

离聚物及其共混体系的研究

2. 配位络合和质子转移对共混体系的增容作用*

周春林 张中权 江 明**

(复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 通过将苯乙烯(S)及甲基丙烯酸正丁酯(nBma)分别与少量的 4-乙烯基吡啶 (4-Vp) 自由共聚,在聚苯乙烯(PS)及聚甲基丙烯酸丁酯(PBma)链上分别引入了功能基团吡啶基

$(-\langle \bigcirc \rangle \text{N})$, 制得共聚物 SVp 和 BmaVp。然后将共聚物络合上过渡金属离子或结合上

来自羧酸的质子,以制得离聚物及其共混物。这里共混物的两组分均具有正电荷。红外光谱(IR)、差示扫描量热法(DSC)及透射电镜(TEM)的研究结果表明,通过配位络合和质子转移而引入两聚合物的同种离子对共混体系有显著的增容作用。

关键词 离聚物,共混物,相容性,质子转移,配位络合,增容作用

本系列研究着重探讨离聚物的共混物中同种离子的增容作用问题,前文^[1]报道在向聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸丁酯两聚合物分别引入甲基丙烯酸盐的共混物中,已观察到了明显的增容作用。本文将这一概念再扩展到形成配位络合键和质子交换反应的同种离子的共混体系。

吡啶基与某些过渡金属盐间的络合作用是人们熟知的事实,例如,乙烯基吡啶和 ZnCl_2 作用可得到结晶状的络合物^[2]。Agnew 等^[3]也报道了 d-金属氯化物和乙烯基吡啶及其聚合物 PVp 的络合物的制备。在 高分子方面,Register 等^[4]研究了含端羧酸铜的聚丁二烯和 SVp 共聚物,观察到因 SVp 中的吡啶基和铜离子间的络合而引起的增容。再有 Peiffer 等^[5,6]又报道了磺化乙丙胶锌盐和 SVp 间的因络合而产生的明显的增容作用,并导致良好的力学性能。我们注意到,在以上的研究中,两共混聚合物分别带有配位基(乙烯基吡啶)和金属离子,因而配位络合是产生于两种高分子之间的,其增容作用的效果是可以理解的。

作为“同种离子增容”研究的一部分,在本文中我们的兴趣在于,共混聚合物两组分均含有络合配位体(Ligand)的情况。故我们选用含少量乙烯基吡啶单体单元的 SVp 和 BmaVp 作为研究对象,我们提出的问题是,向上述体系中引入金属离子,并随之建立起吡啶配位基和金属离子间的配位络合,研究其是否能产生增容作用。

另一方面,两聚合物间的质子转移促进相容的现象,文献中已有了较充分的研究和报道。这种质子转移可发生于一个聚合物的磺酸基或羧酸基与另一聚合物的吡啶基之间,

* 1992-08-09 收稿;国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

从而使它们分别带有负电荷和正电荷。Eisenberg 等对此曾进行长期的研究^[7]。本文为研究两聚合物间均带正电荷的情况,仍以含少量乙烯吡啶单元的 SVp 和 BmaVp 为研究对象,但通过向两者的共混物中加入小分子有机酸,经质子转移反应使两组分均带上正电荷。

1 实验部分

1.1 试剂

偶氮二异丁腈经 95% 的乙醇重结晶。单体都经氮气气氛下减压蒸馏。溶剂及其它试剂均为分析纯 (AR), 未作处理。

1.2 聚合

连续加料聚合步骤与前文报道的基本一致^[8]。本文所用的共聚物中 S 和 Bma 分别为主要成分, Vp 为共同的次要成分,均占 11.8mol%。

1.3 离聚物及其共混物的制备

溶剂浇膜、粉末状共混物、粉末状离聚物及其共混物的制备步骤见文献[8]。将粉末状样品装到铝箔制成的长方形小盒中,用两块铁板夹紧样品,在 140℃ 的烘箱中放置 1 小时或 10 小时即得热压薄膜。离聚物的标记方式,以络合锌离子为例, SVp/BmaVp-xZn, 式中 x 即为相对于共混物中 Vp 计算的 Zn 离子的摩尔分数。

1.4 测试

红外光谱法 (IR)、差示扫描量热法 (DSC) 及透射电镜 (TEM) 的观测方法和步骤均见前文^[1]。透射电镜观察用超薄切片经 RuO₄ 水溶液熏染,可使 SVp 选择染色,步骤亦见前文^[1]。

2 结果与讨论

2.1 共聚物及离聚物的红外光谱表征

PS 和 SVp 的红外光谱表明 SVp 的芳环伸缩振动峰分别为 1547cm⁻¹(有侧肩峰)、1552cm⁻¹、1491cm⁻¹、1450cm⁻¹ 和 1413cm⁻¹; 而 PS 的芳环伸缩振动吸收峰分别为 1600cm⁻¹、1592cm⁻¹、1536cm⁻¹、1491cm⁻¹ 和 1450cm⁻¹。两者比较可以发现 SVp 比 PS 多出了 1552cm⁻¹ 及 1413cm⁻¹ 处的吸收峰,它正是 PVp 芳环的伸缩振动吸收峰,这也证明了 SVp 中 Vp 的存在。同时 BmaVp 在 1725cm⁻¹、1596cm⁻¹、1554cm⁻¹、1465cm⁻¹ (宽)和 1413cm⁻¹ 处有吸收峰,其中 1725cm⁻¹ 的吸收峰归属于 Bma 的 C=O 伸缩振动;而 1596cm⁻¹、1554cm⁻¹ 及 1413cm⁻¹ 处的吸收峰则归属于 4-Vp 的芳环伸缩振动,这表明 BmaVp 中确存在 Vp。

2.2 基于配位络合反应的增容作用

组成为 50/50 的 SVp-Zn/BmaVp-Zn 共混物的溶剂浇铸膜的 DSC 结果示于图 1, 首先,我们看到无论是否引入 Zn 盐,共混物均呈现低温和高温两个玻璃化转变,分别归因于 Bma-Vp 富相和 SVp 富相。这里玻璃化转变显示规律性的变化,即随着体系中 Zn 的含量的增加,低温的转变区移向高温,而高温的转变区移向低温,表明混合程度的增加,即 BmaVp 相中包含了更多的 SVp,而 SVp 相中也包含了更多的 BmaVp。这

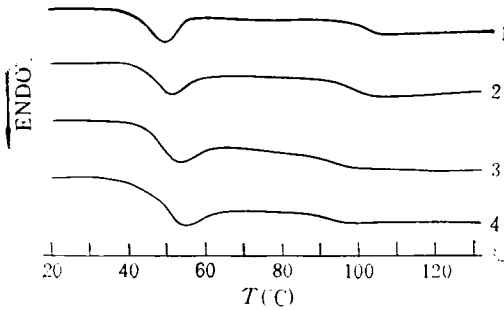


Fig. 1 DSC curves of blends of SVp/BmaVp (w/w 50/50) with different contents of Zn^{2+} (film formed in methanol/THF), Zn^{2+} mol% based on Vp units: 1,0;2,7.7;3,15.4;4,38.4

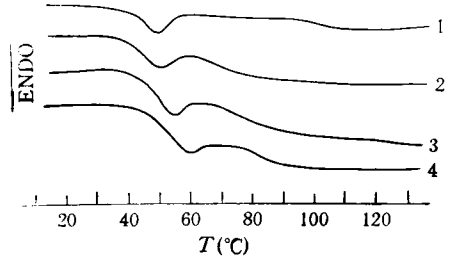


Fig. 2 DSC curves of blends of SVp/BmaVp (w/w 50/50) with different contents of Cu^{2+} (film formed in methanol/THF), Cu^{2+} mol% based on Vp units: 1,0;2,3.8;3,15.4;4,38.4

正是增容作用的典型表现。

我们注意到,当 Zn^{2+} 离子含量为 38.4% (以吡啶单元计)时,高温区的 T_g 由 100°C 降到 90°C 。这里我们还必须考虑到,聚合物在引入离子作用后,由于离子簇的形成限制了链运动,会大大提高体系的 T_g , 因此,实际上因离子增容产生的高温转变区的 T_g 的降低就远远大于 10°C 了。示于图 2 的不同 Cu^{2+} 离子含量的共混物的 DSC 表明, Cu^{2+} 离子似有更强的增容作用。当 Cu^{2+} 的含量仅为 3.8% 时,高温转变区的 T_g 降到了 70°C 。多少有点令人意外的是,这里高温转变区的 T_g 竟随 Cu^{2+} 浓度的进一步增加而又略有上升。对此,我们的理解是,增加 Cu^{2+} 的浓度对高温转变区 T_g 的影响来自两个方面,一是离子浓度的增加使离子簇浓度增加而使 T_g 升高,一是离子浓度增加使两相间的相容性增加,故使高温转变 T_g 下降。我们实际所观察到的是这两种因素竞争的结果。

离子引入的增容作用,在引入 Mn^{2+} , Co^{2+} 等离子的混合物的 DSC 研究中得到了进一步的证实(图 3), 这里 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} 和 Co^{2+} 均采用了相同的浓度,共混物均在甲醇/THF 混合溶剂中浇膜,结果表明所有这些离子都使共混物的两个 T_g 转变相互接近,它们使高温 T_g 下降的能力的次序是: $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

此外对于引入 Zn^{2+} 离子的情况,我们还比较了应用甲苯浇膜的结果,与混合溶剂甲醇/THF 不同,由甲苯所得膜的高温 SVp 富相的玻璃化转变移至 65°C (曲线 6),与低温 Bma-Vp 相的转变已相当接近,表现出很突出的增容作用。

以上所讨论的都是溶剂浇铸膜的情况。对于溶液共沉淀物在 140°C 下的压模薄膜,其 DSC 测定(图 4)显示了完全不同的结果。即:(1) 共混物中离聚物的两 T_g 转变区均较相应的共聚物的为高(比较曲线 2 与 1, 6 与 5);(2) 离聚物共混后两转变温度区几乎不变(曲线 3, 4 和 5),表现出完全的相分离,这一点和溶剂浇膜的情况是完全不同的;(3) 延长压膜时间不改变体系的 T_g , 即不改变体系相分离的情况。电镜观察证实了压膜试样中两相的完全分离(图 5)。这里暗区 (SVp 相)和亮区 (BmaVp 相) 两者均呈现连续结构,互相交错,但存在清晰之界面。

综合上述结果,我们可以得到下面的结论,在具有共同乙烯基吡啶基的两共聚物 SVp

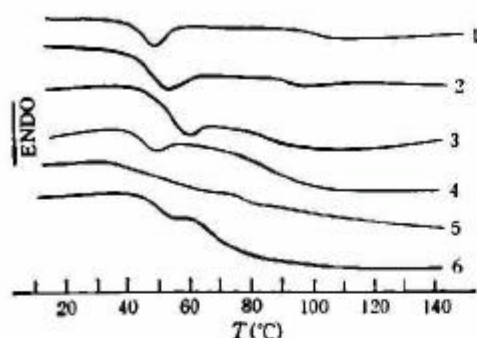


Fig. 3 DSC curves of blends of SVp/BmaVp (w/w 50/50) with* different metal ions (film formed in methanol/THF), Metal ion mol% based on Vp units:
1, 0; 2, Zn^{2+} 38.4; 3, Cu^{2+} 38.4; 4, Mn^{2+} 38.4; 5, Co^{2+} 38.4; 6, Zn^{2+} 38.4 (film formed in toluene)

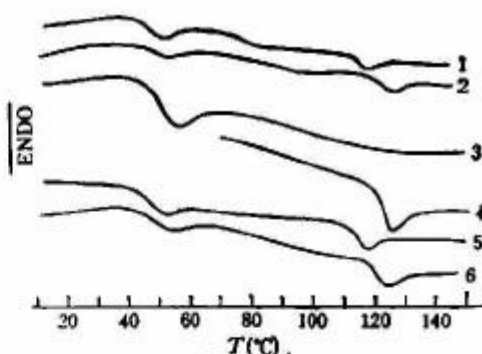


Fig. 4 DSC curves of the samples prepared at different heat-pressing conditions
heating at 140°C and then pressed for 1 h:
1, SVp/BmaVp; 2, SVp/BmaVp-0.38Zn;
heating at 140°C and then pressed for 10 h:
3, BmaVp-0.45Zn; 4, SVp-0.34Zn;
5, SVp/BmaVp; 6, SVp/BmaVp-0.38Zn

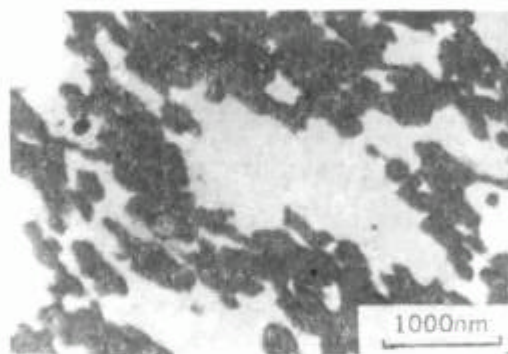


Fig. 5 Electron micrograph of SVp/BmaVp-0.38Zn (film heat-pressed at 140°C for 1h) stained with RuO_4

和 BmaVp 的共混物中,引入金属离子后,共聚物链通过吡啶基和金属离子的络合而带有正电荷。正离子基团和主链间的排斥作用是形成离子聚集区域的驱动力,同时也促进了两种链的相容。这种配位络合作用,如一般的特殊相互作用一样,随温度的升高而减弱,因而在高温压膜的试样中,完全观察不到两相相容的趋势。

以上的讨论得到红外光谱结果的支持,图 6 给出了 SVp 和 BmaVp 混合体系中 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 含量增加时的红外光谱的变化,显然,随着 Zn^{2+} 含量的增加, 1600cm^{-1} 左右和 1380cm^{-1} 左右的吸收峰也明显地增加,表明体系中 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 盐的存在。特别是,随着 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 含量的增加,在 1617cm^{-1} 出现了一个侧肩或小的新峰,前人^[9]的研究已经证明,这是吡啶环与 Zn^{2+} 配位络合后的吡啶环上 C—N 间的伸缩振动吸收峰,故这一结果证实了在我们的研究体系中络合作用的存在。对含 Cu^{2+} 盐的体系,IR 研究结论与此相同。近年来 Belfiore 等^[9]通过 FTIR 和 ^{13}C NMR 等详细研究了 PVp 与诸如醋酸锌、月桂酸锌和硬脂酸锌等小分子盐的络合作用的本质和络合物的结构。 ^{13}C NMR 的

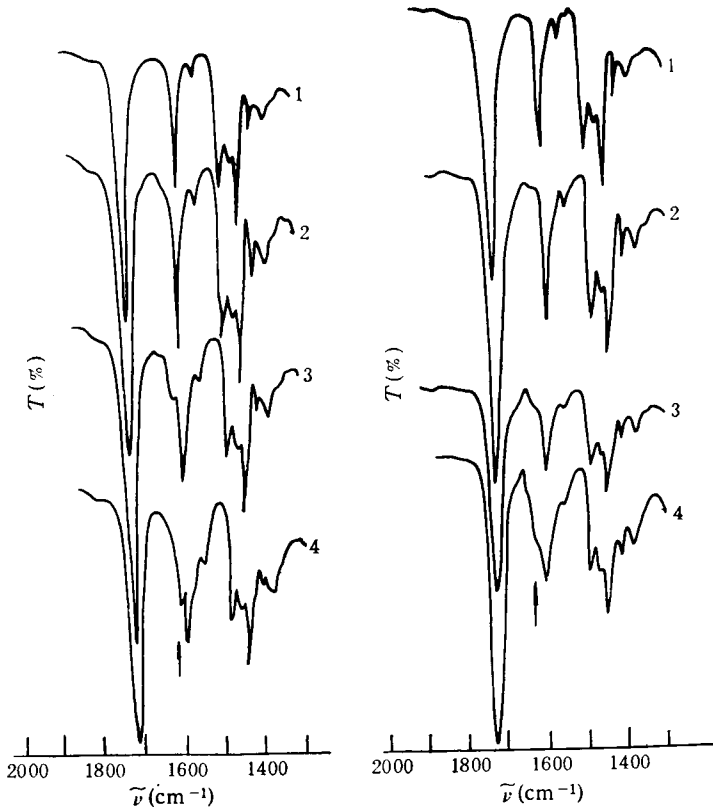


Fig. 6 IR spectra of blends of SVp/BmaVp (w/w50/50) with different contents of metal ions in mol% based on Vp units:

(A) 1, 0; 2, 7.7; 3, 15.4; 4, 38.4 (B) 1,0; 2,3.8; 3,15.4,4,38.4

研究表明,在 PVp 和醋酸锌的混合物中,当前者过量时,会产生两个吡啶基配位一个 Zn^{2+} 离子的结构。因此,在我们所研究的 SVp 和 BmaVp 的混合物的均相溶液中,当加入少量醋酸锌时,产生以上这种结构也是完全可能的。如果配位于一个 Zn^{2+} 上的两个吡啶基分别来自 SVp 和 BmaVp 链,那么这种络合对促进相容的效果也是容易理解的(见图 7)。

2.3 基于质子转移反应的增容作用

最后讨论引入有机小分子酸如草酸、丁二酸、苯甲酸和 EDTA 等对体系相容性的影响。有机酸有可能与吡啶基间产生质子转移作用,而吡啶基又是两种共聚物的共有组分,它们与有机小分子间的这一特殊相互作用有可能增进组分间的相容性。图 8 为引入不同草酸含量时共混物的 DSC 测量结果。很明显,随着草酸含量的增加,体系的两个 T_g 明显的向中间靠近,其中高温 T_g 的降低表现得更为明显些。例如说,在草酸用量为吡啶基的 38.4mol% 时,高温的 T_g 已由不含草酸的 100°C 降低到 85°C ,这说明草酸的引入确实对两组分产生了明显的增容作用。图 9 示出几种有机酸作用的比较。这里几种有机酸除苯甲酸外均采用了相同的用量,它们的加入,对低温区的转变影响不大,但均使高温区的转变有了不同程度的下降。引起 T_g 下降的能力的次序是: 苯甲酸 > 草酸 > 丁二酸 >

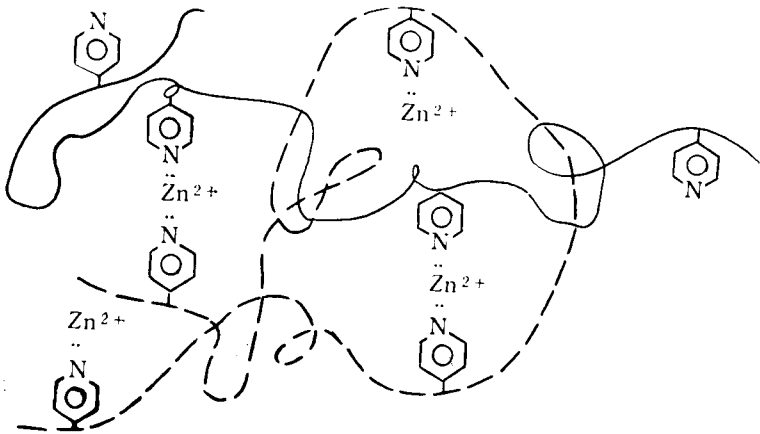


Fig. 7 A schematic representation of coordinate complexation in a blend of the ionomers having common pyridine units, the solid and dotted lines refer the two kinds of different polymer chain respectively

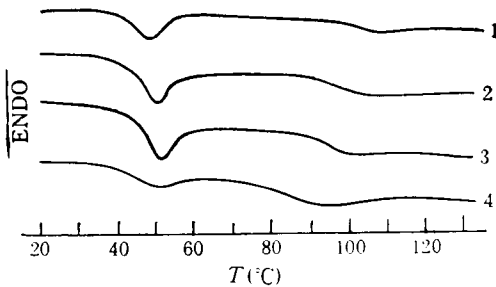


Fig. 8 DSC curves of blends of SVp/BmaVp (w/w 50/50) with different contents of oxalic acid (film formed in methanol/THF), Oxalic acid mol% based Vp units:
1, 0; 2, 3.8; 3, 15.4; 4, 38.4

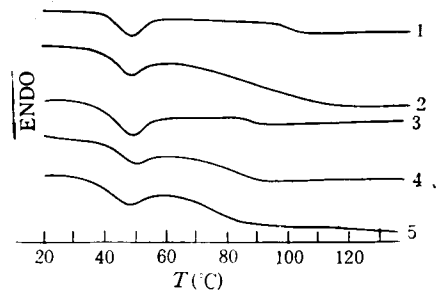


Fig. 9 DSC curves of blends of SVp/BmaVp (w/w 50/50) with different organic acids in mol% based on Vp units:
1, 0; 2, NaEDTA 38.4; 3, Butanedionic acid 38.4; 4, Oxalic acid 38.4; 5, Benzoic acid 76.7

EDTA。对于引入苯甲酸的情况,体系中 SVp 富相的玻璃化转变已从 100°C 降至 75°C , 其增容效果应该说是很明显的。

尽管文献中关于通过质子转移使两组成聚合物分别带上正负电荷而促进相容的研究已很多。这里提供的通过质子转移使两组成聚合物都带上吡啶正离子而促进增容的数据,据信是一项新结果,也是对我们有关“同种离子增容”观点的一个重要扩展。

参 考 文 献

- [1] 周春林, 张中权, 江明. 高分子学报, 1994, (4): 463
- [2] S. Tazuke, N. Sato, S. Okamura. *J. Polym Sci*, 1966, A-1: 2461
- [3] Agnew. N. *J. Polym. Sci. Polym. Chem., Ed*, 1976, 14: 2819
- [4] Register. R., Weiss, R., Li, C., et al. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, 1989, 27: 1911
- [5] Peiffer. D., Duvdevani, I., Agarwal, P., et al. *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed*, 1986, 24: 581

- [6] Agarwal, P, Duvdecaw, I, Peiffer, D, *et al.* *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*, 1987, **24**: 839
- [7] Natansohn, A, Murali, R, Eisenberg, A, *Makromol. Chem. Macromol. Symp*, 1988, **16**: 175
- [8] 周春林, 张中权, 江明. 功能高分子学报, **1993**, **6**(1): 32
- [9] Belfiore, L, Pires, A, Wang, Y, *et al.* submitted to *macromolecular*, 1993

STUDIES ON IONOMERS AND THE RELATED BLENDS

2. COMPATIBILIZATION BASED ON COORDINATE COMPLEXATION AND PROTON-TRANSFER

M

ZHOU Chunlin, ZHANG Zhongquan, JIANG Ming

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The results of compatibilization in blends of similarly-charged ionomers are presented. The blends of SVp/BmaVp (Poly (styrene-co-4-vinyl pyridine)) with Vp as a minor component were treated with a series of metal acetates and carboxylic acids, respectively. Based on the coordinated complexation between pyridine rings and the ions and proton-transfer from the the carboxylic acid to pyridine rings, both SVp and BmaVp are charged with positive ions. DSC results show an apparent compatibilization effect of the blends by introducing the ions into the polymer chains, and the level of the effect depends on the nature and amount of the metal ions and the acids.

Key words Ionomer, Blend, Miscibility, Proton-transfer, Coordinated complexation, Compatibilization