

红外光谱法研究磺化间规聚苯乙烯离聚物离子间相互作用*

黎华明 沈志刚 王 进 祝方明 林尚安**

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 采用红外光谱法研究了不同金属阳离子及水合作用对磺化间规聚苯乙烯(S_sPS)离聚物阴、阳离子间相互作用的影响.实验结果表明:离子间相互作用的强弱可通过红外光谱表现出来,S_sPS离聚物中磺酸根阴离子(SO₃⁻)的红外吸收谱带与金属阳离子的性质及离聚物所处的环境有关.在干燥状态下,S_sPS离聚物中磺酸根阴离子(SO₃⁻)由于受到金属阳离子静电场作用的影响,S—O键被极化而使其对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收峰移向高波数,移动的幅度与金属阳离子的性质有关.离聚物吸水后,由于水合作用的影响,金属阳离子的极化作用减弱,因而使S—O键相应的对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收谱带移向低波数.对于未中和的磺化间规聚苯乙烯(S_sPS-H)样品,水合作用会使磺酸基团部分离解,产生磺酸根阴离子(SO₃⁻).在干燥状态下,磺酸基团仍以—SO₃H形式存在,红外谱图上出现—SO₃H基团的特征吸收.

关键词 间规聚苯乙烯,磺化间规聚苯乙烯,离聚物,离子间相互作用,红外光谱

间规聚苯乙烯(*s*PS)是一种新型的结晶性聚合物,它具有高熔点、高结晶度和综合性能好等优点.近年来,在*s*PS的合成与性能方面的研究已取得了很大成绩^[1,2].但有关*s*PS功能化方面的研究却仍处于起步阶段,目前仅磺化间规聚苯乙烯(S_sPS-H)的制备及其热性能研究方面有文献报道^[3-5],而对于含不同金属阳离子特别是含过渡金属阳离子S_sPS离聚物的性能研究尚未见文献报道.

离聚物是指碳氢主链上含有少量离子性侧基的聚合物.离子基团的引入不仅改变了原聚合物的相态结构,并能赋予聚合物某些优异性能.因此,对离聚物结构与性能的研究已引起人们的关注^[6,7].在离聚物中,由于碳氢链与离子对极性差别很大,一些离子对因偶极相互作用而松散地缔结在一起形成离子簇,并从周围碳氢链的基质中分离出来.离子簇的形成除与主体聚合物的性质和离子的种类有关外,还与离聚物所处的环境及状态有关.当离聚物处于溶液状态或吸水后,离子基团之间以及阴、阳离子之间的相互作用会受到溶剂或水的影响,与离聚物处于干燥状态下的情形不同,此时,在离聚物的红外光谱图上也会产生较大的差异.Weiss等^[8]曾采用红外光谱法研究了溶剂对磺化无规聚苯乙烯(S_aPS)离聚物离子间相互作用的影响.

本文采用红外光谱法研究了不同金属阳离子(包括过渡金属阳离子和碱金属阳离子)以及水合作用对S_sPS离聚物阴、阳离子间相互作用的影响,重点研究过渡金属阳离子和水合作用的影响,同时还和S_aPS离聚物进行了比较.

1 实验部分

*s*PS按文献[2]方法制备,分子量 $M_n = 348,000$,沸丁酮抽提24 h后(¹³C-NMR分析表明间规度>99%)供磺化用.S_sPS离聚物为自制,制备及纯化按文献[3]方法进行.S_sPS离聚物记为S_sPS-M- γ ,M代表不同的金属阳离子, γ 为磺化度.本文中 γ 分别为7.58 mol%和11.90 mol%,分别记为S_sPS-M-7.6和S_sPS-M-11.9.

用Nicolet205带傅立叶变换红外光谱仪测定离聚物红外光谱图,扫描次数为100次,分辨率为2 cm⁻¹.干燥的离聚物样品采用热压制膜,然后在80℃干燥96 h.含水离聚物样品系将离聚物薄膜在去离子水中浸泡48 h而得.

2 结果与讨论

2.1 磺化间规聚苯乙烯(S_sPS-H)的红外光谱

图1为纯*s*PS(a),S_sPS-H-11.9分别在干燥状态下(b)和吸收水后(c)的红外光谱图.对于纯*s*PS的FTIR谱图,Rastogi和Gupta^[9]曾进行过详

* 2000-10-30 收稿,2001-03-16 修稿; ** 通讯联系人

细研究,根据他们的研究结果,我们将 *s*PS(图 1a) 在 1000 ~ 1300 cm^{-1} 范围内吸收峰的归属列于表 1,作为 *Ss*PS-H 的红外谱图吸收峰归属的依据之一.

Table 1 Infrared absorption peaks and assignments^[9]

Absorbance band ^b	Assignment
1003	Ring C—C stretch + Ring H—C—C bend
1029	Backbone C—C—H bend + H—C—C bend
1069	Backbone C—C—H bend
1154	Ring H—C—C bend
1181, 1224	Backbone C—C stretch + Backbone C—C—H bend
1280	Ring H—C—C bend

^a Wavenumber (cm^{-1}); ^b Numbers correspond to those in Fig. 1a

*s*PS 磺化以后,大分子中的一部分苯环的对位上引入了磺酸基团^[4]. 因而在其红外光谱图中将出现磺酸基团和二取代苯环的特征吸收峰. 对于处于干燥状态下的 *Ss*PS-H-11.9 样品(图 1b),其 FTIR 谱图和纯 *s*PS(图 1a)比较,明显变化是 *s*PS 的 1003 cm^{-1} 处吸收峰移至 1006 cm^{-1} ,且峰强度和峰宽均增加;此外,在 1176 cm^{-1} 、1127 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处出现三个新吸收峰,其中 1176 cm^{-1} 处较强,1127 cm^{-1} 处较弱. 根据 Moore 等^[10] 对 *Ss*PS-H 以及 Weiss^[8] 和 Zundel^[11] 等对 *Sa*PS-H 之 FTIR 谱图的研究结果,对 *Ss*PS-H 的特征红外吸收谱带可归属如下:1176 cm^{-1} 可归属为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的两个 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动^[8-11]. 1127 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 为二取代苯环的面内骨架振动^[8-11], Moore 等^[10] 在研究磺化度为 3.4 mol% 的 *Ss*PS-H 的 FTIR 谱图时,观察到这两个峰的位置分别在 1128 cm^{-1} 和 1097 cm^{-1} 处. Zundel^[11] 等在研究 100% 磺化的 *Sa*PS-H 的 FTIR 谱图时,还发现 1128 cm^{-1} 处吸收峰强烈依赖于第二个取代基,并且只有在水合作用存在的样品中才出现. 此外,1006 cm^{-1} 应为苯环伸缩振动和其 CH 面内弯曲振动以及带有磺酸基苯环 CH 面内弯曲振动的混合振动^[8,9],差谱证明带有磺酸基苯环 CH 面内弯曲振动的贡献大于前者,同时 *Ss*PS-H 被金属阳离子中和以后,该峰移至 1008 ~ 1011 cm^{-1} 也说明了此点. 为了讨论方便,在下文对该峰归属的各表中均只用 $-\phi-(\text{SO}_3^- \text{M}^+)$ 表示.

当 *Ss*PS-H-11.9 在水中浸泡 48 h 后,由于水合作用的存在,磺酸基团上的质子和水分子形成水合阳离子(H_3O^+)因而有一定程度的离解,使得部分磺酸基团以磺酸根阴离子形式存在. 其红外

光谱图(图 1c)和样品处于干燥状态的谱图(图 1b)相比,发现 1176 和 1100 cm^{-1} 处吸收峰消失,而在 1033 和 1235 cm^{-1} 处出现两个新吸收峰,同时 1127 和 1006 cm^{-1} 两吸收峰分别移至 1124 和 1010 cm^{-1} 处且强度明显增加. 这说明 1100 和 ~ 1127 cm^{-1} 可分别归属为带有一 SO_3H 和 $-\text{SO}_3^-$ 阴离子取代基苯环的面内骨架振动^[10]. 而 1033 和 1235 cm^{-1} 两个新吸收峰可分别归属为 SO_3^- 阴离子的对称和不对称伸缩振动^[8],注意 1033 cm^{-1} 不同于图 1a 和图 1b 中的 1029 cm^{-1} 处吸收峰,下面对 *Ss*PS-M 的 FTIR 谱图的讨论会叙及. 对于 *Sa*PS-H,因水合作用而产生的 SO_3^- 的特征吸收峰出现在 1125 和 1034 cm^{-1} ^[8]. 此外,1127 cm^{-1} 谱带在图 1b 中也出现,这说明尽管对样品进行了严格的干燥处理,但水合作用依然存在.

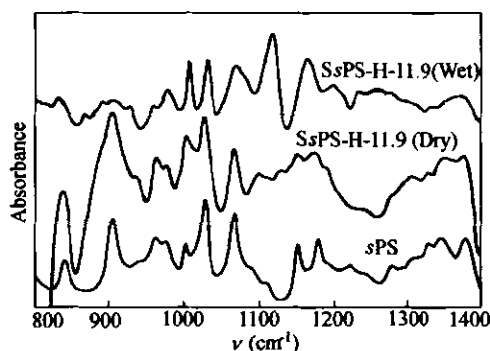


Fig. 1 The FTIR spectra of (a) *Ss*PS and *Ss*PS-H-11.9, (b) dry sample, (c) hydrated sample

2.2 金属阳离子的性质对 *Ss*PS 离聚物离子间相互作用的影响

图 2 是 *Ss*PS 离聚物在干燥状态下的红外光谱图,其中 (a) *Ss*PS-Na-11.9, (b) *Ss*PS-K-11.9, (c) *Ss*PS-Mn-11.9, (d) *Ss*PS-Zn-11.9 和 (e) *Ss*PS-Co-11.9,各谱带的归属列于表 2.

*Ss*PS-H 中和以后(处于干燥状态下)和中和以前的 FTIR 谱图(图 1b, c)相比,明显变化是图 2 中表征 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团存在的 1176 和 1100 cm^{-1} 处吸收峰消失,图 1b 中 1006 cm^{-1} 吸收峰在图 2 中移至 1008 ~ 1011 cm^{-1} ,且移动的幅度与金属阳离子的种类有关. 而在图 1c 中表征 SO_3^- 阴离子存在的 1033 和 1127 cm^{-1} 吸收峰在图 2 中分别移至 ~ 1040 和 ~ 1129 cm^{-1} 处,其中 ~ 1040 cm^{-1} 处吸收峰位置与金属阳离子的种类有关.

对于含碱金属阳离子 *Ss*PS 离聚物,如 *Ss*PS-

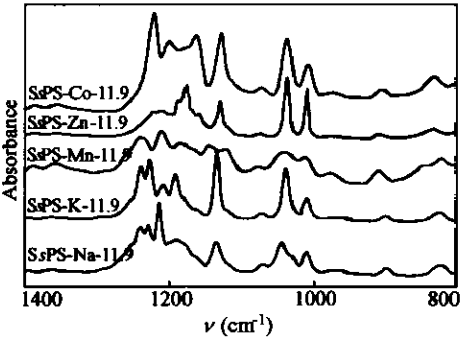


Fig. 2 The spectra of the dry SsPS ionomers, (a) SsPS-Na-11.9, (b) SsPS-K-11.9, (c) SsPS-Mn-11.9, (d) SsPS-Zn-11.9 and (e) SsPS-Co-11.9

Na-11.9(图 2a)和 SsPS-K-11.9(图 2b), SO_3^- 阴离子的对称伸缩振动分别出现在 1044 cm^{-1} 和 1041 cm^{-1} ; 不对称伸缩振动分裂的双谱带分别出现在 1211 和 1234 cm^{-1} , 1219 和 1231 cm^{-1} . SO_3^- 阴离子红外吸收谱带波数的高低可反映出阴、阳离子间相互作用的强弱, 离聚物中阴、阳离子间相互作用可视为偶极间相互作用, 其相互作用能量遵循库

仑定律, 与偶极矩乘积成正比, 与两偶极间距离的立方成反比^[12]. 对于含 Na^+ 和含 K^+ 阳离子的 SsPS 离聚物, 就偶极矩而言, $\text{SO}_3^- \text{K}^+ > \text{SO}_3^- \text{Na}^+$; 但就偶极间的距离而言, $\text{SO}_3^- \text{Na}^+ < \text{SO}_3^- \text{K}^+$; 因而含 Na^+ 阳离子 SsPS 离聚物的阴、阳离子间相互作用较含 K^+ 阳离子的强, 这与红外吸收谱带数据一致.

含过渡金属阳离子(如 Mn^{2+} , Zn^{2+} 或 Co^{2+}) 的 SsPS 离聚物, 由于过渡金属阳离子的 d 电子和 SO_3^- 阴离子之间强烈的相互作用, 使 SO_3^- 阴离子的不对称伸缩振动双谱带变宽. Weiss^[8] 在研究含过渡金属阳离子的 SsPS 离聚物时, 也发现了类似现象. 对于含 Mn^{2+} , Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的 SsPS 离聚物, SO_3^- 阴离子不对称伸缩振动双谱带分别出现在 1210 和 1231 cm^{-1} (图 2c); 1208 和 1229 cm^{-1} (图 2d) 以及 1210 和 1228 cm^{-1} (图 2e). 而相应的 SO_3^- 阴离子的对称伸缩振动分别出现在 1046 cm^{-1} ; 1041 和 1040 cm^{-1} . 说明这三种 SsPS 离聚物中, 阴、阳离子间相互作用的强弱顺序为 $\text{SsPS-Mn} > \text{SsPS-Zn} > \text{SsPS-Co}$.

Table 2 Infrared absorption peaks and assignments^a

Absorbance band ^b	$-\phi-(\text{SO}_3^- \text{M}^+)$	$\text{SO}_3^- \text{M}^+ \text{ c}$	$\text{SO}_3^- \text{M}^+ \text{ d}$	$\text{SO}_3^- \text{M}^+ \text{ d}$
SsPS-Na-11.9	1011.0(1010.4)	1043.9(1038.3)	1211.4	1234.5
SsPS-K-11.9	1010.8(1010.3)	1040.8(1037.1)	1219.1	1230.6
SsPS-Zn-11.9	1008.8(1007.6)	1041.0(1034.6)	1208.5	1228.5
SsPS-Mn-11.9	1010.8(1008.3)	1046.0(1035.1)	1210.4	1230.5
SsPS-Co-11.9	1008.4(1007.2)	1040.5(1035.8)	1209.9	1228.2

^a Wavenumber(cm^{-1}); ^b Numbers correspond to those in Fig. 2 for dry samples (without bracket) and Fig. 3 for hydrated samples (in the bracket); ^c Symmetric stretching vibration of the sulfonate anion; ^d Asymmetric stretching vibration (doublet peaks) of the sulfonate anion

2.3 水合作用对 SsPS 离聚物离子间相互作用的影响

含磺酸基团的离聚物具有较强的亲水性, 其原因是由于磺酸基团和水分子间的氢键相互作用^[11]. 含碱金属和过渡金属阳离子的 SsPS 离聚物在水中浸泡 48 h 后, 由于水合作用的存在, 阴、阳离子间相互作用因受水分子的影响而减弱, 阳离子对磺酸根阴离子的极化作用也随之减弱, 因而使 SO_3^- 阴离子的伸缩振动吸收谱带移向低波数.

图 3 是 SsPS 离聚物吸水后的红外光谱图, 其中(a)SsPS-Na-11.9, (b)SsPS-K-11.9, (c)SsPS-Mn-11.9, (d)SsPS-Zn-11.9 和 (e) SsPS-Co-11.9, 各谱

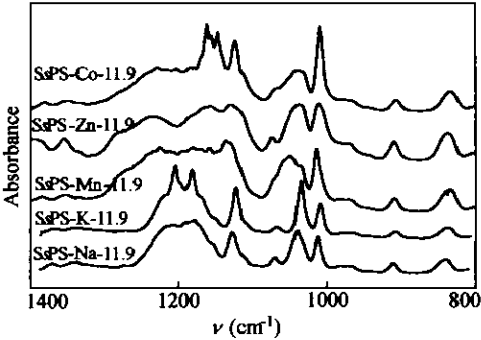


Fig. 3 The spectra of the hydrated SsPS ionomers, (a) SsPS-Na-11.9, (b) SsPS-K-11.9, (c) SsPS-Mn-11.9, (d) SsPS-Zn-11.9 and (e) SsPS-Co-11.9

带的归属也列于表 2, 并和样品处于干燥状态下的数据相比较.

对于含碱金属阳离子 SsPS 离聚物, 如 SsPS-Na-11.9(图 3a), 水合作用使 SO_3^- 阴离子的对称伸缩振动由干燥状态的 1044 cm^{-1} 移至吸水后的 1039 cm^{-1} ; 不对称伸缩振动双谱带变宽, 分辨困难. 这说明水合作用使阴、阳离子部分处于离解状态. 同样可观察到 SsPS-K-11.9(图 3b) 因水合作用而引起的红外光谱变化情况, 此时, SO_3^- 阴离子的对称伸缩振动吸收谱带由 1041 cm^{-1} 移至 1037 cm^{-1} .

含过渡金属阳离子 SsPS 离聚物水合作用存在下的红外光谱图(图 3c~e)中, SO_3^- 阴离子的不对称伸缩振动双谱带进一步变宽, 且分辨困难. 但对称伸缩振动吸收谱带容易分辨, 对于含

Mn^{2+} , Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的 SsPS 离聚物, 在水合作用存在下, SO_3^- 阴离子的对称伸缩振动分别由干燥状态的 $1046, 1041$ 和 1040 cm^{-1} 移至 $1035, 1035$ 和 1036 cm^{-1} . 同时也可观察到谱带变宽现象.

此外, 通过比较吸水后含碱金属阳离子和过渡金属阳离子的 SsPS 离聚物的红外光谱图可发现, 含碱金属阳离子 SsPS 离聚物的 SO_3^- 阴离子伸缩振动谱带变宽现象不如含过渡金属阳离子的 SsPS 离聚物明显. 这说明在水合作用存在的情况下, 水分子促使两种类型离聚物中阴、阳离子间发生离解的能力和离解的程度是不同的. 水合作用对含过渡金属阳离子 SsPS 离聚物阴、阳离子间相互作用的影响较含碱金属阳离子 SsPS 离聚物的影响大.

Table 3 Infrared absorption peaks and assignments^a

Absorbance band ^b	$-\phi-(\text{SO}_3^- \text{M}^+)$	$\text{SO}_3^- \text{M}^+ \text{ } ^c$	$\text{SO}_3^- \text{M}^+ \text{ } ^d$	$\text{SO}_3^- \text{M}^+ \text{ } ^d$
SsPS-Zn-7.6 ^e	1007.1	1042.3		1232.0
SsPS-Zn-7.6	1008.3	1040.8	1208.5	1229.0
SsPS-Mn-7.6 ^e	1009.2	1048.3		1220.3
SsPS-Mn-7	1009.2	1046.2	1210.4	1230.8

^a Wavenumber (cm^{-1}); ^b Numbers correspond to those in Fig. 4; ^c Symmetric stretching vibration of the sulfonate anion; ^d Asymmetric stretching vibration (doublet peaks) of the sulfonate anion; ^e Reference [8]

2.4 SsPS 离聚物和 SaPS 离聚物离子间相互作用

图 4 是分别含 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的 SsPS 离聚物的

红外光谱图, 其中(a)为 SsPS-Zn-7.6, (b)为 SsPS-Mn-7.6, 各谱带的归属列于图 3.

由图 4 及表 3 可见, 对于含 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的 SsPS 离聚物(磺化度为 7.58 mol%), SO_3^- 阴离子不对称伸缩振动双谱带分别出现在 1210 和 1231 cm^{-1} , 1208 和 1229 cm^{-1} ; 对称伸缩振动分别出现在 1046 和 1041 cm^{-1} . 而对于含 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的 SaPS 离聚物(磺化度为 7.6 mol%), SO_3^- 阴离子的对称和不对称伸缩振动吸收谱带分别出现在 1220 和 1232 cm^{-1} , 以及 1048 和 1042 cm^{-1} [8]. 均高于 SsPS 离聚物相应的吸收峰位置, 这说明主体聚合物分子链的立构规整性对离聚物的性能存在一定的影响.

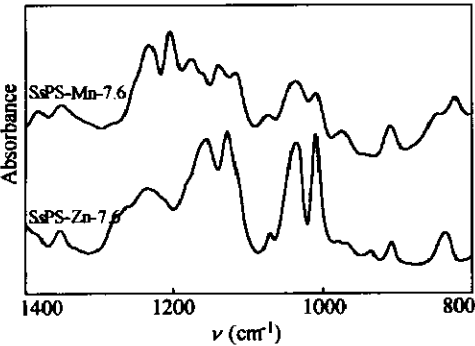


Fig. 4 The FTIR spectra of the dry SsPS ionomers, (a) SsPS-Zn-7.6 and (b) SsPS-Mn-7.6

REFERENCES

- 1 Zhu Fangming(祝方明), Wang Qunfang(王群芳), Lin Shang'an(林尚安), Tu Jianjun(涂建军), Zhou Wenle(周文乐), Chen Dequan(陈德铨). Petrochemical Technology(石油化工), 1999, 28(4): 223 ~ 226
- 2 Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安), Zhou Wenle(周文乐), Tu Jianjun(涂建军), Chen Dequan(陈德铨). Chem J Chin Uni(高等学校化学学报), 1998, 19(11): 1844 ~ 1847
- 3 Li H M, Liu J C, Zhu F M, Lin S A. Polymer International, 2001, 50: 421 ~ 428
- 4 Su Zhaohui, Li Xuan, Hsu Shaw Ling. Macromolecules, 1994, 27: 289 ~ 291
- 5 Orler E B, Moore R B. Macromolecules, 1994, 27: 4770 ~ 4780
- 6 Hara M, Eisenberg A. Macromolecules, 1984, 17: 1335 ~ 1341
- 7 Molnar A, Eisenberg A. Macromolecules, 1999, 32: 370 ~ 376
- 8 Fitzgerald J J, Weiss R A. In: Eisenberg A, Bailey F, eds. Coulombic Interactions in Macromolecular Systems. Washington D C: American Chemical Society, 1980. 35
- 9 Rastogi S, Gupta V D. J Macromol Sci, 1994, B33(2): 129 ~ 141
- 10 Orler E B, Youtz D J, Moore R B. Macromolecules, 1993, 26: 5157 ~ 5159
- 11 Zundel G. Hydration and Intermolecular Interactions. New York: Academic Press, 1969
- 12 Moelwyn-Hughes E A. Physical Chemistry, 2nd ed. New York: Pergamon Press, 1961

FT-IR SPECTROSCOPIC STUDIES OF IONIC INTERACTIONS IN SULFONATED SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE IONOMERS

LI Huaming, SHEN Zhigang, WANG Jin, ZHU Fanming, LIN Shang'an

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The effects of cation and hydration on cation-anion interactions in sulfonated syndiotactic polystyrene (SsPS) ionomers were examined by FTIR spectroscopy. Ionic interactions in SsPS ionomers are reflected in their FTIR spectra directly, affecting the vibrations of the sulfonate anion. It is found that the counterion and hydration have a profound influence on cation-anion interactions in the SsPS ionomers containing divalent transition metal cations (such as Mn^{2+} , Zn^{2+} and Co^{2+}) and alkali metal cations (such as Na^+ and K^+). In the dry materials, the counterion imposes a strong electrostatic field on the sulfate anion that polarizes the S—O dipole and shifts the asymmetric and symmetric vibrations of the sulfonate anion to higher frequencies. While in the hydrated materials, the polarization by the cation weakens and shifts the corresponding vibrations to lower frequencies. For the unneutralized sulfonated syndiotactic polystyrene, in the hydrated form, the proton of the sulfonic acid is removed from the anion, yielding the sulfonate anion, SO_3^- . While in the dry form, the FTIR spectra of the sample exhibit characteristic absorbances of the sulfonic acid, $-SO_3H$, group.

Key words Syndiotactic polystyrene, Sulfonated syndiotactic polystyrene, Ionomer, FTIR spectroscopy, Ionic interaction