

·快报·

丁基锂引发聚合无规立构聚苯乙烯 DSC 曲线的比较研究*

王 松^{1,2} 戴庆平¹ 程铭时^{1**}

(南京大学化学系 南京 210093¹, 北京理工大学材料中心 北京 100081²)

关键词 无规立构聚苯乙烯, DSC 分析, 稀溶液

无规立构聚苯乙烯主链上不对称碳原子的构型是无规分布的, 通常被认为是典型的非晶聚合物. 一些研究者曾在热分析实验中发现从稀溶液中获得无规立构聚苯乙烯样品 DSC 扫描曲线 T_g 附近显现吸热峰, 认为这些样品中存在某种局部有序区或准晶结构^[1]. 如何理解这种非晶高分子中存在的局部有序区或准晶结构对于研究高分子聚集态结构具有重要意义. 本文对不同分子量 ($M_n = 10^2 \sim 10^6$) 丁基锂引发聚合制备的窄分布无规聚苯乙烯样品在 T_g 附近热性质进行比较研究, 发现只有分子量大于 10^3 时 DSC 分析中才能检测到吸热峰, 而在同样制样和检测条件下得到的低聚物 DSC 谱图则不存在到吸热峰, 这一转折分子量 10^3 恰巧与 ^{13}C -NMR 分析中发现的这一系列无规聚苯乙烯样品立构分布的转折分子量相同^[2].

1 实验部分

窄分布无规立构聚苯乙烯样品由南京大学化学系制备, 采用正丁基锂为引发剂, 苯为溶剂, 聚合完成后加入过量乙醇作为沉淀剂^[3]. 用体积排除色谱 (SEC) 测定各样品的分子量及分布指数见表 1^[4].

Table 1 Molecular properties, solution specifications, melting peak temperatures and areas for aPS samples

Sample	M_n $\times 10^{-4}$ (SEC)	M_w/M_n (SEC)	T_m ($^{\circ}\text{C}$) (DSC)	ΔH (J/g) (DSC)	$\Delta H^{(1)}$ (J/g) (DSC)	$[\eta]^{(4)}$ (mL/g)	C^* (g/mL)	$C^{(3)}/C^*$
A	0.046	1.25	—	—	—	2.62	0.38	0.05
B	0.075	1.15	—	—	—	2.97	0.34	0.06
C	0.28	1.04	78.2	9.41	11.76	4.65	0.22	0.07
D	0.49	1.04	89.1	6.53	9.83	7.17	0.14	0.1
E	0.69	1.04	90.7	5.56	—	8.68	0.12	0.1
F	0.97	1.04	92.3	5.48	8.16	10.58	0.095	0.2
G	2.16	1.04	98.5	2.13	—	17.85	0.056	0.3
H	26.7	1.04	102	0	—	113.8	0.0088	1.7
I	155	1.09	107	0	—	416.1	0.0024	6

1) liquid N_2 as refrigerant in DSC measurement

* 1998-07-02 收稿, 1998-07-31 修稿; 国家科委“攀登计划”和国家自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人

2 结果与讨论

图 1~3 是 9 个不同分子量窄分布聚苯乙烯样品的 DSC 分析曲线. 由于室温下分子量低于 10^3 的样品是液体, 图 1 和图 2 中 DSC 分析采用液氮做制冷剂. 样品的分子量较高时改用电制冷(图 3). 对于分子量为 460 和 750 的低聚物, DSC 谱图上只存在典型的无定形聚合物的台阶型曲线(图 1), 而在完全相同的测试条件下得到的分子量为 2800~9700 的齐聚物 DSC 谱图玻璃化转变处显现明显的类似于结晶聚合物的尖锐吸热峰(图 2). 图 3 是分子量为 2800~1550000 样品的 DSC 分析图. 从图 3 中看到, 分子量大于 1000 的样品 T_g 附近吸热峰熔点随分子量减小而降低, 而吸热峰热焓随分子量减小而增加, 重复扫描时吸热峰消失.

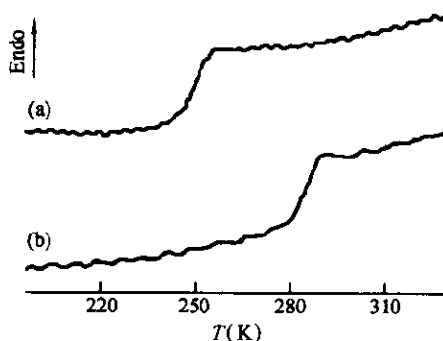


Fig. 1 DSC traces of aPS samples (a) $M_n = 460$, (b) $M_n = 750$

Schreiber 等人^[1]曾提出从稀溶液($C/C^* < 1$)获得的聚合物样品分子链间缠结少, 链段易于有序排列从而形成了局部有序区. 这一观点较好地解释了分子量大于 10^3 的无规聚苯乙烯样品热分析结果. 但是, 不能说明为什么分子量低于 10^3 的低聚物 DSC 分析中检测不到吸热峰. 聚合物的性质取决于其结构. 我们用 ^{13}C -NMR 方法对这一系列不同分子量样品的立体结构进行测定, 发现分子量低于 10^3 的低聚物中间同立构含量低于 20%, 而分子量大于 10^3 的齐聚物, 高聚物样品间同立构含量大约在 30~40%^[2]. 将 DSC 与 ^{13}C -NMR 分析结果比较不难看出, 间同立构含量高的样品 DSC 曲线上有吸热峰存在, 间同立构含量低的样品, DSC 分析中检测不到吸热峰. 由此我们可以推测, aPS 样品 DSC 分析中检测到类似于结晶的吸热峰是样品中间同立构段所做的贡献.

本文用于 DSC 分析的不同分子量的窄分布 aPS 样品直接从溶液聚合获得, 体系的浓度 $C = 1 \sim 2\%$, 根据聚苯乙烯在苯中的特性粘数 $[\eta]$ 可以估算的接触浓度 C^* , 从而计算相对浓度 C/C^* . 从表 1 数据看出, C^* 随分子量的增加而减小, 相对浓度 C/C^* 随分子量的增加而增大, 即分子量的增加使分子链间缠结穿透程度增大, 局部有序区的形成变得困难, 因此在图 2~3 中我们看到 DSC 曲线上吸热峰热焓随分子量增加而减小, 对于分子量为 10^3 的样品 C, D, E 和 F, $C/C^* \approx 0.05 \sim 0.2$, DSC 曲线上有明显的吸热峰; 而分子量大于 10^5 时, $C/C^* > 1$, 吸热峰热焓近似为零. 但如果将这些高分子量的样品配置成

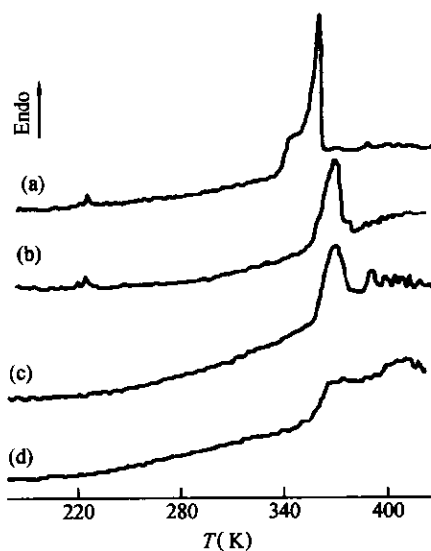
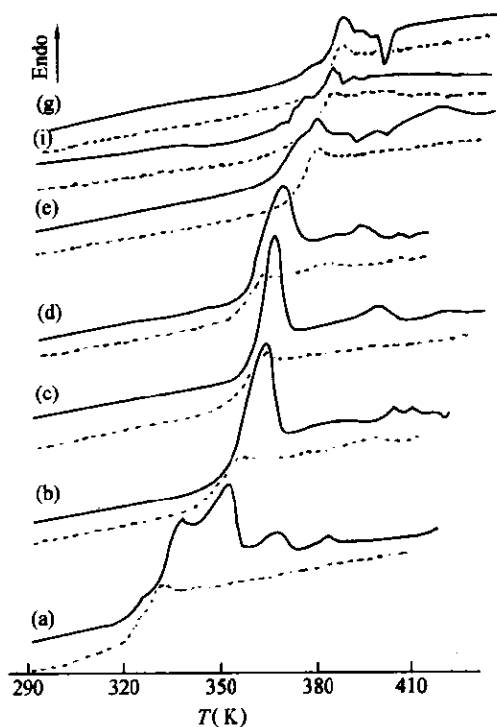


Fig. 2 DSC traces of aPS samples

Initial scans: (a) $M_n = 2800$, (b) $M_n = 4900$,(c) $M_n = 9700$ Rescan: (d) $M_n = 9700$ Fig. 3 DSC traces of aPS samples (a) $M_n = 2800$, (b) $M_n =$ 4900, (c) $M_n = 6900$, (d) $M_n = 9700$, (e) $M_n = 21600$,(f) $M_n = 267000$, (g) $M_n = 1550000$

Initial scans: ———

Rescan: - - - - -

$C/C^* < 1$ 的稀溶液, 除去溶剂后再作 DSC 分析, 则又会看到 T_g 附近的吸热峰^[2]. 做重复扫描相当短暂热处理, 分子链间穿透程度增加也导致吸热峰的消失.

REFERENCES

- 1 Schreiber H P, Aiji A, Li Y, et al. Current Topics in Polymer Science, Vol. II, New York: Hanser Publishers, Munich Vienna 1987. 124~135
- 2 WANG Song(王 松), Ph.D Dissertation of Nanjing University, 1997
- 3 YU Xuehai(徐学海), XU Jun(徐 军), WANG Yugang(王玉钢), et al. Shiyu Huagong(石油化工), 1991, 20: 760~764
- 4 WANG Zhiliu(王治流), WANG Hai(王海), YAN Xiaohu(严晓虎), et al. Shiyu Huagong(石油化工), 1992, 21: 22~28

COMPARISON OF DSC TRACES OF POLYSTYRENES SYNTHESIZED BY ANIONIC POLYMERIZATION

WANG Song^{1,2}, DAI Qingping¹, CHENG Rongshi¹

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*,

*Research Centre of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081*²)

Abstract Atactic polystyrenes with molecular weights from 460 to 1550000 were studied by calorimetric measurement. It was found that the samples having molecular weight higher than 10^3 produce initial DSC heating traces with well-defined endothermic peaks in the vicinity of T_g , the peak size decreased with the increase of molecular weight and then disappeared on rescanning. However, for the samples with molecular weights less than 10^3 no endotherm was observed in the same measurement conditions. The endothermic peaks in DSC traces suggest the existence of localised regions of segmental order in the samples and its possible origin must be the contribution of rr sequence in chains, because these samples have the different steric structures. ^{13}C -NMR determination indicates the proportion of rr triads is lower than 20% for samples of $M_n < 10^3$ and larger than 30% for those of $M_n > 10^3$. Atactic polystyrenes used in the study were synthesised by solution polymerisation with n-butyllithium as initiator, benzene as solvent and alcohol as precipitant. The polymer concentrations were about 1~2% at the end of polymerisation.

Key words Atactic polystyrene, DSC measurement, Dilute slution