

杂萼联苯聚醚砒及其磺化物溶解度参数

蹇锡高^{*1}, 王 珺^{1,2}, 张守海¹, 杨大令¹

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012;

2. 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 山西 太原 (030003)

摘要: 用基团贡献法通过拆分计算出“—N—”的基团贡献数据 F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 值,并对杂萘联苯聚醚砜及磺化杂萘联苯聚醚砜的三维溶解度参数进行计算,得出了不同磺化度磺化杂萘联苯聚醚砜三维溶解度参数各分量 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 的计算公式。结果表明,随着磺化度的提高,磺化杂萘联苯聚醚砜的三维溶解度参数中 δ_h 分量显著提高, δ_p 分量略有增加,而 δ_d 分量变化不明显,磺化聚合物的溶解区域向高 δ_h 方向移动。计算结果与实验结果吻合较好,对以后实验中溶剂的选择有重要的指导意义。

关键词: 杂萆联苯; 聚醚砜; 基团贡献法; 溶解度参数; 磺化

中图分类号: O631 文献标志码: A

0 引言

自 Hildebrand 等^[1] 研究者通过汽化热及摩尔体积定义了溶解度参数之后,这一概念已经被广泛应用于溶剂、助剂的选择以及活度系数、相平衡的计算等研究领域.然而 Hildebrand 溶解度公式仅适用于非极性溶质和溶剂的相互混合,严格地说它只适用于非极性或弱极性的无定形高聚物.因此,虽然该原则对许多简单的化合物适用,对于许多高分子的溶剂选择也有用处,但不符合该原则的例外情况也是很多的.为了扩展溶解度参数的适用范围,溶解度参数被分成二维(极性和非极性)、三维^[2](色散、偶极和氢键)乃至四维^[3](色散、极性、得电子和供电子)参数.

杂萘联苯聚醚砜(PPES)是大连理工大学开发出的一种综合性能优异的特种工程塑料,具有耐高温($t_g=305\text{ }^{\circ}\text{C}$)、可溶解的特点.经磺化改性后的磺化杂萘联苯聚醚砜(SPES)在分子结构中引入了“ $-\text{SO}_3\text{H}$ ”这一活性基团,不仅使聚合物成为了荷电材料,赋予材料一定的离子传导能力,还改善了其溶解性以及共混相容性等性能.然而

由于其分子结构中含有“ $\equiv\text{N}-$ ”这一基团贡献数据未知基团,给聚合物溶解度参数的计算带来了一定困难,张守海等^[4]、王国庆^[5]在计算时均以“ $-\text{N} \diagup \diagdown$ ”的数据来替代,计算误差较大.本文根据吡啶中含有“ $\equiv\text{N}-$ ”,通过拆分计算得到“ $\equiv\text{N}-$ ”基团贡献值 F_{di} 、 F_{pi} 和 E_{hi} ,进而由基团贡献法计算出 PPES 及 SPPEs 的三维溶解度参数,以期在选择溶剂、助剂提供参考,也为此类聚合物其他物化参数的计算提供理论基础.

1 理论分析

聚合物在溶剂中的溶解情况受其聚集状态所制约, 聚合物分子之间的聚集能力通过其内聚能反映. 内聚能 E_{coh} 即为 1 mol 物质克服全部分子间力所需要的能量, 内聚能密度 CED (cohesive energy density) 定义为单位摩尔体积的内聚能. 而溶解度参数即为内聚能密度的平方根, 所以

$$\delta_t = e_{\text{coh}}^{1/2} = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2} \quad (1)$$

式中: δ_t 为总溶解度参数, $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 或 $\text{MPa}^{1/2}$;

e_{coh} 为内聚能密度, J/cm^3 ; E_{coh} 为内聚能, J/mol ; V 为摩尔体积, cm^3/mol .

对于很多有机溶剂和聚合物, 内聚能除了依赖于结构单元之间的色散力, 还依赖于极性基团的相互作用和氢键作用. 在这些情况下, 定义溶解度参数应与总的内聚能一致.

对应于 3 种形式的相互作用力, 在形式上可将内聚能分为 3 个部分:

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{d}} + E_{\text{p}} + E_{\text{h}} \tag{2}$$

即

$$E_{\text{coh}}/V = E_{\text{d}}/V + E_{\text{p}}/V + E_{\text{h}}/V \tag{3}$$

式中 E_{d} 、 E_{p} 和 E_{h} 分别为色散力、偶极力、氢键力对内聚能的贡献. Hansen^[2] 将总溶解度参数(δ_{t})的概念进行了深化, 将 δ_{t} 分解为如下 3 个部分:

$$\delta_{\text{t}}^2 = \delta_{\text{d}}^2 + \delta_{\text{p}}^2 + \delta_{\text{h}}^2 \tag{4}$$

δ_{d} 、 δ_{p} 和 δ_{h} 分别为总溶解度参数 δ_{t} 的色散分量、极化分量和氢键分量,

$$\delta_{\text{d}} = (E_{\text{d}}/V)^{1/2} \tag{5}$$

$$\delta_{\text{p}} = (E_{\text{p}}/V)^{1/2} \tag{6}$$

$$\delta_{\text{h}} = (E_{\text{h}}/V)^{1/2} \tag{7}$$

可以用加和的原则计算高分子材料的链节或任何分子结构单元的总溶解度参数和它的分量.

$$\delta_{\text{t}} = \left(\sum E_{\text{coh},i} / \sum V_i \right)^{1/2} \tag{8}$$

$$\delta_{\text{d}} = \sum F_{\text{di}} / \sum V_i \tag{9}$$

$$\delta_{\text{p}} = \left(\sum F_{\text{pi}}^2 \right)^{1/2} / \sum V_i \tag{10}$$

$$\delta_{\text{h}} = \left(\sum E_{\text{hi}} / \sum V_i \right)^{1/2} \tag{11}$$

式中: F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 和 V_i 分别为重复结构单元中可加和原子或基团的摩尔吸引常数的色散分量、极化分量、氢键分量和摩尔体积分量; $E_{\text{coh},i}$ 为其内聚能分量. 其中总的摩尔体积也可用密度 ρ 的关系式($V = M/\rho$) 求取.

2 溶解度参数计算

2.1 “=N—”基团贡献值的估算

相对于聚合物, 一般有机溶剂的相对分子质量较低, 这种低相对分子质量液体的内聚能可以从蒸发热对温度的函数关系式求取, 所以它们的溶解度参数较易得到, 数据也较为准确, 再加上许多现有的基团溶解度参数贡献值, 就使得利用这些数据通过计算获得一些目标基团的溶解度参数贡献值成为了可能. 根据吡啶分子结构中含有“=N—”基团, 且其溶解度参数各分量已知: δ_{d} 、 δ_{p} 、 δ_{h} 分别为 $19 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $8.8 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $5.9 \text{ MPa}^{1/2}$, V_i 为 $80.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[6], 分子中“=CH—”、环的基团贡献数据以及“=N—”的 V_i 值均可由文献[6]查到, 由式(9)~(11)便可推算出“=N—”的 F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 值, 见表 1.

表 1 吡啶分子中各基团的溶解度参数基团贡献值

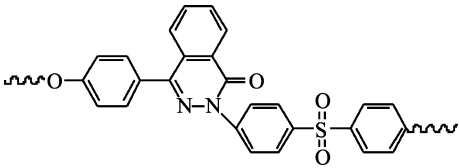
Tab. 1 The group contribution factors of pyridine for calculating solubility parameters

基团	$F_{\text{di}}/(\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1})$	$F_{\text{pi}}/(\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{hi}}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_i/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
=CH—	200	0	0	13.1
环	190	—	—	—
=N—	347 ¹⁾	712 ¹⁾	2 816 ¹⁾	5.0

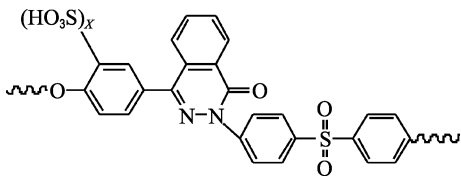
注: 1) 本文计算结果

2.2 PPES 及 SPPEs 溶解度参数分量的估算

含二氮杂萘酮联苯结构的聚醚砜(PPES)是由二氮杂萘酮联苯酚新单体(DHPZ)与 4,4'-二氯二苯砜经溶液亲核取代逐步聚合反应所制得^[7], 其结构简式为



磺化改性后的 SPPEs 分子结构式为



PPES 分子中所含各基团的基团贡献数据列于表 2,其中“=N—”采用本文计算的结果,磺基和 1,2,4-三取代苯采用的是黄方等^[8]校正后的数据,其余基团的数据见文献[6].

根据表 2 中所列的数据,由式(9)~(11)得出

PPES 三维溶解度参数 δ_d 、 δ_p 、 δ_h 、 δ_t 分别为 20.3、6.1、8.6、22.9 MPa^{1/2}. 其中 $V = \sum V_i = 329.6$ cm³·mol⁻¹,PPES 最小重复单元的摩尔质量为 452 g/mol,密度为 1.33 g/cm³,由关系式 $V = M/\rho = 452/1.33 = 339.8$ cm³·mol⁻¹,可见两种方法计算结果相差不大.

如图 1 所示,设磺化杂萘联苯聚醚砜磺化度为 X ,可根据表 2 所列的基团贡献数据,由式(9)~(11)得到 SPPEs 各溶解度参数分量计算公式分别为

表 2 PPES 分子中各基团的溶解度参数基团贡献值

Tab. 2 The group contribution factors of PPES for calculating solubility parameters

基团	$F_{di}/(\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1})$	$F_{pi}/(\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{hi}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_i/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
=N—	347	712	2 816	5.0
	1 270	110	0	65.5
	1 072	980	0	59.5
—SO ₂ —	590	1 460	11 300	32.5
—O—	100	400	3 000	10
—CO—	290	770	2 000	13.4
	20	800	5 000	6.7
=C<	70	0	0	—
=CH—	200	0	0	13.1
—OH	210	500	20 000	9.7
环	190	—	—	—

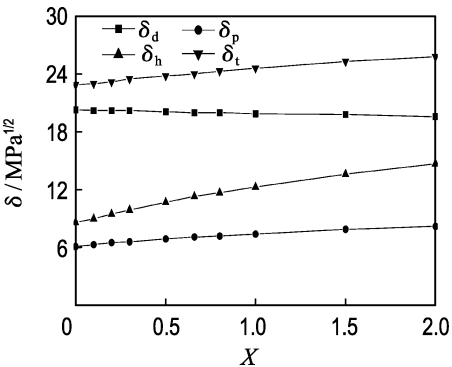


图 1 不同磺化度 SPPEs 的溶解度参数

Fig.1 Solubility parameters of SPPEs with different X

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{\sum V_i} = \frac{6\,687 + 602X}{329.6 + 36.2X}$$

(12)

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{\sum V_i} = \frac{(4\,079\,844 + 3\,329\,900X)^{1/2}}{329.6 + 36.2X}$$

(13)

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{\sum V_i}} = \frac{(24\,116 + 31\,300X)^{1/2}}{(329.6 + 36.2X)^{1/2}}$$

(14)

进而可得不同磺化度 SPPEs 的三维溶解度参数.

由图 1 可见,随着磺化度的增加,SPPEs 溶解度参数的 δ_h 分量显著提高, δ_p 分量略有增加, δ_d 分量变化不明显,总溶解度参数 δ_t 的增加主要是由氢键分量的增加带来的.这是因为磺化取代

引入了磺酸根,随着磺化度的提高,SPPEs 的溶解区域向高氢键方向移动.

2.3 杂萘联苯聚醚砜及其磺化物溶剂的选择

对于聚合物与溶剂的相互作用图解来说,三维溶解度参数是必要的,而对于实际应用来说,二维的方法更为优越,Bagley 等^[9]热力学讨论的结论是, δ_d 和 δ_p 的效应十分近似,但 δ_h 的效应有着完全不同的本性.因此,文献^[9]引入

$$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2} \tag{15}$$

这样就可以用 δ_v 和 δ_h 在坐标轴上作图,从而能够直观地看出聚合物的溶解区域.另外,Kambour 等^[10] 以式

$$\Delta\delta = \sqrt{(\delta_{v1} - \delta_{v2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2} \tag{16}$$

来表示溶剂与聚合物之间的溶解度参数差别,其中 δ_{v1} 、 δ_{h1} 为溶剂的溶解度参数分量, δ_{v2} 、 δ_{h2} 为聚合物的溶解度参数分量. $\Delta\delta$ 越小表明聚合物在溶剂中的溶解情况越好,当 $\Delta\delta$ 小于 5 时,一般认为聚合物可以溶解于该溶剂.

PPES、SPPEs 在常用溶剂中的溶解性能如表 3 所示.由表 3 可知,NMP 与 PPES 溶解度参数差别 $\Delta\delta$ 最小,说明 NMP 对 PPES 溶解的最好,与实验结果相符.未磺化的 PPES 可溶于氯仿,磺化后的 SPPEs 随着磺化度的增加而越来越不易溶于此溶剂中,但却倾向能够溶解于 δ_h 分量更高的 EGME 中,这一点也已通过实验得以证实.

表 3 PPES 和 SPPEs (X=0.66) 的溶解性能

Tab. 3 Solubility of PPES, SPPEs (X=0.66)

溶剂	PPES		SPPEs		$\delta_v/\text{MPa}^{1/2}$	$\delta_h/\text{MPa}^{1/2}$	$\delta_i/\text{MPa}^{1/2}$
	溶解性	$\Delta\delta$	溶解性	$\Delta\delta$			
二甲基甲酰胺(DMF)	+	2.8	+	0.9	22.1	11.3	24.8
二甲基亚砜(DMSO)	+ ^b	3.8	+	3.6	24.6	10.2	26.6
二甲基乙酰胺(DMAC)	+	1.8	+	1.4	20.4	10.2	22.7
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	+	1.5	+	2.8	21.8	7.2	22.9
氯仿	+	4.2	—	6.4	18.1	5.7	19.0
乙二醇甲醚(EGME)	—	8.2	±	5.7	18.6	16.4	24.8
氯苯	—	6.8	—	9.5	19.5	2.0	19.6
一缩二乙二醇(DEG)	—	11.9	—	9.2	21.9	20.5	29.9

注: +,可溶解;±,溶胀;—,不可溶解;+^b,加热可溶解

3 结 论

- (1) 利用吡啶的溶解度参数数据推算出“=N—”的 F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 等基团贡献值.
- (2) 用基团贡献法对杂萘联苯聚醚砜及其磺化物的三维溶解度参数进行了估算,给出了计算磺化杂萘联苯聚醚砜溶解度参数各分量与磺化度的关系式.
- (3) 计算结果显示随着磺化杂萘联苯聚醚砜磺化度的提高, δ_p 分量缓慢增加, δ_h 分量明显提高.说明磺化产物的溶解区域向高 δ_h 方向推移,与实验结果相符.

参考文献:

[1] HILDEBRAND J H, SCOTT R L. **The solubility of Non-Electrolytes**,3rd ed. [M]. New York:Reinhold, 1950

[2] HANSEN C M. The three dimensional solubility parameter-key to paint component affinities: I. Solvents, plasticizers, polymers, and resins [J]. **Journal of Paint Technology**, 1967, **39**(505):104-117

[3] 陈福明,于 磊. 四维基团溶解度参数及其与分子溶解度参数的关联[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, **40**(6):17-21

[4] 张守海,蹇锡高,杨大令,等. 含二氮杂萘酮结构聚芳醚砜酮超滤膜的研制[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(1):24-27

[5] 王国庆. 杂萘联苯型聚芳醚腈(酮)及其磺化改性超滤膜的研制[D]. 大连:大连理工大学, 2005

[6] VAN KREVELEN D W. **Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure**;4th ed. [M]. New York:Elsevier, 1991

[7] 蹇锡高,HAY A,郑海滨. 含二氮杂萘酮结构的聚醚砜及制备法:中国,CN93109180.2[P]. 1993-07-26

[8] 黄 方,杨 龙,乐以伦. 磺化聚醚砜溶度参数的确定[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2001, 33(3): 75-78

[9] BAGLEY E B, NELSON T P, SCIGLIANO J M. Three-dimensional solubility parameters and their relationship to internal pressure measurements in polar and hydrogen bonding solvents [J]. **Journal of Paint Technology**, 1971, 43(555):35-42

[10] KAMBOUR R P, GRUNER C L, ROMAGOSA E E. Solvent crazing of 'dry' polystyrene and 'dry' crazing of plasticized polystyrene [J]. **Journal of Polymer Science:Polymer Physics Edition**, 1973, 11(10):1879-1890

Solubility parameters of poly (phthalazinone ether sulfone) and sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone)

JIAN Xi-gao^{*1}, WANG Jun^{1,2}, ZHANG Shou-hai¹, YANG Da-ling¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
2. Technology Center of Shanxi Taigang Stainless Steel Co. , Ltd. , Taiyuan 030003, China)

Abstract: The group contribution factors F_{di} , F_{pi} and E_{hi} of “=N—” were calculated by group contribution method. The three-dimension solubility parameters of poly (phthalazinone ether sulfone) (PPES) and sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone) (SPES) were calculated, and the mathematic formulations of solubility parameters components δ_d , δ_p and δ_h at different sulfonation degrees were also suggested. The results indicate that as the sulfonation degree increases, the hydro-component (δ_h) of SPES three-dimension solubility parameters increases obviously, the polar component (δ_p) increases smoothly, and the change of dispersive component (δ_d) can be neglected, the solubility area of SPES moves toward high hydro-component (δ_h) area. The calculation results are in good accordance with the experimental ones, and these results are important for the solvents selection of SPES in future experiments.

Key words: phthalazinone; poly ether sulfone; group contribution method; solubility parameters; sulfonation