

乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的序列结构表征

董慧茹 毕鹏禹 陶 红 王楠楠
(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 用红外光谱和反转门控¹³C-NMR 谱表征了乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物中两组分的主要序列结构。同时, 还对该共混物的¹³C-NMR 谱进行了较为细致的分析, 首次详细分析验证了该共混物中不同位置碳原子积分面积的相关性。

关键词: 乙丙共聚物; 聚苯乙烯; 共混; 序列结构

中图分类号: O631.12

乙丙共聚物(EPC)是具有广泛工业用途的重要材料, 由于其优良的物理性能和耐臭氧性以及乙烯丙烯单体原料价廉易得而使其得到不断发展。聚苯乙烯(PS)则具有优良的耐热、耐水、耐溶剂及良好的电绝缘性。对两种高分子材料进行物理共混, 可使共混材料具有二者的优良性能^[1,2]。众所周知, 共混物中不同组分的含量及各组分的性质均影响共混材料的性能。因此, 确定共混物各组分的序列结构, 对于阐明共混物的物理、化学性能与各组间的关系和指导共混物的制备是非常重要的。

长期以来, 人们使用核磁共振光谱(NMR)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)分别对乙丙共聚物^[2-10]和聚苯乙烯^[11-13]的序列结构进行研究, 但对乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物序列结构的综合分析报道却较少。本文用 FTIR 和反转门控¹³C-NMR 对提纯后的乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的序列结构进行了表征, 确定了共混物中主要的序列结构。此外, 本文还对乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的¹³C-NMR 谱进行了较为细致的分析, 提出了不同位置碳原子积分面积相关性分析方法, 用该法可快速简便地分析乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的主要序列结构, 避免了繁琐的理论计算。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AVATAR 370 傅立叶变换红外光谱仪(美国尼

高力公司); AV600 高分辨液体核磁共振谱仪(德国布鲁克公司); 所用试剂均为分析纯(北京化工厂)。

1.2 样品的纯化

取 0.5 g 乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物(工业品), 用 5 mL 四氯化碳溶解。然后, 加入 50 mL 无水乙醇, 产生沉淀。将沉淀过滤并于 60~70 °C 恒温烘干。再用同样方法把所得沉淀纯化 3~4 次, 得到最终纯化产物。采用红外光谱跟踪样品的整个纯化过程, 以其红外光谱作为评价产品纯度的标准。

1.3 样品的分析方法

1.3.1 红外光谱法 用四氯化碳溶解纯化产物, 在 KBr 片上涂一层高分子液膜, 测其红外光谱。

1.3.2 核磁共振光谱法 用氘代氯仿溶解纯化产物, 测其¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱。在反转门控去偶条件下测定¹³C-NMR 谱, 扫描频率为 150.92 MHz, 脉冲角为 30°, 脉冲重复时间为 6.00 s, 累加次数为 8192 次, 测试温度为 298 K。

2 结果与讨论

2.1 FTIR法分析乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的序列结构

纯化后的乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的 FTIR 谱如图 1 所示。

在图 1 的红外光谱中, 2952.63、2925.63、2858.13、1461.85 和 1376.99 cm⁻¹处的峰为甲基和亚甲基的特征吸收峰。3058.70 和 3025.91 cm⁻¹处的峰与苯环的 C—H 伸缩振动对应; 1600.71 和 1492.71 cm⁻¹处的峰为苯环骨架的碳碳伸缩振动峰; 736.71 和 698.14 cm⁻¹处的峰对应于单取代苯环上氢原子的面外变形振动。从图 1 可见, 聚苯乙

收稿日期: 2005-10-18

基金项目: 中国石油化工集团长城润滑油公司资助项目(H2004227)

第一作者: 女, 1945 年生, 教授

E-mail: donghr@mail.buct.edu.cn

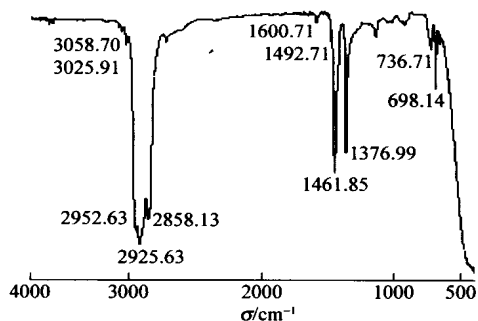


图 1 乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of the blend of ethylene-propylene copolymer and polystyrene

烯相关峰的吸收强度远远小于乙丙共聚物相关峰的吸收强度,说明样品中聚苯乙烯的相对含量很少。800 cm^{-1} 左右的弱吸收峰,显示少量单个存在的 CH_2 ,即头尾相接的 PP 序列结构;755.33 cm^{-1} 处的吸收峰,表明 $n = 2$ 的 $(\text{CH}_2)_n$ 的存在,即尾尾相接的 PP 序列结构或头头相接的 PEP 序列结构;736.71 cm^{-1} 的吸收峰是由 $n = 3$ 的 $(\text{CH}_2)_n$ 平面摇摆振动(即头尾相接的 PEP 序列结构)和单取代苯环上氢原子的面外变形振动共同引起(两者的吸收峰重叠在一起);720 ~ 725 cm^{-1} 区间无吸收峰,表明样品分子中基本不存在 $n = 4$ 的 $(\text{CH}_2)_n$ 结构。

2.2 ^{13}C NMR 法分析乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的序列结构

图 2 为乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的反转门控去偶核磁共振碳谱,图中的 S、T 和 P 分别表示二

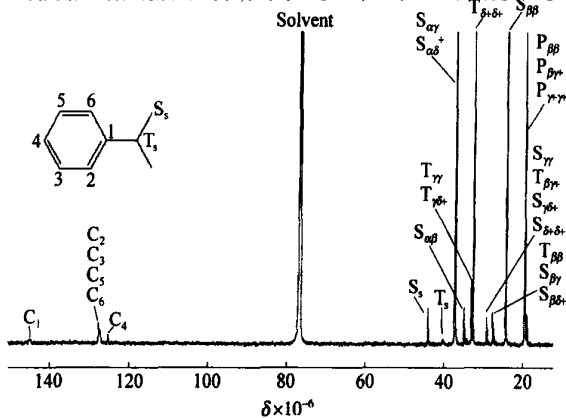


图 2 乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的核磁共振碳谱(反转门控去偶)

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectrum of the blend of ethylene-propylene copolymer and polystyrene (inverse gated decoupling)

级(CH_2)、三级(CH)和一级(CH_3)碳原子,用两个希腊字母作为下标表示所考虑的碳原子距共聚物分子链两端最近的支链(三级)碳原子的距离^[2]。例如, S 表示一个二级碳原子到一个三级碳原子的距离为 S_1 而到另一个三级碳原子的距离为 S_2 。此外, T_s 表示和苯环相连的三级碳原子, S_s 表示聚苯乙烯分子中的二级碳原子; $C_1 \sim C_6$ 分别表示苯环上不同位置的碳原子。

根据图 2 反转门控去偶核磁共振碳谱,可以对乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物分子内部可能出现的序列结构进行定性和定量分析(详见表 1)。另外,在反转门控去偶核磁共振谱内,不同位置碳原子的积分面积具有相关性,通过定量分析可以进一步对核磁共振碳谱中碳原子的归属进行指认;另外,这样的相关性分析避免了繁琐的理论计算^[2,7],可以简便地得到乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物分子内部存在的主要序列结构。

表 1 乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物核磁共振碳谱的归属、序列结构和积分面积

Table 1 Chemical shift, assignment and areas of each peak in the ^{13}C -NMR spectrum of the blend of ethylene-propylene copolymer and polystyrene

化学位移 / ppm	所属基团	积分面积
19.556 ~ 19.775	P ₁ , P ₂ , P ₃ , P ₄	21.84
24.473	S	18.34
27.790	T ₁ , S ₁ , S ₂	2.56
29.161 ~ 29.375	S ₁ , T ₁ , S ₂ , S ₃	1.40
32.778	T ₂	18.17
33.214	T ₃	3.07
34.937 ~ 35.168	S	2.65
37.375 ~ 37.509	S ₁ , S ₂	40.10
40.494	T _s	1.03
44.285	S _s	
125.60	C ₄	1.00
127.63 ~ 127.93	C ₂ , C ₃ , C ₅ , C ₆	4.69
145.41	C ₁	1.09

本文对乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物进行了 ^{13}C -NMR 自身相关性分析,得出了下面(1)~(7)的关系式。

2.2.1 S 和 S 的相关性 S 和 S 为乙丙共聚物分子中的碳原子,其相关的序列结构为“L-L”。(为了表示方便,用“L”和“J”代表丙烯基(P),“-”代表乙烯基(E)^[9]。如“L-”表示“PEE”结构), S 和 S 的积分面积应严格满足以下关系式:

$$S = 2 \times S \quad (1)$$

但在实际的谱图中,因 S 与 S_+ 的吸收峰位置很接近,发生重叠,无法准确判断其有效积分面积。根据上面给出的关系式,将两者的总面积减去 S 的理论计算面积可以得到 S_+ 的有效积分面积为 3.42。此外,图 2 中 S 和 S_+ 很强的吸收峰也说明在乙丙共聚物分子中大量存在着“ L_+L ”的序列结构。

2.2.2 S_+ 、 S_+ 和 S_+ 的相关性 同样,在“ L_+L ”序列结构中, S_+ 、 S_+ 和 S_+ 碳原子的积分面积应符合以下关系式:

$$S_+ = S_+ = S_+ \quad (2)$$

而在实际的核磁共振谱中,只有 S_+ 的积分面积可以通过理论计算得到(积分面积为 3.42);而 S_+ 和 S_+ 都与其他几种类型碳原子的吸收峰重叠,无法辨识,但即使将重叠峰的积分面积进行讨论也不满足上述关系式(2.56 和 1.40)。这是因为 S_+ 除了具有“ L_+L ”结构外,还存在“ L_+L ”和“ L_+L ”两种情况,而 S_+ 和 S_+ 则不能满足这两种序列结构,从另一个角度可以说明“ L_+L ”和“ L_+L ”结构的含量较多,而“ L_+L ”结构的含量较少。

2.2.3 S 、 T 和 T_+ 的相关性 乙丙共聚物中 S 、 T 和 T_+ 之间的相关性主要反映在“ L_+L ”、“ L_+L ”、“ L_+L ”和“ L_+L ”的序列结构中。但在实际的核磁共振谱中并没有明显反映出与端基次甲基相连丙烯基的吸收峰(T 和 T_+),因此,假设在“ L_+L ”、“ L_+L ”和“ L_+L ”的序列结构中 T 基本不存在,而“ L_+L ”序列结构中端基次甲基的主要形态也为 T_+ 。

在“ L_+L ”、“ L_+L ”和“ L_+L ”序列结构中各个碳原子的积分面积符合以下关系式:

$$S = T_+ \quad (3)$$

而在“ L_+L ”序列结构中,各个碳原子的积分面积存在以下关系式:

$$S = 2 \times T_+ + T_+ \quad (4)$$

由于式(3)和式(4)在计算过程中并不存在矛盾,因此可以将式(3)合并入式(4)来计算 S 、 T 和 T_+ 之间的相关性。而在实际的核磁共振谱中, T 和 T_+ 的吸收峰是无法分离的, S 的积分面积和 T (T_+) 的积分面积接近,可以认为 T 基本不存在,则上述假设成立。此外,上述分析表明“ L_+L ”序列结构基本不存在,而 S 、 T 和 T_+ 主要以“ L_+L ”、“ L_+L ”和“ L_+L ”的形式存在。

2.2.4 S 、 T_+ 和 T 的相关性 理论上,在乙丙共聚物中 S 、 T_+ 和 T 所有可能的序列结构中(“ L_+L ”和“ L_+L ”)各个碳原子的积分面积应存在以下关系:

$$S = T_+ + 2 \times T \quad (5)$$

在实际的核磁共振谱中, S 和聚苯乙烯中的亚甲基吸收峰很接近,但理论计算发现 44.285 的吸收峰满足聚苯乙烯分子结构的定量关系;由此可以认为 S 基本不存在,同样, T_+ 和 T 也不存在。

2.2.5 P 和 T 的相关性 理论上, P 上碳原子的积分面积和 T 上碳原子的积分面积应严格符合以下关系式:

$$P_+ + P_+ + P_+ = T_+ + T_+ + T_+ + T_+ + T \quad (6)$$

由上面的讨论可知, T_+ 和 T 不存在,则 P_+ 和 P 也不存在,故式(6)可变为:

$$P_+ = T_+ + T_+ + T_+ \quad (7)$$

实际计算结果发现吻合较好,而 T_+ 的强吸收也表明“ L_+L ”序列结构的大量存在。

由实际的核磁共振碳谱可以发现,聚苯乙烯中各峰的积分面积基本符合相应的定量关系。此外,其序列结构的分布情况主要依据 44.285 吸收峰的形状^[14],根据实际核磁共振碳谱给出的数据可以判断该乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物中聚苯乙烯主要为等规聚苯乙烯。

综上所述,根据不同碳原子积分面积相关性分析可知,该乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物中乙丙共聚物分子内部主要的序列结构为“ L_+L ”和“ L_+L ”等,聚苯乙烯则主要以等规聚苯乙烯的形式存在。

此外,根据核磁共振碳谱中各个不同碳原子的积分面积和 Hansen 等^[7]给出的计算公式对该乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物中乙丙共聚物的三元序列结构及其分布进行计算(计算结果见表 2),也充分

表 2 乙丙共聚物分子中的三元序列结构及其分布

Table 2 Triad sequence structures and their distribution in the ethylene-propylene copolymer

乙丙共聚物分子中的三元序列结构	三元序列结构分布/对应三元序列结构的质量分数
EPE	42.51 %
PPP	0.00 %
PEP	42.91 %
PEE	5.99 %
PPE	8.59 %
EEE	0.00 %

证明了本文所提出的不同位置碳原子积分面积相关性分析的可靠性。

由表 2 可知,该乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物中主要的三元序列结构为 PEP 和 EPE。

3 结 论

本文用红外光谱和反转门控¹³C-NMR 谱确定了乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物中,乙丙共聚物主要的三元序列结构为 PEP 和 EPE,主要的四元序列结构为 EPEP;聚苯乙烯主要存在形态为等规聚苯乙烯。此外,本文还对乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物的¹³C-NMR 谱进行了较为细致的分析,首次分析验证了乙丙共聚物-聚苯乙烯共混物中不同位置碳原子积分面积的相关性。利用该法可简便快速地确定聚合物分子中的主要序列结构,避免了繁琐的理论计算。

参 考 文 献

- [1] 徐德民,柯毓才,胡友良. 釜内聚合法制备间规聚苯乙烯与聚丙烯共混复合材料[J]. 高分子学报,2001(5): 594 - 598.
- [2] 李三喜,马瑞春,张帆. 乙丙共聚物的¹³C NMR 研究[J]. 波谱学杂志,1998,15(2):109 - 116.
- [3] Chen Tianhong, Lin Shang'an. Synthesis and characterization of isotactic polystyrene-*b*-poly(ethylene-co-propylene) [J]. Polymer, 1998, 39: 5529 - 5534.
- [4] 王立,封麟先,徐君庭,等. 不同催化体系制备的乙烯丙烯共聚物的¹³C-NMR 研究 [J]. 高分子学报,1994(2):14 - 19.
- [5] 谢美然,伍青,林尚安. 单茂钛/MAO 体系催化体系乙
- 烯/丙烯聚合研究: . 乙烯/丙烯共聚物的核磁共振分析[J]. 高分子学报,2000(6):779 - 782.
- [6] 谢美然,伍青,林尚安. 单茂钛/MAO 体系催化体系乙
- 烯/丙烯聚合研究: . 乙烯/丙烯共聚物的表征与结构分析[J]. 高分子学报,2000(6):783 - 787.
- [7] Hansen E W, Redford K, Oeysacd H. Improvement in the determination of triad distribution in ethylene-propylene copolymers by ¹³C nuclear magnetic resonance [J]. Polymer, 1996, 37: 19 - 24.
- [8] 张学全,李卫东,黄葆同. 聚苯乙烯-乙丙共聚物两嵌段共聚物的组成分析[J]. 分析化学,1989,17:884 - 887.
- [9] Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. Monomer sequence distribution in ethylene-propylene rubber measured by ¹³C NMR: use of reaction probability model [J]. Macromolecules, 1977, 10: 536 - 544.
- [10] Carman C J, Tarpley A R, Goldstein J H. Carborr 13 magnetic resonance of some branched alkanes [J]. Macromolecules, 1973, 6: 719 - 724.
- [11] 田德美,熊传溪,董丽杰,等. 头头结构聚苯乙烯的合成及结构表征 [J]. 华中师范大学学报:自然科学版, 2004,38(4):476 - 478.
- [12] 赵金伟,王学虎,袁敏. 千克级窄分子质量分布聚苯乙烯的制备与表征 [J]. 化学分析计量,2003,12(6): 11 - 13.
- [13] 陈天红,林尚安. 等规聚苯乙烯与(乙烯/丙烯)嵌段共聚物的研究() :嵌段共聚物的分离与表征 [J]. 高等学校化学学报,1997,18(12):2053 - 2056.
- [14] Matsuzaki K, Uryu T, Seki T, *et al.* Stereoregularity of polystyrene and mechanism of polymerization [J]. Makromol Chem, 1975, 176: 3051 - 3064.

Characterization of sequential structure in a blend of ethylene-propylene copolymer and polystyrene

DONG Hui-ru BI Peng-yu TAO Hong WANG Nan-nan

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: FTIR and inverse gated decoupling ¹³C-NMR were used to characterize the main sequential structures in a blend of ethylene-propylene copolymer and polystyrene. The ¹³C-NMR spectrum of the polymer blend was analyzed in detail, and assignment of peaks and their relative areas to specific carbon atoms is reported for the first time.

Key words: ethylene-propylene copolymer; polystyrene; blended polymer; sequential structure