

·研究简报·

磺化间规聚苯乙烯的表征*

王 进 祝方明 刘金成 黎华明 林尚安**

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

关键词 间规聚苯乙烯, 磺化间规聚苯乙烯, 磺化度, 玻璃化转变温度

间规聚苯乙烯(*s*PS)是一种新型结晶性工程塑料,熔点达270℃,具有结晶速度快、耐热性好、耐化学腐蚀性优良等特点,可广泛用于汽车、电子、机械等行业,极具开发意义.但是由于*s*PS脆性大,抗冲击性差,故通过化学改性在*s*PS的苯环上引入极性基团,用于制成共混合金与复合材料,是提高材料韧性,开拓*s*PS用途的重要途径.

在间规聚苯乙烯的苯环上引入磺酸基得到的磺化间规聚苯乙烯(*Ss*PS)具有某些新的性能,可有效地用作*s*PS复合材料的相容剂^[1]. Moore和Hsu等^[2~6]曾报道了磺化度低于6mol%的*Ss*PS的FTIR和DSC的表征.本文首次报道了对磺化度从2mol%至12mol%的*Ss*PS采用¹³C-NMR和¹H-NMR方法进行表征,同时还采用DSC,FTIR,WAXD多种测试手段对磺化度高于6mol%的*Ss*PS进行了表征.

1 主要试剂

*s*PS:自制^[7],用新型催化剂Cp*Ti(OCH₂C₆H₅)₃本体聚合法合成,分子量为32×10⁴,使用前需干燥;*Ss*PS:用乙酰磺酸为磺化剂,由本实验室制成,其磺化度(*n*值)用酸碱滴定法和元素分析法测定一致,并用*Ss*PS-H-*n*式的*n*值表示该*Ss*PS的磺化度(摩尔百分数).

2 磺化产物表征

¹³C-NMR、¹H-NMR分析:采用Inova 500MHz核磁共振仪,1,1,2-三氯乙烷做溶剂,并滴加少量甲醇,70℃下测定,¹³C-NMR以氘代吡啶做参比,其化学位移为149.9(三重峰)、135.5(三重峰)、123.5(三重峰);¹H-NMR以DMSO做参比,其化学位移在3~6.3之间.

傅立叶转变红外光谱分析:美国Nicolet 205型FTIR,试样退火后进行溴化钾压片.

聚合产物的热性能分析:采用Perkin-Elmer DSC7型补偿式示差扫描量热计(DSC),玻璃化转变温度(*T_g*)取升温过程中居上、下两基线的延线中点所对应温度、熔点(*T_m*)和结晶温度(*T_c*)分别取峰值,扫描温度范围30~290℃,扫描速度20K/min.另外100%结晶的*s*PS的熔融热取82.6J/g^[2].

广角X射线衍射(WAXD):采用日本理学电机公司的D/max型衍射仪,Cu靶.试样同样经过退火,结晶度的计算采用下述公式:

$$P_{\alpha} = (1.8A_{11.6}/A_{12.2}) / (1 + 1.8A_{11.6}/A_{12.2}) \times 100, P_{\beta} = 1 - P_{\alpha}$$

其中,*P_α*,*P_β*分别表示α晶型和β晶型所占结晶部分的百分含量;*A_c*,*A_a*分别表示结晶部分和非结晶部分的面积;*A_{11.6}*,*A_{12.2}*分别为2θ=11.6°和2θ=12.2°处的峰面积^[2].

3 ¹³C-NMR和¹H-NMR分析

图1为不同磺化度的*Ss*PS的¹³C-NMR谱图(δ=43.9和δ=40.6分别为间规聚苯乙烯主链上次甲基(—CH)和亚甲基(—CH₂)的化学位移,它们基本上不受磺酸基的影响,故此处的谱图省略).δ=125.7为苯环上C-1(与主链相连的C)间位C的化学位移,δ=127.9~128.1为苯环上C-1邻位两个C的化学位移,δ=145.5处为苯环上C-1的化学位移,这是*s*PS的特征峰^[3],因而*Ss*PS中仍存在间规聚苯乙烯链段.但由于磺酸基的引入,对C-1会有所影响,故随磺化度的提高,*Ss*PS-H-8.2的¹³C-NMR谱图上δ=145.5处的峰变宽.另外,苯环上C-1邻位的两个C受磺酸基的影响较为显著,都会向高场移动,故在δ=125.7处的峰变宽.

从*Ss*PS-H-8.2的¹H-NMR谱图(图2)发现,

* 2000-02-28 收稿,2000-06-01 修稿; ** 通讯联系人

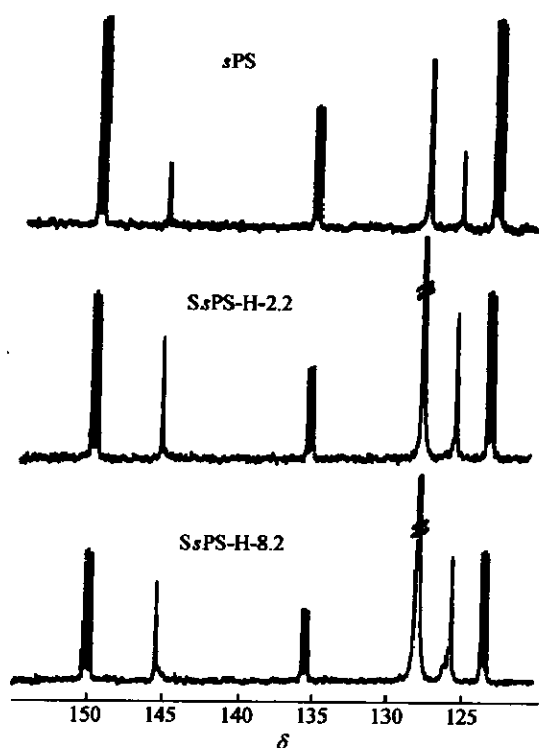


Fig. 1 The ^{13}C -NMR spectra of *s*PS and *SsPS-H-n*

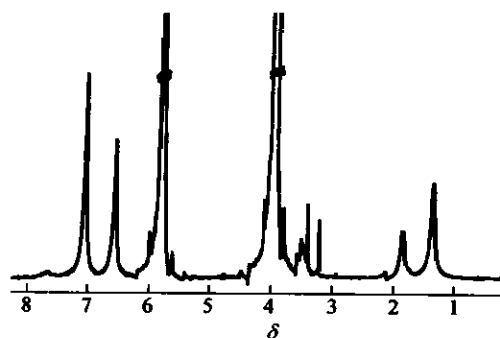


Fig. 2 The ^1H -NMR spectrum of *SsPS-H-8.2*

$\delta = 1.35$ 和 1.85 处为 *s*PS 主链 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}$ 上 H 的化学位移, $\delta = 6.56$ 和 7.05 处为 *s*PS 苯环上的 H 的化学位移, 它们基本不受磺酸基的影响, 从而进一步证实了 *SsPS* 仍保持 *s*PS 的间规构型. 但由于苯环上 C-1 的邻位上的 H 受磺酸基的影响较为显著, 在 $\delta = 7.66$ 处产生化学位移.

4 FTIR 分析

图 3 为熔融退火的纯 *s*PS 和不同磺化度的 *SsPS* 的傅立叶转变红外光谱图 (FTIR), 为了消除样品厚度不同所引起的吸收峰强度的不同, 以 $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 处苯环骨架的伸缩振动的吸收峰为基准, 因为此峰的强度受苯环上磺酸基影响不大,

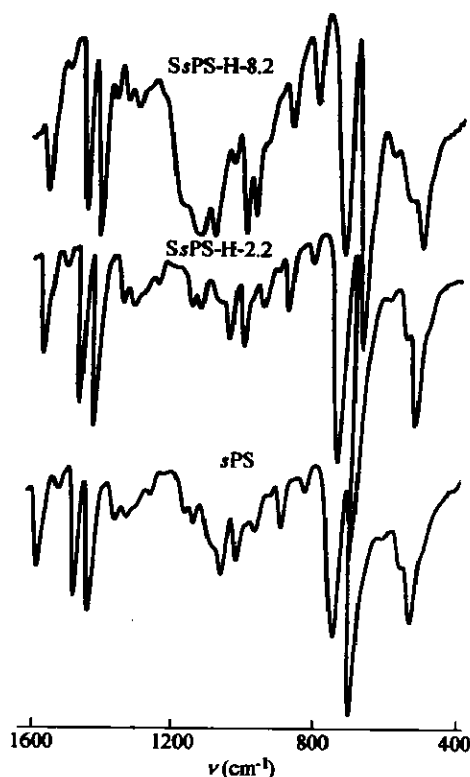


Fig. 3 The FTIR spectra of *s*PS and *sPS-H-n*

故其它吸收峰的强度与它比较, 可进行定量描述.

从图中可见, 纯 *s*PS 和磺化度为 2mol% 的 *SsPS-H-2.2* 的 FTIR 谱图上 $\sim 943\text{cm}^{-1}$ 和 975cm^{-1} 处都有吸收, $\sim 1078/1600\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度比随磺化度的增加而逐渐减小, 并且在 $\sim 1175\text{cm}^{-1}$ 处分裂成双峰, 表明 *s*PS 和 *SsPS-H-2.2* 都存在结晶. 而磺化度高的 *SsPS-H-8.2* 的 FTIR 谱图上 $\sim 943\text{cm}^{-1}$ 和 975cm^{-1} 处没有吸收, 在 $\sim 1175\text{cm}^{-1}$ 处只有一个宽的吸收峰, 因而高磺化度的 *SsPS* 不发生结晶^[4].

随磺化度的增加, $\sim 612/1600\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 834/1600\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度比显著增加. $\sim 834\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为对位二取代苯环的特征吸收峰^[4], 其吸收峰的强度受磺酸基的影响显著, 故可以此二峰的相对强度大小证明磺化度的高低. $\sim 612\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰有可能是高磺化度的 *SsPS* 形成的离子簇的吸收峰. 另外, *SsPS-H-8.2* 在 $\sim 1030\text{cm}^{-1}$, $\sim 1179\text{cm}^{-1}$, $\sim 1217\text{cm}^{-1}$ 处都有显著吸收, 而纯 *s*PS 和 *SsPS-H-2.2* 在以上位置均没有吸收. $\sim 1030\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为磺酸基的对称伸缩振动吸收, $\sim 1217\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为磺酸基的不对称伸缩振动吸收^[5,6]. 由于

$\sim 1075\text{cm}^{-1}$ 处的分裂峰和 975cm^{-1} 处的吸收峰的影响, $\text{S}_5\text{PS-H-2.2}$ 在上述位置的吸收被掩盖.

5 DSC 分析

为了消除热历史对聚合物热力学性能的影响, 全部试样都先加热到 290°C 并且保温 4min, 然后以 20K/min 的降温速度冷却到 30°C 观察降温 DSC 曲线, 再保温 4min 后以 20K/min 的升温速度升温至 290°C , 观察升温 DSC 曲线.

由图 4 和图 5 看出, 随磺化度的提高, S_5PS 的熔融峰和结晶峰变宽, 并且都向低温方向移动, 当磺化度高于 6% 时, 不再出现熔融峰和结晶峰. 这可能是由于磺酸基的引入, 阻碍了分子链的运动, 导致许多不完善的结晶形成.

表 1 为图 4 和图 5 的计算结果. 由表可见, 随磺化度的增加, S_5PS 的 T_g 逐渐增大, 由纯 sPS 的 96.2°C 上升到磺化度为 12.4mol% 的 $\text{S}_5\text{PS-H-12.4}$ 的 127.5°C , 而比热容的变化没有规律且变化不显著. 原因是由于磺酸基的大的空间位阻使 S_5PS 单元不能进入 sPS 晶格中, 只能存在于无定形相, 同时由于磺酸基之间较强的相互作用力, 如氢键作用, 降低了分子链的运动, 甚至可形成物理交联, 使链段的运动进一步受阻, 所以 T_g 随磺化度的增加而逐渐增大.

另外, 随磺化度的增加, S_5PS 的 T_m 逐渐下降, 由纯 sPS 的 270.2°C 下降到磺化度为 4% 的 $\text{S}_5\text{PS-H-4.3}$ 的 265°C , 而磺化度高于 6% 的 S_5PS 不出现熔点. 由于磺酸基体积较大, 导致 S_5PS 单元不能进入 sPS 晶格中, 这些存在于不定形相的 S_5PS 单元阻碍或终止了 sPS 大分子沿分子链方向的晶体生长, 限制了结晶大小, 故导致了熔点的降低.

从熔融焓和结晶温度的结果看出, 随磺化度的增加, 其值也逐渐降低, 表明结晶度逐渐下降, T_c 由纯 sPS 的 236.7°C 下降到 $\text{S}_5\text{PS-H-4.3}$ 的 230.0°C , 结晶度由 29.4% 下降到 0.61%; 磺化度高于 6mol% 的 S_5PS 没有结晶峰出现, 表明随磺化度的增加, S_5PS 的结晶能力下降.

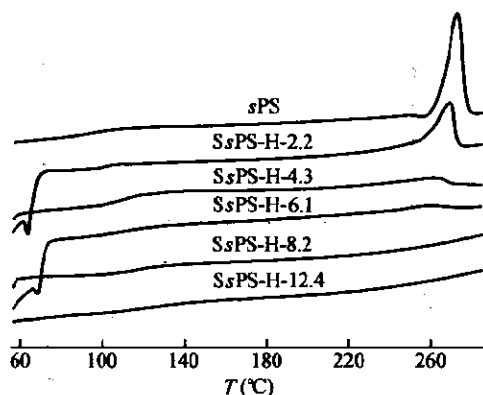


Fig. 4 DSC heating curves of sPS and $\text{S}_5\text{PS-H-n}$

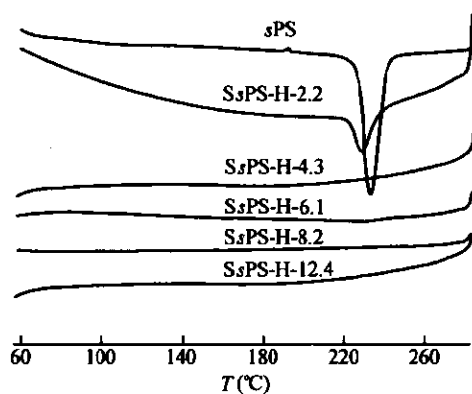


Fig. 5 DSC cooling curves of sPS and $\text{S}_5\text{PS-H-n}$

6 WAXD 分析

从图 6 看出, sPS 的 WAXD 谱图在 2θ 为 6.14, 11.52, 13.44 左右出现较强的衍射尖峰, 这是 α 晶型存在的典型衍射峰, 在 2θ 为 12.32, 18.75, 20.18 左右有衍射峰, 这是 β 晶型存在的特征衍射峰^[8], 所以此 sPS 为两种晶型共存的产物. 采用峰面积比法计算得两种晶型总共的结晶百分含量 $P_{\alpha+\beta}$ 约为 31.4%, 其中 P_{α} 约占晶部分的 47.3%, P_{β} 约占 52.7%.

磺化度为 2.2 的 $\text{S}_5\text{PS-H-2.2}$ 的 WAXD 谱图中在 2θ 为 10.04, 15.88, 20.10 左右有一个宽的衍射峰, $\text{S}_5\text{PS-H-4.3}$ 只在 15.80, 19.94 左右出现微弱的衍射峰, 而磺化度为 6.1 的 $\text{S}_5\text{PS-H-6.1}$ 的

Table 1 DSC values of sPS and $\text{S}_5\text{PS-H-n}$

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta C_p(\text{J/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$X_c(\%)$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$
SPS	96.2	0.10	270.2	24.3	29.4	236.7	27.0
$\text{S}_5\text{PS-H-2.2}$	99.1	0.20	266.3	16.7	20.2	231.3	14.8
$\text{S}_5\text{PS-H-4.3}$	107.2	0.23	265.0	0.5	0.6	230.0	0.6
$\text{S}_5\text{PS-H-6.1}$	116.5	0.06	—	—	—	—	—
$\text{S}_5\text{PS-H-8.2}$	119.1	0.09	—	—	—	—	—
$\text{S}_5\text{PS-H-12.4}$	127.5	0.18	—	—	—	—	—

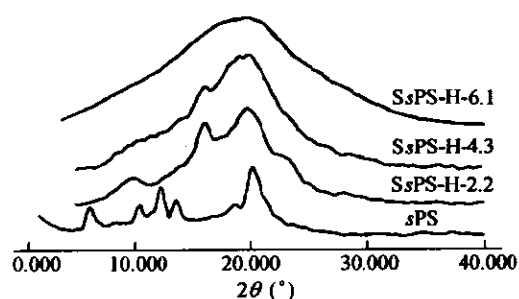


Fig. 6 The WAXD spectra of *s*PS and S*s*PS-H-*n*

WAXD 谱图中只出现一个弥散环,并且强度很低,因而它没有结晶,这与 FTIR 和 DSC 的结果相吻合.由于磺酸基的空间位阻作用,破坏了分子链的规整性,阻碍了 *s*PS 单元沿分子链方向的结晶增长,使 *s*PS 不易于发生结晶.高磺化度的 S*s*PS 磺酸基之间还存在氢键作用,进一步阻碍了分子链的运动,所以随磺化度的提高,S*s*PS 的结晶能力迅速下降.

REFERENCES

- 1 Wang Jin(王进),Zhu Fangming(祝方明),Li Huaming(黎华明),Lin Shang'an(林尚安).Journal of Functional Polymer(功能高分子学报),2001,14(1):1~5
- 2 Gianotti G,Valvassori A. Polymer,1990,31:473~478
- 3 Ishihara N,Semioya T,Coin V. Macromolecules,1986,19:2464~2468
- 4 Su Zhaohui,Li Xuan,Hsu Shawling. Macromolecules,1994,27:287~291
- 5 Orlor E B,Moore R B. Macromolecules,1994,27:4774~4780
- 6 Orlor E B,Dorie J Y,Moore R B. Macromolecules,1993,26:5157~5160
- 7 Zhu Fangming(祝方明),Lin Shang'an(林尚安).Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),1997,18:2065~2070
- 8 Gonet M A,Tonelli A E. Macromolecules,1991,24:3533~3536

CHARACTERIZATION OF SULFONATED SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE

WANG Jin, ZHU Fangming, LIU Jincheng, LI Huaming, LIN Shang'an

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

Abstract The effect of different sulfonation degree on properties of sulfonated syndiotactic polystyrene (S*s*PS) was investigated by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FTIR, DSC and WAXD. The results of ¹³C-NMR showed that a peak at $\delta = 145.5$ appeared in all S*s*PS spectra, which proved that the syndiotactic structure of syndiotactic polystyrene (*s*PS) still existed in S*s*PS. With increasing degree of sulfonation, the chemical shifts of C-1 and C-3 for sulfonated benzene ring turned out to be wider. ¹H-NMR spectra showed that C-3 for sulfonated benzene ring had a chemical shift of 7.66. FTIR spectra showed that sulfonic acid groups were introduced on the para position of benzene rings and with increasing sulfonation degree, the absorption strength of 612/1600 cm⁻¹, 834/1600cm⁻¹ increased, but the absorption strength of 1078/1600cm⁻¹ decreased. The absorption of ~1030cm⁻¹, ~1179cm⁻¹, ~1217cm⁻¹ appeared when the sulfonation degree was higher than 6%. *s*PS and S*s*PS-H-2.2 had absorption at 975 and 943cm⁻¹ and also had double peaks around ~1175cm⁻¹; DSC showed that with increasing sulfonation degree, the glass transition temperature increased, the melt temperature, crystallization temperature and crystallization degree decreased; S*s*PS couldn't crystallize when sulfonation degree was higher than 6mol%; WAXD proved that *s*PS had the α and β crystal types, however, S*s*PS with 2.2% sulfonation degree only had the β crystal type, and S*s*PS with 6.1% sulfonation degree didn't crystallize.

Key words Syndiotactic polystyrene (*s*PS), Sulfonated syndiotactic polystyrene (S*s*PS), Sulfonation degree, Glass transition temperature(*T_g*)