

## 实验 21 线型聚苯乙烯的磺化

### 一、目的要求

1. 了解线型聚苯乙烯的磺化反应历程。
2. 了解线型聚苯乙烯磺化反应的实施方法及磺化度的测定方法。

### 二、基本原理

线型聚苯乙烯的侧基为苯基，其对位仍具有较高的反应活性，在亲电试剂的作用下可发生亲电取代反应，即首先由亲电试剂进攻苯环，生成活性中间体碳正离子，然后失去一个质子生成苯基磺酸。但线型聚苯乙烯高分子不同于苯类小分子，由于受磺化剂扩散速度、局部浓度等物理因素和几率效应、邻近基团效应等化学因素的影响，磺化速率要低一些，磺化度亦不可能达 100%。

本实验利用乙酰基磺酸（ $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ ）对线型聚苯乙烯进行磺化，与常用的磺化剂浓硫酸相比，乙酰基磺酸的反应性能比较温和，磺化所需温度比较低，而浓硫酸所需温度较高，易导致交联或降解等副反应。一般来说线型聚苯乙烯的磺化反应由于磺酸基的引入使聚苯乙烯侧基更庞大，而且磺酸基之间有缔合作用，因此其玻璃化温度随磺化度的增加而提高。

### 三、主要试剂和仪器

#### 1、主要试剂：

名称	试剂	规格	用量
原料	线型聚苯乙烯	自制	20g
	二氯乙烷	CP	139.5ml
	醋酸酐	CP	8.2g
	浓硫酸	95%	4.9g
溶剂	苯-甲醇混合液	体积比 80:20	
标准溶液	氢氧化钠-甲醇	0.1mol/L	
去离子水	酚酞	pH 试纸	

#### 2、主要仪器：

500ml 四颈磨口瓶一个、 50ml 滴液漏斗一个、 0~100℃温度计两只、 冷凝管一个、 磁力搅拌器、 恒温加热装置、 碱式滴定管、 烧杯、 锥形瓶、 布氏漏斗、 研钵、 真空烘箱等。

### 四、实验步骤

1、乙酰基磺酸的配制 在 150ml 烧杯中，加入 39.5ml 二氯乙烷，再加入 8.2g(0.08mol) 醋酸酐，将溶液冷至 10℃以下，在搅拌下逐步加入 95%的浓硫酸 4.9g(0.05mol)，即可得到透明的乙酰基磺酸磺化剂。

2、磺化 按图 2-3（见实验 4）在 500ml 四颈瓶中加入 20g 聚苯乙烯和 100ml 二氯乙烷，加热使其溶解，将温度升至 65℃，慢慢滴加磺化剂，滴加速度控制在 0.5~1.0ml/min，滴加完以后，在 65℃下搅拌反应 90~120min，得浅棕色液体。然后将此反应液在搅拌下慢慢滴加入盛有 700ml 沸水的烧杯中，则磺化聚苯乙烯以小颗粒形态析出，用热的去离子水反复洗涤至反应液呈中性。过滤，干燥，研细后在真空烘箱中干燥至恒重。

3、称取 1~2g 干燥的磺化聚苯乙烯样品，溶于苯-甲醇（体积比 80:20）混合液中，配成约 5%的溶液。用约 0.1mol/L 的 NaOH 甲醇标准溶液滴定，酚酞为指示剂，直到溶液呈微红色。滴定过程中不能有聚合物自溶液中析出。如出现此情况，应配制更稀的聚合物溶液滴

定。

## 五、结果与讨论

1、记录反应配方和反应现象。

2、根据测得的耗用 NaOH-CH<sub>3</sub>OH 标准溶液体积计算磺化度。磺化度是指 100 个苯乙烯链节单元中所含的磺酸基个数，其计算公式如下：

$$\text{磺化度}(\%) = \frac{V \times N \times 0.001}{(w - V \times N \times 81/1000)/104} \times 100$$

式中，V 为标准 NaOH-CH<sub>3</sub>OH 溶液的体积；N 为标准 NaOH-CH<sub>3</sub>OH 溶液的体积摩尔浓度；w 为磺化聚苯乙烯质量；104 为聚苯乙烯链节分子量；81 为磺酸基化学式量。

3、思考题

(1) 试由测得的磺化度分析聚合物的化学反应的特点？

(2) 采用哪些物理和化学方法可判定聚苯乙烯已被磺化？为什么？

## 六. 实验拓展

利用磺化聚苯乙烯可制备聚苯乙烯磺酸钠 将已知磺化度的磺化聚苯乙烯溶于苯-甲醇（体积比 80:20）混合液中，配成 5%的溶液。向此聚合物溶液在磁力搅拌下慢慢滴加等摩尔的 0.1mol/LNaOH-CH<sub>3</sub>OH 溶液，以水-甲醇为沉淀剂。所得的聚苯乙烯磺酸钠先在室温干燥，碾成粉末，再在 80℃真空干燥 48h 即得产品。可用差热分析测定其玻璃化温度。

## 七、背景知识：

1、若被磺化聚合物是适度交联的聚苯乙烯，则需以适当的溶剂溶胀后再磺化，产物为强酸性阳离子交换树脂，其中的 H<sup>+</sup>可交换水中的金属离子，用于硬水的软化、贵重金属的富集回收、污水治理等。

2、可以利用磺化聚苯乙烯制备离聚物(ionomer)，离聚物是指碳氢主链上含有少量离子性侧基的聚合物，由杜邦公司首先提出。当碳氢聚合物中存在一定数量的离子基团时，离子对之间产生偶极-偶极相互作用，由于碳氢链与离子对极性差别很大，使一些离子对能松散地缔结在一起，形成离子微区（称为离子簇 cluster），并从周围的碳氢链基质中相分离出来，由于原聚合物的相态结构被改变，离聚物被赋予了某些新的优异性能。如杜邦公司生产的全氟磺酸型离聚物(Nafion)，Exxon 公司的磺化乙烯-丙烯共聚物以及日本 Asahi Glass 公司生产的全氟羧酸型离聚物(Flemion)等，作为高分子分离膜具有广泛的应用性。另外，若向两种不同的聚合物链中分别引入带相反电荷的离子基团，由于离子间的强相互作用，可明显改善两种不相容聚合物的相容性，甚至可完全相容，这是离聚物的另一个重要用途。