

· 研究简报 ·

## 阳离子聚合合成聚苯乙烯大分子单体\*

戚国荣 莫建明 杨士林

(浙江大学化学系, 杭州)

**关键词** 大分子单体、阳离子聚合、对-氯甲基-β-溴乙苯、对-乙炔基苄基聚苯乙烯、接枝共聚物

近十年来, 对大分子单体的合成和表征进行了较广泛的研究, 其中尤以聚苯乙烯大分子单体研究得更多。Milkovich 等用阴离子聚合合成了一系列具有不同端基的大分子单体<sup>[1]</sup>。本文采用实验要求比阴离子简单的阳离子聚合方法, 用对-氯甲基-β-溴乙苯和三乙基铝为引发剂, 引发苯乙烯聚合, 然后脱除溴化氢, 得到端基为  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  的一系列不同分子量的大分子单体。它可进一步与醋酸乙烯酯、乙烯-丙烯等分别按自由基和配位离子型等历程进行共聚, 获得不同支化度的梳状共聚物, 表明该大分子单体具有聚合活性。

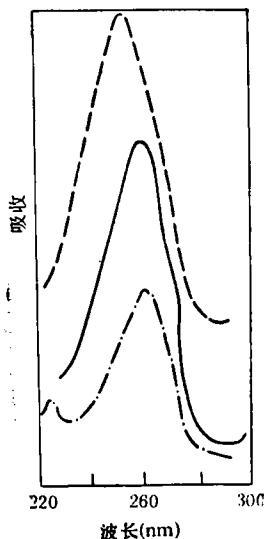


图1 大分子单体 UV 吸收曲线  
——大分子单体; - - -聚苯乙烯  
- · - · -模型化合物

注入预冷的三乙基铝稀溶液。反应后, 用甲醇终止反应。乙醇沉析聚合物, 过滤、干燥。将聚合物溶于四氢呋喃, 加入过量氢氧化钾-乙醇溶液, 在 50℃ 搅拌 6 小时, 脱除溴化氢, 乙醇沉析、精制得到聚苯乙烯大分子单体。

大分子单体的分子量用 GPC (Waters GPC/LC) 测定; 官能度 ( $\bar{F}$ ) 按下法<sup>[2]</sup>测定:

### 1. 对-氯甲基-β-溴乙苯的合成

在三口瓶中加入 β-苯乙醇、溴化钾, 滴加浓硫酸、搅拌迴流反应 6 小时, 经纯化得 β-溴乙苯。将 β-溴乙苯、多聚甲醛、氯化钠加于三口瓶中, 以冰醋酸作溶剂, 85℃ 滴加浓硫酸与冰醋酸混合液, 搅拌反应 6 小时, 产物经处理后减压蒸馏, 石油醚重结晶, 得无色对-氯甲基-β-溴乙苯晶体。熔点 47—49℃, 沸点为 124℃/1mmHg, 红外光谱图中在 820 $\text{cm}^{-1}$  处有苯环 1, 4 取代的特征峰, 该核磁共振谱在  $\delta=7.3, 4.56, 3.2-3.66$  ppm 处出现三组峰, 其峰面积比为 4:2:4, 分别为苯环、氯甲基和溴乙基上的氢质子。与文献<sup>[2]</sup>一致。

### 2. 聚苯乙烯大分子单体的合成与表征

在三口瓶中氮气保护下, 以二氯甲烷为溶剂, 定量加入苯乙烯和对-氯甲基-β-溴乙苯, 冷浴至所需温度并搅拌。

\* 中国科学院科学基金资助课题; 曾在 1985 年中国化学会高分子学术论文报告会上宣读; 1986 年 3 月 26 日收到。

以二氯甲烷为溶剂, 用岛津 UV-240 测定大分子单体波长在 248、258 nm 处的光密度, 因为大分子单体的端基峰和 Pst 峰叠加(见图 1), 所以从方程组

$$\begin{cases} D^{248} = D_{St}^{248} + (\epsilon_{Pst}^{248}/\epsilon_{Pst}^{258}) \cdot D_{Pst}^{258} \\ D^{258} = D_{Pst}^{258} + (\epsilon_{St}^{258}/\epsilon_{St}^{248}) \cdot D_{St}^{248} \end{cases}$$

求得  $D_{St}^{248}$ , 求算官能度。系数  $\epsilon_{Pst}^{248}/\epsilon_{Pst}^{258}$ 、 $\epsilon_{St}^{258}/\epsilon_{St}^{248}$  由模型化合物(聚苯乙烯标样和苯乙烯)测得, 分别是 0.666 和 0.653,  $\epsilon_{St}^{248}$  为 14700 l/mol·cm。几批大分子单体的官能度测定结果见表 1。

表 1 大分子单体官能度测定

$\bar{M}_n$	样品浓度 (mmol/l)	$D^{248}$	$D^{258}$	$D_{St}^{248}$	[C=C] (mmol/l)	官能度* $\bar{F}$
20200	0.0308	1.332	1.672	0.3866	0.0262	0.85
23000	0.0223	1.108	1.379	0.336	0.0228	1.02
22500	0.0290	1.431	1.833	0.372	0.0253	0.87
29000	0.0181	1.048	1.369	0.241	0.0163	0.91

\* 官能度按  $\bar{F} = [C=C]/\text{样品浓度}$ , 计算得到。

聚合温度对合成大分子单体的影响见表 2。表中可见, 在较高温度时 ( $>0^\circ\text{C}$ ), 聚合温度升高, 单体转化率降低。大分子单体分子量降低, 分子量分布加宽。这是因为低温有利于增长反应, 而对于正离子高活性产生的其它竞争反应, 如链转移、链终止等不利, 这个结果符合一般阳离子聚合的规律。在较低温度时 ( $<0^\circ\text{C}$ ), 随着反应温度的降低, 单体转化率增大, 大分子单体的分子量却降低, 分子量分布变窄。这可能是在低温下, 不但链转移、终止等副反应减少, 同时引发剂的烷基化等副反应也减少, 且体系的介电常数增加, 自由离子增加, 结果使总的活性中心数增加, 因此单体转化率增大, 而分子量及其分布反而变小。

表 2 聚合温度对合成大分子单体的影响

反应温度( $^\circ\text{C}$ )	单体转化率(%)*	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
15	13	5400	4
0	25	12400	3.1
-20	40	10500	2.7
-50	50	7300	1.7

\*  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 40 ml; S: 40 ml;  $\text{RCl}$ : 0.5 g;  $\text{AlEt}_3/\text{RCl} = 5$  (mol 比)。

引发剂  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\text{RCl}$ ) 浓度的影响见图 2。图中可见, 引发剂浓度有一最佳值, 转化率最高。大分子单体的分子量则有与此相反的规律。RCl 用量减少时, 活性中心浓度  $[C^*]$  低, 用量过多时, 可能烷基化取代的副反应增加, 造成活性中心浓度也降低, 故转化率降低, 而  $[\text{St}]/[C^*]$  的比值较大, 大分子单体的分子量增大。文献[4]报道,  $\beta$ -溴乙苯与三甲基铝不发生反应, 故本文体系中排除了生成双活性中心  $^+\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2^+$  的可能性。表 1 官能度的数据也证实了这一点。

表 3 AlEt<sub>3</sub>/RCl 对合成大分子单体的影响

AlEt <sub>3</sub> /RCl (mol)	单体转化率(%)*	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
3.4	47	24500	1.35
6.8	38	11700	1.53
13.6	34	7700	2.62
27.3	28	7200	4.72

\* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 40 ml; [St] = 4.2 mol/L; RCl: 2 × 10<sup>-3</sup> mol; -50°C; 30 min

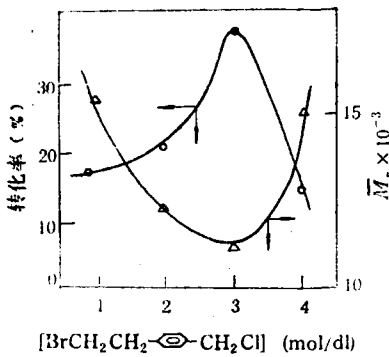
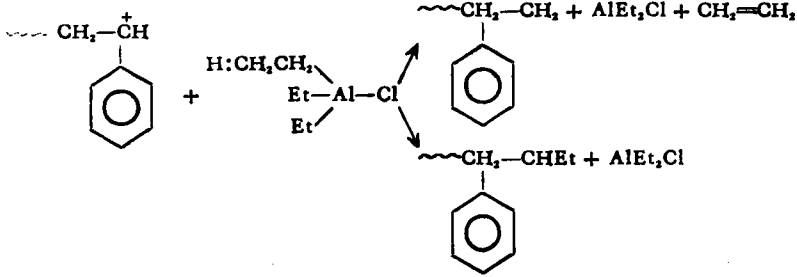


图 2 引发剂浓度的影响

温度: -50°C; 时间: 30 分钟;  
[S] = 4 mol/l; AlEt<sub>3</sub>/RCl = 5

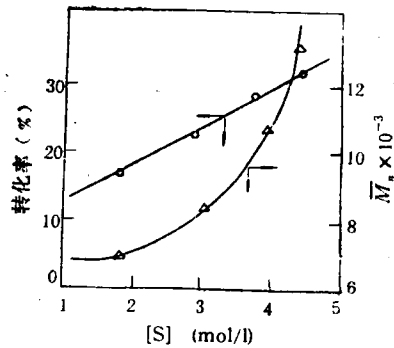


图 3 苯乙烯浓度的影响

温度: -50°C; RCl = 0.5 g; 时间: 30 分钟;  
AlEt<sub>3</sub>/RCl = 5 (摩尔比)

引发剂 (AlEt<sub>3</sub>/RCl) 比的影响见表 3, 随 AlEt<sub>3</sub>/RCl 比值的增大, 单体转化率和大分子单体的分子量均变小, 分子量分布加宽。这可能是过多的三乙基铝在阳离子聚合中起了链终止剂的作用。当比值小时, 链终止反应发生较少, 大分子单体的分子量和转化率较大, 分子量分布也较窄。因此 AlEt<sub>3</sub> 的用量在稍大于对-氯甲基 β-溴乙苯时为宜。阳离子聚合其分子量分布一般较宽, 如 Kennedy 等<sup>[4]</sup>合成的 PIB-St 大分子单体分子量分布系数最小到 1.7, 本文采较小的 Al/RCl 比(小于文献[4]用量的 1/2), 并控制较低的转化率, 所以分子量分布系数较小, 再则异丁烯的活性比苯乙烯大, 活性链向 St 转移比 IB 小, 也可能是一个原因。

单体浓度的影响如图 3, 随苯乙烯单体浓度的增加, 单体转化率和大分子单体的分子量增大, 两者有相同的变化趋势。这种现象说明较少发生链转移反应。实验控制在较低的反应温度, 合适的引发剂浓度及 AlEt<sub>3</sub>/RCl 比, 可籍改变单体与引发剂的用量比, 达到基本控制大分子单体分子量的目的, 实验结果见表 4。

表 4 [St]/[RCl] 对大分子单体分子量的影响

NO	[St] (mol)	[RCl] $\times 10^4$ (mol)	温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	AlEt <sub>3</sub> /RCl	$\bar{M}_n$	理论分子量
1	1	5.6	-50	4.7	29000	18600
2	1	13	-50	4.7	12400	8000
3	1	30	-50	4.7	5400	3400

### 3. 大分子单体的共聚活性

#### 1. 与乙烯-丙烯共聚

将大分子单体定量溶于装有 100ml 环己烷的反应器中, 通入乙烯-丙烯混合气 (丙/乙=2.5—3 (mol)), 饱和 10 分钟, 在反应温度下用注射器加入催化剂  $\text{VOCl}_3$ -1/2  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ , 反应 30 分钟, 用乙醇沉析聚合物, 干燥, Soxhlet 抽提器中用丁酮分离未反应的大分子单体, 正己烷分离乙-丙二元共聚物。三元共聚物的数均分子量 ( $\bar{M}_{n,co}$ ) 由 Knauer 膜渗透仪于甲苯中测定, 聚苯乙烯含量 ( $\bar{W}_1\%$ ) 由 UV 测定, 平均接枝度按  $\bar{n} = \bar{M}_{n,co} \times \bar{W}_1\% / \bar{M}_{n,mac}$  公式计算, 结果见表 5。由表中可见, 采用本法合成的不同分子量的聚苯乙烯大分子单体, 能用 Ziegler-Natta 催化剂引发与乙烯-丙烯共聚, 得到不同数均接枝度的三元接枝共聚物。

表 5 Pst 大分子单体与乙烯-丙烯共聚\*

NO	大分子单体分子 量 $\bar{M}_{n,mac}$	三元接枝共聚物 分子 量 $\bar{M}_{n,co}$	大单体转化率 (%)	共聚物中 Pst 含量 ( $W_1\%$ )	平均接枝度 $\bar{n}$
1-1	5400	66000	42	39	4.77
1-3	6900	58000	45	42	3.53
12-2	7300	75000	29	25	2.57
12-3	12400	64000	30	31	1.6

\* 温度:  $25^{\circ}\text{C}$ ; 时间: 30 min;  $[\text{VOCl}_3] = 0.3 \text{ mmol/l}$ ;  $[\text{Al}]/[\text{V}] = 60$  (mol 比)。

#### 2. 与醋酸乙烯酯 ( $V_{AC}$ ) 共聚合

聚苯乙烯大分子单体与  $V_{AC}$  共聚合以甲苯为溶剂, BPO 为引发剂, 产物用己烷沉析, 干燥后分别用环己烷和甲醇在 Soxhlet 抽提器中, 分离未反应的大分子单体和  $V_{AC}$  的均聚物, 用 IR 测定接枝共聚物中 Pst 的含量及数均支化度<sup>[5]</sup>, 结果见表 6。

表 6 Pst 大分子单体与  $V_{AC}$  的共聚

NO	单体配比		大分子单体 数均分子 量 $\bar{M}_n$	引发剂用量 ( $W_1\%$ )	共聚物中 Pst 含量 ( $W_1\%$ )	数均支化度 ( $\bar{n}$ )
	Pst(g)	$V_{AC}$ (g)				
2-6	1.2	18.8	15300	5	61.1	8.58
2-5	1.2	18.8	18000	5	57.2	6.43
2-9	1	19	29000	5	56.8	3.93

结果表明, 合成的 Pst 大分子单体能与  $V_{AC}$  按自由基历程共聚, 平均接枝度随大分子单体分子量减小而增加, 表明该大分子单体具有共聚活性。

## 参 考 文 献

- [1] Milkovich, R. and Chiang, M. T., *U. S. Pat.*, **1974**, 3,842, 050.  
 [2] Kondo, S., Ohtsuka, T. et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1979**, A13, 767.  
 [3] 石明孝等, 特发表工作.  
 [4] Kennedy, J. P., Lo, C. Y., *Polym. Prepr.*, **1982**, 23(2), 99.  
 [5] 石明孝, 戚国荣, 刘清, 杨士林, *高分子通讯*, **1986**, (6), 470.

## THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PS MACROMER WITH CATIONIC POLYMERIZATION METHOD

QI Guorong, MO Jianming and YANG Shilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

### ABSTRACT

The synthesis of PS macromer with the method of cationic polymerization was studied. Styrene monomers was initiated by  $\text{BrCH}_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}/\text{AlEt}_3$  and the Ps macromer with narrow MWD(1.4) was obtained. Under certain extent, the molecular weight of the Ps macromer can be controlled. The Ps macromer with structure  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Ps}$  was characterized by UV spectra and GPC. They were copolymerized with ethylene and propylene and vinyl acetate. The products of copolymerization were graft copolymers EP-g-Ps and PVac-g-Ps.

**Key words** Macromer, Cationic polymerization, *p*-Chrolomethyl- $\beta$ -bromoethylbenzene, (*p*-Vinylbenzyl) polystyrene, Graft Copolymer