

十二烷基苯磺酸钡存在下负离子聚合控制 聚苯乙烯立构规整性研究*

史丰田 鲁建民 韩丙勇** 刘力 杨万泰**

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘要 以正丁基锂(n -BuLi)为引发剂,环己烷为溶剂,通过添加十二烷基苯磺酸钡(SDBB/THF),对苯乙烯负离子聚合进行了研究.该体系可在60℃聚合得到立构规整性聚苯乙烯,其丁酮不溶物含量可达80%左右. ^{13}C -NMR表征结果显示其微观序列组成以等规结构为主,三元组 mm 和等规五元组 $mmmm$ 含量可达57%和45%;DSC谱图中不仅有聚苯乙烯玻璃化温度(100℃),而且在211℃有一熔融峰.GPC结果表明,实测分子量与设计分子量差别较大,且分子量分布较宽.

关键词 负离子聚合,等规聚苯乙烯,立构规整性,十二烷基苯磺酸钡

立构规整性聚苯乙烯,如等规聚苯乙烯(i PS)、间规聚苯乙烯(s PS)是重要的聚合物材料,具有较高的熔融温度和抗张强度、耐腐蚀、高模量和优异的电绝缘性能,有广泛的应用前景^[1].

到目前为止,聚苯乙烯立构规整性控制可通过多种聚合方法实现,如配位聚合、负离子聚合等.配位聚合因其高的立构控制能力,成为合成立构规整性聚苯乙烯的最常用方法,已发展了多种催化体系,如钛系^[2,3]、钒系^[4]、镍系^[5]及稀土体系^[6],其立构规整度可达到95%以上.与配位聚合相比,负离子聚合的立构规整控制能力相对较弱,通常得到无规聚苯乙烯(a PS).但负离子活性聚合技术,可以方便地进行分子结构设计,特别是在合成嵌段共聚物方面,优势明显.因此,研究负离子聚合对聚苯乙烯立构规整性的控制,能够为提高聚合物性能以及开发新的共聚高分子材料提供基础.

目前,负离子聚合控制聚苯乙烯立构规整性主要通过引入烷氧基金属化合物与有机锂形成络合状态来实现.烷氧基金属化合物的结构可表示为 $(\text{RO})_n\text{M}$ ($n=1,2$;R可以是氢原子, C_{1-12} 的脂肪族或 C_{6-12} 芳香族取代基等;M为碱金属或碱土金属).如以 n -BuLi/ t -BuOLi为引发体系^[7],在-30℃下合成 i PS,反应时间2~5天,单体转化率50%左右.以 PILi/LiOH 为引发体系^[8],可获得等规度90%以上的 i PS,但反应温度-60℃,转化率

为15%左右.最近,Alain Deffieux等报道^[9,10],利用 s -BuLi/ t -BuOK或 n , s -Bu₂Mg/ t -BuOK,在适当温度条件下也可获得 i PS,反应时间6或48h,等规度、转化率、引发效率等均较低.

烷基磺酸金属盐是一种在有机溶剂中有一定溶解度的有机金属化合物,与有机锂络合能够形成比较大的立体阻碍.碱土金属钡有机化合物在负离子聚合中时常用于添加剂,以控制聚丁二烯的顺反结构^[11,12].本文采用十二烷基苯磺酸钡(SDBB)为结构调节剂,以环己烷为溶剂, n -BuLi为引发剂,对苯乙烯的负离子聚合进行了研究.

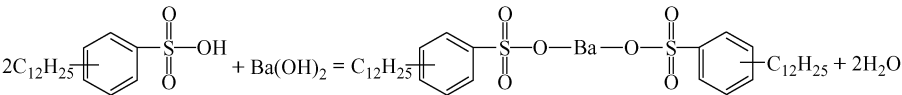
1 实验部分

1.1 试剂

环己烷在 CaH_2 存在下精馏,在氮气保护下压入金属钠丝保存;苯乙烯(St)在氮气环境下, CaH_2 中回流,然后减压蒸出,在氮气保护下于5℃保存,备用;四氢呋喃(THF),用萘钠回流干燥,使用时蒸出.正丁基锂(n -BuLi,0.85 mol/L环己烷溶液)为自制,用双滴定法^[13]确定浓度.十二烷基苯磺酸钡采用十二烷基苯磺酸与氢氧化钡酸碱中和反应来制备,反应式见下页所示.

将产物用THF溶解,过滤以除去过量氢氧化钡,真空干燥脱水得到白色粉末.红外光谱(IR,KBr压片)分析其结构特征(ν/cm^{-1}):2924(saturated C—H stretching),1635(aromatic C=C

* 2009-09-07 收稿,2009-11-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 50773002)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:hanby@mail.buct.edu.cn; yangwt@mail.buct.edu



vibration), 1460 (saturated C—H deformation), 1175 (S = O asymmetric stretching), 1045 (S = O symmetric stretching), 830 (aromatic C—H deformation), 690 (aromatic C—H deformation). 最后将其溶于一定量的 THF 中, 然后加入环己烷配成溶液(0.05 mol/L), 备用.

1.2 苯乙烯聚合

配制一定浓度的苯乙烯环己烷溶液, 然后加入十二烷基苯磺酸钡(含一定量的 THF)的环己烷溶液, 最后加入正丁基锂, 升温至 60℃ 进行聚合. 聚合完成后加入少量甲醇终止并用大量甲醇沉淀. 在真空烘箱中于 50℃ 干燥至恒重.

1.3 表征

丁酮不溶物含量的测定是将聚合所得聚苯乙烯在索氏抽提器中用沸腾的丁酮抽提 12 h 后, 不溶物真空干燥至恒重, 不溶物占原聚合物的重量分数为产物的丁酮不溶物含量. 丁酮可溶部分加入甲醇沉淀、干燥. 用美国 PERKIN-ELMER 公司 DSC-2C 型示差扫描量热分析仪(DSC)测定

T_g 、 T_m , 升温速度为 10 K/min. 分子量及其分布使用 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司)测定, 邻二氯苯为溶剂, 样品浓度为 2 mg/mL, 进样量为 20 μ L, 测试温度为 150℃, 流速为 1 mL/min. 以无规聚苯乙烯标样为标准. ^{13}C -NMR 微观结构在 AC-600 (Bruker) 核磁仪上测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标.

2 结果与讨论

2.1 SDBB 存在下苯乙烯负离子聚合

十二烷基苯磺酸钡分子上的两个有机长链, 可增加其在非极性溶剂(如环己烷)中的溶解度, 尽管如此, 由于 O—Ba 键的极性, 使得其在环己烷中的溶解仍然十分有限, 为此, 我们添加一定量的 THF, 增加其溶解性, 并控制两者比例为 $[\text{THF}]/[\text{Ba}] = 15$.

以环己烷为溶剂, SDBB/THF 为结构控制试剂, 在 60℃ 条件下, 以 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂进行苯乙烯负离子聚合, 结果见表 1.

Table 1 Anionic polymerization of styrene initiated by $n\text{-BuLi}$ in cyclohexane in the presence of barium dodecyl benzene sulfonic salt at 60℃^{a, b}

Sample	[Ba]/[Li]	Reaction time (min)	M_n^c $\times 10^{-4}$	MWD ^c	Conversion of monomer (wt%)	MEK insoluble fraction (wt%)	Phenomenon
1 ^d	0	120	5.1	1.1	100	—	Homogeneous
2	0.2	120	5.8	3.4	100	—	Homogeneous
3	0.4	120	6.4	21.5	51	69	Gelation
4	0.6	120	10.7	37.7	69	79	Gelation
5	0.8	240	—	—	20	—	Precipitate
6	1.2	240	—	—	—	—	Retarded

^a The designed molecular weight was 50000, $[\text{THF}]/[\text{Ba}] = 15$; ^b $[\text{monomer}] = 8 \text{ g}/100\text{mL solvent}$; ^c GPC data from unfractionated samples, calibration using PS standards. Sample 1 ~ 2 were determined in THF at room temperature, $k = 1.6 \times 10^{-4} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, $\alpha = 0.706$; Sample 3 ~ 4 were determined in O -dichlorobenzene at 150℃, $k = 12.1 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, $\alpha = 0.707$; ^d $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 1.0$

实验现象显示, 十二烷基苯磺酸钡与正丁基锂($[\text{Ba}]/[\text{Li}]$)的摩尔比不同, 聚合液可分别呈现出均相、凝胶、沉淀、阻聚状态. 当 $[\text{Ba}]/[\text{Li}]$ 小于 0.2 时, 聚合溶液为均相. $[\text{Ba}]/[\text{Li}]$ 增大到 0.4 时, 聚合体系快速出现凝胶, 5 min 左右已搅拌困难, 所得聚合物不溶于环己烷、THF、丁酮等常规溶剂. 当 $[\text{Ba}]/[\text{Li}]$ 的比值增大到 0.8 时, 溶液中出现颗粒状沉淀, 聚合速度下降, 反应 240

min 的单体转化率只有 20%. $[\text{Ba}]/[\text{Li}]$ 的比值进一步增加, 则难以观察到聚合物生成.

从表 1 可以看出, 随着钡锂比例增加, 单体转化率呈大幅度下降趋势. 但从实验现象看, 初期聚合速率相当快, 当出现凝胶或沉淀后, 聚合反应速率大大下降甚至不再聚合. 相对地, 聚合物中丁酮不溶部分含量增加. 由此可见, 速率下降的一个重要原因可能是聚合物不容形成凝胶或沉淀使活性

中心被包覆.

十二烷基磺酸钡含有两个磺酸根基团、两个十二烷基,与文献中采用的烷氧基碱金属相比,在非极性溶剂中会产生聚集.当有机锂加入其中可能参加这种聚集,也可能与 SDBB 产生络合.体积大的磺酸盐基团影响单体插入是在比较高的聚合温度下实现立构规整性控制的重要原因.这还需要进一步对 SDBB 在非极性溶剂中的聚集以及和有机锂的作用做进一步研究来证明.

2.2 聚苯乙烯结构表征

常规负离子聚合体系,如在环己烷溶液中,以 THF 为调节剂, n -BuLi 为引发剂,得到无规聚苯乙烯(aPS).其在环己烷、THF、丁酮等溶剂中具有良好的溶解性能.本文以 SDBB/THF 为结构调节剂,进行苯乙烯的负离子聚合,所得到的聚苯乙烯在环己烷中为凝胶状,甚至呈颗粒状析出.在合适 SDBB 用量的情况下得到丁酮不溶物含量比较大的聚苯乙烯.这表明,聚苯乙烯有一定程度的立构规整性.为确定所得到产物的结构,我们对丁酮不可溶部分作 ^{13}C -NMR 测试,其谱图见图 1.

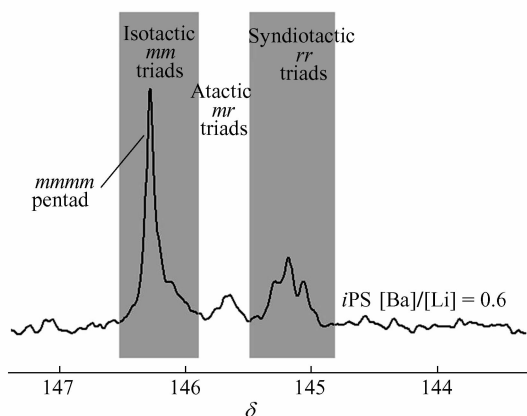


Fig. 1 Typical ^{13}C -NMR spectrum of the MEK insoluble polystyrene

如图 1 所示,丁酮不溶聚苯乙烯的 ^{13}C -NMR 谱图中在 $\delta = 144 \sim 147$ 范围内有 3 个明显的尖峰,根据相关文献[14~16]的报道, $\delta = 146.28$ 为等规结构, $\delta = 145.65$ 为无规结构, $\delta = 145.18$ 为间规结构.从图中可以明显地看到等规结构峰形尖锐且最高、间规结构峰形次之,无规结构最低.说明有机钡盐的加入有利于聚苯乙烯立构规整性的控制,且最有利于形成等规结构.

在结构规整聚合物中,常用 m 和 r 来表示分子链上相邻立体异构中心的构型关系.其中, m 表示相邻侧基处于大分子链所构成的平面的一侧, r

表示相邻侧基处于大分子链所构成的平面的两侧.

由于每个聚合物中所包含的立构规整链段的数量是不同的,因此,可以用具有一定构型排列的几个重复单元的组合(如二单元组、三单元组、五单元组等)来表示聚合物的立构规整度.以三单元组为例,则可能有等规立构(mm)、间规立构(rr)、和无规立构(mr)3 种三单元组.不同的构型排列在核磁谱图上表现为不同的化学位移,各峰的面积可表示其相对含量的多少,因此,可以通过核磁方便的测算聚合物中 m 和 r 的排列方式,各构型之间满足如下关系式:

$$(m) + (r) = 1$$

$$(mm) + (mr) + (rr) = 1$$

参照相关文献报道^[9,10,14],按下式计算等规三元组 mm 和等规五元组 $mmmm$ 的含量:

$$mm. (\%) = \frac{mm}{mm + mr + rr} \times 100\%$$

$$IT. (\%) = \frac{rr}{mm + mr + rr} \times 100\%$$

$$mmmm. (\%) = \frac{mmmm}{mm + mr + rr} \times 100\%$$

其中, mm 为 145.90 ~ 146.50 处峰面积; mr 为 145.50 ~ 145.90 处峰面积; rr 为 144.80 ~ 145.50 处峰面积; $mmmm$ 为 146.20 ~ 146.50 处峰面积.

等规三元组 mm 和等规五元组 $mmmm$ 数值的大小可表示一个聚合物的等规程度,其值越大,则等规程度越高.从图 1 可以看出,该聚苯乙烯的等规五元组 $mmmm$ 峰尖锐,相对含量高,其等规三元组 mm 和等规五元组 $mmmm$ 的含量可达 57% 和 45%,间规二元组 rr 含量为 30%.

为完整描述本文所合成的聚苯乙烯的微观结构,我们对丁酮可溶部分也进行了 ^{13}C -NMR 测试,其谱图如图 2 所示.

从图 2 中可以看出,在微观结构上,即使是丁酮可溶部分的聚苯乙烯,与常规负离子聚合制备的无规聚苯乙烯也有明显的差别.在 $\delta = 144 \sim 147$ 范围内依然有 3 个明显的尖峰,等规五元组 $mmmm$ 的峰形最高.这表明在丁酮可溶部分中,产物等规结构含量仍然比较高.但与丁酮不溶部分相比已明显下降.

从以上核磁表征中,我们的结论是以 SDBB/THF 为调节剂,利用负离子聚合方法合成了一种等规度比较高的聚苯乙烯.

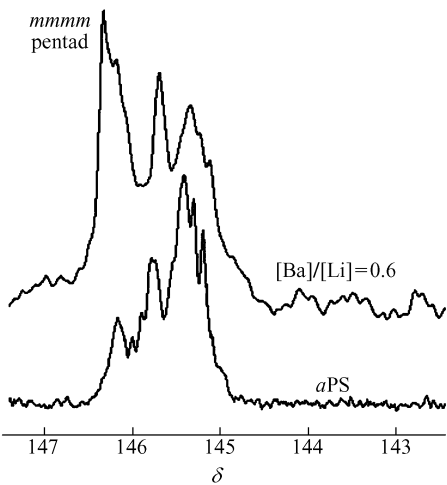


Fig. 2 Typical ¹³C-NMR spectrums of the MEK soluble polystyrene and the atactic polystyrene

2.3 GPC 表征

聚合产物为立构规整性聚苯乙烯,具有结晶性.以邻二氯苯为溶剂,在 150℃ 下,通过 GPC 对聚合物分子量及其分布进行表征(见图 3).结果表明,实测数均分子量与设计分子量相差较大,如 4 号样数均分子量设计值为 5×10^4 ,实测为 10.7×10^4 ;而且聚合物分子量分布很宽,未抽提前可达 37.7,抽提后为 4.5.该体系无法得到较窄分布聚合物的原因可能有两个,一是十二烷基苯磺酸钡与活性种形成络合,而这种络合与解络合平衡造成活性种之间活性差别较大,引发单体聚合的同时性消失;二是体系中出现的凝胶也阻碍了传质的顺利进行.

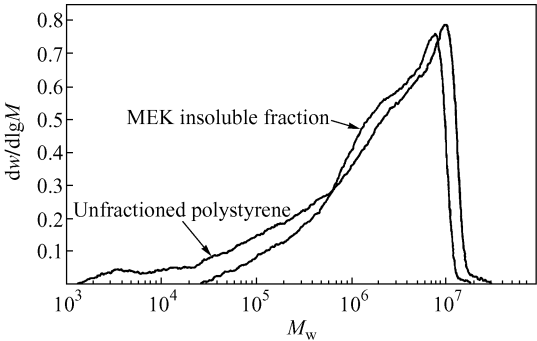


Fig. 3 GPC chromatogram of the polystyrene

从 GPC 谱图上可以看出,重均分子量在 3×10^4 以下的聚合物可被丁酮抽提掉,分子量分布也因此而下降到 4.5,表明,被抽提掉的部分,分

子量虽小,但数量极多,因此对数均分子量有较大影响,同时也说明,由十二烷基苯磺酸钡与活性种的结合而引起的活性种之间的差异极大,只有少量处于特殊络合状态的活性种增长为高分子量、高等规度的聚合物.

2.4 DSC 表征

DSC 测试结果如图 4 所示.其中,(a)为丁酮抽提前样品的升温曲线,(b)为丁酮不溶部分的升温曲线.如图 4(a)所示,在 98℃ 为聚苯乙烯的玻璃化转变温度,在 211℃ 为熔融吸收峰,与 Luigi Cazzaniga^[7]报道的 *i*PS 晶体融熔出峰的温度一致.178℃ 处出峰面积较小,为结晶不完善的 *i*PS 晶体融熔所致;211℃ 处出峰明显且面积较大,为结晶完善的 *i*PS 晶体融熔峰.

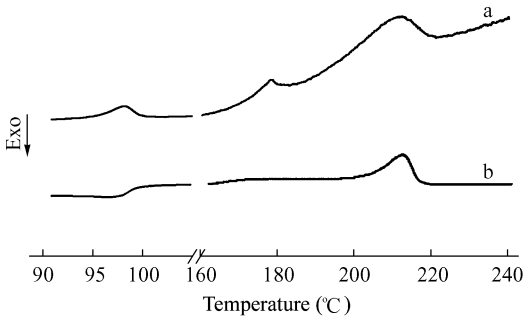


Fig. 4 DSC curves of the polystyrene
a) Unfractionated; b) MEK insoluble fraction

丁酮不溶部分的 DSC 测试结果显示,在 178℃ 处的熔融峰消失,表明聚合物中结晶不完善的那一部分被抽提掉了,而能被丁酮抽提掉的这一部分应当是分子量较小、或等规度不高的部分.

3 结论

以环己烷为溶剂,十二烷基苯磺酸钡/四氢呋喃为结构调节剂,正丁基锂为引发剂,在较高温度(60℃)下合成出立构规整性聚苯乙烯.该体系具有较高反应速度和高单体转化率等特点.产物经丁酮抽提,其不溶部分含量接近 80%,相应的等规三元组 *mm* 和等规五元组 *mmmm* 的含量可达 57% 和 45%.可溶部分较不溶部分等规程度降低,但仍以等规结构为主.GPC 测试表明,实测分子量与设计分子量差别较大,分子量分布较宽,产物中小分子量部分含量较多.

REFERENCES

- 1 Xu Guangxue(许光学), Lu Zejian(卢泽俭), Lin Shangan(林尚安). Polymer Bulletin(高分子通报), 1994, (2): 65 ~ 71
- 2 Du Kai(杜凯), Zhao Yongxian(赵永仙), Yao Wei(姚薇). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2005, 22(6): 21 ~ 23
- 3 Wang Guocheng(王国成), Fan Zhiqiang(范志强), Xu Junting(徐君庭). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4): 600 ~ 605
- 4 Anand C L, Kapur L S. J Polym Sci Part A, 1968, 6(4): 909 ~ 918
- 5 Longo P, Grassi A, Oliva L. Makromol Chem, 1990, 191: 237
- 6 Liu Li(刘丽), Zheng Yulian(郑玉莲), Gong Zhi(龚志), Jing Xiabin(景遐斌). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1997, 14: 115 ~ 116
- 7 Cazzaniga L, Cohen R E. Macromolecules, 1989, 22(10): 4128 ~ 4130
- 8 Makino T, Hogen-Esch T E. Macromolecules, 1999, 32: 5712 ~ 5714
- 9 Mare'chal J, Carloti S, Shcheglova L, Deffieux A. Polymer, 2003, 44: 7601 ~ 7607
- 10 Mare'chal J, Carloti S, Shcheglova L, Deffieux A. Polymer, 2004, 45: 641 ~ 646
- 11 Benvenuta-Tapia J J, Tenorio-López A J, Herrera-Nájera R, Ríos-Guerrero L. Polym Eng Sci, 2009, 49: 1 ~ 10
- 12 Halasa F A, Wen-Liang H, Austin E L, Jasiunas A C. US patent 2002/183469A1. 2002-12-05
- 13 Gilman H, Cartledge F K. J Organomet Chem, 1964, 2: 447 ~ 454
- 14 Sato H, Tanaka Y, Hatada K. Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3: 181 ~ 185
- 15 Kawamura T, Matsuzaki K. Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3: 661 ~ 665
- 16 Kawamura T, Uryu T, Matsuzaki K. Makromol Chem, 1979, 180: 2001 ~ 2008

STEREOSPECIFIC ANIONIC POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF BARIUM DODECYL BENZENE SULFONATE

SHI Fengtian, LU Jianmin, HAN Bingyong, LIU Li, YANG Wantai

(Beijing University of Chemical Technology, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing 100029)

Abstract The anionic polymerization of styrene has been studied using dodecyl benzene sulfonic acid barium salt(SDBB)/tetrahydrofuran as ligands, *n*-BuLi as initiator in cyclohexane. The results showed the remarkable effect of SDBB on polymerization. With increasing $[SDBB]/[Li]$, the polymerization rate and monomer conversion decreased, and the gel formed gradually. The polymerization was completely retarded at $[SDBB]/[Li] \geq 0.8$ at 60°C. The stereospecific polystyrene was obtained at 60°C, and its weight content of methyl ethyl ketone (MEK) insoluble fraction reached about 80%. The ^{13}C -NMR spectra indicated that its microstructure sequence was isotactic-rich polystyrene. The contents of *mm* triad and *mmmm* pentad were equal to 57% and 45%, respectively. The T_g of 100°C and melting temperature at 211°C were observed in DSC curves. The isotactic content of MEK soluble fraction was also higher than that of PS obtained by conventional anionic polymerization. The GPC results displayed an obvious difference between the theoretical molecular weight and experimental molecular weight. It also indicated a much broader polydispersity of the experimental sample.

Keywords Anionic polymerization, Isotactic polystyrene, Stereoregularity, Barium dodecyl benzene sulfonate