应用化学 1992,9(1):87～88·研究简报
*Chinese Journal of Applied Chemistry*

# α-甲基苯乙烯离子聚合体分子量分布

梁 良* 应圣康
（华东化工学院材料科学研究所，上海200237）

**关键词** 阴离子聚合，α-甲基乙苯烯，分子量分布

聚α-甲基苯乙烯-丁二烯-α-甲基苯乙烯嵌段共聚物是一种性能优异的热塑性弹性体。常温下，α-甲基苯乙烯的聚合是在极性添加剂存在下进行的，添加剂的种类，用量及聚合温度不仅影响聚合动力学，尚且影响聚合物分子量及其分布[1]。控制α-甲基苯乙烯聚合速率、分子量及分子量分布是制备性能优异的上述三嵌段共聚物的关键。本文报道了以正丁基锂为引发剂、环已烷为溶剂，α-甲基苯乙烯为单体的聚合体系中，不同醚类添加剂、添加剂与引发剂摩尔比，聚合温度对聚α-甲基苯乙烯分子量分布的影响。

## 实 验 部 分

各类试剂、单体精制见文献〔2〕，正丁基锂制备及分析见文献〔3〕。聚合物的分子量分布用Waters-244型凝胶色谱仪测定，测温20℃、甲苯为溶剂、流速1 mL/min。以一组窄分子量分布的聚苯乙烯标样标定了聚α-甲基苯乙烯样品的普适曲线，所得方程为：

$$\lg M = 7.590 - 0.175Ve$$

式中M为试样分子量，$Ve$为淋洗体积。

## 结 果 与 讨 论

### 1 聚合温度对聚合物分子量分布影响

以正丁基锂为引发剂，四氢呋喃为醚类添加剂的α-甲基苯乙烯阴离子聚合体系是一多活性种反应体系[4]。各活性种处于热力学平衡之中，与单体可各自进行聚合与解聚。提高聚合温度，则提高了各活性种增长速率及加快了各活性种之间的互变速率。其结果均使聚合物分子量分布变窄。温度升高，醚类添加剂与正丁基反应使活性种失活的可能性增大。但从聚合物理论设计分子量与实验值相比较，发现两者基本一致，表明该实验条件下，活性种失活的可能性较小。图1是不同聚合温度、〔THF〕/〔BuLi〕下的聚合物分子量分布变化，表明在〔THF〕/〔BuLi〕比值从0至50范围内，提高温度均使聚合物分子量分布变窄。

〔THF〕/〔BuLi〕比值为0至1.0时，分子量分布变化较大。这是因为微量的THF加入，使体系内的缔合体解缔，从而大大加快了聚合速率。再增大〔THF〕/〔BuLi〕比值(>4.0)后，分子量分布趋于恒定值。从动力学研究结果可知此时聚合体系中活性种主要是单量体、一络合体、二络合体。3种活性种的反应速率分别为0.98，5.01，10.90(L/min·mol)[4]，且

聚合体系不存在引发期，故分子量分布趋于不变。

## 2 添加剂种类对分子量分布的影响

实验测试了两种不同醚类添加剂THF、2,5-二氧已烷（DME）聚合体系的分子量分布（见图2）。

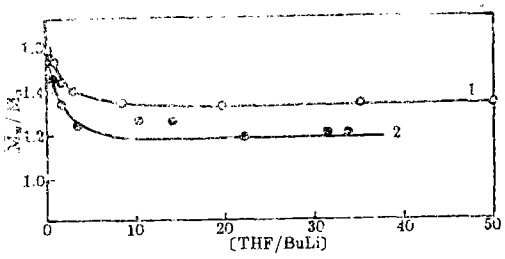



图1 不同聚合温度、[THF]/[BuLi]对聚合物分子量分布的影响
$[M]_0$ = 1.77mol/L; [BuLi] = 0.06mol/L
1—10℃; 2—20℃

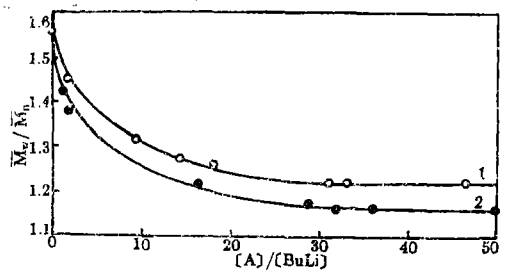



图2 不同醚类添加剂对聚合物分子量分布影响
20℃, $[M]_0$ = 1.77mol/L; [BuLi] = 0.06mol/L
1—THF; 2—DME

DME是一种比THF影响更强的醚类添加剂。与THF体系相比，DME体系中的聚合反应速率快得多[2,5]。因而聚合物分子量分布也不同。

## 参 考 文 献


1 应圣康，郭少华。《离子型聚合》。北京：化学工业出版社，1988:275
2 梁良，郭少华，应圣康。高等学校化学学报，1988，9(4):384
3 GILMAN H. and HAUBEIN A H. *J Am Chem Soc*, 1944, 66:1515
4 YING Shengkang, GUO Shaohua and LIANG Liang. *Polym Prep*, ACS, 1988,29(2):108
5 梁良，应圣康。合成橡胶工业，1990，13(3):172



（收稿：1990年11月20日，修改稿：1991年4月1日）


# MOLECULAR WEIGHT DISTR IBUTION OF POLYALPHA METHYLSTYRENE


Liang Liang, Ying Shengkang

*(Institute of Materials Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai 200237)*



The molecular weight distribution of polyalpha-methylstyrene prepared by anionic polymerization, with *n*-butyllithium as initiator was investigated. The influences of ether additives, ratios of ether to initiator and polymerization temperature on the molecular weight distribution of polymers were studied. The reactivity of reactive species and rate of interchange between the reactive species were considered as the main factors effecting the molecular weight distribution of the polymer. With increasing polymerization temperature and by using more strong and concentrated ether additive the molecular weight distribution of the polymer became more narrow.



Keywords: anionic polymerization, alpha-methylstyrene, molecular weight distribution