

新型硫掺杂聚苯乙烯的制备与表征

杨军校, 隋海波, 杨海君, 刘才林

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:本工作研究一类新型硫掺杂聚苯乙烯的制备方法。以对氯甲基苯乙烯和苯乙烯为原料,在偶氮二异丁腈(AIBN)引发下,制备对氯甲基苯乙烯的均聚物和与不同比例苯乙烯共聚的共聚物,此氯甲基化聚苯乙烯与乙基磺原酸钾反应,即可以高产率制备不同硫掺杂聚苯乙烯。该方法操作简单,条件温和。聚合物结构经红外光谱、核磁共振氢谱表征,聚合物相对分子质量经凝胶渗透色谱分析检测。同时还对硫掺杂聚合物的成膜性能进行了初步研究,结果表明,该聚合物成膜性能良好。

关键词:惯性约束聚变;靶材料;掺杂;乙基磺原酸钾;硫原子

中图分类号:O634

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2010)07-0794-05

Preparation and Characterization of New Type Sulfur Doped Polystyrene

YANG Jun-xiao, SUI Hai-bo, YANG Hai-jun, LIU Cai-lin

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010, China)

Abstract: The preparation method of a new type sulfur doped polystyrene was studied. Under the initiator of AIBN, homopolymer and copolymer with styrene were synthesized from *p*-chloromethyl styrene. The chloromethyl polystyrene can react with potassium ethyl xanthate to produce sulfur doped polystyrene. This method is simple and the condition of reaction is mild. The structures of the polymer were characterized by means of IR and ¹H NMR. The relative molecular mass of polymer was detected by gel permeation chromatogram (GPC) and the doped amount of sulfur atom was analyzed by element analysis. At the same time, the performance of film formation was also studied. The initial results show that the polymers have a good film characteristic.

Key words: inertial confinement fusion; target materials; doping; potassium ethyl xanthogenate; sulfur atom

在惯性约束聚变(ICF)实验研究中,需用到多种有机高分子材料,这类高分子材料一般

仅含C、H、O、N等低Z元素。出于某些特殊物理实验目的的需要,需在这类有机高分子材

料中掺杂引入适量的中、高 Z 元素(如卤素、Si、P、S 及 Cr、Fe、Cu、Ag、Au 等)作为示踪元素。掺杂后的材料具有特殊功能和作用,如屏蔽超热电子、增加外推进层惯性和进行压缩对称性研究等,还可为靶物理诊断提供特殊的信息,如在内爆过程中提供烧蚀压、烧蚀深度、内爆温度、密度等重要信息。聚苯乙烯(PS)树脂具有良好的机械加工性能、成球性能及抗辐射性能,常用来做靶材料掺杂的基体^[1-2],其中,掺杂 S 主要是通过磺酸化引入,这会给材料的成膜性能造成一些影响。近期有关于 Merrifield 树脂微球巯基功能化的报道^[3],但不能用于成膜和制备空心微球。含硫原子的有机小分子化合物很多,制备含硫化合物的方法也很多^[4-7],但能用于高分子材料制备的却很少^[3,8-9],这可能主要是受聚合物对反应溶剂的要求所限。

本工作研究探索一类新型掺硫聚苯乙烯的高产率制备方法。硫元素的掺杂量可通过改变功能基的含量而方便调控,并可实现高原子掺杂量。对所得掺杂聚合物进行核磁共振、红外光谱等结构表征,硫原子的掺杂量通过元素分析测定。

1 实验

1.1 原料与仪器

对氯甲基苯乙烯,Alfa aesar 试剂,分析纯(97%);苯乙烯,成都科龙化学试剂,分析纯,使用前经碱洗、水洗,氯化钙干燥过夜后减压蒸馏,避光待用;乙基磺原酸钾,上海国药化学试剂,分析纯;偶氮二异丁腈(AIBN),成都科龙化学试剂,无水乙醇中重结晶真空干燥 24 h 后使用;丙酮,成都科龙化学试剂,经无水硫酸钠干燥过夜后过滤直接使用;其它试剂均为市售分析纯,未加说明者,则为直接使用。

红外光谱,Nicolet FIT-IR 6700 型红外分光光度计,液膜法涂于 KBr 盐片上;核磁共振,Avance Bruker-400 型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂,四甲基硅烷为内标);Wyatt dawn heleos 凝胶渗透色谱仪,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)色谱柱,DMF 做流动相;VARIOEL CUBE 型元素分析仪,德国。

1.2 对氯甲基苯乙烯均聚物 1 与苯乙烯共聚物 2 的制备

将一定量的对氯甲基苯乙烯或与苯乙烯(摩尔比为 1:1,1:2,1:4)置于具支试管中,再加入 1%(质量分数)的 AIBN 做自由基引发剂,采用 Pump-to-Pump 方法抽真空、通氮气,除去体系中的氧;将反应体系置于 60 °C 油浴中,搅拌反应 10 h,冷却反应体系,得淡黄色固体(均聚物)或无色固体(共聚物);将所得固体溶于少量甲苯中,并于甲醇中沉淀 2 次,离心所得固体用甲苯溶解后,再于无水乙醇中沉淀 2 次,除去痕量的引发剂及低分子量的聚合物;将所得沉淀离心,真空干燥,分别得到淡黄色固体(均聚物)和白色固体(共聚物),待用。

1.3 硫掺杂聚苯乙烯 3 和 4 的制备

取一定量的均聚物 1 或不同摩尔比的共聚物 2,溶于一定量的丙酮(1:4 聚合物溶于丙酮与四氢呋喃体积比 1:1 混合溶剂)中。乙基磺原酸钾的用量为聚合物 1 或 2 的投料比中对氯甲基苯乙烯的摩尔数,并过量 2%,溶于丙酮,置于具磁力搅拌子的圆底烧瓶中;将聚合物的丙酮溶液置于恒压滴液漏斗中,于室温下缓慢滴加,并剧烈搅拌,滴加过程中,烧瓶中反应液的颜色逐渐变为淡黄色;滴加完毕后,再于室温下搅拌 2~3 h,瓶壁有大量粘稠状物生成,倾出上层丙酮溶液,得白色粘稠状物;将白色稠状物溶于干燥的四氢呋喃,过滤除去不溶的 KBr,并滴于甲醇中沉淀 3 次,离心,真空干燥得白色固体。对于 1:4 共聚物的反应,需将反应物浓缩至干,再加入干燥的四氢呋喃溶解,滤去不溶物,滤液浓缩,再于甲醇中沉淀。

2 结果讨论

2.1 对氯甲基均聚物与苯乙烯共聚物的制备

硫掺杂聚苯乙烯的制备路线如图 1 所示,在 AIBN 作为自由基引发剂条件下,对氯甲基苯乙烯进行本体聚合或与不同比例苯乙烯共聚,经简单提纯分离后,得聚对氯甲基苯乙烯的均聚物 1 或与苯乙烯共聚物 2,产率均大于 90%。均聚物和共聚物(摩尔比投料 1:4)的红外光谱分别如图 2 和 3 所示。

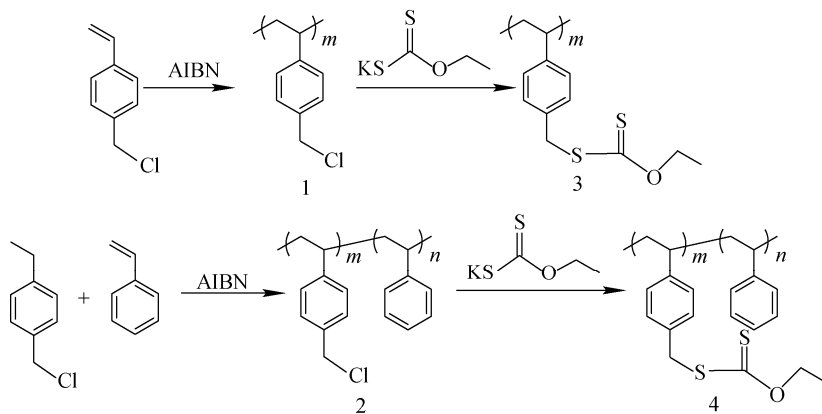


图1 硫掺杂聚苯乙烯的制备路线

Fig. 1 Synthetic routes to sulfur doped polystyrene

由图2和3可看出,在约 671 cm^{-1} 处为C—Cl键的弯曲振动吸收,约 $1\,263\text{ cm}^{-1}$ 处为C—Cl键的伸缩振动吸收,同时, 838 cm^{-1} 处为苯环的对位二取代特征吸收,说明在反应条件下形成了对氯甲基苯乙烯均聚物。另外,在图3中还可明显看出,在 835 cm^{-1} 处除有苯环的对位二取代特征吸收峰外,在约 701 cm^{-1} 和 761 cm^{-1} 处还有苯环单取代的弯曲振动吸收峰,这说明聚合物由两种单体共聚而成。

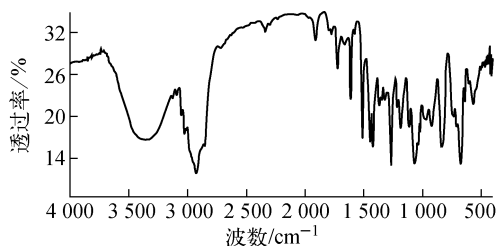
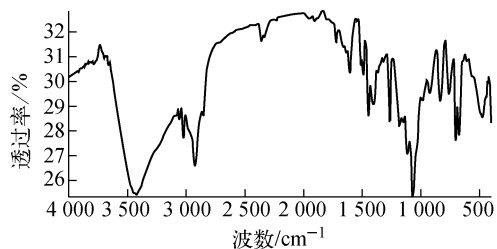


图2 聚合物1的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of polymer 1

图3 聚合物2中投料比1:4的
共聚物的红外谱Fig. 3 IR spectrum of polymer 2
with a feed ratio of 1:4

2.2 聚合物1或2与乙基磺原酸钾的反应

该反应采用将聚合物溶液缓慢滴加于乙基磺原酸钾的丙酮溶液中的方式进行,以利于苯基氯的完全取代。乙基磺原酸钾的量由聚合物1或2的投料比中对氯甲基苯乙烯的摩尔数决定,以过量2%计。乙基磺原酸钾适当过量有利于反应进行完全。其中,因1:4共聚物在丙酮中不能完全溶解,则采用了丙酮与四氢呋喃1:1(体积比)的混合溶剂,可使反应很好地进行。

图4为均聚物的红外谱图。可明显看出,位于 671 和 $1\,263\text{ cm}^{-1}$ 处的C—Cl键的吸收基本消失,说明Cl原子已完全反应。并在 $1\,045$ 和 $1\,119\text{ cm}^{-1}$ 处形成了乙基磺原酸酯的特征振动吸收;同时还在 $1\,216\text{ cm}^{-1}$ 处出现了较强的C—S键的振动吸收峰。

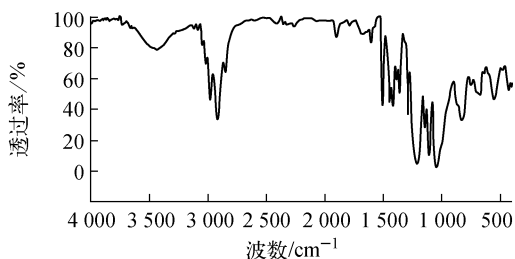


图4 聚合物3红外光谱

Fig. 4 IR spectrum of polymer 3

图5和6分别为取代后的均聚物和摩尔投料比1:2的共聚物的核磁共振氢谱。从图中可看出,4.30 ppm处为 ArCH_2S 的亚甲基化学位移,4.65 ppm处为 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 中的亚甲

基氢的化学位移,二者积分面积比例相等,且与苯环上的氢原子个数完全吻合,这也说明了对氯甲基苯乙烯均聚物的氯甲基完全参与了反应,并全部转化成乙基磺原酸酯。此外,由图6中的积分面积可计算出共聚组分的比例 $m:n$ 为1:2.3。这说明,共聚反应基本是以投料比进行聚合的,同时生成的乙基磺原酸酯的反应转化率也较高。此外,由投料比为1:1和1:4的聚合物乙基磺原酸钾取代后的核磁谱可计算出各共聚组分的比例分别为1:1.09和1:4.5。

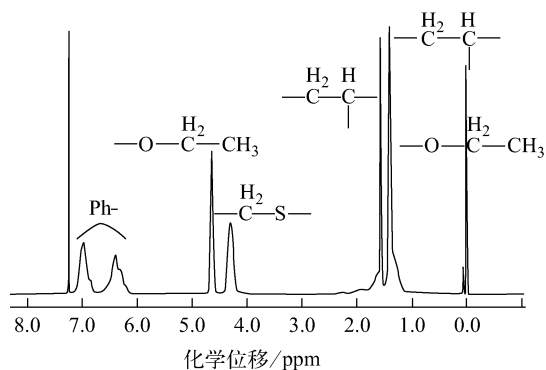


图5 聚合物3的核磁共振氢谱

Fig. 5 ^1H NMR spectrum of polymer 3

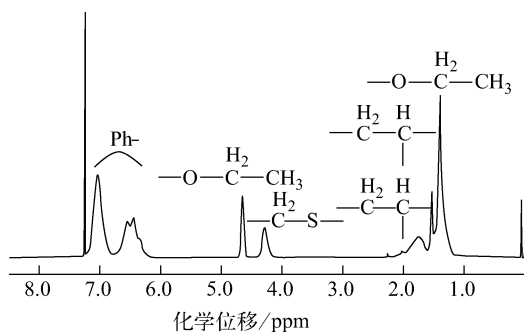


图6 聚合物4中投料比1:2共聚物的核磁共振氢谱

Fig. 6 ^1H NMR spectrum of copolymer 4 with a feed ratio of 1:2

用 VARIOEL CUBE 型元素分析仪检测了硫掺杂均聚物和不同比例共聚物的含硫量,依次为 21.404% (均聚物)、12.328% (投料比1:1)、11.916% (投料比1:2)、5.259% (投料比1:4),并计算得出聚合物中硫原子的原子百分含量分别为 6.577%、3.160%、2.486%、1.285%。按照投料比计算出的理论硫原子的原

子百分含量应为 7.143%、4.455%、3.333%、2.174%。实测值与理论值间有一定偏差,这可能主要是由于聚合物中各组分比例与投料比有一定差异或测量误差造成的,而从其核磁共振谱计算出的各聚合物中硫原子百分含量则更接近理论值。凝胶渗透色谱检测硫代物的相对分子质量(M_r)及其分布(DPI)分别为:均聚物, $M_r=17.05\times 10^4$,DPI=2.45;投料比1:1共聚物, $M_r=29.13\times 10^4$,DPI=1.819;投料比1:2共聚物, $M_r=11.46\times 10^4$,DPI=2.277;投料比1:4共聚物, $M_r=12.12\times 10^4$,DPI=3.819。

此外,还对该聚合物的成膜性能进行了初步研究。结果表明,该聚合物在甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃等溶剂中有很好的溶解性,并具有很好的成膜性能,可用甩胶法成膜,得到无色透明薄膜。用原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行了检测,图7和8所示分别为硫掺杂后均聚物与1:2共聚物薄膜的原子力显微镜图片。

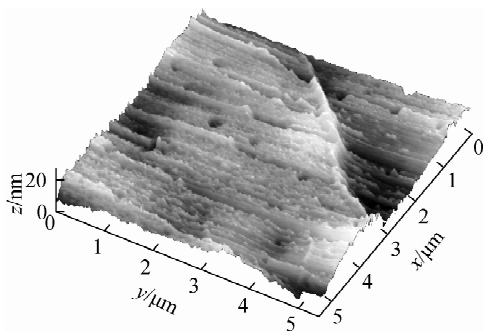


图7 聚合物3薄膜的AFM图片

Fig. 7 AFM image for polymer film No. 3

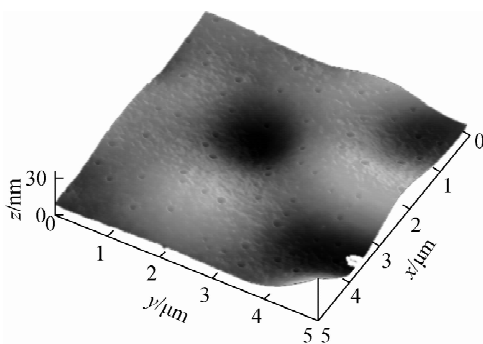


图8 聚合物4中1:2共聚物薄膜的AFM图片

Fig. 8 AFM image for polymer film No. 4 with a feed ratio of 1:2

由图 7、8 可见,掺硫后的聚合物均具有优良的成膜性能,薄膜的表面光洁度较高,最大高低差为 20~30 nm。

3 结论

本工作研究了一种新型掺杂硫聚苯乙烯的简便制备方法。该方法操作简单,条件温和,所得聚合物成膜性能好,可根据需要方便调节 S 原子的掺杂量,并可实现高量掺杂。采用该方法有望为 ICF 靶研究制备性能优良的硫元素示踪材料。

参考文献:

- [1] 刘才林,张林,唐永健. 惯性约束聚变靶材料的聚苯乙烯掺杂技术[J]. 材料导报,1995(2):58-61.
LIU Cailin, ZHANG Lin, TANG Yongjian. Polystyrene doping techniques of inertial confinement fusion target materials [J]. Materials Review, 1995(2): 58-61(in Chinese).
- [2] 丁建旭,廖其龙,杨定明. 激光惯性约束聚变聚苯乙烯靶材料研究进展[J]. 材料导报,2006,20(z1):226-228.
DING Jianxu, LIAO Qilong, YANG Dingming. Progress of study on polystyrene target in inertial confinement fusion[J]. Materials Review, 2006, 20(z1): 226-228(in Chinese).
- [3] TANK R, PATHAK U, SINGH, et al. A convenient one step preparation of crosslinked polystyrene mercaptomethyl resin [J]. Reactive & Functional Polymers, 2009, 69: 224-228.
- [4] SHAW J E. Preparation of thiophenols from unactivated aryl chlorides and sodium alkanethiolates in N-methyl-2-pyrrolidone [J]. Journal of Organic Chemistry, 1991, 56: 3 728-3 729.
- [5] GIOLANDO D M, KIRSCHBAUM K. An efficient one-pot synthesis of 1, 2-benzenedithiol from bennenethiol [J]. Synthesis, 1992: 451-452.
- [6] CHIO J, YOON N M. Direct synthesis of thiols from halides and epoxies using hydrosulfide exchange resin in methanol [J]. Synthesis, 1995: 373-374.
- [7] YU Z, VERKADE J G. Reductive desulfurization of organosulfur compounds with sodium in liquid ammonia [J]. Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1998, 133: 79-82.
- [8] GARAMSZEGI L, DONZEL C, CARROT G, et al. Synthesis of thiol end-functional polystyrene via atom transfer radical polymerization [J]. Reactive & Functional Polymers, 2003, 55: 178-183.
- [9] NUYKEN N, HOFINGER M. New sulfur containing polymers [J]. Polymer Bulletin, 1984, 4: 75-82.