

过程控制对反应挤出苯乙烯/丁二烯共聚物微观结构的影响*

孙 刚 周颖坚 张 锴 刘彩芹 郑安呐**

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 在有机锂引发体系下,以双螺杆挤出机为反应器,苯乙烯(*St*)、丁二烯(*Bd*)混和物作为单体,四氢呋喃(*THF*)为极性调节剂,本体法一步合成了苯乙烯/丁二烯(*S/B*)共聚物.采用过氧化氢在四氧化钨作用下对聚合物分子链中 *Bd* 双键进行了深度氧化降解,通过精制除去降解的低分子产物.利用 18 角度小角激光光散射仪联用 GPC 对降解前后的样品进行分析.结果表明与通常规律相左,*THF* 的加入使共聚物的分子量分布加宽,同时使降解后的聚苯乙烯(*PS*)第一嵌段分子量降低.由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图计算得知,*THF* 使 1,2-聚丁二烯(*PBd*)比例明显增加,但 *THF*/引发剂摩尔比值超过一定量后,1,2-*PBd* 含量增加趋势减缓.*TEM* 分析结果表明 *THF* 的加入导致 *PBd* 相尺寸变小而且分布趋向均匀,再次表现出过程控制分子结构的特色.

关键词 反应挤出, 苯乙烯, 丁二烯, 四氢呋喃

苯乙烯类单体与二烯烃类单体的嵌段合成无一例外采用负离子溶液聚合技术,虽然该聚合技术在物料混合、传热方面比较容易,但却以消耗大量能源或环境污染为代价.我们以同向紧密啮合双螺杆挤出机作为反应器,苯乙烯(*St*)与丁二烯(*Bd*)混合单体为原料,通过反应挤出本体聚合得到苯乙烯/丁二烯(*S/B*)共聚物^[1~4],其具有纳米尺度的 *PBd* 相,良好的抗冲击性能,较高的透明性,因此有望成为具有良好应用前景的超韧透明树脂.然而先前的研究均是在非极性条件下反应挤出聚合的结果,故本文以 *THF* 作为极性调节剂,研究其对反应挤出 *S/B* 共聚物微观结构的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯,工业级,美国秀玛公司产品,用前经氢氧化钠和硫代硫酸钠等经典方法处理除去阻聚剂,再经活性氧化铝和分子筛吸附除水,令水及活泼氢化合物质量含量小于 1×10^{-7} . 丁二烯,工业级,上海石化股份有限公司,用前经活性氧化铝和分子筛吸附除水,使水及活泼氢化合物质量含量小于 1×10^{-7} ,再与精制后的 *St* 按一定比例配成混和单体.有机锂引发剂(正丁基锂),自制,浓度为 1.0 mol/L. 四氧化钨,金川集团有限公司产品. 邻二氯苯,江苏扬农化工集团有限公司产品,质量含量 $\geq 99.8\%$. 30% 过氧化氢,分析纯,上海化学

试剂公司. *THF*,分析纯,上海化学试剂公司,用前经钠丝与二苯甲酮加热回流至深蓝色后蒸出.

1.2 实验设备

2J-W 型高压计量泵,杭州之江科学仪器厂生产;WGP-6 型微量高压平流计量泵,杭州之江科学仪器厂生产;SHL-35 型同向啮合双螺杆挤出机($L/D = 40, D = 35 \text{ mm}$),上海化工机械四厂生产.

1.3 合成工艺^[1,3,4]

极性调节剂 *THF* 预先按一定比例加入 *S/B* 混和单体储罐.

根据活性聚合的基本理论,聚合物分子量完全可以由单体的摩尔数与引发剂摩尔数之比来进行设计与合成.在反应挤出聚合中则可以通过单体与引发剂的质量流量比来控制.

本文采用固定 *S/B* 混合单体的质量流量,通过调节有机锂引发剂的质量流量,改变 *THF* 与引发剂的摩尔比,以及改变 *S/B* 混合单体中 *Bd* 质量含量的方法,合成不同分子量、不同 *Bd* 含量以及不同 *THF*/引发剂比值的 *S/B* 共聚物样品.

1.4 *S/B* 共聚物的氧化降解^[4,5]

先将 *S/B* 共聚物样品(0.5 ~ 0.6 g),50 mL 邻二氯苯,12 mL 过氧化氢加入烧瓶中,再加入 1 mL 0.003 mol/L 四氧化钨苯溶液,加热到 90℃,连续搅拌反应 2 h,参见文献[5].最后,通过减压蒸馏脱除溶剂以及 *S/B* 共聚物降解产物中的小分子,收集 *S/B* 共聚物降解后的聚苯乙烯(*PS*)嵌段碎片

* 2006-09-14 收稿,2007-02-14 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50290090)重大资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zan@ecust.edu.cn

大分子.

1.5 分析及测试

聚合物绝对分子量及其分布采用 DAWN EOS 型 18 角度小角激光光散射联用 Waters-244 型 GPC 分析仪进行测定,分子量测量范围 $10^3 \sim 10^6$ Daltons,溶剂为 THF,样品浓度 5 mg/mL,进样量 100 μ L,温度 25 $^{\circ}$ C. 试样的织态结构采用透射电子显微镜(TEM)进行观察,试样先在甲苯中溶解制成 1% 溶液,铸成薄膜直接固定在铜网上,经 OsO₄ 染色后用日立 H-600 型透射电镜进行观察. 核磁共振氢谱测定采用 Varian Em-390 型核磁共振仪(500 MHz),溶剂 CDCl₃,内标为 TMS.

2 结果与讨论

2.1 过程控制下极性调节剂 THF 的反常规作用

在活性聚合反应中,由于 THF 的高极性作用,可以使引发剂解缔合^[6],特别是温度比较低的情况下尤其如此. 从而导致聚合反应在低温下就可以快速进行,反应速度大大加快,而且由于解缔合的作用使得所有引发剂同时作用,结果使聚合物分子量分布变窄,这已是公认的事实. 然而在聚合反应挤出过程中却违背这一公认事实. 先以经典的 St 聚合作为例子. 聚合工艺条件为,转速 100 r/min,进料速度 1.8 kg/h,在引发剂中分别加和不加 THF,聚合物分子量分布以及数均方根旋转半径(*R*)如表 1 所示.

Table 1 The effect of THF on molecular weight distribution of PS

Sample	THF/Initiaor	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	Mean square radius(nm)
PS1	0	5.66×10^4	1.38	11
PS2	6.4:1	5.69×10^4	1.64	9.8

可以看到,尽管在通常溶液聚合体系情况下,由于 THF 的引入将大大加速聚合反应和使分子量分布变窄,而在反应挤出本体情况下却反其道而行之,虽然按照设计两者分子量十分接近,但加入 THF 后,明显加宽了分子量的分布,这与溶液聚合的结果相反. 在溶液聚合中,THF 加入聚合体系后,由于其促使引发剂解缔合,所有引发剂分子几乎同时作用,因此可得到分子量分布比较窄的聚合物. 但是在反应挤出聚合过程中,情况有所不同,由于双螺杆对低粘度的物料混合效率较低,当引发剂泵入体系时,引发剂与混合单体的混合需要一定的过程,必然存在瞬时局部不均匀的状况,因此反应挤出共聚物分布要比溶液聚合宽. 当体

系加入 THF 后,引发剂立即解缔并引发反应,但此时体系尚未充分混合,因此其均匀程度显然低于未加 THF 体系,待充分混合后,因温度升高引发剂解缔合后,同时引发聚合的状况来得均匀,因此所得到的聚合物分子量反而变宽.

该推断在 S/B 共聚物的聚合中也同样得到了证实. 采用 St 与 Bd 混合加料的方式,其中 Bd 采用不同含量,转速 100 r/min,进料速度 1.8 kg/h,THF 与引发剂采用不同比例,聚合结果归纳于表 2 之中. 其中试样用 18 角度小角激光光散射仪联用 GPC 进行绝对分子量及其分布的检测,以试样 PSB1 为代表,示于图 1. 由 ¹H-NMR 谱图计算 PBd 含量以及 1,2-PBd 占 PBd 的比例,结果也列于表 2 之中.

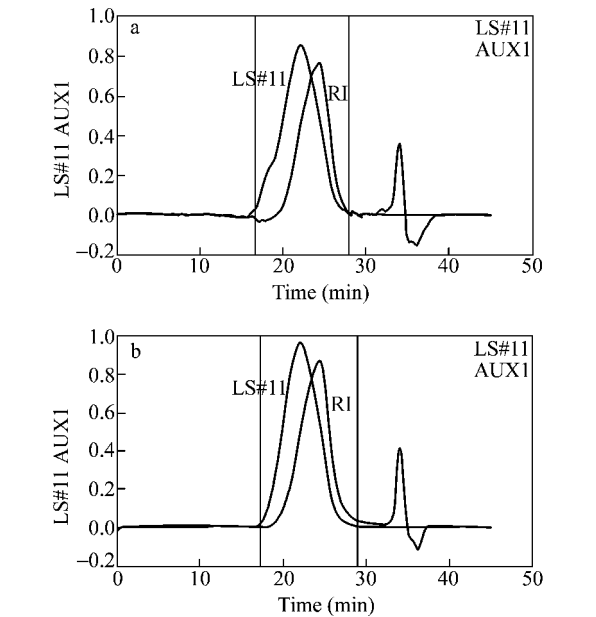


Fig. 1 GPC curves of PSB1 copolymers
a) Ratio of THF/initiator = 0 *M*_n = 4.62×10^4 , *M*_w/*M*_n = 1.59 ; b)
Ratio of THF/initiator = 6.4 *M*_n = 4.05×10^4 , *M*_w/*M*_n = 1.88 ;LS #
11 the signal of light scattering ;RI the signal of refractive index

Table 2 The effect of THF on the S/B copolymers with different content of butadiene

Sample	PBd content (wt%) ^b	THF/Initiator	<i>M</i> _n ^a	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^a	1,2-PBd (wt%) ^b
PSB1-a	8.92%	0	4.62×10^4	1.59	12.52
PSB1-b	7.66%	6.4	4.05×10^4	1.88	38.23
PSB2-a	16.62%	0	4.73×10^4	2.37	13.45
PSB2-b	14.04%	6.4	4.88×10^4	2.49	26.43
PSB3-a	23.44%	0	6.17×10^4	2.71	12.42
PSB3-b	20.03%	6.4	6.73×10^4	3.62	28.28
PSB4	12.65%	0	4.93×10^4	1.99	16.95
PSB5	11.08%	5	4.29×10^4	2.28	37.20
PSB6	10.34%	15	4.48×10^4	2.20	45.66

^a Calculated from GPC ;^b Polymerized butadiene measured by ¹H-NMR analysis^[7]

从图 1 及表 2 结果可以看出,对于不同 Bd 含量的 S/B 共聚物体系,加入 THF 后,S/B 共聚物的分子量分布比不加 THF 体系均有所加宽,该结果与上述 St 反应挤出聚合表现出同样的趋势.再者,从表 2 还可以发现,THF 量增加到一定程度后,这种趋势就表现不突出了.

这种过程控制的效果更为清晰的表现分子链降解前后的 GPC 曲线分析上,取表 2 中 PSB4、5、6 等试样,采用双键氧化降解的方法进行降解,然后用 18 角度小角激光光散射连用 GPC 进行分子量及其分布的检测,结果如图 2~4 所示,具体数据示于表 3 之中.可以看到当 THF/引发剂为 0 时, M_w/M_n 为 1.99,降解后第一主峰的 M_n 为 1.91×10^4 .当 THF/引发剂为 5 时, M_w/M_n 为 2.28,降解后第一主峰的 M_n 为 1.47×10^4 .而当 THF/引发剂为 15 时, M_w/M_n 为 2.20,降解后第一

主峰的 M_n 为 1.3×10^4 .充分表明随着 THF/引发剂摩尔比的增加,共聚物分子量分布不断加宽,而降解后第一主峰的分子量却不断减小,并且分子量分布也变窄.与上述 St 聚合趋势相同,THF/引发剂初始增加时变化显著,大量提高时作用又逐渐减小.文献[4]分析了无 THF 的 S/B 反应挤出共聚机理,加入 THF 之后,一方面促使引发聚合在较低温度的螺筒发生,这样虽然 PS 活性种分子量较低,但由于温度较低以致使此时的粘度足以包裹一定量的气相 Bd 进入聚合体系参与聚合,另一方面,THF 促进引发反应的结果也可能使部分未来得及气化的 Bd 参与聚合,这两种原因都会使 PS 第一嵌段分子量变小,参与第一嵌段聚合的 St 份额减少,为后续的嵌段留下了更多的 St 单体,保证了后续嵌段的完善.这一点可由图 2~4 的比较清楚看到.

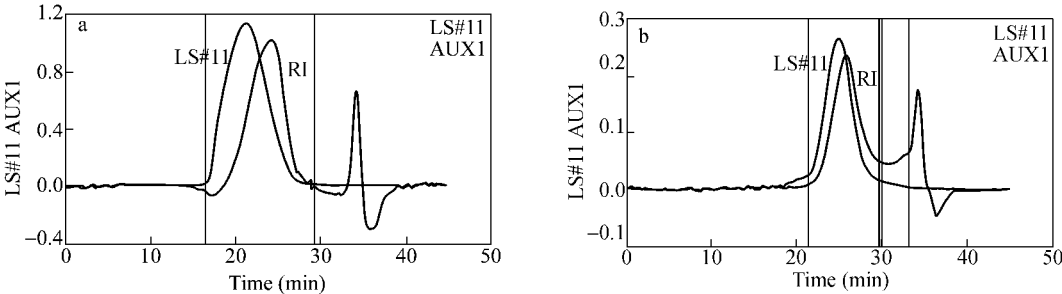


Fig. 2 GPC distribution curves of PSB4 (a) before and (b) after degradation
LS # 11 为光散射信号; RI 为折光率信号

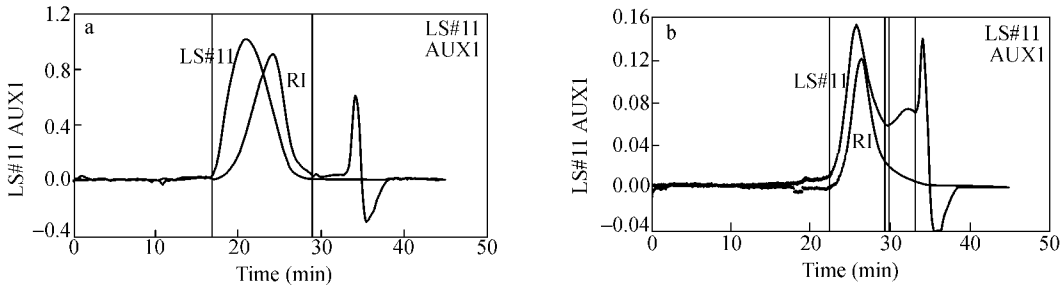


Fig. 3 GPC distribution curves of PSB5 (a) before and (b) after degradation
LS # 11 为光散射信号; RI 为折光率信号

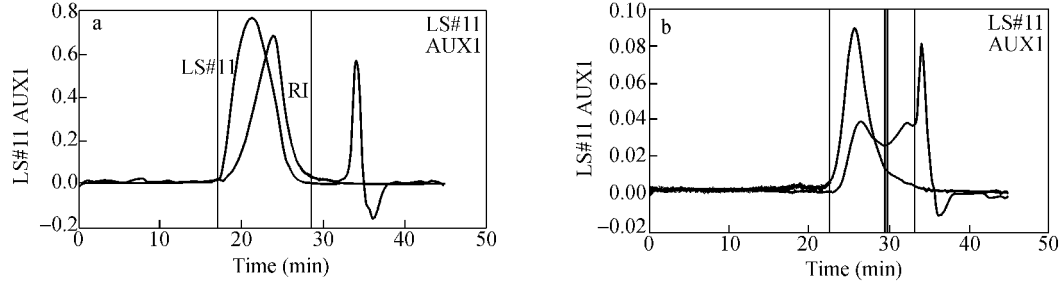


Fig. 4 GPC distribution curves of PSB6 (a) before and (b) after degradation
LS # 11 为光散射信号; RI 为折光率信号

Table 3 The effect of ratio (THF/initiator) on the S/B copolymers with the same content

Sample	THF/ initiaor	M_n	M_w/M_n	R (nm)
PSB4	Before degradation	0	4.93×10^4	1.99
	After degradation	0	1.91×10^4	1.42
PSB5	Before degradation	5:1	4.29×10^4	2.28
	After degradation	5:1	1.47×10^4	1.28
PSB6	Before degradation	15:1	4.48×10^4	2.20
	After degradation	15:1	1.30×10^4	1.36

2.2 过程控制与反应机理

表 2 显示了在 THF/引发剂不同摩尔比情况下 S/B 共聚物中聚 1,2-PBd 结构占总 PBd 的含量。可以看到随着 THF 用量的增加,1,2-PBd 结构占总 PBd 的含量越来越大,这说明 THF 对反应挤出负离子聚合的作用机理与其对通常负离子溶液聚合机理是相同的。从而表明聚合反应挤出并不改变经典聚合的机理,而仅仅是过程控制通过反应的动力学来实现对聚合物分子结构进行控制的。出现与负离子溶液聚合相反的现象,如随着 THF 量的增加不是使 PS 或 S/B 共聚物分子量分布变窄反而变宽的现象,完全是因为聚合过程中混合速度与均布等‘过程’因素控制的原因。

不过从表 2 可以发现,THF 用量增加对聚合物结构的影响开始时十分明显,量多以后反而变得不明显了,例如图 5 所示。表现了在 PSB4~6 系列中 THF/引发剂摩尔比与 1,2-PBd 结构占总 PBd 含量百分比的对应关系。

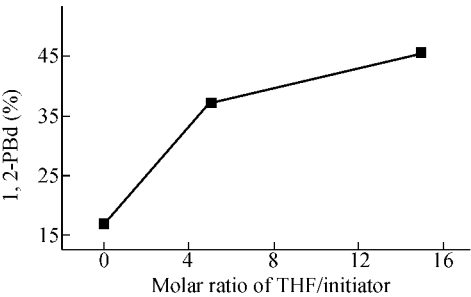


Fig. 5 The relation between ratio of THF/Initiator and the content of 1,2-PBd

这一现象与负离子溶液聚合中 THF 含量对 S/B 共聚物内 1,2-PBd 含量近似成线性的影响结果不同,而是在用量较大的范围内作用反而变得不突出了。这是由于聚合温度的设置沿物流方向从 40℃逐步升高,螺筒聚合区域的温度逐步达到 180~200℃,而 THF 的沸点是 66℃,在挤出机温度超过 THF 沸点的聚合区域,聚合体系中的 THF 大量气化到气相中,而且含量取决于 THF 在两相

中的分配系数。因此,熔体中实际的 THF 含量并不很高,而且 THF 起作用的区域主要是在温度较低的螺段。到温度较高的螺段时,聚合体系中 THF 的含量实际就是该温度下体系容许的平衡浓度了。可见,反应机理并没有改变,只是体系的相平衡等过程因素起到了控制作用。

2.3 过程控制的织态结构验证

结合共聚物内部的织态结构分析可以进一步证实上述过程控制的论断。表 2 中的共聚物试样配成甲苯溶液,直接在载有碳膜的透射电镜网上成膜,再经四氧化钨染色。图 6 和图 7 为分子量较小,Bd 含量分别较低(PSB1)和较高(PSB3)试样的 TEM 照片。其中‘a’和‘b’分别表示试样聚合过程中‘未加’和‘加了’THF。上述研究中^[4]已经证实了分子量较小的 S/B 共聚物其 TEM 照片中包含直径 1~2 nm 以及 100 nm 左右的两种 PBd 分离相,而这 4 个样品的 TEM 照片同样也包含大小两种 PBd 分离相。对比 4 个样品的 TEM 照片可以发现,不管加不加 THF,高 Bd 含量的样品与低 Bd 含量的样品相比其 PBd 相尺寸大而且密,从含量高低考虑这很自然。但是从 TEM 照片可以看出,不管 Bd 含量的多寡,加了 THF 的样品要比未加者 PBd 分离相细小而且均匀,也就是说 THF 的加入导致 PBd 相尺寸变得细小均匀。这与上述 GPC 分析的结果是完全一致的。进一步证明了过程控制

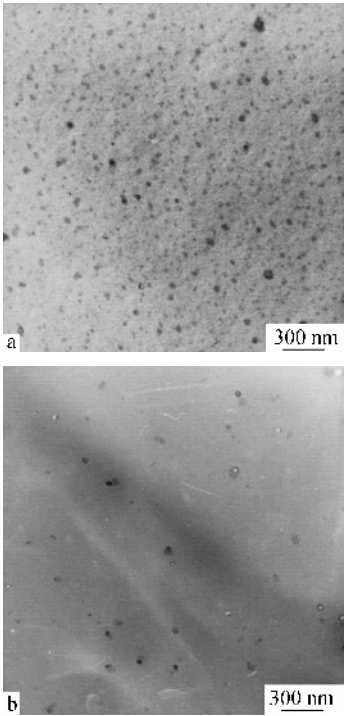


Fig. 6 TEM photographs of the copolymer of SB
a) PSB1-a ; b) PSB1-b

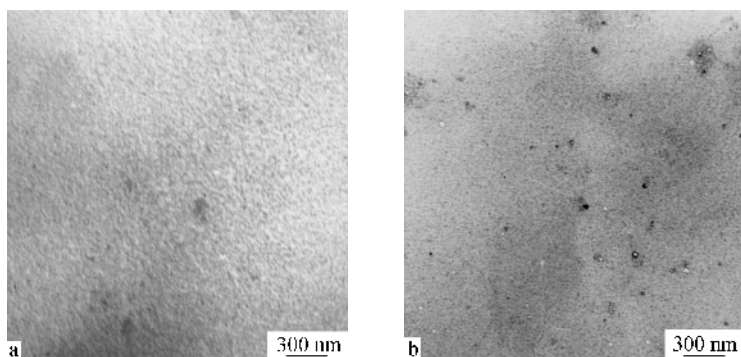


Fig. 7 TEM photographs of the copolymer of SB
a) PSB3-a ; b) PSB3-b

推断的成立.

为了进一步观察极性调节剂 THF 对 S/B 共聚物 PBd 相结构梯度的影响,将表 2 中 PSB4 ~ 6 系列试样,用上述实验方法制样,进行 TEM 观察,结果如图 8 所示.可以看出随着 THF 含量的增

加, PBd 橡胶球变小而且分布趋向均匀,但当 THF 含量超过一定值后这种变化不再明显.这同样是因为上述的 THF 沸点只有 66℃ 在后面温度较高螺旋段挥发的原因,这也和前面的 GPC 以及 ^1H -NMR 分析结果相吻合.

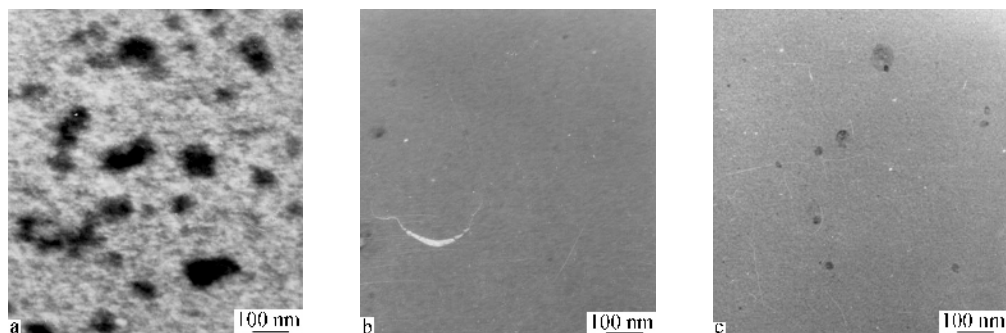


Fig. 8 TEM photographs of the SB copolymer
a) PSB4 ; b) PSB5 ; c) PSB6

作为 PBd 相结构分布均匀性的旁证,从共聚物分子链数均方根旋转半径予以考证,参见图 9,数据列于表 3 之中.由图 9 可以看到,随着 THF/引发剂摩尔比的增加,共聚物的数均方根旋转半径逐步减小趋平.如图 2 ~ 4 所讨论,由于 THF/引发剂摩尔比的提高,使聚合速度很快,一方面促使引发聚合在较低温度的螺筒发生,这样虽然 PS 活性种分子量较低,但由于温度较低以致使此时的

粘度足以包裹一定量的气相 Bd 进入聚合体系参与聚合,另一方面,THF 促进引发反应的结果也可能使部分未来得及气化的 Bd 参与聚合,这两种原因都会使 PS 第一嵌段分子量变小,参与第一嵌段聚合的 St 份额减少,为后续的嵌段留下了更多的 St 单体,保证了后续嵌段的完善.结果使 PBd 嵌段较为均匀地分布在分子链各段,分子链变得更为柔软,最终令数均方根旋转半径减小.但在 THF 加入量进一步增加时,由于 1,2-PBd 含量也进一步增加,其分子链相对刚度要大一些,以至于高 THF 含量时数均方根旋转半径反而又有所回升.这些都与上述各种研究结果是吻合的.

综上所述,在反应挤出聚合条件下,随着极性调节剂 THF 的加入与传统溶液聚合体系相反,使聚合分子量分布变宽,但使 St 第一嵌段分子量减少,分布变窄, PBd 相的橡胶球尺度减小,且均匀.在聚合机理上并没有任何改变,而只是聚合过程

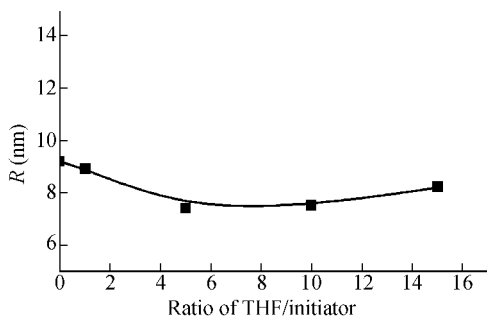


Fig. 9 Relation between ratio of THF/initiator and R

因素起到了控制的作用.

REFERENCES

- 1 Zhang Ying(张鹰), Yan Wei(烟卫), Gao Shishuang(高世双), Zheng Anna(郑安呐), Han Zhewen(韩哲文). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5): 677 ~ 681
- 2 Gao S, Zhang Y, Zheng A, Xiao H. Polym for Adv Tech, 2004, 15: 185 ~ 191
- 3 Gao S, Zhang Y, Zheng A, Xiao H. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 2265 ~ 2270
- 4 Zhou Yingjian(周颖坚), Zhang Kai(张锴), Sun Gang(孙刚), Wei Dafu(危大福), Zheng Anna(郑安呐). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (3): 437 ~ 442
- 5 Yu Y S, Jérôme R, Fayt R, Teyssié Ph. Macromolecules, 1994, (27): 5957 ~ 5963
- 6 Ying Shengkang(应圣康), Guo Shaohua(郭少华). Ionic Polymerization(离子型聚合). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1988. 230 ~ 240
- 7 Mao Shizhen(毛诗珍), Wang Dehua(王得华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1990, (1): 110 ~ 114

THE EFFECT OF PROCESS CONTROL ON THE MICROSTRUCTURE OF STYRENE/BUTADIENE COPOLYMERS IN REACTION EXTRUSION

SUN Gang, ZHOU Yingjian, ZHANG Kai, LIU Caiqin, ZHENG Anna

(Materials School of Science and Technology, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract By means of a closely intermeshing twin-screw extruder as the reactor, the mixture of styrene (S) and butadiene (B) as the monomer and THF as the polar catalyst, a copolymer (S/B) was synthesized by bulk polymerization with the organic lithium initiator. The PB chain of copolymers was cleaved by reaction with hydrogen peroxide in the presence of osmium tetroxide, then the small molecules were removed out of the system by purification. The copolymers and the segments after oxidization were characterized by GPC cooperating with a multi-angle laser light scattering instrument (MALLS). It was found that the molecular weight distributions of the S/B copolymers were broadened, on the other hand, the molecular weights of the segments after oxidization decreased by addition of THF. The content of 1,2-PB was derived from $^1\text{H-NMR}$. It was confirmed that the content of 1,2-PB increased obviously as THF was stepped up, but to a great extent the trend of increasing was slow down. Cooperated with the survey of TEM photographs, it was confirmed that the phase of polybutadiene was minished by THF, and its distribution was more uniform. So it could be concluded that the basic mechanism of anionic polymerization during reactive extrusion was consistent with that in anionic solution polymerization, the difference only resulted from process factors during the reactive extrusion.

Key words Reactive extrusion, Styrene, Butadiene, THF