

http://pmse.scu.edu.cn

苯乙烯-间戊二烯-对甲基苯乙烯阴离子共聚合

古卓玮¹, 熊巧巧¹, 杨帅¹, 谢锋历¹, 彭承俊¹, 龚林林², 余振银², 夏金魁²,
肖哲², 许俊东¹, 李立军¹, 李安¹, 刘坤¹

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

摘要: 间戊二烯单体与苯乙烯可以通过阴离子共聚合实现特殊交替序列结构共聚物, 此类材料在高抗冲击性树脂和增韧材料方面有特殊用途。本文利用苯乙烯(ST)、间戊二烯(PD)和对甲基苯乙烯(MST)的阴离子共聚合方法, 通过“一步法”制备了新型序列共聚物, 并对聚合动力学及共聚物微观序列结构进行了系统研究。研究表明: 均聚单体活性 $ST > MST > PD$, 聚合反应动力学级数 $n=1$, 单体均可以定量转化; ¹H-NMR 在线分析表明, PD/ST 和 PD/MST 共聚单体等摩尔消耗, 结合竞聚率数据推测 PD 倾向与苯乙烯类单体均可形成交替结构, 且 PD 主要是 1,4-加成方式嵌入主链; 三元共聚活性可控程度极佳, 相对分子质量与转化率成良好的线性关系, 分子量分布低于 1.10; 三元共聚物中间戊二烯组成 ($F_{PD} = 0.5$) 似乎与转化率无关, 但 ST 和 MST 共聚单体含量均与转化率成线性关系; 基于 PD 独特的二元交替共聚行为, 推测了可能共聚机理。

关键词: 间戊二烯; 对甲基苯乙烯; 苯乙烯; 交替共聚; 活性可控; 聚合机理

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)01-000

随着我国石油化工行业的快速增长, 预计 2021~2025 年期间乙烯产能将翻番, 石油裂解生产乙烯装置将同时联产大量富含双烯的轻质碳五馏分, 其中含有的异戊二烯(IP)、间戊二烯(PD)以及双环戊二烯(DCPD)等高分子聚合物的活性单体, 具有非常高的深加工价值。一般而言, 大型炼化一体化项目 1000 万吨乙烯配套 15 万吨规模的碳五, 因此规模化利用碳五具有极大的经济价值^[1]。

目前, 碳五双烯综合利用主要方向是以聚合级异戊二烯为中心的高附加值高分子材料和精细化学品的开发^[2,3]。碳五双烯用于生产高分子材料方面来讲, 基于 IP 的系列高附加值高分子材料包括高顺式的异戊胶(类天然橡胶)、高反式的异戊胶(类杜仲胶)、丁基橡胶、丁戊橡胶和苯乙烯-异戊二烯嵌段型热塑性弹性体 SIS 及其加氢产品^[4-6]。其次, DCPD 主要是用于生产不饱和聚酯塑料和碳九石油

树脂等高分子材料, 其裂解环戊二烯产物也可以用于选择性加氢生产环戊烯, 而环戊烯可用于开环易位聚合生产高性能聚烯烃树脂或弹性体材料^[7]。PD 往往是碳五双烯利用最后的一步(未做精细化分离), 目前主要是通过简单的精馏操作工艺获得 60%~70% 纯度的 PD, 它主要用于生产低附加值的碳五石油树脂。事实上, 通过结合连续萃取精馏和化学反应精馏工艺可以获取聚合级 PD 单体, 基于聚合级 PD 的高附加值高分子材料的开发对于碳五综合利用有重要的意义。

PD 有顺反异构体(E/Z 型), 端甲基的推电子效应使得共轭双键电子云密度增加, 理论上其聚合活性略低于丁二烯。理论上 PD 可以进行阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合和配位聚合。目前研究较多的属于阳离子聚合和配位聚合, 但 2 种方法对 PD 异构体有选择性。比如, Rozentsvet 教授课题

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0279

收稿日期: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(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); 中石化巴陵石油化工有限公司博士后项目; 湖南省创新群体项目(2020JJ1004)

通讯联系人: 刘坤, 主要从事活性可控负离子聚合和序列调控聚合、碳五资源综合利用和高分子材料合成与应用研究,

E-mail: liukun328@126.com;

许俊东, 主要从事不饱和烃/聚烯烃选择性加氢研究, E-mail: xujdai@126.com

组长长期致力于PD阳离子聚合研究,他们探索利用TiCl₄或AlCl₃催化体系通过阳离子聚合生产工业液体橡胶“SKOP”牌号,但是支化结构和交联结构严重影响产品性能,后来他们开发了基于ZnX₂体系的引发体系获得了分子量分布低于2.0的完全可溶性的低分子量的聚间戊二烯^[8]。高顺式聚间戊二烯具有优异的弹性,张学全课题组利用Nd(vers)₃/烷基铝/Al(*i*-Bu)₂Cl三元催化体系实现了PD的高顺式立构聚合,基于高顺聚间戊二烯硫化橡胶显示出相当好的力学性能^[9]。另外,通过自由基聚合也可以实现PD聚合系列产品的开发。比如,PD单体可以通过传统的热聚合或光控RAFT聚合实现其与马来酸酐或马来酰亚胺的交替序列共聚物的合成,特殊的内酯基团和双键赋予材料进一步功能化,在相容剂、交联剂方面有潜在的应用价值。无论是阳离子聚合,配位聚合还是自由基聚合,目前实现PD活性可控的聚合难度较大。

PD聚合活性低于IP和丁二烯(BD),但完全可以通过阴离子聚合实现其活性可控聚合。徐伟箭课题组长期从事聚合级间戊二烯精制工艺及其活性可控聚合研究,该课题组利用经典的阴离子聚合方法系统研究了PD均聚合动力学和微观序列结构,为大规模优化利用PD碳五资源、开发基于PD的锂系聚合产品提供一条途径^[10-12]。本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PD-ST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PD-ST共聚单体呈现特殊的ABABAB型交替序列,并在此基础上探索了交替共聚物的可能应用领域。经典阴离子共聚可制备基于IP,BD和ST单体的多嵌段共聚物,但实现BD和IP单体的交替/无规共聚物的可控制备却颇有难度^[13-17]。由于二烯烃共聚活性要远大于ST单体,共聚过程倾向形成嵌段型序列,通过使用无规化试剂和高效调节剂或超高温操作可实现嵌段共聚序列转化为无规序列,但往往伴严重链转移和链终止等副反应,导致可控程度下降。微流体技术控制共聚单体连续进料策略也可实现无规型序列共聚物的可控制备,但该技术对单体杂质要求极为苛刻。另外,追踪分析国外高抗冲击性树脂产品(如KR-resin系列产品和Styoflex系列产品),研究发现此类材料具有高度无规甚至交替序列结构,独特的序列结构赋予产品优异的抗冲击性能和高透明性,应用领域更广。因此,发展基于新型二烯烃交替序列的合成新策略有重大的研究意

义^[18,19]。本论文利用经典阴离子共聚实现PD/ST/MST多元共聚物的可控制备,为开发基于PD的新型锂系聚合产品提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PD(聚合级,98%):自制,其中环戊二烯、炔类等有害杂质低于0.001%,其余为饱和烃;ST(聚合级,99.5%)和MST(95%,其余为对乙基甲苯):巴陵石化公司炼油事业部提供,n-BuLi溶液(2.5 mol/L,己烷作溶剂)、四氢呋喃(THF,分析纯)和环己烷(CH,聚合级,含0.015% THF):巴陵石化公司橡胶事业部提供,THF用0.5 nm分子筛除水;甲醇(MeOH,分析纯):终止剂使用前氮气吹扫,防止活性种偶联;氘代氯仿(CDCl₃)和色谱纯THF:阿拉丁试剂公司采购;

1.2 聚合实验部分

聚合实验具体步骤:(1)将耐压反应玻璃管洗净烘干并趁热转移至手套箱内(水/氧含量<1.0×10⁻⁶);(2)向反应管中加入小磁子并搅拌,移液枪移入5 mL溶剂CH,再移取单体PD(1.75 mL,16 mmol)和MST(2.32 mL,16 mmol),同时加入计量THF(12.5 μL,n(THF)/n(Li)=1/1),最后加入250 μL稀释的n-BuLi溶液(0.6 mol/L;0.15 mmol)引发聚合反应;(3)待反应结束前滴加1滴脱气MeOH终止活性种,并转移聚合物溶液至离心管内,MeOH沉析并少量多次洗涤聚合物,最后加入少量抗氧化剂,产物转移至真空干燥箱内烘干称量,计算单体转化率 x 。

1.3 测试与表征

1.3.1 气相色谱分析:采用德国安捷伦6890气相色谱分析仪和氢火焰离子检测器。分析方法:非极性石英毛细管色谱柱(DB-1,100 m×0.32 mm×0.25 μm),氮气为载气,流速控制0.6 mL/min,分流比为100:1,进样温度为523 K,检测器温度为573 K。分析结果显示PD单体纯度为98%,环戊二烯与炔烃等关键杂质含量<10×10⁻⁶,其它杂质为饱和烃类。

1.3.2 核磁共振分析:采用美国Varian公司INOVA-400型核磁共振波谱仪,400 MHz,CDCl₃为氘代试剂(TMS为内标物),主要用于分析PD的1,4-/1,2-结构含量以及共聚物组成及序列结构。

1.3.3 凝胶渗透色谱分析:采用英国PL公司GPC-220型凝胶渗透色谱分析仪,聚苯乙烯PS为标样,流动相为色谱纯THF。主要用于分析聚合产物相对分子质量和分子量分布。

2 结果与讨论

2.1 均聚动力学研究

在 CH 溶剂 (含 0.015% THF) 中, 对比分析 ST, MST 和 PD 在 $n\text{-BuLi}$ 引发下的聚合活性, 发现 ST 活性高于 MST, 但苯乙烯类单体在 20 min 内均可实现完全转化, 与之相反, PD 均聚合速率极低 (室温反应 6 h, 转化率仍接近 0)。Fig.1 中, $\ln(1-x)-t$ 关系曲

线 (x 为转化率) 表明 ST 的聚合诱导期明显低于 MST, 并且 ST 聚合速率略高于 MST。苯乙烯类单体阴离子聚合活性与 $\text{C}=\text{C}$ 双键的电子云密度相关, MST 对位甲基的推电子作用使得 $\text{C}=\text{C}$ 双键电子云密度升高, 从而导致碳负离子进攻双键能力降低。另外, PD 端甲基的推电子效应会显著降低共轭双键的电子云密度, 极大程度抑制了其聚合速率。

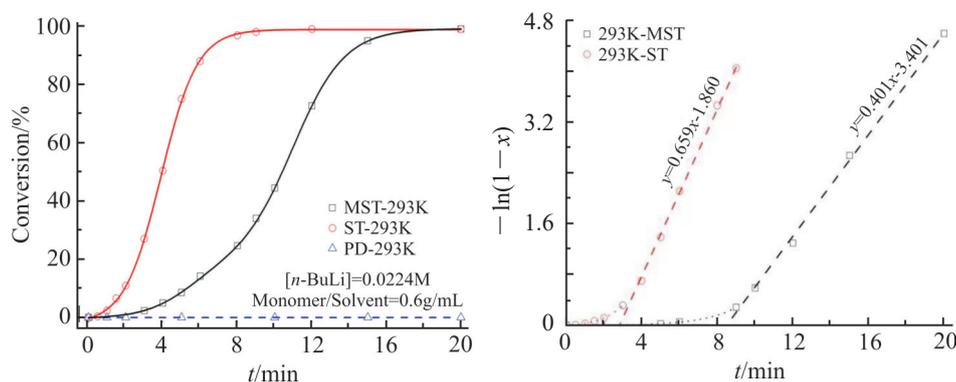


Fig. 1 Comparison of anionic homopolymerization activities of PD, ST and MST monomers

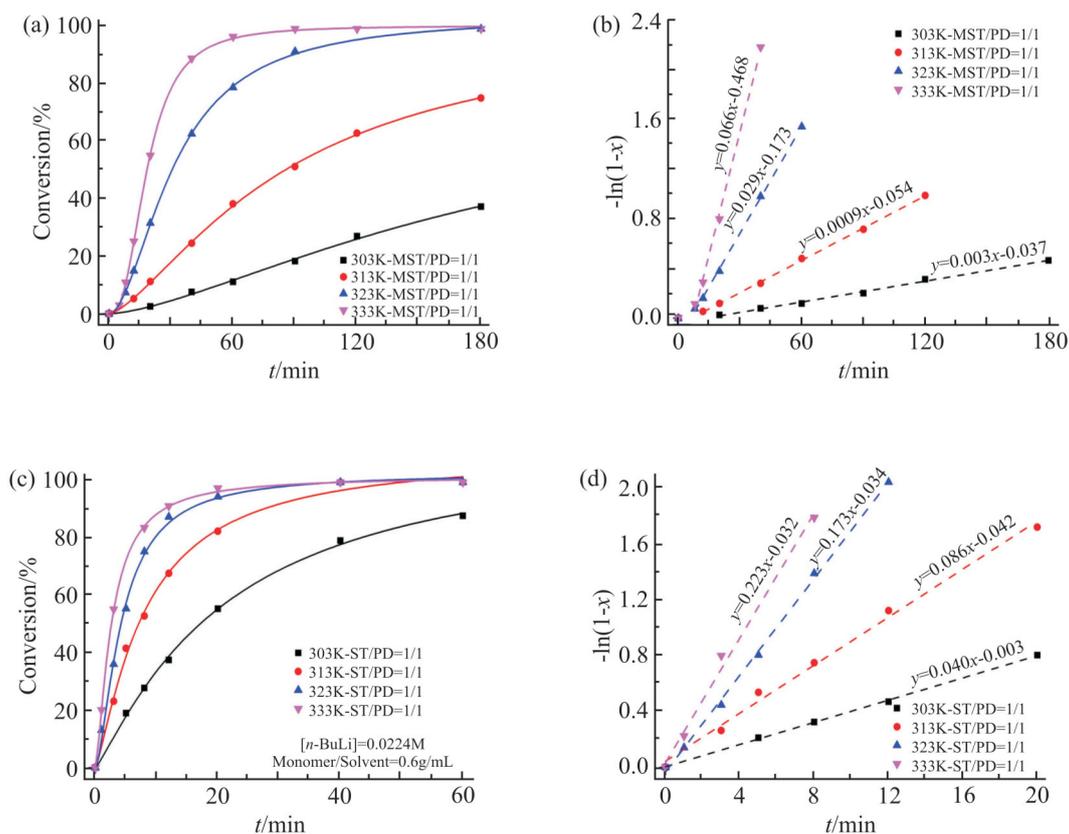


Fig. 2 $x-t$ curves (a/c) and $-\ln(1-x)-t$ curves (b/d) of equimolar binary copolymerization of MST/PD and ST/PD at different temperatures

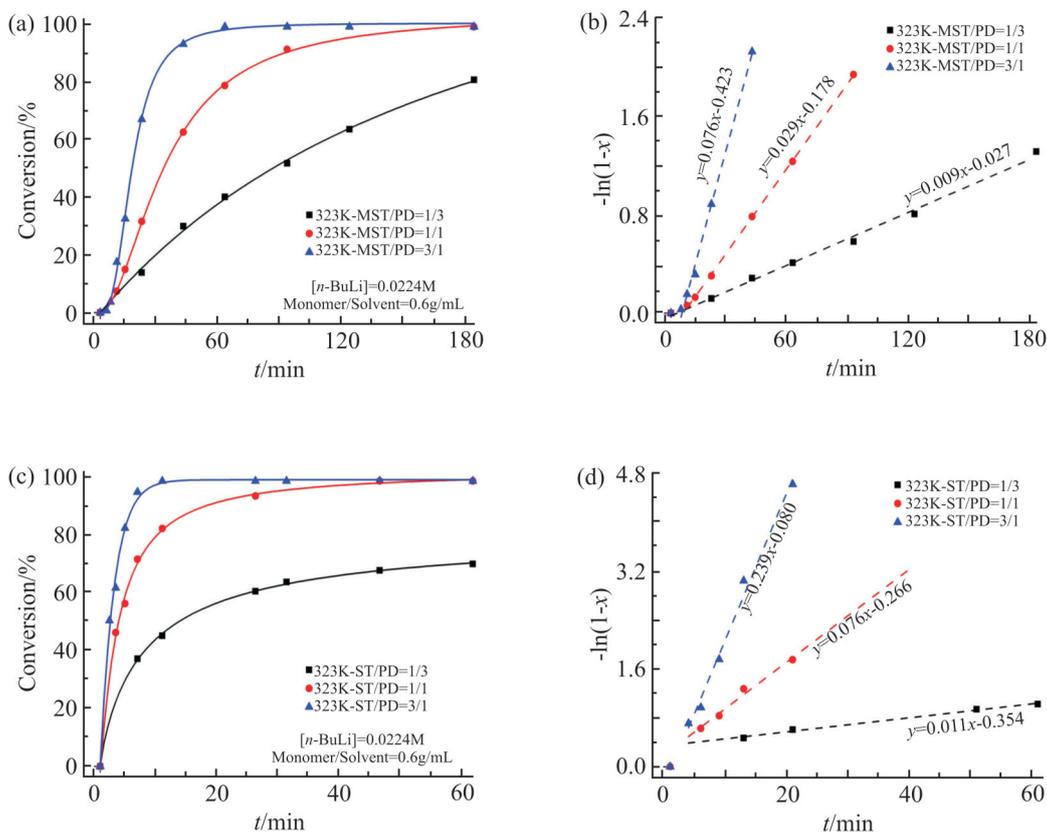


Fig. 3 $x-t$ curves (a/c) and $-\ln(1-x)-t$ curves (b/d) of MST/PD and ST/PD binary copolymerization under different comonomer ratios

2.2 二元共聚动力学研究

虽然PD和苯乙烯类单体均聚合活性差异极大，但是共聚合实验发现ST或MST的加入均可大幅度提升PD的转化率，1/1摩尔比二元共聚动力学曲线如图2所示。对比 $x-t$ 实验数据可以发现，ST/PD共聚合速率明显高于MST/PD共聚合速率，温度对MST/PD二元聚合速率影响更为显著，说明MST/PD共聚合反应活化能更高。对比共聚合动力学数据发现，温度每升高10 K，反应速率增至2~3倍，如果不考虑聚合诱导期平台，共聚合反应速率对单体浓度的反应级数 $n=1$ 。

Fig.3对比323 K和不同比例下的二元共聚合反应，可以发现，苯乙烯类单体比例越高，聚合速率越快；高PD含量的二元共聚3 h内转化率低于80%，高苯乙烯类单体含量的二元共聚3 h内可以转化完全。同等条件下对比两者共聚合速率可以发现， $n(\text{ST}(\text{MST}))/n(\text{PD}) > 1/1$ 时，ST/PD共聚合速率要高于MST/PD共聚合速率，这与ST类单体均聚合速率结论类似，但 $n(\text{ST}(\text{MST}))/n(\text{PD}) = 1/3$ 时，共聚合速率差异不大。总体而言，相对MST单体，ST具有更强的提

升PD共聚合速率能力。分析可能原因在于，苯乙烯类单体ST/MST均可以与PD单体发生某种相互作用而形成活泼中间体，ST/PD活性中间体聚合活性远高于MST/PD。对比已有均聚合速率($k_{pp} \ll k_{ss}$)和PSLi引发PD的交叉聚合速率($k_{sp} \approx 0$)数据表明，ST-PD共聚行为完全不同于ST与常规二烯烃(BD和IP)共聚行为。因此，笔者假设ST类单体(电子受体A)与PD(电子供体D)单体之间能形成类似于“D-A”作用活化中间体，此中间体的活性受ST取代基的影响，带有推电子效应的对甲基基团一定程度降低了活性中间体的聚合活性。

MST/ST共聚合速率受共聚单体配比影响如图4所示，相对于苯乙烯类单体与PD共聚合速率，MST/ST共聚合速率更快。随着ST含量越高，共聚合速率越快。不同MST/ST比例下的共聚合反应显示速率差相差2~3倍。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，其诱导期与MST单体均聚合诱导期类似，但明显长于ST/PD共聚体系。

2.3 三元共聚动力学研究

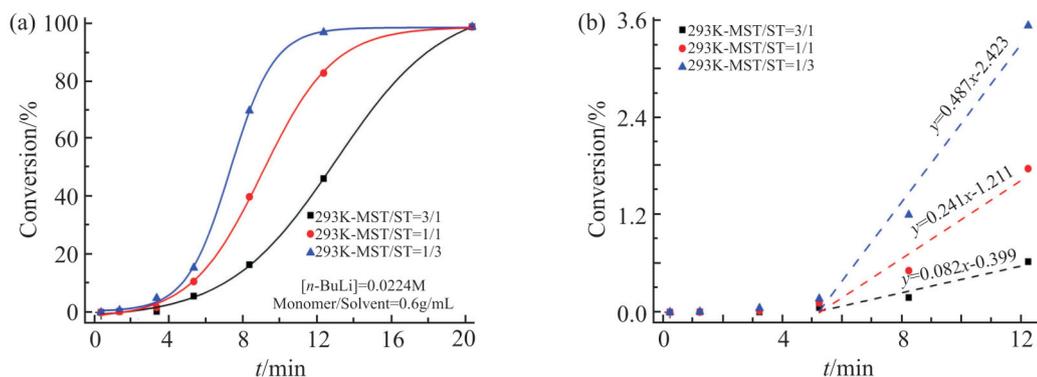


Fig. 4 $x-t$ curves (a) and $-\ln(1-x)-t$ curves (b) of MST/ST binary copolymerization under different comonomer ratios

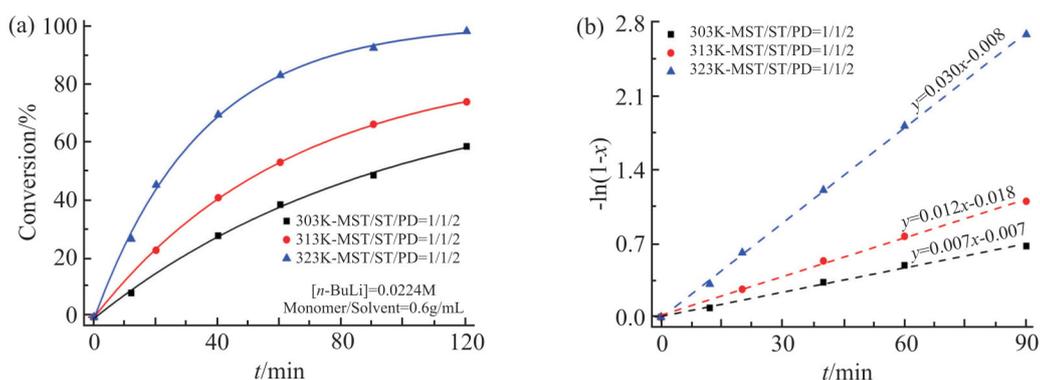


Fig. 5 $x-t$ curves (a) and $-\ln(1-x)-t$ curves (b) of MST/ST/PD=1/1/2 ternary copolymerization at different temperatures

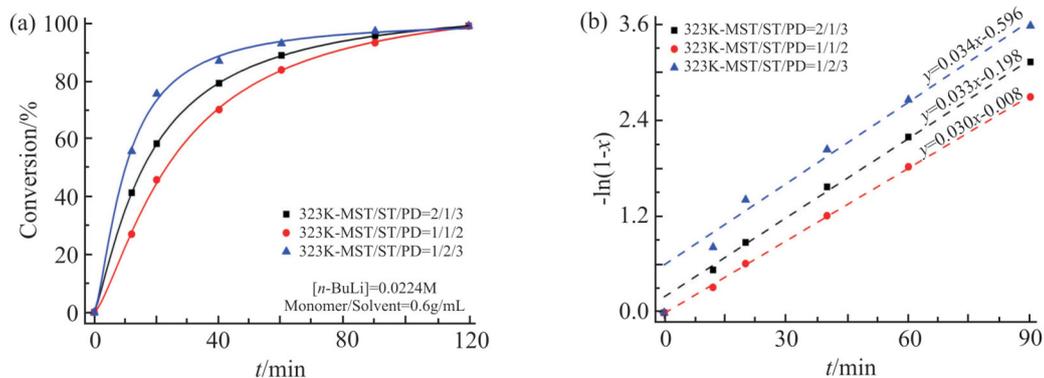


Fig. 6 $x-t$ curves (a) and $-\ln(1-x)-t$ curves (b) of $n(\text{MST})/n(\text{ST})/n(\text{PD})=1/1/2$ ternary copolymerization at different ratios

在二元共聚基础上,继续深入研究 MST/ST/PD 不同比例的三元共聚动力学。控制苯乙烯类单体与间戊二烯等摩尔投料,调控 MST/ST 不同比例下的三元聚合动力学结果如 Fig.5 和 Fig.6 所示。MST/ST 配比变化对三元共聚速率影响极小,这与 MST/ST 二元聚合动力学结果类似。 $n(\text{MST})/n(\text{ST})/n(\text{PD})=1/1/2$ 三元共聚受温度影响显著,温度每升高 10 K,聚合速率提升至 2~2.5 倍。三元聚合动力学

显示,聚合速率方程仍与单体浓度一次方成正比。三元共聚可以在高温条件下快速并完全转化(2 h 内),303 K 条件下,6 h 内也可以定量转化,相同条件下 PD 均聚转化率极低,说明共聚过程中间戊二烯单体自聚难度大,更倾向共聚模式。

2.4 单体竞聚率测定

共聚物一般分为嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物和接枝共聚物 4 种类型,且共聚物至少包含

Tab. 1 Copolymer composition and reactivity rate in PD/STs copolymerization system

Comonomers		$T/^\circ\text{C}$	Conversion ($F(M_1)/F(M_2)^a$)	PD _{1,4} % ^b	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
MST	PD	50	18.9% (49.55/50.45)	92.92	0.020	0.149	0.003

all polymerization reactions were performed 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; ^a determined by ¹H-NMR; ^b determined by ¹H-NMR

2种结构单元,前面3种共聚序列受共聚单体活性的影响很大。竞聚率(r)可用于描述共聚单体活性, r 可通过多种方法计算。 r 不仅是计算共聚物组成的必要参数,还可根据 r 值直观地估计2种单体的共聚倾向,所以竞聚率表示的是“竞争聚合时,2种反应活性之比”。例如, $r > 1$ 表示自聚倾向比共聚大; $r < 1$ 表示共聚倾向大于自聚; $r = 0$ 表示不能自聚。

计算竞聚率方法主要有直线截距斜率法、交点法以及积分法。由于阴离子聚合反应快的原因,实验采用适用较高转化率($< 20\%$)的Kelen-Tüdös(简称K-T法, Fig.7)方法计算 r 。为了获得更为精确的共聚单体竞聚率数据,通过测定不同投料比下的共聚合动力学,采用核磁分析方法,从中选取转化率低于20%的共聚物测定其共聚单元组成摩尔比,选取100%转化率下共聚物精确测定共聚单体投料摩尔比,利用K-T法建立 $\eta \sim \xi$ 曲线,分别测定了不同温度下的对应单体竞聚率 r_1, r_2 及 $r_1 \cdot r_2$ 数据,结果如Tab.1所示。具体计算方法如下所示:

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

Fig. 7 Calculation of parameters related to reactivity rate by K-T method

式中: m ——共聚单体摩尔投料比; f ——共聚物中共聚单体组成摩尔比; x ——转化率; φ ——共聚单体相对分子质量之比。其它参数是以上4个关键参数衍生来。

通过K-T法测定的竞聚率数据显示,MST和ST单体均倾向与PD发生交替共聚,竞聚率乘积 $0.002 < r_1 \cdot r_2 < 0.003$ 。核磁分析数据显示二元共聚物中PD的1,4-结构含量超过91%,且以高反式为主体。推测基于PD与苯乙烯类单体的二元共聚合行

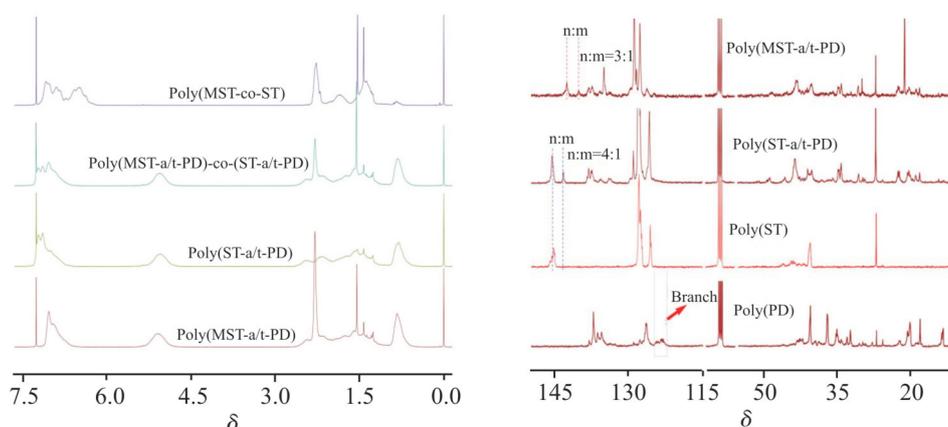


Fig. 8 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of binary copolymer products

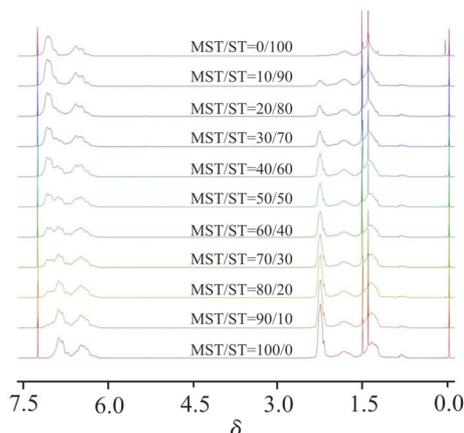
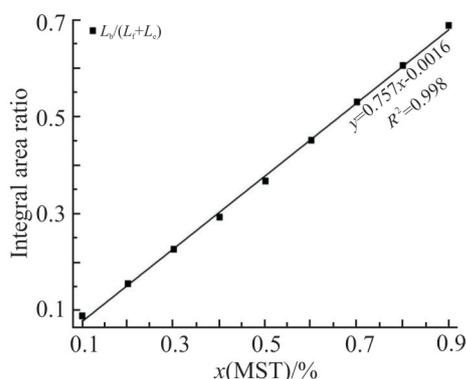


Fig. 9 Standard curves of MST/ST binary copolymerization components



为符合经典的交替共聚模式,为进一步分析共聚序列,利用核磁氢谱和碳谱定量分析了共聚物微观序列结构。

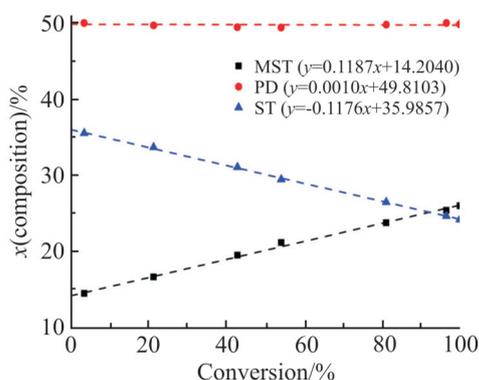


Fig. 10 Relationship of copolymer composition with the conversion for $n(\text{MST})/n(\text{ST})/n(\text{PD})=1/1/2$ terpolymerization system

2.5 共聚物微观结构分析

Fig.8 对应不同共聚配共聚物的分子结构核磁谱图。¹H-NMR 谱图具体分析发现, $\delta 0.5 \sim 1.0$ 处特征位移对应聚间戊二烯的一 CH_3 峰(I_a), $\delta 2.25$ 位移附近的尖锐峰归属于聚甲基苯乙烯的特征一 CH_3 峰(I_b); 聚间戊二烯不饱和烯氢位移包括两区间, $\delta 4.6 \sim 5.2$ 位移处峰归属于聚间戊二烯交替序列烯氢结构(I_c), $\delta 5.2 \sim 5.4$ 位移处峰归属于聚间戊二烯微嵌段序列烯氢结构(I_d); $\delta 6.5 \sim 7.3$ 处多重特征峰归属于聚苯乙烯类苯环氢, 其中 $\delta 6.2 \sim 6.6$ 处为聚苯乙烯微嵌段苯环氢(I_e), 而 $\delta 6.6 \sim 7.3$ 归属于交替和微嵌段聚苯乙烯结构(I_f)^[18]。对三元共聚物样品($F_{\text{PD}}=0.5$)分析发现, $\delta 5.0$ 位移处的不饱和烯氢归属于交替序列结构, $\delta 6.5$ 位移处并无聚苯乙烯类单体的微嵌段序列结构特征峰, 完全证明三元共聚结构中的交替序列含量仍然非常高。通过核磁定性和

定量分析表明, 利用相关积分面积可极为方便测定共聚物的 1,4-结构和交替序列含量。核磁分析同时表明 PD 结构单元主要以高反 1,4-结构为主, 1,4-结构含量高达 91% 以上, 交替序列比例达到 98% 以上。

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核磁共振碳谱分析, 结果如 Fig.8 所示。分析结果表明, 相对于复杂的聚间戊二烯均聚物, PD 共聚物的核磁碳谱变得简单。 $\delta 122.5 \sim 124.0$ 位移区间并无侧基乙烯基的特征峰, 说明共聚产品中间戊二烯 1,2-结构含量极低, 而且二元共聚产品中间戊二烯头尾链接比例差异明显 (ST 共聚时头尾链接占 80%, MST 共聚头尾链接含量约 75%)。为定量分析共聚物中 ST 和 MST 单体含量分布, 利用核磁共振氢谱跟踪分析精确投料比下的二元共聚产物核磁谱 (Fig.9), 利用 $I_c/(I_e+I_f)$ 积分面积比与投料比的正线性相关程度极高 (前者 $y=0.7571x-0.0016$, $R^2=0.998$) 的特点, 可以建立完美的标准线性曲线用于计算三元共聚物中 ST 和 MST 含量。分析三元共聚过程中不同转化率的共聚物组成发现 (Fig.10), 共聚物中 PD 组分含量固定 ($F_{\text{PD}}=0.5$), 低转化率下 ST 插入聚合链概率更大, 而且是以 ST/PD 交替链节的形式插入。因此可以推测, MST/ST/PD 三元共聚可认为是基于 (ST-alt-PD) 交替序列 a 和 (MST-alt-PD) 交替序列 b 的无规共聚物, 聚合前期显示 a 序列含量相对较高 (aabaab 模式), 聚合后期显示 b 序列含量逐渐提升 (类 abbabb) (如 Fig.11 所示)。总之, 核磁共振氢谱和碳谱均显示 PD 二元共聚谱图中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明显嵌段部分, 说明基于 PD 的二元共聚和三元共聚过程基

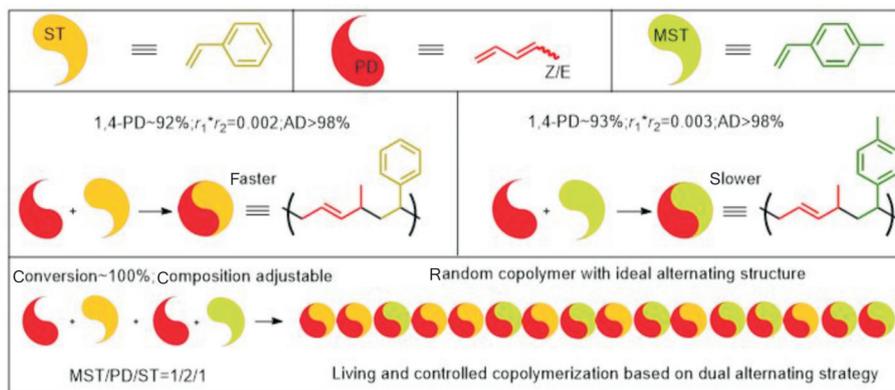


Fig. 11 Synthesis of MST/PD/ST ternary special sequence copolymer based on binary alternating sequence synthesis

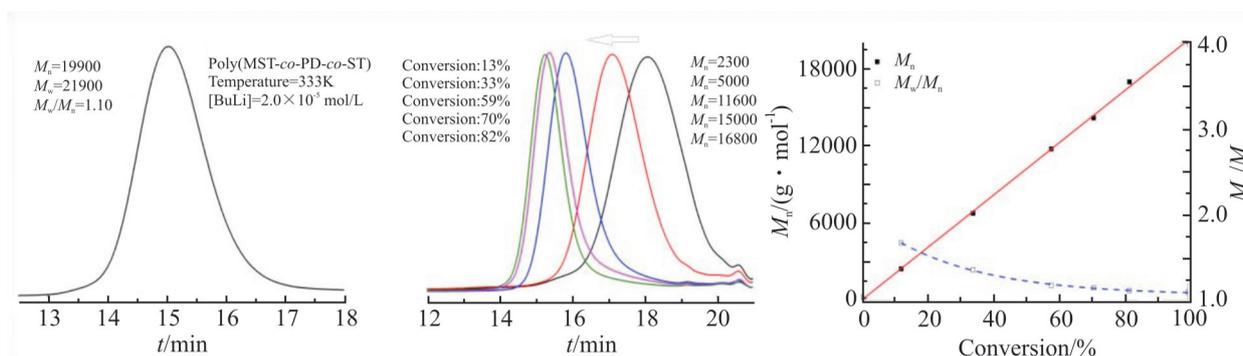


Fig. 12 Characteristics of activity controlled polymerization in ternary copolymerization process

本抑制嵌段序列的产生。

2.6 共聚物 GPC 分析

动力学竞聚率数据和核磁结构分析显示该类型聚合物结构规整有序,同时利用 GPC 对 $n(\text{MST})/n(\text{ST})/n(\text{PD})=1/1/2$ 三元共聚物进行相对分子量及分子量分布表征,结果如图 12。三元共聚物实验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 2.0×10^4 , $D_{\text{min}} < 1.10$)。GPC 示踪不同转化率下的产物相对分子量及其分布,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。

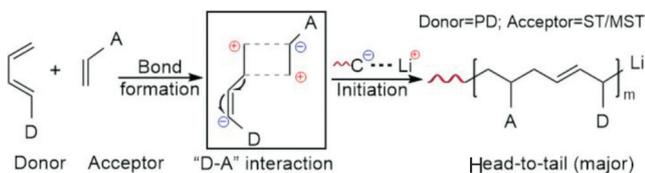


Fig. 13 Schematic diagram of binary alternating polymerization mechanism of PD and STs based on "bond-formation and then initiation" theory

2.7 机理推测

PD 特殊的交替共聚行为可用经典的“先成键再

引发”理论解释(如图 13 所示)。PD 单体端甲基具有一定程度的推电子能力(D 电子供体),而苯乙烯类单体的苯环结构具有分散电子能力(A 电子受体),2 类单体共轭双键电子云密度由于“类 D→A 作用”会发生一定程度转移,导致 PD 聚合活性升高,苯乙烯类单体活性同时下降。在受碳负离子进攻时,该活化中间体电子云易发生极化,当碳负离子活性中心进攻苯乙烯类单体双键时,PD 双键共轭体系发生瞬时极化,新生成的碳负离子活性中心发生 1,4-转移,考虑到空间位阻等原因,PD 更倾向与 ST 类单体形成头尾链节(碳谱图中 $n/m \geq 3/1$)。对比 MST 和 ST 分子结构,对位甲基属于典型推电子基团,因此一定程度削弱了 D→A 相互作用,从而导致一定程度上降低了活性中间体活性。有趣的是,当固定 PD 投料为 50%(摩尔分数)时,ST 和 MST 均可以形成 1:1 型的 D/A 活化中间体,但考虑到两类中间体活性差异,共聚合前期 ST/PD 交替单体更容易插入聚合物链中,后期 MST/PD 交替链节占主体,该机理很好地解释了共聚动力学现象及共聚物微观结构特点。

3 结论

(1)研究了在环己烷溶剂中ST类单体与PD均聚合和共聚合实验,发现均聚合速率 $ST > MST > PD$,有趣的是,ST类单体引入均可以显著提升了PD共聚活性;相同条件下,PD/ST共聚合反应活性明显高于PD/MST体系;三元共聚体系(PD摩尔分数50%)可在较短时间内转化完全,三元共聚速率受MST/ST比例影响不大。

(2)K-T法计算PD与ST类单体竞聚率乘积关系 $0.002 < r_1 \cdot r_2 < 0.003$,说明两者阴离子共聚倾向形成交替共聚物;MST由于苯环对位甲基推电子效应一定程度减弱了共聚活性;核磁分析PD-ST类单体共聚物微观结构表明,链结构中不存在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75%~80%范围内。

(3)GPC跟踪分析表明,三元共聚符合经典的“活性可控”特征,相对分子质量符合理论设计值,分子量分布低于1.10。

(4)综合共聚合动力学、竞聚率和微观结构序列分析,推测可能的交替共聚机理。“先成键再引发”机理认为PD与ST类单体由于特殊类“D→A”作用倾向形成活化中间体,该中间体是形成高1,4-结构和交替序列的关键。MST对甲基的推电子作用降低了活化中间体的聚合活性,因此ST/PD交替链节优先嵌入聚合链,MST/PD交替链节聚合后期占优,三元共聚物实质上可认为是包含两类特殊交替序列的“无规”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[J]. 轻工科技, 2020, 36(1): 28-29.
Zhang Z H. The present situation and development prospect of comprehensive utilization of cracking C5[J]. Light Industry Science and Technology, 2020, 36(1): 28-29.
- [2] 王军. 国内裂解C5产业链发展现状及趋势[J]. 现代化工, 2019 (8): 1-6
Wang J. Development status and trend of China's cracking-sourced C5 fractions production chain[J]. Modern Chemical Industry, 2019 (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[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2021(3): 41-46.
Xu J G. Discussion on the construction of industrial chain for recycling high-performance polymer materials driven by C5[J]. China Tire Resources Recycling, 2021(3): 41-46.
- [4] 张爱民, 梁红文, 李望明, 等. 氢化苯乙烯热塑性弹性体发展展望[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 359-363.
Zhang A M, Liang H W, Li W M, *et al.* Development prospect of hydro styrene thermoplastic elastomer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 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[J]. 弹性体, 2004(5): 61-65.
Gao J, She W N, Qu X N. Progress in catalytic hydrogenation of SIS and new elastomer SEPS[J]. China Elastomerics, 2004 (5): 61-65.
- [6] 李崑, 巩西琛, 刘晓杰, 等. 星形氢化苯乙烯-二烯炔共聚物结构分析方法[J]. 高分子通报, 2018(11): 44-45.
Li W, Gong X C, Liu X J, *et al.* Synthesis and analysis of hydrogenated star polymers of styrene and dienes[J]. Polymer Bulletin, 2018(11): 44-45.
- [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[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(12): 83-86.
Shi L Q, Zhang Y C, Li L F. Preparation and properties of unsaturated polyester resin modified by dicyclopentadiene[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12): 83-86.
- [8] Rozentsvet V A, Kozlov V G, Korovina N A, *et al.* A. New insight into the mechanism of 1,3 - dienes cationic polymerization I: polymerization of 1,3 - pentadiene with BuCl/TiCl₄ initiating system: kinetic and mechanistic study[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214: 2694-2704.
- [9] Jia X Y, Hu Y M, Dai Q Q, *et al.* Synthesis of syndiotactic cis-1, 4-poly-pentadiene by using ternary neodymium-based catalyst[J]. Polymer, 2013, 54: 2973-2978.
- [10] 闫孟杰. 间戊二烯均聚及 α -甲基苯乙烯无规共聚物制备研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
Yan M J. The synthesis of homopolymers and random copolymers based on 1,3-pentadiene and α -methylstyrene[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [11] 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[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
Sun G X. The synthesis and chemical modification of 1,3-pentadiene homopolymers and its copolymers of styrene[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [12] Liu K, He Q, Ren L, *et al.* Synthesis and characterization of the well- defined polypentadiene via living anionic polymerization of (E)-1,3-Pentadiene[J]. Polymer, 2016, 89: 28-40.
- [13] 廖明义, 王文恒, 王旭, 等. 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[J]. 材料导报, 2021, 35 (S2): 465-469.
Liao M Y, Wang W H, Wang X, *et al.* Anionic synthesis and structure and properties of random solution- polymerized styrene/butadiene rubber[J]. Materials Reports, 2021, 35(S2): 465-469.
- [14] Zhang R X, Li X W, Ma H W, *et al.* Dependence of the liquid crystalline properties on the exactly controlled single- site

- functionalized density of mesogens focused on the alternating copolymer model[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12: 6561-6568.
- [15] 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[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- Liu H H. Synthesis, structure and properties of SSBR with high styrene content and styrene uniform random distribution[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [16] 徐鹏. 高反式聚间戊二烯及其苯乙烯无规共聚物的制备[D]. 长沙:湖南大学, 2019.
- Xu P. The synthesis of high trans-1,4 homopolymers and random copolymers based on 1,3- pentadiene[D]. Changsha: Hunan University, 2019.
- [17] 黄维. 功能化聚合物序列结构的多尺度调控研究[D]. 大连:大连理工大学, 2018.
- Hang W. Study on the multiscale regulation of sequence structure for functionalized polymer[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [18] Liu K, Zhang F, Sun M, *et al.* Thermally stable and well-defined pentadien- derived copolymers prepared by anionic alternating copolymerization and subsequent controlled postmodification[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221: 2000161-2000169.
- [19] Liu K, Li A, Yang Z, *et al.* Synthesis of strictly alternating copolymers by living carbanionic copolymerization of diphenylethylene with 1,3- pentadiene isomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10: 1787-1794.

Anionic Copolymerization of Styrene, 1,3-Pentadiene and *p*-Methyl-Styrene

Zhuowei Gu¹, QiaoQiao Xiong¹, Shuai Yang¹, Fengli Xie¹, Chengjun Peng¹, Linlin Gong², Zhenyin She², Jinkui Xia², Zhe Xiao², Jundong Xu¹, Lijun Li¹, An Li¹, Kun Liu¹

(1 .College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Hunan 414000, China; 2. China Petroleum and Chemical Corporation Baling Branch, Yueyang 414000, China)

ABSTRACT: 1,3- Pentadiene can undergo anionic copolymerization with styrene derivatives to give special alternating sequence- controlled copolymers, which have significantly applications in the area of impact resistance of resins and toughening agents. In this article, a series of copolymers were obtained via anionic copolymerization using styrene (ST), 1,3- pentadiene (PD) and *p*-methyl- Styrene (MST) as monomers and *n*-BuLi as initiator. The copolymerization kinetics analysis as well as the microstructure of copolymers was investigated in detail and some results show that :(1) the hopolymerization activities order is ST>MST>>PD and all polymerization kinetics analysis all show the evolution of $-\ln(1-x)$ versus t is strictly linear, and the copolymer yield easily reaches up to 100%; (2) the real-time NMR analysis show the composition of PD in poly(PD-alt-ST) or poly(PD-alt-MST) is constant ($F_{PD}=50\%$), and the NMR spectra results together with the reactivity ratio data all prove the alternating sequence microstructure. Moreover, the PD monomer has priority to undergo 1,4-addition reaction to give the predominant 1,4-units; (3) the alternating copolymerization and terpolymerization proceed in a living and controlled manner, and the molecular weight is well agreement with the theoretical value, also the molecular weight distribution is lower than 1.10; (4) in the case of $n(MST)/n(ST)/n(PD)=1/1/2$ system, the composition of PD in terpolymer is constant ($F_{PD}=0.5$) and the evolution of styrene composition (F_{ST} or F_{MST}) versus x is strictly linear; (5) based on the dual-alternating copolymerization strategy of PD, the possible alternating polymerization mechanism was proposed.

Keywords: 1,3- pentadiene; *p*- methyl- styrene; styrene; alternating copolymerization; living and controlled polymerization; polymerization mechanism