

乙烯基苯乙基聚苯乙烯大单体的合成与表征*

唐建生 胡春圃 朱辉明 应圣康

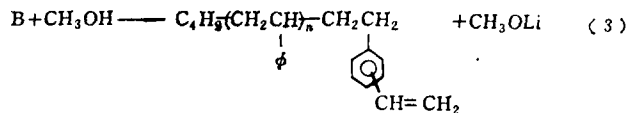
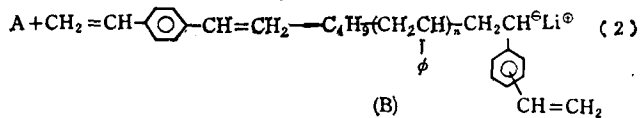
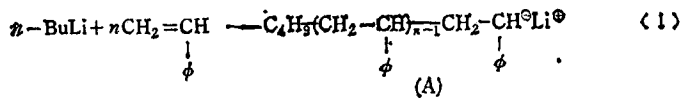
(华东化工学院材料科学研究所, 上海, 邮政编码: 200237)

摘 要

以工业二乙烯基苯 (DVB) 作封端剂, 用活性阴离子聚合方法首次成功地合成了乙烯基苯乙基聚苯乙烯大单体, 讨论了封端时间、温度、活性种分子量、四氢呋喃及封端剂用量对合成效率的影响。结果表明: 大单体的分子量与设计值很接近, 分子量分布较窄, 其数均官能度在 0.9—1.1 之间, 偶联率小于 10%。

关键词 大单体、阴离子聚合、聚苯乙烯、二乙烯基苯

大单体技术对合成结构规整的接枝共聚物带来了极大的方便, 但由于合成大单体的步骤较复杂, 所以尽管大单体的概念已提出了十余年^[1], 但工业生产的品种和产量均很少。前人^[2,3]曾对工业二乙烯基苯 [对位二乙烯基苯 (p-DVB), 间位二乙烯基苯 (m-DVB), 对乙烯基苯 (p-EVB), 间乙烯基苯 (m-DVB) 的混合物] 中各组份、各官能团与阴离子活性种加成反应动力学进行过研究, 发现二乙烯基苯 (DVB) 中各组份对聚苯乙烯基锂阴离子 (PSt[⊖]Li[⊕]) 的反应速率常数有相当大的差异, 即 DVB 中的第一双键的活性要比第二双键的大得多, 如表 1、2 所示。因此, 有可能通过动力学手段用未经分离的工业 DVB 为封端剂, 合成聚苯乙烯大单体:




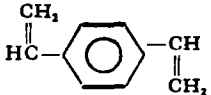

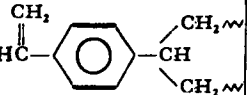
为大单体技术的推广应用开阔道路。

* 1991 年 3 月 13 日收到

表 1 工业 DVB 中各组份与 PSt^\ominus 活性种反应的表现速率常数和活化能^[2]

组 份	表现速率常数 k_{app} (h^{-1})			表现活化能 ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
	40($^\circ\text{C}$)	50($^\circ\text{C}$)	60($^\circ\text{C}$)	
p-DVB	3.558	4.159	10.94	48.2
m-DVB	1.400	1.590	3.600	52.8
m-EVB	0.700	0.779	3.000	60.7
p-EVB	0.125	0.325	1.725	117.6

表 2 p-DVB 与 PSt^\ominus 活性种反应的速率常数^[3]

活性种	浓度范围 $\times 10^3$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	乙烯基团	浓度范围 $\times 10^3$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	速率常数 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
$\sim\text{CH}_2\text{CH}^\ominus$ 	2.5—53		5.5—208	12.3
$\sim\text{CH}_2\text{CH}^\ominus$ 	4.7—21		140—250	0.91

实 验 部 分

1. 原料

苯乙烯(聚合级)及苯(化学纯)按阴离子聚合的要求精制,控制含水量低于 10 ppm^[4](用卡尔-费休法测定)。正丁基锂按前文报道的方法制备并分析^[4]。四氢呋喃(分析纯)用萘钠处理,并在纯氩保护下蒸馏后,立即使用。二乙烯基苯(上海高桥化工厂工业级产品)用 5% NaOH 洗涤去除阻聚剂后,用苯乙烯相同的方法处理,其中 p-DVB 占 14.6%, m-DVB 占 29.0%。纯的 p-DVB 用 CuCl 选择络合法制得^[2,5]。

2. 合成

聚合反应按前文报道的方法^[4]在纯氩保护下在经反复烘烤抽空-充氩的 100ml 的聚合瓶中进行。以正丁基锂为引发剂,四氢呋喃为添加剂,苯为溶剂,先在常温下合成所需分子量的聚苯乙烯(PSt)预聚体活性种,然后注入一定比例的 DVB 封端剂,并控制反应温度和时间,最后将聚合产物在甲醇中沉淀,并在 50 $^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥至恒重。

3. 表征

大单体的数均分子量和分子量分布用 Waters 244 型 GPC 仪测定,所用分离柱为 4 根孔径分别为 500、10⁴、10⁵ 和 10⁶nm 的交联聚苯乙烯色谱柱。部分样品的分子量用 Knauer-11.00 VPO 仪测定。

大单体的数均官能度(双键含量)由 UV-260 仪结合 GPC 共同表征^[6,7]。按定义,平均官能度为 GPC 测定的数均分子量与紫外端基分析法所测得的分子量之比:

2. 影响合成大单体的因素

用 DVB 封端时,它不仅可按反应(2)在大单体中引入末端双键,同时其悬挂双键(DVB 封端后的剩余双键)还会参与付反应(4、5)。因此,在理论上欲获得官能度为 1 的大单体,在使反应(2)充分进行的同时,应尽量控制由于消耗悬挂双键而进行的反应(4、5)。封端时间、温度和极性添加剂的用量等因素对以上三个竞争反应都有不同程度的影响,必须进行控制。

(1) 封端时间的影响

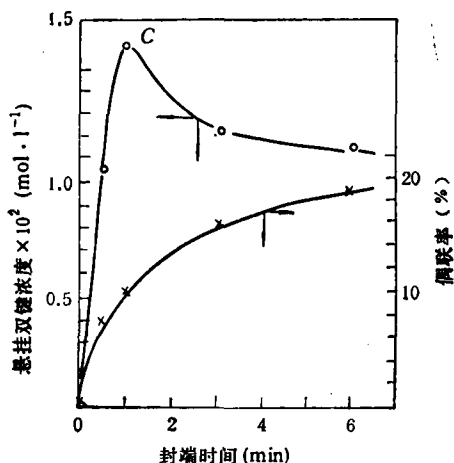


图 1 悬挂双键浓度及偶联率与封端时间的关系
(反应条件同表 3)

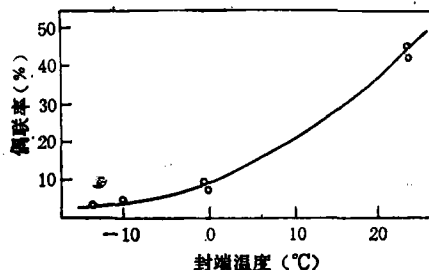


图 2 偶联率与封端温度的关系(苯乙烯浓度 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
其它条件同表 3)

图 1 表明随着封端时间的延长,大单体的偶联率单调地增加,说明副反应(4)与(5)的程度逐渐增加,但是悬挂双键的浓度变化曲线却出现一极大值 C。这是因为在反应初期,体系中只存在 PSt^\ominus 和 DVB 单体,反应(2)占主导地位,故悬挂双键浓度迅速增加。随着反应的进行,DVB 浓度下降,产生悬挂双键的反应速率减慢。另一方面,体系中悬挂双键浓度的增加也加快了反应(4、5)的速率,因此悬挂双键的浓度在 C 点以后开始下降。由此可见,封端时间应控制在偶联程度较小但悬挂双键浓度最大的 C 点附近。

(2) 封端温度的影响

与 p-EVB 相比, p-DVB 中的第一双键的加成活化能要小得多(表 1)。由此可以推测, DVB 中第一双键的加成活化能较其悬挂双键的要低,故降低封端温度可以使 DVB 中两个双键的活性有差别,以抑制反应(4、5)。实验证明,随着封端温度的降低,大单体的偶联率下降,如图 2 所示。因此,应尽量在较低的温度下进行封端反应。

(3) 活性种分子量的影响

图 3 表明不同分子量的 PSt^\ominus 用 DVB 封端得到的大单体的偶联率也不尽相同,这可能是悬挂双键的反应程度不仅受其本身化学活性的影响,还受空间位阻效应的影响所致。大分子链越长,位阻越大,偶联反应(4、5)便越难进行,使偶联率下降,故合成分子量较大的大单体时较容易抑制其偶联反应。

(4) 添加剂四氢呋喃用量的影响

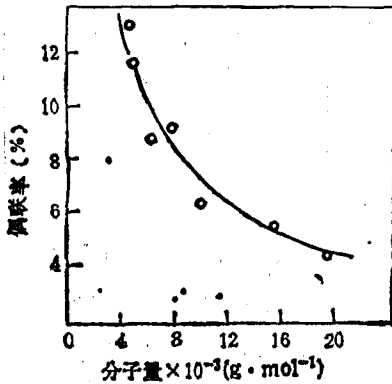


图3 偶联率与活性种分子量的关系
(反应条件同表3)

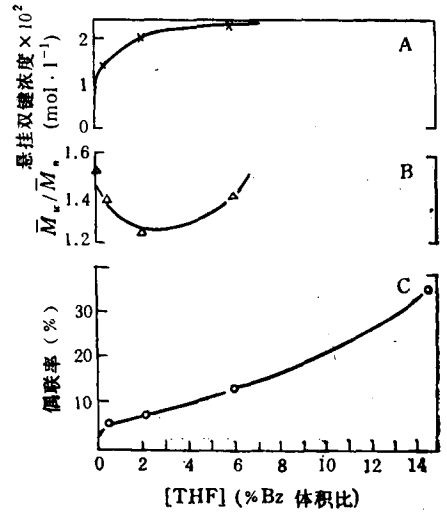


图4 THF 对大单体合成反应的影响 ([p-DVB]:[nBuLi] = 1.5:1, 其它反应条件同表3)

在非极性溶液中, 聚苯乙烯基锂活性种主要以缔合体 $[(\text{PSt}^\ominus)_n]$ 的形式存在^[9]。加入极性添加剂四氢呋喃 (THF) 以后, 缔合体逐渐解缔, 形成单量体 (PSt^\ominus) 和络合体 $(\text{PSt}^\ominus \cdot \text{THF})$ 两种活性种, 它们的活性都比缔合体的要大得多^[10]。因此在一定范围内, 随着 THF 添加量增多, 反应速率提高, 并使分子量分布变窄。在合成大单体的封端过程中, 活性较大的 $\text{PSt}^\ominus \cdot \text{THF}$ 浓度增大, 大大地提高了反应 (2) 的速率, 使悬挂双键的形成速率加快 (见图 4 曲线 A)。此外, 活性较大的 $\text{PSt}^\ominus \cdot \text{THF}$ 对不同活性的双键的加成选择能力较低, 它们也易与活性较低的悬挂双键反应, 导致 (4, 5) 两个副反应的程度增加, 即偶联率亦随 THF 用量增加而增大, 如图 4 中曲线 C 所示。

大单体的分子量分布不仅与聚苯乙烯活性种本身的分子量分布有关, 还取决于封端过程中的偶联程度。添加 THF 一方面使活性种分子量分布减小 (由于形成 $\text{PSt}^\ominus \cdot \text{THF}$), 另一方面也使偶联反应加速, 导致分子量分布扩大。这两个相悖的作用使图 4 中曲线 B 出现一个极值点。在此点以前, 分子量分布随 THF 增加而减小, 说明此时大单体的分子量分布主要由活性种的分子量分布决定。极值点后, 大单体间的偶联反应增快, 此时大单体的分子量分布主要取决于偶联度。

(5) 封端剂 DVB 用量的影响

图 5 表明, 随封端剂用量增加, 反应 (2) 速率加快, 悬挂双键浓度增大, 但偶联率随封端剂用量的增加只略有上升, 说明改变 DVB 浓度并不显著影响反应 (4, 5) 的速率。

(6) 工业 DVB 和纯 p-DVB 封端情况的比较

从图 6 中看到, 要获得相同浓度的悬挂双键, 工业 DVB 的用量比纯 p-DVB 约多 1/3, 说明工业 DVB (p-DVB:m-DVB \approx 1:2) 中的 m-DVB 对获得大单体中悬挂双键的贡献不如 p-DVB 大, 这和表 1 中的动力学数据相吻合。

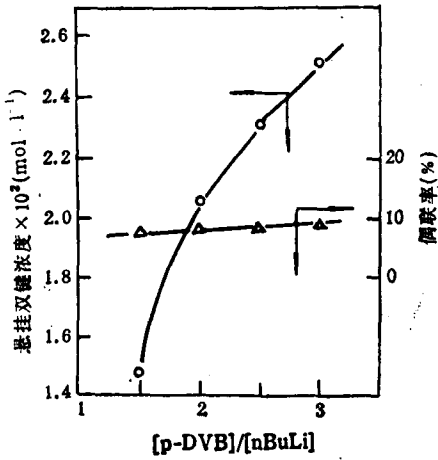
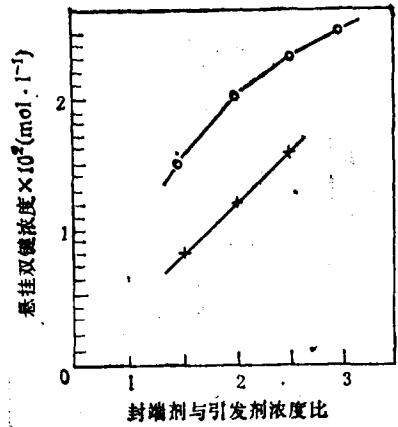


图 5 封端剂用量的影响
(反应条件同表 3)



○——以纯 p-DVB 封端 [p-DVB]/[nBuLi]
+——以工业 DVB 封端([p-DVB] + (m-DVB))/[nBuLi]
图 6 p-DVB 和工业 DVB 用量对大单体官能度的影响
(反应条件同表 3)

参 考 文 献

[1] Milkovich, R., Chiang, M. T., *U. S. P.*, 1974, 3842058; 1975, 3862101
 [2] 王惠琼、洪良构、应圣康, 华东化工学院学报, 1984, (3), 313
 [3] Worsfold, D. J., *Macromolecules*, 1970, 3(5), 514
 [4] 胡春圃、张亚雯、王彬芳、应圣康, 华东化工学院学报, 1984, (3), 345
 [5] Rubinstein, D., Snyder, J. R., *U. S. P.*, 1985, 3217051
 [6] Asami, R., Takaki, M., Hanahata, H., *Macromolecules*, 1983, 16(4), 628.
 [7] 戚国荣、莫建明、杨士林, 高分子学报, 1987, (6), 458
 [8] Heller, J., *J. Polym. Sci., A-1*, 1969, 7, 73
 [9] Bywater, S., Worsfold, D. J., *Canadian Journal of Chem.*, 1962, 40, 1564
 [10] 应圣康、郭少华, 离子型聚合, 化学工业出版社, 第 1 版, 北京, 1988, 190—210

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE MACROMERS CONTAINING VINYLPHENYLETHYL END GROUP

TANG Jiansheng, HU Chunpu, ZHU Huiming, YING Shengkang

(*Institute of Material Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai, Post
Code: 200237*)

ABSTRACT

Polystyrene macromers containing vinylphenylethyl end group have been synthesized by using commercial divinylbenzene (a mixture of p-DVB, m-DVB, p-EVB and m-EVB) as capping reagent reacting with polystyryl lithium in the presence of polar additive THF. The influences of capping reaction time, temperature, MW of PSt⁰, and the amount of capping reagent as well as THF used upon the efficiency of this synthesis were examined and discussed. The characterization of these macromers obtained showed that their MWs approximately equal to the values designed, MWDs were narrow enough, the percentage of dimerization of macromers were less than 10% and the average numbers of pendent double bonds per macromer molecule were between 0.9 and 1.1.

Key words Macromer, Anionic polymerization, Polystyrene, Divinylbenzene