

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 03 - 0021 - 04

阴离子聚合制备窄相对分子质量分布 聚苯乙烯的工艺研究^{*}

爰 黎¹, 陈忠民²

(1. 江苏工业学院 设计研究所, 江苏 常州 213016; 2. 江苏七洲绿色化工股份有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘要: 采用阴离子聚合法, 以正丁基锂为引发剂, 采用工业原料在常压和惰性气体条件下制备了一系列窄相对分子质量分布且分子质量可控的聚苯乙烯 (PS)。研究了反应工艺条件对窄分布 PS 的相对分子质量及其分布的影响, 为国产化制备聚苯乙烯标准物质材料和它的衍生高分子材料奠定了基础。

关键词: 苯乙烯; 阴离子聚合; 窄相对分子质量分布; 聚苯乙烯

中图分类号: TQ 316

文献标识码: A

窄相对分子质量分布聚苯乙烯 (简称为窄分布 PS) 常用作凝胶渗透色谱 (GPC) 及体积排除色谱等的标准试样, 在研究高聚物的相对分子质量的大小及其分布与物理性能之间的关系以及制备带特殊官能团的遥爪聚合物和嵌段共聚物的聚苯乙烯衍生高分子材料^[1]中窄分布 PS 均具有十分广泛的应用。此外, 普通窄分布及氘 (氚) 化窄分布 PS 近年来在惯性约束聚变特种靶中也逐渐得到应用。但国内外合成窄分布 PS 多采用实验室不易实现的高真空或低真空条件, 文献报道的几种常压聚合法, 其产量少, 而且相对分子质量分布也多在 1.1 以上^[2,3], 目前国内外极少见千克级窄分布 PS 的公开报道^[4,5]和生产装置。

本研究利用阴离子聚合反应快引发、慢增长、无终止的特点, 选用工业上和实验室易实现的常压惰性气体保护法, 采用工业环己烷和苯乙烯为原料, 通过正丁基锂引发苯乙烯阴离子聚合, 用 GPC 跟踪反应进程, 研究了原料的预处理、单体的用量、引发剂的量、反应温度和反应时间对窄分布 PS 的分子质量及其分布的影响, 制备了一系列相对分子质量分布小于 1.1 的千克级窄分布 PS, 实现了相对分子质量的可控性及重复性。这种研究

对工业生产窄分布 PS 和聚苯乙烯的遥爪聚合物和嵌段共聚物的衍生高分子材料合成研究具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 原料及预处理

苯乙烯: 工业级, 扬子石化公司。去除阻聚剂后, 用 10 %活化的 5A 分子筛浸泡, 放入冰箱中备用。

环己烷: 工业级, 南京晨光化工厂。用 10 %活化的 5A 分子筛浸泡 2 d。

四氢呋喃: 分析纯, 上海化学试剂采购供应站。在固体 KOH 存在下回流至不含过氧化物, 以二苯甲酮为指示剂, 在金属钠丝存在下回流至体系变蓝, 氮气保护下蒸出, 压入翻口橡皮塞的试剂瓶中, 并加入 10 %活化的 5A 分子筛, 放入干燥器中备用。

正丁基锂: 参照文献 [6] 自制, 并通过 GLman - Hambein 双滴定法测其浓度。

氮气: 信息产业部电子五十五所。使用时经过烧碱、浓硫酸洗气除杂干燥。

* 收稿日期: 2004 - 05 - 08

作者简介: 爰黎 (1968 -), 女, 江苏常州人, 助工。

1.2 实验方法

将带有机械搅拌、导气管和温度计的四口烧瓶固定于一冷阱中。开始反应前,通氮气-抽真空-通氮气,如此反复 3 次,持续通氮气,使反应瓶中保持正压。向反应器中加入一定量的经处理的环己烷、苯乙烯和计算量的 THF (通常与正丁基锂的物质的量比为 20:1),开动搅拌。在一定温度下向反应器中缓慢滴入正丁基锂引发剂将体系调成橙黄色且保持 1 min 不褪色。并将冰水放入冷阱中,使体系降温至 2℃ 左右,然后一次性快速注入比计算量多 5% 的正丁基锂溶液,此时溶液呈碳负离子的橘红色。此时反应激烈进行并放出大量的热,小心控制反应初期温度,30 min 后移去冷阱,维持体系温度不超过 50℃,持续反应 1 h,用注射器快速加入一定量的异丙醇,溶液立即褪色成白色乳状液,表明阴离子聚合反应已经终止,停止搅拌。反应过程中根据要求用注射器从反应器中取样并立即加入一定量的无水乙醇中,搅拌析出 PS 固体,滤去清液,将固体放入真空干燥箱中干燥 4 h,得块状或絮状白色固体样品。用岛津 LC-6A 型高效液相色谱仪跟踪反应进程,采用水相硅胶柱作为 GPC 色谱柱,25℃ 以 THF 为溶剂测得相对分子质量并计算相对分子质量分布。

2 结果与讨论

2.1 预处理的引发剂用量与原料用量关系

根据阴离子反应快引发、慢增长、无终止的特点,为了保证聚合物的相对分子质量及其分布可控,必须保证反应的每一个原料的洁净度;同时反应过程中体系的气密性也是直接影响反应结果的重要因素,特别是制备高相对分子质量 PS,由于引发剂量很少所以极少的渗透进体系的氧气、水份都可以中止反应进程。而大批量生产窄分布 PS 要像实验室那样完全除水除杂是不现实也不可能的,所以我们用滴加活性正丁基锂溶液来净化反应体系,向反应器中缓慢滴加正丁基锂溶液,一直滴加到红色不褪色并保持 2 min 为止,然后再一次性加入引发剂聚合。实验配制 10% 的苯乙烯-环己烷溶液,用 0.6 mol/L 的正丁基锂溶液在 0℃ 左右预滴除杂,得到预处理的引发剂用量与原料用量关系见图 1。

从图中可以看出,原料量大于 1 L 以后,消耗

的正丁基锂引发剂与苯乙烯的量成线性关系增加,说明反应除去了体系中的杂质也没有引发苯乙烯的聚合,而且消耗的引发剂量也不大,说明原料中的杂质含量很低,即使用金属钠等方法除水处理效果也不一定理想。原料量少的时候由于环境中的水、二氧化碳等杂质进入了反应体系,使正丁基锂溶液消耗量增大。

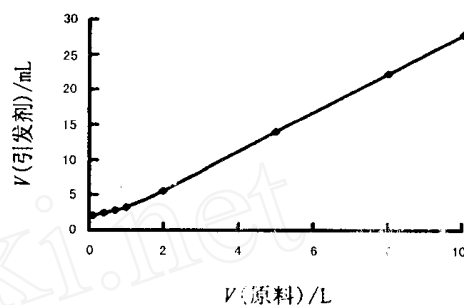


图 1 预处理的引发剂用量与原料用量的关系

Fig. 1 Relation for amount of pretreatment initiation and amount of material

2.2 预处理温度对反应的影响

预处理温度是影响阴离子聚合反应分子质量分布宽度的一个主要因素,在预滴消除杂质时,应使温度低一些,这样可以减慢引发剂与杂质反应的速度,同时也减慢引发剂引发苯乙烯生成“活”离子的速度;用高温预处理终点难以控制,难以满足体系瞬时引发和活性链同步增长的要求。所以我们选择在 0℃ 左右加入引发剂除去体系中的杂质,这样产品对称性好,接近于对称分布。

2.3 窄分布 PS 相对分子质量设计

分子质量设计根据文献 [2, 7],由公式:

$$V \cdot c = 1000 m / \overline{M}_n$$

其中: m 为苯乙烯单体的质量 (g), c 为正丁基锂的浓度 (mol/L), V 为所需正丁基锂的体积 (mL), \overline{M}_n 为设计欲得的聚苯乙烯的数均分子质量 (g/mol)。实验投入 1000 g 苯乙烯,正丁基锂溶液浓度为 0.6 mol/L,制成 PS 数均分子质量与正丁基锂溶液体积关系为 $\overline{M}_n \cdot V = \frac{10^6}{0.6} \text{ g} \cdot \text{L} / \text{mol}$ 。实验结果见图 2。

从图 2 中可以看出,PS 数均分子质量与正丁基锂溶液用量基本上符合上述公式,但在相同的数均分子质量情况下,实验值比计算值要高一些,这是由于在反应过程中外界带入的杂质造成部分活性

基团失活。

2.4 单体用量对相对分子质量及分布影响

保持其他条件不变，加入不同量的苯乙烯单体，考察单体的用量对相对分子质量和分子质量分布的影响。实验结果见图 3。

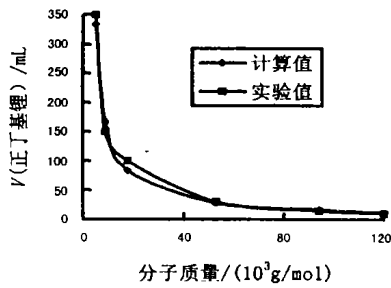


图 2 PS 数均分子质量与正丁基锂溶液体积关系图

Fig. 2 Relation for PS molecular weight and the solution volume of n-Butyl Lithium

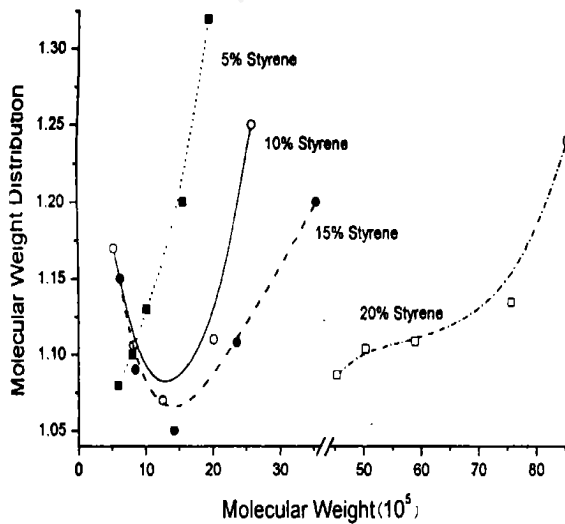


图 3 单体的用量对相对分子质量及分布的影响

Fig. 3 Effect of the monomer amount for molecular weight and the distribution of molecular weight

从图 3 中可以看出，单体的用量对相对分子质量和相对分子质量分布 M_w/M_n 的影响很大。低相对分子质量 PS 聚合体系中由于加入引发剂的量大，活性分子多，聚合反应速度快，热效应大，实

验发现在单体用量为 20 % 时，很难合成低相对分子质量 PS，此时反应激烈并放出大量的热，热量无法释放出去，常易导致体系暴沸而冲料。所以在合成低分子质量 PS 时宜选择较低的单体用量，合成高分子质量 PS 时宜选用较高单体用量，这样合成的产品分子质量分布也比较窄。但单体用量过高，反应后期体系粘度太高，从而也导致分布变宽。

2.5 反应温度和反应时间对分布的影响

我们认为，温度不是导致分布加宽的主要原因，但反应的技术难点在于如何移去体系中分子间短时间聚合放出大量的热而保持温度变化不大。低温反应影响引发速率但降低了链增长速率，从而较好保证了体系的同时引发和活性链同步增长，而且也有利于反应温度的控制，不至于引发反应后温度过高而导致冲料。由于温度升高加速反应，对活性聚合中间体的稳定性不利，活性链及单体分散不均，这样也不能很好地保证链同时增长，从而导致产品分子质量分布不好。反应初期时，因阴离子反应为瞬时引发，放热量大，为防止冲料，这时温度应低一些，以降低引发速度。反应中后期，应适当提高反应温度，加快反应速度从而缩短聚合时间，降低因体系气密性不好等因素造成的分子质量分布加宽。在制备低分子质量 PS 时宜采用低温（-5℃），制备高分子质量 PS 时宜采用稍高些的温度（35℃左右），这时制备出的产品分子质量分布较好。

反应进行到一定时间，由于没有链的增长，体系开始降温，这时应适当延长反应时间后再加入醇类中止剂停止反应。实验发现延长有利于 PS 分子质量分布均匀，可能是一个调整分布的过程。

2.6 工艺放大研究

为了研究上述结果的放大效应，加大投料量，测式结果见表 1。

表 1 千克级窄分布 PS 的合成条件及产品情况

Table 1 Synthesis condition and producing status of the PS of kilogram scale narrow distribution

样品号	苯乙烯量/ g	单体的用量/ %	引发剂量 ¹⁾ / mL	反应温度/	产品收率/ %	\overline{M}_w / (g/ mol)	\overline{M}_n / (g/ mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	450	5	130.0	- 5	90.1	7 004	6 432	1.09
2	1 100	12	125.0	5	94.3	16 746	15 608	1.07
3	1 800	20	40.0	25	98.9	100 261	90 326	1.11

1) 引发剂浓度为 0.6 mol/L。

实验发现, 放大后的反应体系制备出的样品分子质量分布比小试的反应体系要窄一些, 而且反应过程中不易失活, 这与反应过程中受反应器的气密性和体系中杂质的影响有关, 放大试验对工艺的要求反而没有小试严格。

3 结 论

采用常压和惰性气体保护下的阴离子聚合制备窄分子质量分布的 PS, 用少量正丁基锂引发剂在低温条件下消除工业原材料中的微量杂质, 充分满足了阴离子反应快引发、慢增长、无终止的要求。采用较低的单体浓度、较高引发剂的量低温合成低分子质量 PS, 用较高的单体浓度、较低引发剂的量近室温合成高分子质量 PS, 合成的产品分布窄, 对称性好, 并且实现了分子质量的可控性及重复性。

参考文献:

- [1] Awan M A, Dimonie V L, EL - Aasser M S. Anionic Dispersion Polymerization of Styrene. Investigation of Parameters for Preparation of Uniform Micron - Size Polystyrene Particles with Narrow Molecular Weight Distribution [J]. J Polym Sci A, 1996, 34: 2 633.
- [2] 王治流, 王海, 严晓虎. 窄分子量聚苯乙烯的分子表征 [J]. 石油化工, 1992, 21 (1): 22 - 28.
- [3] 余学海, 徐军, 万玉刚, 等. 常压法系列窄分布聚苯乙烯样品的制备 [J]. 石油化工, 1991, (20): 760 - 764.
- [4] 王学虎, 陈海群, 袁敏, 等. 千克级窄摩尔质量分布 PS 的合成及其表征 [J]. 塑料工业, 2002, 30 (6): 15 - 18.
- [5] 李春荣, 余景, 马振田, 等. 公斤级聚苯乙烯标样的合成及其表征 [J]. 化学试剂, 1990, 12 (4): 193 - 195.
- [6] 王积涛. 金属有机化学 [M]. 第一版. 北京: 高等教育出版社, 1989. 5 - 11.
- [7] 薛莲宝, 金关泰. 阴离子聚合的理论和应用 [M]. 第一版. 北京: 中国友谊出版公司, 1990. 132 - 141.

Study of the Technology of Synthesizing Narrow Molecular Weight Distribution Polystyrene by Anionic Polymerization

SHU Li¹, CHEN Zhon - min²

(1. Research Institute of Fine Chemical, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Jiangsu Seven Continent Green Chemical Shares Co., Ltd, Zhangjiagang 215600, China)

Abstract: A series of narrow molecular weight distribution polystyrene whose molecular weight distribution can be controlled were prepared by anionic polymerization in the inert gas atmosphere and common pressure, using *n* - BuLi as initiator. The parameters for the polystyrene's molecular weight and molecular weight distribution are investigated too. These works pave the way for synthesizing polystyrene standard materials and its derivatives.

Key words: styrene; anionic polymerization; narrow molecular weight distribution; polystyrene