

聚 α -甲基苯乙烯的可控合成

田高华, 叶丽娜, 黄亚文, 曹 克, 杨军校*

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-
省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘要:以 α -甲基苯乙烯(α -MS)为原料, 采用阴离子聚合方法合成了聚 α -甲基苯乙烯均聚物(PAMS), 并采用静态光散射凝胶色谱(LS/GPC)对分子量(M_n, M_w)及分子量分布(M_w/M_n)进行了测定。结果表明, 采用阴离子聚合能够实现对 PAMS 分子量可控, 且达到极窄的分子量分布($M_w/M_n < 1.1$)的目的。

关键词:阴离子聚合; 聚 α -甲基苯乙烯; 分子量; 分子量分布

中图分类号: O634

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2012)08-0903-04

Controllable Preparation of Poly- α -Methylstyrene Polymer

TIAN Gao-hua, YE Li-na, HUANG Ya-wen, CAO Ke, YANG Jun-xiao*

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials,
School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010, China)

Abstract: Using α -methylstyrene (α -MS) as polymerization monomer, poly- α -methylstyrene polymer (PAMS) was synthesized by anionic polymerization method. The molecular weight (M_n, M_w) and the molecular weight distribution (M_w/M_n) were determined by means of light scattering gel chromatography. The results show that anionic polymerization can be used to control the molecular weight of PAMS and to achieve extremely narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n < 1.1$).

Key words: anionic polymerization; poly- α -methylstyrene; molecular weight; molecular weight distribution

高质量中空靶丸的制备是惯性约束聚变(ICF)研究的关键环节之一, 中空靶丸的结构均一性、形貌规整度以及内外壁表面光洁度对于聚变反应有着重要影响。空心 GDP(辉光等

离子放电聚合物)微球是目前的主要候选微球, 也是目前候选点火靶丸之一。该微球的制备目前一般采用降解芯轴技术。降解芯轴技术是制备等离子体聚合物微球、大直径或厚壁内壳层

收稿日期: 2011-11-08; 修回日期: 2012-01-04

基金项目: 国家自然科学基金-联合基金资助项目(NSFC-NSAF10976024); 四川省青年科技基金资助项目(2011JQ0042); 绵阳市应用基础研究资助项目(10Y002-5)

作者简介: 田高华(1986—), 男, 四川眉山人, 硕士研究生, 从事特种高分子研究

* 通信作者: 杨军校, E-mail: yjxchem@163.com

空心玻璃微球(HGM)、聚酰亚胺微球、金属铍铜微球的关键技术之一^[1]。降解芯轴技术首先是制备高质量的芯轴微球,然后对芯轴微球进行涂层,最后再热降解芯轴微球得到空心微球。在空心微球的制备过程中,芯轴微球材料的选取与制备是关键技术之一,因芯轴微球的形状、大小、光洁度决定了最终微球的形状、大小及其内表面的光洁度。更重要的是,芯轴微球的降解性能是否良好直接影响最终微球的性能。在过去几十年中,有很多研究机构曾采用聚苯乙烯(PS)作为芯轴微球的材料,但其降解温度较高且降解不完全,达不到靶丸的要求。随着科学研究的发展,人们把芯轴微球材料转向聚 α -甲基苯乙烯,因聚 α -甲基苯乙烯较聚苯乙烯具有更好的优势:1) PAMS具有更好的力学性能,较PS能更好地保持微球的球形度,不易发生形变;2) 具有更低的降解温度,PS的降解温度为350~420℃,而PAMS在300℃以内即可完全降解;3) 降解产物单一且完全降解,PAMS可完全降解为单体 α -甲基苯乙烯,在降解条件下为气体,可从体系中扩散出来,而PS降解的残留物高,不能完全降解^[2-5]。因此,PAMS将比PS更适合作为靶丸的芯轴材料。

然而目前制备PAMS存在以下缺点:1) 分子量难以控制;2) 分子量分布宽^[6];3) 重复性差。由于以上缺点,一方面有可能导致PAMS降解不完全,另一方面也很难对聚合物性质与降解行为进行深入系统研究,更重要的是难以实现最终微球制备工艺的稳定性。为了实现PAMS的分子量可控、窄分子量分布以及重复性制备,本实验采用阴离子聚合方法,通过改进优化的聚合技术对 α -甲基苯乙烯进行聚合^[7-10],并采用LS/GPC对聚合物进行表征,进而对聚合方法进行评价。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

α -甲基苯乙烯,百灵威科技有限公司;仲丁基锂的正己烷溶液,上虞华伦化工有限公司;四氢呋喃(THF),成都市科龙化工试剂厂,分析纯;甲醇,成都市科龙化工试剂厂,分析纯;无水乙醇,四川航嘉生物医药科技有限责任公司,分析纯;金属钠,天津科密欧化学试剂厂,分析纯。

静态光散射凝胶渗透色谱仪(LS/GPC),Wyatt Dawn Heleos型,美国安捷伦科技公司。

1.2 实验步骤

1) 试剂纯化处理

四氢呋喃:加钠回流,并加入二苯甲酮使溶液颜色变为深蓝色时现蒸现用。 α -甲基苯乙烯:加 CaH_2 减压蒸馏,现蒸现用。甲醇:加 CaH_2 蒸馏并密封保存,待用。

2) 实验过程

预先将反应瓶经真空-氮气除去瓶中的空气及水蒸气等杂质,将体积浓度为10%的 α -甲基苯乙烯的THF溶液通过无水无氧下的液体转移技术加入反应瓶中,再经真空-氮气交换出体系中可能引入的残余空气及其他气体杂质。经前处理除杂后,降温至-78℃,加入一定量的引发剂引发聚合,反应体系变为深红色,反应5h后,滴加甲醇终止反应。将反应液用无水乙醇沉淀,再用甲苯溶解乙醇沉淀,反复3次,真空干燥过夜,得白色固体。

2 结果与讨论

阳离子聚合和自由基聚合制备PAMS均存在诸多不足,阳离子聚合制备的PAMS的聚合度低,且分子量分布较宽;而自由基聚合不易控制反应程度,且易发生链转移反应,两种聚合方法得到的PAMS的分子量分布均较宽,且立体规整性难以控制。

α -甲基苯乙烯阴离子聚合方法因其快引发、慢增长的特点,具有较大优势。其机理如图1所示, α -甲基苯乙烯单体在阴离子引发剂的条件下定量地形成 α -甲基苯乙烯叔碳负离子,然后同步快速增长,直至单体耗尽,仍不终止,保持活性,形成活性聚合物,需用活性物质(如 CH_3OH 等)对其进行终止。采用阴离子聚合,PAMS的聚合度与引发剂的量、单体浓度等有关,可定量计算,且聚合物的分子量分布窄。该聚合反应的关键是反应体系的严格无水无氧,痕量的水或氧均会造成分子量分布变宽。另外,由于在-78℃下反应,叔碳阴离子稳定性更高,所以聚合物立体规整性很高。

本研究探索了不同分子量PAMS的制备条件,通过光散射凝胶渗透色谱(LS/GPC)检测了其分子量及分子量分布,结果如图2所示。

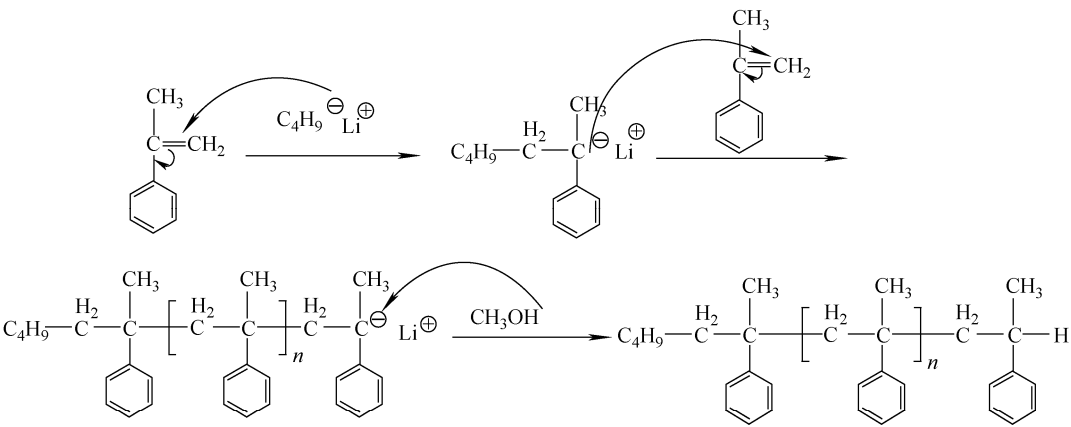


图1 α-甲基苯乙烯的阴离子聚合机理
Fig. 1 Anionic polymerization mechanism of α-methylstyrene

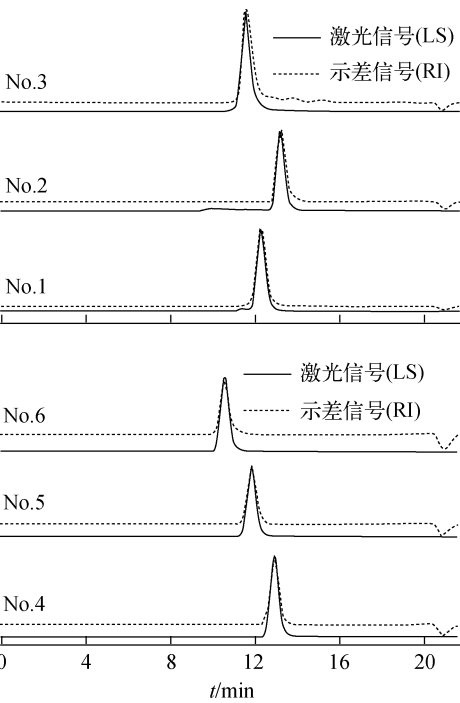


图2 样品的LS/GPC图谱
Fig. 2 LS/GPC spectra of samples

由图2可看到,1~3号样品均显示相对单一的吸收峰,其分子量及分子量分布列于表1。PAMS分子量越大,保留时间越短。尽管从表1可看出每个样品的主峰的分子量分布均在1.1以内,从图2可观察到在主峰周围有一些很小的杂峰,1号和2号样品在主峰前的杂峰是由于前期处理除杂的过程中,发生了聚合反应;3号主峰后的杂峰是由于在聚合完成后,再次滴加引发剂所致。虽然杂峰含量极低,但从PAMS的性能来看,可能影响PAMS的降解性能,因此有必要将杂峰消除。

为了得到分子量更单一的高质量PAMS,本研究进一步对反应条件进行改进,在前期处理除杂方面进行探索,成功制备出了不同分子量且分子量分布窄的PAMS(4~6号样品),其LS/GPC图谱示于图2,数据列于表1。

从以上LS/GPC图谱及数据分析可得,通过改进后的实验方法,已获得分子量分布很窄的PAMS,均控制在 $M_w/M_n < 1.1$ 范围内,且

表1 样品的LS/GPC数据
Table 1 LS/GPC data of samples

序号	单体量/mL	引发剂的量/ μ L	M_n	M_w	M_w/M_n
No. 1	4	37.5	2.194×10^5	2.202×10^5	1.003 ¹⁾
No. 2	4	37.5	2.001×10^5	2.007×10^5	1.003 ¹⁾
No. 3	4	20	3.982×10^5	4.184×10^5	1.051 ¹⁾
No. 4	10	60	1.269×10^5	1.276×10^5	1.005
No. 5	10	20	3.267×10^5	3.273×10^5	1.001
No. 6	10	9	1.389×10^6	1.392×10^6	1.002

注:1) M_w/M_n 的值均为未计附近的小峰后得到的主峰值

从谱图中也未见有杂峰存在,并得到了各种聚合度的 PAMS,为制备不同分子量的 PAMS 材料提供了方法。这说明完全可通过阴离子聚合得到分子量分布极低的 PAMS。

3 结论

采用阴离子聚合方法制备了 PAMS,严格除去反应体系中的杂质,通过控制引发剂的量可精确地控制分子量,且其分布很窄($M_w/M_n < 1.1$),该研究为合成高质量 PAMS 提供了有效的方法。

参考文献:

- [1] 张占文. 惯性约束聚变中的双壳层靶制备技术基础研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院, 2007.
- [2] JELLINEK H H G. Thermal degradation of polystyrene and polyethylene; Part III [J]. Journal of Polymer Science, 1949, 4(1): 13-36.
- [3] JELLINEK H H G, KACHI H. Thermal degradation of poly(α -methylstyrene) in a closed system[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1968, 23(1): 97-108.
- [4] MADRAS G, SMITH J M, MCCOY B J. Thermal degradation of poly(α -methylstyrene) in solution[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 52(3): 349-358.
- [5] CAMERON G G, MEYER J M, MCWALTER I T. Thermal degradation of polystyrene; 3. A reappraisal[J]. Macromolecules, 1978, 11(4): 696-700.
- [6] 梁良,应圣康. α -甲基苯乙烯离子聚合体分子量分布[J]. 应用化学,1992,9(1):87-88.
LIANG Liang, YING Shengkang. Molecular weight distribution of poly(α -methylstyrene) [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1992, 9(1): 87-88(in Chinese).
- [7] BITSENKO M I, PODOLSKY A F, KHVOSTIK G M, et al. Polymerization of α -methylstyrene by *n*-butyllithium in tetrahydrofuran [J]. Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 1972, 10(11): 3 205-3 215.
- [8] FUJIMOTO T, OZAKI N, NAGASAWA M. Study of the effects of additives in homogeneous anionic polymerization of α -methylstyrene by *n*-butyllithium (to prepare polymers having narrow molecular weight distribution) [J]. Journal of Polymer Science, Part A: General Papers, 1965, 3(6): 2 259-2 274.
- [9] MITA I, OKUYAMA H. Anionic bulk polymerization of α -methylstyrene; Stopping of polymerization due to vitrification and equilibrium in bulk[J]. Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 1971, 9(12): 3 437-3 452.
- [10] WORSFOLD D J, BYWATER S. Anionic polymerization of α -methylstyrene[J]. Journal of Polymer Science, 1957, 26(114): 299-304.