

窄分子量分布 PS 的合成、表征及应用

张江润 杨绪杰 汪 信

(南京理工大学材料化学实验室 南京 210094)

张 梅 崔 慧

(北京航天发射技术研究所 北京 100076)

文 摘 以正丁基锂为引发剂,以环己烷为溶剂,以四氢呋喃为促进剂,通过阴离子聚合反应制备了一系列窄分子量分布的聚苯乙烯,通过 NMR、FT-IR、GPC 等谱学手段对其进行了表征。同时分析讨论了影响分子量大小及分子量分布的因素以及窄分布聚苯乙烯的应用情况。

关键词 窄分子量分布,阴离子聚合,凝胶渗透色谱

Synthesis, Characterization and Application of Narrow Molecular Weight Distribution PS

Zhang Jiangrun Yang Xujie Wang Xin

(Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology Nanjing 210094)

Zhang Mei Cui Hui

(Institute of Space Launch Technology Beijing 100076)

Abstract A series of narrow molecular weight distribution PS were prepared by anionic polymerization under protection of inert gas, using n-BuLi as catalyst and C₆H₁₂ as solvent. The products were characterized by NMR, FT-IR and GPC. The factors affecting the molecular weight and its distribution were also investigated. At last, the application of narrow molecular weight distribution PS was presented.

Key words Narrow molecular weight distribution, Anionic polymerization, GPC

1 前言

窄分子量分布的聚苯乙烯由于具有较好的力学性能、溶解性能、流变性能及成型加工性能,正越来越多的引起人们的关注。但国内对于窄分布聚苯乙烯的合成,多采用实验室不易实现的高真空^[1]或低真空^[2]条件。而文献报道的几种常压聚合,其分子量分布多在 1.1 以上^[3-5]。

本实验室通过分析研究,结合阴离子反应快引发、慢增长、无终止的特点,选用实验室易于实现的常压惰性气体保护,并选用毒性较小的环己烷作溶

剂,通过正丁基锂引发阴离子反应,制备了一系列分子量分布小于 1.1 的窄分布聚苯乙烯,实现了分子量的可控性及重复性,并用氢核磁共振谱(¹H-NMR)、红外光谱(FT-IR)、凝胶渗透色谱(GPC)等手段对所得样品进行了分析和测试。

2 实验部分

2.1 试剂

苯乙烯:化学纯,上海化学试剂站;
环己烷:分析纯,上海化学试剂站;
四氢呋喃:分析纯,上海化学试剂站;

收稿日期:2001-08-28;修回日期:2001-11-05

张江润,1975 年出生,博士研究生,主要从事聚苯乙烯标准物质的合成及其在计量学中应用的研究工作

正丁基锂:自制^[4],并通过双滴定法测得其浓度^[6]。

异丙醇:化学纯,上海化学试剂站。

所有试剂均严格经过纯化和干燥处理。

2.2 分子量设计

依据文献^[7,8]

$$V \cdot [C] = \frac{1000W}{M_n}$$

式中: W 为苯乙烯单体的用量; $[C]$ 为正丁基锂的浓度; V 为所需正丁基锂的体积; M_n 为设计欲得到的聚苯乙烯分子量。

2.3 苯乙烯的聚合

把装有搅拌子的四颈烧瓶用铁架台固定在恒温磁力搅拌器上方。反应前,一边用酒精喷灯烘烤反应瓶壁,一边进行通氩气—抽真空—通氩气—抽真空转换,反复三次以上,持续充氩气,使反应瓶中保持正压。在搅拌的情况下,用干燥的注射器,依次加入 100 mL 环己烷、10 mL 苯乙烯单体、一定量的四氢呋喃后,再吸取比计算量多 2 mL ~ 3 mL 的正丁基锂,缓慢滴加,至产生的桔黄色 1 min 内不退去,然后一次性快速加入所需计量的正丁基锂,此时,溶液呈桔红色,表明活性链的存在;保持温度在 40℃ 以下,反应 1 h 后,用注射器迅速加入几滴异丙醇,反应混合液立即退色,表明阴离子聚合反应已经被终止,停止搅拌。

2.4 试样的处理

在聚合反应终止后,把反应混合液慢慢倒入无水乙醇中,聚苯乙烯(PS)固体析出,将固体吸滤后,放在真空烘箱中干燥 1 h ~ 2 h 后,得到粉末状或絮状聚苯乙烯样品,存入广口试剂瓶中待测。

2.5 测试

样品的 FT-IR 是采用 Bruker VECTOR—22 型红外仪以 KBr 压片侧得;¹H-NMR 谱通过 BRUKER DRX—300 MHz 型超导核磁共振仪,以氘代氯仿为溶剂测得;GPC 谱图由岛津 LC—6A 型高效液相色谱仪,采用水相硅胶柱作为 GPC 色谱柱,以四氢呋喃为溶剂测得。

3 结果与讨论

3.1 FT-IR 分析

图 1 为 1# 样品的 FT-IR 图,其中 3 024 cm^{-1} 、3 059 cm^{-1} 出现苯环的 C—H 振动峰,1 449.6 cm^{-1} 、

1 491.4 cm^{-1} 、1 600 cm^{-1} 组峰的存在,证实了苯环的存在;697.5 cm^{-1} 及 752.8 cm^{-1} 处的峰,归属于苯环的单取代;2 920 cm^{-1} 、2 874 cm^{-1} 处,出现了强的—CH₂—,—CH—峰;1 695 cm^{-1} ~ 1 540 cm^{-1} 、3 095 cm^{-1} ~ 3 000 cm^{-1} 峰的消失,表明聚合产物中无—C=C—双键,即聚合反应完全。

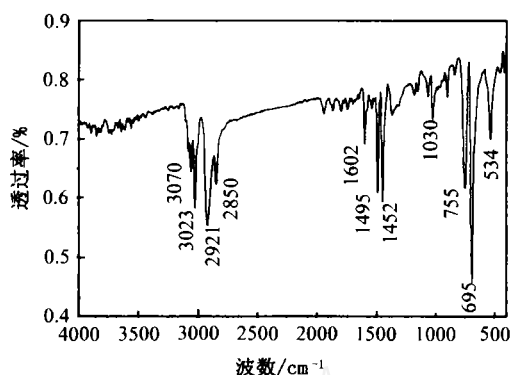


图 1 1# 样品的红外光谱图

Fig.1 FT-IR Data of Sample 1

3.2 ¹H-NMR 分析

图 2 为 1# 样品的 ¹H-NMR 图,其中,亚甲基质子峰在 δ 1.44, δ 1.85 为次甲基质子峰。而芳环质子峰出现在 δ 6.21 ~ δ 7.45,其中 δ 6.80 为取代邻位质子峰,而 δ 7.11 为间位和对位质子峰,而 δ 7.27 的尖峰为氘代氯仿残留的质子峰。

由红外光谱和核磁共振谱可知,聚苯乙烯聚合成功且聚合完全。

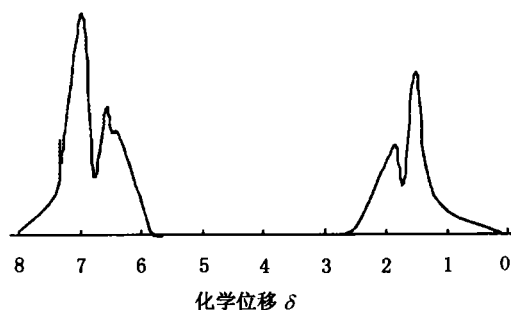


图 2 1# 样品的 ¹H-NMR 谱图

Fig.2 ¹H-NMR Data of Sample 1

3.3 GPC 分析

1# ~ 3# 样品的 GPC 数据列入表 1,图 3、图 4、图 5 分别对应为 1#、2#、3# 样品的 GPC 图。

表 1 窄分子量分布 PS 的 GPC 测试结果

Tab.1 GPC data of narrow molecular weight distribution PS

样品	$\overline{M}_n/10^4$	$\overline{M}_w/10^4$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1#	1.436	1.520	1.058
2#	2.457	2.623	1.067
3#	2.368	2.544	1.074

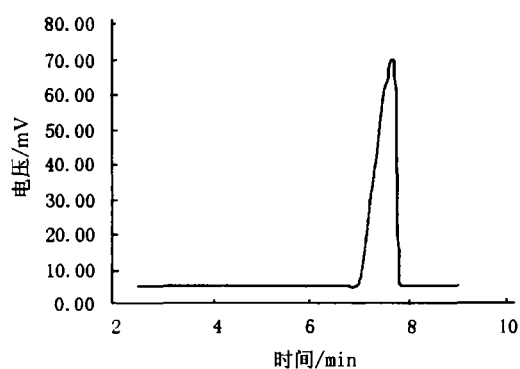


图 3 1# 样品的 GPC 图
Fig.3 GPC Data of Sample 1

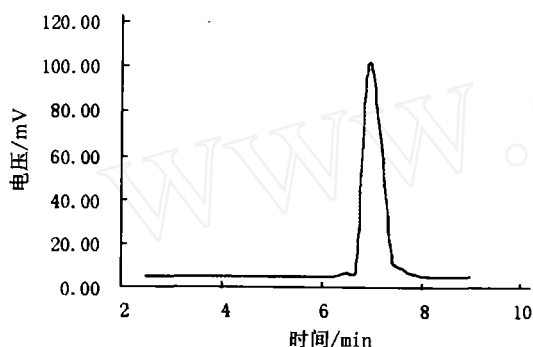


图 4 2# 样品的 GPC 图
Fig.4 GPC Data of Sample 2

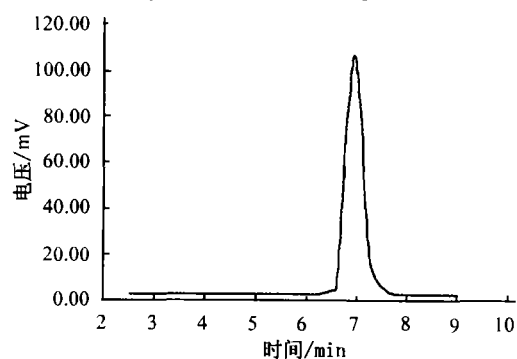


图 5 3# 样品的 GPC 图
Fig.5 GPC Data of Sample 3

根据阴离子反应快引发、慢增长、无终止的特点,为了保证聚合物的分子量及分子量分布可控,必须保证反应的每一个试剂的洁净度;同时,反应过程中,仪器的洁净度及体系的气密性也是直接影响反应结果的重要因素。

另外,温度也是影响阴离子聚合反应分子量分布宽度的一个主要因素。温度较高时,链增长迅速,可以缩短聚合时间,降低因体系气密性不好等因素而造成的分子量分布加宽;但是温度过高时,活性链及单体分散不均,这样就不能很好的保证链同时增长,从而加宽分子量分布,通常保持聚合温度在 40℃ 以下即可。

4 窄分布 PS 应用

窄分子量分布 PS,除了作为标准物质,在凝胶渗透色谱、高聚物支化度、高聚物组成不均性等测试实验中应用之外,由于其较高的高分子相容性以及优异的力学性能、溶解性能、流变性能和成型加工性能等,使得窄分布聚苯乙烯在未来的汽车制造、航天工业等方面都有着巨大的应用潜力。另外,普通窄分布及氘代或氚代窄分布 PS 在惯性约束聚变(ICF)特种靶中,也逐渐得到了广泛应用^[5]。

参考文献

- 1 吴忠文等. 苯乙烯阴离子聚合反应动力学与分子量分布. 吉林大学学报(自然科学版), 1978; (3): 32~33
- 2 沈家聪等. 窄分布聚苯乙烯的合成与测试. 吉林大学化学学报, 1978; (2): 82
- 3 李春荣等. 公斤级聚苯乙烯标样的合成及其表征. 化学试剂, 1990; 12(4): 193
- 4 张林等. 窄分布聚苯乙烯的合成. 材料导报, 1996; (5): 54
- 5 余学海等. 常压法系列窄分布聚苯乙烯样品的制备. 石油化工, 1991; (20): 780
- 6 王积涛等. 金属有机化学. 北京: 高等教育出版社, 第一版, 1989: 6~7, 28~33
- 7 王治流等. 窄分子量聚苯乙烯的分子表征. 石油化工, 1992; 21(1): 22~28
- 8 薛莲宝等. 阴离子聚合的理论和应用. 中国友谊出版公司, 第一版, 1990: 17~41, 74~88

(编辑 马晓艳)