

间规聚苯乙烯的化学改性

王进^{1,2}, 林尚安²

(1. 株洲时代橡塑股份有限公司, 湖南株洲 412007;

2. 中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要:介绍了间规聚苯乙烯(sPS)的结构、特性和各种化学改性方法, 包括在 sPS 侧链苯环上引入磺酸基、卤素等功能基因, 在 sPS 分子链末端引入马来酸酐、丙烯酸酯等极性基团, 与氢化丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体(SEBS)形成接枝共聚物, 及其与各类烯烃单体的共聚, 对进一步拓宽 sPS 的应用领域具有重要意义。

关键词:间规聚苯乙烯; 磺酸基; 马来酸酐

前言

间规聚苯乙烯(sPS)是一种新型的结晶性工程塑料, 最早是由 Ishihara 使用均相 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 茂金属催化剂合成的^[1], 与通用聚苯乙烯(GPPS)相比, 尽管二者原材料相同, 但由于 sPS 中苯环全部在分子链两侧交叉分布, 形成间规有序排列, 规整性好, 因而性能有极大的改善^[2], 如结晶速度快、结晶度高^[3]、耐化学腐蚀性优良等特点, 尤其是具有较高的维卡软化点(254°C), 提高了其耐热温度, 可在较高温度下保持其基本性能不变, 成为由单一品种单体制备的聚烯烃类工程塑料中熔点最高的聚合物, 因而 sPS 制品受热的尺寸稳定性相当好。另外, sPS 电气性能好, 在室温及 1 MHz 下, 介电常数与其它工程塑料基本相当, 且在较宽的温度和频率范围内介电常数变化不大, 可以替代价格昂贵的氟树脂。所以对 sPS 的开发和利用日渐广泛。但是, 由于 sPS 分子链的侧链上存在空间位阻较大的苯环, 与其它工程塑料相比, 韧性相对较差, 故如何进一步提高 sPS 的综合力学性能, 对 sPS 应用领域的拓展具有重要意义。

对 sPS 进行适当的化学改性, 不仅可改善 sPS 的某些性能, 作为其它功能材料使用, 而且可作为 sPS 和其它聚合物共混时的增容剂或与 sPS 形成新的复合材料。由表 1 看出, 加入化学改性的 sPS 后, 材料的综合力学性能均有明显改善。

表 1 sPS 复合材料的性能研究

sPS/份	马来酸酐 改性 sPS/份	甲基丙烯酸缩水 甘油酯改性 sPS/份	马来酸酐 改性 SEBS/份	环氧树脂 改性 SEBS/份	SEBS/ 份	无缺口冲击强 度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	伸长 率/%	弯曲模 量/MPa	热变形 温度/ $^\circ\text{C}$
100	—	—	—	—	25.0	5.2	11.1	2470	125
100	—	—	25.0	—	—	6.0	11.0	2520	131
100	—	—	—	25.0	—	5.8	13.8	2540	126
95.0	5.0	—	25.0	—	—	14.8	18.1	2550	134
—	100	—	—	25.0	—	16.0	21.0	2510	135
95.0	5.0	—	—	25.0	—	14.1	18.5	2570	131
97.2	—	2.8	25.0	—	—	15.8	19.3	2510	135

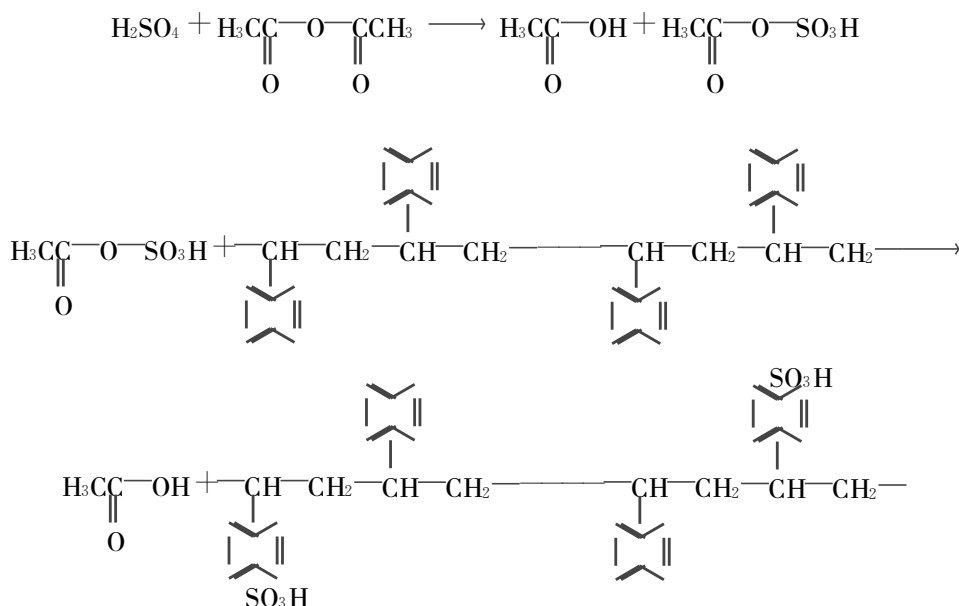
作者简介:王进(1972—), 女, 山东青岛, 工程师, 2001年毕业于广州中山大学高分子研究所, 获博士学位, 主要从事塑料改性和高分子复合减振材料的现代仪器分析等方面的研究。

目前, sPS 的化学改性主要有: (1) 在 sPS 分子链侧基苯环或链端引入功能性官能团, 其中主要进行的化学反应有卤化、磺化、氯磺化、环氧化、丙烯酸化、马来酸酐化等。其中, 对 sPS 改性物结构研究最多的是磺化 sPS (SsPS) 和卤化 sPS; 应用研究最广的是马来酸酐 (MAH) 改性 sPS 和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 改性 sPS; (2) 在 sPS 分子链上接枝 SEBS 等大分子; (3) 苯乙烯单体与其它烯烃单体共聚得到含间规度高的聚苯乙烯链段的共聚物, 下面分别进行论述。

1 磺化间规聚苯乙烯 (SsPS-H) 及其离聚体 (SsPS-M)

磺化间规聚苯乙烯 (SsPS-H) 及其金属离子离聚体 (SsPS-M), 由于在非极性的碳氢链基质中发生聚集形成多重离子或离子簇, 因而与 sPS 相比, 在溶解性、结晶性、热力学性能等方面都不尽相同。Moore 和 Hsu 等人在这方面作了大量工作^[4~12], 其研究重点主要集中在 SsPS 的结晶动力学及磺化度方面, 我国的林尚安等还已经将其应用于 sPS 与其它极性聚合物共混时的相容剂, 制备了以 sPS 为基体综合性能进一步提高的改性 sPS^[13~16]。

目前常用的磺化试剂有乙酰磺酸、己酰磺酸和月桂酸的磺化物^[5~7], 并且由于 sPS 只溶于少数几种有机溶剂, 故 SsPS-H 的合成只能在 TCE (三氯乙烷)、TCB (三氯苯) 或三氯甲烷中进行。其合成过程通常为先在回流温度下按 70ml 溶剂中加入 1g sPS 的比例使 sPS 溶解, 然后冷却至 50~70℃ 恒温, 通入氮气缓慢滴加计量的磺化试剂, 同时剧烈搅拌反应 1h 后, 加入甲醇终止反应。以乙酰磺酸做磺化试剂为例, 其反应机理如下:



Su 等^[8]以氯仿作溶剂, 得到磺化效率都高于 63% 的 SsPS-H, 比相同条件下以 TCB^[5~7]、TCE^[9] 为溶剂要高得多, 但是 sPS、氯仿的预处理烦琐, 有待进一步解决。

研究表明磺化试剂和溶剂严重影响磺化度。由表 2^[5] 不同磺化试剂对磺化度的影响看出, 己酸酐的磺化效率最高, 乙酸酐的最低。这是因为乙酸酐在 TCB 中的溶解性最差, 并且易与 TCB 发生反应, 故磺化效率的高低取决于磺化试剂与溶剂和 sPS 的反应。

表 2 不同磺化试剂对 SsPS-H 磺化度的影响

络合剂	反应时间/h	磺化度/mol%	磺化效率/%
乙酸酐	1	2	20
己酸酐	1	2.7	45
月桂酸	1	1.8	30
月桂酸	3	1.8	30

反应温度:70℃,溶剂:TCB。

由表 3 看出,采用 TCE 作溶剂,磺化效率要高于 TCB,进而证明 TCB 确可与磺化试剂发生反应,从而减少了磺化试剂与 sPS 反应的用量,导致磺化效率较低。

表 3 溶剂对 SsPS-H 磺化度的影响

络合剂	反应时间/h	磺化度/mol%	磺化效率/%	溶剂
乙酸酐	1	2	20	TCB
乙酸酐	1	2.7	45	TCE
己酸酐	1	2.7	45	TCB
己酸酐	1	3.7	62	TCE

离聚体的物理化学性能受多重离子对、离子簇和结晶区的大小、多少、分布的严重影响,而离子间的相互作用、相互碰撞又决定了结晶行为,因此控制结晶行为和离子簇的形成具有特殊的意义。结晶行为研究表明,磺化度和热历史^[8]可以显著影响 SsPS-H 的结晶行为,由于磺酸基的存在阻碍了分子链段的运动,导致结晶速度和结晶度下降,故随磺化度的提高,SsPS-H 的 T_g 与结晶温度(T_c)都提高,而 T_m 却下降。但当磺化度高于 6%后,SsPS-H 分子链段不再能够进行有规堆积,故不存在结晶区,熔融峰和结晶峰均消失, T_g 显著提高。

热历史不同,SsPS-H 的结晶行为也随之改变。采用溶液沉淀法得到的 SsPS-H 具有比经熔融淬火处理高得多的熔点和结晶度,但结晶温度却很低。另外,SsPS-H 的 T_g 均不受热历史的影响。

金属离子同样影响 SsPS 的结晶行为,且随酸性的降低,即 H^+ 浓度的降低,结晶度和结晶速度都降低,并且离子不同,结晶速度不同, $H^+ >$ 大的金属离子(Cs^+) $>$ 小的金属离子(K^+)^[10]。

2 卤化 sPS 及乙酰化 sPS

用卤素替代磺酸基可得到卤化的 sPS^[17,18],提高了 sPS 的熔点,改善了其阻燃性。目前,日本专利^[19]报道了熔点为 236.7℃的高熔点乙酰化 sPS 的合成,并且制备了溴化 sPS 和聚酰亚胺、PPO、HIPS 阻燃性复合材料。

卤化 sPS 与磺化 sPS 的合成机理相似,不同点是在 Lewis 酸的催化作用下,以卤代烃为反应介质,室温下即可进行而无须加压。常用的催化剂是含 Sb、Fe、Cu、Al、Ti、Sn、Cd、Zn、Zr 的氯化物或溴化物。常用的反应介质有 1,2-二溴乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、氯仿、四氯化碳等或它们的混合物。

3 马来酸酐(MAH)改性 sPS(MA-g-sPS)

MA-g-sPS 是目前化学改性 sPS 中研究和应用最广的一种。典型制备方法是将 sPS 100 份, 马来酸酐 3 份, NOPHER BC(2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷)1 份混和均匀后放入 30mm 的双螺杆挤出机中干混, 转速控制在 200rpm, 温度设定在 300℃, 实际物料温度可达 330℃左右, 挤出物稍冷后压片即得 MA-g-sPS。用于 MAH 改性的 sPS 均含有少量的对甲基苯乙烯单元(MS)或二乙烯基苯单元(DVB)^[20~24], 这种 sPS 实际上是用苯乙烯(St)和对甲基苯乙烯或二乙烯基苯在单茂钛/MAO 作用下聚合而得的含间规结构聚苯乙烯链段的共聚物, 由于第二单体含量很少, 因此统称之为 sPS。至于 MAH 改性纯粹的 sPS 的研究, 目前还未见文献报道。

MA-g-sPS 的合成机理与磺化 sPS 不同, MAH 不是与 sPS 中的苯环发生芳香取代反应, 而是在引发剂作用下通过自由基反应引入 sPS 主链的末端或主链碳原子上。

4 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)改性 sPS(GMA-g-sPS)

GMA-g-sPS 与 MA-g-sPS 的合成机理及过程相似, 但其位置受聚合方法的控制^[25]。采用共聚合的方法可获得末端含 GMA 的 sPS, 而采用溶液聚合的方法可得到 GMA 在 sPS 主链碳原子上的。另外, 加入少量 GMA-g-sPS 后, 可显著提高复合材料的综合力学性能。例如表 1 中, 当在 sPS/MA-g-sPS(100/25 质量比)复合体系中加入 2.8 份 GMA-g-sPS 后, 材料的无缺口冲击强度由 6.0 kJ/m² 上升到 15.8 kJ/m², 伸长率由 11.0% 提高到了 19.3%, 而其它性能基本不变。

5 SEBS 接枝改性 sPS

SEBS 接枝改性 sPS 有两种方法, 一种是 sPS 和 SEBS 通过交联剂在自由基引发剂的作用下而接枝或低度交联; 另一种是通过 sPS 所带的活性官能团和 SEBS 所带的活性官能团之间的反应而连接。这些接枝产物或低度交联产物主要用作 sPS 与 SEBS 共混时的相容剂^[26,27], 从而改善材料的综合性能, 并且随其用量的增加, 材料的冲击性能不断提高。目前报道的官能团之间能发生化学反应的主要有以下几种情况: (1) MA-g-sPS 和带有环氧基团的 SEBS 作用; (2) MA-g-SEBS 和带有环氧基团的 sPS 作用; (3) MA-g-sPS 和 MA-g-SEBS 通过小分子二胺或分子量较低的环氧树脂的作用而连接起来。上述反应都是在挤出机中完成的。

6 苯乙烯与 α -烯烃共聚

研究表明双茂钛化合物虽然对乙烯聚合具有高活性, 但由于空间位阻而对苯乙烯的催化活性很低, 所以能高效催化苯乙烯聚合的的催化剂对乙烯这种结构简单的烯烃单体也可催化聚合, 反之则不可以。

苯乙烯与 α -烯烃共聚即使在完全相同的茂金属催化剂中也会按照不同的机理进行聚合。例如采用 CpTiCl₃/MAO 进行 St、Et 聚合, Longo 等^[28] 发现高 Al/Ti 比(>100)下可得到以 Et 单元为桥含有连续 sPS 链段的嵌段共聚物, 而在较低 Al/Ti 比(<100)下, 得到以 St 单元为桥含连续 PE 链段的共聚物; Seppala 等^[29,30] 却只得到了含有 sPS 和 PE 的共混物, 不能得到二者的共聚物。

林尚安、祝方明^[31~34] 以 MAO 和烷基铝为助催化剂, 采用分步或一次性投料的方式, 成功的合

成了苯乙烯、乙烯、丙烯的无规及嵌段共聚物，并在此基础上采用分步加料法合成了三嵌段共聚物，同时对聚合机理进行了研究。认为苯乙烯与 α -烯烃共聚所需中心金属原子的氧化态不同，四价钛对丙烯聚合有高的催化活性，三价钛对苯乙烯聚合有高的催化活性，乙烯对钛的氧化价态的选择性不明显。

7 苯乙烯与二烯烃共聚

表 4 苯乙烯共聚中各单体的反应速率

共聚单体	催化剂	共聚单体的反应速率 $/r_1$	苯乙烯的反应速率/ r_2	$r_1 \times r_2$
异戊二烯	CpTiCl ₃ /MAO	6.3	0.35	2.3
1,3-丁二烯	CpTiCl ₃ /MAO	11.5	0.14	1.6
4-甲基戊二烯	CpTiCl ₃ /MAO	—	—	—

Zambelli 等^[35,36]用 CpTiCl₃/MAO 合成了苯乙烯/异戊二烯、苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/4-甲基戊二烯无规共聚物，并且对各单体的反应速率进行了研究，结果列于表 4 中。尽管均聚中异戊二烯的反应速率低于苯乙烯，但由于电子产应、单体的亲核性、配位方式和空间位阻等因素对聚合过程的影响，导致共聚中的反应活性却高于苯乙烯。另外由于 4-甲基戊二烯反应活性很高而无法准确计算反应的竞聚率。

8 苯乙烯与其衍生物共聚

一般认为能进行苯乙烯聚合的茂金属催化剂也可进行其衍生物的聚合。对甲基苯乙烯和卤代苯乙烯是最早研究的单体^[37~41]，当以 CpTiCl₃、Ti(CH₂C₆H₅)₄、Ti(OMe)₄ 为催化剂时只能合成无规对甲基苯乙烯均聚物和有规立构卤代苯乙烯均聚物，而进行共聚时，可得到苯乙烯/对甲基苯乙烯的有规立构共聚物，和苯乙烯/卤代苯乙烯的无规共聚物。

参考文献：

[1] Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto N, et al. *Macromolecules*, 1986, 19, 2464.
[2] 陈德铨, 胡炳镛. 合成树脂与塑料, 1997, 14(2); 58.
[3] Newman T H. *Met Con'93 Session 5*, 1993, 315.
[4] Wang Y K, Savage J D, Hsu S L, et al. *Macromolecules*, 1992, 25, 3659.
[5] Dorie J Y, Orler E B, Moore R B. *Polym Prepr*, 1994, 35(2); 820.
[6] Orler E B, Moore R B. *Macromolecules*, 1993, 26, 5157.
[7] Orler E B, Moore R B. *Polym Prepr*, 1993, 34(1); 852.
[8] Su Z H, Li X, Hsu S L. *Macromolecules*, 1994, 27(1); 287.
[9] Orler E B, Moore R B. *Macromolecules*, 1995, 36(1); 289
[10] Orler E B, Moore R B. *Polym Prepr*, 1994, 35(1); 423.
[11] Orler E B, Moore R B. *Macromolecules*, 1994, 27, 4774
[12] Orler E B, Moore R B. *Polym Prepr*, 1995, 36(2); 372.
[13] 王进, 祝方明, 林尚安, 等. *高分子学报*, 2001(2); 250.
[14] 王进, 祝方明, 林尚安, 等. *功能高分子学报*, 2001(2); 65.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [15] Wang J, Zhu F M, Lin S, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2001(3); 269.
- [16] Li H M, Zhu F M, Lin S, et al. Polymer International, 2001, 50; 1.
- [17] Dever J L, Gill J C. WO, 9631578, 1996.
- [18] Jesik T, Wullman J G. JP, 10195133, 1998.
- [19] Machida S J, Noryuki T T. JP, 05320250, 1993.
- [20] Okada A, Mihara M, Takamatsu K. JP, 06116454, 1994.
- [21] Okada A, Fukui H. JP, 06345923, 1994.
- [22] Okada A, Fukui H. JP, 07048488, 1995.
- [23] Okada A, Ishihara N. US, 5418275, 1995.
- [24] Funayama M, Fukui H. WO, 9612597, 1996.
- [25] Russell K E, Kelusky E C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1988, 26; 2273.
- [26] Okada A, Ishihara N. US, 5352727, 1994.
- [27] Havriliak S, Jr Memon N A, Lai C H. US, 5654365, 1997.
- [28] Longo P, Grassi A, Oliva L. Macromol Chem, 1990, 191; 2387.
- [29] Altonen P, Seppala J. Macromolecules, 1994, 27; 3136.
- [30] Altonen P, Seppala J. J Eur Polym, 1994, 30; 683.
- [31] 祝方明, 林尚安. 高等学校化学学报, 1997, 18(12); 2065.
- [32] 叶忠, 伍青, 林尚安. 全国高分子学术论文报告会论文集, 1995; 212.
- [33] Xu G X, Wu Q, Lin S. Macromolecules, 1997, 30; 685.
- [34] 祝方明, 林尚安. 茂金属催化剂合成烯烃聚合物的研究. 广州: 中山大学高分子所, 1996.
- [35] Pellicchia C, Proto A, Zambelli A. Macromolecules, 1992, 25; 4450.
- [36] Proto A, Zambelli A, Oliva L, et al. Macromol Chem Phys, 1994, 195; 2623.
- [37] Pellicchia C, Zambelli A, Oliva L. Macromol Chem, 1991, 192; 223.
- [38] Pellicchia C, Zambelli A. Stud Surf Sci Cat, 1994, 89; 209.
- [39] Grassi A, Lingo P, Zambelli A, et al. Macromolecules, 1989, 22; 104.
- [40] Ishihara N, Kuramoto N, Uoi M. Macromolecules, 1988, 21; 3356.
- [41] Ishihara N, Kuramoto N. Stud Surf Sci Cat, 1994, 89; 339.

Development in Chemical Modification of Syndiotactic Polystyrene

WANG Jin^{1,2}, LIN Shang-an²

(1. Zhuzhou Times Rubber & Plastics Co. Ltd, Hunan Zhuzhou 412007, China;

2. Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Syndiotactic polystyrene (sPS) is a newly crystal engineer plastics. Compared with atactic polystyrene, it has perfect properties, such as high thermal resistance temperature, high crystallization velocity and chemical resistance. So the research on sPS has carried out recently. In this paper, structure, properties and chemical modification methods were discussed, which including the introduction of functional group (sulfonation, halogenation, maleic anhydridition) to molecular chain of sPS, copolymerization of sPS with other olefin monomers.

Key words: Syndiotactic polystyrene (sPS); Sulfonation; Maleic anhydridition