

3, 4-聚异戊二烯的磺化反应及其离聚体的结构研究*

郭春玲 张宏放 龚 志 薛小芙 莫志深 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本工作合成了磺化的 3, 4-聚异戊二烯及其离子聚合体, IR 和 NMR 谱图证明对 3, 4-聚异戊二烯的磺化反应是成功的, 并且磺酸基团主要与 3, 4-链节的侧基双键发生反应。WAXD 对磺化 3, 4-聚异戊二烯及其离聚体的研究表明, 磺化度的增加使离聚体的结晶能力降低, SAXS 结果表明, 在离子含量为 3.29 mol% 的离聚体中, 未观察到离子簇聚集, 只观察到多重离子对的散射。

关键词 离聚体、磺化 3, 4-聚异戊二烯、钠盐、离子簇、多重离子对

离子聚合体是含离子 15% (mol 浓度) 以下的高聚物, 主链为非离子基体, 侧基可以离子化, 离聚体中离子基团沿聚合物链无规分布, 基于离子键的缔合作用链间可产生物理交联, 使其具有热塑弹性体的性质, 因而受到人们的普遍重视。某些离聚体的结构和性质已由 Macknight^[1] 和 Eisenberg^[2] 报道过。利用聚合物中所含的双键进行大分子化学反应是引入离子基团的方法之一, Zhou, Z. L., 等报道了顺-1,4-聚异戊二烯经磺酸化处理、中和形成的离聚体的结构和性能^[3]。本工作对 3, 4-聚异戊二烯进行了磺化反应, 并通过 IR 和 NMR 研究了磺化产物的结构, 用 WAXD 研究了磺化 3, 4-聚异戊二烯及其离聚体结晶性能的变化。

实 验 部 分

合成 磺化反应所用的 3, 4-聚异戊二烯 (3, 4-PIP) 是采用 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}\alpha, \alpha'$ 联吡啶催化体系合成的, 胶样在真空烘箱中干燥至恒重。

磺化 用 CHCl_3 将胶样按 1 g/100 ml 的浓度溶解, 室温下将磺化试剂 (乙酸酐与浓硫酸的反应物) 按 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团与异戊二烯链节的摩尔比为 30%、50%、70% 逐滴加入到强烈搅拌的聚合物溶液中, 反应 2 小时后再于沸水中蒸出溶剂 CHCl_3 , 产物用蒸馏水反复洗涤至检验不出酸性为止, 再放入真空烘箱中干燥至恒重。

中和 把不同磺化度的 3, 4-PIP 用体积比为 90/10 的苯-甲醇混合溶剂溶解, 加入过量的 NaOH 甲醇溶液, 搅拌下反应 1 小时, 然后于沸水中缓慢蒸出苯和甲醇, 产物用布氏漏斗抽滤、水洗, 再放入真空烘箱中干燥。

测定 在 Perkin-Elmer 580 B 红外光谱仪和 JEOL-FX-100 型 NMR 仪上, 对不

* 1989 年 3 月 14 日收到; 国家自然科学基金资助的课题。

同磺化度的 3, 4-PIP 分别进行 IR 和 ^1H -NMR 测定。

在日本产 D/max-IIIB 自动 X-射线仪上进行 WAXD 测试; SAXS 实验是在荷兰产 PW 1700 型 X-射线仪上进行的,均采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线源,石墨单色器, SAXS 强度未经狭缝消模糊处理。

精确称量一定量的磺化 3, 4-PIP 溶于苯-甲醇溶剂中,再用已标定的 NaOH 甲醇溶液滴定至酚酞终点,以此测定 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团在聚合物中的含量(磺化度)。

结 果 与 讨 论

以 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}\alpha, \alpha'$ -联吡啶为催化剂合成的 3, 4-PIP, 转化率为 61.7%, 特性粘数为 $[\eta] = 4.60$, 通过 IR 和 ^1H -NMR 谱图计算出胶样中 3, 4 链节的含量在 80% 左右。

在磺化过程中发现,随着磺化试剂用量的增加,产物的粘弹性逐渐变差,用 NaOH 甲醇溶液滴定溶解的磺化 3, 4-PIP, 测得不同磺化试剂用量时样品的磺化度如表 1 所示。

表 1 样品的磺化度

磺化试剂用量 (mol%)	30	50	70
$-\text{SO}_3\text{H}$ 在聚合物中的含量 (mol%)	2.30	3.29	4.22

从表 1 可见,虽然磺化试剂用量很大,磺化度却不高,这是因为合成的 3, 4-PIP 分子量较大,大分子链的缠结使得磺化试剂不易扩散进去发生反应。不同磺化度样品与 NaOH 甲醇溶液反应,发现磺化度越高的样品,中和后产物越接近于粉末状。

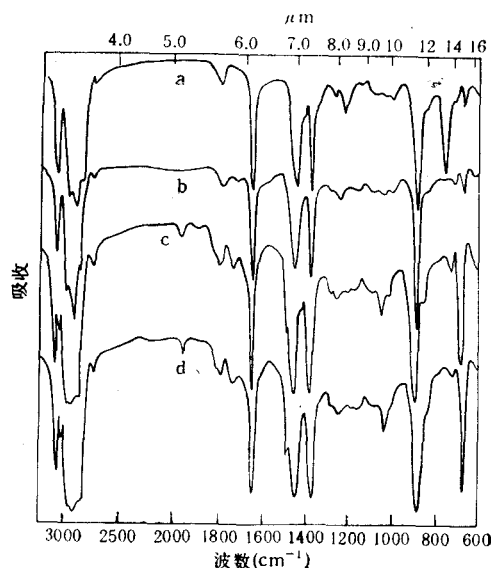


图 1 磺化前后样品的 IR 图

a—未磺化, b—磺化度为 2.30 mol%, c—磺化度为 3.29 mol%, d—磺化度为 4.22 mol%。

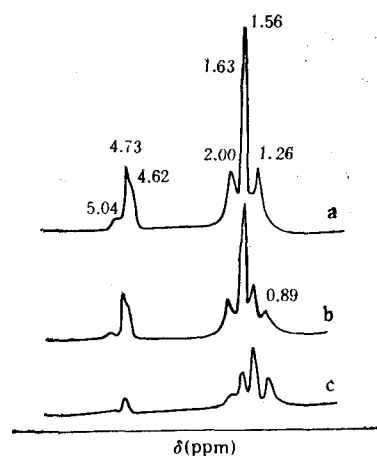


图 2 磺化前后样品的 ^1H -NMR 谱图

a—未磺化, b—磺化度为 3.29 mol%
c—磺化度为 4.22 mol%。

图 1 是磺化反应前后样品的 IR 图,从图中可以看出,在波数为 1040 和 1200cm^{-1} 处,磺化后的 3, 4-PIP 出现了两个新吸收峰,它们是 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 基团的对称与不对称伸缩振动的谱线^[3],表明磺化后的聚合物中确有一 SO_3H 基团,图中上述两个新峰的吸收强度随磺化度的增加而增加,但总的来说,两峰的强度都不大,说明 SO_3H 基团的含量不多,与表 1 结果相符。

图 2 是磺化前后样品的 ^1H -NMR 图,各峰的归属列于表 2^[4]。

表 2 样品的 ^1H -NMR 谱图信号归属

质子类型	化学位移 (ppm)	峰出现条件**
$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}- \\ \\ \text{C} \end{array}$	5.04	a. b. c
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}- \\ \\ \text{C} \end{array}$	4.62—4.74	a. b. c
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{C}=\text{C}-, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \end{array}$	2.00	a. b. c
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}- \\ \quad \end{array}$	1.56—1.63	a. b. c
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \end{array}$	1.26	a. b. c
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}- \\ \end{array}$	0.89	b. c

* a—未磺化, b—磺化度为 3.29 mol%, c—磺化度为 4.22 mol%。

在 3, 4-PIP 磺化过程中, SO_3H 既可以和主链上的双键发生反应,也可以和侧链上的双键发生反应,根据图 2 中各峰的归属并分析峰的强度(图中各质子共振峰以 TMS 为参考标准进行了归一化处理)可知,随着磺化度的增加,3, 4-PIP 各峰强度均有不同程度的降低。表征侧链双键位于 $4.62\text{—}4.74\text{ ppm}$ 处的峰强度显著降低,而表征主链双键位于

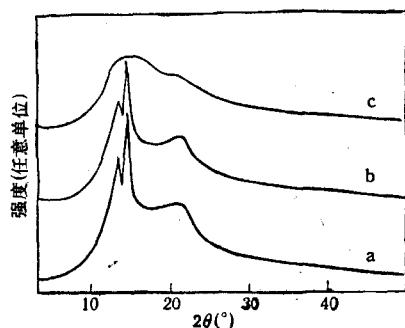


图 3 磺化前后样品的 WAXD 图

a—未磺化, b—磺化度为 2.30 mol%
c—磺化度为 3.29 mol%。

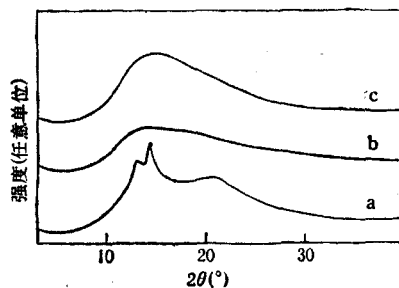


图 4 磺酸盐离聚体的 WAXD 图

a—磺化度为 2.30 mol%, b—磺化度为 3.29 mol%, c—磺化度为 4.22 mol%。

5.04 ppm 处的峰下降不大,可以推测在磺化反应中,磺酸基团主要是和侧链上的双键发生反应。位于 1.56—1.63 ppm 处表征 $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-$ 结构的峰降低,在化学位移 0.89 ppm 处又出现了一个表征 $\text{CH}_3-\text{C}-$ 结构的新峰,可以推断在磺化反应中, $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团有可能和 $\text{C}=\text{C}$ 键发生加成作用,使双键打开。IR 和 NMR 谱图证明磺化反应成功地向 3,4-PIP 中引入了一 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团。

本工作用 $\text{Fe}(\text{acac})_3-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\alpha, \alpha'$ -联吡啶催化体系合成的 3,4-PIP 是结晶性的,从图 3 磺化前后样品的 WAXD 曲线可以明显地看出,磺化对样品的结晶性能影响较大,磺化后样品的结晶性变差,这是因为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的引入使侧基变大,增加了链段运动的空间位阻,不利于分子链的规整排列,磺化度越高的样品,结晶性越差。

磺化后的 3,4-PIP 与 NaOH 溶液进行中和反应,便得到磺酸盐型离聚体,在过量碱中和的条件下,磺化度越大的样品的 X-射线衍射强度越小(图 4),比较图 3 和图 4 可知,磺化的 3,4-PIP 在与碱中和后,结晶能力降低,说明在本工作所合成的离聚体中,低浓度的离子存在不仅没有改善磺化样品的结晶性能,反而使分子链的规整性进一步下降,结晶度也就降低。

关于离子基团的存在形式, Eisenberg 等提出,由于离子基团浓度的不同,存在着多重离子聚集对和离子簇聚集体^[5,6]。图 5 是磺酸盐离聚体的 SAXS 强度曲线。图中曲线表明,在 $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ 为 1.5—2.5 nm^{-1} 附近并没有出现表征离子簇聚集的二次散射肩峰。说明本文所讨论的离聚体,当离子含量为 3.29 mol% 时,尚未观察到离子簇聚集,仅存在多重离子对的散射,即在此较低的离子浓度下,离子基团的存在形式是属于多重离子聚集对结构。

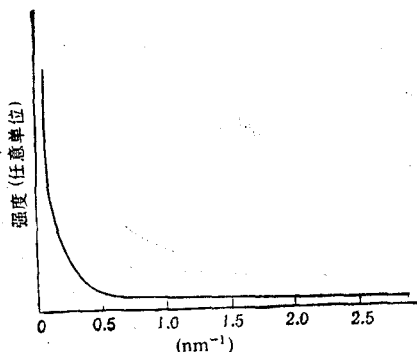


图 5 磺酸盐离聚体的 SAXS 曲线
磺化度为 3.29 mol%。

参 考 文 献

- [1] Macknight, W. J. and Earnest, T. R., *Macromol. Rev. Macromol. Chem.*, 1981, 16, 41.
- [2] Eisenberg, A. and Navratil, M., *Macromolecules*, 1974, 7, 90.
- [3] Zhou, Z. L. and Eisenberg, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 657.
- [4] Tanaka, Y. and Takeuchi, Y., *Polym. Sci., Part A-2*, 1971, 9, 43.
- [5] Eisenberg, A., *Macromolecules*, 1970, 3, 147.
- [6] Yarusso, D. J. and Cooper, S. L., *Macromolecules*, 1983, 16, 1871.

STUDY ON SULFONATION OF 3,4-POLYISOPRENE AND STRUCTURES OF ITS IONOMERS

GUO Chunling ZHANG Hongfang GONG Zhi XUE Xiaofu MO Zhishen
and WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Sulfonated 3,4-polyisoprene and its ionomers were synthesized. Their structures and crystallinity were examined by IR, ^1H -NMR, WAXD and SAXS. The results show that the crystallinity of the ionomers is reduced with the increasing content of sulfonic acid groups and sodium salts. The peak in various ionomers, which characterizes the structure of clusters of ionic aggregates, was not observed in the pattern of small angle X-ray scattering. It is shown that only multiplets of group of a few tightly bound ion pairs exist. IR spectra indicate the presence of the $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ symmetrical and asymmetrical stretch peaks at 1040 and 1200 cm^{-1} . The ^1H -NMR experiments indicated that sulfonic acid groups mainly react with the side chain double bonds of 3,4-polyisoprene.

Key words Ionomer, Sulfonated 3,4-polyisoprene, Sodium Salt, Clusters and multiplets