

文章编号: 2095-0411 (2011) 02-0001-05

双马来酰亚胺为支化单体合成支化聚苯乙烯^{*}

孙倍佳, 黄文艳, 张 岩, 蒋必彪

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以六次甲基双马来酰亚胺 (BMIH) 为支化单体, α -溴代异丁酸叔丁酯 (t -BBiB) 为引发剂, CuBr/N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA) 为催化体系, 苯甲醚为溶剂, 在 80℃ 下经原子转移自由基聚合 (ATRP) 合成支化聚苯乙烯。用气相色谱 (GC), 三检测凝胶渗透色谱 (TD-GPC) 和核磁 (^1H NMR) 等测试方法对反应过程, 聚合物结构以及残留初级链进行分析和表征。研究结果表明: 因为苯乙烯和双马来酰亚胺之间存在电子转移络合物效应, 所以 BMIH 在反应早期很快消耗。但是由于位阻效应使得悬垂双键表现出相对较为平缓的转化率, 而不是在反应初期就很快参加聚合, 因此得到无规支化聚合物, 而非真正意义上的星状聚合物。支化聚合物分子质量分布较宽是因为体系中残留不含悬垂双键的初级链。

关键词: 支化聚苯乙烯; 原子转移自由基聚合; 双马来酰亚胺

中图分类号: O 63

文献标识码: A

Preparation of Branched Polystyrene Using Bismaleimide as the Branch Agent

SUN Bei-jia, HUANG Wen-yan, ZHANG Yan, JIANG Bi-biao

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The preparation of branched polystyrene using bismaleimide as the branch agent was studied via atom transfer radical polymerization (ATRP). Gas Chromatography (GC), three detection gel permeation chromatography (TD-GPC) and proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) were used to clarify the polymerization process and the resulting polymers. GC and NMR analyses show that BMIH converts in the initial stage of the reaction due to the effect of the charge transfer complex between styrene and maleimide. The pendent vinyl group, however, participates in polymerization gradually because of the steric effect in the polymerization system. Hence, random branched polystyrene rather than star polystyrene has resulted. The limited content of the pendent vinyl group gives rise to the residue of the primary chain, which results in much wider molecular weight distribution of the final branched polystyrene.

Key words: branched polystyrene; ATRP; bismaleimide

以双烯化合物为支化单体, 采用活性/可控聚合反应合成支化聚合物已有系列报道^[1-5]。一般认为双烯化合物的结构对支化聚合物的结构具有直接

影响。当以双马来酰亚胺为支化单体合成支化聚苯乙烯时, 因为苯乙烯和马来酰亚胺之间形成电荷转移络合物, 将发生交替聚合, 因此理论上会得到星

* 收稿日期: 2010-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (2057032); 江苏省自然科学基金 (BK2007045)

作者简介: 孙倍佳 (1986-), 女, 江苏泰州人, 硕士生; 通讯联系人: 蒋必彪。

状支化聚合物。但是文献 [6] 并未对聚合反应行为,特别是双马来酰亚胺单体和悬垂双键的反应行为进行分析。本文采用 NMR 和 TD-GPC 对以双马来酰亚胺为支化单体的支化聚苯乙烯合成反应进行了详细的研究,证明以双马来酰亚胺为支化单体合成支化聚苯乙烯时,将得到无规支化聚合物,而非真正意义上的星状聚合物。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

苯乙烯 (St): 分析纯,上海试剂一厂,用 5% 的 NaOH 洗至洗出液为无色,再用蒸馏水洗至中性,减压蒸馏后使用;六次甲基双马来酰亚胺 (BMIH),参照文献 [6] 的方法自制,用甲苯重结晶两次; α -溴代异丁酸叔丁酯 (t -BBiB),分析纯,东京化成工业株式会社;N,N,N',N',N'-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA),化学纯,溧阳蒋店化工有限公司,直接使用;溴化亚铜 (Cu-Br): 化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司生产,经冰醋酸洗 3 次,再用甲醇清洗 3 次,真空干燥后使用,其他试剂均为分析纯,直接使用。

1.2 聚合过程

实验配方: $n(\text{St}) : n(\text{BMIH}) : n(t\text{-BBiB}) : n(\text{CuBr}) : n(\text{PMDETA}) = 30 : 0.9 : 1 : 1 : 1$, 溶剂为苯甲醚, $m(\text{苯甲醚}) : m(\text{St}) = 1 : 2$, 在 100 mL 三口烧瓶中按比例加入 St、 t -BBiB、BMIH、PMDETA 和苯甲醚,放入

磁力搅拌转子,抽真空充氩气 5 次。氩气保护下加入称量好的 CuBr,抽真空充氩气 5 次后于 80℃ 油浴中反应。反应过程中隔段取样测试 GC、TD-GPC 和 ^1H NMR。

1.3 测试与表征

采用科晓仪器公司的 GC1690 气相色谱仪测定各组分转化率。采用 Waters 公司 410 型 GPC 仪室温下测定聚合物的相对数均和质均分子质量,四氢呋喃作为溶剂,线性聚苯乙烯作标准;同时采用 Wyatt TRI STAR Mini DAWN 多角激光散射仪 (MALLS) 和粘度测试仪测定聚合物的绝对分子质量和特性粘度。用瑞士 Bruker ARX-500 核磁共振谱仪室温下测定 ^1H -NMR 谱,氘代氯仿作溶剂。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应过程研究

众所周知,双马来酰亚胺是一种强的受电子单体,能与苯乙烯等强供电子单体形成电子转移络合物 (CTC),并可通过自由基引发优先消耗形成交替聚合物作为核。由于核上有活性 Br 末端的存在,可以进一步引发过量的 St 单体反应形成线性聚苯乙烯,作为臂接枝到核上,这样就形成一星状聚合物。以双马来酰亚胺为支化单体合成支化聚苯乙烯的反应的理想历程如图 1。双马来酰亚胺与苯乙烯优先反应生成含有 Br 末端的核,多余的苯乙烯生成臂连到核上,就生成了一个多臂的星状聚合物。

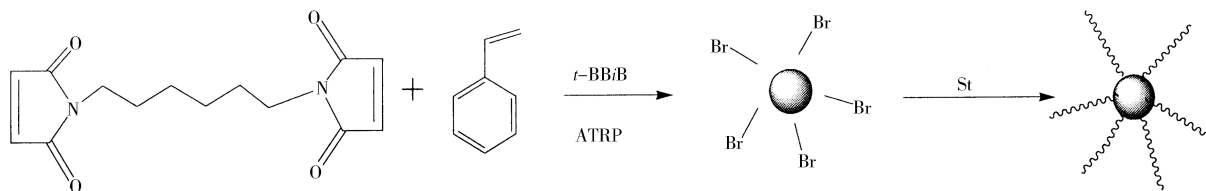


图 1 St 与 BMIH 的理想聚合机理

Fig. 1 The ideal polymerization mechanism of St and BMIH

图 2 是反应过程中苯乙烯单体和引发剂随时间的转化率曲线。引发剂在反应前期很快就消耗完全,而苯乙烯单体转化率则随反应时间延长而平稳上升。同时可以看到,聚合反应单体转化率的半对数曲线呈现较好的线性关系。证明以双马来酰亚胺为支化单体的苯乙烯原子转移自由基聚合反应具有很好的可控性,仍然符合活性聚合反应行为。

一般认为在苯乙烯和马来酰亚胺的共聚合反应

体系中,由于存在电荷转移络合物效应,所以会表现出交替聚合反应行为。而当以双马来酰亚胺为支化单体合成支化聚苯乙烯时则会得到星状聚合物。但文献 [6] 并未给出详细的实验证据。为此,本文对双马来酰亚胺以及悬垂双键的反应行为进行了详细的研究。图 3 是支化单体 BMIH 和反应前期 ($C_{\text{St}} < 15\%$) 所得聚合物的 ^1H NMR 图。BMIH 各峰归属如图标注所示。在聚合物 ^1H NMR 谱中,

化学位移 $\delta=2.70-3.50$ 对应于聚合物中双马来酰亚胺单元与 N 原子相连的次甲基 $-\text{CH}_2-$ ，即单体 BMIH 中的 2 号氢， $\delta=4.70$ 对应于聚合物碳卤末端碳原子上的氢， $\delta=6.67$ 对应于 BMIH 聚合后的悬垂双键上的氢， $\delta=6.30-7.20$ 对应于聚合物中苯乙烯单元苯环上的氢，以上各峰分别标注为 a, b, c 和 d。根据苯乙烯转化率，并假设反应开始后 BMIH 立即全部参加聚合。可以计算出聚合物分子链上每 100 个苯乙烯单元应该含有的 BMIH 理论值 $N_{\text{BMIH,th}}$ (1)。同时，根据聚合物 ^1H NMR 图谱中峰 a 和 d 的面积 (S_a, S_d) 可以计算出聚合物分子链上每 100 个苯乙烯单元含有的 BMIH 的实际值 $N_{\text{BMIH,NMR}}$ (2)。两者的比较结果如图 3。

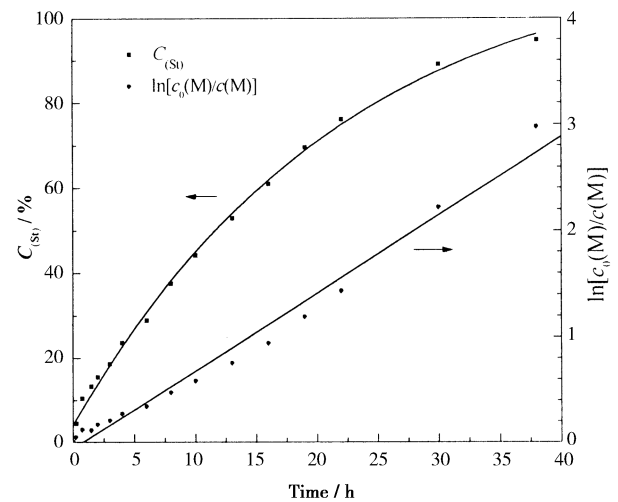


图 2 苯乙烯转化率和时间的关系以及半对数曲线
Fig. 2 Conversion of St and $\ln [c_0 (M) / c (M)]$ against time

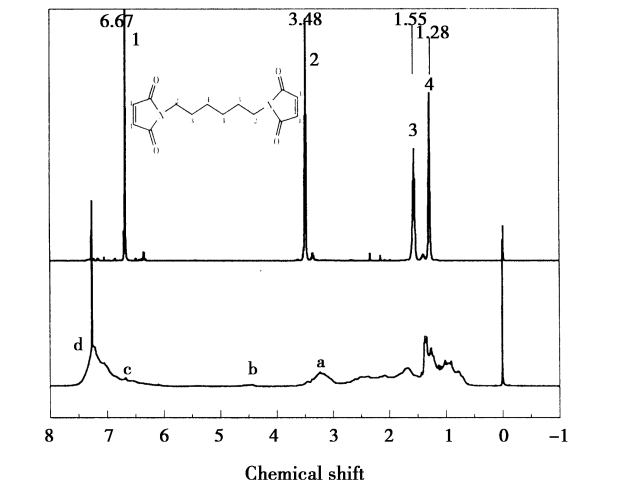


图 3 BMIH 和反应前期所得聚合物的 ^1H NMR 谱图
Fig. 3 ^1H NMR spectra of BMIH and the polymers obtained during the early polymerization

$$N_{\text{BMIH,th}} = \frac{n_0 (\text{BMIH}) \times 100}{n_0 (\text{St}) \times C_{(\text{St})}} = \frac{3}{C_{(\text{St})}} \quad (1)$$

$$N_{\text{BMIH,NMR}} = \frac{100 \times (S_a/4)}{S_d/5} = 125 \times (S_a/S_d) \quad (2)$$

图 4 结果表明：仅仅是在单体转化率为 4.17% 和 5.09%，反应时间分别为 10min 和 20min 时，双马来酰亚胺单元的实际值略小于假设 BMIH 完全参加反应的理论值。说明 BMIH 在反应前期就很快参与反应。

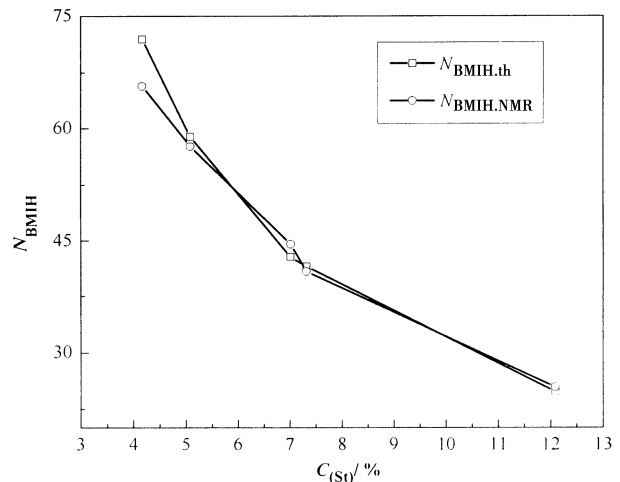


图 4 聚合物分子链上每 100 个苯乙烯单元含有的 BMIH 的理论值与实际值的关系图

Fig. 4 Comparison of the theoretical and practical value of BMIH per 100 styrene unit

双烯化合物 (BMIH) 聚合仅仅只是引入一个悬垂双键，只有悬垂双键聚合才能产生支化，所以研究支化进程就必须考察悬垂双键的反应行为。图 5 是不同聚合阶段聚合物的 ^1H NMR 谱图，可以看见随聚合反应的进行，对应于悬垂双键上氢的峰 ($\delta=6.67$) 逐渐变弱但一直存在，证明悬垂双键并未像文献 [6] 预估那样在反应，前期非常快地聚合而形成活性点不等的核，再经聚合而得到星状聚合物。悬垂双键未能在反应中很快消耗可能是由于其处于大分子链上，由于位阻效应而比 BMIH 表现出相对较弱的反应活性所致。

图 6 是聚合反应过程中，聚合物分子质量随单体苯乙烯转化率的变化关系。反应前期，分子质量平稳上升，而在反应后期分子质量上升突然加速，这与双烯化合物为支化单体合成支化聚合物的分子量变化趋势相似 [5]。反应后期分子质量的突然上升来源于支化分子通过悬垂双键的聚合而偶联，从而使分子质量成倍上升。这也证实悬垂双键并不是在反应初期就完全参加了聚合，而是延续到反应后期。综上所述可以得知，以双马来酰亚胺为支化单体合成支化聚苯乙烯的反应并非如理想历程那样反应，

其实际的反应历程如图 7 所示。

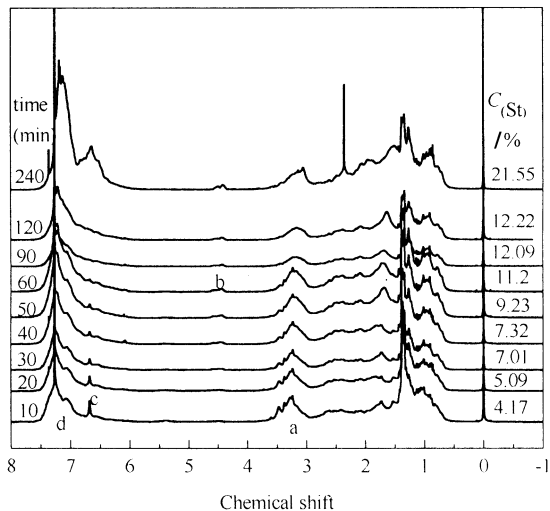


图 5 不同聚合阶段聚合物的¹H NMR 谱图

Fig. 5 ¹H NMR spectra of the polymers during the polymerization

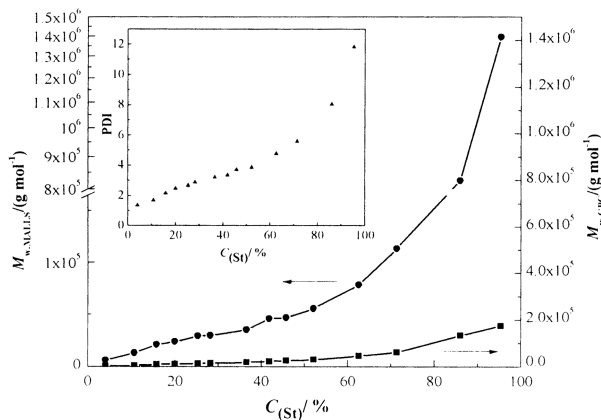


图 6 聚合物分子质量随苯乙烯转化率的变化关系

Fig. 6 Variation of molecular weight with monomer conversion

2.2 支化聚合物的表征

最终产物的特性粘度随分子质量的变化关系曲线以及支化聚合物的支化因子随分子质量的关系曲线如图 8 所示。

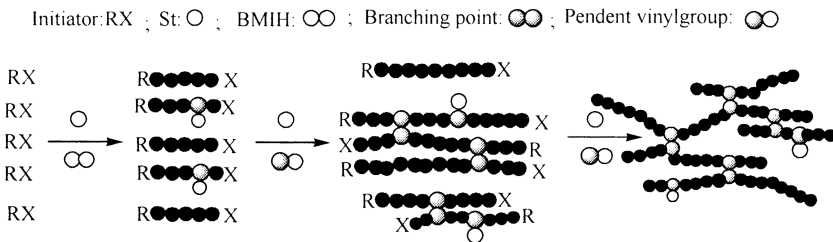


图 7 BMIH 与 St 的 ATRP 聚合的反应历程

Fig. 7 The polymerization mechanism of St and BMIH via ATRP

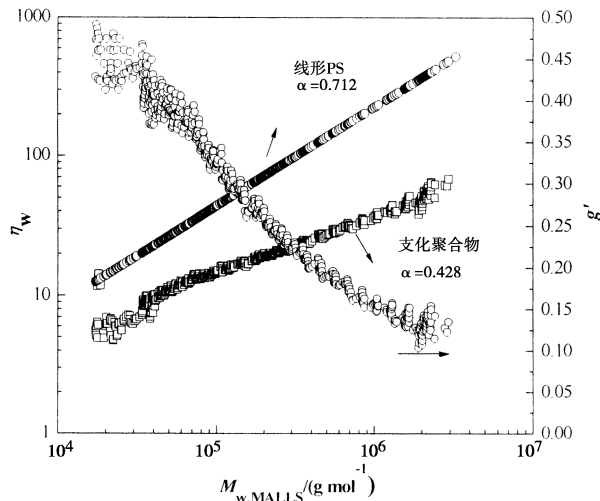


图 8 特性粘度以及支化因子随分子质量的关系曲线

Fig. 8 Mark-Houwink plots of the final branched and linear polymer and Dependence of branching factor on molecular weight

从图 8 中可以看到，相同分子质量时，支化聚合物的粘度比线形聚合物的粘度小。根据 Mark-Houwink 方程，最终产物的 α 为 0.428，明显低于

线形 PS ($\alpha=0.712$)，说明聚合物与溶剂间的相互作用比线形聚合物与溶剂间的相互作用小得多。这是支化聚合物的典型特征，证明所得产物为支化聚合物。相对支化因子 (g') 是表征支化程度的一个重要参数，它是相同分子质量的支化聚合物和线形聚合物的特性粘度之比，即 $g' = [\eta]_{\text{Branched}} / [\eta]_{\text{Linear}}^{[7]}$ 。最终产物的 g' 可以计算得到为 0.17，说明反应得到的最终产物支化程度是很高的。图 8 中 g' 随聚合物分子质量增大逐渐下降，说明支化程度在逐渐变大。

文献 [5] 报道认为：因为初级链上不含双键和初级链上悬垂双键的位阻效应较大，使得体系内有一定的初级链残留，导致 ATRP 合成支化聚合物的分子质量分布相对较宽。图 9 是经沉降分离得到的初级链的核磁图。图中化学位移 $\delta=3.480$ 处没有对应于 BMIH 单元相应质子的峰，说明残留的初级链上不含 BMIH 单元，即初级链的残留是由于链上不含双键。

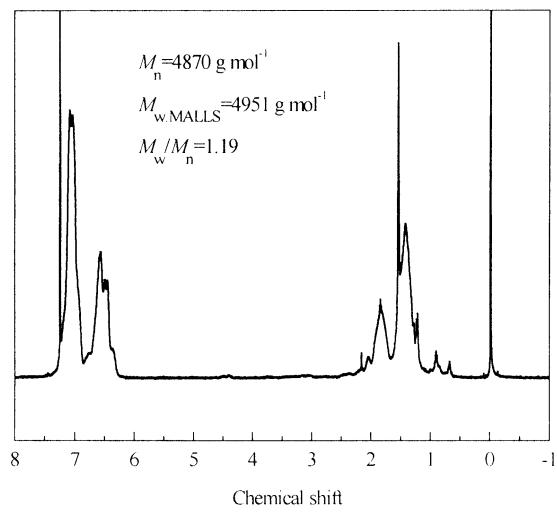


图 9 初级链的核磁图

Fig. 9 ^1H NMR spectrum of the primary chain

3 结 论

以六次甲基双马来酰亚胺 (BMIH) 为支化单体, α -溴代异丁酸叔丁酯 (t -BBiB) 为引发剂, $\text{CuBr}/\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'', \text{N}''$ -五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA) 为催化体系, 苯甲醚为溶剂, 在 80°C 下经原子转移自由基聚合 (ATRP) 合成支化聚苯乙烯。在这体系中, 实验研究证明 BMIH 在反应前期就很快参与反应, 并且消耗完全, 但是由于位阻效应的原因, 使得悬垂双键比 BMIH 表现出相对较弱的反应活性, 故未能在反应中很快消耗, 反应最终得到的是无规支化聚合物, 而非真正意义上的星状聚合物。随着反应的进行, 支化因子逐渐下降, 支化程度逐渐变大。反应体系内悬垂双

键含量有限, 部分初级链上不含悬垂双键而使其残留, 这是支化聚合物分子质量分布很宽的重要原因。

参考文献:

[1] Reng Q, Gong F H, Zhang D L, et al. Preparation of hyper-branched copolymers of maleimide inimer and styrene by ATRP [J]. Polymer, 2006, 47: 3 382—3 389.

[2] Reng Q, Gong F H, Liu C L, et al. Synthesis of branched polystyrene by ATRP exploiting divinylbenzene as branching comonomer [J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 2 573—2 580.

[3] Gong F H, Tang H L, Liu C L, et al. Studies on the preparation of branched polymers from styrene and divinylbenzene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105: 3 323—3 327.

[4] Gong H D, Huang W Y, Zhang D L, et al. Studies on the development of branching in ATRP of styrene and acrylonitrile in the presence of divinylbenzene [J]. Polymer, 2008, 4: 4 101—4 108.

[5] Yang H J, Jiang B B, Huang W Y, et al. Development of branching in atom transfer radical copolymerization of styrene with triethylene glycol dimethacrylate [J]. Macromolecules, 2009, 42: 597—5982.

[6] Deng G H, Cao M, Chen Y M, et al. One-pot synthesis of star polymer by ATRP of bismaleimide and an excess of styrene with a conventional initiator [J]. Polymer, 2005, 46: 5 698—5 701.

[7] Zimm B H, Stockmayer W H. The dimensions of chain molecules containing branches and rings [J]. Journal of Chemical Physics, 1949, 17: 1 301—1 402.