

端羧基聚丁二烯及端羧基聚(丁二烯-co-丙烯腈) 离聚体的合成及表征*

向前 黄茁 戴蜀娟 谢洪泉

(华中理工大学化学系 武汉 430074)

摘 要 用溶液法由液体端羧基聚丁二烯 (CTPB) 及液体端羧基聚(丁二烯-co-丙烯腈) (CTBN) 合成了 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 的遥爪型离聚体。考察了反应条件对离聚体形成的影响及离聚体稀溶液的性质。并用红外光谱, 透射电子显微镜、动态粘弹谱仪研究和表征了部分 CTPB、CTBN 遥爪型离聚体。

关键词 离聚体, 聚(丁二烯-co-丙烯腈), 遥爪齐聚物

目前离聚体已成为聚合物科学研究中的一个重要领域。近十几年来, 主链上悬挂离子侧基的离聚体的研究发展迅速^[1-4]。随着研究的逐步深入, 发现这些悬挂式离聚体的分子结构难以控制, 从而在许多方面限制了对离聚体的深入研究。寻找分子结构清晰、分子量参数易控制、在非极性溶剂中溶解性良好的材料来合成离聚体并研究其性能很有必要。端羧基聚丁二烯类遥爪齐聚物的分子量可调节, 末端羧基能与金属离子形成离子交联微区。合成并研究这非侧基悬挂式离聚体将是离聚体研究中的一个重要方面。有关研究工作国际上已有一些报道^[5-7]。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

液体端羧基聚丁二烯 (CTPB), 液体端羧基聚(丁二烯-co-丙烯腈) (CTBN) 为兰州化学工业公司化工研究院生产。CTPB 的羧基值为 $0.0508\text{mol}/100\text{g}$ 胶、分子量 ($\bar{M}_n$) 3264。CTBN 的羧基值为 $0.0434\text{mol}/100\text{g}$ 胶、分子量 ($\bar{M}_n$) 2734, 腈基含量为 14.88%。甲苯、甲醇以及其它试剂均为市售 CP 或 AR 试剂, 甲苯使用前用金属钠丝干燥并蒸馏。

1.2 合成

CTPB 或 CTBN 的一价金属离聚体的合成: 由纯化干燥后的无水甲醇直接与纯净的金属锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K) 反应制备 CH_3OLi 、 CH_3ONa 、 CH_3OK 。 CH_3OLi 由于在 CH_3OH 中的溶解度较低, 为计量准确先除去 CH_3OH 以 CH_3OLi 粉末备用。 CH_3ONa 、 CH_3OK 的甲醇溶液可直接用于合成离聚体, 其浓度可通过酸碱滴定来确定。将定量的已知浓度的 CTPB 或 CTBN 甲苯溶液置于干燥防潮带有搅拌的反应瓶中, 加入计量的碱金属醇盐恒温搅拌至粘度不变, 然后减压共沸蒸出反应中生成的 CH_3OH 。最后根据需

* 1993-03-02 收稿; 国家自然科学基金资助项目

要,用甲苯调节浓度。

CTPB 或 CTBN 的二价、三价金属离聚体的合成: 将 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 或 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 用定量的无水乙醇溶解后,加入到已知浓度的 CTPB 或 CTBN 甲苯溶液中。采用带有恒压滴液漏斗、减压蒸馏、搅拌的反应装置。在 80°C 以下减压回流 2—3 小时后,一边减压蒸出甲苯、乙醇和乙酸或异丙醇,一边补加甲苯。然后循环操作至溶液粘度无明显变化为止。最后根据需要调节溶液浓度。

1.3 测试与表征

离聚体溶液的绝对粘度由 NDJ-1 型旋转粘度计测定。稀溶液的相对粘度由乌氏粘度计测定。IR 谱是将离聚体溶液涂在 KBr 晶片上,完全干燥后,在岛津 IR-4305 红外光谱仪上测定。透射电镜表征是将离聚体溶液涂在铜网上,干燥后用 OsO_4 蒸汽染色后,在 JEM-100CXII 电子显微镜上照片。动态粘弹谱由 Reovibron 粘弹谱仪测得,频率为 3.5 Hz,加热速度为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,试样厚度为 0.3mm 左右。

2 结果与讨论

2.1 CTPB 及 CTBN 离聚体的合成

由 CTPB 或 CTBN 与金属氢氧化物,醇化合物或有机酸盐进行广义上的中和反应从而使 CTPB 或 CTBN 离子化,这就是制备 CTPB 或 CTBN 离聚体的一般过程。为了避免在形成离聚体反应中发生交联反应,CTPB 的反应温度在 80°C 以下,而 CTBN 的温度应在 110°C 以下。表 1 给出 CTPB 及 CTBN 的 5% (w/v) 溶液经不同温度处理后,溶液的绝对粘度。

Tab. 1 Absolute viscosity of toluene solution of CTPB, CTBN (5% w/v) treated at different temperatures*

Solution	$\eta(\text{mpa}\cdot\text{s})$					
	20 $^\circ\text{C}$	40 $^\circ\text{C}$	60 $^\circ\text{C}$	80 $^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$	110 $^\circ\text{C}$
CTPB	1.25	1.30	1.18	3.10	Gel	—
CTBN	3.55	2.95	3.10	3.60	3.50	3.70

* All solution were treated for 4h at the fixed temperature and all η were measured at 30°C

CTPB 或 CTBN 的甲苯溶液用 CH_3OLi 、 CH_3ONa 、 CH_3OK 中和形成一价碱金属离聚体。在 $70\text{—}80^\circ\text{C}$ 下反应 2—4 小时后,产物的红外光谱图表明 1700cm^{-1} 的 —COOH 特征峰完全消失,出现 1560cm^{-1} 左右的羧酸盐的特征峰。中和反应结束后溶液的粘度也相应达到最高值。对比在相同温度下相应离聚体溶液达到最高粘度值的时间(见表 2),可知中和反应速度随碱金属离子半径的增大而增大,而离聚体溶液的最高粘度值则随离子半径的增大而减小。这一结果可以从离子的电离势大小解释。离子的电离势高,从破坏原有离子键到形成新的离子键相对困难,而一旦生成新的离子键,又由于离子对之间有较强的静电吸引力有利于离子簇的形成,从而使体系的粘度值增大。所以一价碱金属甲醇盐与 CTPB、CTBN 的中和反应速度为: $\text{CH}_3\text{OK} > \text{CH}_3\text{ONa} > \text{CH}_3\text{OLi}$, 而相应形成的离聚体溶液粘度顺序相反。

Tab. 2 The $\eta_{\max}$ of CTPB,CTBN ionomer solution and the time reaching the $\eta_{\max}$ *

Ion	Ion-radius(nm)	Ionization Potential (kJ·mol)	CTPB		CTBN	
			t (h)	$\eta_{\max}$ (mpa·s)	t (h)	$\eta_{\max}$ (mpa·s)
Li ⁺	0.060	520	3.5	20.40	—	Gel
Na ⁺	0.095	496	2.5	8.10	2.5	1130.30
K ⁺	0.113	419	1.5	4.10	2.6	160.40

* Reaction temperature for formation of ionomer: CTPB(80℃), CTBN (110℃), $M^+/-COOH$ (mol ratio) = 2.4

一价碱金属离子与 CTPB、CTBN 中—COOH 的摩尔比对离聚体的形成是一个非常重要的因素。摩尔比小于 1 时, IR 谱中 1700cm^{-1} 和 1560cm^{-1} 峰并存,此时虽有部分羧酸转化成盐,但不能很好地形成离子微区,产物干燥后呈粘性,从 TEM 照片上观察离子微区分布也不均匀(照片中灰色为聚丁二烯双键的染色结果,深黑色斑点为离子簇)。当比值在 1.6—2.4 范围内时, IR 谱中只有 1560cm^{-1} 峰, 1700cm^{-1} 峰消失,此时所得到的产物呈弹性体,从透射电子显微镜照片上可观察到分布均匀的离子微区。当 $M^+/-COOH$ 摩尔比值超过 3.2 时,虽在 IR 谱中只有 1560cm^{-1} 峰,但离聚体溶液粘度明显下降,产物干燥后弹性减小,电镜照片显示离子微区的大小和分布也不再均匀。表 3 列出不同 $M^+/-COOH$ 摩尔比时离聚体溶液的 $\eta_{\max}$ 。

Tab. 3 The $\eta_{\max}$ of CTPB,CTBN ionomer solution at different $M^+/-COOH$ mol ratio*

Ion	$M^+/-COOH$ (mol ratio)	$\eta_{\max}$ (mpa·s)	
		CTPB	CTBN
Li ⁺	0.8	2.00	10.00
	1.6	11.40	74.50
	2.4	20.40	Gel
	3.2	Gel	Gel
Na ⁺	0.8	5.81	41.50
	1.6	9.10	1150.00
	2.4	8.70	1230.00
	3.2	4.80	137.80
K ⁺	0.8	4.90	60.80
	1.6	9.30	480.00
	2.4	8.10	430.00
	3.2	7.40	187.00

* η of original CTPB solution=1.25mpa·s, η of original CTBN solution=3.70mpa·s

CTPB、CTBN 的二价金属离聚体的合成是通过在甲苯溶液中与二价金属乙酸盐的离子交换反应进行的。在非极性的甲苯溶液中,影响形成二价金属离聚体的因素,主要是乙酸盐的性质、在溶液中的溶解度、反应过程中乙酸的残余浓度以及 $M(\text{Ac})_2/-COOH$ 的摩尔比等。IR 谱分析结果表明, Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 的乙酸盐在甲苯溶液中能与 CTPB、CTBN 进行离子交换反应形成 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 的遥爪型离聚体。而 $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ 在甲苯和乙醇中的溶解度很低,故在相同条件下不能与 CTPB、CTBN 形成离聚体。IR 谱中只有 1700cm^{-1} 峰

($-\text{COOH}$ 峰), 无 1560cm^{-1} 峰 ($\text{C}-\text{COO}$)₂Ba 峰]。在离子交换反应过程中, 共沸除去 CH_3COOH 的同时补加甲苯溶剂保持溶液的浓度基本不变。 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 体系在经过共计 8 小时迴流 6 次并减压蒸馏除 CH_3COOH 后, 相应的溶液粘度不再变化。 IR 谱中 1700cm^{-1} 峰完全消失, 取而代之的是 1560cm^{-1} 处的强吸收峰。表 4 列出 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 的乙酸盐与 CTPB、CTBN 进行离子交换反应后, 相应溶液的最大绝对粘度值。在相同条件下, CTPB、CTBN 的 Mg^{2+} 离聚体的溶液粘度均大于 Zn^{2+} 离聚体。这是因为 Mg^{2+} 的碱性比 Zn^{2+} 强, 能与 $-\text{COOH}$ 更好地形成羧酸盐。而金属离子与羧基的摩尔比 ($\text{M}^{2+}/-\text{COOH}$) 在 1—1.5 的范围内对离聚体的形成较为合适。从体系的绝对粘度变化上看, 也可知 $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ 在相同的反应条件下难以与 CTPB、CTBN 形成离聚体。

表 4 中还列出 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ 中和 CTPB、CTBN 形成离聚体溶液的最大绝对粘度值。IR 谱证明 Al^{3+} 的 CTPB、CTBN 离聚体的生成。这种 Al^{3+} 的离聚体呈弹性

Tab. 4 The η_{max} of toluene solution of Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} -CTPB, CTBN ionomer*

Sample	M/ $-\text{COOH}$ (mol ratio)	$\eta(\text{mpa}\cdot\text{s})$			
		Mg^{2+}	Zn^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}
CTPB	0.5	11.70	6.80	1.60	26.00
	1.0	39.40	22.80	1.80	47.00
	1.5	30.10	19.20	1.40	48.10
CTBN	0.5	55.40	42.30	4.10	57.40
	1.0	105.20	66.80	6.00	65.00
	1.5	78.30	64.20	5.00	68.30

* The concentrations of CTPB and CTBN are 5% (w/v), $T = 25^\circ\text{C}$

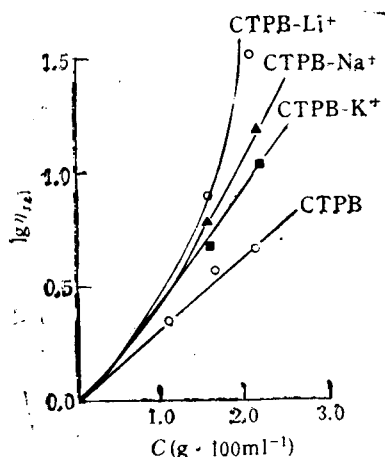


Fig. 1 Relative viscosity-concentration plots in toluene at 25°C for CTPB Li^+ Na^+ or K^+

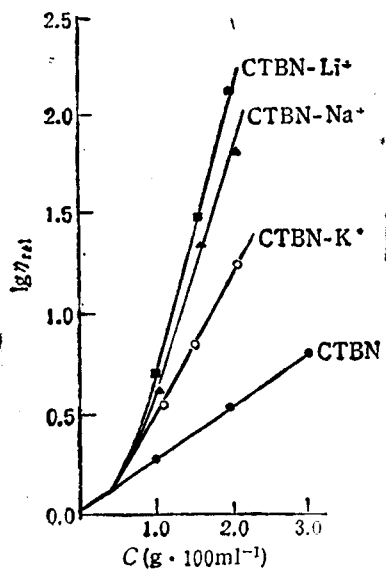


Fig. 2 Relative viscosity-concentration plots in toluene at 25°C for CTBN containing Li^+ , Na^+ or K^+

体行为。

2.2 CTPB、CTBN 离聚体稀溶液的性质

图 1 和 2, 分别是 CTPB、CTBN 碱金属离聚体的稀溶液相对粘度对数值 ($\lg \eta_{rel}$) 与离聚体浓度 $C(g/100ml)$ 关系曲线。从曲线中可知, CTPB、CTBN 的一价碱金属离聚体在浓度小于 $1.5g/100ml$ 时, 相对粘度的对数值 ($\lg \eta_{rel}$) 比相应的遥爪予聚物增加不多。随浓度的增大, 离聚体溶液粘度急剧增大, 最后形成凝胶, 而遥爪予聚物的相对粘度随浓度的增加改变不大。这一结果说明在溶液浓度增高时, 离聚体中离子对之间静电引力作用加强, 并逐渐形成离子簇, 而离子簇的数目增加到一定数量, 离聚体溶液中就会有凝胶的出现。另外, 在浓度相同的条件下, 同种遥爪予聚物的离聚体随金属离子半径减小, 相对粘度增大。

图 3, 4 分别为 CTPB、CTBN 的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 离聚体溶液的 $\lg \eta_{rel} \sim c(g/100ml)$ 关系曲线。与一价碱金属离聚体相似, 随浓度的增加离聚体的相对粘度迅速增加, 最后形成凝胶。在相同浓度相同遥爪予聚物时, Mg^{2+} 的离聚体的相对粘度大于 Zn^{2+} , 这是因为 Mg^{2+} 的碱性比 Zn^{2+} 强因而能更好地与 $-COOH$ 成盐, 进而有利于形成离子簇。在溶液中, 相同条件下离子簇愈多, 其粘度也就愈大。

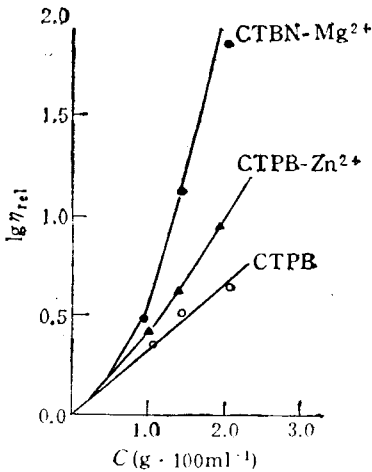


Fig. 3 Relative viscosity-concentration plots in toluene at $25^{\circ}C$ for CTPB containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , respectively

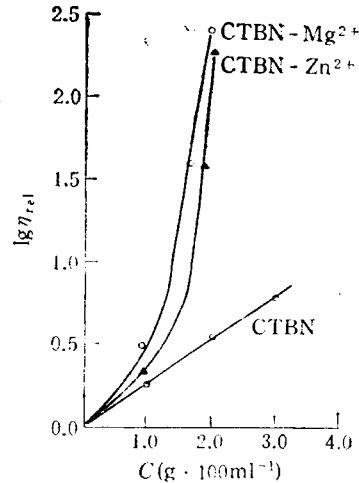


Fig. 4 Relative viscosity-concentration plots in toluene at $25^{\circ}C$ for CTBN containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , respectively

2.3 CTPB、CTBN 离聚体的表征

CTPB、CTBN 的 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 离聚体的红外光谱中 $-COOM$ 羧酸盐中的羰基特征吸收峰在 $1560-1580cm^{-1}$ 处, 而遥爪予聚物中羧基的特征吸收峰在 $1700cm^{-1}$ 处。产物的 IR 谱可作为判断离子化反应是否完成的重要检测手段。如果反应完全, IR 谱中只有 $1560-1580cm^{-1}$ 的 $-COOM$ 峰。如果反应不完全, $1560-1580cm^{-1}$ 峰与 $1700cm^{-1}$ 峰同时存在。如果反应不能进行, 在 IR 谱中只有 $1700cm^{-1}$ 峰。

透射电镜是研究离聚体微观形态结构的重要手段之一。从 OsO_4 蒸气染色后的 CTPB、CTBN 离聚体的电镜照片上, 可以清楚地观察到离子簇的大小和分布。表 5 列出

由透射电镜测出的有关离子簇的直径分布范围。分析结果表明: 第一, CTPB, CTBN 遥爪型离聚体中离子簇的大小与金属离子半径有关。同族元素(如 K, Na, Li) 离子半径愈大, 形成的离子簇也愈大。例如 Li^+ 半径为 0.06nm, 在 CTPB 中形成的离子簇直径为 0.20—0.40nm。而 K^+ 半径为 0.113nm, 在 CTPB 中的离子簇直径为 0.60—1.10nm。第二, 离子半径相近, 但不同族不同价态的离子中高价离子形成的离子簇要大。例如 Li^+ 和 Mg^{2+} 的情况(见表 5)。第三, 同种离子形成的离子簇由于主链极性差异也存在明显差别, 主链极性大的 CTBN 所形成的离子簇也大。图 5, 6 给出两幅 CTPB, CTBN 离聚体的透射电镜照片。

CTPB, CTBN 的 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} 的离聚体在常温下均为弹性固体, 但机械强度较低。选择 CTBN- Al^{3+} 离聚体做动态粘弹谱测出 T_g 在 -40°C 左右, E' 橡胶平台在 $45-50^\circ\text{C}$ 。

Tab. 5 The size of the ion-cluster in CTPB, CTBN ionomer containing different metal ions*

Halato-Telechelic polymer	Range of the size of the ion-cluster(nm $\times 10$)					
	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
CTPB	2—4	6—10	6—11	10—15	—	6—13
CTBN	4—11	—	8—14	14—20	10—22	8—15

* Note: 1) Ion-radius (nm): Li^+ :0.0060, Na^+ :0.095, K^+ :0.113, Mg^{2+} :0.065, Zn^{2+} : 0.074, Al^{3+} :0.050
2) The data in the table were obtained by Transmission Electron Microscopy

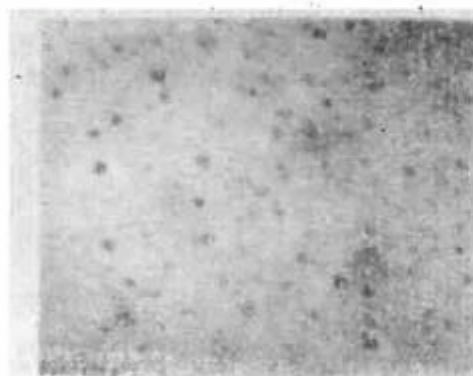


Fig. 5 TEM photo graph of CTBN- Li^+ ionomer. Enlargement factor: 10^4



Fig. 6 TEM photograph of CTPB- Mg^{2+} ionomer. Enlargement factor: 10^4

参 考 文 献

- [1] Eisenberg A, Hoover M F. "Ion Containing Polymers" American Chemical Society, Washington D C, 1972
- [2] Macknight W J, Eanes T R, Jr *J Polym Sci Macromol*, 1981, 16: 41
- [3] 谢洪泉. 合成橡胶工业, 1987, 9(2): 135
- [4] Xie H Q, Feng Y M. *Polym Bull*, 1988, 10: 179
- [5] Otocka E P, Hellman M Y, Blyler L L. *J Appl Phys*, 1969, 40: 4221
- [6] Pineer M, Meyer C, Levelut A M, et al. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1974, 12: 115
- [7] Broze G, Jerome R, Teyssie Ph. *Macromolecules*, 1982, 15: 920

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE IONOMERS FROM α,ω -CARBOXYLATO-POLYBUTADIENE AND α,ω -CARBOXYLATO-POLY(BUTADIENE-co-ACRYLONITRILE)

XIANG Qian, HUANG Zhuo, DAI Shujuan, XIE Hongquan

(Department of Chemistry, Huazhong University of Sci. & Tech, Wuhan 430074)

Abstract The ionomers of α,ω -carboxylato-polybutadiene and α,ω -carboxylate poly(butadieneco-acrylonitrile) with Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} were prepared in toluene. Both the absolute viscosity of the concentrated solution and relative viscosity of the dilute solution of these ionomers were investigated. The ionomers were characterized by infrared spectroscopy, transmission electron microscope, and dynamic mechanical analysis. The results showed that: 1) the maximum absolute viscosity of the ionomer solutions of α,ω -carboxylato-polybutadiene and α,ω -carboxylate poly(butadiene-co-acrylonitrile) with different metal ions were related to the species of metal ions and the molar ratio of $\text{M}/\text{—COOH}$, 2) there were sharp increases in the relative viscosity of the ionomer solutions with increasing concentrations, which were caused by the formation of the ion-cluster in the solutions, 3) the size of the ion-cluster in the ionomers containing different metal ions depended on the species of the metal ions.

Key words Ionomer, Polybutadiene, Poly (butadiene-co-acrylonitrile), Telechelic polymer