

EPR-g-PS 接枝共聚物的大分子 单体共聚物合成及表征*

马京晶 庞德仁 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

将阴离子聚合所得末端带有烯丙基的窄分布聚苯乙烯大分子单体 (PS-allyl) 与乙烯、丙烯在钒催化体系下进行共聚合, 得到聚苯乙烯 (PS) 支链沿乙丙橡胶 (EPR) 主干无规分布的接枝共聚物 EPR-g-PS。接枝效率为 70% 左右。大分子单体的分子量、加入量, 催化剂浓度和聚合温度等对共聚反应及其产物结构有明显的影响。丁酮为选择沉淀剂可分离未反应的聚苯乙烯大分子单体。用紫外光谱、核磁共振、渗透压和凝胶渗透色谱法测定了纯制接枝共聚物的组成和分子量。结果表明所合成的 EPR-g-PS 的聚苯乙烯含量为 5—45%; 支链为分子量 $1.0-7.8 \times 10^4$ 的窄分布 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.05-1.17$) 聚苯乙烯; 平均支链数为 1—4。

本工作是以近年来出现的大分子单体共聚合^[1]方法合成以乙丙橡胶 (EPR) 为主干、聚苯乙烯 (PS) 为支链的热塑弹性体 EPR-g-PS, 以克服前人采用自由基聚合^[2]、辐射聚合^[3]和偶合接枝^[4]等方法合成乙丙橡胶上接枝聚苯乙烯所存在的主干降解和生成大量凝胶等问题。探索末端带有烯丙基的聚苯乙烯大分子单体 (PS-allyl) 与乙烯、丙烯在钒催化体系下共聚合形成接枝共聚物 EPR-g-PS 时所不同于常规乙丙三元共聚合的规律性, 并表征纯制的接枝共聚物。

实 验 部 分

1. 原料

苯乙烯: 三级试剂, 纯制方法见 [5]; 苯、环己烷: 二级试剂, 4A 分子筛干燥后通精制氮气排去空气; 正-丁基锂苯溶液: 按文献 [6] 方法合成, 按 [7] 方法测定正-丁基锂含量; 苯乙烯低聚体引发剂: 按文献 [5] 方法制备; 乙烯、丙烯: 辽阳化纤厂产品, 聚合级, 经硅胶、分子筛柱净化; $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 为兰州化学公司 304 厂产品; 五九羧酸钒盐^[8]、 $\text{V}(\text{acac})_3$ 、 VOCl_3 和 Et_2AlCl 自制。

2. 接枝共聚物 EPR-g-PS 的合成

* 1982年4月13日收到。

以正-丁基锂为引发剂,常压、氮气保护下进行苯乙烯阴离子聚合,以过量的烯丙基氯终止反应.产物以过量甲醇沉淀,真空烘箱干燥至恒重.

称量的 PS-allyl 在环己烷中溶解后,按[9a]方法进行共聚反应,产物以过量甲醇沉淀,真空干燥至恒重,以丁酮为选择沉淀剂分离未反应的大分子单体,效果见图 1.

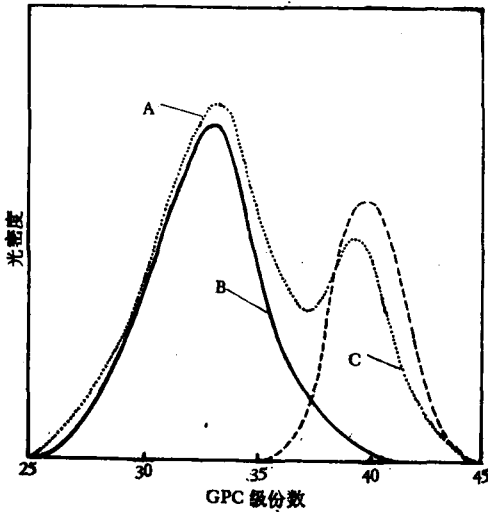


图 1 丁酮选择沉淀的效果
A, 选择沉淀前; B, 选择沉淀后;
C, PS 大分子单体.

3. 聚合物的表征

大分子单体分子量和分子量分布由简易 GPC 柱^[10]测定,不饱和度用氯化碘法^[11]测定.接枝共聚物分子量用 Knauer 渗透压计于 37°C 甲苯中测定;接枝共聚物的苯乙烯含量用紫外吸收光谱仪 (UV-200 型日本岛津制作所)测定,见图 2、3.从图 3 看出,样品在 262.5、269.5 毫微米处的消光值对混合物中聚苯乙烯重量百分数呈线性关系,满足 Lambert-Beer 定律,与文献[12、13]报道一致;用核磁共振仪 (FX-100, JOEL) 测定部分共聚物样品的组成,共聚物中聚苯乙烯含量按[14]计算.另据验证,紫外吸收及核磁法所得结果吻合.

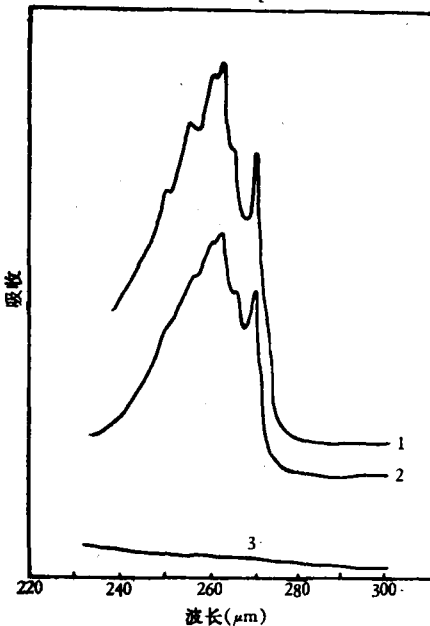


图 2 PS-allyl 和 EPR-g-PS 的紫外吸收曲线
1) EPR-g-PS; 2) PS-allyl; 3) EPR.

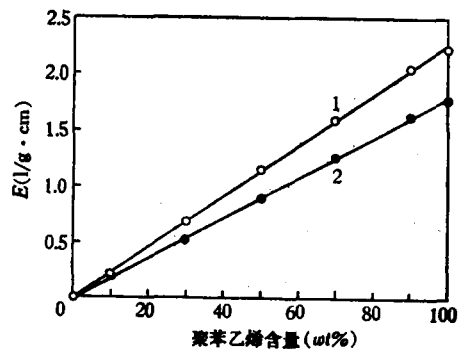


图 3 紫外光谱法测定接枝共聚物中聚苯乙烯含量的工作曲线
1) 262.5 μm ; 2) 269.5 μm .

结果与讨论

聚合条件对接枝共聚合反应的影响

1. 大分子单体的分子量 不同分子量的聚苯乙烯大分子单体在相同的起始双键摩尔浓度下共聚合, 大分子单体转化率随其分子量的增大而降低, 见图 4。显然, 不同分子量的大分子单体末端的不饱和双键本身的化学性质是不应当因其悬挂的分子链的长短而改变。然而, (1) 大分子单体的分子量越大, 分子链的活动性就越差; (2) 相同起始 $[C=C]$ 摩尔浓度的大分子溶液, 分子量越大, 溶液的粘度越大; (3) 分子量越大的大分子单体由于自身缠结而使得末端不饱和双键不易从相邻分子链段的包裹中脱出。以上三点都使得大分子链末端双键趋近聚合活性中心受到限制, 与活性中心接触的几率减少, 导致聚合能力的降低。

2. 大分子单体加入量 在相同聚合条件下, 逐步增加大分子单体, 所得接枝共聚物中含聚苯乙烯量显著增加 (图 5), 对于两种不同分子量的大分子单体, 曲线变化趋势相同。但接枝效率 (大分子单体转化率) 随大分子单体增加而下降 (图 6)。这是因为增加大分子单体用量, 反应介质变得粘稠, 使大分子单体活动性下降所致。从图 5 转化率数值看出, 尽管活动性差的聚苯乙烯大分子链在一定程度上降低了大分子单体的聚合能力, 然而末端带有烯丙基的聚苯乙烯大分子单体仍具有比己二烯-1, 4 等非共轭直链双烯高的反应活性; 在乙丙三元共聚合中, 非共轭直链双烯的转化率一般低于 30%^[13]。

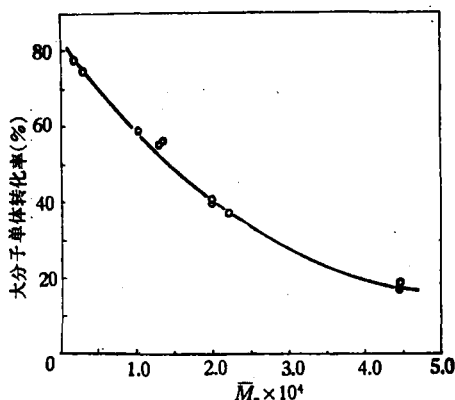


图 4 大分子单体分子量与转化率的关系
大分子起始浓度 $[C=C] = 1.5mM$; $VOCl_3-Et_3Al_2Cl_3$ 体系; 聚合条件: 环己烷 100 毫升; $[V] = 1.0mM$; $[Al]/[V] = 20$ (摩尔比); 丙烯/乙烯 = 2.0 ± 0.2 ; $10^\circ C$; 30 分钟。

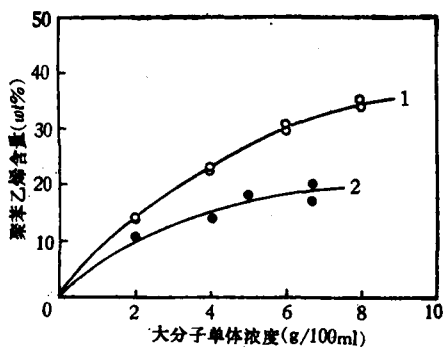


图 5 大分子单体浓度对接枝共聚物组成的影响
聚合条件同图 4
分子量: 1) 13,000; 2) 45,000。

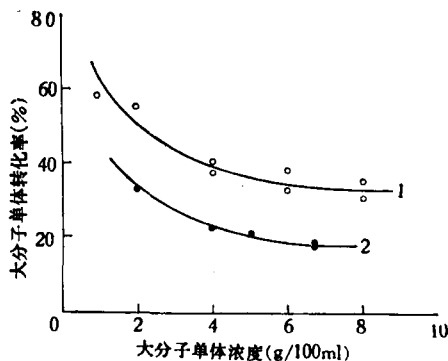


图 6 大分子单体转化率与浓度的关系
聚合条件同图 4
分子量: 1) 13,000; 2) 45,000。

3. 聚合温度和时间 使用 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 和 $\text{V}_{5-9}\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 两种催化体系, 观察到随聚合温度升高而产率和特性粘数下降(图 7), 与常规乙丙三元共聚合的规律^[9b]相同。接枝共聚物中聚苯乙烯含量随温度升高而略有增加。这可能是因为温度较高时, 反应介质粘度较小, 大分子单体的活动受阻小; 末端的不饱和双键由于分子链段的运动加剧而易于脱出其它分子链的包裹, 增大了与活性中心接触的几率, 从而导致大分子单体转化率提高。

产率和聚合物特性粘数均随聚合时间的增长而增加, 大约 30 分钟后随催化剂活性丧失而不再变化(图 8)。聚合物中聚苯乙烯含量则随时间的增加而略有下降, 因为聚合过程中乙烯、丙烯不断补充, 大分子单体的浓度因消耗而逐步降低。

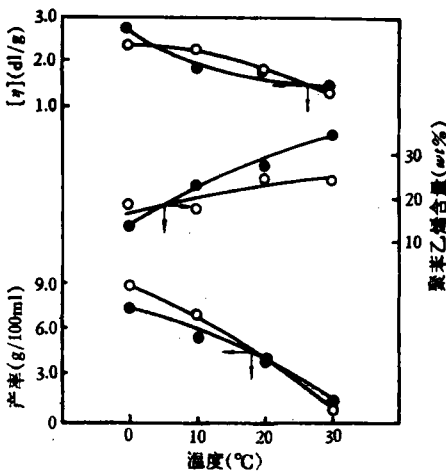


图 7 聚合温度的影响

●, $\text{V}_{5-9}\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$; ○, $\text{VOCl}_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$;
其它聚合条件同图 4。

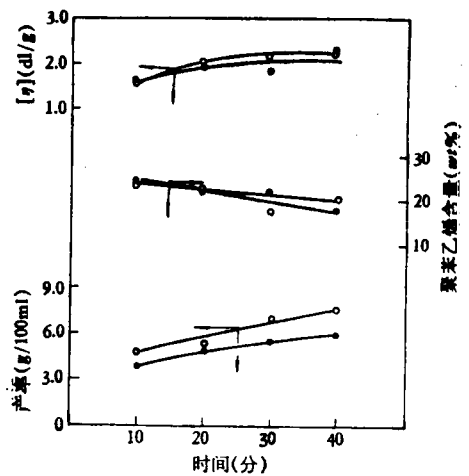


图 8 聚合时间的影响

●, $\text{V}_{5-9}\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$; ○, $\text{VOCl}_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$;
其它聚合条件同图 4。

4. 催化剂浓度 随催化剂浓度增加, 产率增大, 聚合物分子量降低(图 9), 符合乙丙共聚合的一般规律^[9c]。试验中还观察到随催化剂浓度增加, 共聚物中聚苯乙烯含量明显下降; 重复试验得到同样结果。其原因可能是: 催化剂浓度高时, 活性中心的数目较多, 聚合速率很快, 在短时间内反应介质即呈粘稠状, 使得大分子单体的活动性大大降低。

由上述聚合条件可知, 大分子单体与乙烯、丙烯共聚合反应除服从常规乙丙三元共聚合的规律外, 由于大分子单体分子量远大于小分子第三单体, 因而聚合能力依赖于其在聚合介质中的活动性。大分子单体分子量、加入量、催化剂浓度和聚合温度等均影响共聚合反应以及产物的结构。

接枝共聚物的表征

1. 大分子单体 PS-allyl 本工作所制末端具有烯丙基的聚苯乙烯大分子单体的分子量分布(图 10)与常规阴离子聚合的窄分布聚苯乙烯相同。部分大分子单体的表征结果见表 1, 其中 \bar{M}_n , $[\text{C}=\text{C}]$ 为端基测定法得到的数均分子量, 虽然准确性较差, 其值与 \bar{M}_n 数量级相当, 表明以烯丙基氯作为偶合终止剂确实使聚苯乙烯分子链末端挂上了不饱和的双键。

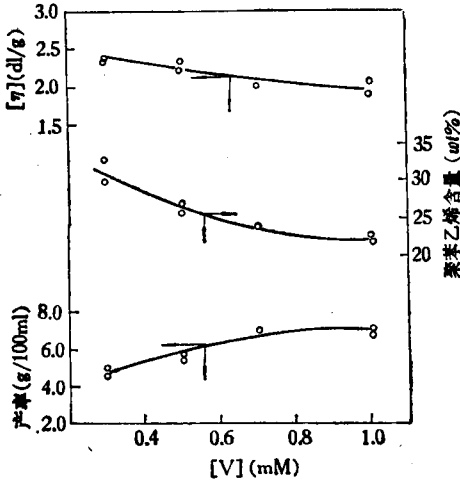


图9 催化剂浓度的影响

大分子单体分子量 $\bar{M}_n = 13,000$, 加入量 4 克/
100 毫升 $\text{VOCl}_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 体系, 其它聚合条件
同图 4.

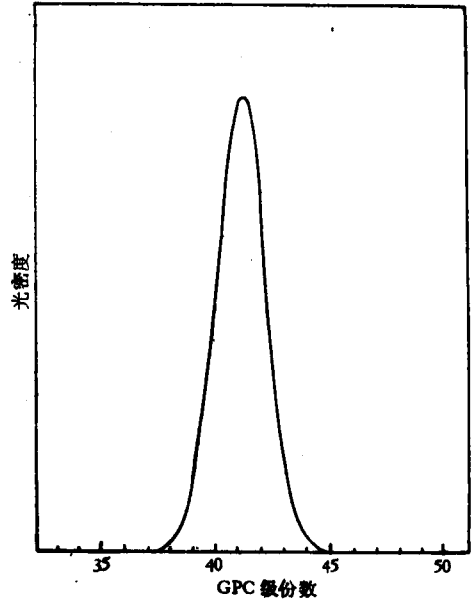


图10 PS-allyl (样品号 28) 的 GPC 谱图

表 1 聚苯乙烯大分子单体的分子量及分子量分布

样品号	$\bar{M}_{n,calc}^* \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$[\text{C}=\text{C}]$ (毫克分子/克)	$\bar{M}_{n,[C=C]}^{**} \times 10^{-4}$
24	—	1.02	1.12	1.10	—	—
30	—	1.09	1.14	1.05	—	—
29	1.0	1.24	1.31	1.06	—	—
5	1.0	1.37	1.52	1.12	0.107	0.93
31	—	1.38	1.43	1.05	—	—
14	1.5	1.76	2.00	1.14	0.062	1.61
13	1.5	1.98	2.31	1.17	0.051	1.94
6	2.0	2.19	2.51	1.15	0.070	1.43
7	3.0	3.30	3.79	1.15	0.041	2.46
11	—	7.78	8.84	1.13	—	—

* 由苯乙烯加入量(克)/n-BuLi 加入量(克分子)算得; ** 由式 $(1/[\text{C}=\text{C}]) \times 10^3$ 算得。

2. 接枝共聚物的分子结构 如前所述,使用大分子单体接枝共聚合所得产物,由于形成支链的聚苯乙烯大分子单体的分子量 $\bar{M}_{n,g}$ 及分子量分布可预先测定,因此只要测得接枝共聚物的总数均分子量 $\bar{M}_{n,c}$ 及支链重量分数 w_g , 就可由下列各式计算出其它分子结构参数^[16]:

主干数均分子量

$$\begin{aligned} \bar{M}_{n,b} &= \bar{M}_{n,c} - (M_{n,c} \times w_g) \\ &= \bar{M}_{n,c}(1 - w_g) \end{aligned} \quad (1)$$

平均支链数

$$\bar{N}_g = \bar{M}_{n,c} \times w_g / \bar{M}_{n,g} \quad (2)$$

主干接枝点间链段数均分子量

表 2 EPR-g-PS 的分子结构

样品号	PS (重量%)	$\bar{M}_{n,c} \times 10^{-4}$	$\bar{M}_{n,g} \times 10^{-4}$	$\bar{M}_{n,b} \times 10^{-4}$	$\bar{M}_{n,bb} \times 10^{-4}$	\bar{N}_g
16	21.90	8.1	1.4	6.3	4.8	1.3
17	28.5	8.4	1.4	6.0	3.5	1.7
10	31.3	9.5	2.2	6.6	4.6	1.4
5	36.3	11.9	1.3	7.6	2.3	3.3
21	37.5	14.0	1.3	8.8	2.2	4.0
18	43.2	10.0	1.4	5.8	1.8	3.1
14	45.0	6.4	1.0	3.5	1.2	2.9

$$\bar{M}_{n,bb} = \bar{M}_{n,b} / \bar{N}_g \quad (3)$$

部分接枝共聚样品的分子结构参数列于表 2 中, 计算得到平均支链数为 1—4, 略高于 Kennedy 等^[14]阳离子接枝所得产物的支链数 (1—3)。

致谢: 胡慧珍同志提供渗透压数据; 谢德民同志提供 NMR 数据; 陈宝坤同志协助不饱和和双键测试; 于旻、隋雪梅同志在 GPC 测试中给以帮助, 深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Milkovich, R. and Chiang, M. T., *German Offen.*, 1972, 2, 208, 340.
- [2] Natta, G., Pegoraro, M., Severini, F. and Aurello, G., *Chim. Ind. (Milan)*, 1968, 50, 18.
- [3] Machi, S. and Silverman, J., Large Radiat. Sources Ind. Processes, Proc. Symp. Util. Large Radiat. Sources Accel. Ind. Process, 1969, 341—52; *Chem. Abstr.*, 1970, 73, 15681.
- [4] 植野幸男、笠坊俊行、弘中久志、箕浦有二, 日本ゴム協会誌, 1968, 41, 10.
- [5] 沈家聪、边风兰、张洪安、祖桂芬, 吉林大学学报(自然科学版), 1979, 2, 82.
- [6] 燕山石油化工厂, 合成橡胶工业, 1980, 2, 960.
- [7] Gilman, H. and Hanbein, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 1515.
- [8] Huang, B. T., Zhang, L. Z., Zhao, L. T., Yu, M., Wu, K. G., Li, Y. L. and Hu, B. Y., Proceedings of China-U.S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Science Press, Beijing, and Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1981, p.399.
- [9] 黄葆同, 欧阳均等著, «络合催化聚合合成橡胶»; 科学出版社, 1981, (a)325; (b)333; (c)330.
- [10] 于旻, 合成橡胶工业, 1980, 3, 169.
- [11] 陈宝坤、黄葆同, 分析化学, 1977, 5, 200.
- [12] Meehan, E. J., *J. Polym. Sci.*, 1946, 1, 175.
- [13] 裘祖文、杨超雄、朱晋锡, 中国科学院应用化学所集刊, 1960, 4, 123.
- [14] Kennedy, J. P. and Smith, R. R., in "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Ed. Sperling, L. H., Plenum, New York, 1974, p. 303.
- [15] German, R., Hank, R. and Vaughan, G., *Kauts. Gummi Kunst.*, 1966, 19, 67; *Rubber Chem. Technol.*, 1967, 40, 569.
- [16] Ikada, Y., *Adv. Polym. Sci.*, 1978, 29, 47.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EPR-g-PS GRAFT COPOLYMERS FROM MACROMER COPOLYMERIZATION

Ma Jingjing, Pang Deren and Huang Baotong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Allyl group-capped polystyrene macromers (PS-allyl), anionically synthesized with n -BuLi, were copolymerized, using vanadium compounds as catalysts, with ethylene and propylene to form graft copolymers EPR-g-PS with polystyrene (PS) branches randomly distributed along the E-P copolymer (EPR) backbone. The highest efficiency in macromer incorporation was about 70%. Copolymerization parameters affecting mobility of the macromer, such as MW and dosage of the macromer, concentration of catalyst, and reaction temperature, strongly affect copolymerization and structure of the copolymers. The unreacted macromer was successfully separated from the graft copolymer by selective precipitation with MEK. The composition and MW of the purified copolymers were measured by UV, NMR, osmometry and GPC methods. Characterization results showed that PS-content of the copolymers ranged from 5 to 45% by weight, MW of PS branches being $1.0-7.8 \times 10^4$ and \bar{M}_w/\bar{M}_n of the branches 1.05-1.17. Average number of branches per molecule was 1-4.