

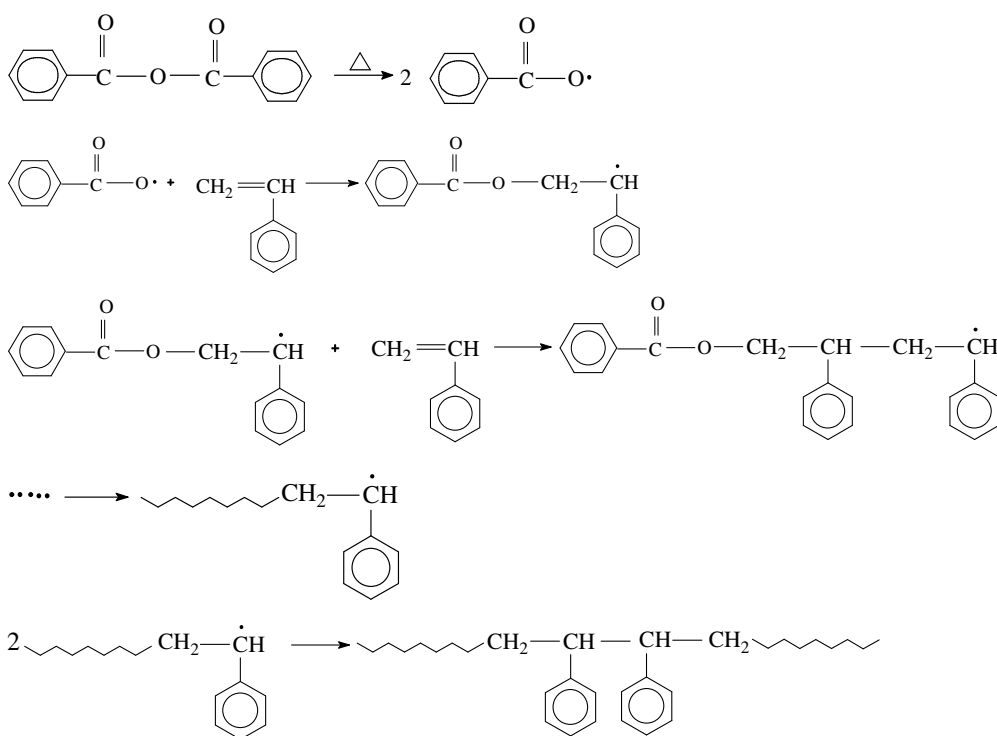
## 实验2 苯乙烯的悬浮聚合

### 一、目的要求

- 1、了解苯乙烯自由基聚合的基本原理。
- 2、掌握悬浮聚合的实施方法，了解配方中各组分的作用。
- 3、了解分散剂、升温速度、搅拌速度对悬浮聚合的影响。

### 二、基本原理

苯乙烯在水和分散剂作用下分散成液滴状，在油溶性引发剂过氧化二苯甲酰引发下进行自由基聚合，其反应历程如下：



悬浮聚合是由烯类单体制备高聚物的重要方法，由于水为分散介质，聚合热可以迅速排除，因而反应温度容易控制，生产工艺简单，制成的成品呈均匀的颗粒状，故又称珠状聚合，产品不经造粒可直接加工成型。

苯乙烯是一种比较活泼的单体，容易进行聚合反应。苯乙烯在水中的溶解度很小，将其倒入水中，体系分成两层，进行搅拌时，在剪切力作用下单体层分散成液滴，界面张力使液滴保持球形，而且界面张力越大形成的液滴越大，因此在作用方向相反的搅拌剪切力和界面张力作用下液滴达到一定的大小和分布。而这种液滴在热力学上是不稳定的，当搅拌停止后，液滴将凝聚变大，最后与水分层，同时聚合到一定程度以后的液滴中溶有的发粘聚合物亦可使液滴相粘结。因此，悬浮聚合体系还需加入分散剂。

悬浮聚合实质上是借助于较强烈的搅拌和悬浮剂的作用，将单体分散在单体不溶的介质（通常为水）中，单体以小液滴的形式进行本体聚合，在每一个小液滴内，单体的聚合过程与本体聚合相似，遵循自由基聚合一般机理，具有与本体聚合相同的动力学过程。由于单体在体系中被搅拌和悬浮剂作用，被分散成细小液滴，因此悬浮聚合又有其独到之处，即散热面积大，防止了在本体聚合中出现的不易散热的问题。由于分散剂的采用，最后的产物经分离纯化后可得到纯度较高的颗粒状聚合物。

### 三、主要试剂和仪器

#### 1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	苯乙烯	除去阻聚剂	15g
油溶性引发剂	过氧化二苯甲酰	C.P., 重结晶精制	0.3g
分散剂	聚乙烯醇	1799 水溶液 1.5 %	20ml
分散介质	水	去离子水	130 ml

#### 2、主要仪器

聚合装置一套（包括：250 ml 三口烧瓶一只，电动搅拌器一套，冷凝管一只，0~100℃ 温度计一只，加热套一套。如图 2-2 所示）；表面皿；吸管；20 ml 移液管；布氏漏斗；锥形瓶。

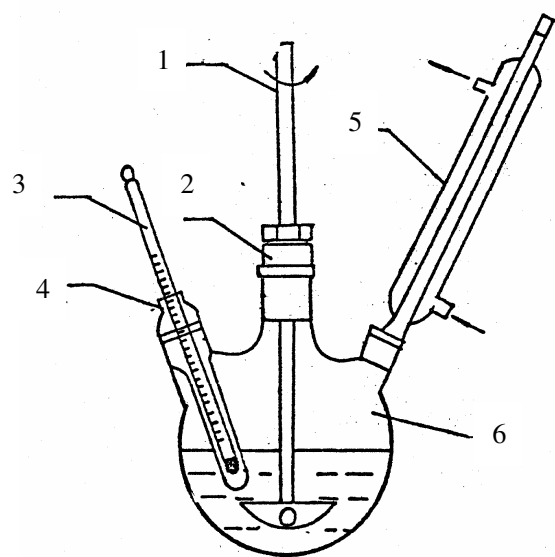


图 2-2 聚合装置图

- 1 搅拌器；2 聚四氟密封塞；3 温度计；  
4 温度计套管；5 冷凝管；6 三口烧瓶

### 四、实验步骤

1、安装装置 按图安装好实验装置，为保证搅拌速度均匀，整套装置安装要规范。尤其是搅拌器，安装后用手转动要求无阻力，转动轻松自如。本装置采用调压器，通过改变电压的方式来控制电机转速和加热温度，进而达到控制搅拌速度和聚合物温度的目的。

2、加料 用分析天平准确称取 0.3g 过氧化二苯甲酰放入 100 ml 锥形瓶中，再用移液管按配方量取苯乙烯，亦加入锥形瓶中，轻轻振荡，待过氧化二苯甲酰完全溶解后加入三口烧瓶。再加入 20ml 1.5 % 的聚乙烯醇溶液，最后用 130 ml 去离子水分别冲洗锥形瓶和量筒后加入三口烧瓶中。

3、聚合 通冷凝水，启动搅拌并控制在一恒定转速，在 20~30 分钟内将温度升至 85~90℃，开始聚合反应。在反应一个多小时以后，体系中分散的颗粒变得发粘，此时一定要注意控制好搅拌速度。在反应后期可将温度升至反应温度上限，以加快反应，提高转化率。当反应 1.5~2h 后，可用吸管取少量颗粒于表面皿中进行观察，如颗粒变硬发脆，可结束反应。

4、出料及后处理 停止加热，撤出电炉，一边搅拌一边用冷水将三口烧瓶冷却至室温，然后停止搅拌，取下三口烧瓶。产品用布氏漏斗过滤，并用热水洗数次。最后产品在 50℃ 鼓风干燥箱中烘干，称量，计算产率。

## 五、结果与讨论

1、每隔 15min 记录一次加热和搅拌电压、搅拌速度、聚合温度，其中升温、取样、颗粒变硬的时间和温度也要记录下来。

2、根据所得产物质量计算反应产率。

3、思考题

(1) 结合悬浮聚合的理论,说明配方中各组分的作用。如将此配方改为苯乙烯的单体或乳液聚合则需作那些改动，为什么？

(2) 分散剂作用原理是什么？其用量大小对产物粒子有何影响？

(3) 悬浮聚合对单体有何要求？聚合前单体应如何处理？

(4) 根据实验体会，指出在悬浮聚合中应特别注意哪些问题，采取什么措施？

## 六、实验拓展

1、苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯可发生悬浮共聚合，其共聚物是制备透明高抗冲性塑料 MBS 的原料之一，在恒比点附近投料可得组成均匀的共聚物。将 65ml 蒸馏水和 50g 浆状硫酸镁加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 250ml 三口瓶中，搅拌，加热至 95℃，使浆状硫酸镁均匀分散并活化约半小时，停止搅拌，逐步冷却至 70℃。一次性向反应瓶中加入含有引发剂的单体混合液（14g 甲基丙烯酸甲酯，16.5g 苯乙烯，0.3g 过氧化二苯甲酰），控制搅拌速度使单体分散呈珠状，反应温度保持在 70~75℃之间反应。然后吸取少量反应液滴入清水中，若有白色沉淀产生，则可以开始缓慢升温至 95℃再反应 3h，使珠状产物进一步硬化。结束反应，将反应液的上层清液倒出，加入适量稀硫酸，调 pH 至 1~1.5，此时有大量气泡产生，静置一段时间后，倾去上层酸液，用大量蒸馏水冲洗余下的珠状产物至中性，过滤，干燥，即得产品。将产物分别经氯仿溶解和在乙醇-苯(95:5)混合液中沉淀，重复 4~6 次以除去引发剂和未反应单体，所得沉淀物置于烘箱中 60℃干燥至恒重。然后将样品配制成不同浓度的二硫化碳溶液，在红外光谱仪上测定 650~750cm<sup>-1</sup> 范围内的红外谱图，由 699cm<sup>-1</sup> 处的吸光度查聚苯乙烯的标准浓度工作曲线，求得共聚物共聚组成。

2、亦可采用乳液聚合方法合成聚苯乙烯。将 0.3g 十二烷基磺酸钠和 125g 去离子水依次加入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 250ml 三口瓶中，搅拌并升温，待完全溶解后，加入 10g 苯乙烯和 0.3g 过硫酸铵，升温至 85~90℃反应 1.5h，冷却至 30~40℃时即可出料。产物可直接应用，也可破乳后得到固体产品：将乳液倒入烧杯，边搅拌边加 20~30ml 饱和 CaCl<sub>2</sub> 溶液进行破乳至无聚合物析出，抽滤，热水冲洗，干燥。

## 七、背景知识

1、苯乙烯自 1930 年工业化以来已有 70 多年的历史，由于它有很高的介电性能，在电器工业中有着广泛的应用，尤其是它的高频绝缘性能优异，因此它是很好的高频材料。由于其具有良好的透明性和力学强度及耐热性，因此在许多工业部门和日用品中也是用途极为广泛的一种高分子材料，它已成为世界上仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的第三大塑料品种。采用自由基悬浮法合成的聚苯乙烯称为发泡级聚苯乙烯(EPS)，最典型的配方是：100 份单体、200~300 份水、0.3~0.4 份过氧化二苯甲酰、0.02~0.045 份聚乙烯醇和 1 份滑石粉，在 85℃下反应 8h，而后在 105~110℃下熟化 4h，即可得相对分子质量 4~5 万的聚苯乙烯。产物用低沸点烃类发泡剂（如石油醚、戊烷、卤代烃等）浸渍制成可发性珠粒，当其受热至 90~110℃，

体积可增大 5~50 倍，成为泡沫塑料。泡沫聚苯乙烯导热系数低，吸水性小，防震性好，抗老化，且具有较高的抗压强度和良好的力学强度，加工方便，成本较低。聚苯乙烯泡沫塑料制品可用于建筑工业作顶层和隔层，冷藏工业作隔热材料及包装业作防震隔离材料。

2、苯乙烯类树脂按结构可划分成 20 多种，主要有通用级聚苯乙烯(GPPS)、发泡级聚苯乙烯(EPS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)等。用于挤塑或注射成型的通用级聚苯乙烯主要采用自由基连续本体聚合或加有少量溶剂的溶液聚合法生产，相对分子质量 100000~400000，相对分子质量分布 2~4，具有刚性大、透明性好、电绝缘性优良、吸湿性低、表面光洁度高、易成型等特点。高抗冲聚苯乙烯是由苯乙烯与顺丁橡胶或丁苯橡胶通过本体-悬浮法自由基接枝共聚而制成，它拓宽了通用级聚苯乙烯的应用范围，广泛用作包装材料，在、仪表、汽车零件以及医疗设备方面占有很大的市场，尤其在家用电器方面有取代 ABS 树脂的趋势。此外，还可利用苯乙烯制备离子交换树脂（苯乙烯-二乙烯基苯共聚物）AAS 树脂（丙烯酸丁酯-丙烯腈-苯乙烯共聚物）、MS 树脂（苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物）。

## 八、注意事项

1、开始时，搅拌速度不宜太快，避免颗粒分散的太细。

2、保温反应一个多小时时，由于此时颗粒表面黏度较大，极易发生粘结。故此时必须十分仔细的调节搅拌速度，千万不能使搅拌停止，否则颗粒将粘结成块。

3、悬浮聚合的产物颗粒的大小与分散剂的用量及搅拌速度有关，严格控制搅拌速度和温度是实验成功的关键。为了防止产物结团，可加入极少量的乳化剂以稳定颗粒。若反应中苯乙烯的转化率不够高，则在干燥过程中会出现小气泡，可利用在反应后期提高反应温度并适当延长反应时间来解决。