J Z, Zou Q C, Li X Q, et al. Soap-free cationic emulsion copolymerization of styrene-butyl acrylate with comonomer in the presence of alcohols[J]. J Appl Poly Sci, 2003, 89:2791-2797.

[3] Wang P H, Wang Q W. Emulsifierfree emulsion copolymerization of styrene with methacrylic acid [J]. J Appl Poly Sci, 2003, 88:1747-1751.

[4] A M I mroz Ali, Klaus Tauer, Milos Sedlak. Comparing emulsion polymerization of methacrylate monomers with different hydrophilicity[J]. Polymer. 2005, 46:1017-1023.

[5] 康凯,阚成友,杜奕,等. MMA-EA-AA 无皂乳液聚合中粒径及粒径分布的控制[J]. 高分子学报, 2004, 4: 580-584.

[6] 程时远,纪庆绪. 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸正丁酯-十一烯酸钠无皂乳液共聚合研究[J]. 高分子学报, 1993, 5:3-5.

[7] Urner R, Weiss R A, Lundberg R. The emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate [J]. J Polym Sci, Chem Ed. 1985, 23:535-548.

[8] Xiao H, Liu Z. Soap-free copolymerization of styrene with cationic monomer: effect of ethanol as a cosolvent [J]. Polymer, 2000, 41:7029-7038.

[9] Schild R L, El-Aasser M S, Poelhein G W, et al. In Emulsion Latexes and Dispersion [M]. Becher P, Yudenfreund M N, Ed, Ney York Marcel dekker:1978, 99-128.

[10] Liu L J, Krieger I M. Synthesis of polysulfone-amine by polyaddition of piperazines to divinyl sulfone [J]. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1981, 19:3031-3034.

[11] 张茂根,翁志学,黄志明,等. MMA/BA/NaMA 无皂乳液共聚合乳液稳定性的影响因素 [J]. J Zhejiang University, 1999, 33:354-358.

[12] Delair Th, Pichot C, Mandrand B. Synthesis and characterization of cationic latex particles bearing sulfhydryl groups and their use in the immobilization of fab antibody fragments(1) [J]. Colloid Polym Sci, 1994, 272:72-81.

[13] 张书香,王金刚,朱宏,等. VAC 与甲基丙烯酸酯氧乙基三甲基氯化铵无皂乳液共聚合动力学研究[J]. 高分子学报, 2003, 6:875-878.