

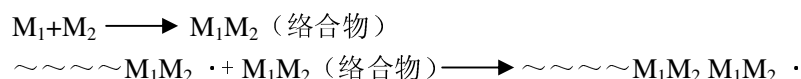
实验 11 苯乙烯-顺丁烯二酸酐的交替共聚

一、目的要求

- 1、了解苯乙烯与顺丁烯二酸酐发生自由基交替共聚的基本原理。
- 2、掌握自由基溶液聚合的实施方法及聚合物析出方法。
- 3、学会除氧、充氮以及隔绝空气条件下的物料转移和聚合方法。

二、基本原理

顺丁烯二酸酐由于空间位阻效应在一般条件下很难发生均聚,而苯乙烯由于共轭效应很容易均聚,当将上述两种单体按一定配比混合后在引发剂作用下却很容易发生共聚,而且共聚产物具有规整的交替结构,这与两种单体的结构有关。顺丁烯二酸酐双键两端带有两个吸电子能力很强的酸酐基团,使酸酐中的碳碳双键上的电子云密度降低而带部分的正电荷,而苯乙烯是一个大共轭体系,在正电性的顺丁烯二酸酐的诱导下,苯环的电荷向双键移动,使碳碳双键上的电子云密度增加而带部分的负电荷。这两种带有相反电荷的单体构成了受电子体(Acceptor)-给电子体(Donor)体系,在静电作用下很容易形成一种电荷转移络合物,这种络合物可看作一个大单体,在引发剂作用下发生自由基共聚合,形成交替共聚的结构。如下式所示。



另外,由 e 值和竞聚率亦可判定两种单体所形成的共聚物结构。由于苯乙烯的 e 值为 -0.8 而顺丁烯二酸酐的 e 值为 2.25 , 二者相差很大, 因此发生交替共聚的趋势很大。在 60°C 时苯乙烯 (M_1) -顺丁烯二酸酐 (M_2) 的竞聚率分别为 0.01 和 0 , 由共聚组成微分方程可得

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}, \text{ 当惰性单体顺丁烯二酸酐的用量远大于易均聚单体苯乙烯时,}$$

$r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$ 趋于零, 共聚反应趋于生成理想的交替结构。

两单体的结构决定了所生成的交替共聚物, 不溶于非极性或极性较小的溶剂, 如四氯化碳、氯仿、苯、甲苯等, 而可溶于极性较强的四氢呋喃、二氧六环、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯等。鉴于上述特点, 制备苯乙烯-顺丁烯二酸酐交替共聚物采用溶液聚合和沉淀聚合两种方法。本实验选用乙酸乙酯作溶剂, 采用溶液聚合的方法合成交替共聚物, 而后加入工业酒精使产物析出, 此方法只适用于实验室制备。

一、主要试剂和仪器

二、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	苯乙烯	除去阻聚剂, 纯度 99%	0.6ml
单体	顺丁烯二酸酐	A.R.	0.5g
引发剂	过氧化二苯甲酰	C.P., 重结晶精制	0.05g
溶剂	乙酸乙酯	C.P.	15ml
沉淀剂	工业酒精	工业级	15~20 ml

三、主要仪器

真空抽排装置一套（包括 油泵一台，安全瓶一只，干燥塔三个，氮气包一个，多口真空连接管一只）；恒温水浴槽；聚合瓶；溶剂加料管；注射器；止血钳；布氏漏斗；烧杯；表面皿。

四、实验步骤

五、称取 0.5g 顺丁烯二酸酐和 0.05g 过氧化二苯甲酰放入聚合瓶中（见实验 5 中图 2-5），再将聚合瓶连接在真空抽排装置上，进行抽真空和充氮气操作以排除瓶内空气，反复三次后，在充氮情况下将瓶取下，用止血钳夹住出料口。

六、用加料管量取 15ml 乙酸乙酯，在保证不进入空气的情况下加入到已充氮的聚合瓶中，充分摇晃使固体溶解。再用注射器将 0.6ml 苯乙烯加入到聚合瓶中，充分摇匀。

1、将聚合瓶用单爪夹夹住放入 80℃水浴中，不时摇晃，在反应 15min 之内注意放气三次，以防止聚合瓶盖被冲开。一小时后结束反应。

2、将聚合瓶取出，室温冷却，再用冷水冷却至室温。然后将瓶盖打开，将聚合液倒入烧杯内，一边搅拌一边加入工业酒精，出现白色沉淀至聚合物全部析出。用布氏漏斗在水泵上抽滤，产物置于通风柜中晾干，称量，计算产率。

七、结果与讨论

八、记录反应物实际加入量，每隔 10min 记录一次反应情况。

2、根据所得产物质量计算反应产率。

3、思考题

(1) 说明苯乙烯-顺丁烯二酸酐交替共聚原理并写出共聚物结构式？如何用化学分析法和仪器分析法确定共聚物结构？

(2) 如果苯乙烯和顺丁烯二酸酐不是等物质的量投料，如何计算产率？

(3) 比较溶液聚合和沉淀聚合的优缺点？

九、试验拓展

十、苯乙烯-顺丁烯二酸酐交替物经水解可制成溶于水的树脂，该树脂可用作表面活性剂、光亮剂和成膜剂等，无毒安全。其制备方法很简单：称取 0.5g 5%NaOH 水溶液 3ml 加入试管中，将试管放入 80℃恒温水浴中，不时用搅拌棒搅拌，至聚合物完全溶解，将产品倒入表面皿中，放入 80℃烘箱中干燥即得。

十一、顺丁烯二酸酐还可与苯并呋喃反应生成交替共聚物：聚[2,3(2,3-二氢苯并呋喃二基)-4-(2,5-二氧代一氧杂环戊二基)]。将顺丁烯二酸酐、氯苯、苯并呋喃和偶氮二异丁腈在氮气保护下加入两口烧瓶中，混合均匀，在恒温油浴中振荡反应，在这一过程中，共聚物逐渐分离出来，最后得到浅黄色的被溶剂溶胀的紧密块状聚合物。然后将反应物倒入甲苯中沉淀，用多孔漏斗在氮气保护下过滤，先后用甲苯和无水乙醚洗涤，减压干燥，即得白色粉状的交替共聚物。

十二、背景知识

工业生产多采用以苯为介质的沉淀聚合工艺，工艺简单、产率高、分子量高，但是苯的毒性很大，易造成对人身和环境的污染，若采用溶液聚合，聚合速率低，分子量小且后处理复杂。