

磺化丁基橡胶离聚体在混合溶剂中的聚集行为*

曾兆华 冯 克 李卓美
(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要 用顺磁共振 (ESR) 谱和粘度法考察了磺化丁基橡胶离聚体在二甲苯 / 正己醇混合溶剂中的聚集行为. ESR 谱表明离聚体的离子基团发生聚集, 其聚集程度受极性共溶剂 (正己醇) 的影响. 粘度考察表明, 在不同的浓度时离子基团有不同的聚集形式, 低浓度时以分子内聚集为主, 高浓度时以分子间聚集为主. 离聚体的聚集度 (DA) 与浓度 (c) 的关系可用经验式 $DA = A \exp(kc^2)$ 表示, 其中 A 、 k 为常数. k 值反映聚集度受浓度影响的程度, 醇含量增大时 k 值减小, 这是因为醇对离子的溶剂化作用导致离子聚集的倾向减小.

关键词: 离聚体, 丁基橡胶, 比浓粘度, 聚集度

含有少于 15mol% 离子基团的聚合物称为离聚体. 在较早的研究中, 我们考察了离聚体在混合溶剂中的粘性行为^[1,2], 发现具有独特的性质, 如高增粘性, 反常粘温关系等. 初步认为, 这些性质与离聚体中的离子聚集密切相关. 离子聚集导致分子链之间产生物理交联, 形成大分子网络, 即所谓分子链聚集. 为了更深入地把握离聚体溶液的性质, 有必要对离子聚集及分子链聚集作进一步的考察.

本文用顺磁共振谱 (ESR) 从微观上直接考察金属离子的聚集, 并通过对离聚体溶液粘度数据的处理, 试图定量地描述分子链聚集程度的变化规律.

1 实验部分

丁基橡胶 (268) 为加拿大产品, 特性粘数 $[\eta]$ 为 $1.47\text{g}^{-1}\cdot\text{dL}$ (二甲苯, $25\text{ }^\circ\text{C}$). 降解后的丁基橡胶 $[\eta]$ 为 $0.65\text{g}^{-1}\cdot\text{dL}$ (二甲苯, $25\text{ }^\circ\text{C}$). 把丁基橡胶溶于正己烷中, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下用乙酰硫酸磺化, 然后用过量乙酸锌或乙酸锰中和. 闪蒸分离产物, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 48 小时. 其中降解丁基橡胶产物中和成锌盐和锰盐 (ZnSIIR-1 和 MnSIIR), 元素分析测得其磺化度为 0.84mol%, 未降解丁基橡胶中和成锌盐 (ZnSIIR-2), 磺化度为 1.9mol%.

ESR 采用 JES-FEIXG ESR 谱仪测定^[3].

比浓粘度测定采用乌氏粘度计, 温度恒定在 $25.00 \pm 0.05\text{ }^\circ\text{C}$, 三次测量偏差低于 0.5%.

2 结果与讨论

2.1 ESR 谱

当进行 ESR 测试时, 顺磁性金属离子 (如 Mn^{2+} 、 Cu^{2+}) 可产生 ESR 吸收. 对于单个的金属离子, 所得谱图具有多重谱线, 如 Mn^{2+} 的 ESR 谱为 6 重谱线^[4]. 而当多个金属离子聚集

1994-06-27 收到初稿, 1994-10-24 收到修改稿. 联系人: 曾兆华. * 国家自然科学基金资助项目

在一起时，离子之间互相干扰，导致多重谱线部分重叠而分辨不清。离子聚集程度越高，谱线分辨率就越低，甚至变成单一谱线。对比 ESR 谱线的变化，就能考察离子聚集程度的变化趋势。

图 1 为 Mn-SIIR 离聚体在二甲苯 / 正己醇混合溶剂中的 ESR 谱。醇含量低时，图谱的六线结构比较模糊，说明离子基团发生了聚集。醇含量增加时，谱线清晰度增大，可见醇能破坏离子基团的聚集，这是醇对离子产生溶剂化作用的结果。

图 2 为不同溶液浓度下离聚体溶液的 ESR 谱，谱线分辨率变化不大，表明在此浓度范围内聚集离子与非聚集离子的比例比较稳定，即离子聚集程度受浓度的影响较小。也就是说，浓度增大时，聚集离子的数目随之增加，而非聚集离子的数目也以接近的幅度增加。聚集离子数增加的结果是分子交联网络增大，从而引起溶液粘度上升^[1]。而由于离子聚集程度变化不大，因此对于单分子链来说，在所考察的浓度范围内，聚集离子的数目比较稳定，这意味着由离子聚集所引起的分子链形态变化在不同浓度下差别不大。

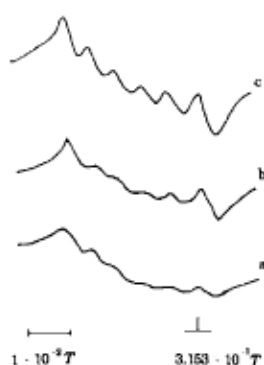


图 1 Mn-SIIR 溶液在不同醇含量的 ESR 谱
Fig.1 ESR spectra for Mn-SIIR in xylene containing (a) 0.2, (b) 0.4 and (c) 0.8mol·L⁻¹ hexanol at concentration of 0.5g·dL⁻¹



图 2 Mn-SIIR 溶液在不同浓度时的 ESR 谱
Fig.2 ESR spectra for Mn-SIIR in xylene with 5% hexanol at concentration of (a) 0.5, (b) 1.0 and (c) 2.0g·dL⁻¹

2.2 溶液粘性行为与分子链聚集程度

2.2.1 粘性行为 ZnSIIR-1 溶液的比浓粘度与浓度的关系见图 3，比浓粘度随浓度增大而迅速上升，明显偏离哈金斯公式。这是离子聚集的结果。而未成盐的磺化丁基胶（下称酸式磺化丁基胶）的溶液所得曲线为直线（曲线 4），符合哈金斯公式，说明酸式基团没有发生聚集。原因是酸式基团通过较弱的偶极-偶极作用聚集，其聚集能力较低，在此可忽略。

离聚体溶液的比浓粘度变化趋势可分为三个区域（见图 3）：

I 区：为分子内聚集区。此时浓度较低，分子链相距较远，聚集主要发生在同一分子链内的离子基团间，分子链卷曲。因此该区离聚体比浓粘度低于不发生聚集的酸式磺化丁基胶。

III 区：为分子间聚集区。此时浓度较大，分子链相距较近，聚集主要发生在不同分子链的离子基团之间，导致表现分子量增大。因此该区离聚体比浓粘度高于酸式磺化丁基胶，且随浓度增加迅速升高。

II 区：为过渡区。随着浓度增大，由分子内聚集向分子间聚集过渡。在此区比浓粘度变化较缓慢，比浓粘度值与酸式磺化丁基胶相近。

采用 ZnSIIR-2 时, 其规律与 ZnSIIR-1 类似.

最近, Lantman^[5] 等人利用小角中子散射考察了磺化聚苯乙烯离聚体的 THF 溶液, 发现在很宽的浓度范围内 ($0.5 \sim 4.0 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$), 离聚体的单个分子链的尺寸基本恒定. 这与上述 ESR 考察的结论一致. 因此, 对于 III 区来说, 引起粘度升高的因素主要是分子网络增大 (分子间聚集). 即表现分子量增加, 而不是单分子链构型的改变. 从而, 利用溶液粘度变化, 可以定量地考察分子链聚集程度.

2.2.2 分子链聚集程度 分子链聚集程度可以由发生分子间聚集时的表现分子量 M_{agg} 与单分子链的分子量 M_0 的比值来表示, 由此定义聚集度 DA ^[6]:

$$DA = M_{\text{agg}}/M_0 \quad (1)$$

分子量与特性粘数 $[\eta]$ 有如下关系^[7]:

$$[\eta] = KM^{1/2}\alpha^3 \quad (2)$$

式中 K 和 α 为常数, 在一定范围内受分子量影响不大, 而分子链聚集相当于分子量增大, 因此可认为聚集前后 K 和 α 值不变. 从而, 利用 (1)、(2) 式可得

$$DA = [\eta]_{\text{agg}}^2/[\eta]_0^2 \quad (3)$$

式中 $[\eta]_{\text{agg}}$ 和 $[\eta]_0$ 分别为聚集后和不发生聚集时的特性粘数. 利用哈金斯公式

$$\eta_{\text{sp}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad (4)$$

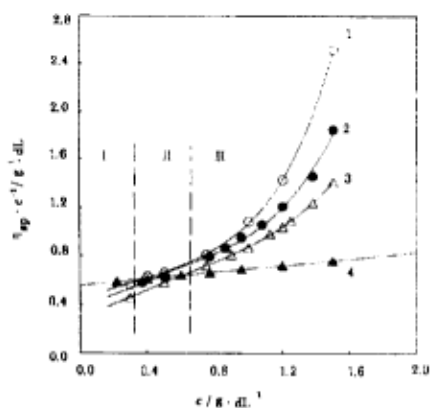


图 3 Zn-SIIR-1 的比浓粘度—浓度关系曲线
Fig.3 Plots of $\eta_{\text{sp}} \cdot c^{-1}$ vs. c for Zn-SIIR-1
in xylene containing (1) 0,
(2) 0.05 and (3) 0.10 mol·L⁻¹ of
hexanol, and (4) for H-SIIR-1 in
xylene

从酸式磺化丁基橡胶的比浓粘度—浓度曲线 (图 3 中曲线 4) 可求得 $[\eta]_0$ 及 k' 值. 由于分子链聚集相当于分子量增大, 故可认为聚集前后 k' 值相同, 则可用 (4) 式求得在浓度 c 时聚集分子链的表现特性粘数 $[\eta]_{\text{agg}}$, 其中 η_{sp}/c 通过实验测得 (即图 3 数据). $[\eta]_{\text{agg}}$ 和 $[\eta]_0$ 代入 (3) 式即得 DA 值. 表 1 列出了 ZnSIIR-1 的二甲苯溶液在不同浓度下的 DA 值.

DA 反映分子交联网络的大小, 例如, 从表 1 可见, 浓度为 1.5 g/dL 时, 平均每个网络含有 6 条分子链. 计算出两种离聚体的二甲苯 / 正己醇溶液在不同浓度的 DA 值, 以 $\ln DA$ 对 c^2 作图, 发现均呈良好的线性关系 (图 4), 从而聚集度 DA 与浓度 c 的关系可用如下式表示:

$$DA = A \exp(kc^2) \quad (5)$$

式中 A 、 k 为常数. A 值可从截距求得, k 值即为直线的斜率, k 值越大, 表示聚集随浓度增加的速度越快, 即形成分子链网络的倾向越强. 表 2 列出了所求得的 k 值. 可见, k 值随醇

含量的增加而下降, 这是因为醇对离子具有溶剂化作用 (见前面 ESR 谱讨论), 不利于离子的聚集, 从而减弱了形成分子链网络的能力。

极低浓度时由于分子内聚集导致链卷曲, 粘度减小, 此时 $DA < 1$ 且偏离上述关系式. 在某一浓度时, 分子内聚集与分子间聚集效果相抵, 相当于没有发生聚集, 则 $DA=1$. 从 (5) 式求得 $DA=1$ 时的浓度 c_1 列于表 2, 各 c_1 值均在 II 区附近, 可见前面把 II 区作为分子内聚集到分子间聚集的过渡区是合理的。

常数 A 的意义尚未明确, 可能与分子内聚集有关, 这有待进一步考察。

表 1 ZnSIIR-1 的二甲苯溶液的 DA 值
Table 1 Values of DA for Zn-SIIR-1 in xylene

$c/\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$	0.5	0.75	1.0	1.2	1.5
DA	1.11	1.47	2.14	3.06	6.25

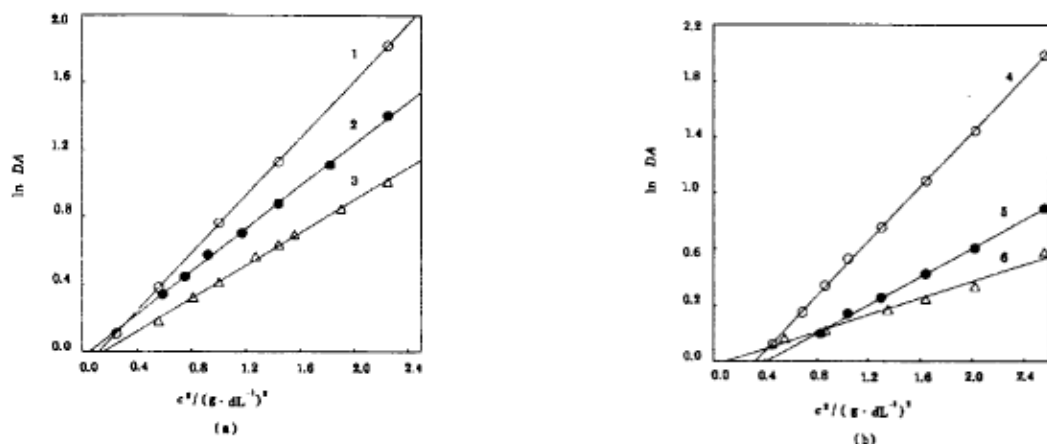


图 4 Zn-SIIR 溶液的 $\ln DA \sim c^2$ 曲线
Fig.4 Plots of $\ln DA$ vs. c^2 for (a) Zn-SIIR-1 and (b) Zn-SIIR-2 in xylene/hexanol
Hexanol content ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): (1) 0; (2) 0.05; (3) 0.10; (4) 0.10; (5) 0.20; (6) 0.30

表 2 ZnSIIR-1 及 ZnSIIR-2 的 k 及 c_1 值
Table 2 Values of A , k and c_1 for ZnSIIR's in xylene/hexanol

Sample	ZnSIIR-1			ZnSIIR-2		
	Hexanol Content/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.05	0.10	0.15	0.20
A		0.91	0.96	0.97	0.61	0.81
k		0.84	0.64	0.46	0.96	0.27
$c_1/\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$		0.34	0.25	0.26	0.72	0.88

参 考 文 献

- 1 冯 克, 曾兆华, 李卓美. 物理化学学报, 1992, 8(3): 370
- 2 曾兆华, 冯 克, 李卓美. 石油炼制, 1992, 3:50
- 3 冯 克, 欧阳巍, 李卓美, 张建辉. 高等学校化学学报, 1993, 14(6):883
- 4 Fitzgerald J J, Weiss, R A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1990, 28:1719
- 5 Lantman C W, Macknight W J, Higgins J S, et al. *Macromolecules*, 1988, 21:1339
- 6 Bodycomb J, Hara M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 20:493
- 7 Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953

Aggregation Behavior of Sulfonated Butyl Rubber Ionomers in Mixed Solvents

Zeng Zhaohua Feng Ke Li Zhuomei

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

Abstract ESR spectra and viscosity measurement have been used to study the aggregation behavior of two kinds of sulfonated butyl rubber ionomers. It was found that at low concentration, intramolecular aggregation occurred, resulting in a lower reduced viscosity, and at high concentration, intermolecular aggregation occurred, resulting in a higher reduced viscosity.

The degree of aggregation (DA) can be expressed as a function of ionomer concentration by an empirical equation, $DA = A \exp(kc^2)$. The constant k related to the tendency of aggregation of ionic groups. It was found that the value of k decreased with increasing hexanol content, indicating that the hexanol-solvation of the ionic groups could weaken the tendency of the ionic aggregation.

Keywords: Ionomer, Butyl rubber, Reduced viscosity, Degree of aggregation