

乙烯-丙烯共聚物磺酸盐离聚物的研究 II. 离聚物的合成和表征^{*}

冯 克 李卓美 黄玉惠 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

摘 要

通过氯磺化共聚物的水解合成了乙烯-丙烯共聚物磺酸钠离聚物, 对离聚物的结晶度和其中硫、氯、钠元素的含量进行了表征. 当离子含量达到5—7 mol%时, 离聚物的 LAXD 曲线出现离子峰; DSC 指出 T_g 急剧升高, 而低于此离子浓度的离聚物均不出现这些现象. 反映出此离子浓度下的离聚物, 离子基团可能聚集形成离子簇结构.

关键词 离聚物、乙丙共聚物磺酸盐、低角 X-射线衍射、DSC

离聚物是指含有少量离子基团的聚合物, 其分子主链一般是无极性的. 前文^[1]我们用高效钛系催化剂制备了一系列不同单体组成的乙烯-丙烯共聚物作为离聚物的母体, 并以氯磺化反应引入了磺酰氯基团. 本文通过氯磺化乙丙共聚物的水解, 合成不同离子含量的磺酸盐离聚物; 用三种方法分析离聚物的磺化度及氯含量, 并对离聚物进行表征.

实 验 部 分

1. 离聚物的合成

根据氯磺化乙丙共聚物(CSEP)的氯磺化程度高低, 采用两种不同的步骤. (1) CSEP 在 NaOH 溶液中反应5小时, 温度70—80°C, 得到的乙丙共聚物磺酸钠盐(EPSNa)部分溶于水, 再通过渗析分离, 纯化干燥得到固体 EPSNa; (2) CSEP 先制成膜, 再于上述水解条件下得到 EPSNa 膜. 这样的膜如用含其它阳离子的盐溶液(如 $MgCl_2$ 或 $BaCl_2$ 、 $AlCl_3$) 反复浸渍置换, 得到相应阳离子的共聚物磺酸盐^[2].

2. EPSNa 离聚物的磺化度和氯含量分析

(1) 氧瓶燃烧法^[3,4] 试样经氧瓶燃烧分解, 用 $BaCl_2$ 溶液滴定, 得到硫元素的含量; 用 $Hg(NO_3)_2$ 溶液滴定, 得到氯元素的含量.

(2) 交换容量法^[2,5] 试样经 1 mol/l HCl 浸渍转为酸型, 再用 1 mol/l NaCl 置换出 H^+ , 以 NaOH 标准溶液滴定, 根据交换容量计算样品中的硫含量.

• 1991年4月28日收到, 国家自然科学基金资助项目

(3)原子吸收光谱法 试样在550—600℃完全灰化后,用1:1 HCl 溶解灰分^[6],原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂 WFX-13型)测定Na⁺含量.

3. 高聚物结晶度

分别用 DSC 和广角 X-射线衍射分析,测定条件同前文.^[1]

4. 低角 X-射线衍射分析

日本理学 D/max-3A 型 X-射线衍射仪测定,衍射角 $2\theta=1.4-5.0^\circ$,入射狭缝 $\frac{1}{6}$ ',散射狭缝 $\frac{1}{2}$ ',接收狭缝0.3—0.45 mm.

5. 玻璃化转变温度

美国 Perkin-Elmer DSC-2型示差扫描量热仪测定,温度范围-150—150℃.

结 果 与 讨 论

1. 氯磺化乙丙共聚物的水解

氯磺化程度不同的 CSEP 水解后得到的离聚物,其物性存在差别,因而采用两种不同的水解步骤. 氯磺化程度较高的 CSEP,因水解过程中部分产物溶于水,所以水解完后先中和过量的碱,再经膜渗析分离小分子无机物. 当渗出液与蒸馏水的电导率相近时,认为渗析完毕,这个过程约需7—10天,见图1. 最后将含 EPSNa 离聚物的渗析液在液氮中凝固,真空升华,得到离聚物固体.

氯磺化程度较低的 CSEP 先在氯苯溶剂中溶解,用框架法成膜再水解,得到 EPSNa 离聚物. 表1列出了水解前后试样中硫和与碳相连的氯含量,两者都没变化,表明水解反应使—SO₂Cl 全部转化为—SO₃Na,而对 C—Cl 键无甚影响.

2. 高聚物的磺化度和氯含量分析

离聚物中硫和氯含量用氧瓶燃烧法测定,EP53SNa(数字表示共聚物中丙烯单体的 mol%,下同)的实验结果见表2, mol%表示共聚物分子链上每100个乙烯或丙烯链节连接—SO₃Na 或—Cl 基团的数目.

另外,还用交换容量、原子吸收光谱的方法测定了部分 EP53SNa 中硫的含量(见表2),与氧瓶燃烧法比较,三者结果基本吻合.

Tab. 1 Conversion of chlorosulfonated ethylene-propylene copolymer to sodium salt of sulfonated ethylene-propylene copolymer

Before hydrolysis CSEP53		After hydrolysis EP53SNa	
S (as SO ₂ Cl) (wt%)	Cl (as C—Cl) (wt%)	S (as SO ₃ Na ⁺) (wt%)	Cl (as C—Cl) (wt%)
3.0	7.2	3.0	7.6
5.0	9.7	5.1	9.9

Tab. 2 Sulfur and chlorine content in sodium salts of sulfonated ethylene-propylene copolymers determined by different methods

Sample	Flask combustion		IEC ^a		AAS ^b	
	Cl (mol%)	SO ₃ Na (mol%)	H ⁺ (meq/g)	SO ₃ Na (mol%)	Na ⁺ (wt%)	SO ₃ Na (mol%)
EP53SNa-2	23.8	12.0	—	—	—	—
EP53SNa-1	24.7	10.4	—	—	—	—
EP53SNa-3	12.9	7.4	1.75	7.9	3.53	7.0
EP53SNa-5	8.8	5.0	—	—	—	—
EP53SNa-4	8.8	3.9	1.05	4.4	1.94	3.5

(a) Ion exchange capacity;

(b) Atomic absorption spectrometry

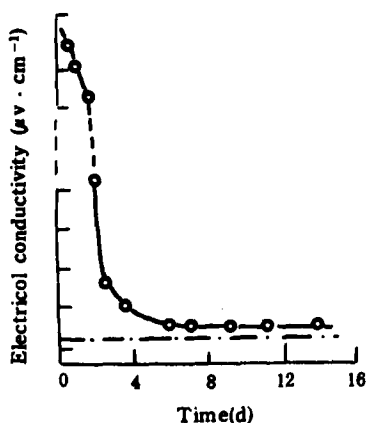


Fig. 1 Electrical conductivity of the dialysate as function of time for sodium salt of sulfonated ethylene-propylene copolymer

••• EPSNa, --- H₂O

3. 离聚物的结晶度

EP22SNa 与母体 EP22 的 WAXD 曲线见图2, 随着离子含量的提高, EP22SNa 中聚乙烯晶区的衍射强度明显下降, 非晶衍射强度也减小, 表明氯磺化反应不但在乙丙共聚物的无定形相中进行, 而且还破坏乙烯结晶链段的排列. 我们注意到在乙烯结晶被破坏的同时, 丙烯 α 晶部分晶面 110(13.9)、040(16.8)、130(18.7) 的衍射却变得较清晰. 如果增加离聚物中丙烯的比例 ($P\% = 60$), 离子含量增加时丙烯 α 晶的衍射更趋明显 (见图3), 但是从 DSC 分析观察不到聚丙烯的结晶熔融峰, 表明 α 晶面衍射强度的提高并不代表丙烯链段结晶度的增加. 这一问题还有待进一步的研究.

图4为 EP22SNa 的 DSC 曲线, 分析结果列于表3, 同时还列出磺化程度对其它离聚物结晶度的影响. 表明随分子链上 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团增多, 共聚物的结晶度下降, 当 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 含量超过 10 mol% 后, 分子链的结晶性完全消失, 与 WAXD 结果一致.

Tab. 3 Influence of sulfonation on crystallinity of ethylene-propylene copolymers determined by DSC

Sample	SO ₃ Na (mol%)	T _m (°C)	Crystallinity (%)
EP22	0	121,139	20.1
EP22SNa-4	4.3	120,139	13.8
EP22SNa-1	11.0	—	0
EP33	0	119	4.2
EP33SNa-4	2.5	120	4.2
EP33SNa-1	11.8	—	0
EP53	0	119	3.2
EP53SNa-5	5.0	121	2.1
EP53SNa-1	10.4	—	0
EP60	0	122	2.3
EP60SNa-4	3.7	125	2.0
EP60SNa-1	12.4	—	0

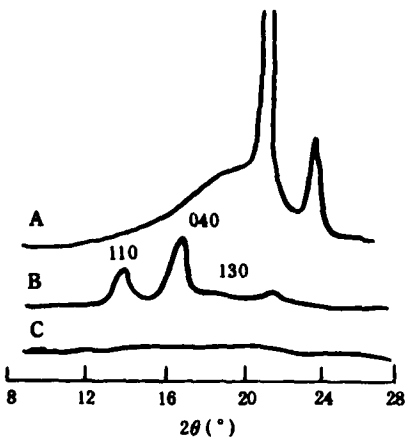


Fig. 2 WAXD curves for EP22SNa containing different concentrations of ion A: 0, B:4.3, C:11.0 mol%

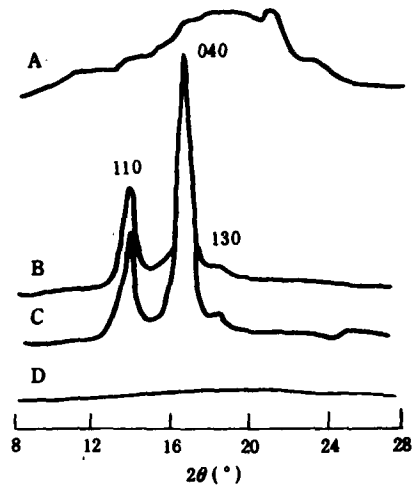


Fig. 3 WAXD curves for EP60SNa containing different concentrations of ion A: 0, B:3.7, C:7.5, D:11.7 mol%

4. 离聚物的低角X-射线衍射(LAXD)

考察离聚物中是否存在离子聚集体(ionic aggregates)最常用的实验手段是X-射线衍射,离聚约在 $2^\circ < 2\theta < 9^\circ$ 区域出现一衍射强度的最大值,称离子峰^[7].图5为不同离子浓度的乙丙共聚物磺酸钠LAXD曲线.离子含量达到7.4 mol%时,在 $2\theta = 2.2^\circ$ 左右存在一离子峰,其强度随离子含量的提高而增强;而离子含量为3.9 mol%的样品则观察不到此峰.这表明随着离子浓度的改变,离聚物的结构也发生了变化.对此,我们设想含离子7.4

mol% 的离聚物, $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 基团主要以离子簇的形式聚集, 并迫使与此相连的碳氢链段一定程度有序排列, 产生由离子峰表现出来的散射. 而含离子 3.9 mol% 的离聚物, 离子浓度不足以形成离子簇, $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 主要是以多重离子对形式存在, 因此 LAXD 曲线上不出现离子峰.

离子峰的位置表示排列有序的碳氢链段层之间的 Bragg 间距 d_B . 表 4 指出, 随着离子浓度的提高, 在 EPSNa 离子峰强度增加的同时, d_B 逐渐减小 (衍射角 2θ 增大). 其它金属离子如 Mg^{2+} , Al^{3+} 形成的乙丙共聚物磺酸盐也得到同样的结果, 表明离子浓度的增加, 将使离聚物中碳氢链段的排列更为有序.

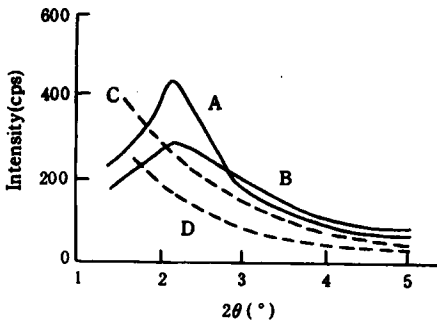


Fig. 5 Low-angle X-ray diffraction patterns for sodium sulfonated ethylene-propylene copolymers (propylene = 53~60 mol%) with a series ion contents
A, 7.5; B, 7.4; C, 3.9; D, 3.7 mol%

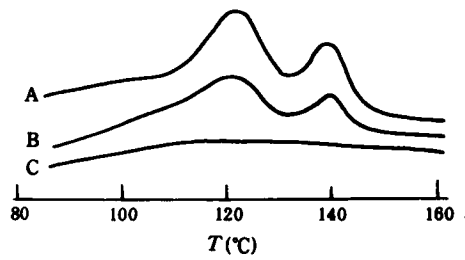


Fig. 4 DSC curves for EP22SNa containing different concentrations of ion A, 0; B, 4.3; C, 11.0 mol%

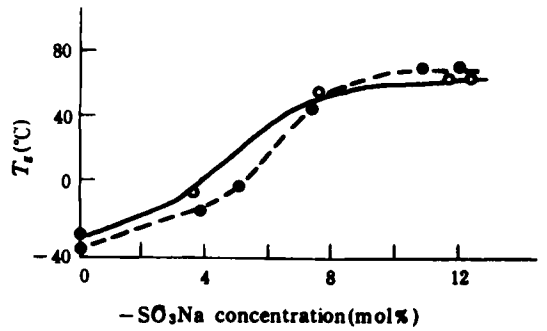


Fig. 6 Glass transition temperature as a function of ion concentration for sodium salt of sulfonated ethylene-propylene copolymer
●EP53SNa, ○EP60SNa

Tab. 4 Bragg spacing (d_B) and relative intensity (I) of ionic peaks for different salts of sulfonated ethylene-propylene copolymers (propylene = 60—100 mol%)

Cation	7.5 mol% Acid		11.1 mol% Acid	
	d_B (nm)	I (cps)	d_B (nm)	I (cps)
Na	3.96	435	3.31	1050
Mg	3.82	280	3.52	359
Al	4.22	258	3.80	318

图 5、表 4 结果都忽略了离聚物中乙丙主链单体组成的差别, 这一差别最大的影响就是离聚物的结晶度, 但表 3 指出, 以上离聚物结晶度相差甚微, 况且离子峰与主链的结晶性基本无关^[8], 因此这一忽略不影响上述结果的讨论.

5. 离聚物的玻璃化转变温度

离聚物中离子含量的改变, 使离子聚集体存在的形式发生变化, 这还可以从玻璃化转变温度 T_g 的变化得到反映. 乙丙共聚物磺酸钠 T_g 与 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 含量的关系见图 6, 离子浓

度低, T_g 随离子浓度增加而上升, 这时以多重离子对形式存在的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 起交联作用, 限制了分子主链的运动. 当离子浓度达到 5 mol% 时, T_g 开始急剧地升高, 表明分子链段受到比多重离子对的交联作用更强的作用力的制约. 联系到上述 LAXD 的结果, 此浓度范围刚好离子峰开始出现, 因此认为这种作用力可能来自此浓度下形成的离子簇. 离子浓度进一步增加时, $-\text{SO}_3\text{Na}$ 大多进入离子簇, 形成较大的离子区域, 所以图 6 中 T_g 基本不变.

Tab. 5 Glass transition temperature for EP22SNa determined by DSC

Sample	$-\text{SO}_3\text{Na}$ (mol%)	T_g (°C)
EP22SNa-4	4.3	52.5
EP22SNa-3	5.0	42.8
EP22SNa-2	10.7	52.5
EP22SNa-1	11.0	50.6

Tab. 6 Comparison of the glass transition temperature among chlorinated and sulfonated EP53 determined by DSC

Sample	SO_3Na (mol%)	Cl (mol%)	T_g (°C)
EP53	0	0	-43
EP53Cl	0	25	-13
EP53SNa-1	10	25	66
EP53SNa-4	4	9	-18
EP53SNa-5	5	9	-8

如果离聚物中丙烯链节的含量小于 50 mol% (如 EP22SNa), 离聚物结晶性对 T_g 的影响不容忽视. 表 5 结果表明, 随着 EP22SNa 磺化程度的增加, 一方面结晶度逐渐降低会使 T_g 下降, 而另一方面 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 浓度增加后出现的离子聚集又使 T_g 上升.

离聚物分子链上既有一 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基, 也有一 $-\text{Cl}$ 基团. 表 6 对比了氯化乙丙共聚物 (CEP53) 及 EP53SNa 的 T_g 测定结果. Cl 含量从 0 到 25 mol% 时, T_g 从 -43 到 -13 °C, 仅升高 30 °C; 而 SO_3Na 含量从 0 到 10 mol% (Cl 含量为 25 mol%) 时, T_g 从 -13 到 66 °C, 提高达 79 °C. 再看 Cl 含量为 9 mol% 的 EP53SNa, SO_3Na 含量增加 1 mol%, T_g 就提高了 10 °C. 由此可见, $-\text{SO}_3\text{Na}$ 浓度是影响 EPSNa 玻璃化转变温度的关键因素.

参 考 文 献

- [1] 冯克、卢泽俭、李卓美、林尚安, 高分子学报, 1992, (2) 152
- [2] Cabasso, I., Korngold, E., Liu, Z. Z., *J. Membr. Sci.*, 1985, 23, 577
- [3] 兰州大学化学系、上海药物所, 有机微量分析, 科学出版社, 1978
- [4] Hozumi, K., Umemoto, K., *Microchem. J.*, 1967, 12, 46
- [5] 王振堃, 离子交换膜-制备、性能及应用, 化学工业出版社, 1986
- [6] [德] 鲁道夫·博克著, 吴湘澍等译, 分析化学中试样分解方法手册, 中国标准出版社, 1987
- [7] MacKnight, W. J., Taggart, W. P., Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1974, 45, 113
- [8] Longworth, R., *Ionic Polymers*, Holliday, L., Ed., Halsted-Wiley, New York, Chap. 2 1975

STUDY ON IONOMERS OF SULFONATED ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS

I. THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IONOMERS

FENG Ke, LI Zhuomei, HUANG Yuhui, LIN Shangan

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275*)

ABSTRACT

A series ionomers of sulfonated ethylene-propylene copolymers containing $-\text{SO}_3\text{Na}$ group from 0 to 12.0 mol% have been prepared by hydrolysis of chlorosulfonated copolymers. Three methods were used for analysis of sulfur and chlorine contents in ionomers. Decrease in crystallinity for ionomers with increase in $-\text{SO}_3\text{Na}$ group concentration was showed by DSC and WAXD curves. The ionic peak in the LAXD curves and the marked increase of T_g with ion concentration were observed only for ionomers sulfonated above 5—7 mol%. These facts were considered to be evidences for the existence of ionic clusters in samples sulfonated above the critical concentration.

Key words Ionomers, Sulfonated ethylene-propylene copolymers, LAXD, DSC