

· 研究论文 ·

# 苯乙烯-对叔丁基苯乙烯-间戊二烯三元共聚物制备及表征

杨帅<sup>1</sup>, 龚林林<sup>2</sup>, 古卓玮<sup>1</sup>, 熊巧巧<sup>1</sup>, 谢锋历<sup>1,2</sup>, 旷艳<sup>1</sup>, 彭承俊<sup>1</sup>, 张琦<sup>1</sup>, 余振银<sup>2</sup>,  
燕富成<sup>2</sup>, 夏金魁<sup>2</sup>, 肖哲<sup>2</sup>, 许俊东<sup>1</sup>, 李安<sup>1</sup>, 刘坤<sup>1\*</sup>

(1. 湖南理工学院 化学化工学院, 岳阳 414000; 2. 中石化巴陵石油化工有限公司, 岳阳 414000)

**摘要:**相对于异戊二烯和丁二烯传统二烯烃, 新型间戊二烯单体可以通过阴离子共聚合实现特殊序列结构共聚物, 如交替共聚物。本文以间戊二烯、苯乙烯和对叔丁基苯乙烯为共聚单体, 通过丁基锂引发聚合合成系列二元及三元共聚物, 重点考察了共聚动力学和共聚物的微观结构。实验结果表明: (1) 聚合动力学显示共聚合符合经典一级反应特征, 共聚单体可以转化完全; (2) 核磁氢谱在线分析表明共聚单体等摩尔消耗, 核磁氢谱和碳谱证明了二元交替共聚结构; (3) 二元及三元共聚均具有明显的活性可控聚合特征, 分子量与理论值高度吻合, 分子量分布  $D$  均小于 1.20; (4) 示差扫描量热(DSC)结果显示交替共聚物是一类特殊的半结晶聚合物, 玻璃化转变温度  $T_g$  可以通过调控共聚单体比例微调,  $T_m$  在 100~120 °C 范围; (5) 基于间戊二烯特殊的二元交替共聚, 推测了可能的聚合机理。

**关键词:** 间戊二烯; 苯乙烯; 对叔丁基苯乙烯; 阴离子聚合; 交替共聚; 活性可控聚合

## The Synthesis and Characteristic of Poly(styrene-co-*p*-butylstyrene-co-pentadiene) Terpolymer

YANG Shuai<sup>1</sup>, GONG Lin-lin<sup>2</sup>, GU Zhuo-wei<sup>2</sup>, XIONG Qiao-qiao<sup>2</sup>, XIE Feng-li<sup>1,2</sup>, KUANG Yan<sup>1</sup>,  
PENG Cheng-jun<sup>1</sup>, ZHANG Qi<sup>1</sup>, SHE Zhen-yin<sup>2</sup>, YAN Fu-cheng<sup>2</sup>, XIA Jin-kui<sup>2</sup>, XIAO Zhe<sup>2</sup>,  
XU Jun-dong<sup>1</sup>, LI An<sup>1</sup>, LIU Kun<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology,  
Yueyang 414000, China;

2. China Petroleum and Chemical Corporation Baling Branch, Yueyang 414000, China)

**Abstract:** In contrast to conventional isoprene and butadiene, 1,3-pentadiene monomer can undergo anionic copolymerization to afford special sequence controlled copolymers, such as alternating copolymers. In this paper, a series of binary and ternary copolymers were synthesized using 1,3-pentadiene, styrene and *p*-tert-butylstyrene comonomers and initiated by *n*-butyllithium. Focusing on the copolymerization kinetics and microstructure of copolymers, some interesting results were obtained: (1) kinetics analysis indicated that copolymerization conformed to the characteristics of classical primary reactions, and all comonomers can be converted completely; (2) the real-time NMR analysis showed the equal consumption of pentadiene and its comonomer, and <sup>1</sup>H-NMR/<sup>13</sup>C-NMR spectra all proved the binary alternating sequence structure; (3) binary and ternary copolymerization had obvious living and controllable polymerization characteristics, the molecular weight was highly con-

收稿: 2022-04-10; 修回: 2022-05-19

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21901070), 湖南省自然科学基金青年项目(2019JJ50213), 湖南省教育厅重点项目(20B263)。特别感谢中石化巴陵石油化工有限公司博士后课题项目和湖南省自然科学基金/创新群体项目(2020JJ1004)的资助

作者简介: 杨帅, 男, 陕西延安人, 硕士, 从事高分子合成及改性的研究

\* 通讯联系人: 刘坤(1986-), 男, 湖南益阳南县人, 博士, 副教授, Tel: 13975028920, E-mail: liukun328@126.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.01.009

sistent with the theoretical value, and the molecular weight distribution  $D$  was less than 1.20; (4) the DSC results showed that copolymers were a special class of semi-crystalline polymers, and the glass transition temperature  $T_g$  can be fine-tuned by regulating the proportion of comonomers, and  $T_m$  is in the range of 100–120 °C; (5) Based on dual-alternating copolymerization strategy of pentadiene, we proposed the possible alternating polymerization mechanism.

**Keywords:** 1,3-Pentadiene; Styrene; *p*-Butyl-styrene; Anionic polymerization; Alternating copolymerization; Living and controlled polymerization

“十四五”规划预计 2025 中国乙烯产能突破 7000 万吨规模,大型炼化一体化项目将联产丰富碳五资源(1000 万端乙烯配套 15 万吨规模的碳五),因此大规模优化利用碳五具有重大的经济价值<sup>[1]</sup>。

碳五中蕴含近 50% 的共轭二烯烃资源,如间戊二烯(PD)、异戊二烯(IP)和环戊二烯(CPD)等,是合成高性能热塑体(弹性体和塑料)材料重要的单体来源<sup>[2]</sup>。例如,异戊二烯均聚物玻璃化温度低于-80 °C,主要用来合成高性能热塑性弹性体。苯乙烯和对叔丁基苯乙烯也是工业上合成通用塑料常用的硬单体,如聚苯乙烯玻璃化温度 100 °C,对叔丁基苯乙烯均聚物玻璃化温度接近 140 °C,材料良好的耐热性可扩展其应用领域。将苯乙烯类硬单体和共轭二烯烃软单体优化组合,理论上可以设计丰富的序列结构组成产品。嵌段共聚物、无规/交替共聚物、接枝共聚物等不同序列排布可以赋予高分子材料不同的性能。聚苯乙烯-嵌段-聚异戊二烯-嵌段-聚苯乙烯(SIS)是一类传统的热塑性弹性体,由于聚苯乙烯和聚异戊二烯两相溶解度差异而产生明显的微相分离,聚苯乙烯相物理交联提供了材料优异的力学性能和耐热性,聚异戊二烯段双键由于其高顺 1,4-结构表现出优异的弹性和耐低温性能,从而使得该类型嵌段共聚物用作热熔胶、压敏胶材料等领域,通过选择性加氢可以赋予产品 SEPS 更佳的热稳定性、机械性能、耐候性,进而可以广泛用于通信光缆、粘度指数改进剂、高透明医用材料等高端领域<sup>[3~7]</sup>。

传统的阴离子聚合方式可以实现异戊二烯、丁二烯、苯乙烯三类常规单体的系列多嵌段共聚物的设计合成,但是基于丁二烯和异戊二烯两类单体的无规/交替序列结构的合成却有一定的难度<sup>[8~12]</sup>。以丁二烯和异戊二烯为例,虽然可以通过添加极性无规化试剂(如醇钾、十二烷基苯磺酸钠等),高温下添加大量高效调节剂(缩小竞聚率差异),或控制共聚单体连续进料模式实现宏观上的无规序列结构合成,但是共聚合过程会出现几

个问题:(1)无规化试剂一般伴随严重的链转移反应,直接导致产品分子量及分布不可控;(2)过量调节剂的使用将导致聚丁二烯支化结构过高而影响产品物性;(3)微观角度看连续进料模式无法避免苯乙烯微嵌段的产生。长期跟踪研究国外同类产品,我们发现具有活性可控特征的无规、交替序列的共聚物产品具有优异的抗冲击性能、韧性及透明性,在光学材料、医学材料及高端工程塑料领域有重要的用途,因此寻求其他策略实现交替或无规序列结构设计合成有较大的研究价值。

间戊二烯是一类新型的共轭二烯烃,结构完全不同于异戊二烯和丁二烯,目前市面上产品以 65%~70% 纯度为主,其主要用途是用于生产高粘、高软化点聚间戊二烯石油树脂及其加氢系列产品,附加值不高。目前国内对间戊二烯石油树脂改性的研究较多<sup>[13~17]</sup>,主要是利用芳烃<sup>[14~16]</sup>、蒽烯<sup>[17]</sup>等高耐热性单体通过阳离子共聚实现其软化点的提升和相容性的改进。2013 年北京化工大学和北化院燕山分院<sup>[18]</sup>利用自制高纯度间戊二烯与苯乙烯共聚合成了间戊二烯-苯乙烯共聚物。他们发现间戊二烯质量分数为 30% 左右的共聚产品拉伸强度可保持在 25 MPa 以上,而断裂伸长率达到 100% 以上,对通用聚苯乙烯起到了很好的增韧效果,而且该共聚物具有很好的热稳定性能。湖南大学徐伟箭课题组与上海石化长期合作从事聚合级间戊二烯精制工艺研究,自主研发技术完全可以满足阴离子聚合的要求。该课题组利用经典的阴离子聚合方法系统研究了间戊二烯均聚合动力学和微观序列结构,为大规模优化利用间戊二烯碳五资源、开发间戊二烯基锂系聚合产品提供一条途径<sup>[19~21]</sup>。湖南理工学院刘坤课题组在此基础上利用特殊的阴离子交替共聚方法合成了间戊二烯-苯乙烯型交替共聚物,并通过在线核磁、在线气相色谱跟踪分析聚合过程发现间戊二烯-苯乙烯共聚单体呈现特殊的 1:1 交替序列共聚模式,并拓展了交替共聚单体及初步探索了此类共

聚合物的应用领域<sup>[22,23]</sup>。本文以此为研究背景,利用高纯度聚合级间戊二烯、苯乙烯和对叔丁基苯乙烯多元共聚,考察其共聚动力学特征以及二元/三元共聚物微观结构特点,同时考察了该系列共聚产品热性能,为开发基于间戊二烯的交替序列新型高分子产品提供了一定的理论数据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

间戊二烯(PD,聚合级),自制,其中有害杂质低于 50 ppm;苯乙烯(ST,聚合级)和对叔丁基苯乙烯(TBS,聚合级)来自中石化巴陵石油化工有限公司炼油事业部,正丁基锂(*n*-BuLi, 2.5 mol/L,环己烷作溶剂)、环己烷(CH,聚合级)和四氢呋喃(THF,分析纯)来自中石化巴陵石油化工有限公司橡胶事业部,THF 使用前分子筛浸泡 48 h 脱水,密封保存;甲醇(MeOH,分析纯)终止剂使用前氮气吹扫,防止氧气及二氧化碳偶联活性产物;氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)等其他试剂均从阿拉丁试剂公司采购,无需处理直接使用。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 聚合实验部分

本实验所有聚合反应均为无水无氧聚合反应,均在手套箱内(水氧指数低于 10 ppm)加料。具体操作步骤如下(以间戊二烯和对叔丁基苯乙烯共聚为例说明):(1)将 Schlenk tube 反应管洗净烘干后趁热转移至小过渡舱内,连续抽真空和氩气置换数次以控制水氧指标合格;(2)先将反应管按顺序编号,加入磁力搅拌子并开动搅拌器,用移液枪移取 10 mL 环己烷,再用移液枪移取 2~3 g 的间戊二烯/对叔丁基苯乙烯混合单体,同时加入调节剂摩尔比 THF/Li=1/1,最后加入 *n*-BuLi 引发并转移至恒温 IKA 反应器中引发聚合反应;(3)反应预定时间后取出并加入脱气甲醇以终止反应,用吸管转移反应液至离心管内,用甲醇反复沉析 3~5 次以脱除残余单体和溶剂,待聚合物完全沉降后加入防老剂,将离心管转移至 40 °C 真空干燥箱内,抽真空(-0.1 MPa)干燥 24 h,称量离心管并计算单体转化率或聚合物产率。

2 L 聚合釜放大实验步骤:设计聚合反应投料配方,单体浓度控制在 10%~12%,在透明聚合釜中合成预定理论分子量的对叔丁基苯乙烯-间戊二烯交替共聚物胶液,在聚合过程中添加极性调节

剂以控制聚合产品的微观结构和阴离子引发速率。观察反应釜升温情况及压力变化,待聚合反应完成后,将聚合胶液煮胶除水后分析产品微观结构,检测相关性能。

#### 1.2.2 分析方法

气相色谱分析仪,安捷伦 6890,氢火焰离子检测器。气相色谱分析条件:非极性石英毛细管色谱柱(DB-1, 100 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为氮气,流速为 0.6 mL/min,分流比为 100:1,进样温度为 200 °C,检测器温度为 280 °C。气相色谱分析聚合级间戊二烯单体表明单体纯度 98%,其他为饱和烃类,环戊二烯和炔烃杂质含量低于 10 ppm,不影响阴离子聚合反应。

核磁共振仪,美国 Varian 公司,型号 INOVA-400,400 MHz,配备自动进样器,核磁分析聚烯烃合物微观结构采用 CDCl<sub>3</sub> 为氘代试剂,TMS 为标记物,氢谱主要用于分析二烯烃 1,4-和 1,2-结构,苯乙烯、对叔丁基苯乙烯及间戊二烯单体含量,碳谱分析主要用于分析序列结构。

凝胶渗透色谱仪,英国 PL 公司,型号 GPC-220,聚苯乙烯 PS 为内标,流动相为色谱纯 THF。主要用于分析共聚物分子量和分子量分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 均聚动力学研究

图 1 分别为温度为 293K 时 ST、TBS 和 PD 在环己烷体系中均聚合  $x-t$  曲线(a)及对应的均聚合  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b),其中  $x$  为单体转化率。由图 1(a)可知,对比分析苯乙烯、对叔丁基苯乙烯和间戊二烯在丁基锂引发下(无调节剂作用)的聚合活性可以发现,苯乙烯活性明显高于对叔丁基苯乙烯,在本实验条件下反应 20 min 单体可以转化完全,而间戊二烯阴离子聚合活性极低,在室温下即使反应 12 h,单体转化率仍接近 0。从图 1(b)中  $-\ln(1-x)-t$  曲线可以清晰看出苯乙烯的诱导期明显低于对叔丁基苯乙烯,其线性增长速率明显高于对叔丁基苯乙烯。分析其原因在于苯环上的叔丁基是较强的推电子基团,其电子效应导致双键电子云密度略高于苯乙烯,碳负离子进攻对叔丁基苯乙烯活性略低于苯乙烯单体。相对于二烯和异戊二烯,间戊二烯端甲基的推电子效应导致其活性显著降低,在无调节剂和低温条件下丁基锂无法顺利引发单体实现链增长。

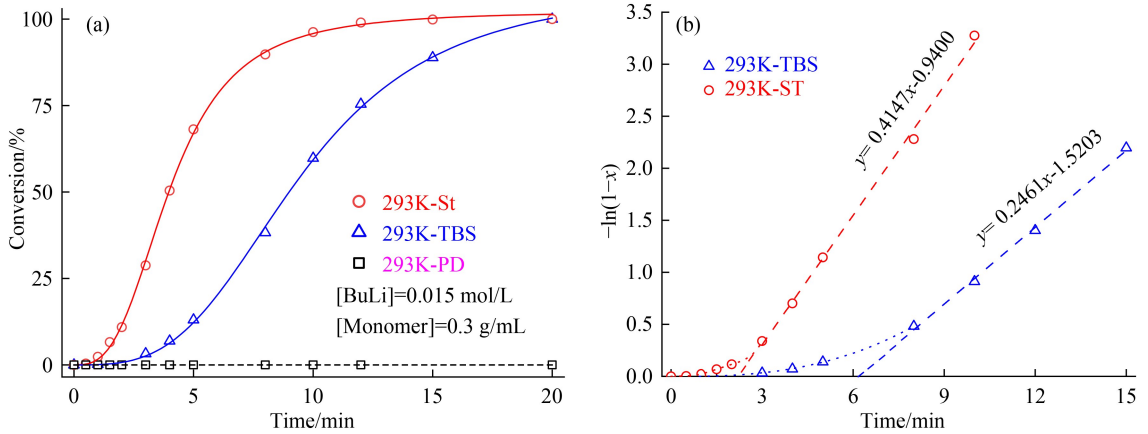


图 1 PD、ST 和 TBS 单体均聚合  $x-t$  曲线(a);PD、ST 和 TBS 单体均聚合  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b)

Figure 1  $x-t$  curves (a) and  $-\ln(1-x)-t$  curves (b) of homopolymerization of PD, ST and TBS monomer, respectively

### 2.2 二元共聚动力学研究

对 ST 与 TBS 分别与 PD 的共聚动力学进行研究,图 2 为不同温度下 TBS-PD 和 ST-PD 在保持摩尔比 1/1 不变前提下的共聚的动力学  $x-t$  曲线(a/c)和  $-\ln(1-x)-t$  的曲线(b/d)。对比图 1 可知,虽然间戊二烯和苯乙烯类单体均聚合活性差异很大,但是二元共聚反应却有明显不同,主要表现在苯乙烯和对叔丁基苯乙烯的加入

均能大幅度提升间戊二烯的聚合活性,等摩尔二元共聚转化率动力学曲线如图 2 所示。同等聚合实验条件下,对比二者  $-\ln(1-x)-t$  的关系图可以发现相同条件下苯乙烯-间戊二烯共聚速率略高于对叔丁基苯乙烯-间戊二烯共聚速率,动力学反应速率与共聚单体浓度一次方成正比,不考虑聚合诱导期,共聚反应符合典型一级动力学特征。

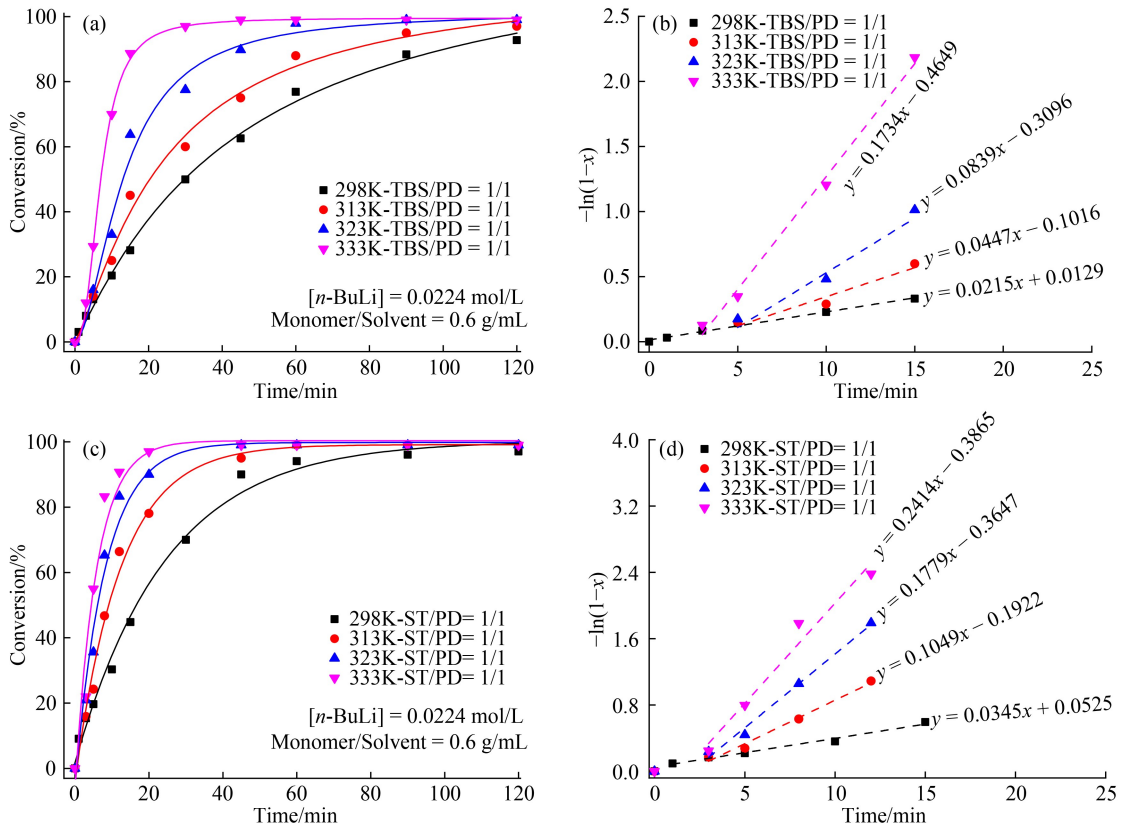


图 2 不同温度下 TBS-PD 和 ST-PD 等摩尔聚合  $x-t$  曲线(a/c)和  $-\ln(1-x)-t$  的曲线(b/d)

Figure 2  $x-t$  curves (a/c) and  $-\ln(1-x)-t$  curves (b/d) of equimolar copolymerization of TBS-PD and ST-PD at different temperatures

图 3 为不同共聚单体配比下苯乙烯类单体/间戊二烯二元共聚  $x-t$  曲线(a/c)和  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b/d),对比同一温度和不同比例下的二元共聚反应,可以发现苯乙烯类单体比例越高,聚合速率越快。苯乙烯-间戊二烯在考察温度条件下聚合可以转化完全(40 min 内),而对叔丁基苯乙烯-间戊二烯共聚转化率只有在间戊二烯摩尔含量低于 50%的条件下可以达到 100%。同等条件下对比两者共聚合速率可以发现苯乙烯-间戊二烯共聚合速率要高于对叔丁基苯乙烯-间戊二烯共聚合速率,

这与苯乙烯类单体均聚合速率结论类似。相比于对叔丁基苯乙烯单体,苯乙烯具有更强的提升间戊二烯共聚速率能力。其可能原因在于,苯乙烯与间戊二烯单体间能形成更加活泼的中间体(双键明显活化)。如示意图 1 所示,我们假设苯乙烯类单体与间戊二烯单体之间能形成活化络合物中间体(标记为  $[S|P]$ ,包括  $[ST|PD]$ 和  $[TBS|PD]$ ),此类中间体的活性受苯乙烯取代基的影响,带有明显推电子效应的对叔丁基团降低了活性中间体的聚合活性。

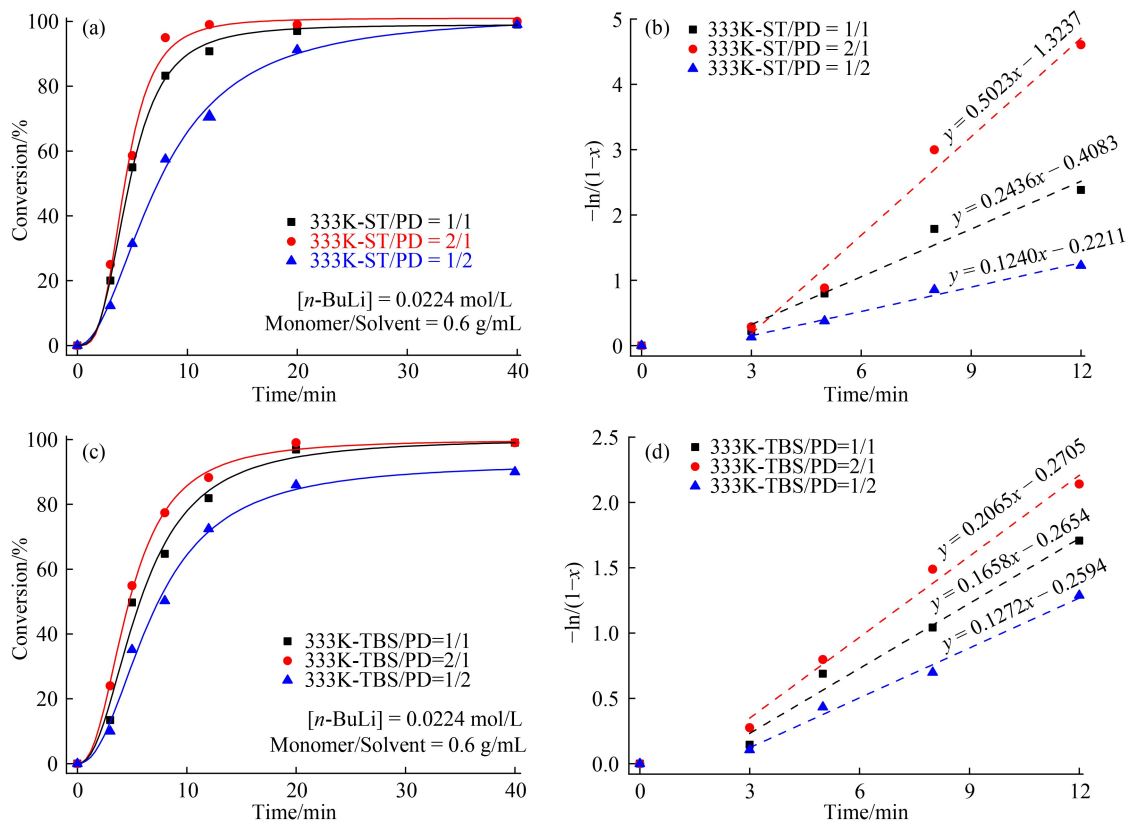


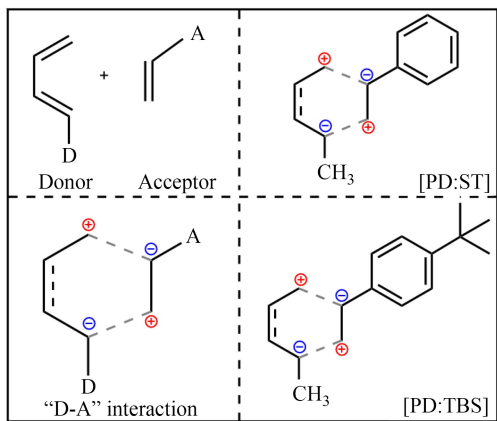
图 3 不同共聚单体配比下 ST-PD 和 TBS-PD 聚合  $x-t$  曲线(a/c)和  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b/d)

Figure 3  $x-t$  curves (a/c) and  $-\ln(1-x)-t$  curves (b/d) of ST-PD and TBS-PD binary copolymerization under different feeding ratios

图 4 分别为 293 K 下不同共聚单体配比下 TBS-ST 二元共聚  $x-t$  曲线(a)和  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b)。由图可知,苯乙烯和对叔丁基苯乙烯共聚合速率受共聚单体配比影响极小,显示两者的交叉增长速率与自增长速率差异不大。但相较于苯乙烯类单体与间戊二烯共聚合速率,苯乙烯与对叔丁基苯乙烯共聚合速率更快。类似聚合条件下,对比图 3 可知,两者共聚合速率远远大于苯乙烯-间戊二烯聚合速率。不同比例下的共聚合反应显示速率差异极小,说明对叔丁基苯乙烯的引入

对共聚合速率的影响不大。苯乙烯过量 100%和对叔丁基过量 100%情况下的共聚合速率与对叔丁基苯乙烯均聚合速率类似。分析  $-\ln(1-x)$  与时间关系曲线也可以发现其一级反应动力学特征。

为了更加直观地研究 ST 对聚合反应速率的影响,对苯乙烯类单体与 PD 共聚进行了研究。图 5 为 298 K 下苯乙烯类单体-间戊二烯共聚  $x-t$  曲线(a)和  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b)。由图可知,在苯乙烯类单体与间戊二烯摩尔比控制 1/1 不变的



Scheme 1 猜想的类“D-A”作用及其形成的活化中间体示意图

Scheme 1 The proposed “D-A” interaction and its formation of intermediate species

前提下,ST-TBS-PD 三元共聚的聚合速率要小于 ST-PD 的共聚速率,大于 TBS/PD 在聚合反应前期的聚合速率,后期由于 TBS 单元含量增加,聚合速率会下降。验证了上述的理论推测,即 ST

对 PD 聚合速率的提升要大于 TBS,随着体系中 ST 含量的增加,反应速率也随之增加。分析其  $-\ln(1-x)$  与  $t$  关系曲线也可以发现其一级反应动力学特征。

### 2.3 三元共聚动力学研究

在二元共聚研究基础上,探究了 TBS/ST/PD 三元共聚的动力学。控制苯乙烯类单体与间戊二烯投料摩尔比为 1:1,改变 TBS/ST 单体配比下考察聚合动力学特征,结果如图 6 和图 7 所示。同一温度下不同 TBS/ST 配比对三元共聚速率的影响极小,这与 TBS/ST 二元聚合动力学规律类似。三元共聚(以 TBS/ST/PD=1/1/2 为例)随温度影响较明显,每升高 10 °C,聚合速率提升至 2~3 倍。从整体聚合动力学来看,聚合速率方程还是与单体浓度一次方成正比。三元共聚转化不仅可以在高温条件下快速转化完全,较低温度时即 40 °C 下也可以在较短时间内转化完全,说明间戊二烯单体后期自聚可能性不大(自聚速率极

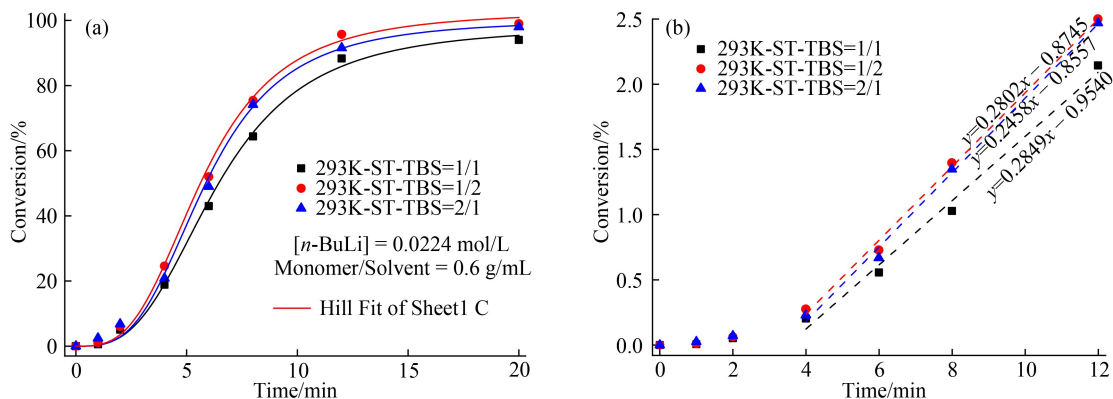


图 4 不同共聚单体配比下 TBS-ST 二元共聚  $x-t$  曲线(a)和  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b)

Figure 4  $x-t$  curves (a) and  $-\ln(1-x)-t$  curves (b) of TBS-ST binary copolymerization under different feeding ratios

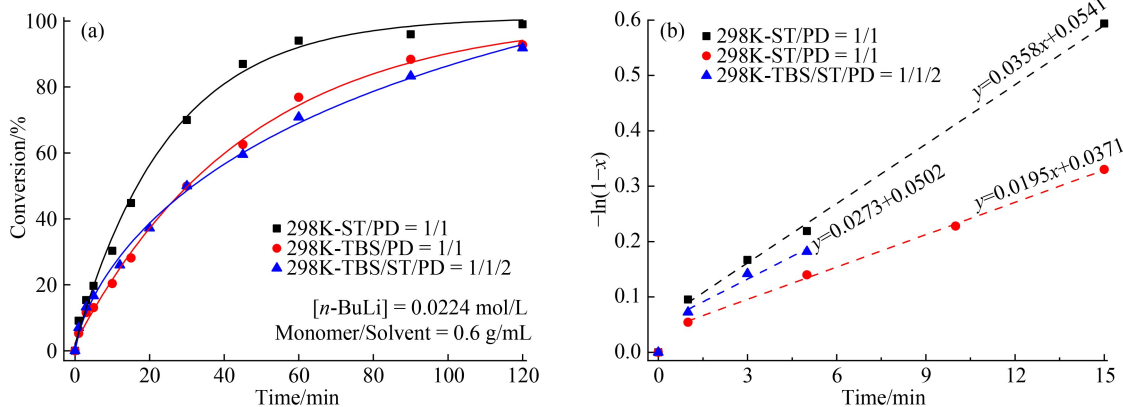


图 5 298 K 下苯乙烯类单体-间戊二烯共聚  $x-t$  曲线(a)和  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b)

Figure 5  $x-t$  curves (a) and  $-\ln(1-x)-t$  curves (b) of STs/PD copolymerization at 298 K

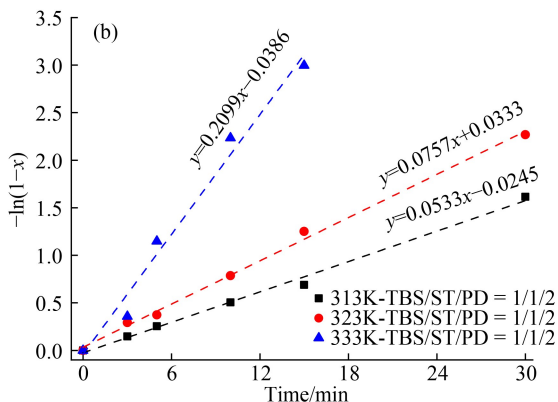
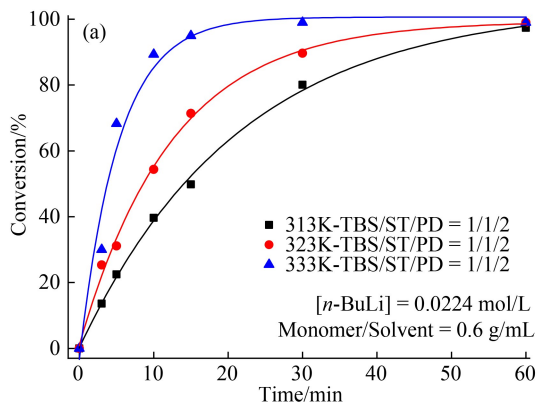


图 6 不同温度条件下 TBS/ST/PD=1/1/2 三元共聚  $x-t$  曲线(a)和  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b)

Figure 6  $x-t$  curves (a) and  $-\ln(1-x)-t$  curves (b) of TBS/ST/PD=1/1/2 terpolymerization at different temperatures

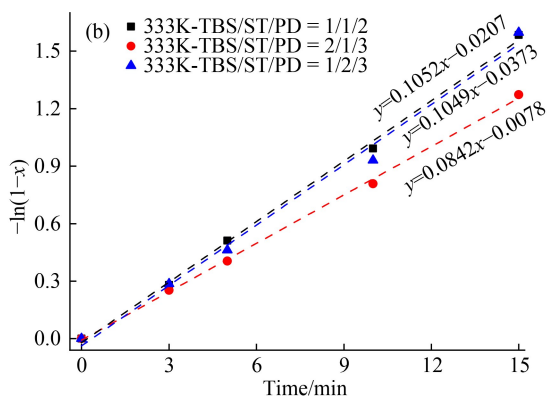
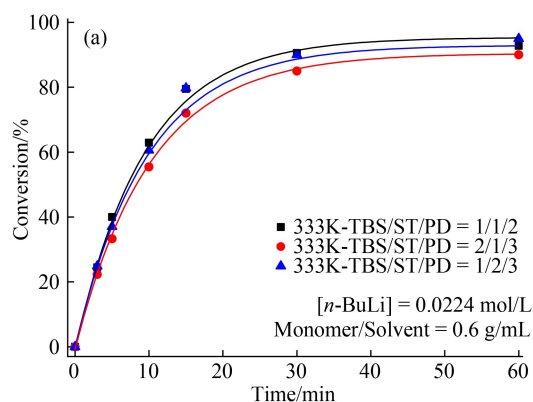


图 7 不同配比条件下 TBS/ST/PD 三元共聚  $x-t$  曲线(a)和  $-\ln(1-x)-t$  曲线(b)

Figure 7  $x-t$  curves (a) and  $-\ln(1-x)-t$  curves (b) of TBS/ST/PD terpolymerization under different feeding ratios

低),更倾向共聚模式。

## 2.4 单体竞聚率测定

共聚单体活性可用竞聚率  $r$  来描述,二元单体共聚竞聚率  $r$  可通过实验方法测定。它不仅是计算共聚物组成的必要参数,还可根据它的数值直观地估计两种单体的共聚倾向。测定竞聚率的方法较多,主要有直线交点法、截距斜率法和积分法等等。考虑到阴离子聚合的特点,本论文一律采用适用较高转化率 ( $< 20\%$ ) 的 Kelen-Tüdös (K-T 法)方法测定苯乙烯类单体、PD 共聚单体的竞聚率。具体计算方法如图 8 所示:规定各参数意义: $m$  为共聚单体投料摩尔比, $f$  为共聚物中共聚单体组成摩尔比, $x$  为转化率, $\varphi$  为共聚单体摩尔质量之比。其他参数均是通过以上 4 个关键参数衍生的。

利用 K-T 法计算出来苯乙烯-间戊二烯以及对叔丁基苯乙烯-间戊二烯的竞聚率数据(表 1)可知,无论是对叔丁基苯乙烯还是苯乙烯单体都倾

$$\begin{aligned} \eta &= (r_1 + r_2 / \alpha) * \xi - r_2 / \alpha \\ \eta &= G / (\alpha + F) \\ \xi &= F / (\alpha + F) \\ \alpha &= \sqrt{F_{\max} \times F_{\min}} \\ Z &= \log(1 - \xi_1) / \log(1 - \xi_2) \\ F &= f / Z^2 \\ G &= (f - 1) / Z \\ \xi_1 &= \xi_2 (f / m) \\ \xi_2 &= \chi \times (\varphi + m) / (\varphi + f) \end{aligned}$$

图 8 K-T 法计算竞聚率相关参数

Figure 8 Calculation of parameters related to reactivity ratios by K-T method

向与间戊二烯形成交替共聚模式,两者竞聚率乘积在 0.002~0.013 范围内。相对于对叔丁基苯乙烯,苯乙烯与间戊二烯交替程度更高。不仅如此,共聚物中间戊二烯的规整度极高,1,4-结构含量超过 90%。可以猜测此类型共聚物的微观序列结构有明显的交替序列,为此进一步利用核磁氢谱和碳谱探究其微观序列结构。

表 1 间戊二烯/苯乙烯类单体阴离子共聚转化率、共聚物组成及竞聚率数据

Table 1 Apparent  $k_p$  value, copolymer composition and reactivity ratios of PD and STs monomers

Comonomers		$T(^{\circ}C)$	Conversion ( $F_1/F_2^a$ )	PD <sub>1,4</sub> <sup>b</sup> (%)	Kelen-Tüdös		
$M_1$	$M_2$				$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
ST	PD	50	16.6% (50.02/49.98)	91.13	0.041	0.065	0.002
TBS	PD	50	18.1% (49.76/50.24)	90.92	0.065	0.209	0.013

All reactions were carried out in cyclohexane with *n*-BuLi as initiator;  $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$ , monomer/solvent = 0.6 g/mL,  $[n\text{-BuLi}]_0 = 22.4$  mmol/L. <sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR, and  $F_i$  is the composition of monomer  $i$  in terpolymer. <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR.

## 2.5 共聚物微观结构分析

图 9 对应不同共聚配比下的共聚物的分子结构氢谱信息。从核磁<sup>1</sup>H-NMR 谱图可以明显观察到,  $\delta = 0.5 \sim 1.0$  处特征峰对应聚间戊二烯的特征甲基峰(积分面积  $I_a$ ),  $\delta = 1.25$  附近的尖峰对应聚叔丁基苯乙烯的特征甲基峰(积分面积  $I_b$ ); 聚间戊二烯烯氢化学位移分为两部分,  $\delta = 4.6 \sim 5.2$  处特征峰对应聚间戊二烯交替结构烯氢结构(积分面积  $I_c$ ),  $\delta = 5.2 \sim 5.4$  处特征峰对应聚间戊二烯微嵌段结构烯氢结构(积分面积  $I_d$ );  $\delta = 6.5 \sim 7.3$  处多重特征峰对应聚苯乙烯类单体芳环上氢原子, 其中  $\delta = 6.2 \sim 6.6$  处为聚苯乙烯微嵌段芳环氢原子(积分面积  $I_e$ ), 而  $\delta = 6.6 \sim 7.3$  对应的则是交替和微嵌段聚苯乙烯单元结构(积分面积  $I_f$ )。对于本实验所有三元共聚样品 ( $f_{PD} \text{ mol}\% = 50\%$ ), 在  $CDCl_3$  氘代试剂中化学位移  $\delta = 5.0$  左右的烯氢位移均对应着间戊二烯交替序列结构,  $\delta = 6.5$  处无聚苯乙烯类单体的微嵌段序列结构特征峰, 进一步证明了三元共聚结构中的交替程度极高(交替度可以利用  $I_c/(I_c + I_d)$  计算), 微嵌段部分几乎不存在。通过对不同比例共聚单体产物核磁分析表明, 可以利用核磁方法方便计算苯乙烯-间戊二烯共聚物的 1,4-结构含量和交替程度。本论文合成的二元和三元交替度高于 95%, 同时核磁结构表明间戊二烯主要以高 1,4-结构存在, 线性 1,4-结构比例高于 90%。

为定量分析苯乙烯-对叔丁基苯乙烯共聚中的含量分布, 实验利用核磁氢谱跟踪分析精确投料比下的二元共聚产物核磁谱图,  $I_{f1}$  和  $I_{f2}$  为苯乙烯及对叔丁基苯乙烯苯环上氢特征峰的积分面积,  $I_b$  为对叔丁基苯乙烯特征甲基峰对应的积分面积, 如图 10 所示。利用  $I_b/(I_{f1} + I_{f2})$  和  $I_{f1}/I_{f2}$  积分面积比例与投料比的正线性相关程度极高(前者  $y = 2.4588x - 0.0118, R^2 = 0.999$ ; 后者  $y = 0.2443x + 0.6399, R^2 = 0.980$ ) 的特点, 可以

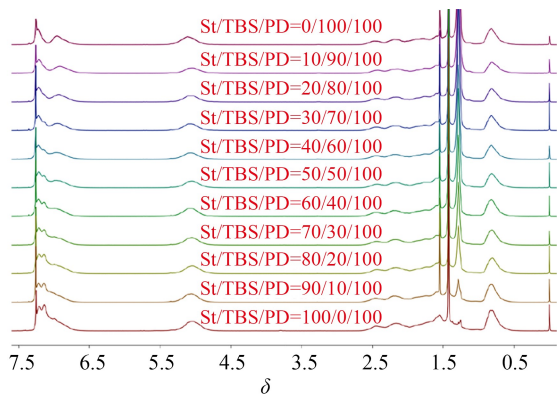


图 9 不同三元共聚配比下的核磁氢谱图

Figure 9 <sup>1</sup>H-NMR spectra of the ST/TBS/PD ternary copolymers

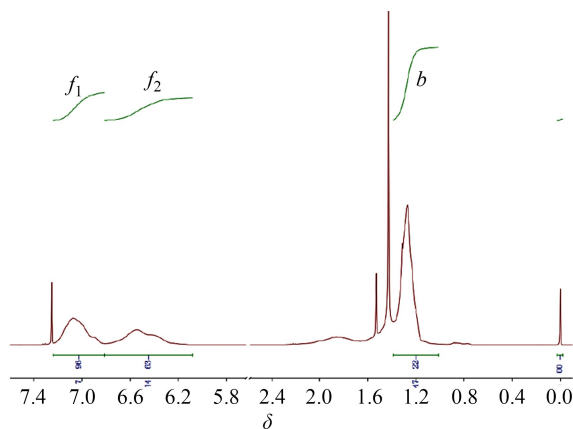


图 10 TBS/ST 经典二元共聚物核磁氢谱图

Figure 10 <sup>1</sup>H-NMR spectra of TBS/ST binary copolymer

建立完美的标准曲线用于计算三元共聚物中苯乙烯及对叔丁基苯乙烯含量, 图 11 所示。本文中三元共聚产物中的苯乙烯和对叔丁基苯乙烯含量是利用  $I_b/(I_{f1} + I_{f2})$  标准曲线获取的, 对不同转化率下三元产品进行核磁氢谱跟踪分析, 核磁计算结果如表 2 所示。

另外, 为进一步验证共聚产物中交替序列结构, 对二元共聚产品进行了定量碳谱分析, 结果如图 12 所示。氢谱显示间戊二烯二元共聚谱图中

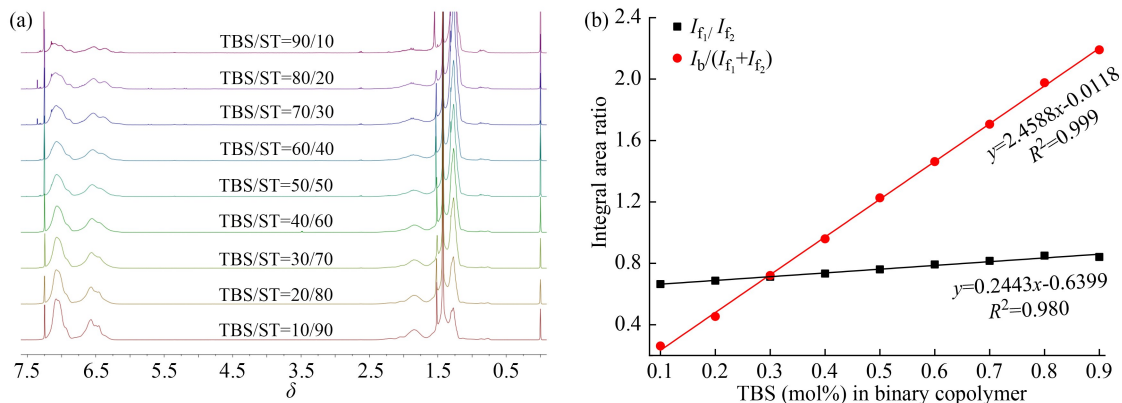


图 11 TBS/ST 二元共聚不同组分核磁图(a)和对应的标准曲线图(b)

Figure 11  $^1\text{H-NMR}$  spectra of TBS/ST copolymers with different feeding ratios (a) and corresponding standard curves (b)

表 2 三元共聚转化率与共聚产品微观结构信息

Table 2 Conversion of terpolymerization and microstructure information of the resultant products

$M_1/M_2/M_3 = 1/2/1$			$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Conversion ( $I_b/(I_{f1} + I_{f2})^a$ )	PD $_{1,4}$ % <sup>b</sup>	Microstructure <sup>c</sup>		
$M_1$	$M_2$	$M_3$				$F_1^d$	$F_2$	$F_3$
ST	PD	TBS	50	24.2% (0.8695)	91.13	0.332	0.485	0.183
ST	PD	TBS	50	40.1% (0.9361)	90.92	0.316	0.486	0.198
ST	PD	TBS	50	63.6% (1.0687)	92.01	0.280	0.498	0.222
ST	PD	TBS	50	78.1% (1.1719)	91.92	0.260	0.498	0.242
ST	PD	TBS	50	89.6% (1.1987)	90.98	0.253	0.502	0.245
ST	PD	TBS	50	96.6% (1.2457)	92.05	0.245	0.504	0.251

<sup>a</sup> Determined by  $^1\text{H-NMR}$ ; <sup>b</sup> Determined by  $^1\text{H-NMR}$ ; <sup>c</sup> Determined by the standard curve of  $I_b/(I_{f1} + I_{f2})$  vs  $f$ . <sup>d</sup>  $F_i$  is the composition of monomer  $i$  in terpolymer.

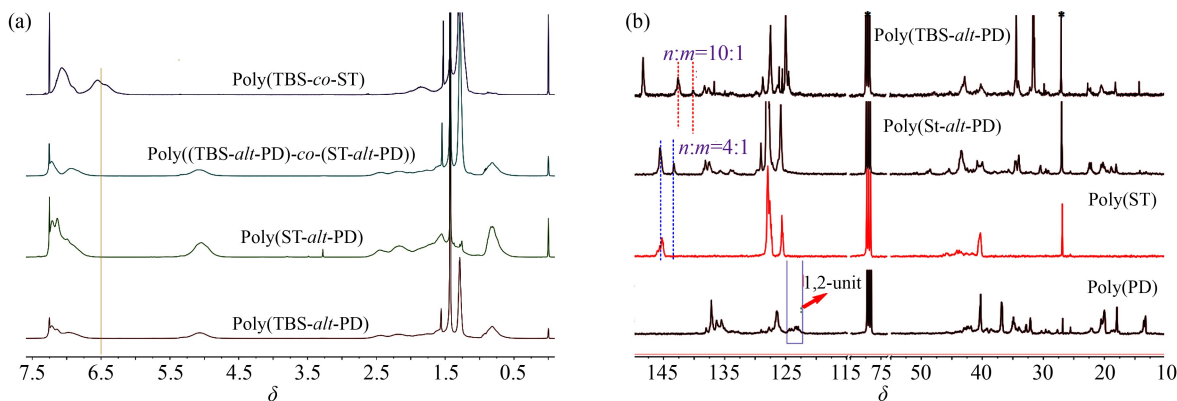


图 12 二元共聚物产品核磁 $^1\text{H-NMR}$ 图(a)和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图(b)

Figure 12  $^1\text{H-NMR}$  (a) and  $^{13}\text{C-NMR}$  (b) spectra of binary copolymerized products

无聚苯乙烯嵌段和聚间戊二烯均聚嵌段部分,三元共聚谱图同样对应无嵌段部分,说明基于间戊二烯二元共聚和三元共聚交替程度高而抑制了嵌段部分的产生。碳谱分析结果表明二元共聚产品中间戊二烯 1,2-结构含量极低,不仅如此,二元共聚产品中间戊二烯头尾链接比例差异较大(苯乙

烯共聚时头尾链接占 80%,对叔丁基苯乙烯头尾链接含量约 90%)。如表 2 所示,三元共聚过程中不同转化率的核磁氢谱分析发现,间戊二烯含量相对稳定( $F_2 = 0.5$ ),苯乙烯比对叔丁基苯乙烯插入聚合链概率更大,而且是以苯乙烯-间戊二烯交替链节的形式插入。因此可以初步确定三元共聚

“一步法”得到的实质上是(苯乙烯-交替-间戊二烯)序列 A 和(对叔丁基苯乙烯-交替-间戊二烯)序列 B 的无规共聚物,聚合前期显示 A 序列含量更高(类似 AABAAB),聚合后期显示 B 序列含量更高(ABBABB)。

### 2.6 共聚物 GPC 和 DSC 分析

核磁结果显示该类型聚合物结构规整,同时利用 GPC 对共聚产物进行分子量及分布表征,结果如表 3 所示。不同配比单体共聚产品均能转化完全,实际分子量与理论设计分子量较为吻合,分子量分布窄(理论分子量设计值  $7.5 \times 10^4$  g/mol;  $1.10 < D < 1.20$ ),属于可控活性聚合范畴。如图 13 所示,GPC 跟踪 TBS/ST/PD = 1/1/2 三元共聚不同转化率下的产物分子量及分布,发现聚合

物数均分子量与转化率呈现极佳的线性关系,分子量分布随着转化率呈现下降趋势。

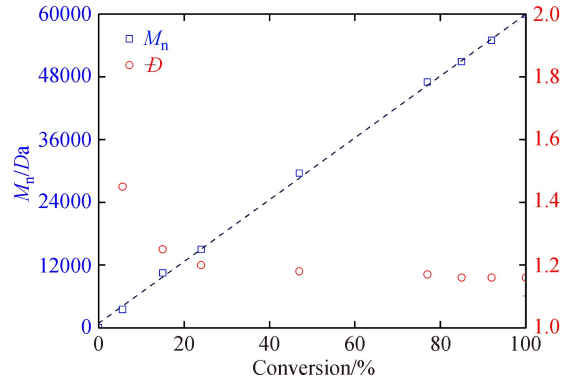


图 13 三元共聚过程活性可控聚合特征

Figure 13 Characteristics of living and controlled polymerization in ternary copolymerization process

表 3 苯乙烯-对叔丁基苯乙烯-间戊二烯共聚产物分子量及分布数据

Table 3 Molecular weights and molecular weight distributions of ST-TBS-PD copolymers

编号	TBS/ST/PD 摩尔比	理论分子量 $\times 10^{-4}$ (g/mol)	实验分子量 $\times 10^{-4}$ (g/mol)	分子量 分布 $D$	转化率 (%)	1,4-PD (%)
YS-01	100/0/100	7.5	6.82	1.20	99.5	90
YS-02	90/10/100	7.5	7.60	1.19	99.8	91
YS-03	80/20/100	7.5	8.52	1.18	99.8	92
YS-04	70/30/100	7.5	6.93	1.16	100	90
YS-05	60/40/100	7.5	8.58	1.16	100	93
YS-06	50/50/100	7.5	6.00	1.18	100	92
YS-07	40/60/100	7.5	7.23	1.16	100	92
YS-08	30/70/100	7.5	8.15	1.15	100	91
YS-09	20/80/100	7.5	7.55	1.16	100	94
YS-10	10/90/100	7.5	7.05	1.12	100	92
YS-11	0/100/100	7.5	7.36	1.10	100	93

采用 DSC 分析二元交替共聚物和三元共聚产物的热性能,如表 4 所示。基于间戊二烯的 1 : 1 型的交替共聚物 poly(ST-*alt*-PD)和 poly(TBS-*alt*-PD)均属于典型的半结晶型聚合物,谱图中既含有一个接近低温的玻璃化转变温度( $T_g \in (0, 8)^\circ\text{C}$ ),又含有一个高温熔融温度( $T_g \in (103, 122)^\circ\text{C}$ )。

结合交替共聚物玻璃化温度理论计算公式( $\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_H}{T_{gB}}$ ),可以推测高 1,4-间戊二烯(90%~93%含量)玻璃化温度约在 65.9~70.1 °C 范围(类似聚异戊二烯玻璃化温度)。对应结晶性能可归结于间戊二烯高 1,4-结构含量高及

规整交替序列程度高的原因。对比二元共聚 DSC 谱图可以发现对叔丁基苯乙烯-间戊二烯交替共聚物玻璃化温度略高(超 7 °C 左右),因为对叔丁基苯乙烯均聚物玻璃化温度要高出苯乙烯大约 40 °C。

表 4 二元共聚物 poly(ST-*alt*-PD)和 poly(TBS-*alt*-PD)以及三元共聚物的 DSC 数据

Table 4 DSC data of binary copolymers of poly(ST-*alt*-PD) and poly(TBS-*alt*-PD) as well as the terpolymer

Run	共聚物结构	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
YS01	Poly(TBS- <i>alt</i> -PD)	7.81	121.73
YS06	Poly((TBS- <i>alt</i> -PD)- <i>co</i> -(ST- <i>alt</i> -PD))	7.87	120.58
YS11	Poly(ST- <i>alt</i> -PD)	0.14	103.49

基于交替序列的三元共聚产物玻璃化转变温度和熔融峰与二元共聚物具有类似的特点。基于阴离子二元交替策略合成半结晶性多元共聚物特殊的热性能在耐冲击性树脂和增韧材料方面有潜在的应用。

## 2.7 机理推测

基于间戊二烯的二元交替共聚机理可以沿用经典的“键合再引发”理论。具体来说,间戊二烯分子结构中端甲基具有一定程度的推电子能力(可视为供电子体 D),而苯乙烯类分子结构中的苯环结构具有一定的吸电子能力(可视为电子受体 A),两类单体共轭双键电子云由于“类 D→A 作用”发生一定程度转移导致间戊二烯活性明显提升,苯乙烯类单体活性显著下降。考虑到阴离子聚合的特点,该二元匹配单体形成的共轭电子云体系极易极化,从而易受到碳负离子的进攻,碳负离子优先进攻苯乙烯类单体双键时,间戊二烯

双键共轭体系发生瞬时极化同时新生成的碳负离子发生 1,4-转移至间戊二烯端基位(更易形成热力学稳定态的高反 1,4-结构),考虑到空间位阻的原因,间戊二烯更倾向与苯乙烯类单体形成头尾链节(碳谱图中  $n > m$ ),其机理如图 14 所示。对比对叔丁基苯乙烯和苯乙烯单体,对叔丁基属于较强的推电子基团,因此在一定程度上削弱了与间戊二烯的 DA 电子云匹配效应,进而导致其一定程度上降低了共聚过程的交替程度。整体上来说,当间戊二烯含量达到 50 mol% 时,苯乙烯和对叔丁基苯乙烯均可以形成 1:1 型的 DA 络合体,但考虑到两者络合体的引发活性差异性,三元共聚过程前期苯乙烯-间戊二烯交替单体更容易插入聚合物链中,后期对叔丁基苯乙烯-间戊二烯交替链节占优,序列分布如图 15 所示。这也很好地解释了二元和三元共聚物的玻璃化转变温度和结晶性能。

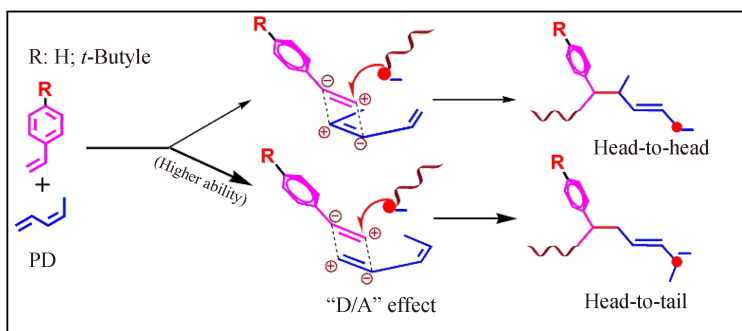


图 14 间戊二烯与苯乙烯类单体二元交替聚合机理示意图

Figure 14 Schematic diagram of binary alternating polymerization mechanism of 1,3-pentadiene and styrene monomers

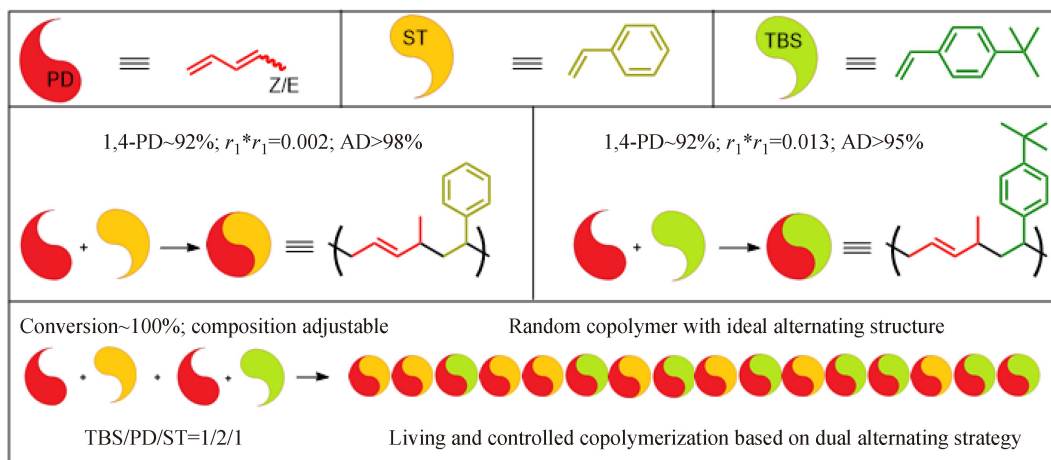


图 15 基于二元交替序列合成的 TBS-PD-ST 三元特殊序列共聚物的合成方法

Figure 15 Synthesis of TBS-PD-ST special ternary-sequence copolymer based on binary alternating sequence

### 3 结论

本论文主要研究结果如下:

(1) 研究了在环己烷溶剂中(含 THF 150 ppm)苯乙烯类单体与间戊二烯在不同单体配比下的聚合动力学,发现聚合初期共聚物转化率与时间基本呈线性关系,间戊二烯常温聚合 24 h 内转化率为零,TBS 均聚合活性小于苯乙烯,苯乙烯单体引入均可以显著提升间戊二烯的聚合活性;相同条件下 PD/ST 共聚反应活性明显高于 PD/TBS 体系;三元共聚体系(PD 含量 50 mol%)亦可以在较短时间内转化完全,三元共聚速率受 TBS/ST 比例影响较小。

(2) 利用 K-T 法对 PD/ST 及 PD/TBS 共聚单体竞聚率的计算发现竞聚率乘积关系为  $0.002 < r_1 \cdot r_2 < 0.013$ ,说明间戊二烯与苯乙烯类单体阴离子共聚倾向形成交替共聚物;对叔丁基苯乙烯 TBS 由于其推电子效应一定程度减弱了交替共聚倾向;核磁分析间戊二烯-苯乙烯类单体共聚物微观结构,表明分子结构中不存在明显的聚苯乙烯微嵌段和聚间戊二烯微嵌段特征结构,交替链节程度极高,1,2-结构含量极低( $< 10\%$ ),头尾链节与头头链节的比例在 4/1~10/1 范围内;考虑到空间位阻效应和共轭效应,间戊二烯倾向与苯乙烯类单体形成类 D/A 作用而形成较稳定的络合中间体,在碳负离子进攻下易形成稳定的高 1,4-结构和稳定的头尾链接模式。

(3) GPC 分析表明三元共聚行为符合经典的“活性可控”特征,分子量符合理论设计值,分子量分布低于 1.20;DSC 分析谱图上出现较宽的吸热熔融峰(103~120 °C)和较低的玻璃化转变温度(0~8 °C),证明了该类交替共聚物为半结晶型聚合物。分析原因可能归结于其有序的交替链节排列和高 1,4-结构。

(4) 结合共聚动力学、单体竞聚率和微观结构序列分析,推测其交替共聚反应机理:间戊二烯与苯乙烯类单体倾向形成类 D/A 电荷转移络合物中间体,该络合中间物是形成高 1,4-结构和交替序列的关键中间体,苯乙烯-间戊二烯交替链节由于活性高的原因,倾向在聚合前期插入至聚合链中,对叔丁基苯乙烯-间戊二烯交替单元聚合后期含量较高,因而三元共聚倾向形成一种无规型共聚物。

### 参考文献:

- [1] 张兆豪. 浅谈裂解 C5 综合利用现状与发展前景. 轻工科技, **2020**, 36(1), 28-29.
- [2] 王军. 国内裂解 C<sub>5</sub> 产业链发展现状及趋势. 现代化工, **2019**, 39(8), 1-6.
- [3] 徐金光. 以碳五驱动高性能高分子材料循环利用产业链的构建探讨. 中国轮胎资源综合利用, **2021** (3), 41-46.
- [4] 张爱民, 梁红文, 李望明, 周涛, 武建勋, 包建军, 张集海. 氢化苯乙烯热塑性弹性体发展展望. 高分子材料科学与工程, **2021**, 37(1), 359-363.
- [5] 高军, 余万能, 屈秀宁. SEPS 新型弹性体和催化进展. 弹性体, **2004**, 14(5), 61-65.
- [6] 李崑, 巩西琛, 刘晓杰, 韩丽, 马红卫. 星形氢化苯乙烯-二烯炔共聚物结构分析方法. 高分子通报, **2018**, (11), 44-51.
- [7] 施立钦, 张永春, 李来福. 双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂的制备及性能研究. 工程塑料应用, **2013**, 41(12), 83-86.
- [8] 廖明义, 王文恒, 王旭, 张春庆. 无规溶聚苯乙烯/丁二烯橡胶的负离子法合成、微观结构和性能. 材料导报, **2021**, 35(S2), 465-469.
- [9] 董承威. DPE-SiH/异戊二烯的活性阴离子交替共聚研究. 大连: 大连理工大学, **2021**.
- [10] 刘华华. 均匀无规分布的高苯乙烯溶聚丁苯橡胶的制备、结构与性能. 北京: 北京化工大学, **2015**.
- [11] 徐鹏. 高反式聚间戊二烯及其苯乙烯无规共聚物的制备. 长沙: 湖南大学, **2019**.
- [12] 黄维. 功能化聚合物序列结构的多尺度调控研究. 大连: 大连理工大学, **2018**.
- [13] 李明玉. C<sub>5</sub> 石油树脂及其生产工艺现状. 合成树脂及塑料, **2016**, 33(5), 73-78.
- [14] 祁颖, 李峰. 芳烃改性间戊二烯石油树脂聚合工艺的研究. 化工时刊, **2016**, 30(2), 33-34.
- [15] 王国强, 张万喜, 梁继才, 陈广义, 魏志勇, 张龙. 浅色高软化点 C<sub>5</sub> 树脂的合成. 高分子材料科学与工程, **2013**, 29(10), 1-4.
- [16] 张贺东, 孙华. 苯乙烯改性间戊二烯石油树脂. 化学工程师, **2012**, 26(10), 67-69.
- [17] 李爱元, 施立钦, 孙向东, 王斌, 张慧波.  $\alpha$ -蒎烯和间戊二烯共聚工艺. 应用化学, **2014**, 31(6), 661-666.
- [18] 蒋昆, 姜科, 于国柱, 金日光. 间戊二烯-苯乙烯共聚物的合成. 合成树脂及塑料, **2013**, 30(1), 34-37.
- [19] 闫孟杰. 间戊二烯均聚及  $\alpha$ -甲基苯乙烯无规共聚物制备研究. 长沙: 湖南大学, **2017**.

- [20] 孙改霞. 间戊二烯均聚物及其与苯乙烯共聚物的合成与改性研究. 长沙: 湖南大学, **2017**.
- [21] Liu, K.; He, Q.; Ren, L.; Gong, L. J.; Hu, J. L.; Ou, E. C.; Xu, W. J. Synthesis and characterization of the well-defined polypentadiene via living anionic polymerization of (E)-1, 3-pentadiene. *Polymer*, **2016**, 89, 28-40.
- [22] Liu, K.; Zhang, F.; Sun, M.; Xie, F. L.; Ying, S. H.; Yang, Z.; Zhou, C. S.; Xia, J. K.; Li, A. Thermally stable and well-defined pentadiene-derived copolymers prepared by anionic alternating copolymerization and subsequent controlled postmodification. *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, 221(16), 2000161.
- [23] Liu, K.; Li, A.; Yang, Z.; Jiang, A. L.; Xie, F. L.; Li, S.; Xia, J. K.; She, Z. Y.; Tang, K. W.; Zhou, C. S. Synthesis of strictly alternating copolymers by living carbanionic copolymerization of diphenylethylene with 1, 3-pentadiene isomers. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(14), 1787-1794.