

实验 25 异丁烯的活性阳离子聚合

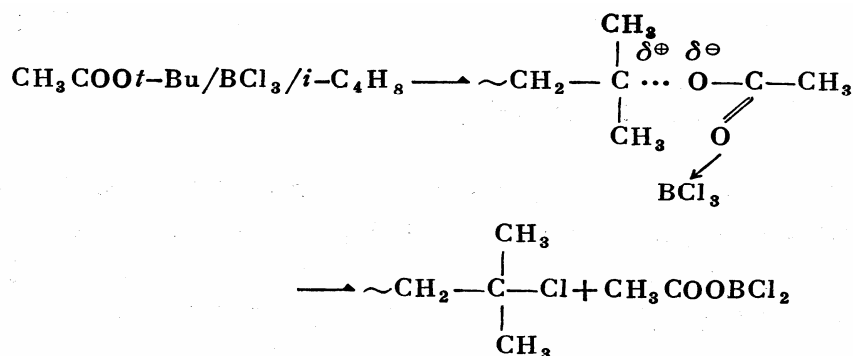
一、目的要求

- 1、了解阳离子活性聚合的基本原理。
- 2、了解阳离子活性聚合的基本配方、作用。
- 3、掌握阳离子活性聚合的基本聚合方法。

二、基本原理

对于正常的阳离子聚合而言，由于活性中心活性高，具有快引发、快增长、易转移、难终止的特点。为得到高分子聚合物，常需要在低温下反应。如工业上生产丁基橡胶，聚合温度为 -100°C 。

近年的研究表明，对某些聚合体系，存在着终止速率快于链转移速率（ $R_t > R_{tr}$ ）。通过控制终止，可以避免向单体的链转移反应。例如含一些特定官能团，如：氯、苯基、环戊二烯基、乙烯基等，在活性链向单体发生链转移之前就转移到增长链的碳阳离子上，形成末端含有官能基团的聚合物，这些聚合物又将进一步反应，形成具有活性聚合特点的阳离子活性聚合。其反应式可写为：



1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	异丁烯	聚合级	4 ml
引发剂	乙酸叔丁酯	AR	0.14 ml
	四氯化钛	AR	0.45 ml
溶剂	二氯甲烷	CP	30 ml
	干冰、乙醇		

2、主要仪器

100 ml 聚合瓶（同实验 12）、冰桶、止血钳、加料管、1ml 注射器二支、真空体系、高纯氮体系、煤气喷灯、医用厚壁乳胶管等。

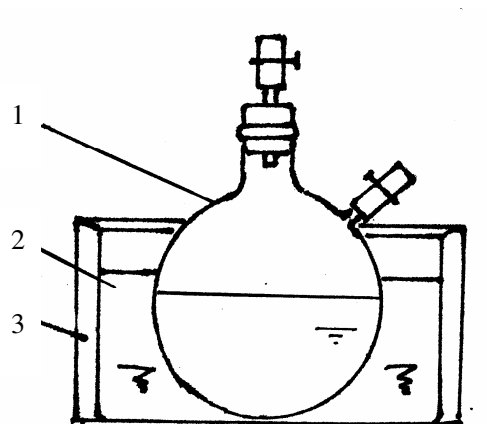


图 2-16 聚合装置

1、聚合瓶 2、乙醇-干冰溶液 3、冰桶

四、实验步骤

1、将聚合瓶通过医用厚壁乳胶管联接在真空体系和高纯氮体系上。在真空下用煤气喷灯加热,以赶走吸附在瓶壁上微量水分和空气,保持真空待聚合瓶冷却至室温时通入高纯氮。重复上述操作三次,在高纯氮正压下用止血钳夹住医用厚壁乳胶管,将封闭了的净化好的聚合瓶从真空体系和高纯氮体系取下备用。

在冰桶中加入乙醇,再逐步加入干冰至乙醇温度降至 -50°C 备用。

用移液管往聚合瓶中加入 30ml 二氯甲烷,置于冰桶中恒温至 -50°C ,用移液管加入异丁烯 4ml,用注射器往聚合瓶中加入乙酸叔丁酯 0.14 ml、四氯化钛 0.45 ml。

4、维持冰桶内乙醇温度在 -50°C ,反应 40 min。

5、聚合反应结束后,加入 0.5 ml 甲醇终止反应,用 50 ml 乙醇沉淀聚合物,过滤,干燥,称重。

五、实验拓展

1、相对分子质量~转化率曲线的测定

类似于阴离子活性聚合,阳离子活性聚合的一个特点是其相对分子质量随转化率的提高而线性增加。

加料前将净化好的聚合瓶(含止血钳夹和医用厚壁乳胶管)称重。全部加料结束后在反应开始前再次称重,得到纯聚合液的重量,并计算出每克聚合液所含单体的重量。

每隔 10min 取出部分反应的聚合液若干,称重,计算出样品中所含单体的重量。用乙醇沉淀聚合物,过滤,干燥,称重,计算出转化率。

用 GPC 测定样品的相对分子质量的相对分子质量分布,做出相对分子质量~转化率曲线。

2、聚异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物的合成

类似于阴离子活性聚合,阳离子活性聚合的一个特点是在聚合反应结束后加入第二种单体可合成嵌段共聚物。

异丁烯聚合反应结束后,加入净化好的苯乙烯 2 ml, -50°C 继续反应 1h 后加入 0.5 ml 甲醇终止反应,用 50 ml 乙醇沉淀聚合物,过滤,干燥,称重。

用丙酮溶解掉共聚物苯乙烯的均聚物,再用 50 ml 乙醇沉淀聚合物,过滤,干燥,称重。计算均聚苯乙烯的含量。

用 NMR 测定样品,计算共聚组成;用 GPC 测定样品的相对分子质量的相对分子质量分布。

六、结果与讨论

1、从聚合机理讨论阳离子活性聚合的工艺特点,并与正常的阳离子聚合进行比较。

2、如何证明一个体系为活性聚合,利用本活性聚合体系设计一个拓展试验。