

氯甲基聚苯乙烯的鋰金属化反应及其 在接枝聚合上的应用*

何炳林 俞耀庭 林 林 姜 鵬

(南开大学化学系)

以聚苯乙烯自由基引发甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚合,在文献中有不少报导^[1-3]。在离子型接枝聚合方面, G. Kockelbergh 等^[4]利用氯甲基化聚苯乙烯在三氯化铝存在下与异丁烯进行接枝。 P. H. Plesch^[5] 用卤化铝或四氯化钛处理聚氯乙烯,然后使与单体进行接枝聚合。至于用金属锂或有机锂化合物引发甲基丙烯酸甲酯,是近年来才发展起来的。1958年 T. G. Fox 等^[6] 首先以苄基锂在低温下聚合了甲基丙烯酸甲酯,随后, A. V. Tobolsky 等^[7], A. Zilkha 等^[8], W. E. Goode 等^[9] 和 A. A. Korotkov 等^[10] 研究了某些聚合和共聚合的条件与机理。至于高聚物的锂化合物是 V. D. Braun^[11] 于1959年最先合成的。

本实验企图用丁基锂或金属锂与氯甲基化聚苯乙烯反应,制成聚苯乙烯次甲基锂,然后与甲基丙烯酸甲酯进行接枝共聚合。

实 验 部 分

试剂的处理

甲基丙烯酸甲酯: 用少量5% 碱溶液除去阻聚剂,以水洗至中性,经无水氯化钙干燥后,减压蒸馏两次,收集沸点为46°C/100毫米的馏分, $n_D^{20} = 1.4150$ 。

甲苯: 天津试剂厂生产,二级品,重蒸,收集沸点为110—110.5°C的馏分。

甲醇: 天津试剂厂生产,二级品,重蒸,收集沸点为64°C的馏分。

乙醚: 市售无水乙醚再用金属钠回流四小时,蒸馏,收集沸点为34°C的馏分。

溴代正丁烷: 自制,经干燥重蒸,收集沸点为101—101.5°C的馏分。

四氢呋喃: E. Merck 制品,经与氢氧化钾回流四小时,重蒸,再用金属钠回流四小时,蒸馏,收集沸点为64—65°C的馏分。

氮气: 通过240°C的活性还原铜,再经浓硫酸、氯化钙、五氧化二磷和固体氢氧化钠干燥。

氯甲基化聚苯乙烯的制备

以粘均分子量为26万的商品聚苯乙烯为原料,按 G. D. Jones^[12] 的方法进行氯甲基化反应,产品用甲苯溶解,乙醇沉淀,干燥后,再以丙酮或1,4,-二氧六环溶解,用水沉淀,经分析不含游离氯离子,产品的氯含量为16.17%。

* 本文曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。李效白、赵芬芝等参加部分工作。

用上述的聚苯乙烯 25 克加入 240 克氯甲醚(約 250 毫升), 溶解后, 加 4 克无水氯化鋅, 攪拌至全部溶解, 升温至 50℃, 并保持此温度半小时, 冷却, 加入 225 毫升 1, 4-二氧六环和 75 毫升水的混合液, 析出沉淀, 分离后, 将沉淀干燥, 以甲苯溶解, 在攪拌下, 加入于約十倍体积的乙醇中, 过滤, 将沉淀放入 50℃ 的烘箱八小时, 再放真空干燥器内干燥 24 小时, 最后又将此聚合物溶于 1, 4-二氧六环, 在攪拌下慢慢滴入水中, 将粉状沉淀分出, 在空气中风干, 再放 50℃ 的烘箱中干燥 8 小时, 再放真空干燥器中干燥 3—5 天, 产品

表 1 聚苯乙烯次甲基鋰的制备

编号	氯甲基聚苯乙烯含量 %	氯甲基聚苯乙烯量克	氯甲基化聚苯乙烯的溶剂		丁 基 鋰				氯甲基化聚苯乙烯的鋰化反应温度 °C	鋰化反应时间 小时	鋰化反应后氯含量 %	反 应 现 象
			种类	用量 毫升	制备时用的溶剂	用量 毫升	稀释溶剂	用量 毫升				
醚 ₁	3.14	0.5	甲苯	60	乙醚*	10	甲 苯	10	-10→26	8.5	0.32	加料后随升温, 反应液变黄, 最后为橙色, 并有沉淀析出, 析出物溶于水, 与 AgNO ₃ 作用生成黄色沉淀
醚 ₂	3.14	0.5	甲苯	60	乙醚*	10	甲 苯	10	26	8.5	0.33	同 上
醚 ₃	3.14	0.5	甲苯	30	乙醚+	6	甲 苯	10	26	8.5	0.46	同 上
醚 ₄	3.14	0.5	甲苯	15	乙醚+	6	甲 苯	10	26.5	8.5	0.63	同 上
醚 ₅	3.14	0.5	甲苯	7	乙醚+	6	甲 苯	10	26	8.5	0.34	同上, 沉淀物增加, 并形成凝胶状物
醚 ₆	3.14	0.5	甲苯	10	乙醚+	6	甲 苯	10	-5—0	8.5	0.43	溶液保持淡黄色未出现凝胶物, 加石油醚时有沉淀析出, 此沉淀不溶于热甲苯
醚 ₇	3.14	0.5	甲苯	10	乙醚+	2	甲 苯	4	-5—0	—	—	加料后体系粘度变大, 随后渐变凝胶物
醚 ₈	3.14	0.5	甲苯	10	乙醚+	3	甲 苯	10	-10	6	—	加料后体系渐发粘, 反应 6 小时后, 出现凝胶物
甲 _{8a}	3.14	0.3	甲苯	8	甲苯++	10	—	—	30	1½	—	1½ 小时后形成凝胶物
甲 _{8b}	3.14	0.3	甲苯	8	甲苯++	10	—	—	15	3	2.50	3 小时不形成凝胶物
甲 _{8c}	3.14	0.3	甲苯	8	甲苯++	10	—	—	2	9	接近 3.14	9 小时不形成凝胶物
甲 _{8d}	3.14	0.3	甲苯	8	甲苯++	5	—	—	2	9	接近 3.14	同 上
甲 _{8e}	3.14	0.4	甲苯	8	甲苯++	5	乙 醚	3	2	0.25	—	15 分钟后形成凝胶物
甲 _{8f}	3.14	0.4	甲苯	8	甲苯++	12	乙 醚	5	2	0.5	—	半小时未形成凝胶物
甲 _{4c}	3.14	1.0	甲苯	90	甲苯++	30	—	—	12	5	2.50	鋰化后体系微发粘, 淡黄色, 不形成凝胶物
甲 _{4b}	3.14	1.0	甲苯	20	甲苯++	30	—	—	12	5	—	颜色为橘黄, 变粘, 不形成凝胶物
烷 ₁	10.8	0.4	甲苯	10	甲苯++	36	乙二醇二甲醚	20	-15	2	0.35	溶液由黄色变为棕绿色, 并形成凝胶物
烷 ₂	10.8	0.4	甲苯	10	甲苯++	36	乙二醇二甲醚	20	-30	2	0.49	溶液由黄变为棕绿色, 未形成凝胶物
烷 ₃	10.8	0.4	甲苯	10	甲苯++	18	乙二醇二甲醚	20	-30	2	0.65	同上现象, 但形成凝胶物
烷 ₄	10.8	0.4	甲苯	10	甲苯++	27	乙二醇二甲醚	20	-30	2	0.74	同上现象形成极少量凝胶物
烷 ₅	10.8	0.4	甲苯	10	甲苯++	18	乙二醇二甲醚	20	-50	2	1.37	同上现象形成少量凝胶物
烷 ₆	10.8	0.4	乙二醇二甲醚	10	己烷+++	36	乙二醇二甲醚	20	-30	2	—	形成凝胶物

* 丁基鋰-乙醚溶液的浓度为 1.01 毫克当量/毫升。

+ 丁基鋰-乙醚溶液的浓度为 1.30 毫克当量/毫升。

++ 丁基鋰-甲苯溶液浓度为 0.55 毫克当量/毫升。

+++ 丁基鋰-己烷溶液的浓度为 0.6901 毫克当量/毫升。

* 将丁基鋰滴加到氯甲基化聚苯乙烯溶液去, 其他各号滴加次序与此相反。

的氯含量为 3.14%。

丁基锂的制备

按 Vogel^[13] 所叙述的方法制得,其浓度系根据 Gilman^[14] 的双滴定法测定。

由于用乙醚作溶剂所制成的丁基锂,对聚合反应有不良的影响,后来改用与乙醚同体积的甲苯作溶剂,反应温度 15°C,反应时间三小时。

聚苯乙烯次甲基锂的制备

用各种不同的条件制备聚苯乙烯次甲基锂,得到上面的结果(表 1)。

聚合反应

1. 通氮气于装有甲苯及甲基丙烯酸甲酯的三口瓶中,冷至 $-50 \pm 4^\circ\text{C}$, 在搅拌下滴加由上面制得的聚苯乙烯次甲基锂反应混合液,反应毕,加入少量甲醇终止反应,使渐升至室温,然后滴入约五倍体积于反应物的甲醇,析出沉淀,分离干燥。反应条件及结果列于表 2。

表 2 聚苯乙烯次甲基锂与甲基丙烯酸甲酯的聚合反应

编 号	引发剂 表 1	MMA 用量 毫升	聚 合 温 度 $^\circ\text{C}$	聚 合 时 间 小时	溶剂(甲苯)及 用量(毫升)	收 率 克
“接 ₁ ”	甲 ₄₆	20	-50 ± 4	4	300	15.5
“接 ₂ ”	甲 ₄₆	5	-50 ± 4	4	75	2.6

将反应混合物溶于丁酮,在搅拌下慢慢滴入水中,滤出沉淀在 50°C 干燥 8 小时,再放在真空干燥器中干燥三天,此为粗制“接枝共聚物”,称“接₁”和“接₂”。

2. 将 3 克的氯甲基化聚苯乙烯(氯含量为 16.17%)和 90 毫升的四氢呋喃倒入于 250 毫升的三口瓶中,溶解后,连续通入氮气,加入 0.6 克锂屑,和 20 毫升甲基丙烯酸甲酯,在 64°C 回流 8 小时,冷却,将反应混合物在搅拌下慢慢滴入水中,分离出沉淀,以水洗和甲醇洗至中性,烘干,收率为 17.5—21.0 克 聚合物 I。

用同量的配料,使甲基丙烯酸甲酯分别在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 反应 24 小时得聚合物 II 及在 $-10 \pm 1^\circ\text{C}$ 反应 16 小时得聚合物 III,均用与上面相同的方法处理产品。

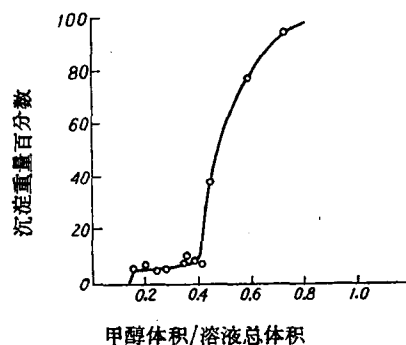


图 1 沉淀曲线

沉淀曲线

将“接₁”粗制“接枝共聚物”用丁酮配成 1% 的溶液,取出 5 毫升加入一定量的甲醇,于 13.0°C 进行沉淀。沉淀后离心分离,吸取一定量的清液至恒重的称量瓶中,蒸发干,置 70—80°C 的烘箱中干燥 24 小时,然后移至真空干燥器中放 48 小时,称重。由此换算沉淀物重量。然后以沉淀百分数对甲醇体积/溶液体积作图(图 1)。

接枝共聚物的分离与提纯

1. “接₁”的分离与提纯:

1) 分级分离——利用沉淀曲线进行。将粗制聚合物配成 2% 的丁酮溶液,加入一定量的甲醇,使甲醇体积/溶液体积 = 0.44,经离心分离后,收集沉淀,再使其溶于丁酮,又

以水沉淀之, 沉淀离心分离后, 放入 60°C 烘箱内烘 4 小时, 再放入真空干燥器中干燥 48 小时。又配成 1% 的丁酮溶液, 加入一定量甲醇, 使甲醇体积/溶液体积 = 0.33, 再将所得的沉淀离心分离, 以 3:7 的甲醇-丁酮洗涤。最后用丁酮溶解经水沉淀后, 以甲醇洗涤, 如此循环两次, 再干燥一星期, 这样得到的聚合物称为接枝体。元素分析: C, 74.90%; H, 7.89%; Cl, 1.80%; 余下为 O, 15.41%。由此换算接枝体的经验式, 大约为 $\text{C}_{122}\text{H}_{154}\text{O}_{19}\text{Cl}$ 。其中聚甲基丙烯酸甲酯约占 48.9%, 聚苯乙烯占 43.3% 和氯甲基化聚苯乙烯 7.8%。第一次分离后的母液以水沉淀, 分离出的沉淀经分析不含氯, 它的浊度曲线为图 2 上的 I。

2) 以碱水解分离: 将 0.5 克接枝聚合物(“接₁”, 经一次分离), 加入 5.6 克氢氧化钠, 8 毫升异丙醇和 1.6 毫升水, 加热回流 22 小时, 反应完毕后, 以大量水洗去聚甲基丙烯酸钠盐。酸化干燥后再用 30 毫升 6N HCl 回流 4 小时, 用无离子水洗至中性, 加热干燥至恒重, 置于磨口三角瓶中加入 50 毫升 0.1N NaOH 及 20 毫升 0.1N NaCl, 室温下振荡 8 小时, 取出 30 毫升清液(氯甲基化聚苯乙烯-甲基丙烯酸钠盐接枝体不溶于稀 NaOH), 以标准 0.1N HCl 滴定到终点, 交换量经计算为 3.77 毫克当量/克干接枝体。

另外, 用上述条件水解用丁基锂引发得到的纯聚甲基丙烯酸甲酯, 测定其交换量为 8.15 毫克当量/克干聚合物(若全部水解为甲基丙烯酸, 交换量应为 11.63 毫克当量); 由此值知甲基丙烯酸甲酯聚合物只有约 70% 的酯基能被水解。

2. 聚合物 I, II, III 均用下面操作分离: 将产物配成 1% 苯溶液, 加入同体积甲醇, 析出的沉淀经分离干燥, 用冷乙腈提取, 以除去聚甲基丙烯酸甲酯, 不溶部分经过滤烘干, 又以丙酮溶解以水沉淀, 分离干燥后样品留作鉴定用。

分析测定提纯的接枝聚合物 I, II, III 的氯含量分别为 14.87%, 14.61%, 14.72%。分出聚合物 I, II, III 的母液中的聚合物, 经分析确定不含氯。

曾将聚合物 I, II, III 按前法用碱水解, 并测定其交换量, 得到每 1 克样品消耗 0.21—0.25 毫克当量碱。

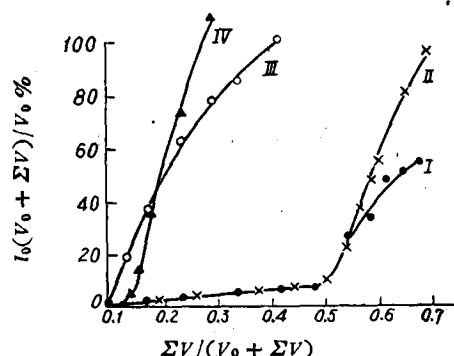


图 2 聚合物的校正浊度曲线

测定条件: $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$, 浓度 2 毫克/100 毫升, 沉淀剂为甲醇, 溶剂为丁酮。 V_0 为开始溶液体积, ΣV 为加入沉淀剂的总体积。 I_0 为观察的浊度。 I: 由“接₁”分离出的甲基丙烯酸甲酯均聚体(氯含量接近零); II: 与 I 相同条件下(丁基锂-甲苯体系)聚合所得到的聚甲基丙烯酸甲酯; III: 纯接枝体; IV: 纯氯甲基化聚苯乙烯。

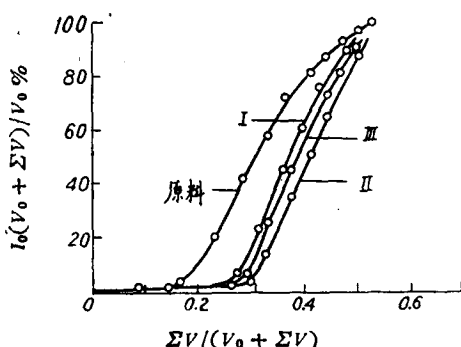


图 3 接枝体及氯甲基化聚苯乙烯的校正浊度曲线

测定条件: $29 \pm 1^{\circ}\text{C}$, 浓度 2 毫克/100 毫升, 沉淀剂为甲醇, 溶剂为苯。 I: 聚合物 I 的接枝体; II: 聚合物 II 的接枝体; III: 聚合物 III 的接枝体。

接枝共聚物的鉴定

經分离提純后的样品按下面方法进行鉴定:

1. 油度测定: 用 Zeiss 厂的 Pulfrich 光度計視察油度, 得到图 2 与图 3。
2. 紅外吸收光譜: 图 4, 5, 6, 7。

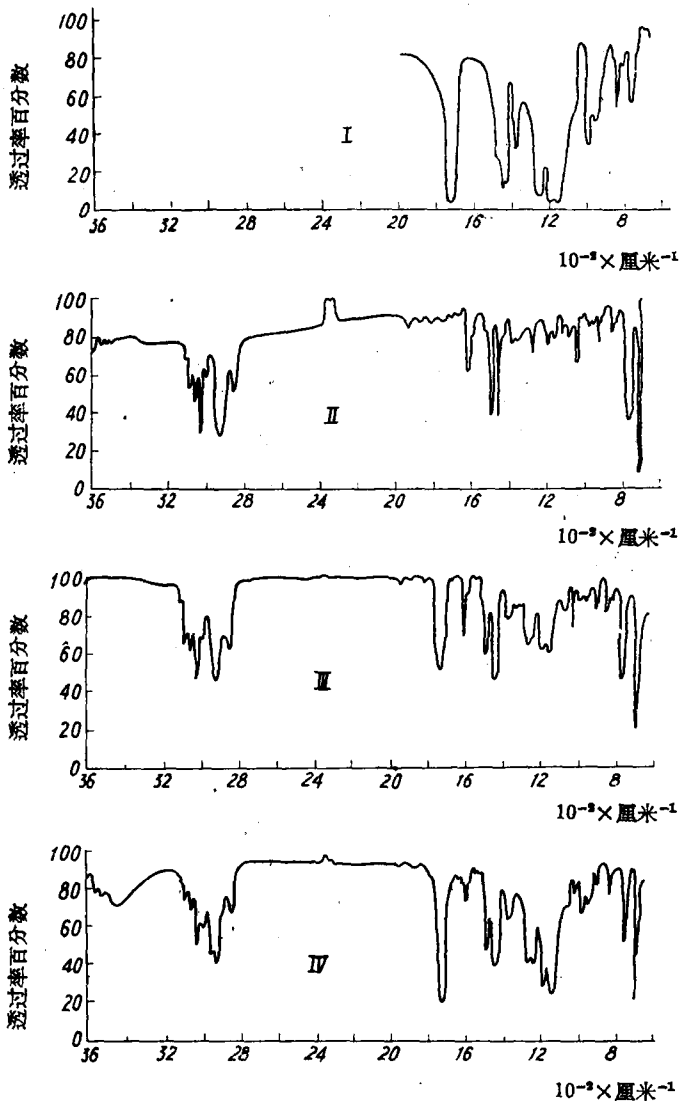


图 4—7 紅外吸收光譜图

I——聚甲基丙烯酸甲酯; II——氯甲基化聚苯乙烯; III——机械混合物(氯甲基化聚苯乙烯: 聚甲基丙烯酸甲酯 = 5:1); IV——“接”純接枝体。

3. 热机械曲线: 由聚合物 I, II 經提純后的接枝体及氯甲基化聚苯乙烯, 用 Hoppler 稠度計定其热机械曲线。实验方法为在两平行板間, 放置样品在 1000 克外力作用下逐渐升温, 視其形变。得到玻璃化温度分别为 97°C, 97°C, 111°C。

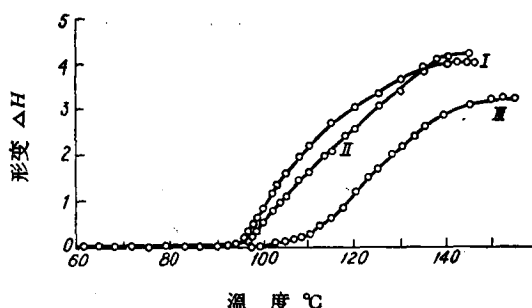


图8 热机械曲线

I: 聚合物 I 的接枝体; II: 聚合物 II 的接枝体; III: 氯甲基化聚苯乙烯。

讨 论

从表 1 看出能影响锂化反应的有以下几点:

(1) 氯甲基化聚苯乙烯及丁基锂浓度对锂化反应的影响: 当氯甲基化聚苯乙烯浓度增大时, 即溶剂用量减至 7 毫升 (醚₃), 反应后易发生交联。当固定氯甲基化聚苯乙烯浓度, 减少丁基锂浓度时也会发生交联 (醚₂° 及 醚₃)。因此, 想得到线型氯甲基化聚苯乙烯次甲基锂, 必须在大量过量丁基锂存在下进行反应。

(2) 溶剂对锂化反应的影响: 在极性溶剂如乙醚; 锂化反应比较完全 (醚_{2,3,4,5,6}; 烷_{1,2,3,4,5}); 在非极性溶剂如甲苯, 在 2°C 时不能进行反应 (甲₃₀, 甲₃₁); 在沉淀剂存在时, 如乙二醇二甲醚中含有己烷 (烷₆), 则发生交联。如用石油醚沉淀线型大分子锂化物也可产生交联 (醚₆)。

(3) 温度对锂化反应的影响: 在甲苯中当温度在 2°C 时不发生交换反应 (甲₂₉, 甲₃₁); 在 30°C 一小时半后发生交联 (甲₂₈); 在 15°C 时能得到线型大分子锂化合物 (甲₂₉)。当甲苯中含有乙二醇二甲醚, 则在高温 (烷₃) 较在低温 (烷₃) 易形成交联。

(4) 加料次序对锂化反应的影响: 把氯甲基化聚苯乙烯滴加到大量丁基锂溶液中, 一般不发生交联 (醚₆), 若加料次序相反, 则形成凝胶物 (醚₇)。

由非极性溶剂所制得的聚苯乙烯次甲基锂 (甲₄₅) 能引发甲基丙烯酸甲酯, 并得到高分子量化合物; 从反应体系中除得到接枝物外, 尚分离出分子量为 353,000 的聚甲基丙烯酸甲酯均聚物。在乙醚溶液所制得的聚苯乙烯次甲基锂与甲基丙烯酸甲酯反应, 未得到足以分离出的接枝物及聚甲基丙烯酸甲酯均聚物。

金属锂及氯甲基化聚苯乙烯在四氢呋喃内能使甲基丙烯酸甲酯聚合, 但所得到的接枝物从水解反应后测定交换量, 知所含的聚甲基丙烯酸甲酯量极少: 每克接枝物中约含 0.03—0.035 克聚甲基丙烯酸甲酯 (聚甲基丙烯酸甲酯只占聚苯乙烯及氯甲基化聚苯乙烯总重量的 3—3.5% 左右)。由此得到的接枝共聚物含聚甲基丙烯酸甲酯的量虽不高, 但它们的浊度曲线 (图 3)、热机械曲线与玻璃化温度 (图 8) 仍与氯甲基化聚苯乙烯有所差别。

表 2 说明增加单体对引发剂的用量比, 可提高聚合物的收率。

图 2 和图 3 系接枝物与均聚物的浊度曲线。图 2 的 I 与 II 表示当加入沉淀剂于聚

甲基丙烯酸甲酯溶液內时,在 $\frac{\Sigma V}{\Sigma V + V_0} = 0.51$ 左右,浊度上升較快。从这两曲线知 $\frac{\Sigma V}{\Sigma V + V_0} > 0.56$ 以后,II 的浊度較高,也就表明它的分子量可能較 I 为高。III 系統接枝体,按一般情况它的浊度曲线应介乎氯甲基化聚苯乙烯(IV)与聚甲基丙烯酸甲酯(I 与 II)之間,而作者等所得到的却出现在前面。从实验显示,当接枝物在提純过程中,它的溶解度有所降低,这可能是由下面其中一个原因或同时由两个原因所引起的: i) 因有氯甲基的存在,使縮合反应繼續进行,分子量因而增加及形成交联; ii) 接在氯甲基化聚苯乙烯上的聚甲基丙烯酸甲酯具定向结构,在提純过程中提高后者的規整性,因而增加結晶度,减少溶解度。

图 3 显示原料对沉淀剂的溶解度較低,故加入沉淀剂时最先蜷縮,从溶液分离出来形成浊度。I, II 和 III 有較接近的浊度,这說明它們的組成比較接近,这与水解后測定交換量所获得的数值基本上是一致的。

图 8 的热机械曲线显示 I 与 II 接枝物有相同的玻璃化温度(97℃),当温度繼續升高,并不出現流动态,在 138℃ 左右,即开始形成交联以至硬化,这可能是由于苯环上存在氯甲基所引起的。III (氯甲基化聚苯乙烯)的玻璃化温度(111℃)較高,在繼續升温也不出現流动态,当温度为 148℃ 左右即开始交联以至硬化。上述的事实表明 I 与 II 有近似的組成,而它們与 III 的組成不同。

“接₁”通过分离与提純后,虽然在浊度測定上得到异乎寻常的結果。但从元素分析,和水解后定交換量,均証明它是接枝共聚物。同时,由元素分析換算出的聚甲基丙烯酸甲酯在接枝物中的含量为 48.5%,与从交換量所換算出的数值 52.6% 比較接近的。另外,純“接₁”的紅外吸收光譜图在波数为 1730 厘米⁻¹(>C=O), 1491 厘米⁻¹(苯), 1600 厘米⁻¹(苯), 及 700 厘米⁻¹(C—Cl) 均有吸收带,这証明聚合物同时有聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯及氯甲基化聚苯乙烯存在。从已知混合物(聚甲基丙烯酸甲酯及氯甲基化聚苯乙烯)的吸收带,也可計算出聚甲基丙烯酸甲酯在接枝物中的含量稍低于 50%。

摘 要

使用不同条件,如不同溶剂、温度、反应時間、丁基鋰用量及加料次序,将氯甲基化聚苯乙烯与丁基鋰反应;然后选择沒有交联的产物,使其与甲基丙烯酸甲酯进行接枝聚合。另外,又用氯甲基化聚苯乙烯在金属鋰的存在下与甲基丙烯酸甲酯反应。

在乙醚溶液制得的聚苯乙烯次甲基鋰与甲基丙烯酸甲酯反应不能分离出聚甲基丙烯酸甲酯及它的接枝共聚物。在甲苯溶液所制得的聚苯乙烯次甲基鋰(表 1 甲₄₅ 及甲₄₆)与甲基丙烯酸甲酯反应,产物通过分离提純后,由元素分析,水解与交換量測定,浊度測定,及紅外光譜証明系接枝共聚物。甲基丙烯酸甲酯約占該接枝体重量的 50% 左右。

氯甲基化聚苯乙烯在金属鋰存在下与甲基丙烯酸甲酯反应,产物通过分离提純后,用浊度測定、水解后測定交換量与热机械曲线也証明是接枝共聚物,但甲基丙烯酸甲酯只占該接枝体重量的 3—3.5% 左右。

致謝: 承化工部北京化工研究院代制紅外吸收光譜图及中国科学院化学研究所代分析碳与氢,謹在此表示謝意。

参 考 文 献

- [1] M. H. Jones, Can. J. Chem. **34**, 948 (1956).
- [2] G. Smets, M. Claesen, J. Polymer Sci. **8**, 289 (1952).
- [3] D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci. **16**, 345 (1955).
- [4] G. Kockelbergh, G. Smets, J. Polymer Sci. **33**, 227 (1958).
- [5] P. H. Plesch, B.P. 817,684 (1959); C.A. **54**, 11577^f (1960).
- [6] T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spelt, J. D. Stroupe, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1768 (1958).
- [7] A. V. Tobolsky, D. J. Kelley, K. F. O'Driscoll, C. E. Rogers, J. Polymer Sci. **28**, 425 (1958); K. F. O'Driscoll, R. J. Boudreau, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. **31**, 115 (1958).
- [8] M. Frankel, A. Ottolenghi, M. Albeck, A. Zilkha, J. Chem. Soc. 3858 (1959).
- [9] W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellman, W. H. Snyder, J. Polymer Sci. **46**, 317 (1960).
- [10] A. A. Korotkov, S. P. Mitsengendler, V. N. Krasulina, J. Polymer Sci. **53**, 217 (1961).
- [11] V. D. Braun, Makromol. Chem. **30**, 85 (1959).
- [12] G. D. Jones, Ind. Eng. Chem. **44**, 2686 (1952).
- [13] A. I. Vogel, "A Text-book of Practical Organic Chemistry" 3rd. ed., 1956, p. 932—933.
- [14] H. Gilman, J. W. Morton, "Organic Reactions" Wiley, 1954. Vol. VIII, Chapter 6.

THE METALATION OF CHLOROMETHYLATED POLYSTYRENE BY LITHIUM OR BUTYL LITHIUM AND ITS USE IN THE GRAFT POLYMERIZATION

HO PING-LUM, YU YAO-TING, LIN CHUEI AND CHIANG PENG

(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

Under different conditions, such as different solvents, temperature, reaction time, the amount of reactants and order of addition, the chloromethylated polystyrene were reacted with butyl lithium; the products without cross-linking were selected for the preparation of graft copolymers. Besides, the chloromethylated polystyrene was allowed to react with methyl methacrylate in the presence of lithium.

Neither polymethyl methacrylate nor polymethyl methacrylate-grafted copolymer could be isolated by the reaction of polystyrene methylene lithium prepared in ether solution with methyl methacrylate. However, the polymethyl methacrylate-grafted copolymer was isolated by the reaction of methyl methacrylate with polystyrene methylene lithium prepared in toluene solution. The graft copolymer was identified by the quantitative analysis of carbon, hydrogen, and chlorine, the determination of exchange capacity of the hydrolyzing product, the turbidimetric titration, and infra-red absorption spectra. The percentage by weight of polymethyl methacrylate in the graft copolymer was about fifty as estimated by the first two methods mentioned above.

Graft copolymers were isolated by the reactions of chloromethylated polystyrene with methyl methacrylate in the presence of metallic lithium. The percentage of polymethyl methacrylate in the graft copolymers was about three to three and half. The graft copolymers were identified by the determination of exchange capacities of the hydrolyzing products, the turbidimetric titration and thermo-mechanical properties.