

超高分子量聚苯乙烯的合成和聚合反应动力学*

聂 建 张一烽 江黎明 沈之荃**

(浙江大学高分子研究所 杭州 310027)

摘 要 杯芳烃铈与 $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ 、HMPA 所组成的三元络合催化剂用于苯乙烯配位聚合能以高收率制得超高分子量聚苯乙烯.以甲苯为溶剂,在一定条件下制成三元配位催化剂,当 $[\text{Nd}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{St}] = 4.0 \text{ mol/L}$, $\text{Mg}/\text{Nd} = 20.0$ (摩尔比), $\text{HMPA}/\text{Mg} = 1.0$ (摩尔比), 50°C 聚合 45 min,聚合转化率可达到 80% 左右.所得聚苯乙烯的重均分子量高达 210×10^4 ,分子量分布指数为 1.61.间规聚苯乙烯含量为 81%.动力学研究表明,聚合反应速率与单体和主催化剂-杯[6]芳烃铈的浓度分别呈 1 次方关系,聚合反应的表现活化能为 41.7 kJ/mol .

关键词 苯乙烯,杯芳烃铈,稀土催化剂,聚合反应动力学

杯芳烃(Calixarene)是一类由对叔丁基苯酚单元在 2,6 位以亚甲基桥联的大环化合物,与金属离子具有良好的配位性能.根据苯酚单元的个数,杯芳烃可被命名为杯[n]芳烃($n = 4, 6, 8$).以杯芳烃为配体的稀土配合物已用于乙烯、丁二烯等单体的聚合^[1-5].聚苯乙烯是应用广泛的热塑性树脂,但普通聚苯乙烯存在着抗冲击强度低,耐热性不高等缺点,因此应用受到限制.改善其性能有多种方法,其中提高聚苯乙烯的分子量成为超高分子量聚苯乙烯(UHMWPS)是近年来比较重要的研究方向之一.UHMWPS 既保留了通用型聚苯乙烯所特有的优异光学性能、易加工性能,又具有较高的机械强度和耐热性,在一定程度上可以进入工程塑料的应用领域.我们曾报道用正丁基镁为共催化剂的膦酸酯铈 $[\text{Nd}(\text{P}_{204})_3]$ 体系制得重均分子量高达 $40 \times 10^4 \sim 120 \times 10^4$ 的 UHMWPS^[6].本文以杯芳烃铈- $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ -HMPA(六甲基磷酰胺)三元络合催化体系研究了苯乙烯溶液聚合制备 UHMWPS 的聚合反应特征和聚合反应动力学.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯为化学纯,经 CaH_2 浸泡,减压蒸馏后使用.甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷为分析纯、加氢汽油为聚合级,均经二苯甲酮金属钠回流 24 h 后使用.HMPA 为化学纯,经 CaH_2 浸泡后减压蒸馏.

$\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ 按文献[7]方法合成.

1.2 苯乙烯聚合

在无水无氧的单口聚合瓶中,用注射器加入定量的催化剂-单体(本体聚合)或催化剂-溶剂-单体(溶液聚合),在一定温度下聚合一定时间,然后用含 10% 盐酸的乙醇溶液终止并浸泡 24 h 以上,再用纯乙醇洗涤数次,室温晾干,然后真空干燥至恒重.

1.3 聚合物表征

分子量及其分布在 Waters-150 凝胶渗透色谱仪上 4, 5, 6 三根柱子,以 THF 为溶剂, 25°C 下测定,以 PS 为标样,测试范围 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7 \text{ g/mol}$. $^1\text{H-NMR}$ 谱图在 Avance Demx 500NMR 仪上测定, CDCl_3 为溶剂, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 为内标;红外光谱图在 Bruker Vector22 型红外光谱仪上测得, NaCl 盐片涂膜制样.

2 结果与讨论

2.1 杯芳烃铈/ $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ /HMPA 体系催化苯乙烯聚合特征

以杯[n]芳烃铈/ $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ /HMPA 体系催化苯乙烯本体聚合,不同杯芳烃铈配合物对聚合反应的影响列于表 1.可见杯[6]芳烃铈的催化活性最高,杯[4]芳烃铈次之,而杯[8]芳烃铈最差.因此在以下溶液聚合中均采用杯[6]芳烃铈为主催化剂.

* 2001-05-31 收稿,2001-07-11 修稿;国家重点基础研究项目(G1999064801)、国家自然科学基金(基金号 29734130)和浙江省自然科学基金(基金号 297011)资助项目;** 通讯联系人

Table 1 The effect of various calix[n]-Nd on catalytic activity

Calix[n]-Nd	Calix[6]-Nd	Calix[4]-Nd	Calix[8]-Nd
Polymerization time(min)	65	65	190
Conversion (%)	94	44	2
Activity (kgPS/molNd·h)	910	423	20

Polymerization conditions: $St/Nd = 1.0 \times 10^4$, $Mg/Nd = 20.0$, $HMPA/Mg = 1.0$, $50^\circ C$, aged time: 2.5 h

不同溶剂对聚合反应的影响示于表 2. 由表 2 可见, 在甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷和汽油四种溶剂中, 以甲苯为溶剂的催化活性最高, 而在其它三种溶剂中几乎无活性. 这可能是四氢呋喃和二氯甲烷极性较强, 其强给电子能力可能使催化活性种中毒. 汽油虽为非极性溶剂, 但却是聚苯乙烯的不良溶剂, 属于沉淀聚合, 因此容易导致活性链被包埋, 从而使催化活性降低.

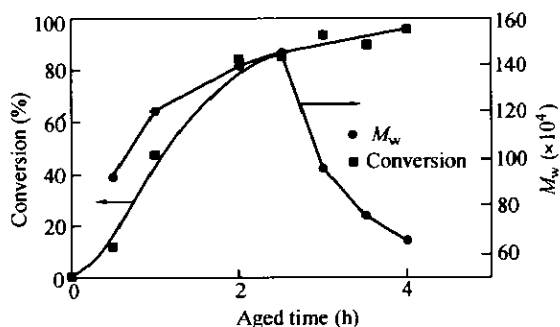
Table 2 The effect of solvent on polymerization

Solvent	Toluene	THF	Dichloro- methane	Hydrogenated benzene
Conversion (%)	97	5	5	7
Activity (kgPS/molNd·h)	808	39	39	55

Polymerization conditions: $[Nd] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L, $[St] = 4.0$ mol/L, $Mg/Nd = 20.0$, $HMPA/Mg = 1.0$, $50^\circ C$, aged time: 2.5 h, polymerization time: 30 min

杯[6]芳烃钕/ $Mg(n-Bu)_2$ /HMPA 三组分在甲苯中 $50^\circ C$ 下的陈化时间对聚合反应的影响结果如图 1 所示. 可见随陈化时间延长, 聚合反应转化率逐渐增大, 陈化 2 h 以后, 变化趋平缓. 其原因可能是杯芳烃的空间位阻效应比较大, 需有足够的反应时间才能形成活性种. 所得聚苯乙烯分子量的变化是在陈化 2.5 h 处出现峰值. 经反复实验, 发现陈化 2.5 h 以后, 分子量急剧下降, 其原因有待于进一步研究.

Mg/Nd 摩尔比的变化对催化体系的活性和产物的分子量有较大的影响, 结果见表 3. 其比例

**Fig. 1** The effect of aged time on polymerization

Polymerization conditions: $[Nd] = 8 \times 10^{-4}$ mol/L, polymerization time: 1 h, $50^\circ C$ in toluene; Other conditions are the same as Table 2.

在 0 ~ 20 的范围内, 转化率随 Mg/Nd 摩尔比的增加而增大, 烷基镁在催化体系中的主要作用是使主催化剂烷基化并形成有效的稳定络合催化体系. 当 Mg/Nd 摩尔比较高时, 有利于活性中心的形成. 当 Mg/Nd 摩尔比超过 20 后, 过量的助催化剂 $Mg(n-Bu)_2$ 无助于进一步提高催化活性中心的浓度, 并可能是链转移剂, 导致分子量变小, 分子量分布变宽.

Table 3 The effect of Mg/Nd (molar ratio) on molecular weight

Mg/Nd	8	14	17	20	30
Conversion (%)	17	35	71	97	99
$M_w (10^4)$	-	-	116	150	98
M_w/M_n	-	-	1.59	1.68	1.81

Polymerization conditions: $50^\circ C$ in toluene; Other conditions are the same as Table 2.

催化剂浓度对聚合反应的影响示于表 4. 在相同的聚合时间内提高催化剂浓度, 聚合转化率增加, 催化活性则是先随 $[Nd]$ 浓度提高而上升, 达到峰值后迅速下降. 这主要是由于聚合速率较大, 聚合体系的粘度迅速变大, 单体的扩散受到影响. 分子量的变化趋势与催化活性相似, 但峰值提前.

Table 4 The effect of $[Nd]$ on catalytic activity

$[Nd]$ (mol/L) (10^{-4})	4	6	7	8	10	15
Conversion (%)	21	43	62	74	97	93
Activity (kgPS/molNd·h)	446	590	734	766	808	519
$M_w (10^4)$	98	133	158	154	150	87

Polymerization conditions: $50^\circ C$ in toluene; Other conditions are the same as Table 2.

单体浓度对聚合转化率和聚合物分子量的影响结果见表 5. 可见随单体浓度增加, 聚合转化率

和聚苯乙烯分子量均呈逐渐增加的趋势,当苯乙烯的浓度达到 7.0 mol/L 时,催化活性可高达 1.6×10^3 kgPS/molNd·h,所得聚苯乙烯的重均分子量高达 23.8×10^5 。

Table 5 The effect of [St] on polymerization

[St](mol/L)	1	2	3	4	6	7
Conv. (%)	5	35	56	74	84	87
$M_w(\times 10^4)$	30	71	119	154	225	238

Polymerization conditions: [Nd] = 8.0×10^{-4} mol/L, 50℃ in toluene;
Other conditions are the same as Table 2.

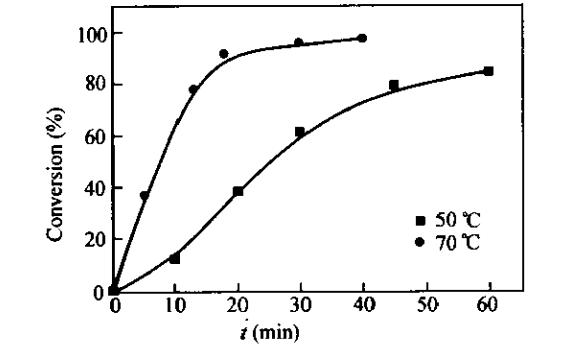


Fig. 2 The effect of time and temperature on polymerization
Polymerization conditions: [Nd] = 8.0×10^{-4} mol/L,
50℃ in toluene; Other conditions are the same as Table 2.

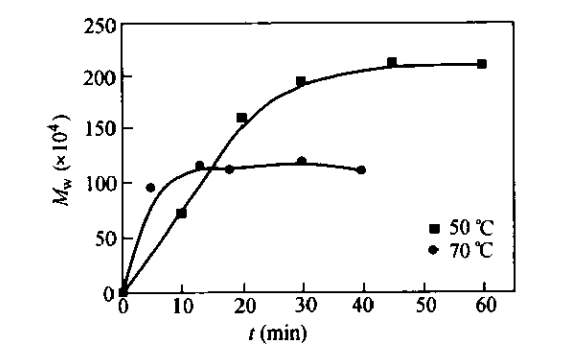


Fig. 3 The effect of time and temperature on molecular weight
Polymerization conditions are the same as Fig.2.

聚合反应转化率和所得聚苯乙烯的分子量随聚合反应时间和温度的变化趋势见图 2 和图 3. 可见,70℃聚合时,在 30 min 内聚合转化率已达 95% 以上,所得聚苯乙烯的重均分子量前期已达 10.0×10^5 左右,而后基本不再增加.50℃聚合时,随聚合反应时间延长,聚合转化率较平缓增加,聚合 1 h,转化率达 90% 以上.所得聚苯乙烯的重均分子量在 10~30 min 内逐渐增加,而后趋于稳定

在 20.0×10^5 以上.因此为获得 UHMWPS,聚合反应温度以 50℃左右为宜.

2.2 杯[6]芳烃钕/ Mg(n-Bu)₂/HMPA 体系催化苯乙烯溶液聚合动力学

我们以重量法测定了杯[6]芳烃钕/ Mg(n-Bu)₂/HMPA/甲苯体系催化苯乙烯溶液聚合低转化率的聚合反应动力学数据.根据不同杯[6]芳烃钕浓度([c*])下的转化率与时间关系可得到图 4 和图 5.

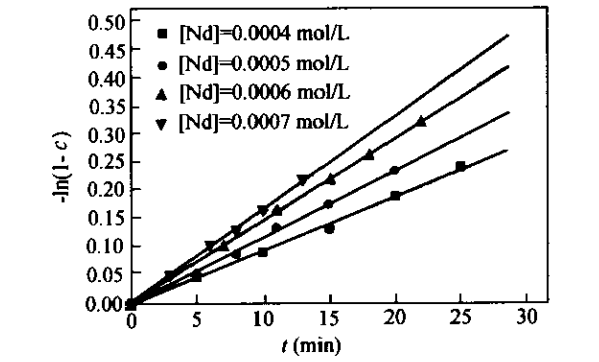


Fig. 4 Plot of $-\ln(1-\text{conv})$ versus polymerization time
Polymerization conditions: [St] = 2.0 mol/L, 50℃ in toluene;
Other conditions are the same as Table 2.

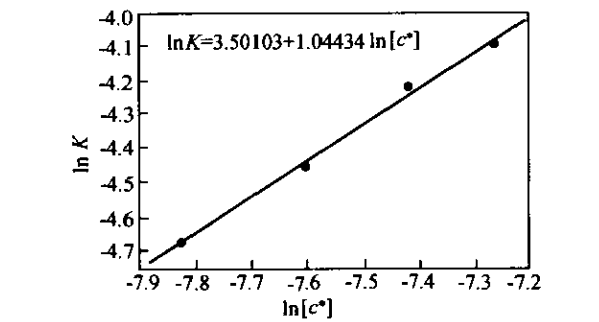


Fig. 5 Plot of $\ln K$ versus $\ln [c^*]$

图 4 中 $-\ln(1-\text{Conv})-t$ 均为直线关系,说明聚合反应速率对单体呈一级反应.图 5 中的各点纵坐标分别为图 4 中各直线的斜率.线性拟合后的斜率为 1.04,即聚合反应速率对主催化剂杯[6]芳烃钕的浓度呈一级关系,则聚合反应速率可表示为:

$$R_p = K_p [c^*] [M]$$

根据不同温度下的转化率与时间关系可得到图 6.由 Arrhenius 作图法测得聚合反应的表现活化能为 41.7 kJ/mol.

2.3 聚苯乙烯表征

图 7 是转化率达到 80% 所得聚苯乙烯的 GPC

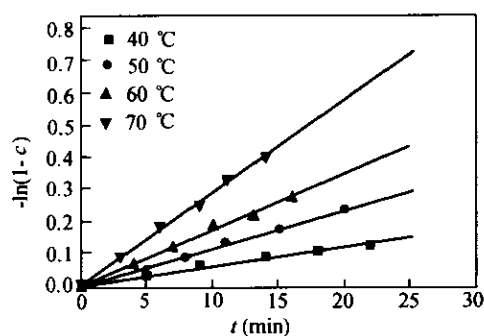


Fig. 6 Plot of $-\ln(1-\text{Conv})$ versus polymerization time
Polymerization conditions: $[\text{Nd}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{St}] = 2.0 \text{ mol/L}$, 50°C in toluene; Other conditions are the same as Table 2.

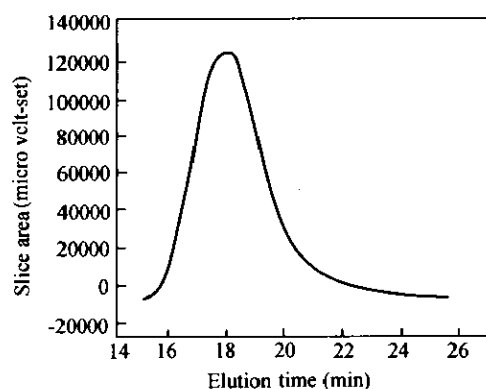


Fig. 7 GPC spectrum of PS

谱图.从图中可以看出,峰型尖锐且对称,重均分子量高达 21.0×10^5 ,分子量分布为 1.62.

聚合物的红外谱图显示,除了等规结构 (1371.9 cm^{-1} , 1328.6 cm^{-1}) 和无规结构 (1068.7 cm^{-1}) 的特征吸收峰^[8,9]外,在 1217.6 cm^{-1} 处有一较强的吸收峰,归属于聚苯乙烯间规结构的吸收峰^[10].

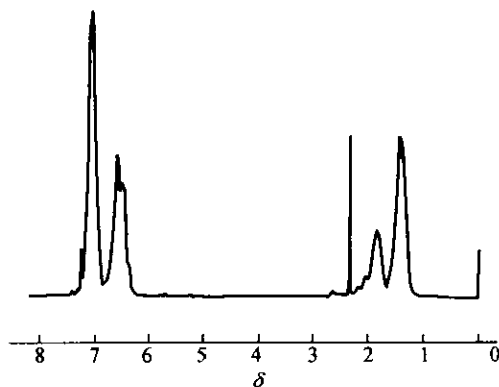


Fig. 8 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PS

图 8 是聚苯乙烯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.聚苯乙烯连接苯环的 $\alpha\text{-H}$ 在化学位移分别为 1.84、2.05、2.18 处有三个峰,分别归属为间规、无规、全同三元组.通过峰面积的计算^[11],间规结构的相对含量为 81%.

REFERENCES

- 1 Chen Yaofeng(陈耀峰), Zhang Yifeng(张一烽), Shen Zhiqian(沈之荃), Sun Weilin(孙维林), Chen Linshen(陈林深). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2000, (2): 239 ~ 241
- 2 Shen Zhiqian(沈之荃), Chen Yaofeng(陈耀峰), Zhang Yifeng(张一烽), Kou Ruiqiang(寇瑞强), Chen Linshen(陈林深). *Chem J Chinese Universities*(高等学校化学学报), 1999, 20: 1982 ~ 1984
- 3 Li Yong(李勇), Zheng Yansong(郑炎松), Xie Guanghua(谢光华). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1998, (1): 101 ~ 103
- 4 Ni Xufeng(倪旭峰), Li Weishi(李维实), Zhang Yifeng(张一烽), Shen Zhiqian(沈之荃), Zhang Tianxu(张天旭). *Chem J Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2000, 21: 1936 ~ 1938
- 5 Ni Xufeng(倪旭峰), Zhang Yifeng(张一烽), Shen Zhiqian(沈之荃). *J Zhejiang University, Sci Ed* (浙江大学学报, 自然版), 2000, 35(1): 20 ~ 24
- 6 Jiang Liming, Shen Zhiqian, Yang Yuhui, Zhang Yifeng. *Polym Int*, 2001, 50: 63 ~ 66
- 7 Malpass D, Fannin L W. *J Organomet Chem*, 1975, 93: 1 ~ 8
- 8 Tadokoro H, Zakura S, Kitazawa T, Yasokara Y, Murahashi S. *Bull Chem Soc Japn*, 1960, 34: 384 ~ 386
- 9 Luongo J P. *Appl Polym Symp*, 1969, 10: 121 ~ 129
- 10 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464 ~ 2465
- 11 Bronstein S, Bywater S, Worsfold D J. *J Phys Chem*, 1962, 66: 2067 ~ 2068

THE SYNTHESIS OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYSTYRENE AND POLYMERIZATION KINETICS

NIE Jian, ZHANG Yifeng, JIANG Liming, SHEN Zhiquan

(*Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Calix[n]Nd/MgBu₂^o/HMPA is an effective catalytic system for the synthesis of the ultra-high molecular weight polystyrene (UHMWPS). The catalytic activity of different Calix[n]Nd complex decreases in the following order: Calix[6]Nd > Calix[4]Nd > Calix[8]Nd. It shows that the aging of catalyst plays an important role on catalytic activity. The optimum conditions are as follow: Mg/Nd = 20.0 (molar ratio), HMPA/Mg = 1.0 (molar ratio), and aged 2.5 h under 50℃. The study of influence of solvent shows that toluene is a good solvent. The polymerization result shows that the conversion is over 80% at 50℃, 45 min. The kinetics of styrene polymerization using Calix[6]Nd-20MgBu₂^o-20HMPA in toluene were investigated by weight method. It was found that the rate of polymerization is first order with respect to both monomer (St) and Calix[6]Nd concentrations. According to Arrhenius equation, it was found that polymerization activation energy is 41.7 kJ/mol. GPC characterization of obtained polymer shows: $M_w = 21.0 \times 10^5$, MWD = 1.61. ¹H-NMR spectra of UHMWPS shows that the content of syndiotactic triad is 81%.

Key words Styrene, Calixarene, Rare earth catalyst, Polymerization kinetics