



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116535552 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 29

(21) 申请号 202310369429.7

C08F 4/10 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.07

C08F 4/50 (2006.01)

C08F 4/26 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116535552 A

(56) 对比文件

CN 108546311 A, 2018.09.18

CN 106749778 A, 2017.05.31

JP 2003183314 A, 2003.07.03

(43) 申请公布日 2023.08.04

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

Bai, Liangjiu. Iron-Mediated AGET ATRP

of Styrene in the Presence of Catalytic

Amounts of Base. MACROMOLECULES. 2010, 第43

卷 (第22期), 9283-9290.

(72) 发明人 颜彬航 邓天宇

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11201

专利代理人 黄德海

审查员 寿建宏

(51) Int. Cl.

C08F 112/08 (2006.01)

C08F 112/14 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种低分子量聚苯乙烯的合成方法

(57) 摘要

本发明提供了一种低分子量聚苯乙烯的合成方法, 涉及高分子阻燃剂的合成技术领域。本发明使用锌系或铁系催化体系, 使用苄基或烯丙基卤代烃作为自由基引发剂, 诱导苯乙烯发生传统的自由基聚合, 合成低分子量聚苯乙烯, 本发明合成的聚苯乙烯重均分子量介于2000~10000之间, 分子量分布窄, 小于2。本发明具有以下优点: 反应过程无需严格除水除氧, 对反应装置要求低, 流程简单, 工艺成本低; 采用的锌系或铁系催化体系相对于传统的有机锂催化剂更安全稳定, 对人体和环境危害更小; 采用的苄基或烯丙基卤代烃作为自由基引发剂, 相对于传统的过氧化苯甲酰等自由基引发剂无爆炸风险, 安全性更高。

1. 一种低分子量聚苯乙烯的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

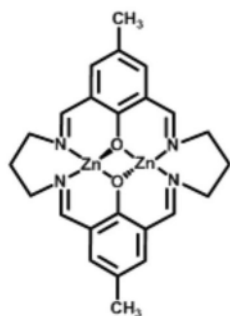
将单体、自由基引发剂和催化剂混合,进行聚合反应,得到低分子量聚苯乙烯;所述聚合反应的温度为40~140℃;

所述单体为苯乙烯或取代苯乙烯;

所述自由基引发剂为3-碘-1-丙烯;

所述催化剂为锌系催化剂或铁系催化剂;

所述锌系催化剂为氧化锌、溴化锌、乙酰丙酮锌或式3所示锌配合物;



式 3;

所述铁系催化剂为氧化铁或硝酸铁。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,所述单体和自由基引发剂的质量比为(20~20000):(1~100)。

3. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,所述单体和催化剂的质量比为(1000~1000000):(1~30)。

4. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,所述聚合反应的时间为0.1~120小时。

5. 根据权利要求1或4所述的合成方法,其特征在于,所述聚合反应后,还包括对所得反应产物进行后处理;所述后处理包括:将所述反应产物溶解到聚苯乙烯的良溶剂中,过滤除去不溶固体杂质,将所得滤液进行浓缩,浓缩液倒入聚苯乙烯的不良溶剂中进行沉降,过滤,对所得固体进行干燥,得到低分子量聚苯乙烯。

6. 根据权利要求1或4所述的合成方法,其特征在于,所述聚合反应前还包括用氮气置换反应容器中的空气。

7. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,所述低分子量聚苯乙烯的重均分子量介于2000~10000之间,分子量分布小于2。

## 一种低分子量聚苯乙烯的合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子阻燃剂的合成技术领域,尤其涉及一种低分子量聚苯乙烯的合成方法。

### 背景技术

[0002] 低分子量聚苯乙烯是用于合成高分子溴系阻燃剂的主要原料。高分子溴系阻燃剂是世界范围内使用量最大的有机阻燃剂。这种阻燃剂目前面临的最大问题是与被阻燃的基材之间相容性差,容易析出挂霜,导致阻燃性能下降以及材料的机械性能变差,容易断裂或者出现焊缝等。相容性差的主要原因是阻燃剂与高分子材料的之间的粘接力较差,界面能量较高。根据热力学,当两种液体混合时的相容性是通过吉布斯自由能来衡量的,如式(1):

[0003]  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  式(1)

[0004]  $\Delta G > 0$ ,不相容; $\Delta G < 0$ ,相容。分析这个公式,当两种液体混合时,混合热是吸热的,所以焓变 $\Delta H$ 为正值。若熵增加,则熵变 $\Delta S$ 增加,才能令 $\Delta G < 0$ 。被阻燃的基材的有序性较高,因此熵增较小。所以只有降低阻燃剂的分子量,增加它的熵,才能增加两者的相容性。因此,低分子量聚苯乙烯的合成对于溴系阻燃剂发展具有重要意义。

[0005] 低分子量聚苯乙烯的合成方法目前主要包括阴离子聚合方式和原子转移自由基聚合(ATRP)和传统自由基聚合方式。这几种方式对于原料纯度和工艺流程的要求颇高。例如CN101240046A采用ATRP方式制得低聚苯乙烯,但是该过程对反应条件要求较高,需要借助真空泵以及额外添加脱水剂来除水除氧,对反应装置要求高,流程复杂;且其所需的低价金属催化剂不易储存,导致工艺成本较高。CN109415458A使用阴离子聚合方式合成了低聚苯乙烯,在此过程中使用了有机锂试剂,有机锂试剂的性质极其不稳定,容易引发事故,因此该工艺存在较大的安全风险。传统的自由基聚合只能生产中等分子量聚苯乙烯(重均分子量约为40000~80000道尔顿),用此材料制备出的阻燃剂性能不佳,因此传统的自由基聚合方式鲜少用于低分子量聚苯乙烯的合成。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种低分子量聚苯乙烯的合成方法,本发明反应过程无需严格除水除氧,对反应装置要求低,流程简单,工艺成本低;不使用有机锂催化剂,安全性更高。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0008] 本发明提供了一种低分子量聚苯乙烯的合成方法,包括以下步骤:

[0009] 将单体、自由基引发剂和催化剂混合,进行聚合反应,得到低分子量聚苯乙烯;所述聚合反应的温度为40~140℃;

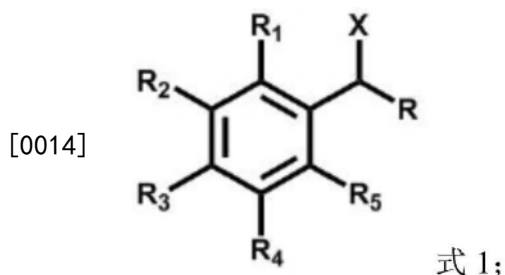
[0010] 所述单体为苯乙烯或取代苯乙烯;

[0011] 所述自由基引发剂为苄基卤代烃或烯丙基卤代烃;

[0012] 所述催化剂为锌系催化剂或铁系催化剂;所述锌系催化剂为锌的氧化物、锌盐和

锌配合物中的一种或多种;所述铁系催化剂为铁的氧化物、铁盐和铁配合物中的一种或多种。

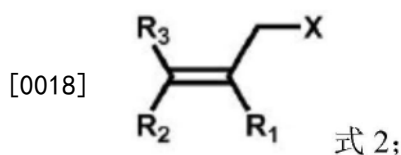
[0013] 优选的,所述苄基卤代烃具有式1所示结构:



[0015] 式1中, X=Br、I或Cl;

[0016] R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>独立地选自-H、-CH<sub>3</sub>、-Br、-I、-Cl和-OCH<sub>3</sub>中的一种。

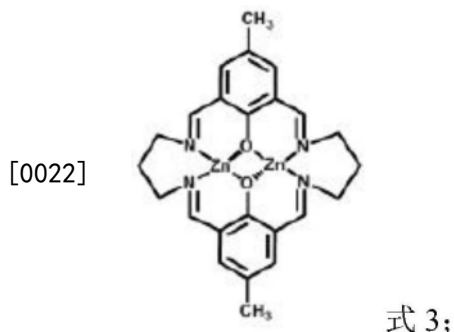
[0017] 优选的,所述烯丙基卤代烃具有式2所示结构:



[0019] 式2中, X=Br、I或Cl;

[0020] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>独立地选自-H、-CH<sub>3</sub>、-Br、-I、-Cl和-OCH<sub>3</sub>中的一种。

[0021] 优选的,所述锌的氧化物包括氧化锌;所述锌盐包括溴化锌、硫酸锌和草酸锌中的一种或多种;所述锌配合物包括乙酰丙酮锌、乙二胺四乙酸锌钠和式3所示锌配合物中的一种或多种;



[0023] 所述铁的氧化物包括氧化铁;所述铁盐包括溴化铁、硝酸铁和硫化铁中的一种或多种;所述铁配合物包括三乙酰丙酮铁、六氰合铁酸钾和硫氰合铁中的一种或多种。

[0024] 优选的,所述单体和自由基引发剂的质量比为(20~20000):(1~100)。

[0025] 优选的,所述单体和催化剂的质量比为(1000~1000000):(1~30)。

[0026] 优选的,所述聚合反应的时间为0.1~120小时。

[0027] 优选的,所述聚合反应后,还包括对所得反应产物进行后处理;所述后处理包括:将所述反应产物溶解到聚苯乙烯的良溶剂中,过滤除去不溶固体杂质,将所得滤液进行浓缩,浓缩液倒入聚苯乙烯的不良溶剂中进行沉降,过滤,对所得固体进行干燥,得到低分子量聚苯乙烯。

[0028] 优选的,所述聚合反应前还包括用氮气置换反应容器中的空气。

[0029] 优选的,所述低分子量聚苯乙烯的重均分子量介于2000~10000之间,分子量分布

小于2。

[0030] 本发明提供了一种低分子量聚苯乙烯的合成方法,包括以下步骤:将单体、自由基引发剂和催化剂混合,进行聚合反应,得到低分子量聚苯乙烯;所述聚合反应的温度为40~140℃;所述单体为苯乙烯或取代苯乙烯;所述自由基引发剂为苄基卤代烃或烯丙基卤代烃;所述催化剂为锌系催化剂或铁系催化剂;所述锌系催化剂为锌的氧化物、锌盐和锌配合物中的一种或多种;所述铁系催化剂为铁的氧化物、铁盐和铁配合物中的一种或多种。

[0031] 本发明使用锌系或铁系催化体系,使用苄基或烯丙基卤代烃作为自由基引发剂,诱导苯乙烯发生传统的自由基聚合,合成低分子量聚苯乙烯,本发明合成的聚苯乙烯重均分子量介于2000~10000之间,分子量分布窄,小于2。

[0032] 本发明的优点在于:1、反应过程无需严格除水除氧,对反应装置要求低,流程简单,工艺成本低。2、采用的锌系或铁系催化体系相对于传统的有机锂催化剂更安全稳定,对人体和环境危害更小。3、采用的苄基或烯丙基卤代烃作为自由基引发剂,相对于传统的过氧化苯甲酰等自由基引发剂无爆炸风险,安全性更高。

## 附图说明

[0033] 图1~图14依次为实施例1~14的凝胶渗透色谱(GPC)图谱。

## 具体实施方式

[0034] 本发明提供了一种低分子量聚苯乙烯的合成方法,包括以下步骤:

[0035] 将单体、自由基引发剂和催化剂混合,进行聚合反应,得到低分子量聚苯乙烯;所述聚合反应的温度为40~140℃;

[0036] 所述单体为苯乙烯或取代苯乙烯;

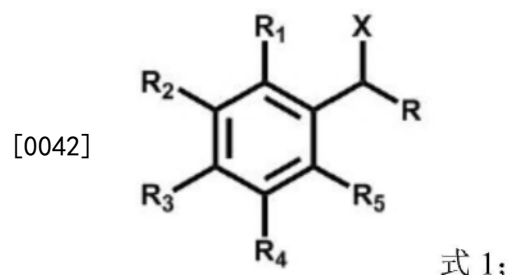
[0037] 所述自由基引发剂为苄基卤代烃或烯丙基卤代烃;

[0038] 所述催化剂为锌系催化剂或铁系催化剂;所述锌系催化剂为锌的氧化物、锌盐和锌配合物中的一种或多种;所述铁系催化剂为铁的氧化物、铁盐和铁配合物中的一种或多种。

[0039] 在本发明中,未经特殊说明,所用原料均为本领域熟知的市售商品。

[0040] 在本发明中,所述单体为苯乙烯或取代苯乙烯。本发明对所述取代苯乙烯的种类没有特殊要求,本领域熟知的苯环上具有取代基的苯乙烯均可,具体的,如4-溴苯乙烯、1,4-二溴苯乙烯、1,2,3-三溴苯乙烯、2,3,4-三溴苯乙烯、1,2,4-三溴苯乙烯。

[0041] 在本发明中,所述自由基引发剂为苄基卤代烃或烯丙基卤代烃;所述苄基卤代烃优选具有式1所示结构:

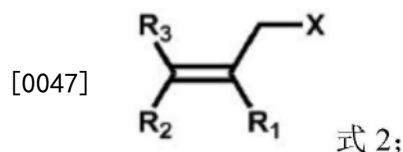


[0043] 式1中,X=Br、I或Cl;

[0044]  $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 和 $R_5$ 独立地选自  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-Cl$ 和 $-OCH_3$ 中的一种。

[0045] 在本发明中,所述苄基卤代烃更优选为1-溴乙基苯。

[0046] 在本发明中,所述烯丙基卤代烃优选具有式2所示结构:



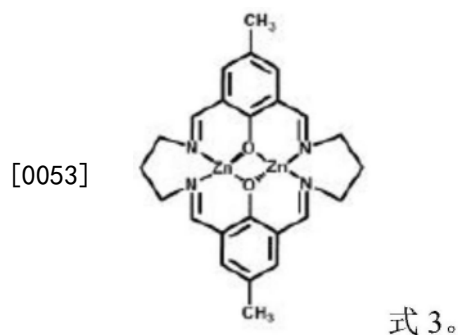
[0048] 式2中,  $X = Br$ 、 $I$ 或 $Cl$ ;

[0049]  $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 独立地选自  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-Cl$ 和 $-OCH_3$ 中的一种。

[0050] 本发明采用的苄基或烯丙基卤代烃作为自由基引发剂,相对于传统的过氧化苯甲酰等自由基引发剂无爆炸风险,安全性更高。

[0051] 在本发明中,所述催化剂为锌系催化剂或铁系催化剂;所述锌系催化剂为锌的氧化物、锌盐和锌配合物中的一种或多种;所述铁系催化剂为铁的氧化物、铁盐和铁配合物中的一种或多种。在本发明中,所述锌的氧化物优选包括氧化锌;所述锌盐优选包括溴化锌、硫酸锌和草酸锌中的一种或多种;所述锌配合物优选包括乙酰丙酮锌、乙二胺四乙酸锌钠和

[0052] 式3所示锌配合物中的一种或多种。



[0054] 在本发明中,所述铁的氧化物优选包括氧化铁;所述铁盐优选包括溴化铁、硝酸铁和硫化铁中的一种或多种;所述铁配合物优选包括三乙酰丙酮铁、六氰合铁酸钾和硫氰合铁中的一种或多种。本发明采用的锌系或铁系催化体系相对于传统的有机锂催化剂更安全稳定,对人体和环境危害更小。

[0055] 在本发明中,所述单体和自由基引发剂的质量比优选为  $(20 \sim 20000) : (1 \sim 100)$ ,更优选为  $200:1$ 。

[0056] 在本发明中,所述单体和催化剂的质量比优选为  $(1000 \sim 1000000) : (1 \sim 30)$ ,更优选为  $100000:9$ 。

[0057] 本发明对所述单体、自由基引发剂和催化剂混合的过程没有特殊要求,本领域熟知的能够将各原料混合均匀的方式均可,具体的如搅拌均匀。

[0058] 所述聚合反应前,本发明优选用氮气置换反应容器中的空气。在本发明中,通入氮气的流速优选为  $20 \sim 60 \text{ mL/min}$ ,时间优选为  $30 \sim 60 \text{ min}$ 。

[0059] 在本发明中,所述聚合反应的温度为  $40 \sim 140^\circ\text{C}$ ,优选为  $50 \sim 120^\circ\text{C}$ ,更优选为  $65 \sim 100^\circ\text{C}$ ;所述聚合反应的时间优选为  $0.1 \sim 120$  小时,更优选为  $5 \sim 100$  小时,进一步优选为  $10 \sim 50$  小时,最优选为  $24 \sim 36$  小时。

[0060] 完成所述聚合反应后,本发明不进行任何后处理,直接得到低分子量聚苯乙烯或对所得反应产物进行后处理,得到纯度更高的低分子量聚苯乙烯。

[0061] 当进行后处理时,所述后处理优选包括:将所述反应产物溶解到聚苯乙烯的良溶剂中,过滤除去不溶固体杂质,将所得滤液进行浓缩,浓缩液倒入聚苯乙烯的不良溶剂中进行沉降,过滤,对所得固体进行干燥,得到低分子量聚苯乙烯。在本发明中,所述良溶剂优选包括四氢呋喃或氯仿;所述不良溶剂优选包括甲醇、乙醚、正己烷、正庚烷或正辛烷。本发明通过后处理可以除去金属离子催化剂。

[0062] 在本发明中,所述低分子量聚苯乙烯的重均分子量优选介于2000~10000之间,分子量分布优选小于2,具有分子量低、分子量分布范围窄的优势。

[0063] 下面结合实施例对本发明提供的低分子量聚苯乙烯的合成方法进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

#### [0064] 实施例1

[0065] 将1mg氧化锌、0.01g 1-溴乙基苯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在65℃保温48小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量为3122,分散系数为1.6(见图1)。

#### [0066] 实施例2

[0067] 将1mg氧化锌、0.05g 1-溴乙基苯和1g商购4-溴苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在65℃保温48小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的淡黄色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量的聚4-溴苯乙烯。经凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量为9675,分散系数为1.5(见图2)。

#### [0068] 实施例3

[0069] 将1mg氧化锌、0.01g 1-(溴甲基)苯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在65℃保温48小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃下浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量为2816,分散系数为1.7(见图3)。

#### [0070] 实施例4

[0071] 将1mg溴化锌、0.01g 1-溴乙基苯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在65℃下保温48小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃下浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量为3990,分散系数为1.5(见图4)。

#### [0072] 实施例5

[0073] 将9mg溴化锌、0.05g 1-溴乙基苯和10g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气50min后,在65℃保温24小时进行聚合反应。反应结束后,用40mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃浓缩至20mL后,加入200mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量为5699,分散系数为1.3(见图5)。

[0074] 实施例6

[0075] 将1mg氧化锌、0.01g 1-溴乙基苯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在140℃保温2小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃下浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量为2728,分散系数为1.7(见图6)。

[0076] 实施例7

[0077] 将9mg溴化锌、0.05g 1-溴乙基苯和10g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气50min后,在65℃保温24小时进行聚合反应。反应结束后,用40mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃浓缩至10mL后,加入200mL的正己烷,通过过滤和离心收集产生的乳白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量为7462,分散系数为2.6(见图7)。

[0078] 实施例8

[0079] 将9mg乙酰丙酮锌、0.05g 1-溴乙基苯和10g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气50min后,在65℃保温24小时进行聚合反应。反应结束后,用40mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃浓缩至20mL后,加入200mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量为8216,分散系数为1.3(见图8)。

[0080] 实施例9

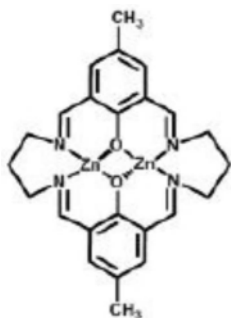
[0081] 22环Robson型配体双核锌催化剂制备方法参考引文Inorg.Chem.44,147-157(2005)和Aust.J.Chem.,23,2225-2236(1970),具体步骤如下:在25mL圆底烧瓶中,将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.446g,1.5mmol)溶解在5mL甲醇中。向烧瓶中加入1,3-二氨基丙烷(0.111g,0.75M,2mL)和2-羟基-5-甲基间苯二甲醛(0.246g,0.2M,7.5mL)的甲醇溶液,搅拌形成澄清溶液。在室温下静置两天后,收集结晶出的黄色板状晶体。室温下真空干燥后即为22环Robson型配体双核锌催化剂。

[0082] 将15mg自制的22环Robson型配体双核锌催化剂(结构见式3),0.05g 1-溴乙基苯和10g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气50min后,在65℃保温24小时进行聚合反应。反应结束后,用40mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃浓缩至20mL后,加入200mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱



(GPC) 测定重均分子量为9640,分散系数为1.8 (见图9)。

[0083]



式 3

[0084] 实施例10

[0085] 将1mg氧化锌、0.01g 1-溴乙基苯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在85℃下保温48小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的低分子量聚苯乙烯固体,然后不进行后处理步骤,直接经凝胶渗透色谱 (GPC) 测定重均分子量为2872,分散系数为1.6 (见图10)。

[0086] 实施例11

[0087] 将0.3mg氧化铁、0.01g 1-溴乙基苯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在50℃保温48小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱 (GPC) 测定重均分子量为2927,分散系数为1.5 (见图11)。

[0088] 实施例12

[0089] 将0.3mg硝酸铁、0.01g 1-溴乙基苯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在50℃保温48小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱 (GPC) 测定重均分子量为3215,分散系数为1.6 (见图12)。

[0090] 实施例13

[0091] 将1mg氧化锌、0.01g 1-氯乙基苯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在65℃保温48小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱 (GPC) 测定重均分子量为5487,分散系数为1.7 (见图13)。

[0092] 实施例14

[0093] 将1mg氧化锌、0.005g 3-碘-1-丙烯和1g商购苯乙烯加入反应器中匀速搅拌,通入30mL/min流速的氮气置换反应器内空气30min后,在45℃保温72小时进行聚合反应。反应结束后,用10mL四氢呋喃溶解反应得到的固体,然后过滤除去未溶的固体杂质。收集的滤液在50℃浓缩至3mL后,加入30mL的甲醇,通过抽滤收集产生的白色沉淀,干燥至恒重后即为低分子量聚苯乙烯。经凝胶渗透色谱 (GPC) 测定重均分子量为6544,分散系数为1.8 (见图14)。

[0094] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应

视为本发明的保护范围。

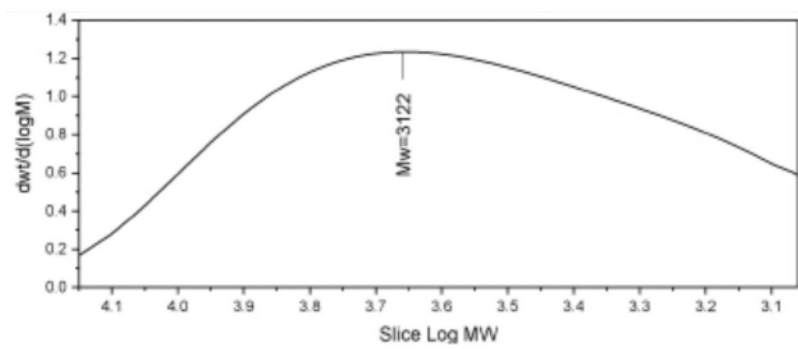


图1

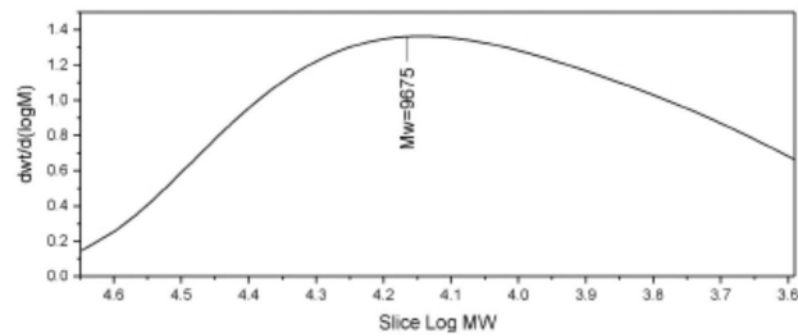


图2

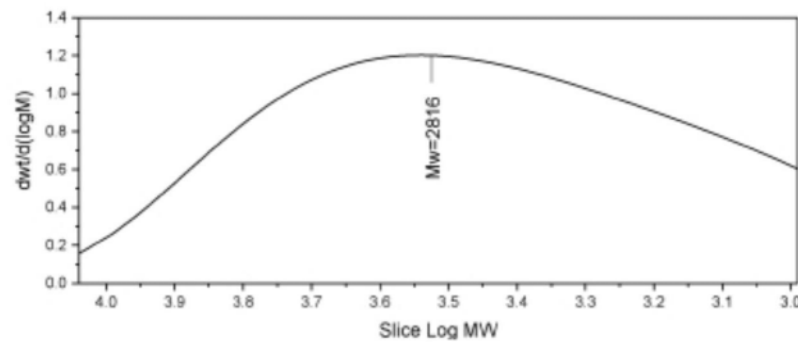


图3

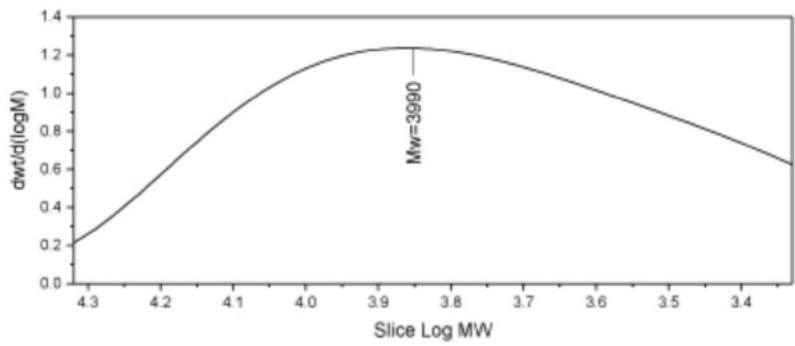


图4

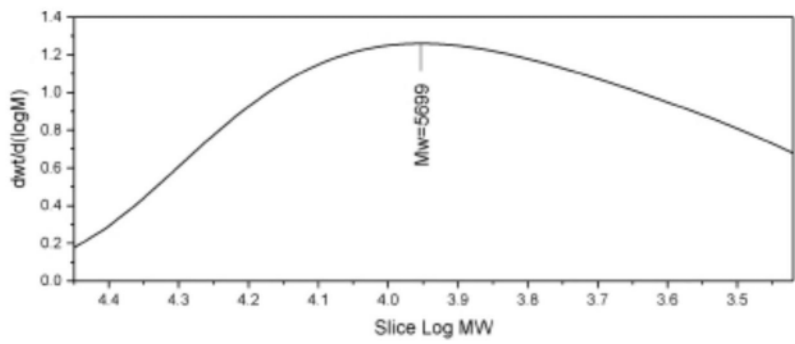


图5

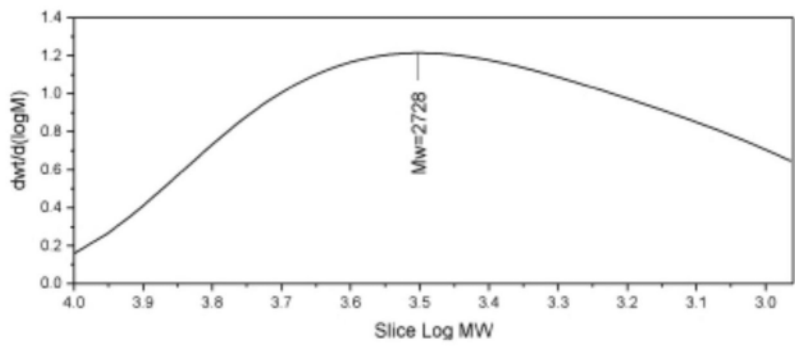


图6

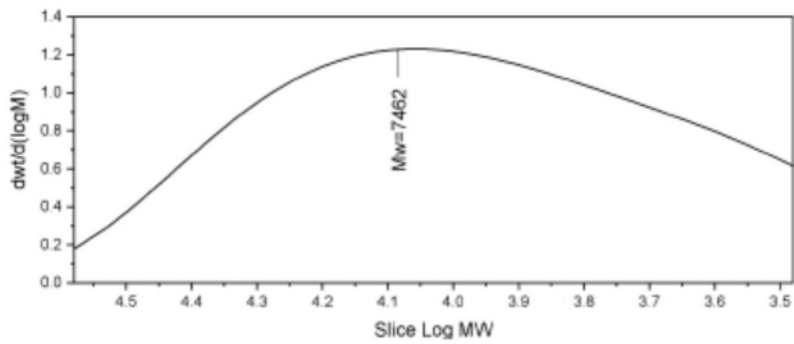


图7

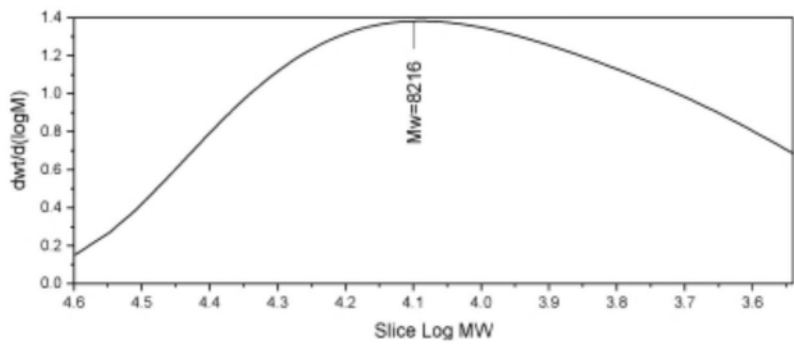


图8

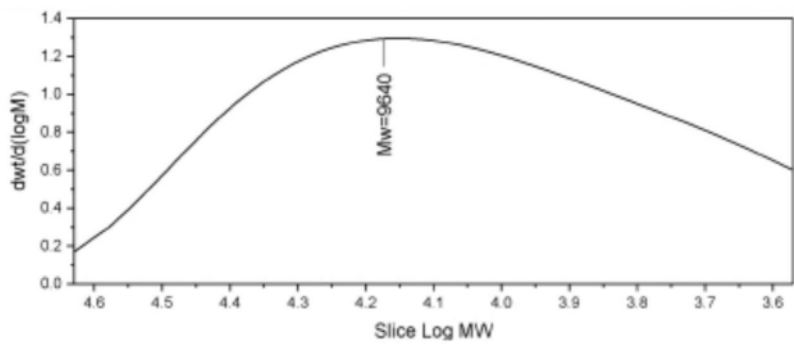


图9

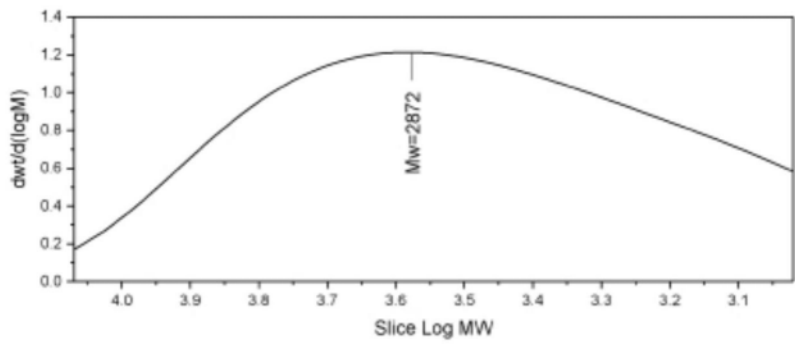


图10

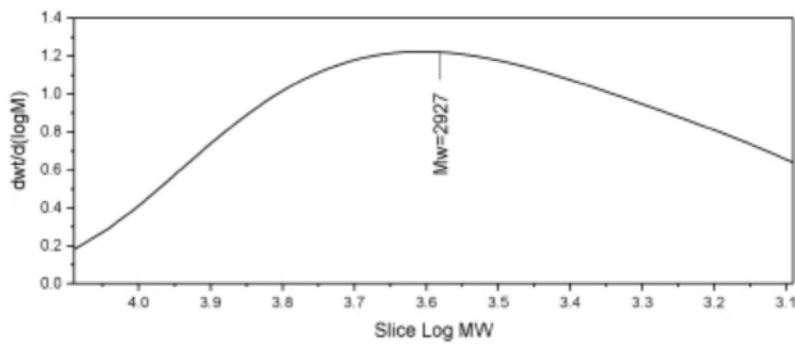


图11

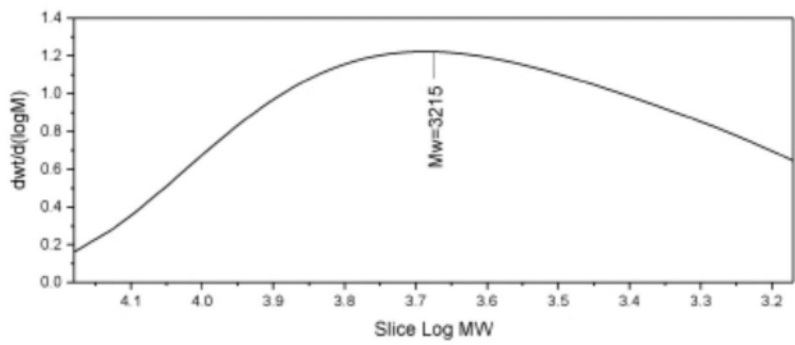


图12

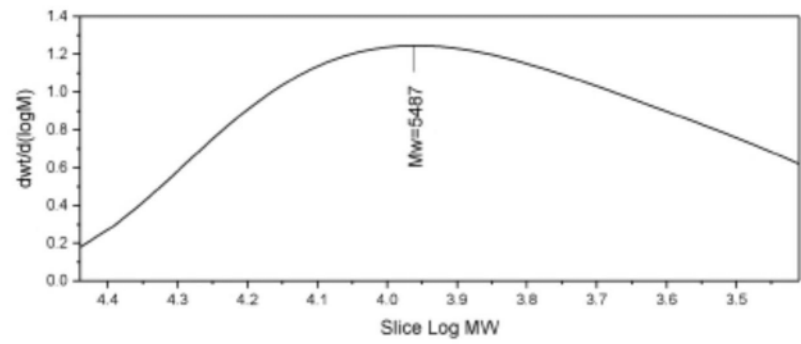


图13

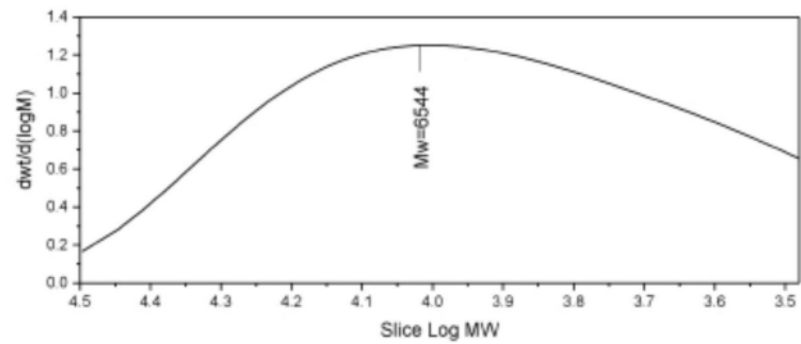


图14