

聚乙烯接枝马来酸盐离聚体的红外光谱 ——制备方法和成膜条件的影响*

刘振兴 梁 莉 席世平 林春雷 黄月娥

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘 要 通过 2 种不同的方法制备了聚乙烯接枝马来酸盐离聚体, 并比较两者的 IR 谱, 得: 溶液接枝法的羧酸盐的 ν_{as} 峰出现在 $1580\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 之间, 熔融接枝法的 ν_{as} 峰则出现在 1546 cm^{-1} 处; 对于同一种接枝法制备所得的产物, 不同的成膜条件 IR 谱也不同, 溶液铸膜的 IR 谱较复杂. 以上谱图的差别说明了不同的制备方法所得产物的离子聚集状态有区别.

关键词 离聚体, 红外光谱, 聚乙烯接枝马来酸盐

分类号 O 631.1

离聚体由于一定数量离子基团的存在而具有独特的性质, 特别是近年来离聚体在共混物中的增容作用, 越来越受到人们的重视^[1]. 为了进一步开发利用离聚体, 首先要了解直接影响离聚体的微观结构及性质的主要是离子聚集状态, 即多重离子对和离子簇. Eisenberg 等^[2]提出的离子聚集模型, 解释了实验事实. 李卓美等^[3]研究了不同浓度的离聚体的离子聚集情况, 以及溶剂、温度对离子聚集的影响^[4,5]. 这些研究, 大多限于含单羧基或磺酸基团的离聚体的研究, 而马来酸酐是二元酸的酸酐, 它所形成的离聚体的结构与单羧基离聚体的结构不同. 本文通过熔融接枝和溶液接枝 2 种不同的方法制备聚乙烯接枝马来酸盐, 并通过红外光谱的表征, 讨论了产物中离子聚集状态的不同.

1 材料与方 法

1.1 原料和仪器

十氢萘、二甲基乙酰胺 (DMAC)、四氯化碳均为 AR 试剂, 离聚体 PE-g-MAZn, PE-g-MANa 分别用溶液法接枝反应^[6]和熔融接枝反应^[7]制备, 使用前经纯化处理.

XD-5 型红外光谱仪, 美国 PE 公司.

1.2 实验方法

(1) 溶液铸膜: 取少量已纯化的溶液接枝法、熔融接枝法的产物, 溶于十氢萘 /DMAC / CCl₄ (h 为 65.4/19.2/15.4) 的混合溶剂中, 在 120°C 油浴下加热溶解 ($> 6\text{ h}$), 取溶液滴在 130°C 玻璃片上, 待溶液蒸发后将膜揭下, 然后把膜放在丙酮中浸泡 30 min , 取出后用

* 广东省自然科学基金 (960008) 资助项目

收稿日期: 1997-10-20 刘振兴, 男, 55 岁, 副教授

丙酮洗涤几次,以除去未完全蒸发的混合溶剂.

(2) 热压成膜: 将试样在 $200\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 MPa 下, 在油压机上热压成膜 2 min , 于室温下自然冷却.

2 结果与讨论

2.1 溶液接枝法离聚体的 IR 特性

通过溶液介质制备聚乙烯接枝马来酸酐 PE-g-MAH, 再离子化制备聚乙烯接枝马来酸锌 PE-g-MAZn. 从热压成膜 (图 1a) 溶液铸膜 (图 1b) 的红外光谱图看出: 与纯 PE 及 PE-g-MAH 的红外光谱^[6]比较, PE-g-MAZn 离聚体在 $1550\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了新的吸收峰, 这是羧酸盐的不对称伸缩振动峰 ν_{as} . 羧酸盐在 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 之间的对称伸缩振动 ν_s 比较弱, 故没有在谱图上显示出来. 热压成膜的羧酸盐 ν_{as} 出现在 1578 cm^{-1} 左右, 溶液铸膜的 ν_{as} 出现在 1600 cm^{-1} 处, 两者的 ν_{as} 均不随接枝率 (G) 的变化而发生偏移, 即 ν 较稳定. 这可以从价键理论的观点分析, PE-g-MAZn 离聚体中的 Zn 是过渡金属元素, 它的 3 个 $4p$ 轨道和 1 个 $4s$ 轨道杂化形成 4 个等价的 sp^3 轨道, 能接受 4 个配位体, 即 Zn^{2+} 和 4 个羧基形成四面体的络合物, 这种四面体的结构较稳定, 不受溶剂、离子浓度的影响, 故 Zn 离聚体的 ν 不随 G 的变化而变化.

比较 2 种制样方法的谱图 (图 1), 热压成膜和溶液铸膜的 ν_{as} 峰出现在不同的位置, 这说明了同一种样品经过不同方法的处理后, 其离子结构发生了变化. 热压成膜的样品在成膜过程中, 虽受热和机械力的作用, 但时间较短 (2 min), 故样品能保持原来的离子聚集状态, 即离子以离子簇状态存在. 而溶液铸膜的样品受溶剂的影响较大, 成膜所用的混合溶剂中, DMAC 是极性溶剂, 离聚体溶于其中时, 极性溶剂对离子产生溶剂化作用, 破坏了一些离子基团的聚集^[4], 即离聚体多以二三... 聚体等低聚体状态存在, 且在溶剂蒸发过程中, 因为没有外力作用, 样品的链段活动性较差, 故最后成膜后, 膜中的离子聚集状态多以低聚体形式存在, 难以形成离子簇. 至于低聚体的 ν_{as} 移向高波数, 还需进一步研究.

2.2 熔融接枝法离聚体红外光谱特性研究

熔融接枝法是先制备马来酸盐 (MAZn, MANa), 再在 XSS-300 型转矩流变仪的混炼室中将 PE 和马来酸盐 (MAZn, MANa) 熔融接枝反应生成 PE-g-MAZn, PE-g-MANa, 产物分别用溶液铸膜和热压成膜方法成膜, 进行红外光谱的测试.

2.2.1 溶液铸膜 溶液铸膜测试的红外光谱峰较为复杂 (表 1), PE-g-MAZn 分别在 $1620, 1560, 1542\text{ cm}^{-1}$ 处出现峰, PE-g-MANa 在 $1622, 1560, 1542\text{ cm}^{-1}$ 处出现峰, 这

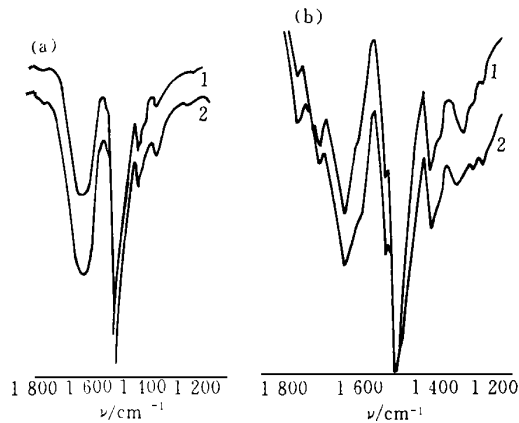


图 1 溶液接枝法 PE-g-MAZn 热压成膜 (a) 和溶液铸膜 (b) 的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of melt-coated (a) and solution-coated (b) PE-g-MAZn prepared by solution-grafting
1 $G=340\mu\text{ mol/g}$; 2 $G=670\mu\text{ mol/g}$

可能与溶剂有关. 混合溶剂对离聚体中离子的离解作用使离聚体中同时存在二三... 聚体及少量离子簇状态, 故谱图上出现了多个峰. 由于 PE-g-M AZn 中 Zn 是过渡金属元素, ν_{as} 比较稳定, 并不随 G 的增大而有大的变化; 而 PE-g-M ANa 是碱金属离聚体, 离子对之间的主要推动力是静电作用, 其结构受溶剂的影响较大, 所以 ν 随 G 的增大而移向高频^[8]. 至于 $1\ 398\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰, 认为是羧酸盐的对称伸缩振动峰 ν_s , G 较低时离子聚集较少, 故没有吸收峰; 当接枝率增大时离子聚集增多, 振动加强, 故出现吸收峰.

表 1 PE-g-M AZn 和 PE-g-M ANa 羧酸盐的 ν (溶液铸膜)

Tab. 1 Wavenumbers of carboxylate of PE-g-M AZn and PE-g-M ANa

G ($\mu\ \text{mol}^{-1}\ \text{g}^{-1}$)	PE-g-M AZn		G ($\mu\ \text{mol}^{-1}\ \text{g}^{-1}$)	PE-g-M ANa	
	ν_{as}/cm^{-1}	ν_s/cm^{-1}		ν_{as}/cm^{-1}	ν_s/cm^{-1}
192	1 620, 1 560, 1 542	-	115	1 622, 2, 1 559, 8, 1 542	1 398
280	1 619, 5, 1 561, 1 542	1 398	307	1 624, 8, 1 561, 1 543	1 399
412	1 619, -, 1 542	1 400	486	1 625, 1, 1 562, -	1 399

2.2.2 热压成膜 热压成膜 IR 谱 (图 2) 与溶液铸膜的 IR 谱稍有不同, PE-g-M AZn 的谱图羧酸盐的 ν_{as} 出现在 $1\ 546\ \text{cm}^{-1}$ 处, 在 $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 处始终存在一小峰, 这是羧酸盐的 ν_s 峰, 且随 G 的增大峰的强度也增大, 认为是在热和机械压力下, 合成的离聚体的离子聚集态多以离子簇存在, 故均能出现 ν_s 峰, 这与溶液接枝法的结果不同 (溶液接枝法的谱图没有出现 $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 峰). PE-g-M ANa 的 IR 谱除了上述情况之外, 还发生了峰的分裂, PE 在 $1\ 466\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C-H 弯曲振动分裂为双峰, 即 $1\ 437\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 1 个小峰, 且随 G 的增大峰移向高频, 这说明离聚体的聚集态对 PE 的主链结构也产生了影响; 对于 Na 盐的 ν_{as} 还随 G 的增大而移向高波数, 这主要是离子聚集数量的增多提高了键的力学常数所致.

与溶液接枝法的两种制样方法的区别相似, 溶液铸膜的光谱较为复杂, 其离子聚集态经溶剂作用后以低聚体形式存在, 热压成膜的聚集态以离子簇为主.

2.3 2 种不同方法制备的离聚体红外光谱比较

以热压成膜方法为例, 比较溶液接枝法和熔融接枝法制备的 PE-g-M AZn 离聚体 RI 的区别. 从图 1, 2 可以看出, 2 种方法都能成功地合成了离聚体, 比较其 RI 谱图可得: ① 从峰的位置和形状上看, 熔融接枝法的羧酸盐的 ν_{as} 出现在 $1\ 546\ \text{cm}^{-1}$, 峰形较尖锐, 而溶液接枝法的羧酸盐的 ν_{as} 出现在 $1\ 578\ \text{cm}^{-1}$, 峰形较宽, 可能是由于 2 种方法所得产物的聚集

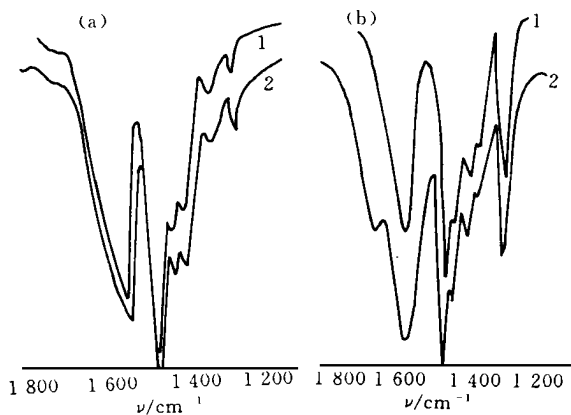


图 2 熔融接枝法 PE-g-M AZn (a) 和 PE-g-M ANa (b) 热压成膜 IR 谱图

Fig. 2 IR Spectra of melt-coated PE-g-M AZn (a) and PE-g-M ANa (b) prepared by melt-grafting
(a) 1 $G=92\ \mu\ \text{mol/g}$, 2 $G=412\ \mu\ \text{mol/g}$;
(b) 1 $G=307\ \mu\ \text{mol/g}$, 2 $G=486\ \mu\ \text{mol/g}$

状态结构不同引起的, 熔融接枝法是先将马来酸酐离子化成盐, 然后再进行接枝反应, 而溶液接枝法则是先打开双键进行接枝, 再离子化打开酸酐键, 不同的接枝机理导致产物的聚态结构不同; 而且在反应过程中所受外界施以的压力不同, 也使得产物分子中离子聚集态的不同, 熔融接枝法在热和机械力的作用下, 分子链段活动性较好, 较易形成离子簇, 而溶液接枝法中, 离聚体是在二甲苯溶液中用丙酮沉淀下来的, 当中和度达到一定程度时, 可以形成离子簇, 但由于分子链段的活动性不如有机外力作用下的活动性好, 故形成的离子簇数量应比熔融接枝法的少, 离子簇数量的多少可能是导致峰值差异的原因.^② 在熔融接枝法 PE-g-MANa 中 PE 主链的 C-H 弯曲振动发生分裂 (图 2b), 也说明了不同的制备方法使得产物的聚集结构也不同, 熔融接枝法中主要由于热和机械压力的影响, 离子聚集状态可能会密集些, 多以离子簇形式存在, 这样的离子聚集结构对主链也产生了影响.

参 考 文 献

- 1 何嘉松, 汪军. 离子聚合物及其在共混物中的增容作用. 化学通报, 1994 (4): 6-9
- 2 Eisenberg A, Hird B, Moore R B. A new multiple-cluster model for the morphology of random ionomer. *Macromolecules*, 1990, 23 (18): 4098
- 3 冯克, 高洪涛, 李卓美. 红外光谱法研究离聚体中离子聚集状态. 高等学校化学学报, 1994, 15 (7): 1097~1098
- 4 曾兆华, 冯克, 李卓美. 磺化丁基橡胶离聚体在混合溶剂中的聚集行为. 物理化学学报, 1995, 11 (7): 607~608
- 5 高洪涛, 冯克, 李卓美. 温度对离聚体中离子聚集的影响. 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (2): 67~71
- 6 周健华, 席世平, 刘振兴. 聚乙烯接枝马来酸盐离聚体 FTIR 的研究. 功能高分子学报, 1997, 10 (2): 265~271
- 7 陈江, 席世平, 刘振兴. LDPE-g-MALa 离聚体的研究. 功能高分子学报, 1995, 8 (3): 348
- 8 Han K, Williams H L. Ionomer tow formation mechanical and model. *J Appl Polym Sci*, 1994, 42 1845~1859

FTIR of Polyethylene-Graft-Maleate Ionomer

Liu Zhenxing* Liang Li Xi Shiping Lin Chunlei Huang Yue'e

Abstract Studies on FTIR spectra of PE-g-MAME (Zn, Na) showed that different preparing procedures produced spectrally different ionomers. Ionomers prepared by grafting showed carboxylate ν_{as} peak in 1580~1600 cm^{-1} , but those prepared by melt-grafting showed ν_{as} peak in 1546 cm^{-1} and also appeared a new peak in 1410 cm^{-1} . In Na ionomer the peak in 1466 cm^{-1} was split into two peaks, there was a new peak in 1437 cm^{-1} . They were perhaps caused by aggregation of ionomers and interaction of ions.

Keywords ionomer, FTIR, polyethylene-graft-maleate

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China