

一步法合成无规支化聚苯乙烯(ABPS)的研究^{***}

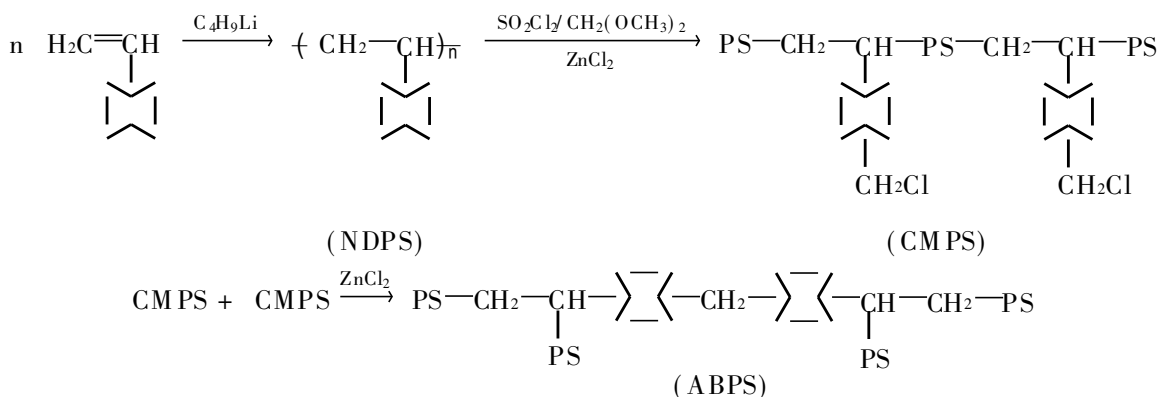
郭金全 邹友思 袁亿文 付 暄 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

摘要 在无水 $ZnCl_2$ 催化下, 用 $SO_2Cl_2/CH_2(OCH_3)_2$ 法对阴离子聚合所得的窄分子量分布聚苯乙烯($D < 1.10$) 进行氯甲基化反应, 同时使生成的氯甲基化聚苯乙烯发生大分子间的 Friedel-Crafts 反应, 一步合成了结构明确的无规支化聚苯乙烯。

关键词 聚苯乙烯 氯甲基化 无规支化聚合物

无规支化聚苯乙烯(ABPS)的分子结构特点是主链与支链等长, 而支链随机悬挂在主链上, 使这种聚合物的链段在空间布局上较线形聚合物更为紧凑, 故具有潜在的弹性, 可克服线形聚苯乙烯(LPS)脆性较大的弊病, 又能保持 LPS 原有的良好加工性能。用 Friedel-Crafts(F-C) 反应方法作为大分子反应合成这类支化聚合物是一项新的课题。前文^[1]报道了用氯甲醚法对阴离子聚合所得窄分布聚苯乙烯(NDPS) 氯甲基化, 得到的氯甲基化聚苯乙烯(CMPS) 的氯含量较低, 且需在无水 $AlCl_3$ 催化下才能发生 F-C 反应, 得到二步法的 ABPS。作者进一步研究用 $SO_2Cl_2/CH_2(OCH_3)_2$ 法对 NDPS 氯甲基化, 生成 CMPS 的氯含量高, 而且能够借助体系中 $ZnCl_2$ 的存在同时发生 F-C 反应, 一步法合成了结构明确的 ABPS。其反应式如下:



实 验

测试仪器及条件 FT-IR 采用 5DX FT-IR 仪, KBr 压片。GPC 采用 Varian 5000 型液相色谱仪, 淋洗剂为 THF。支化臂数 $f = M_{wABPS} / M_{wCMPS}$, 式中 M_{wABPS} 为 ABPS 的分子量, M_{wCMPS} 为 CMPS 的分子量, 无规支化聚合物的 f 与支点数 n 的关系式为 $n = 2(f - 1)$ 。

原料制备 NDPS 的合成同文献^[2]; CMPS 的合成同文献^[3], 氯含量测定见文献^[4]。

ABPS 的合成 将一定量 $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ 加入三口瓶中, 于室温搅拌下滴入 SO_2Cl_2 后反应 1h, 再加入 NDPS 的环己烷溶液, 继续反应 3h, 加入计量的无水 ZnCl_2 , 升温至 40 反应 6 ~ 8h, 冷却, 乙醇沉淀产物, 用蒸馏水、甲醇依次洗涤产物, 真空干燥至恒重, 得 ABPS。

结果与讨论

采用 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 破杂下的阴离子聚合法合成一组 NDPS 的实测分子量 \overline{M}_w 为 3400、6410、7150、9810、13030、24330; 分别与设计的分子量 $M_{\text{理}}$ 3000、6000、7500、10000、14000、25000 相近, 多分散性指数在 1.06 ~ 1.10 之间, 较好地达到了利用阴离子聚合控制 PS 分子量的目的。

用 $\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ 对 NDPS 氯甲基化同时发生支化反应的研究表明, 当 NDPS 的分子量在 1 万以下, 反应温度 40、时间 11h、无水 ZnCl_2 用量为 0.01 ~ 0.02g/mL 时, 生成 CMPS 的氯含量为 7.70 ~ 12.04%, 比氯甲醚法^[1]增加了 7 ~ 10 倍。实验发现, 随氯甲基化反应进行至生成 CMPS 的氯含量 > 5% 时, 反应体系中的无水 ZnCl_2 可对 F-C 反应起催化作用, 使 CMPS 发生支化反应, 产物表征如下:

1. FT-IR 谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$)

CMPS ($\bar{\nu}$): 1600, 1450, 1491($-\overline{\langle \rangle}$), 846($-\overline{\langle \rangle}$), 1264 (CH_2Cl), 2922 ($-\text{CH}_2-$)。
 ABPS ($\bar{\nu}$): 1600, 1500($-\overline{\langle \rangle}$), 844($-\overline{\langle \rangle}$), 1262 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2922 ($-\text{CH}_2-$)。

支化产物 (ABPS) 的 IR 谱与 CMPS 相似, 只在 844cm^{-1} 对位取代苯环的振动峰有所增强, 在 1262cm^{-1} 的氯甲基上 C-H 弯曲振动峰有所减弱, 说明支化反应是在苯环氯位置上与尚未被氯甲基化的苯环之间形成接枝点。

2. GPC 分析 (Tab. 1)

Table 1 Chloromethylating and branching results of several NDPS

entry	NDPS (\overline{M}_w)	CMPS (Cl, %)	ABPS (\overline{M}_w)	D	f	n
1	3400	12.04	15843	1.10	4	6
2	6410	10.80	18700	1.04	3	4
3	7150	8.36	16510	1.07	2	2
4	9810	7.70	15080	1.10	1.5	1
5	13030	6.70	16800	1.05	1	—
6	24330	5.36	24500	1.06	1	—

从表 1 可知, 氯甲基化同时发生支化的产物 (ABPS) 分子量为 NDPS 分子量的 1 ~ 5 倍, 多分散性指数保持在 1.04 ~ 1.10 的范围, 较理想地达到了合成结构明确 (主链与支链等长) ABPS 的目的。由表还可知, 当 NDPS 的分子量大于 1 万时, 由于大分子效应的影响, 分子链的自身缠结使苯环上的氯甲基难以从链段的包裹中脱出参与 F-C 的反应^[5], 被支化的几率较小。由此可推断, 分子量分布大的 PS 被氯甲基化时, 小分子量的级分较易被支化, 从而使整体分子量趋于均一化, 即分子量分布变窄, 而使本项研究更有应用意义。

参 考 文 献

- [1] 郭金全,袁亿文:厦门大学学报(自然科学版),1995,3,395.
- [2] Gilman, H.; Aoki, D.: J. Organometallic Chem., 1964, 2, 447.
- [3] 陈义镛,许承威,刘同保:高分子通讯,1980,4,254.
- [4] 陈耀祖:“有机分析”,北京,高等教育出版社,1981,第159页.
- [5] Guo, Jin-Quan, Yuan, Yi-Wen: Synthesis Study of A New Atactic-Branched Polystyrene, IUPAC International Symposium on Functional and High Performance Polymers, Nov. 14-16, 1994, Taipei.

A Study of Synthesis of Atactic-branched Polystyrene(ABPS) in One Step

Guo, Jin-Quan Zou, You-Si Yuan, Yi-Wen Fu, Xuan Pan, Rong-Hua
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract Polystyrenes with narrow molecular weight distribution were synthesized using *n*-butyl lithium as initiator. Then the polymers were chloromethylated by methylal and sulphurylchloride catalyzed by anhydrous zinc chloride, chloromethylation polystyrenes (CMPS) with chlorine contents of 5~12% were obtained. At the same time, Friedel-Crafts reaction took place among the chains of CMPS, a novel atactic-branched polystyrene, the length of its branched chain was equivalent to that of its main chain, was synthesized. The branching structure were also studied.

Keywords Polystyrene, Chloromethylation, Atactic-branched polymer.