

苯乙烯/丁二烯聚合反应挤出多嵌段共聚物结构表征 及共聚机理的研究*

周颖坚 张 镨 孙 刚 危大福 郑安呐**

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 以双螺杆挤出机为反应器,采用丁二烯(B)与苯乙烯(S)混和单体,以有机锂为引发体系,本体一步合成了 S/B 多嵌段共聚物.采用过氧化氢在四氧化钨作用下对聚合物分子链进行了深度氧化,然后通过精制除去氧化降解产生的低分子物.¹H-NMR 和 FT-IR 分析表明共聚物中的双键全部被氧化断裂,而共聚物中聚苯乙烯的链节并未破坏.利用 18 角度小角激光光散射仪(MALLS)联用 GPC 对氧化降解后的聚苯乙烯碎片进行了分析,证明共聚物分子是由 1 条 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$ 分子量的聚苯乙烯链段连接着数十个(S-B)嵌段的结构. TEM 分析表明调节反应过程的工艺条件可以控制共聚物的织态结构.

关键词 反应挤出, 苯乙烯, 丁二烯, 多嵌段共聚物, 机理

以 SBS, SIS 为代表的热塑性弹性体和 K-树脂等近年来发展迅速,在众多领域获得了越来越广泛的应用,呈快速增长趋势.这些树脂的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和环境污染为代价.笔者等以 $\phi 35$, 长径比为 40 的同向啮合型双螺杆挤出机作为反应器,采用苯乙烯和丁二烯混合单体作为原料,通过本体聚合反应挤出得到了一种其他聚合方法无法得到的多嵌段共聚物^[1-3].然而在传统的溶液釜式聚合技术中,在相应的反应体系条件下,由于丁二烯的竞聚率大约是苯乙烯的数千倍以上,所以聚合结果应是丁二烯首先自聚,待其耗尽后,再嵌段上苯乙烯的链节.但在聚合反应挤出条件下,却得到了完全不同的结果.通过理论计算与推测证实该聚合物不是 2 个嵌段,而是数十个嵌段.为此提出了一种聚合机理,即当苯乙烯与丁二烯混合单体进入挤出机后,由于温度远高于丁二烯的沸点,丁二烯一进入挤出机马上就气化,所以首先聚合的反而是苯乙烯.当体系达到一定粘度且能包住气泡时,在螺杆的捏合作用下,丁二烯再以一个个气泡的形式进入体系参与聚合,从而形成纳米尺度的嵌段^[3].本文通过实验对这一推断进行验证.

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分数小于 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分数小于 1×10^{-7} ,再与精制后的苯乙烯按一定比例配成混和单体.有机锂引发剂,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,质量分数 $\geq 99.8\%$.苯:分析纯,上海化学试剂公司.30%过氧化氢,分析纯,上海化学试剂公司.聚苯乙烯样品:镇江奇美化工有限公司 Polyex 奇美硬胶(general purpose polystyrene).

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($L/D = 40$, $D = 35$ mm),上海化工机械四厂生产.

1.3 合成工艺

反应挤出合成工艺流程如图 1 所示,存储于储罐(7)中的丁苯混合单体由高压计量泵(9)经截止阀泵入挤出机中,储罐(8)中的有机锂引发剂由计量泵(10)泵入挤出机中.挤出机为严格密封体系,机身部分由 8 个螺段组成,各螺筒温度自进料口的 30 ~ 40℃至口模处的 200℃左右均由计算机精确控制.混合单体在挤出机中完成聚合后,经口模挤出,于水槽冷却后直接造粒.

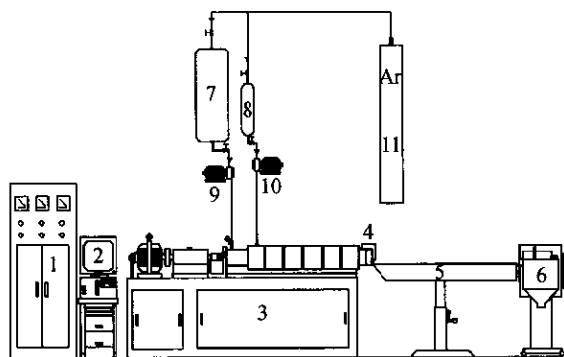


Fig. 1 Experimental process for reactive extrusion of styrene copolymers
1) Control system; 2) Process computer; 3) SHL-35; 4) Die; 5) Water bath; 6) Granulator; 7) Monomer mixtures container; 8) Initiator container; 9) Metering pump for monomer; 10) Metering pump for initiator; 11) Argon

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.

本文采用固定丁苯混合单体的质量流量, 通过调节有机锂引发剂的质量流量以及改变丁苯混合单体中丁二烯含量的方法, 合成不同分子量、不同丁二烯含量的丁苯共聚物样品, 如表 1 所示.

Table 1 $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ and butadiene content of styrene polymers

Sample	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a$	Butadiene content(wt%) ^b
PS ^c	10.8	2.25	0
PSB3-9	3.23	2.07	9.1
PSB14-9	14.2	2.50	9.5
PSB3-14	3.17	2.89	14

^a Calculated from GPC; ^b Measured by ¹H-NMR; ^c Product of Chi Mei corporation

1.4 丁苯共聚物的氧化降解

先将 S/B 多嵌段共聚物样品 (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 四氧化锇苯溶液, 加热到 90℃, 连续搅拌反应 2 h, 参见文献[4]. 最后, 通过减压蒸馏脱除溶剂以及 S/B 多嵌段共聚物降解产物中的小分子, 收集 S/B 多嵌段共聚物降解后的苯乙烯嵌段碎片大分子.

1.5 聚苯乙烯样品提纯及氧化降解处理

实验所用 PS 均聚物样品由镇江奇美化工有限公司生产, 在分析之前, 先进行纯化处理, 将 PS 均聚物样品溶于甲苯, 用大量的甲醇将聚合物沉淀析出, 滤去溶液后, 再用乙醇洗涤, 除去样品中所含的助剂, 在 50℃ 烘箱中烘干至恒重.

纯化后的聚苯乙烯样品采用与丁苯共聚物样品相同方法进行氧化降解处理.

1.6 分析及测试

聚合物绝对分子量及其分布采用 DAWN EOS 型多角度小角激光光散仪 (18 角度) 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, 样品浓度为 5 mg/mL, 进样量 100 μ L, 温度为 25℃. 聚合物的红外光谱表征采用 NICOLET 2DSX FT-IR 红外光谱仪, 溶剂为 THF, 溴化钾盐片涂膜经干燥后进行测定. 核磁共振氢谱测定采用 Varian Em-390 型核磁共振仪 (500 MHz), 溶剂 $CDCl_3$, 内标为 TMS. 试样的织态结构采用 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 OsO_4 染色后用日立 H-600 型透射电镜进行观察.

2 结果与讨论

2.1 多嵌段共聚物氧化降解反应

多嵌段共聚物的推测结构如图 2 所示, 用目前的分析手段尚难对其结构进行表征, 所以拟采用四氧化锇与过氧化氢配合的氧化断链技术使丁二烯嵌段的双键全部断裂, 并对聚苯乙烯嵌段的碎片进行分析. 用 ¹H-NMR 分析了氧化降解前后的 PSB3-14 试样, 结果表明氧化降解前为 4.75 ~ 5.75 范围双键的吸收在氧化降解后全部消失, 从而证实了双键完全断裂. 而两个较强的表示聚苯乙烯苯环 5 邻氢特征吸收峰 ($\delta_1 = 6.5$, $\delta_2 = 7.00$), 以及较弱的表示非纯苯乙烯相连的苯环 5 邻氢特征吸收峰 ($\delta_3 = 7.14$) 则几乎都无变化, 表明聚苯乙烯分子链节并未受到破坏. $\delta_4 = 1 \sim 2.7$ 处饱和碳氢特征吸收产生了较大的改变, 从而表明原分子链结构已遭到较大的破坏.

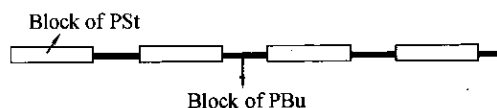


Fig. 2 The image of the molecule chains of multiblock copolymer of SB

氧化降解前后的 PSB3-14 试样的 FT-IR 分析结果分别如图 3 与图 4 所示。从降解后 $2800 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 表现聚苯乙烯 C—H 键的特征吸收,以及 $1970, 1840 \text{ cm}^{-1}$ 表现苯环单取代的组合频吸收,明确地表明聚苯乙烯链段的存在。而 $1700 \sim 1760 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $2700 \sim 2740 \text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收表明,降解后 S/B 共聚物中的确产生了原来结构内本不存在的羧基、酯基以及醛基,符合传统相关降解反应的机理^[5],如式 1 所示。

为了进一步考查上述氧化降解处理过程是否对聚苯乙烯嵌段产生影响,对聚苯乙烯均聚物也进行了同样的氧化降解实验,降解前后的 GPC 分析结果如图 5 所示,图中 LS # 11 为多角度小角激

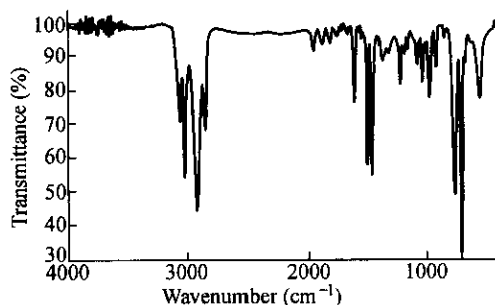


Fig. 3 FT-IR spectrum of PSB3-14 before degradation

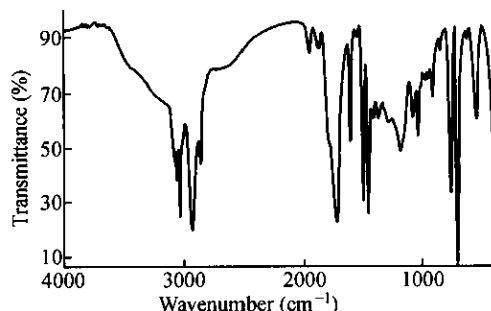
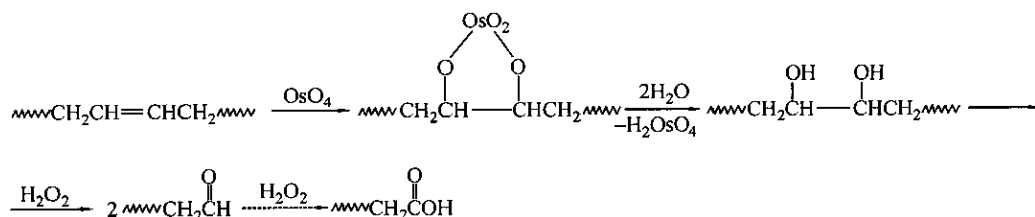


Fig. 4 FT-IR spectrum of PSB3-14 after degradation



Scheme 1 Degradation of styrene-butadiene multi-block copolymer

光光散仪第 11 号检测器的光散射信号曲线,它对分子量较大的聚合物测试精度比较高;AUX1 为示差折光计信号(RI)的曲线,它对分子量较小的聚合

物测试精度比较高,由图可见,降解前后的分子量及其分布无明显变化,这证明本文采用的氧化降解实验对丁苯共聚物中的聚苯乙烯嵌段没有影响。

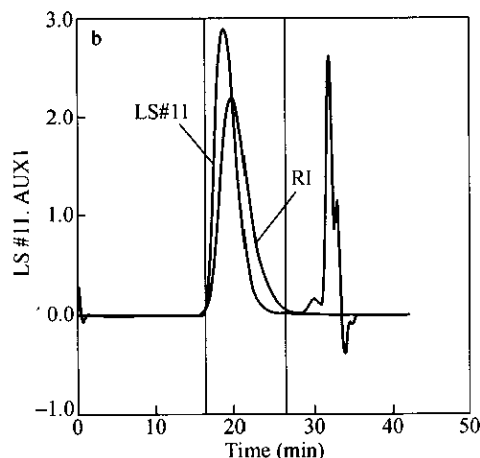
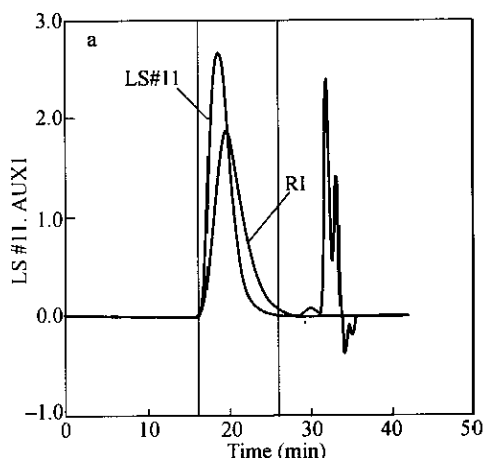


Fig. 5 GPC distribution curves of PS before (a) and after (b) degradation

a) $\bar{M}_n = 1.08 \times 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.25$; b) $\bar{M}_n = 1.05 \times 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.23$

LS # 11: the signal of light scattering; AUX1: the signal of refractive index(RI)

2.2 多嵌段共聚物氧化降解前后的 GPC 分析

将降解前后的试样用 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,结果如图 6~8 所示.其中,PSB3-9 降解前为单分子量分布(图 6a),而降解后主体部分聚苯乙烯 $\bar{M}_n$ 为 1.33×10^4 , $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 为 1.83,第二部分由 $\bar{M}_n$ 约为 7100 宽分布聚苯乙烯组成(图 b).其次,丁二烯含量与试样 PSB3-9 相近,仅分子量大一些的试样 PSB14-9,降解前也是单分子量分布(图 7a),然而降解后主体部分聚苯乙烯 $\bar{M}_n$ 为 4.6×10^4 , $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 为 2.03.第二部分 $\bar{M}_n$ 约为 3750,相对试样 PSB3-9 在总分布中占有更大的比例,且分布稍窄(图 7b).再者,与试样 PSB3-9 相比丁二烯含量增加为 14%的多嵌段共聚物 PSB3-14,降解前属于单分子量分布组成(图 8a).降解后主体部分聚苯乙烯 $\bar{M}_n$ 为 1.34×10^4 , $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 为 1.50,第二部分 $\bar{M}_n$ 约为 3920,分布相对试样 PSB3-9 在总分布中也占有更大的比例,同样分布也稍窄(图 8b).比较试样降解前后的 GPC 结果,可以看到,降解前试样的 GPC 谱图都只出现一个峰,氧化降解处理

后得到的聚苯乙烯嵌段碎片的 GPC 谱图又都同样出现了双峰,因此可以得知丁苯共聚物高分子链中既含有比较长的聚苯乙烯嵌段,也有长度较短的聚苯乙烯嵌段,前者分子量较大,占有的质量份数也较大.这充分证实了先前的推断,以混合单体加料形式得到的 S/B 共聚物为多嵌段结构,而且须当聚合体系内苯乙烯聚合到一定分子量,使液相体系达到一定粘度后,才可有效地包裹住丁二烯气泡,进而使气泡内的丁二烯扩散至液相中参与聚合反应,从而得到多嵌段纳米尺度分布共聚物.进一步比较样品 PSB3-9 和 PSB14-9 降解后的 GPC 数据还可发现,丁二烯含量相同,当丁苯共聚物分子量增加时,降解后分子量较大部分的聚苯乙烯嵌段碎片的分子量也随之增加,这说明分子量较大的 PSB14-9 在聚合过程中,当其聚合体系的粘度达到可使气相丁二烯单体参与反应时,体系中聚苯乙烯活性种的分子量更大,但所占的质量份数却较少.比较样品 PSB3-9 与 PSB3-14 降解后的 GPC 数据却发现,丁苯共聚物分子量基本相同,丁二烯含量略有增加时,降解后分子量

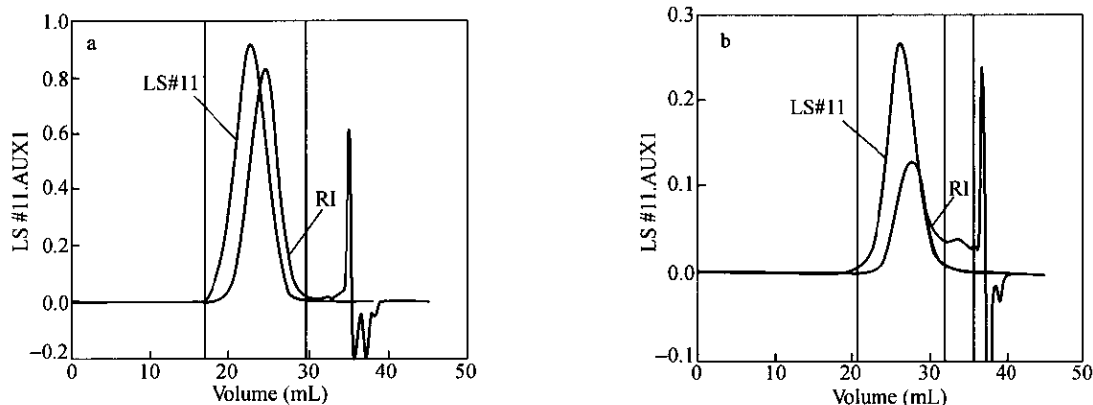


Fig. 6 GPC distribution curves of PSB3-9 before (a) and after (b) degradation
LS # 11: the signal of light scattering; AUX1: the signal of refractive index(RI)

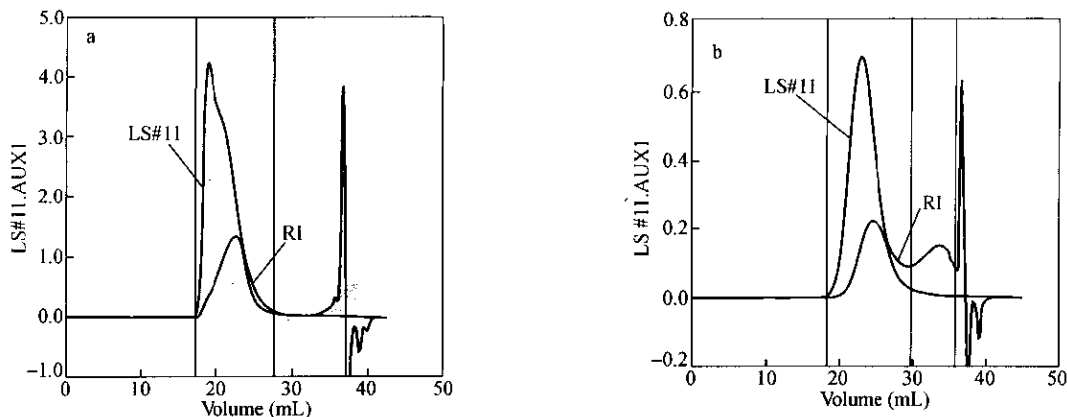


Fig. 7 GPC distribution curves of PSB14-9 before (a) and after (b) degradation
LS # 11: the signal of light scattering; AUX1: the signal of refractive index(RI)

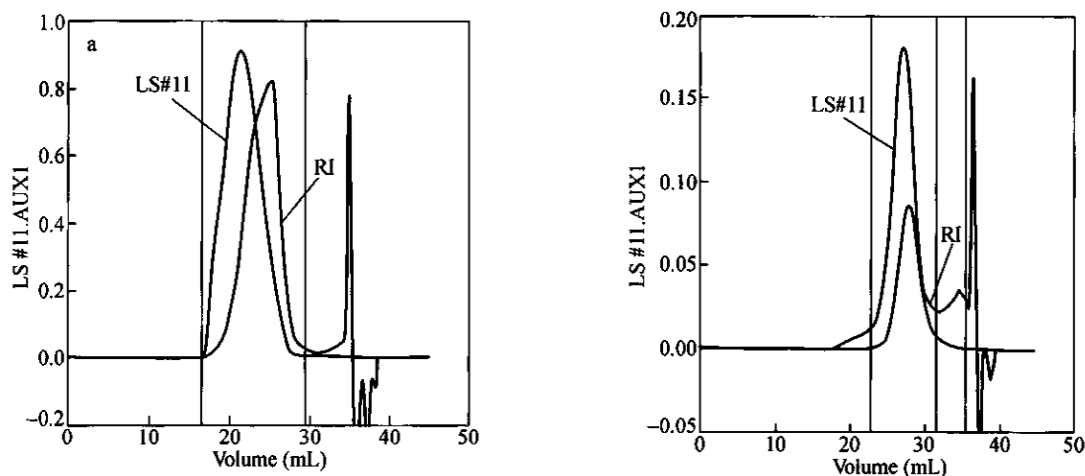


Fig. 8 GPC distribution curves of PSB3-14 before (a) and after (b) degradation
LS # 11: the signal of light scattering; AUX1: the signal of refractive index (RI)

较大部分的聚苯乙烯嵌段碎片的分子量变化并不明显,但随着丁二烯含量的增加,前期嵌段聚合的分子量较大部分的质量份数相对较小,而后期嵌段聚合的分子量较小部分的质量份数明显提高。

2.3 多嵌段共聚物的织态结构

PSB3-9 及 PSB14-9 未降解试样的 TEM 照片如图 9(a, b) 所示。可以看到,分子量较大试样 PSB14-9 的聚丁二烯嵌段大小较为均匀,且分布

也较均匀。而分子量小的试样 PSB3-9, 聚丁二烯分成为 1~2 nm 大小的嵌段和大到 100 nm 左右嵌段两种结构。前面结果已得知,丁二烯多嵌段的形成是当聚合体系内苯乙烯聚合达到一定粘度后,丁二烯方以一个个气泡的形式进入体系参与聚合,从而得到多嵌段共聚物的。由 1.3 节合成工艺得知共聚物分子量大小的设计是通过提高或降低混合单体与引发剂的质量流量比例来实现的。可见分子量大者,活性种的数量少,聚合速度慢,而分子量小者则反之。聚合体系粘度的大小可以通过两种方式来控制,其一是增大引发剂流量,产生较多的聚苯乙烯活性种,聚苯乙烯分子量虽都不大,但转化率高,从而达到一定粘度;另一种是减少引发剂流量,使产生的聚苯乙烯活性种较少,虽然转化率较低,但聚苯乙烯活性种的分子量高,也可达到一定粘度。分子量较小的试样 PSB3-9 的聚合类型属于前一个形式,早期大量苯乙烯单体聚合,虽然聚合速度较快,体系温度上升较高,但分子量并不高,体系的粘度并不是很大,因此对气相丁二烯的包裹能力也不强,气相的丁二烯只有少量进入液相参与初期的聚合反应,形成很小的嵌段,结果开始主要是以苯乙烯聚合为主,当苯乙烯单体基本耗尽时,气相中还残余的较多的丁二烯单体未参与聚合反应,这些气相中的丁二烯单体最终被粘度较大的熔体包裹参与聚合反应,形成最终的嵌段,得到一个个大的球。在聚合时以低的单体/引发剂比,并把螺杆元件排列设计成较短的停留时间以及在近口模处再设计熔体高压区,即可实现这种球状结构。而分子量较大的试样 PSB14-9 的聚合类型属于后一种形式,当体系粘

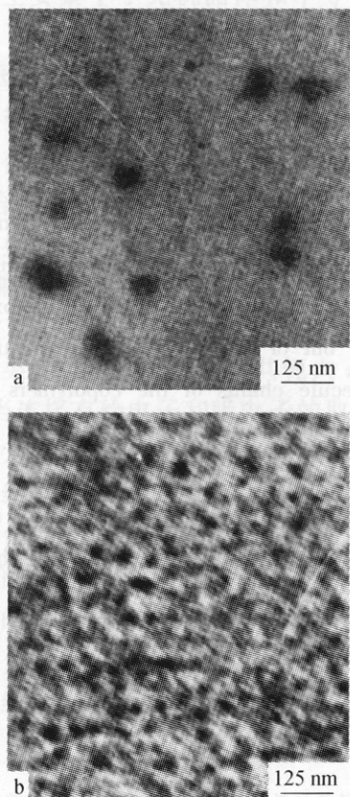


Fig. 9 TEM photographs of the multiblock copolymer of SB
a) PSB3-9; b) PSB14-9

度达到可以有效包裹气相丁二烯单体进入液相参与聚合反应的时候,体系的粘度是少量较高分子量的聚苯乙烯活性种所作的贡献,体系中还存在大量未聚合的苯乙烯单体,虽然总聚合速度不快,但苯乙烯单体消耗少,丁二烯大量参与聚合时,苯乙烯单体的残余量较多,可以保证后续的聚丁二烯嵌段大小比较均匀,该聚合体系的实施与 PSB3-9 正好相反,一是高单体/引发剂比,二是将螺杆元件排列设计成较长的停留时间和多个熔体高压区.织态结构的 TEM 照片与 GPC 分析结果十

分吻合.

采用苯乙烯和丁二烯混合单体作为原料,通过本体聚合反应挤出得到的多嵌段共聚物,是由于高竞聚率单体丁二烯在挤出机中首先气化,再以气泡形式进入体系参与聚合而形成的.多嵌段共聚物中的橡胶可以成为球径 1 ~ 2 nm、20 ~ 30 nm 或 100 nm 左右尺度的分散相,苯乙烯第一嵌段分子量较大有利于聚合体系形成大小相同,分散均匀的多嵌段共聚物.

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 Yu Y S, Jérôme R, Fayt R, Teyssié Ph. *Macromolecules*, 1994, (27): 5957 ~ 5963
- 5 Xing Qiyi(邢其毅), Xu Ruiqiu(徐瑞秋), Zhou Zheng(周政). *Fundamentals of Organic Chemistry*(基础有机化学). Beijing(北京): People's Education Press(人民教育出版社), 1980. 125 ~ 127

STUDIES ON THE STRUCTURE AND FORMING MECHANISM OF STYRENE/BUTADIENE MULTI-BLOCK COPOLYMERS POLYMERIZED BY REACTIVE EXTRUSION

ZHOU Yingjian, ZHANG Kai, SUN Gang, WEI Dafu, ZHENG Anna

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

Abstract By means of the closely intermeshing twin-screw extruder as the reactor and the mixed styrene (S) and butadiene (B) as the monomer, a novel multi-block copolymer (S/B) was synthesized by bulk polymerization with the organic lithium initiator. The PB blocks of copolymers were cleaved by reaction with hydrogen peroxide in the presence of osmium tetroxide, then the small molecules were removed out of the system by purification. It was confirmed by $^1\text{H-NMR}$ and FTIR, that the double bonds in the molecule chains of the copolymers were fully oxidized, on the other hand, the segments of polystyrene in the molecules of the copolymers were kept intact. The segments of polystyrene after oxidization were characterized by GPC cooperating with the multi-angle laser light scattering instrument (MALLS). It was found that the molecule of the copolymers was made of a segment of polystyrene with M_n of $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ linking tens of S-B blocks. Cooperated with the survey of TEM photographs, it was confirmed that processing could decide the structure of the polymer molecules.

Key words Reactive extrusion, Styrene, Butadiene, Multi-block copolymer, Mechanism