

磺化聚苯乙烯/聚吡咯复合膜*

陈雨萍

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

CRISTINA de JESUS M. WEISS R A

(美国康涅狄格大学化学工程系)

摘要 磺化聚苯乙烯 (SPS)/聚吡咯 (PPy) 复合膜是通过吡咯单体在 SPS 基体中原位聚合方法制成的. 用 FTIR 研究 SPS/PPy 复合膜分子间的相互作用, 特别是 SPS 中 SO_3^- 阴离子在 1200cm^{-1} 不对称伸缩振动谱带的分裂, 说明了聚吡咯是以阳离子的形式作用于 SPS 中 SO_3^- 阴离子上, 产生强的离子-离子相互作用. 同时还研究了在复合过程中, 引起 SPS 基体的微区结构与性能的变化. SPS 由于吡咯单体的胀入和聚合, 导致了 SPS 微相分离, 复合膜在动态力学性能测试中出现了两个 T_g 转变, 分别在 124 和 145°C .

关键词 磺化聚苯乙烯, 聚吡咯, 原位聚合

聚吡咯是一种大共轭双键结构的导电高分子, 具有高的导电率、空气中稳定和易于制备等优点, 但由于存在着不溶、不熔和难加工的缺点, 在实用上受到限制. 目前高分子复合材料已由纤维与树脂的复合, 发展成为刚性链高聚物与柔性链高聚物在分子水平上的复合, 从而获得高强度和高模量的分子复合材料. 因此如何应用聚吡咯刚性链结构的特点与柔性链高聚物进行复合是很有意义的工作. 在先前的工作中已较系统地研究了聚吡咯与通用高聚物的复合, 通过原位聚合的方法, 也就是先将吡咯单体溶胀到高聚物基体中, 而后用化学氧化的方法, 使单体在基体中就地聚合, 成功地将不溶、不熔的刚性聚吡咯均匀地分散到柔性链高聚物基体中, 得到一系列既具有导电功能又使基体的力学性能得到提高的分子复合物^[1]. 同时还研究了在原位聚合过程中, 引起基体微区结构、结晶、形态及力学性能的变化. 这些变化又与所选用的基体性质有密切的关系, 如选用结晶型尼龙 6,6 为基体与聚吡咯进行复合, 复合物的结晶度和结晶完善程度都得到大幅度的提高^[2]. 本实验近斯的研究工作是选用磺化聚苯乙烯 (SPS) 和全氟磺酸膜 (Nafion) 作为基体与聚吡咯形成复合物, 因为这些基体在与聚吡咯复合过程中, 可起到双重的作用^[3~5], 即吡咯在膜中聚合时, 特别是用电化学聚合过程, 它可起到电解质的作用, 其次高聚物中的磺酸基团又可起到聚吡咯导电过程中掺杂剂的作用. 因此深入研究这类体系无论在理论上还是实用上都有一定的意义. 本文主要讨论磺化聚苯乙烯 (SPS)/聚吡咯 (PPy) 复合膜的制备及复合过程中引起基体结构与性能的变化.

* 1995-01-12 收稿

1 实验部分

1.1 磺化聚苯乙烯 (SPS) 的制备

聚苯乙烯 ($M_n=100,000$, $M_w=280,000$) 的磺酸化是采用 Makowski 等人^[6] 的方法. 将聚苯乙烯 (PS) 溶解在 1,2-二氯甲烷中, 用醋酸硫酸酯做磺化剂, 调节配比, 控制 PS 的磺化程度在 10mol% 左右, 产物用酸碱滴定法标定, 本样品磺化度为 9.2mol%. 最后将样品热压成约 0.2 mm 厚的膜片.

1.2 磺化聚苯乙烯 (SPS)/聚吡咯 (PPy) 复合膜的制备

吡咯单体 (Aldrich Chemical Co.) 使用前重新蒸馏. $FeCl_3$ 为氧化剂. 将上述制得的 SPS 膜片浸泡在浓度为 0.5 mol/l 吡咯单体水溶液中进行溶胀. 0.5 h 后取出, 擦去表面的液滴, 再浸入 1.5 mol/l $FeCl_3$ 水溶液中, 在室温进行氧化聚合, 约 1~2 h 后取出, 即可得到黑色的 SPS/PPy 复合膜. 用蒸馏水冲洗数次, 然后放在 80 °C 干燥箱中待用.

1.3 性能测试: FTIR (Nicolet 60SX 型) 分辨率为 2cm^{-1} . DMTA (英国, Polymer Laboratories) 升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 频率为 1 Hz. 力学拉伸测试用 Instron 1122 型拉伸仪, 拉伸速率为 20 mm/min, 跨距为 25 mm, 样品尺寸为 $60 \times 4 \times 0.2\text{ mm}$.

2 结果与讨论

SPS/PPy 是通过吡咯单体在 SPS 基体中原位聚合制成的, 是一种黑色的具有半导体性能的复合膜. 复合膜中聚吡咯含量约 7~8%, 导电率为 $7 \times 10^{-5}\text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.1 FTIR

图 1 是 PPy、SPS 和 SPS/PPy 的 FTIR 谱图. 根据 Zundel 的看法^[7] 图中出现的一些主要谱带的归属如下: 1008 cm^{-1} 为带有磺酸基苯环上 $>\text{CH}$ 面内弯曲振动, 1034 cm^{-1} 为磺酸根 SO_3^- 对称伸缩振动, 1124 cm^{-1} 为带有磺酸基苯环的面内骨架振动, 1180 和 1211 cm^{-1} 为 SO_3^- 不对称伸缩振动. 从图 1 可看到上述与磺酸基团有关的各谱带在 SPS/PPy 复合膜中都有明显的增强. 如果以 1494 cm^{-1} 苯环骨架伸缩振动谱带为内标, 将这些谱带的相对强度与 SPS 中相应的谱带进行比较如表 1 所示, 则可看到复合膜中各谱带相对强度都比 SPS 中的各谱带强度约提高一倍左右. 这些谱带的增强初步认为是复合膜中 SPS 与 PPy 分子间存在着强的相互作用引起的, 也就是氧化了的聚吡咯与

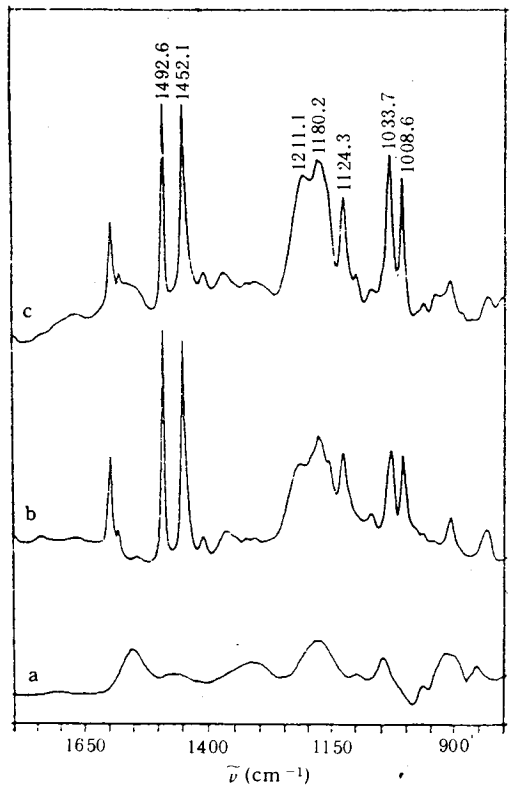
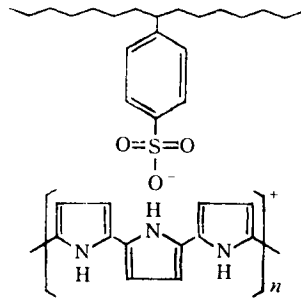


Fig.1 FTIR spectra of (a) PPy (b) SPS (c) SPS/PPy

Tab.1 Comparison of relative intensities of bands between the spectra of SPS and SPS/PPy

Samples	Relative intensities I/I_{1494} (%)				
	I_{1008}	I_{1034}	I_{1124}	I_{1180}	I_{1211}
SPS	28	31	21	31	24
SPS/PPy	58	66	39	60	55

单键上, 呈对称四面体结构, 具有 C_{3v} “局部” 对称性, 在红外光谱中出现了 SO_3^- 不对称伸缩振动的简并谱带 1200cm^{-1} . 但当阳离子一接触到这些阴离子上形成盐时, 阴离子立即被极化, 破坏了原有的对称性, 使 SO_3^- 在 1200cm^{-1} 不对称伸缩振动的简并发生分裂, 成为两个谱带, 一个移向高波数, 一个移向低波数. 谱带分裂的程度和强度主要是受阳离子的静电场的强度和阳离子本身质量大小的影响, 静电场强度越大, 谱带分开程度和强度也越大^[7]. 因此 SPS/PPy 也像硫酸盐那样引起 1200cm^{-1} 谱带的分裂, 出现的双谱带分别在 1211 和 1180cm^{-1} . 这表明氧化了的聚吡咯像一个大的静电场作用于 SPS 的 SO_3^- 上, 形成了类似于盐的离子-离子相互作用. 在 SPS 基膜的情况, 由于样品未能彻底地干燥, 水合作用仍然存在, 双谱带分别出现在 1180 和 1216cm^{-1} (小肩带). 从表 1 中也可看到复合膜中双谱带 I_{1180} 和 I_{1211} 的相对强度分别比 SPS 中 I_{1180} 和 I_{1216} 的相对强度高出一倍左右. 这说明氧化了的 PPy 静电场强度要比质子 H^+ 的静电场要强得多.



此外, 从图 1c 中还能看到 1570cm^{-1} 宽的吡咯环的伸缩振动谱带, 但未见到 PPy 在 916cm^{-1} 的吸收 (见图 1a), 而在 939cm^{-1} 处出现一条新的弱谱带.

2.2 DMTA

SPS 中磺酸基团很容易互相缔合形成一种离子团簇的微区结构, 同时由于碳氢骨架与侧基磺酸基团极性相差甚大, 易产生微相分离, 特别是当磺酸基团含量超过 10% 的情况^[8]. 下面的结果也说明微相分离现象的存在. 图 2 和图 3 是 SPS 和 SPS/PPy 动态力学行为谱图. 从图 2 可看到 SPS 和 SPS/PPy 损耗角 ($\text{Tan}\delta$) 温度谱的差别, 在 SPS 中最大的损耗峰出现在 137°C 左右, 比聚苯乙烯的 T_g 转变提高约 30°C . T_g 向高温移动, 可认为是 SPS 中磺酸基团互相缔合形成氢键交联网络, 限制了分子链段运动的结果. 这种缔合形成的离子团簇, 一旦由于吡咯单体的胀入和聚合, 则可搅乱 SPS 原有的微区结

SPS 中 SO_3^- 产生强的离子-离子相互作用. 这种作用还表现为 SO_3^- 在 1200cm^{-1} 不对称伸缩振动谱带的分裂. 关于 SO_3^- 阴离子的电子结构早有详细的研究, 认为 SO_3^- 在完全隔绝阳离子的束缚条件下, 电子云几乎是均匀地分布在三个 S-O

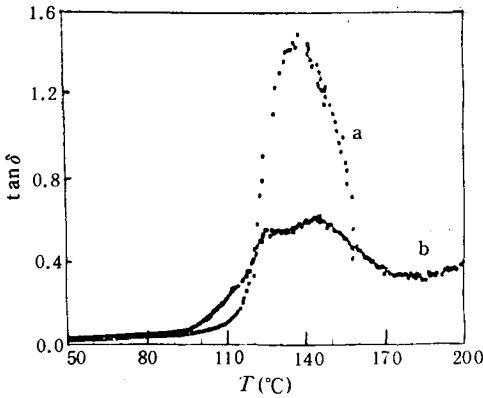


Fig.2 The loss $\tan \delta$ -temperature curves for
(a) SPS (b) SPS/PPy

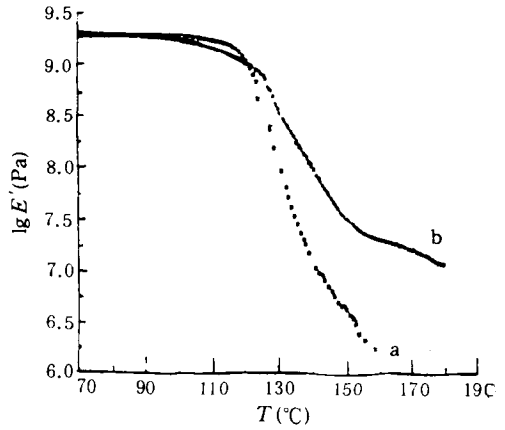


Fig.3 The modulus-temperature curves for
(a) SPS (b) SPS/PPy

构，导致部分离子团簇的解缔，出现了微相分离。在 SPS/PPy 的损耗角温度谱中，明显地出现了二个 T_g ，分别在 124 和 145 °C 附近。由于离子团簇部分解缔形成以碳氢链为主的碳氢相（含有一些非缔合的磺酸基），使 T_g 移向低温（124 °C）。在 145 °C 的 T_g 转变可归属于 SPS 与 PPy 分子间的离子-离子相互作用，SPS 分子链段的运动受到限制，使 T_g 移向更高的温度，损耗峰的峰形也变低且宽。图 3 是 SPS 和 SPS/PPy 的模量 ($\lg E'$) 温度谱图。可看到在复合膜中存在着两个模量温度转变区，分别在 100 ~ 130 °C 和 130 ~ 150 °C。同时表现出 SPS/PPy 比 SPS 有更好的耐温性能，当温度升至 160 °C 时 SPS 的模量已降到 10^6 Pa 以下，而 SPS/PPy 的模量还能保持在 7×10^7 Pa 左右。

2.3 应力-应变力学拉伸行为

图 4 是 SPS 和 SPS/PPy 的应力应变拉伸曲线图，SPS/PPy 和 SPS 的起始模量分别为 1.1 和 0.89 GPa，拉伸强度分别为 31.1 和 23.4 MPa，拉伸伸长率基本上保持不变，SPS/PPy 复合膜的模量和强度比 SPS 基膜分别提高了 24% 和 33%。

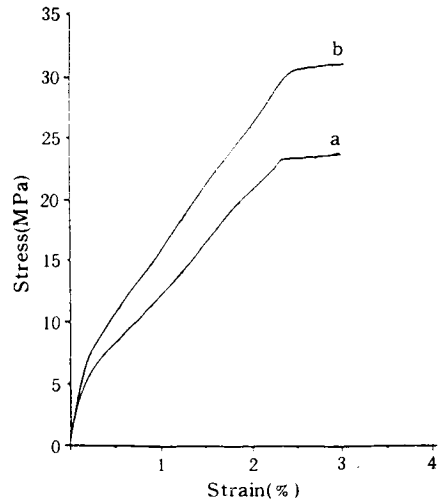


Fig.4 Stress-strain behaviour of
(a) SPS (b) SPS/PPy

综上所述，SPS/PPy 是一种具有一定的导电性能，也有较好的机械性能和耐热性能的复合物。复合物中 SPS 和 PPy 分子间存在着强的离子-离子相互作用。在复合过程中，由于吡咯单体在 SPS 基体中原位聚合，引起 SPS 微区结构的变化，导致了微相分离现象的出现。

参 考 文 献

- [1] 钱人元, 陈雨萍, 何嘉松等. 中国发明专利 CN 86103189, 1988, 1
- [2] Chen Y P, Qian R Y, Li Ge et al. *Polymer Communications*, 1991, **32**: 189
- [3] Bidan G. *Materials Science Forum*, 1987, **21**: 21
- [4] Gieselman M B, Reynolds J R. *Macromolecules*, 1990, **23**: 3118
- [5] Reynolds J R, Gieselman M B, Qiu Y J. *Polym Mat Sci Eng*, 1991, **64**: 202
- [6] Makowski H S, Lundberg R D, Singhal G H. U S Pat. 3, 870, 841. 1975
- [7] Zundel G. *Hydration and Intermolecular Interaction*, Academic Press, New York, 1969
- [8] Weiss R A, Lefelar J A. *Polymer*, 1986, **27**: 3

COMPOSITE FILM OF LIGHTLY SULFONATED
POLYSTYRENE AND POLYPYRROLE

CHEN Yuping

(State key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

CRISTINA de JESUS M, WEISS R A

(Polymer Science Program and Dept. of Chemical Engineering University of Connecticut, Storrs, CT 06269-3136, USA)

Abstract The composite film of lightly sulfonated polystyrene (SPS) and polypyrrole (PPy) was prepared by in situ polymerization of pyrrole in SPS ionomer film using an oxidant. The polymerization of imbibed pyrrole brought about changes in the structure and properties of the SPS matrix. The FTIR results showed that there were stronger intermolecular interactions between PPy and SPS by the oxidated PPy as a cation exerted on a $-\text{SO}_3^-$ anion in SPS. The ion-ion interactions led the band of antisymmetric stretching vibration of $-\text{SO}_3^-$ near 1200cm^{-1} to split into two bands (1180 and 1211cm^{-1}). The microphase separation in the SPS/PPy composites was observed by DMTA measurement. The DMTA results indicated that two T_g appeared at 124 and 145°C respectively. The phenomenon of phase separation was considered that the ionic associations in parent SPS film were disrupted by the incorporation of PPy during the in situ polymerization, in the mean while causing the variation of the microstructure of SPS.

Key words Sulfonated polystyrene, Polypyrrole, in-situ Polymerization