

9,9'-双氧杂蒽二醇控制丙烯腈与 苯乙烯共聚合的研究

惠 嘉¹ 杨 洲² 高文龙³ 谷云辉¹ 朱宝林¹

(1.交通运输部科学研究院,北京 100029;2.江苏理工学院材料工程学院,常州 213001;
3.山纳合成橡胶有限责任公司,大同 038103)

摘 要 采用 9,9'-双氧杂蒽二醇(Bixan)引发丙烯腈与苯乙烯共聚,在苯甲醚溶液中聚合时,分子量增长,分子量分布指数为 1.4~1.7。用元素分析法测得共聚物的组成,并用差示扫描量热仪(DSC)法测其玻璃化温度,结果表明其为丙烯腈和苯乙烯的无规共聚物。

关键词 9,9'-双氧杂蒽二醇,可控聚合,极性单体

Copolymerization of acrylonitrile and styrene controlled by cycloketyl

Hui Jia¹ Yang Zhou² Gao Wenlong³ Gu Yunhui¹ Zhu Baolin¹

(1.China Academy of Transportation Science,Beijing 100029;2.Department of Material
Engineering,Jiangsu University of Technology,Changzhou 213001;
3.Shanna Synthetic Rubber Group Co.,Ltd.,Datong 038103)

Abstract 9,9'-bixanthene-9,9'-diol (Bixan) was used to initiate copolymerization of acrylonitrile and styrene, molecular weight of PSAN was increased with the conversion, and polydispersity was ranged from 1.4 to 1.7 in anisole. Element analysis method was used to measure the composition of copolymer, while glass transition temperature (T_g) was obtained by differential scanning calorimetry (DSC), which provided the evidence that it was a random copolymer of acrylonitrile and styrene.

Key words cycloketyl, controlled polymerization, polar monomer

聚丙烯腈(PAN)是三大合成纤维之一^[1-4],因其良好的化学稳定性、不易水解、耐溶剂及耐候性在工业上有着十分广泛的用途^[5]。苯乙烯(St)和丙烯腈(AN)的共聚物(PSAN)因 St 的加入具有良好的热稳定性、机械性能和光学性能,且易于加工^[6-12]。传统的丙烯腈自由基聚合呈现不可控的状态,Tharanikkarasu 等^[13]用四苯基乙烯二醇(TPED)和 2-甲基间苯二异氰酸酯(TDI)合成了一种聚氨酯大分子引发剂 BPT,引发 AN 聚合,最后分子量分布达到 1.52。Yang 等^[14]在 1996 年用氧杂蒽酮实现了聚合物膜表面的控制接枝聚合。本研究采用氧杂蒽酮合成 9,9'-双氧杂蒽二醇(Bixan),在加热条件下 C—C 键断裂产生自由基,一步引发 AN 和 St 共聚,相对于 ATRP 等活性自由基聚合方法,毒性小且后处理简单,省去了脱除催化剂的繁琐步骤。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯腈(AN)、苯乙烯(St),均为分析纯,北京现代试剂公司,使用前减压蒸馏除去阻聚剂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF),均为分析纯,先用氢化钙回流数小时,然后减压蒸馏备用;苯甲醚(Anisole,分析纯,减压蒸馏),国药集团化学试剂有限公司;氧杂蒽酮(99%),Alfa 公司。

1.2 9,9'-双氧杂蒽二醇(Bixan)的合成

根据文献^[15]的方法合成 Bixan,取 4g 氧杂蒽酮加入 50mL THF 中,待其完全溶解后加入 30mL 饱和氯化铵溶液和 5g 锌粉,室温下搅拌约 6h,取上层油相,旋蒸干,再用石油醚洗涤 3 次,烘干得到 Bixan,产率约 90%。

1.3 AN 和 St 共聚物(PSAN)的合成

在干燥的反应管中加入单体(AN 和 St)、引发

剂和溶剂,用双排管反复冻抽5次后,充入高纯氮,密封,放入水浴中搅拌反应。在称量瓶中放入少量阻聚剂对苯二酚(称量 m_1 ,g),一定时间后取样(m_2 ,g),用甲醇/水=8/2(摩尔比,下同)的混合溶液沉淀,挥发至恒重(m_3 ,g)。

1.4 PSAN 的表征

单体转化率(C ,%)用称量法测定,按式(1)计算;PSAN的数均分子量(M_n)和分子量分布(PDI)通过凝胶液相色谱(GPC)测定,以单分散聚苯乙烯校正,淋洗液为THF,流量为1.0mL/min;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nexus 670型,Nicolet公司,美国)对试样进行测试,KBr压片制样;采用核磁共振波谱仪(^{13}C -NMR,AV400型,Bruker公司,德国)测定试样的 ^{13}C -NMR,以 CDCl_3 作溶剂,TMS为内标。

$$C = \frac{m_3 - m_1 - (m_2 - m_1) \times W_{\text{引发剂}}}{(m_2 - m_1) \times W_{\text{单体}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $W_{\text{引发剂}}$ 为引发剂质量分数,%; $W_{\text{单体}}$ 为单体质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 Bixan 热引发 St 和 AN 的共聚

St和AN共聚的恒比点为60/40,分别选用了苯甲醚、THF(新制)及DMF为溶剂,同一条件下不同溶剂中共聚反应转化率随时间的变化曲线见图1。由图可见,溶剂对反应速率几乎没有影响。

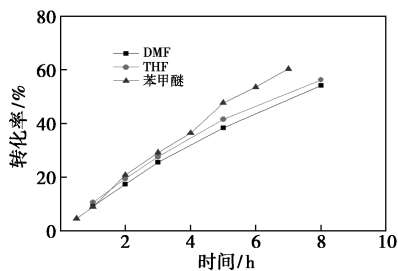


图1 同一条件下不同溶剂中共聚反应转化率随时间的变化曲线图

(65℃, $W[\text{AN} \text{ 和 } \text{St}] = 50\%$, $\text{St}/\text{AN} = 60/40$, $W[\text{Bixan}] = 1.96\%$)

3种溶剂中 M_n 和PDI随转化率的变化情况见图2。由图可见,溶剂对体系黏度影响较大,这与它们的极性有关,DMF的极性最强,体系黏度较低,苯甲醚极性较弱,体系黏度较大。黏度影响共聚物的 M_n ,在苯甲醚中最大,在3种溶剂中共聚物的 M_n 从 6.68×10^4 增加到 9.30×10^4 ,PDI=1.4~1.7,最窄时为1.47。在DMF和THF中,PSAN的 M_n

相对较低,但并没有呈现增长趋势,且在DMF中分布很宽。DMF的极性最大,并不是PSAN的良溶剂,尽管反应过程中始终保持均相,黏度较低,但链自由基在结合单体进行增长的同时,也容易发生双基终止,导致分子量不高,且随转化率增大没有增长的趋势,同时PDI也较宽。苯甲醚极性最小,溶解度参数为20.1,与共聚物较接近,是聚合物的良溶剂,反应过程中体系较黏稠,链段在溶液中相互缠结导致运动困难,自由基与自由基之间的碰撞率下降,链终止减弱,而链自由基引发单体的能力却未下降,于是链自由基不断结合单体,导致分子量不断增大。同时由于大分子链在良溶剂中充分伸展开来,分子量整体也比另外两种溶剂中的要大。

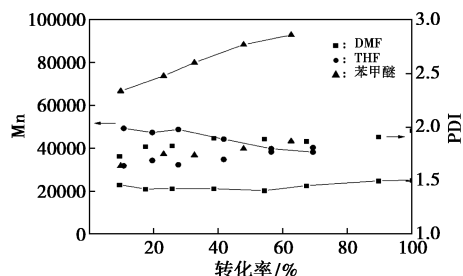


图2 3种溶剂中 M_n 和PDI随转化率的变化曲线图

(65℃, $W[\text{AN} \text{ 和 } \text{St}] = 50\%$, $\text{St}/\text{AN} = 60/40$, $W[\text{Bixan}] = 1.96\%$)

不同温度下PSAN在苯甲醚中的 M_n 和PDI随转化率的变化情况见图3。由图可见,温度为60和65℃时分子量与转化率呈很好的线性关系,超过70℃时则下降。这是由于温度过高时,Bixan分解较快,先是引发了大量单体聚合,其中有一部分活性链封端,形成了死链,不能再引发聚合,到后期只能靠残留的半频哪醇自由基引发少量单体聚合,形成大量低聚物,导致PSAN的 M_n 下降,同时PDI加宽^[16]。

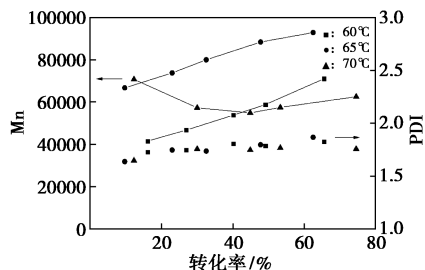


图3 不同温度下PSAN的 M_n 和PDI随转化率的变化情况图

($W[\text{AN} \text{ 和 } \text{St}] = 50\%$, $\text{St}/\text{AN} = 60/40$, $W[\text{Bixan}] = 1.96\%$)

2.2 PSAN 的表征

图4为PSAN的FT-IR谱图。由图可知,

2920 cm^{-1} 、3021 cm^{-1} 、754 cm^{-1} 和 706 cm^{-1} 处为苯乙烯的特征峰, 2230 cm^{-1} 处为丙烯腈的氰基特征峰。

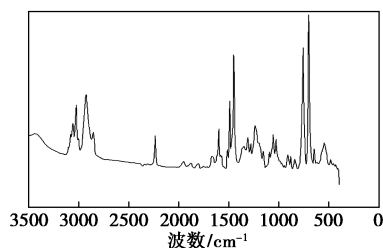


图 4 PSAN 的 FT-IR 谱图

图 5 为 PSAN 的 ^{13}C -NMR 谱图, 由图可知, 128~122 处为苯乙烯的苯环上特征峰, 115 处为氰基碳原子峰, 符合 PSAN 的结构特征。

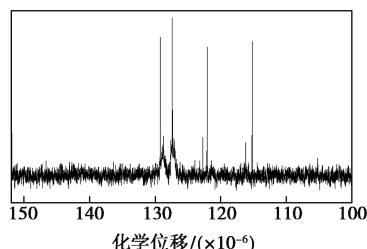


图 5 PSAN 的 ^{13}C -NMR 谱图

2.3 PSAN 的共聚组成与玻璃化温度测定

用元素分析法测 PSAN 的共聚组成, 由于只有 AN 中含有氮元素, 所以可以通过测定氮的百分含量算出 PSAN 中 AN 所占的比例, 从而算出 PSAN 的共聚组成情况, 结果见表 1。

表 1 不同单体配比下 PSAN 的共聚组成情况

单体配比 St/AN	转化率/ %	C/%	H/%	N/%	共聚物组成 St/AN
60/40	7.35	83.95	7.125	6.479	1.517
60/40	25.50	83.80	7.526	6.559	1.499
60/40	62.28	84.03	7.614	6.428	1.545
40/60	25.86	84.35	7.050	8.299	1.108
40/60	79.89	81.89	7.381	8.424	1.052
80/20	5.86	87.25	7.763	4.504	2.465
80/20	18.35	87.35	7.584	4.175	2.685
80/20	38.98	87.07	7.668	3.864	2.924

选取表 1 中共聚物组成 St/AN 为 1.545mol 的 PSAN 进行 DSC 测试, 结果见图 6。由图可见, 其玻璃化温度 $T_g = 108.06^\circ\text{C}$, 一般情况下 PS 的 T_g 为 100°C , PAN 的 T_g 为 120°C , 由工具组成算出 PSAN 的 T_g 为 107.86°C , 与实测值非常接近, 进一步说明 PSAN 确为 AN 和 St 的无规共聚物。

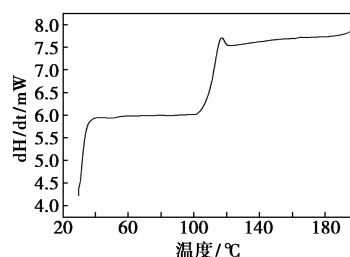


图 6 PSAN 的 DSC 曲线图

3 结论

由 Bixan 热引发 AN 和 St 无规共聚, 在苯甲醚中 PSAN 共聚物的 M_n 随转化率增大而增长 $\text{PDI} = 1.4 \sim 1.7$, 最窄为 1.47, 呈现一定的可控性。极性单体的自由基聚合反应较难控制, 本实验首次用 Bixan 引发极性单体 AN 的聚合, 这种新型的可控自由基聚合方法可用于制备分子量分布较均一的 PSAN 共聚物。

参考文献

- [1] 罗云杰, 姚英明, 沈琪. 对丙烯腈聚合有高活性的催化体系: 二(叔丁基环戊二烯基)钨甲基配合物/季铵盐(苯酚钠、萘酚钠)[J]. 应用化学, 2001, 18(5): 392-395.
- [2] Barboiu Bogdan, Percec Virgil. Metal catalyzed living radical polymerization of acrylonitrile initiated with sulfonyl chlorides[J]. Macromolecules, 2001, 34(25): 8626-8636.
- [3] Liu X H, Zhang G B, Li B X, et al. Copper(0)-mediated living radical polymerization of acrylonitrile: SET-LRP or AGET-ATRP[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(23): 5439-5445.
- [4] Demet K B, Gokhan T, Meral A, et al. Thioxanthone based water-soluble photoinitiators for acrylamide photopolymerization[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(6): 1374-1379.
- [5] 丁尧, 万灵书, 徐志康. 丙烯腈可控/“活性”自由基聚合研究进展[J]. 高分子通报, 2008(3): 58-64.
- [6] Tsarevsky N V, Sarbu T, Grobels B, et al. Synthesis of styrene-acrylonitrile copolymers and related block copolymers by atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2002, 35(16): 6142-6148.
- [7] Detrembleur C, Sciannamea V, Koulic C, et al. Controlled nitroxide-mediated radical polymerization of styrene, styrene/acrylonitrile mixtures, and dienes using a nitron[J]. Macromolecules, 2002, 35(19): 7214-7223.
- [8] Alam Md Mahbub, Peng Hui, Jack K S, et al. Reactivity ratios and sequence distribution characterization by quantitative ^{13}C -NMR for RAFT synthesis of styrene-acrylonitrile copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(5): 919-927.

(下转第 171 页)