

## 实验 59 苯乙烯-丁二烯共聚合实验设计

### 一、目的要求

- 1、掌握以苯乙烯、丁二烯为单体，针对目标产物进行聚合实验设计的基本原理。
- 2、进行不同聚合机理、聚合方法的选择及确定。
- 3、在体系组成原理、作用、配方设计、用量确定等方面得到初步锻炼。
- 4、初步对聚合工艺条件的设置有所了解掌握。
- 5、对课堂所学理论进一步深入理解，对实验室所做实验的理论依据有更清楚认识，达到理论与实际应用相结合。

### 二、基本原理

苯乙烯、丁二烯是两种来源广泛的廉价单体，目前都已实现工业化生产，均形成系列化产品。聚苯乙烯为典型的热塑性塑料，聚丁二烯为典型的弹性体，两者的结合则形成一系列不同于二者的新的聚合物。通过苯乙烯和丁二烯的共聚，至今已实现工业化生产的主要共聚物有：合成橡胶的第一大品种，采用自由基乳液聚合法生产的乳聚丁苯橡胶（E-SBR）；近年来新兴起的所谓节能橡胶，采用阴离子溶液聚合法生产的溶聚丁苯橡胶（S-SBR）；有第三代橡胶之称的热塑性弹性体，采用阴离子溶液聚合法生产的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物（SBS）；通过以橡胶改性的用途广泛的高抗冲聚苯乙烯，采用自由基本体-悬浮聚合法生产的丁二烯-苯乙烯接枝共聚物（HIPS）等。

苯乙烯-丁二烯共聚合试验设计是以共聚物目标产物的性能为出发点，进而推断出具有此种性能共聚物的大分子结构；由共聚物分子结构可确定所要采用的聚合机理和聚合方法，再确定聚合配方及聚合工艺条件，在此基础上进行聚合；最后对产物进行结构分析及性能测试，结果用于对所确定的合成路线进行修订。下面以星型热塑性弹性体(SB)<sub>n</sub>R为例说明设计合成的具体实施：

#### （一）分子结构的确定

1、目标产物为一种弹性体，因此大分子链结构应以聚丁二烯为主。作为橡胶的聚丁二烯要体现出弹性，需经硫化形成以化学键为连接点的三维网络结构才成，这样一来就失去了热塑性。由于聚苯乙烯和聚丁二烯内聚能的不同，两者混合时会出现“相分离”现象，如能利用聚苯乙烯的热塑性，在大分子聚集态中以“物理交联点”的形式代替化学键形成三维网络结构，则可实现具有塑料加工成型特色的弹性体。

2、考虑目标产物为星型结构，大分子链结构应设计为嵌段共聚物结构，且聚丁二烯处于中间，而聚苯乙烯处于外端（为什么？）。为保证弹性及一定的强度，设计苯乙烯/丁二烯 = 30/70（为什么？）。

#### （二）聚合机理及聚合方法的确定

1、对于合成嵌段共聚物来说，最好的聚合机理采用阴离子活性聚合，而丁二烯、苯乙烯均为有  $\pi-\pi$  结构的共轭单体，利于进行阴离子聚合（为什么？）。

2、具体聚合路线为以单锂引发剂引发，先合成出聚苯乙烯-丁二烯的活性链，再加入偶联剂，如四氯化硅，进行偶联反应，形成具有四臂结构的星型聚合物。

3、由于活性链与偶联剂的偶联反应为聚合物的化学反应，为保证反应完全，且有利于传热、传质等原因考虑，采用溶液聚合。

#### （三）聚合配方及工艺条件的确定

##### 1、聚合配方

引发剂 根据要有较高的活性和适当的稳定性的原则，选用正丁基锂做引发剂。用量按阴离子计量聚合原理，以星型聚合物每臂相对分子质量为4万计（为什么？）。

单体 苯乙烯/丁二烯 = 30/70（重量比），考虑要保证偶联反应完全及传热、传质等原因，聚合液单体浓度定为10%（w%）。

溶剂 对溶剂的选择首先要求能对引发剂、单体、聚合物有好的溶解性；其次要稳定，在聚合过程中不发生副反应；第三是无毒、价廉、易得、易回收精制、无三废等。对于阴离子聚合而言，一般可选用烷烃、环烷烃、芳烃等为溶剂，常用的有正己烷、环己烷、苯等。芳烃一般认为毒性较大，多不采用。由溶度参数看，聚苯乙烯为8.7-9.1，聚丁二烯为8.1-8.5，这样共聚合的溶度参数约为8.3-8.7，正己烷的溶度参数为7.3，环己烷为8.2，根据“相似者相溶”的原理，选择环己烷为宜。

偶联剂 四氯化硅，为保证偶联反应完全，以氯为标准，用量为活性中心总数的1.1倍。

沉淀剂 乙醇。

以100ml聚合液为标准，按上述要求计算出具体聚合配方。

## 2、聚合工艺

反应装置 根据阴离子聚合机理，要求选用密闭反应体系（为什么？），且丁二烯常温下为气态，因此选用耐压装置。可用250ml厚壁玻璃聚合瓶，反应前按阴离子聚合要求进行净化、充氮。

工艺路线 加入溶剂、苯乙烯、正丁基锂，先合成聚苯乙烯段；再加入丁二烯聚合，得到聚苯乙烯-丁二烯活性链；最后加入四氯化硅进行偶联反应；用乙醇沉淀，干燥，得到星型(SB)nR。

反应温度 考虑常温下丁二烯为气态，确定反应温度为50℃。为保证偶联反应完全，在偶联阶段，升温至60℃反应。

反应时间 由于分子结构要求聚丁二烯段在中间，且为保证性能，要求为完全嵌段型结构，考虑到丁二烯比苯乙烯活泼，为保证各段聚合完全，每段聚合时间定为1h。如需加快反应，可加入少量极性试剂，如四氢呋喃（为什么？）。

## （四）分析、测试

1、用GPC分析相对相对分子质量及分布。

2、用NMR分析共聚组成、序列结构和微观结构。

## 三、主要试剂

表2-7 单体苯乙烯、丁二烯的基本物性参数

单体	相对分子质量	密度	熔点 °C	沸点 °C
苯乙烯	104	0.91	-30°C	145 °C
丁二烯	54	0.62	-108.9 °C	-4.4 °C

苯乙烯-丁二烯的竞聚率：自由基共聚： $r_1 = 0.64$ ， $r_2 = 1.38$

阴离子共聚： $r_1 = 0.03$ ， $r_2 = 12.5$ （己烷中）

$r_1 = 4.00$ ， $r_2 = 0.30$ （四氢呋喃中）

## 四、实验设计

### （一）丁苯橡胶的设计合成

目标产物 I 线型通用丁苯橡胶

提示

1、聚合机理及聚合方法 自由基无规共聚，乳液聚合。

2、反应装置 1000ml 聚合釜，装料系数60-70%。

3、聚合配方 苯乙烯含量22-23% (w%)，水/单体 = 70-60/30-40 (w/w)，以100份单体计 (w)：氧化剂：0.10-0.25，还原剂：0.01-0.04，乳化剂：2-3，相对分子质量调节剂：0.10-0.20，终止剂：0.05-0.15。

对于苯乙烯-丁二烯自由基共聚， $r_1 = 0.64$ ， $r_2 = 1.38$ ，可根据Mayer公式的积分式求出要合成给定共聚组成且组成均匀的无规共聚物，原料配比应为多少？转化率应控制在多少？

要求

- 1、根据目标产物性能，确定共聚物分子结构，给出简要解释。
- 2、确定聚合机理及聚合方法，给出简要解释，写出聚合反应基元反应。
- 3、根据提示计算出具体聚合配方。
- 4、确定聚合装置及主要仪器，画出聚合装置简图。
- 5、制定工艺流程，画出工艺流程框图。
- 6、确定聚合工艺条件，给出简要解释。

#### 目标产物 II 星型节能丁苯橡胶

提示

1、聚合机理及聚合方法 阴离子无规共聚，溶液聚合。

2、反应装置 1000ml 聚合釜，装料系数60-70%。

3、聚合配方 引发剂：正丁基锂，苯乙烯含量：24-25% (w%)，溶剂：环己烷，聚合液浓度 8% (w%)，每臂的相对分子质量：40000，无规化剂：四氢呋喃，加入量为活性中心的25倍 (mol比)，偶联剂：四氯化锡，以氯为标准，用量为活性中心总数的1.1倍 (mol比)。

苯乙烯-丁二烯在非极性溶剂中进行阴离子共聚，存在 $r_2 > r_1$ ，如加入适量的极性试剂，则两单体趋于无规共聚。

要求

- 1、根据目标产物性能，确定共聚物分子结构，给出简要解释。
- 2、确定聚合机理及聚合方法，给出简要解释，写出聚合反应基元反应。
- 3、根据提示计算出具体聚合配方。
- 4、确定聚合装置及主要仪器，画出聚合装置简图。
- 5、制定工艺流程，画出工艺流程框图。
- 6、确定聚合工艺条件，给出简要解释。

### (二) 高抗冲聚苯乙烯的设计合成

#### 目标产物 I 接枝型高抗冲聚苯乙烯

提示

1、聚合机理及聚合方法 自由基接枝共聚，第一步采用本体聚合，第二步采用悬浮聚合。

2、工艺路线

第一步 将工业级高顺式聚丁二烯溶于单体苯乙烯中，加入引发剂进行接枝本体聚合。控制苯乙烯转化率在20%左右。

第二步 以上述体系为基础补加苯乙烯、引发剂，加入分散剂、悬浮剂进行苯乙烯自身的悬浮聚合。

3、反应装置 1000ml 聚合釜，装料系数60-70%。

4、聚合配方

第一步 顺丁橡胶含量10-14% (w%), 引发剂用量: 苯乙烯用量的1/2000 (mol比), 链转移剂用量: 苯乙烯用量的1/3200 (mol比)。

第二步 补加苯乙烯: 第一步加入苯乙烯量的6%, 补加引发剂: 补加苯乙烯用量的1/40 (mol比) 水/苯乙烯总量 = 75-70/25-30 (w/w), 悬浮剂: 苯乙烯总量的0.5% (w%),

#### 5、聚合工艺

第一步 将橡胶剪碎置于苯乙烯中, 70°C下搅拌至溶解。

反应温度: 70-75°C (如以BPO为引发剂), 搅拌速率: 约120r/min。

反应时间: 反应0.5h后, 反应物由透明变为微浑, 随之出现“爬杆”现象, 继续反应至“爬杆”现象消失, 取样分析转化率, 继续反应直到转化率大于20%后停止反应。此时体系为乳白色细腻的糊状物。整个反应时间约5h。

第二步 通氮。

反应温度: 85°C (如以BPO为引发剂), 反应到体系内粒子下沉时升温至95°C继续反应, 最后升温至100°C继续反应至反应结束, 搅拌速率: 约120r/min。

反应时间: 95°C反应1h, 100°C反应2h。

#### 6、转化率的测定

在10ml的小烧杯中放置5mg对苯二酚, 称出总重 ( $W_1$ ), 取第一步合成的产物约1g于烧杯中, 称出总重 ( $W_2$ ), 在烧杯中加入95ml乙醇, 沉淀出聚合物, 在红外灯下烘干, 称出总重 ( $W_3$ ), 则苯乙烯转化率为:

$$\text{聚苯乙烯转化率\%} = \frac{(W_3 - W_1) - (W_2 - W_1) \times R\%}{(W_2 - W_1) - (W_2 - W_1) \times R\%} \times 100\%$$

式中R%为投料中的橡胶含量 (以苯乙烯加料总量计)。

要求:

- 1、根据目标产物性能, 确定共聚物分子结构, 给出简要解释。
- 2、确定聚合机理及聚合方法, 给出简要解释, 写出聚合反应基元反应。
- 3、根据提示计算出具体聚合配方。
- 4、确定聚合装置及主要仪器, 画出聚合装置简图。
- 5、制定工艺流程, 画出工艺流程框图。
- 6、确定聚合工艺条件, 给出简要解释。

#### 目标产物 II 嵌段型高抗冲聚苯乙烯

提示

1、适当控制嵌段共聚物中聚丁二烯的含量, 可得到用于制备高透明度制品的高抗冲聚苯乙烯。大分子结构可为多嵌段型。

2、聚合机理及聚合方法 阴离子嵌段共聚, 溶液聚合。2、工艺路线:

3、反应装置 1000ml聚合釜, 装料系数60-70%。

4、聚合配方 引发剂: 正丁基锂, 苯乙烯含量: 10-15% (w%), 溶剂: 环己烷, 聚合液浓度 10% (w%), 相对分子质量: 10-15万,

要求

- 1、根据目标产物性能, 确定共聚物分子结构, 给出简要解释。
- 2、确定聚合机理及聚合方法, 给出简要解释, 写出聚合反应基元反应。
- 3、根据提示计算出具体聚合配方。
- 4、确定聚合装置及主要仪器, 画出聚合装置简图。
- 5、制定工艺流程, 画出工艺流程框图。
- 6、确定聚合工艺条件, 给出简要解释。

### **(三) 热塑性弹性体的设计合成**

#### **目标产物 I 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物**

提示:

- 1、本书中介绍了以丁基锂为引发剂的聚合试验，此处请选择一双锂引发剂。
- 2、苯乙烯含量 30% (w%)，相对分子质量：15万，聚合液浓度 10% (w%)。
- 3、反应装置 1000ml 聚合釜，装料系数60-70%。

要求

- 1、根据目标产物性能，确定共聚物分子结构，给出简要解释。
- 2、确定聚合机理及聚合方法，给出简要解释，写出聚合反应基元反应。
- 3、根据提示计算出具体聚合配方。
- 4、确定聚合装置及主要仪器，画出聚合装置简图。
- 5、制定工艺流程，画出工艺流程框图。
- 6、确定聚合工艺条件，给出简要解释。

#### **目标产物 II 五嵌段型热塑性弹性体**

提示

- 1、苯乙烯含量：30% (w%)，相对分子质量：15万，聚合液浓度 10% (w%)。
- 2、反应装置 1000ml 聚合釜，装料系数60-70%。

要求:

- 1、根据目标产物性能，确定共聚物分子结构，给出简要解释。
- 2、确定聚合机理及聚合方法，给出简要解释，写出聚合反应基元反应。
- 3、根据提示计算出具体聚合配方。
- 4、确定聚合装置及主要仪器，画出聚合装置简图。
- 5、制定工艺流程，画出工艺流程框图。
- 6、确定聚合工艺条件，给出简要解释。

#### **目标产物 III 星型丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物**

提示:

- 1、以丁基锂为引发剂，先合成苯乙烯-丁二烯（聚合顺序？），再用四氯化硅进行偶联。
- 2、苯乙烯含量：30% (w%)，相对分子质量：6万/臂，聚合液浓度 10% (w%)。
- 3、反应装置 1000ml 聚合釜，装料系数60-70%。

要求

- 1、根据目标产物性能，确定共聚物分子结构，给出简要解释。
- 2、确定聚合机理及聚合方法，给出简要解释，写出聚合反应基元反应。
- 3、根据提示计算出具体聚合配方。
- 4、确定聚合装置及主要仪器，画出聚合装置简图。
- 5、制定工艺流程，画出工艺流程框图。
- 6、确定聚合工艺条件，给出简要解释。