

EPDM磺酸盐离聚体溶液粘度行为的研究*

冯 克 欧阳巍 李卓美
(中山大学高分子研究所)

摘 要 考察了在二甲苯-正己醇混合溶剂中,含不同金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的六种乙丙三元共聚物(EPDM)磺酸盐离聚体,比浓粘度与溶液浓度、温度及极性共溶剂含量的关系,认为各种金属盐的差异主要是由于溶液中金属离子与 SO_3^- 之间的相互作用造成的。

关键词 离聚体, EPDM磺酸盐, 溶液粘度行为, 红外光谱

离聚体(Ionomer)是一类分子链上连有少量离子基团的聚合物,离子基团之间的相互作用影响着它们在溶液中的形态和粘度,使溶液呈现聚电解质行为或聚集行为,其影响因素包括离聚体浓度、反离子、溶剂极性以及温度等。人们在这方面作了一些探讨^[1~3],但对于在混合溶剂(少量极性溶剂加非极性溶剂)中,含相同化合价的金属离子离聚体溶液性质及其比较还未见报道。本文合成了两系列的乙丙三元共聚物(EPDM)磺酸盐离聚体(SEPDM-Li, -Na, -K和SEPDM-Mg, -Ca, -Ba),比较它们在二甲苯-正己醇中的比浓粘度与溶液浓度、温度及共溶剂(正己醇)含量之间的关系,较系统地考察其溶液粘度的变化规律及探讨其原因。

1 实验部分

1.1 离聚体制备

荷兰产EPDM,数均分子量 1.5×10^5 ,乙烯、丙烯单体的含量分别为55和45wt%,乙叉基降冰片烯(ENB)含量为上述总量的4 mol%。EPDM经磺化反应再与相应的乙酸盐作用^[1],得到含金属离子的EPDM磺酸盐:SEPDM-Li, -Na, -K, -Mg, -Ca,

本文1992年3月13日收到

* 中山大学科学研究基金资助课题

1) Feng K (冯克), Zeng Z H (曾兆华), Li Z M (李卓美). IUPAC International Symposium on Olefin and Vinyl Polymerization and Functionalization. Hangzhou China: 1991, 172

-Ba。红外光谱指出离聚体存在 SO_3^- 的特征吸收谱带,表明大分子链上已引入了极性的 SO_3^- 基,通过硫元素分析测得 SO_3^- 含量为0.47mol%。

1.2 粘度测定及红外光谱分析

比浓粘度($\eta_{sp} \cdot C^{-1}$)用乌氏粘度计按常规测定。红外光谱在Nicolet 170SX光谱仪上进行,试样浓度 $8\text{g} \cdot \text{dL}^{-1}$,通过溶液与相应混合溶剂的光谱差减得到。

2 结果与分析

EPDM磺酸盐离聚体的溶解性试验结果指出,它们易溶于二甲苯-正己醇混合溶剂,以下采用这样的溶剂体系,比较六种不同金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+}) EPDM磺酸盐的粘度行为。

2.1 浓度的影响

图1为EPDM和EPDM磺酸盐在二甲苯/正己醇(95/5, V/V, 下同)中的 $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ 随浓度变化的曲线。随着浓度的增大,EPDM的 $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ 缓慢增加,而EPDM磺酸盐的 $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ 却迅速升高,这是由于分子链上磺酸盐基团存在相互作用的结果。相互作用有两种情形^[3],浓度较低时,主要是分子链内离子基团的聚集,导致分子链卷曲,离聚体比浓粘度低于EPDM。卷曲程度越大,比浓粘度越低,图1看到,分子链卷曲程度为 $\text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$ 及 $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ 。而浓度较高时,有利于形成分子链间离子基团的聚集,导致离聚体比浓粘度均比EPDM高。离聚体各 $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ 顺序反映的分子链间作用程度为 $\text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$ 及 $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ 。总之无论浓度高低,离子聚集能力均为 $\text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$ 和 $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ 。

离子聚集能力依赖于阳离子与 SO_3^- 相互作用的强弱。实验证明^[3]溶剂化阳离子半径越小,则与 SO_3^- 作用力越强。虽然目前未有己醇化离子半径的数据,但可借助水化及甲醇化离子半径作推断。 Ba^{2+} 的水化半径和甲醇化半径(2.83, 4.93Å)比相应的 Ca^{2+} (3.05, 4.98Å)和 Mg^{2+} (3.44, 5.19Å)小^[4],估计己醇化 Ba^{2+} 的半径也是比较小的,导致它与 SO_3^- 的相互作用比 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的大,离子聚集能力强。同理, K^+ 的水化半径和甲醇化半径(1.22, 2.78Å)也比相应的 Na^+ (1.79, 3.27Å)和 Li (2.30, 3.78Å)小得多,因此离子聚集能力比后两者强。

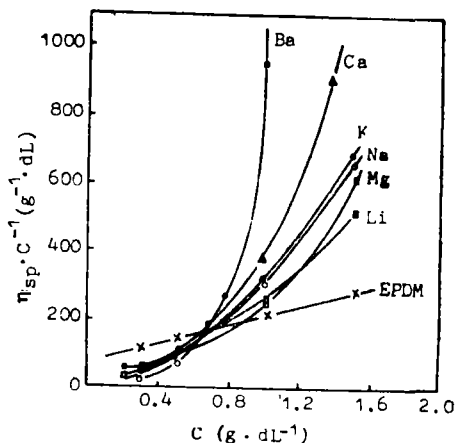


图1 EPDM磺酸盐比浓粘度与浓度的关系(二甲苯/正己醇, 95/5, 25℃)
Fig.1 Reduced viscosity vs. concentration for EPDM and sulfonated EPDM with various cations (xylene/hexanol, 95/5, 25℃)

2.2 温度的影响

EPDM和EPDM磺酸盐的 $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ 与温度的关系见图2，看到前者与一般聚合物溶液的变化规律相同，而后的比浓粘度随温度升高而增大，呈现特殊的粘温关系。由于许多阳离子甲醇化或乙醇化过程的焓变为负值^[5]，据此可以推断温度升高后，阳离子的已醇化层将被破坏，与 SO_3^- 相互作用加强，有利于离子基团聚集形成物理交联的大网架结构，从而使比浓粘度增大。

比较图2的几种EPDM磺酸盐，发现比浓粘度随温度上升而增大的幅度为Ba~Ca>Mg, K>Na，说明已醇化离子受温度影响而去溶剂化的趋势也为同一顺序。

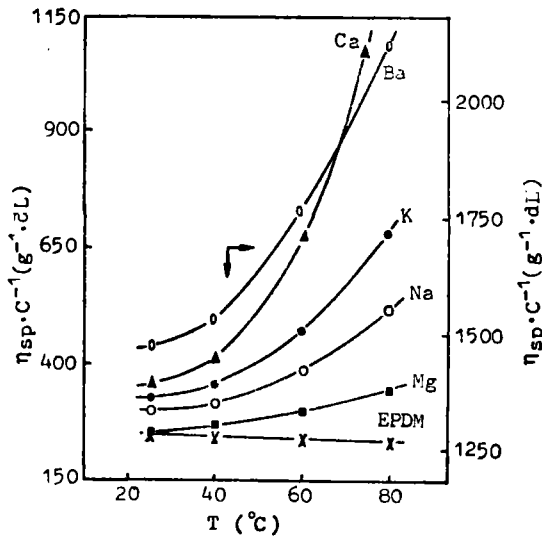


图2 EPDM磺酸盐比浓粘度与温度的关系 (二甲苯/正己醇, 95/5, 浓度 $1.0g \cdot dL^{-1}$)

Fig.2 Reduced viscosity vs. temperature for EPDM and sulfonated EPDM with various cations (xylene/hexanol, 95/5, $1.0g \cdot dL^{-1}$ polymer)

2.3 共溶剂含量的影响

图3为EPDM磺酸盐的 $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ 随共溶剂正己醇浓度的变化。己醇浓度较低时， $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ 随醇含量增加而迅速下降，这是己醇化阳离子增加使分子间离子基团聚集减少的缘故。己醇浓度超过0.10(V/V)后，混合溶剂的介电常数提高，磺酸盐的电离程度增大^[6]， SO_3^- 基团的排斥使大分子链扩张，粘度随之提高，部分抵消了阳离子溶剂化引

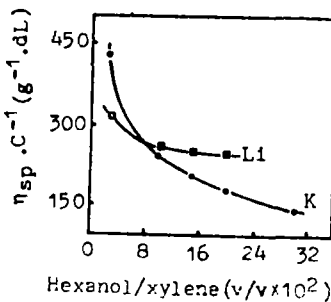


图3 EPDM磺酸盐比浓粘度与共溶剂正己醇含量的关系 (浓度 $1.0g \cdot dL^{-1}$, $40^\circ C$)

Fig.3 Reduced viscosity of sulfonated EPDM solution in mixture of xylene and hexanol ($1.0g \cdot dL^{-1}$ polymer, $40^\circ C$)

起的粘度下降,因此Li盐的 $\eta_{sp} \cdot C^{-1}$ 基本不变,而已醇化的 K^+ 半径小,与 SO_3^- 之间相互作用较强,电离平衡较弱,导致比浓粘度 $K < Li$ 。

以上结果表明EPDM磺酸盐溶液的粘度行为与溶液中离子之间的相互作用息息相关,但从分子水平上考察离聚体溶液中离子相互作用的研究尚鲜见报导。作者参考Fitzgerald等人的工作⁽⁷⁾,用FTIR对SEPDM-Li, -Na和-K系列溶液中,金属离子与 SO_3^- 之间的相互作用作初步考察,以期对离聚体溶液的特异粘度行为有更本质的认识。

离聚体中 SO_3^- 为四面体结构,在阳离子静电场作用下,S-O偶极被极化使振动频率提高⁽⁷⁾,极化后 SO_3^- 的不对称和对称伸缩振动频率(ν_{asym} 和 ν_{sym})分别约为 1200cm^{-1} 及 1040cm^{-1} 。若阳离子溶剂化,对 SO_3^- 极化作用减弱,则振动频率(ν)降低,降低幅度与溶剂化程度成正比。表1列出三种离聚体中 SO_3^- 振动频率的实验值,看到 ν 随己醇含量增加而明显下降,且阳离子半径越小, ν 下降越多,亦即溶剂化愈强。同时还注意

表1 离聚体溶液中 SO_3^- 的振动频率

Tab.1 Vibrational bands of the sulfonate anion in ionomer solution

二甲苯/正己醇 (V/V)	$\nu_{asym}(\text{cm}^{-1})$			$\nu_{sym}(\text{cm}^{-1})$		
	-Li	-Na	-K	-Li	-Na	-K
无溶剂	1202	1185	1184	1034	1034	1030
95/5	1169	1173		1021	1026	
90/10	1169	1170	1172	1020	1024	1024
80/20	1168	1162		1020	1024	
60/40	1162			1015		

到在90/10溶液中, ν 为 $Li < Na < K$,与无溶剂时正好相反,表明溶剂化后离子与 SO_3^- 作用是 $Li < Na < K$,这也是因为 Li^+ 溶剂化最强,溶剂化后 Li^+ 体积最大造成,与前述离聚体溶液粘度行为得到的规律完全一致。有关FTIR方法研究离聚体溶液中的离子相互作用将另文报道。

参 考 文 献

- 1 Lundberg R D, Makowski H S. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1980, 18:1821
- 2 Lundberg R D. J Appl Polym Sci, 1982, 27(12): 4623
- 3 Hara M, Lee A H, Wu J. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1987, 25:1407
- 4 Hartley H, Raikes H R. Trans Faraday Soc, 1927, 23: 393
- 5 Bockris J O'M. Modern Aspects of Electrochemistry. England: Butter Worths Scientific Publications, 1954. 54
- 6 Lundberg R D. J Appl Polym Sci, 1986, 31(6): 1843
- 7 Fitzgerald J J, Weiss R A. ACS Symposium Series, 1986, 302: 35

Study on Viscometric Behavior of Sulfonated EPDM Ionomer Solution

Feng Ke Ouyang Wei Li Zhuomei*

Abstract The viscometric behavior of sulfonated EPDM ionomers containing Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and Ba^{2+} has been investigated in a mixed solvent of xylene and hexanol. The reduced viscosity-concentration and reduced viscosity-temperature relationships of ionomers are very different from that of EPDM owing to the interaction between ionic groups. The interaction of metallic ions with SO_3^- decreases in the order $\text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$ and $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. These observations are interpreted as arising from the different hexanol-solvation ability of the metallic ions and the temperature-dependent stability of the solvation layer around them. The obtained results are further conformed with FTIR analysis in same solvent system.

Keywords ionomer, metal sulfonated EPDM, viscometric behavior in solution, infrared spectra

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University