

辐射法合成超高分子量聚苯乙烯及其表征

彭朝荣 陈浩 汪秀英 周雪梅 陈竹平 邓华川 王静霞

(四川省原子能研究院 成都 610066)

摘要 采用 ^{60}Co γ 射线引发苯乙烯(Styrene, St)乳液聚合制备超高分子量聚苯乙烯(Ultra-high molecular weight polystyrene, UHMWPS)。研究了不同反应条件对单体转化率和分子量的影响,并采用傅立叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、差示扫描量热法和凝胶渗透色谱对其进行了表征。结果表明,当剂量率为 $0.6\text{Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,得到聚合物的重均分子量为 1.63×10^6 ,分子量分布指数为2.88,玻璃化转变温度为 78°C 。

关键词 超高分子量聚苯乙烯,辐射,乳液聚合

中图分类号 TL99.993, TQ316.6, O63.631.1

聚苯乙烯(Polystyrene, PS)通常采用乳液法、悬浮法等化学方法进行聚合,得到的聚合物的分子量在20万至30万之间,通用型PS存在着抗冲击强度低,耐热性不高等缺点。而超高分子量聚苯乙烯(Ultra-high molecular weight polystyrene, UHMWPS)既可保留通用型PS所特有的优异光学性能、易加工性能,又具有较高的机械强度和耐热性。因此,人们选用不同的催化体系和聚合方法进行研究,合成了重均分子量达100万以上的PS^[1-3]。

与化学法相比,辐射乳液聚合法通过高能射线生成的自由基、阳离子或阴离子直接引发聚合,具有高效、环保等优点而备受人们关注。其研究重点集中在辐射聚合反应动力学,成核机理等方面^[4-8],对采用辐射乳液法合成的UHMWPS表征工作的报道较少。本工作研究了苯乙烯在 ^{60}Co γ 射线作用下的聚合反应。采用辐射乳液聚合法合成PS,同时研究了剂量率、单体用量以及乳化剂用量对聚合反应、分子量及其分布的影响,并对其结构进行了表征。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

苯乙烯,化学纯,减压蒸馏除去阻聚剂后置于冰箱中 -10°C 保存备用,天津市大茂化学试剂厂产品;十二酸,化学纯,成都科隆化工试剂厂产品;氢氧化钠,化学纯,天津志远化学试剂有限公司。

1.2 仪器设备

凝胶渗透色谱仪(Gel permeation chromatogra-

phy, GPC),美国WATERS公司,515 pump,2410示差检测器;MX-1E型傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR),美国NICOLET公司;核磁共振仪(Nuclear magnetic resonance, ^1H NMR),美国Bruker Avance 600, probe:13C-1H DUL;差示扫描量热仪(Differential scanning calorimeter, DSC),METTLER TOLEDO DSC822e。

1.3 方法

1.3.1 辐射聚合 在装有搅拌的三颈瓶中加入月桂酸、氢氧化钠和去离子水,搅拌均匀,再加入苯乙烯,在搅拌作用下形成稳定乳液,装入试管中,抽真空三次,充氮气密封。用 ^{60}Co γ 射线进行辐照。反应结束后用大量甲醇沉淀出聚合物,用水洗涤,在真空烘箱中干燥,称重计算转化率。

1.3.2 计算转化率 $C = W_1/W_0 \times 100\%$,式中,C为转化率; W_0 为反应前苯乙烯单体质量; W_1 为反应后聚苯乙烯的质量。

1.3.3 GPC分析 以四氢呋喃为流动相,单分散PS为标样,流速为 $0.35\text{mL}/\text{min}$,温度 30°C 。

1.3.4 NMR分析 采用 CDCl_3 (氘代氯仿)为溶剂,TMS(四甲基硅烷)为内标,温度 27°C 。

1.3.5 IR分析 将提纯后的PS溶解在苯溶液中,在玻璃片上涂膜,待溶剂挥发后取下膜,在真空烘箱中 40°C 下进行处理,脱除溶剂后将薄膜在MX-1E型傅立叶变换红外光谱仪上进行测试。

1.3.6 DSC分析 在氮气气氛条件下进行,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

中国科技部国际合作项目(2005DFBA0001)资助

第一作者:彭朝荣,男,1972年6月出生,2006年于四川大学高分子材料专业获硕士学位,副研究员

收稿日期:初稿 2007-05-22,修回 2007-07-16

2 结果和讨论

2.1 剂量率对聚合反应速率的影响

图1是在不同剂量率下,苯乙烯辐照时间与转化率的关系曲线。从图1中可以看出,聚合反应的转化率随辐照时间的增加而提高,在较低的转化率下(小于30%),转化率与辐照时间呈线性关系,剂量率越低,该线性关系越好,当剂量率在0.2 Gy/s时,整个反应过程保持较好的线性关系,当剂量率大于0.4 Gy/s时,随着转化率的增加,转化率与辐照时间的直线关系发生偏移。说明在低剂量率下进行辐照,聚合反应更加平稳,反应更容易控制。

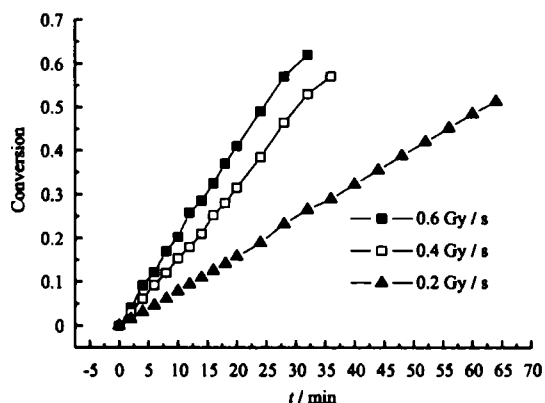


Fig.1 The relationship between conversion and irradiation time at different dose rate ([St]=1.9 mol/L; Sodium laurate 2%; T=323 K)

2.2 剂量率对聚合物重均分子量的影响

表1为苯乙烯在不同剂量率下进行辐射聚合得到的聚合物重均分子量(M_w)的数据。从表1中可以看出,PS的分子量随剂量率的增加而降低,当剂量率为2.2 Gy/min时,重均分子量为 6.82×10^5 ,当剂量率为0.2 Gy/min时,PS的分子量可达 1.62×10^6 ,以重均分子量的对数值对剂量率的对数值作图(如图2),得到一条直线,从直线斜率可以推出 $M_w \propto \dot{D}^{-0.38}$ 。

Table 1 M_w of PS at different doses rate

\dot{D} / Gy·min ⁻¹	0.2	0.6	1	1.4	1.8	2.2
$M_w / 10^5$	16.2	13.0	8.41	8.05	7.35	6.82

2.3 苯乙烯浓度对PS分子量的影响

表2是选用不同浓度的苯乙烯进行辐射聚合得到的聚合物重均分子量的数据。可以看出,PS的重均分子量随着苯乙烯浓度的增加而增加。当苯乙烯的浓度由0.6 mol/L增加至5.6 mol/L时,PS的重均分子量从 7.94×10^5 增加到 2.78×10^6 。以重均分子量

的对数值对苯乙烯浓度的对数值作图(如图3),得到一条直线,从直线的斜率可以求出 $M_w \propto [St]^{0.45}$ 。

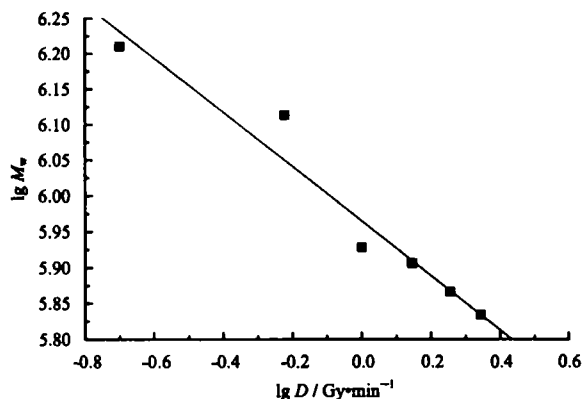


Fig.2 The effect of dose rate on molecular weight of PS ([St] = 1.9 mol/L; Sodium laurate 2%; T=323 K)

Table 2 M_w of PS at different concentrations of styrene monomer

[St]/mol·L ⁻¹	0.6	0.9	1.9	3.8	5.6
$M_w / 10^5$	7.94	12.6	16.2	21.1	27.8

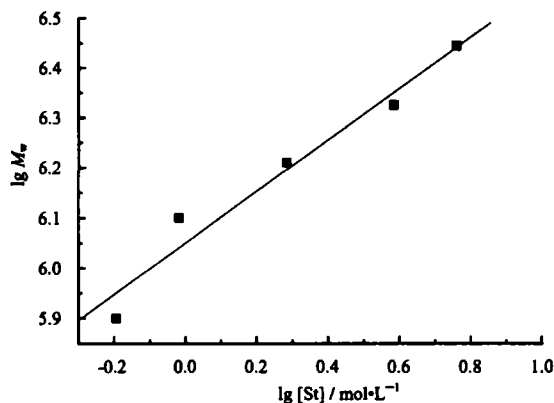


Fig.3 The effect of the concentration of styrene on molecular weight of PS (Sodium laurate= 2%; \dot{D} =0.2 Gy/min; T=323 K)

2.4 乳化剂用量对PS分子量的影响

表3是在不同浓度乳化剂下进行辐射聚合得到的PS的重均分子量。可以看出,PS的重均分子量随乳化剂的浓度的增加而增加,当乳化剂的含量从1%增加至5%时,PS重均分子量从 8.13×10^5 增加至 2.95×10^6 ,以重均分子量的对数值对乳化剂浓度([E])的对数值作图(如图4),得到一条直线,从直线的斜率可以求出 $M_w \propto [E]^{0.75}$ 。

Table 3 M_w of PS at different amounts of emulsifier

[E]/%	1	2	3	4	5
$M_w/10^5$	8.13	16.2	17.8	18.9	29.5

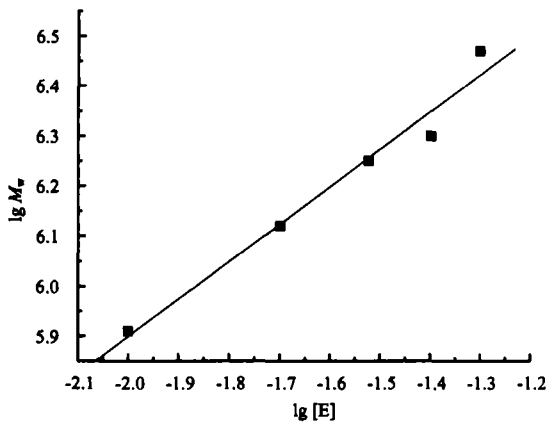


Fig.4 The effect of the concentration of emulsifier on molecular weight of PS ([St]=1.9 mol/L; Sodium laurate 2%; $\dot{D}=0.2$ Gy/min; $T=323$ K)

2.5 聚苯乙烯表征

选用月桂酸钠为乳化剂，将苯乙烯在剂量率为 0.6 Gy/s，温度为 50℃ 的条件下辐射乳液聚合得到的 PS 为样品进行测试。图 5 是其 GPC 谱图。聚合物的数均分子量为 5.66×10^5 ，重均分子量为 1.63×10^6 ，分子量分布指数为 2.88。从图 5 中可以看出，整个峰型较为尖锐，但峰型不对称，在左侧出现一个肩峰，说明在聚合物中存在两组不同分子量级分的聚合物。这可能是由于随着转化率的提高，体系的粘度增加，使得自由基之间发生偶合终止变得困难，从而延长了自由基的寿命，聚合物的分子量增加，在谱图上出现左肩峰。

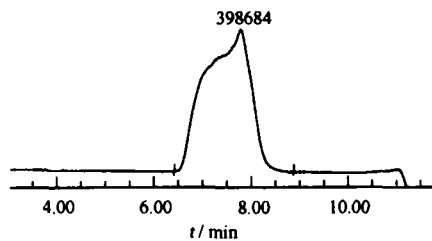


Fig.5 GPC spectrum of UHMW PS

图 6 是 PS 的红外光谱图。图 6 中 3079 cm^{-1} 、 3057 cm^{-1} 、 3023 cm^{-1} 3 处为 =CH 键的伸缩振动峰； $1449\text{—}1598 \text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架振动峰； 694 cm^{-1} 和 754 cm^{-1} 这组峰为单取代苯的 C-H 弯曲振动峰。

图 7 是聚苯乙烯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从谱图中可以看出，在 $6.3 \times 10^{-6}\text{—}7.2 \times 10^{-6}$ 、 $2.3 \times 10^{-6}\text{—}1.8 \times 10^{-6}$ 、 $1.3 \times 10^{-6}\text{—}1.6 \times 10^{-6}$ 处的峰面积比为 5:1:2，

分别对应于苯环上的 H，与苯环相连接的碳原子上的 H，亚甲基上的 H。此外，聚苯乙烯中连接苯环的 $\alpha\text{-H}$ 的化学位移在 1.85×10^{-6} 、 2.05×10^{-6} 、 2.16×10^{-6} 处有 3 个峰，分属于间同、无规、全同 3 种不同的立体结构^[9]。其中间同立体结构含量达 85.5%，无规立构含量为 10%，全同立构含量为 4.5%，聂建等^[11]采用杯芳烃钨稀土催化剂合成的高分子量的 PS，其间规结构的含量为 81%，说明辐射法得到的聚合物具有较好的规整性。

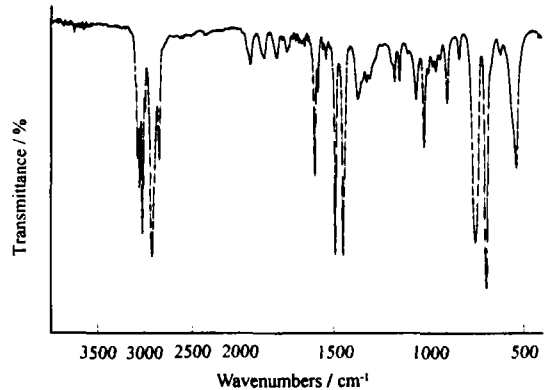


Fig.6 IR spectrum of UHMW PS

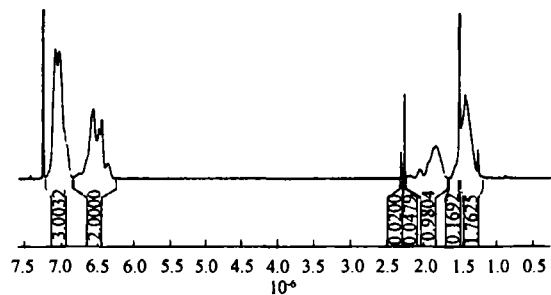


Fig.7 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of UHMW PS

图 8 是聚苯乙烯的 DSC 谱图。从谱图中可以看出，辐射法制备的聚苯乙烯玻璃化转变温度(T_g)为 78℃，同时在 111.7℃至 117.3℃之间出现一对结晶

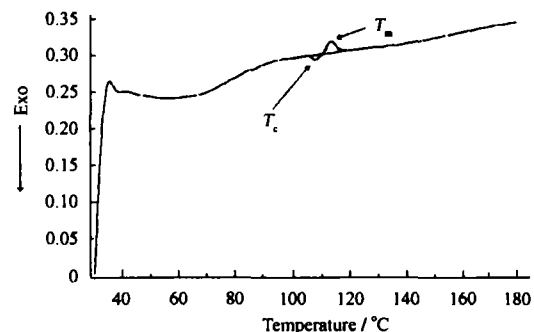


Fig.8 DSC curve of UHMW PS

峰(T_c)和熔融峰(T_m), T_c 为 112.5℃, T_m 为 114.7℃。说明辐射法制备的聚苯乙烯是一种规整度较好的 PS, 由于 PS 的规整度高, 在一定条件下可以结晶。在升温过程中, 当温度达到 T_g 时, 链段发生运动, 不断排入晶格呈现晶态, 在 DSC 曲线上出现放热峰, 继续升高温度, 晶区熔融, 在 DSC 曲线上出现吸热峰。

3 结论

采用辐射乳液聚合法合成了超高分子量的 PS, 其重均分子量 $M_w \propto \dot{D}^{-0.38} [E]^{0.75} [St]^{0.45}$, 分子量分布指数为 2.88。采用该条件合成的 PS 具有较好的规整性。

参考文献

- 1 聂建, 张一烽, 江黎明, 等. 高分子学报, 2002 (2): 203-207
NIE Jian, ZHANG Yifeng, JIANG Liming, *et al.* Acta Polymerica Sinica, 2002 (2): 203-207
- 2 杨第伦, 金璟, 马振田, 等. 高等学校化学学报, 1995, 16(2): 312-314
YANG Dilun, JIN Jing, MA Zhentian, *et al.* Chem Res Chin Univ, 1995, 16(2): 312-314
- 3 汤建萍, 曾宪标. 湖南师范大学自然科学学报, 2002, 26(2): 66-69
TANG Jianping, ZENG Xianbiao. J Nat Sci Hunan Normal Univ, 2002, 26(2): 66-69
- 4 Hiroshi Harayma, Mohamad al-sheikhly, *et al.* Radiat Phys Chem, 2003, (68): 1023-1029
- 5 XU Xiangling, GE Xuewu, ZHANG Zhicheng. Joseph Silverman Phys Chem, 1997, 49(4): 469-472
- 6 张万喜, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(2): 1-5
ZHANG Wanxi, SUN Jiazhen. J Radiat Res Radiat Process, 1985, 3(2): 1-5
- 7 张万喜, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(2): 44-50
ZHANG Wanxi, SUN Jiazhen. J Radiat Res Radiat Process, 1985, 3(2): 44-50
- 8 张万喜, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(4): 1-10
ZHANG Wanxi, SUN Jiazhen. J Radiat Res Radiat Process, 1985, 3(4): 1-10
- 9 Bronstein S, Bywater S, Worsfold D J. J Phys Chem, 1962, 66: 2067-2068

Synthesis and characterization of ultra-high molecular weight polystyrene by irradiation

PENG Chaorong CHEN Hao WANG Xiuying ZHOU Xuemei CHEN Zhuping
DENG Huachuan WANG Jingxia

(Sichuan Institute of Atomic Energy, Chengdu 610066, China)

ABSTRACT Ultra-high molecular weight polystyrene (UHMPs) was prepared by emulsion polymerization initiated with gamma ray. The effects of reaction conditions on conversion and molecular weight of polystyrene was investigated. UHMPs was characterized by means of gel permeation chromatography (GPC), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), nuclear magnetic resonance (1H NMR) and differential scanning calorimeter (DSC). The results show that the weight-average molecular weight (M_w) of polystyrene (PS) which was synthesized at the dose rate of 0.6Gy/min is up to 1.63×10^6 , molecular weight distribution is 2.88 and T_g is 78 °C.

KEYWORDS Ultra-high molecular weight polystyrene, Irradiation, Emulsion polymerization

CLC TL99.993, TQ316.6, O63.631.1