

以 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯为链转移剂的 苯乙烯自由基聚合*

陈 涓 彭 朴**

(中国石化集团公司石油化工科学研究院 北京 100083)

摘 要 以 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(α MSD)为链转移剂,采用与环境友好的本体自由基聚合及悬浮自由基聚合合成了重均分子量 $M_w = 1,000 \sim 50,000$, 分子量分布 $M_w/M_n \approx 2$ 的苯乙烯低聚物. 随着 α MSD 浓度的增加分子量降低效果明显,分子量分布明显变窄. 热引发本体聚合物具有单端活性双键结构.

关键词 链转移剂, 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯, 自由基聚合, 热本体聚合, 悬浮聚合

苯乙烯低聚物(PS)是一种重要的化工助剂. 它的电绝缘性能优良,可用作聚氯乙烯电绝缘性改进剂;它的带电性好、吸湿性小、不污染感光板、易与碳黑混合,适于作电子照相显相剂;它的分子量低,与颜料的亲和性及与树脂的相容性均较好,可作为聚苯乙烯、聚氯乙烯等树脂的颜料分散剂. 它被磺化、硝化、氯化、溴化、金属化后可进一步合成多种功能高分子. 其中磺化苯乙烯低聚物是一种重要的高分子表面活性剂,可用作混凝土减水剂,水煤浆分散剂,钻井泥浆分散剂等.

由阴离子聚合法所得聚苯乙烯分子量分布窄($M_w/M_n \approx 1$)^[1],但对原料要求高,反应条件苛刻,生产成本很高. 用四氯化碳等链转移剂调控自由基聚合,工艺要求和生产成本均比离子聚合低,但卤代物链转移常数低,产物的分子量分布宽($M_w/M_n > 2.5$),而且污染环境. 由 α -甲基苯乙烯二聚得到的 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(α MSD)是一种与环境友好的加成断链型链转移剂. 前人对采用这种链转移剂的聚合反应研究很少,仅对苯乙烯溶液聚合做过一些研究^[2~4],对本体聚合和悬浮聚合的研究报道较少.

由于卤化物和有机溶剂对环境污染的问题日益受到重视,本文详细研究了以 α MSD 为链转移剂的热本体和水悬浮自由基聚合,低聚产物的重均分子量(M_w)可在数千到数万范围内调节,分子量分布较窄($M_w/M_n \approx 2$),对以 α MSD 浓度调节分子量及其分布的规律,热本体聚合产物的结构和分子量测定方法进行了讨论.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(St)纯度 $> 98\%$; 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯(α MSD)纯度 $> 90\%$; 聚乙烯醇市售品; 过氧化二苯甲酰(BPO)市售品.

1.2 实验方法

1.2.1 热本体聚合反应 苯乙烯和 α MSD 按一定比例加入反应器,用 N_2 置换后,在给

* 1998-01-21 收稿, 1998-03-14 修稿; ** 通讯联系人

定温度下反应.反应结束后减压回收未反应单体,聚合产物加入甲醇中重复沉淀三次.

1.2.2 悬浮聚合 按苯乙烯:聚乙烯醇水溶液(0.05%)=1:2~1:5 重量比投料,在 N₂ 保护下用过氧化苯甲酰(BPO,相对于聚苯乙烯的重量百分浓度为 1%~5%)引发聚合反应.反应结束后分去水层,减压回收未反应的单体.聚合产物加入甲醇中重复沉淀三次.

1.2.3 分子量测定 GPC 法 采用 PL-GPC-210 型凝胶色谱仪,PL gel MIXED B-10μm ×2 色谱柱,以四氢呋喃(THF)为淋洗剂,采用聚苯乙烯标样,30℃ 下测定 PS 分子量.

特性粘度法 以苯为溶剂,配成 0.25g/mL 的溶液.采用乌式粘度计,在 25±1℃ 下,测定 PS 溶液的粘度,然后根据下式计算粘均分子量 M_{η} : $[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha}$. 式中 $K = 2.27 \times 10^{-4}(\text{dL/g})$, $\alpha = 0.72^{[5]}$

¹H-NMR 法 在直径 5mm 样品管中,将 PS 试样配成 2% 的 CDCl₃ 溶液,采用 Bruker AR400 型超导核磁共振波谱仪在室温下测定.PS 的聚合度和分子量根据主链上的总氢谱峰面积和端基碳原子上的氢谱峰面积之比计算.

¹³C-NMR 法 在直径 10mm 样品管中,将 PS 试样配成 20% 的 CDCl₃ 溶液,采用 Bruker AM-300 超导核磁共振波谱仪在室温下测定.PS 的聚合度及分子量根据主链总碳谱峰面积和端基碳原子的谱峰面积之比计算.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对热聚合反应的影响

聚合温度对聚合反应的影响见表 1.表中给出了聚合反应条件.结果表明,其它反应条件不变时,随反应温度的增加,聚合反应速度明显加快,分子量降低,分子量分布变宽.

Table 1 Thermal polymerization of styrene

$\alpha\text{MSD}^{\text{a)}}$ (%)	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{h})$	Conversion of St (%)	$M_{\text{w}}^{\text{b)}} \times 10^{-3}$	$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}^{\text{b)}}$
4.8	120	4	47	37.9	1.97
4.8	140	4	75	25.5	2.09
4.8	160	4	87	20.0	2.15
4.8	180	4	97	14.4	2.67
4.8	200	4	98	13.1	2.76

a) Weight percent of αMSD in styrene;b) Determined by gel permeation chromatography(GPC)

2.2 链转移剂浓度对热本体聚合的影响

随着 αMSD 浓度增加,热本体聚合物的分子量逐渐减小,这种变化趋势在 αMSD 浓度低时尤其明显(图 1).但当 αMSD 浓度 >10% 后,聚合物分子量降低趋缓.

链转移剂 αMSD 的加入使聚合物的分子量分布明显变窄,不加链转移剂 αMSD 时,产物的分子量分布 $\overline{M}_{\text{w}}/\overline{M}_{\text{n}} > 5$,加入 5% 的 αMSD ,可将聚合产物分子量分布降至 2 左右(图 1),继续提高 αMSD 的浓度,对分子量分布无明显影响,另外 αMSD 的浓度变化对聚合反应速度无显著影响.

2.3 链转移剂浓度对悬浮聚合的影响

悬浮聚合采用 BPO 为引发剂,以水为分散相,兼顾水的沸点和聚合反应速度,反应温度为 90℃.与热本体聚合相比,悬浮聚合体系的反应温度较低,热交换均匀,反应较本体

聚合易控制。

当 α MSD 浓度相同时,由 BPO 引发的悬浮聚合 PS 的分子量与本体聚合 PS 相差不多,分子量分布比本体聚合时略窄(图 1 和图 2)。

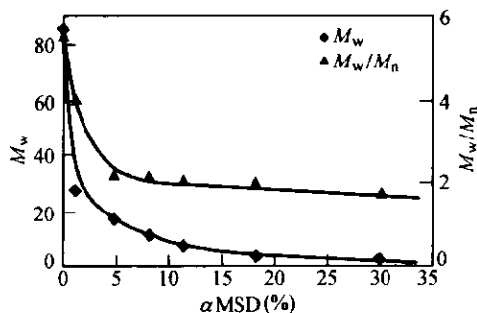


Fig. 1 The relationship between M_w and M_w/M_n of thermal initiated PS (by bulk polymerization at 160°C) and [α MSD]

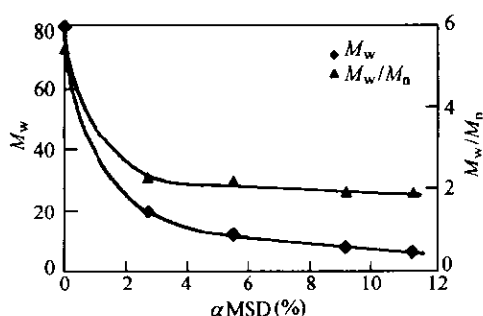


Fig. 2 The relationship between M_w and M_w/M_n of BPO initiated PS (by suspension polymerization at 90°C) and [α MSD]

图 2 给出了 BPO 引发的悬浮聚合产物的分子量和分子量分布随 α MSD 浓度变化的规律,引发剂 BPO 用量为 5% (相对于苯乙烯重量).图 2 所示规律与图 1 所示热本体聚合的规律基本一致。

2.4 苯乙烯低聚物的端基结构

以 α MSD 为链转移剂的苯乙烯自由基聚合机理前人已做过研究,主要存在两种观点:Fischer 机理和 Yasummasa 机理.按 Fischer 机理得到的聚苯乙烯的结构应为内烯烃 (Scheme I),按 Yasummasa 机理得到的聚苯乙烯结构应为端基烯烃 (Scheme II)。

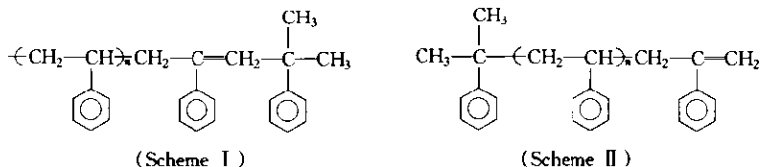


图 3 给出了数均分子量为 1450 (GPC) 的热本体聚合苯乙烯低聚物的 ^{13}C -NMR 谱峰归属, $\delta = 116.6$ 处存在端基不饱和碳原子的谱峰(d), $\delta = 29$ 处存在甲基碳原子的谱峰(a),说明此聚合物含有末端双键和端甲基.图 5 所示 ^1H -NMR 谱图中 $\delta = 4.9, 5.1$ 处两个积分面积相等的谱峰(d_1, d_2),归属为末端双键上的两个氢。

根据图 4 聚合物主碳链上单位碳原子谱峰面积和端基双键碳原子谱峰面积或端甲基单位碳原子谱峰面积之比可以求得聚合度(式 1 和式 2).对于分子量 $M_n < 4000$ 的聚苯乙烯,根据两式求得的聚合度均与 GPC 法测得的数均分子量基本一致(表 2)。

$$^* M_{n_1} = 104 \times \frac{I_b + I_c}{2I_d} \quad (1) \quad ^* M_{n_2} = 104 \times \frac{I_b + I_c}{I_a} \quad (2)$$

式中 I_a, I_b, I_c, I_d 分别为碳原子 a、b、c、d(图 3)的谱峰面积。

根据图 4 聚合物主碳链上单位氢原子的谱峰面积和端基双键单位氢原子谱峰面积或

端甲基单位氢原子谱峰面积之比求得的 $M_n < 4000$ 的聚苯乙烯的聚合度(式 3 和式 4)也与 GPC 法测得的数均分子量一致(表 2).

$$^* M_{n_3} = 104 \times \frac{I_b + I_c}{I_{d1} + I_{d2}} \tag{3}$$

$$^* M_{n_4} = 104 \times \frac{I_b + I_c}{I_a} \tag{4}$$

式中 I_a 、 I_b 、 I_c 、 I_{d1} 、 I_{d2} 分别为氢原子 a、b、c、d₁、d₂(图 4)的谱峰面积.

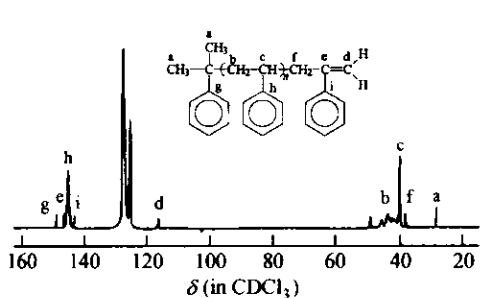


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectrum of polystyrene with $M_n = 1450$ (GPC)

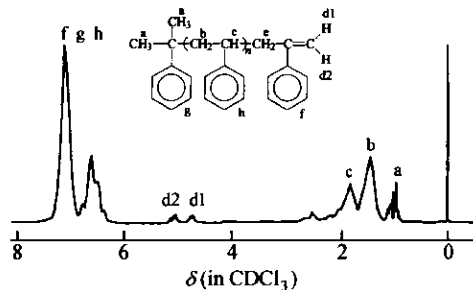
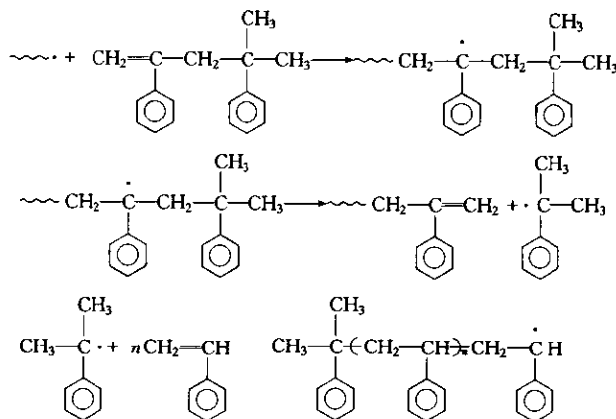


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of polystyrene with $M_n = 1450$ (GPC)

PS 的 ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR 谱峰归属均说明热聚合 PS 的末端结构为结构 II, 与 Yasummasa 机理的产物结构一致, 因此用 Yasummasa 的加成断链聚合机理能合理解释以 αMSD 为链转移剂的苯乙烯热本体聚合反应. 聚合过程如下:



2.5 分子量测定方法比较

分子量是表征聚合物的重要参数, 聚合物分子量指聚合物的平均分子量, 它的测定方法很多, 大多为相对方法, 由于测定条件及测定方法本身的限制, 比较不同方法的测试结果是一件有意义的工作. 为了更准确的表征聚合物的分子量及其结构, 本文采用凝胶色谱法(GPC)、特性粘度法、 ^1H -NMR 法和 ^{13}C -NMR 法同时测定 PS 的分子量, 这四种方法各有其特点. GPC 方法能同时给出分子量和分子量分布; 粘度法快速简便; 核磁波谱法说明本文所述加成断链链转移聚合物以图 3、4 所示端基结构为主.

Table 2 Comparison of molecule weight of polystyrene determined by different method

Sample	Polymerization	M_n (GPC)	M_w (IV)	M_n ($^{13}\text{C-NMR}$)	M_n ($^{13}\text{C-NMR}$)	M_n ($^1\text{H-NMR}$)	M_n ($^1\text{H-NMR}$)
1	BPO initiated	12714	12550	—	—	—	—
2	BPO initiated	7876	7990	—	—	—	—
3	Thermal initiated	6600	6650	—	—	—	—
4	Thermal initiated	4934	4750	5210	4900	5200	5000
5	Thermal initiated	4080	3965	4180	4050	4120	4230
6	Thermal initiated	3417	3550	3520	3410	3530	3500
7	Thermal initiated	1047	1105	1120	1050	1080	1080

* M_n 、 M_w 、 M_n 、 M_n calculated according to formula (1), (2), (3) and (4) respectively; M_w : Determined based on intrinsic viscosity

表 2 给出了四种分子量测定方法的分析结果. 粘度法测试结果与 GPC 法基本一致, 可作为快速监控聚合反应的方法. 核磁波谱定量分析法($^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$) 适于测定数均分子量 $M_n < 5000$ 的聚合物.

REFERENCES

- 1 Zhang Qingyu (张庆余), Han Xiaozu (韩孝族). Oligomer (低聚物). Beijing: Science Press, 1994. 64 ~ 66
- 2 Fischer J P, Luders W. Makromol Chem, 1972, 155: 239 ~ 242
- 3 Meijs G F, Rizzardo E, Thang S H. Makromol Chem, 1990, 191: 1545 ~ 1548
- 4 Yasumasa W, Hideyo I. Chemistry Letters, 1993, 1089 ~ 1092
- 5 Yu Zhiguang (虞志光). Determination of Polymer Molecular Weight and Its Distribution (聚合物分子量及其分布的测定). Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1984. 72

FREE RADICAL OLIGOMERIZATION OF STYRENE WITH 2, 4-DIPHENYL-4-METHYL-1-PENTENE AS CHAIN TRANSFER AGENT

CHEN Juan, PENG Pu

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083)

Abstract The polystyrene oligomers (PS) with $\overline{M}_w = 1,500 \sim 15,000$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 2$ were prepared by free radical oligomerization with α -methylstyrene dimer (α MSD, 2, 4-diphenyl-4-methyl-1-pentene) as chain transfer agent. The relationship between $[\alpha\text{MSD}]$ and the molecular weight of the oligomers was studied through thermal oligomerization and BPO initiated oligomerization. It is shown that the molecular weight of PS obviously decreases with the increase of $[\alpha\text{MSD}]$ but keeps in almost constant when $[\alpha\text{MSD}]$ becomes larger than 10% either in thermal or BPO initiated oligomerization. The molecular weight of PS was determined based on intrinsic viscosity, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and GPC. It is confirmed that there is a active $-\text{C}=\text{C}-$ terminal unit in PS by ^1H and $^{13}\text{C-NMR}$ spectrometries.

Key words Chain transfer, 2, 4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene, Free radical polymerization, Styrene, Oligomer