

磺化乙丙三元胶固体中离子 相互作用的研究*

欧阳巍 冯克 李卓美

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要 合成了分别含 Li^+ , Na^+ , K^+ 和 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 的 6 种乙丙三元胶(EPDM)磺酸盐离聚体. 溶解性试验反映出固体中存在 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 聚集引起的离子交联, 红外光谱表明金属离子与 SO_3^- 的相互作用为 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 及 $\text{M}^{2+} > \text{M}^+$, 通过动态力学分析, 讨论了离聚体中离子相互作用对离子聚集和橡胶平台区温度范围的影响规律.

关键词 离聚体, 磺酸盐, 红外分光光度法, 动态力学分析

分类号 O631.2

离聚体(Ionomer)是指离子基团低于 15mol% 的含离子聚合物, 具有许多独特的性质. 离聚体中离子基团之间的相互作用形成离子聚集区, 影响其结构与性能. 但目前对聚合物基体中离子聚集区的大小, 分布和密度仍然意见不一^[1~3]. 我们曾报导含少量磺酸盐基团的乙丙三元胶(EPDM)离聚体在溶液中的粘度行为和离子相互作用^[4~6]. 在此基础上, 本文合成了 2 个系列的 EPDM 磺酸盐离聚体 (SEPDM - Li, - Na, - K 和 SEPDM - Mg, - Ca, - Ba), 进一步研究了固态 EPDM 离聚体中离子的相互作用, 用红外光谱表征了不同金属反离子与 SO_3^- 基团的相互作用, 并且用动态力学分析考察了不同反离子影响离子聚集的规律.

1 实验部分

1.1 离聚体制备和溶解性试验

荷兰产 EPDM, 乙烯、丙烯组分为 55wt% 和 45wt%, ENB 含量占上述总量的 4 mol%; 100°C 时的粘度为 0.6~0.7 Pa·s, 数均分子量 1.5×10^5 . EPDM 磺化后再与相应的乙酸盐作用, 得到含金属离子的 EPDM 磺酸盐^[7]: SEPDM - Li, - Na, - K, - Mg, - Ca,

收稿日期: 1992-08-31

* 中山大学科学研究基金和国家自然科学基金共同资助项目

-Ba, 通过硫元素分析测得 SO_3^- 含量为 0.47 mol%.

溶解性试验, 每 10ml 溶剂中加入 0.05~0.10g 样品, 适当加热, 观察其溶解状态.

1.2 红外光谱

离聚体试样在铝箔上浇铸成膜, 铝箔中央留一直径约 1cm 的小孔, 成膜后放入 50℃ 真空烘箱, 干燥 24h 以上. 红外光谱在 Nicolet 170SX FTIR 仪上测定.

1.3 动态力学分析

采用日本 RHEOVIBRON DDV - I - EA 型粘弹谱仪, 选用频率 110Hz, 振幅 0.016 mm, 升温速度 3℃/min, 在 -150~+200℃ 范围内进行测量, 浇铸成膜的试样厚度约为 0.15~0.25mm, 试样在 50℃ 真空烘箱中干燥 24h 以上.

2 结果与讨论

2.1 溶解性

6 种 EPDM 磺酸盐离聚体具有相似的溶解性. 以 SEPDM - Li 和 SEPDM - Ba 为例, 可以看到(见表 1), EPDM 母体常温下易溶于烃类溶剂(如二甲苯), 而同样条件下离聚体仅发生溶胀, 预示离聚体中存在离子基团 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 聚集引起的离子交联. 由于溶度参数相差甚大, 离聚体也不溶于极性溶剂, 但却溶解在加入少量正己醇的二甲苯中, 醇越多, 溶解也越快, 溶液的流动性就好, 表明正己醇一定程度上破坏了 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 聚集形成的离子交联, 再增加醇含量(至 40%), 溶剂极性变大使离聚体不再溶解.

离聚体的溶解性虽然表现上反映了金属离子与 SO_3^- 之间存在相互作用, 且相互作用受极性溶剂影响, 但不能反映各种离子与 SO_3^- 相互作用的强弱顺序, 以下用 FTIR 数据作进一步讨论.

表 1 EPDM 磺酸盐离聚体的溶解性

Tab. 1 Solubility of sulfonated EPDM ionomers

样品	极性溶剂*	正己醇	二甲苯	二甲苯/正己醇(v/v)	
				95/5	60/40
EPDM	不溶	不溶	溶解	溶解	不溶
SEPDM - Li	不溶	不溶	溶胀	溶解	溶胀
SEPDM - Ba	不溶	不溶	溶胀	溶解	溶胀

* 包括 DMF, DMSO 和 THF

2.2 红外光谱分析

离聚体中 SO_3^- 离子为一四面体结构,呈 C_{3v} 对称,当与金属离子发生键合时,受后者静电场作用产生极化,改变为 C_s 对称,文献报导^[8,9],极化后 SO_3^- 的不对称伸缩振动 (ν_{asym}) 约 1200cm^{-1} ,而其对称伸缩振动 (ν_{sym}) 约 1040cm^{-1} ,并可能分裂为 1050cm^{-1} 和 1030cm^{-1} 二个谱带, SO_3^- 振动频率高低与其极化程度(亦即离子与 SO_3^- 相互作用)的强弱密切相关,极化程度越大,振动频率越高.表 2 列出 6 种离聚体 SO_3^- 振动频率的实验值.对于同一族金属离子, ν_{asym} 和 ν_{sym} 随离子半径的增大而下降,表明离子表面正电荷密度降低使离子与 SO_3^- 的相互作用减弱,相互作用的顺序为 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$,对于半径近似的金属离子,如 K^+ (13.3nm) 和 Ba^{2+} (13.4nm), ν_{asym} 随化合价的增大而上升,再次表明提高离子表面正电荷可增强离子与 SO_3^- 的相互作用,离子相互作用为 $\text{K}^+ < \text{Ba}^{2+}$.同理可得 $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+}$. ν_{sym} 随离子化合价增加有下降趋势,与上述规律相反,这可能是由于表 2 中二价离子不产生谱带分裂,导致它们在 1050cm^{-1} 附近的振动频率偏低造成的,上述结果也表明,红外光谱表征金属离子与 SO_3^- 之间相互作用强弱不失为一种有效的方法.

表 2 EPDM 磺酸盐离聚体中 SO_3^- 的振动谱带

Tab. 2 Vibrational bands of the sulfonate anion in sulfonated EPDM ionomers

样 品	离子的晶体半径 [*] /nm	$\nu_{\text{asym}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{sym}}/\text{cm}^{-1}$
SEPDM - Li	6.8	1202	1062 1034
SEPDM - Na	9.7	1185	1055 1034
SEPDM - K	13.3	1184	1053 1030
SEPDM - Mg	6.6	1210	1062
SEPDM - Ca	9.9	1201	1050
SEPDM - Ba	13.4	1198	1045

* 数据来源见文献[10]

2.3 动态力学分析

母体 EPDM 及 6 种含不同金属离子离聚体的储存模量 (E')、内耗 ($\tan \delta$) 对温度的依赖关系分别见图 1, 2, 由 $E' \sim T$ 和 $\tan \delta \sim T$ 曲线得到的橡胶平台区温度范围 (ΔT) 和 β 松弛温度 T_{β} , γ 松弛温度 T_{γ} 归纳于表 3 中.

实验结果指出,除了 EPDM 外,所有离聚体样品在 $-25 \sim 145^\circ\text{C}$ 或 $-25 \sim 180^\circ\text{C}$ 范围内均出现橡胶平台区域,表明尽管只有少量离子引入 EPDM 基体,离子的相互作用仍然明显,根据 MacKnight^[11] 的理论,金属离子不仅与 SO_3^- 形成离子键,且离子基团 ($\text{SO}_3^- \text{M}^+$) 之间也发生缔合,形成离子聚集区起到物理交联点的作用.

表 3 离聚体动态力学谱的特征

Tab. 3 Characteristic of dynamic mechanical curves of ionomers

样 品	ΔT	T_g	T_v
EPDM	none	-50	-119
SEPDM - Li	-24~154	-38	-110
SEPDM - Na	-26~148	-38	-110
SEPDM - K	-26~145	-38	-110
SEPDM - Mg	-23~187	-38	-113
SEPDM - Ca	-26~181	-38	-113
SEPDM - Ba	-20~180	-38	-113
SEPDM - Al ⁽⁴⁾	-16~202	-38	-110

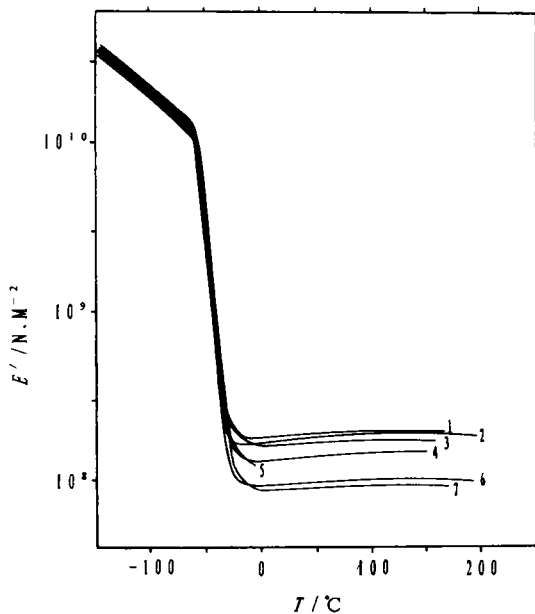


图 1 离聚体储存模量与温度的关系

Fig. 1 Temperature dependence of storage moduli for ionomers containing different cations

1. SEPDM - Li,
2. SEPDM - Mg,
3. SEPDM - Na,
4. SEPDM - K,
5. EPDM,
6. SEPDM - Ca,
7. SEPDM - Ba

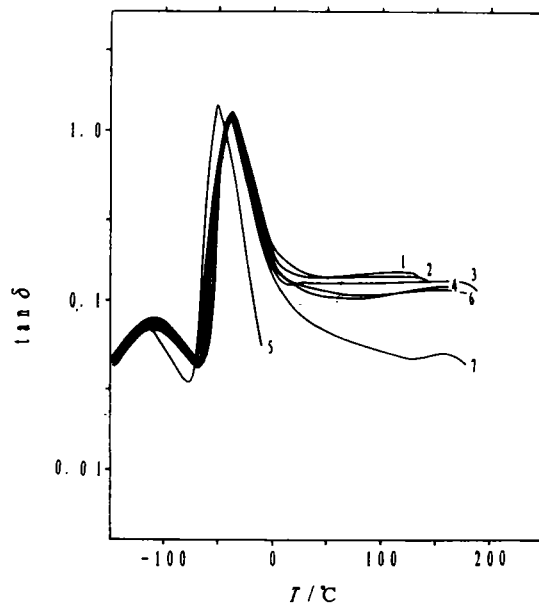


图 2 离聚体内耗与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependence of tan δ for ionomers containing different cations

1. SEPDM - Li,
2. SEPDM - Mg,
3. SEPDM - Na,
4. SEPDM - K,
5. EPDM,
6. SEPDM - Ca,
7. SEPDM - Ba

从图 1 和表 3 看到,平台区域的宽度与离聚体所含金属离子类型有关,同一族的金属离子,随离子半径增大平台区域变窄,如 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$; 同一周期的金属离子,随化合价增高平台区域变宽,如 $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$; 而对于半径近似的金属离子,同样为化合价

升高平台区域增宽,如 $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$ 等. 这些结果反映了离聚体中不同金属离子对离子聚集的影响,同一族的金属离子,随着离子半径的增大,离子表面正电荷密度下降,对 SO_3^- 负离子的吸引力降低,因此离子聚集区中离子堆积比较松散,物理交联较弱;而对于同一周期或半径近似的金属离子,化合价高正电荷密度就大,物理交联也就越强,从而使材料的橡胶平台区温度范围增宽,这些结果与前述红外光谱数据完全吻合.

虽然实验测得所有离聚体都有一个很强的 β 松弛峰,且松弛温度 (-38°C) 明显高于 EPDM (-50°C),表明离子聚集区的交联作用束缚了大分子链段的运动,链段运动需更高的能量才能实现,但离子聚集区与 EPDM 基体没有呈明显的微相分离,图 2 中也就不会出现反映离子相分子运动的 α 松弛峰^[4]. 实验还表明 β 松弛峰与金属离子种类无关,这可能是由于本文所用离聚体的离子含量较低,所含离子的摩尔数又相同造成的.

同理, γ 松弛来源于无定形区域内连续几个碳原子短链段的局部运动,金属离子的引入也提高了离聚体的 γ 松弛温度,但低浓度的不同金属离子对短碳链的影响在谱图中还反映不出来,因此各离聚体的 γ 松弛温度及强度都很接近,见图 2 和表 2.

参 考 文 献

- 1 MacKnight W J, Taggart W P, Stein R S. J Polym Sci Polym Symp, 1974, 45:113
- 2 Meyer C T, Pineri M. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1978, 16:598
- 3 Marx C L, Gaulfield D F, Cooper S L. Macromolecules, 1973, 6:344
- 4 冯克,曾兆华,李卓美.物理化学学报,1992,8(3):370
- 5 冯克,欧阳巍,李卓美.高等学校化学学报,1992,13(8):1149
- 6 冯克,欧阳巍,李卓美.中山大学学报(自然科学版),1993,32(1):58
- 7 EP 0 049 976
- 8 Fitzgerald J J, Weiss R A. Coulombic Interactions in Macromolecular Systems, ACS Symposium Series, 1986, 302:35
- 9 Agarwal P K, Dutta P K, Lundberg R D. Polymer, 1987, 28:1467
- 10 印永嘉.物理化学简明手册.北京:高等教育出版社,1988. 585

Study on the Ionic Interaction in Sulfonated EPDM Ionomers in Solid State

Ouyang Wei* Feng Ke Li Zhuomei

Abstract The ionic interaction in sulfonated EPDM ionomers containing Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and Ba^{2+} has been investigated in solid state. The existence of ionic cross-linking due to aggregation of $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ groups is detected by solubility tests. The infrared spectra (IR) show that the interaction between sulfonate anion and metal cation decreases

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275

es with ionic radii but increases with valence. The dynamic mechanical analysis(DMA) shows that the width of the rubber platform decreases in the order of $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ and $\text{M}^{2+} > \text{M}^+$. Both IR and DMA indicate that the ionic interaction in sulfonated EPDM ionomers depends on the charge density on cation surface.

Keywords ionomers, sulfonate, EPDM, infrared spectrophotometry, dynamic mechanical analysis

· 简 讯 ·

我校超快速激光光谱学国家重点实验室 二次建设项目通过验收

国家教委 1991 年核定拨给我校超快速激光光谱学国家重点实验室仪器设备更新改造费 80 万元人民币,作为二次建设项目批准购进 Nb:YAG 激光器及附件等 4 类 5 套国外著名公司的产品,并于 1993 年 2 月前全部到货,调试验收合格,运行状态良好。

按 1992 年国家教委重点实验室工作计划,日前,国家教委委托广东省高教局组织专家组,通过现场验收。

专家组认为,我校超快速激光光谱学国家重点实验室所购置的仪器设备,符合国家教委及国家计委的更新改造项目内容,仪器工作性能良好,经费使用恰当,财务与设备登记完善;二次建设项目抓住了超快速激光光谱学研究的主方向,调整了人员和课题,在飞秒激光的产生、放大与测量等方面,作了大量的工作,并取得了阶段性成果。

这次仪器设备更新和有关措施的实施,为我校超快速激光光谱学国家重点实验室创造了更好的科研环境和实验条件,推动了实验室研究工作的发展,有利于把该室建设成为代表国家学术水平、实验水平和管理水平的科学实验基地和学术活动中心。

(陈志永)