

## 实验 58 苯乙烯聚合物

### 实验 58-1 苯乙烯的精制

#### 一、目的要求

- 1、了解苯乙烯的储存和精制方法。
- 2、掌握苯乙烯减压蒸馏的方法。

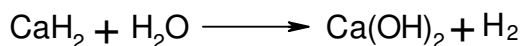
#### 二、基本原理

苯乙烯为无色或淡黄色透明液体，沸点 145.2℃。

阴离子聚合的活性中心能与微量的水、氧、二氧化碳、酸、醇等物质反应而导致活性中心失活，因此，用于阴离子聚合的苯乙烯其精制的要求要高得多。先是除去阻聚剂，再除去在前一过程中溶入的微量的水分，最后通过减压蒸馏除去其它杂质。

为了防止苯乙的在储存或运输过程中发生自聚，通常在商品苯乙烯中加阻聚剂，例如对苯二酚，使用前必须除去。可加入氢氧化钠与之反应，生成溶于水的对苯二酚钠盐，再通过水洗即可除去大部分的阻聚剂（原理和方法见实验 52-1）。

在离子型聚合中除去微量水分的方法主要包括物理吸附和化学反应两种。物理吸附是用多孔的物质与水接触，而把水分吸附在孔隙中。应选择孔径的大小与水分子大小相当的物质。对于吸附水份来讲，通常选用 5A 的分子筛。化学方法是加入某些物质与水反应，再除去生成物（或生成对反应无害的物质）。无水氯化钙、氢化钙等均是常用的干燥剂。氢化钙与水发生的化学反应为：



也可将两种方法结合在一起使用。如将除去阻聚剂的苯乙烯先用 5A 的分子筛浸泡一周，然后加入氢化钙，在高纯氮保护下进行减压蒸馏，收集所需的馏分。

表 2- 苯乙烯沸点与压力的关系

沸点/℃	44	60	69	76	79	82	102	125	142	145.2
压力/mmHg	22	40	60	89	90	100	200	400	700	760

#### 三、主要仪器和试剂

##### 1、主要试剂

名称	试剂	规格
单体	苯乙烯	聚合级
干燥剂	氢化钙	AR

##### 2、主要仪器

三口瓶（500ml）	毛细管（自制）	氮气球	刺型分馏柱
------------	---------	-----	-------

冷凝管      温度计 (0~100℃)      接收瓶

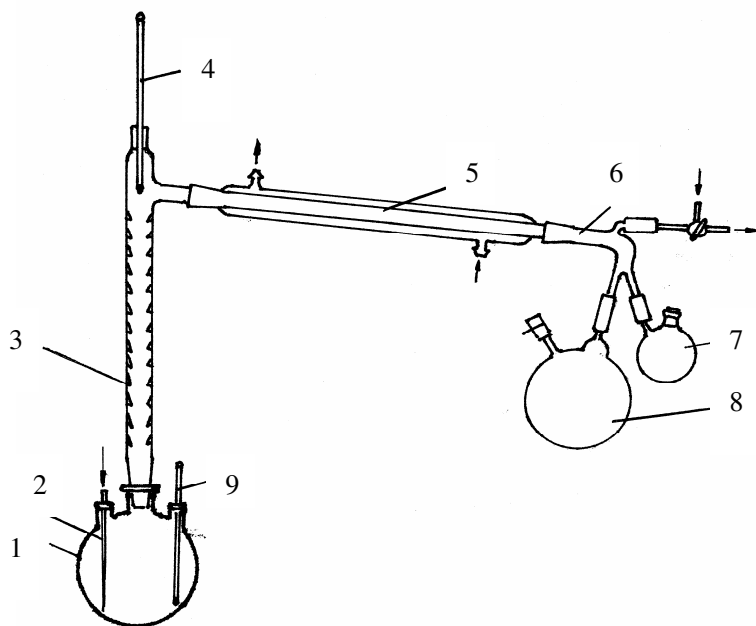


图 2-91 减压蒸馏装置

1、蒸馏瓶 2、毛细管 3、刺型分馏柱 4、温度计 5、冷凝管  
6、分馏头 7、前馏分接收瓶 8、接收瓶 9、温度计

#### 四、实验步骤

1、在 500ml 分液漏斗中加入 250ml 苯乙烯, 用 5%氢氧化钠溶液洗涤数次至无色(每次用量 40-50ml), 然后用无离子水洗至中性, 用无水硫酸钠干燥一周, 再换为 5A 分子筛浸泡一周, 浸泡过程中用高纯氮吹扫数次。

2、按图安装减压蒸馏装置, 并与真空体系、高纯氮体系连接。要求整个体系密闭。开动真空泵抽真空, 并用煤气灯烘烤三口烧瓶、分馏柱、冷凝管、接收瓶等玻璃仪器, 尽量除去系统中的空气, 然后关闭抽真空活塞和压力计活塞, 通入高纯氮至正压。待冷却后, 再抽真空、烘烤, 反复三次。

2、在高纯氮保护下往减压蒸馏装置中加入氢化钙 1~2g, 压入干燥好的苯乙烯, 关闭氮气, 开始抽真空, 加热并回流 2h。控制体系压力为 22mmHg 进行减压蒸馏, 收集 44℃ 的馏分。由于苯乙烯沸点与真空度密切相关, 所以对体系真空度的控制要仔细, 使体系真空度在蒸馏过程中保证稳定, 避免因真空度变化而形成爆沸, 将杂质夹带进蒸好的苯乙烯中。

3、为防止自聚, 精制好的苯要在高纯氮的保护下密封后放入冰箱中保存待用。

### 实验 58-2 正丁基锂的制备

#### 一、目的要求

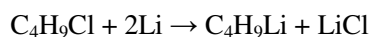
- 1、掌握正丁基锂的合成方法。
- 2、掌握正丁基锂的分析方法。

#### 二、基本原理

正丁基锂作为引发剂, 具有引发活性高, 反应速度快, 本身稳定等优点。此外, 由于碳

-锂键的半离子-半共价键性质，使其可方便地溶于烃类溶剂中，因而在二烯烃的聚合中可形成更高的 1,4-结构。正是由于这些特点，使正丁基锂成为一种在工业上、科研中广泛使用的阴离子聚合引发剂。

正丁基锂常用的制备方法是使用氯代正丁烷与金属锂在环己烷直接进行反应得到，反应式为：



### 三、主要试剂与仪器

#### 1、主要试剂

试剂	规格
氯代正丁烷	AR
锂	工业级
环己烷	AR

#### 2、主要仪器

三口瓶（500ml） 加料管（自制）  
温度计（0~100℃） 电磁搅拌

### 四、实验步骤

#### 1、正丁基锂的合成

1) 环己烷先用 5A 分子筛浸泡二周，再加入金属钠丝以除去环己烷中微量的水，用前通入高纯氮鼓泡 15min，以除去微量的氢气。

2) 用 5A 分子筛浸泡氯代正丁烷一周。蒸馏，在高纯氮保护下加入氢化钙先回流 4—5h 后，

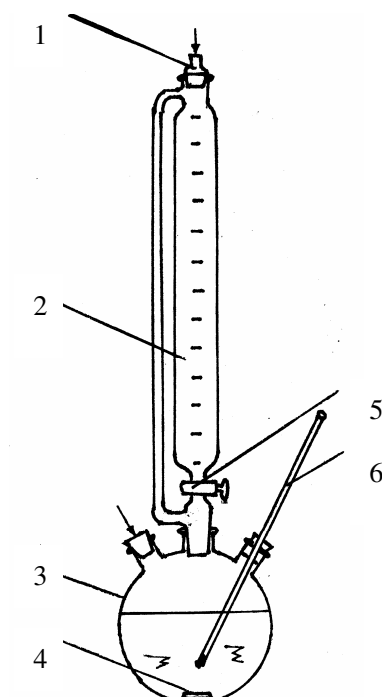


图 2- 正丁基锂合成装置

1、加料口 2、加料管 3、反应瓶  
4、电磁搅拌 5、阀门 6、温度计

收集 76 — 78°C 馏分，在高纯氮保护下密封备用。

3) 用环己烷洗去金属锂外面的保护油脂，在环己烷中用干净小刀刮去表面氧化层，然后切成小块薄片备用。

4) 配方 一般锂过量。氯代正丁烷与金属锂的摩尔比为 1:2.2 — 1:2.3，溶液浓度在 2mol/L 左右，聚合时稀释到 0.5 — 1mol/L。

5) 按图装好合成装置，开动真空泵抽真空，并用煤气灯烘烤三口烧瓶、分馏柱、冷凝管、接收瓶等玻璃仪器，尽量除去系统中的空气，然后关闭抽真空活塞和压力计活塞，通入高纯氮至正压。待冷却后，再抽真空、烘烤，反复三次，由于金属锂可与氮反应，所以最后一次烘烤后往体系中充入高纯氮气。

6) 在氢气保护下加入切好的金属锂。将环己烷加入加料管并将总量的 1/3 加入反应瓶。将处理好的氯代正丁烷加入加料管，与剩余的 2/3 环己烷混合。

7) 开动搅拌，升温至 40°C，缓慢滴加环己烷-氯代正丁烷溶液，开始反应。由于此反应为放热反应，因此要通过调节滴加速度来控制反应速率，正常情况下控制反应温度 55-65°C。可以观察到溶液颜色由透明变为深紫色。

8) 全部滴加完后，继续反应 2h。注意此阶段要缓慢搅拌，避免过量的锂及副产物形成细小粉末，给下一步过滤带来困难。

9) 反应结束后，在高纯氮保护下将反应液移到过滤装置上，滤去未反应的锂及副产物，得到无色透明的正丁基锂-环己烷溶液。在高纯氮保护下密封备用。

## 2、正丁基锂的浓度分析

合成的正丁基锂浓度一般约为理论值的 70% 左右，可用双滴定法测定丁基锂浓度。

1) 取两个 50ml 改装过的圆底烧瓶，抽排、烘烤、充氮，反复三次，高纯氮保压密封备用。

2) 在 1 号圆底烧瓶中加入 8ml 环己烷，2ml 二溴乙烷，2ml 正丁基锂，摇动二分钟，使其充分反应；加水 10ml，充分摇动使介质全部水解；以酚酞为指示剂，用盐酸滴定杂质含量。

3) 在 2 号圆底烧瓶中加入 2ml 正丁基锂，10ml 环己烷，10ml 水，充分摇动水解后滴定杂质含量。

4) 正丁基锂的浓度为：

$$N_{\text{正丁基锂}} = \frac{(V_{\text{总}} - V_{\text{杂}}) \times N_{\text{HCl}}}{V_{\text{丁基锂}}}$$

式中：

$N_{\text{HCl}}$ ：标准盐酸溶液的浓度，mol/L。

$V_{\text{丁基锂}}$ ：滴定用丁基锂的用量，ml。

$V_{\text{总}}$ ：2 号瓶消耗盐酸总量，ml。

$V_{\text{杂}}$ ：1 号瓶消耗盐酸总量，ml。

## 实验 58-3 苯乙烯阴离子聚合

### 一、实验目的

- 1、掌握阴离子聚合的机理。
- 2、了解苯乙烯净化程度对聚合反应的影响。
- 3、掌握实现阴离子计量聚合的实验操作技术。

二、实验原理

苯乙烯阴离子聚合是连锁式聚合反应的一种，包括链引发、链增长和链终止三个基元反应。在一定的条件下苯乙烯阴离子聚合可以实现活性计量聚合：首先，苯乙烯是一种活性相对适中的单体，在高纯氮的保护下，活性中心自身可长时间稳定存在而不发生副反应。第二，正常阴离子活性中心非常容易与水、醇、酸等带有活泼氢和氧、二氧化碳等物质反应，而使负离子活性中心消失。使终止反应的杂质可以通过净化原料、净化体系从聚合反应体系中除去，终止反应可以避免，因此阴离子聚合可以做到无终止、无链转移，即活性聚合。在这种情况下，聚合物的相对分子质量由单体加入量与引发剂加入量之比决定，且相对分子质量分布亦很窄。

三、主要仪器和试剂

1、主要试剂

名称	试剂	规格
单体	苯乙烯	精制
溶剂	环己烷	精制
引发剂	正丁基锂	自制
极性添加剂	四氢呋喃	精制
沉淀剂	酒精	工业级

2、主要仪器

500ml 聚合釜、 吸收瓶 1000ml、30ml、1ml 注射器各一、 9 号注射针头  
厚壁乳胶管、 $\phi 40$  称量瓶、止血钳、加料管等。

四、配方计算

- 1、设计：单体浓度 8%  
相对分子质量=4 万  
总投料量：20g

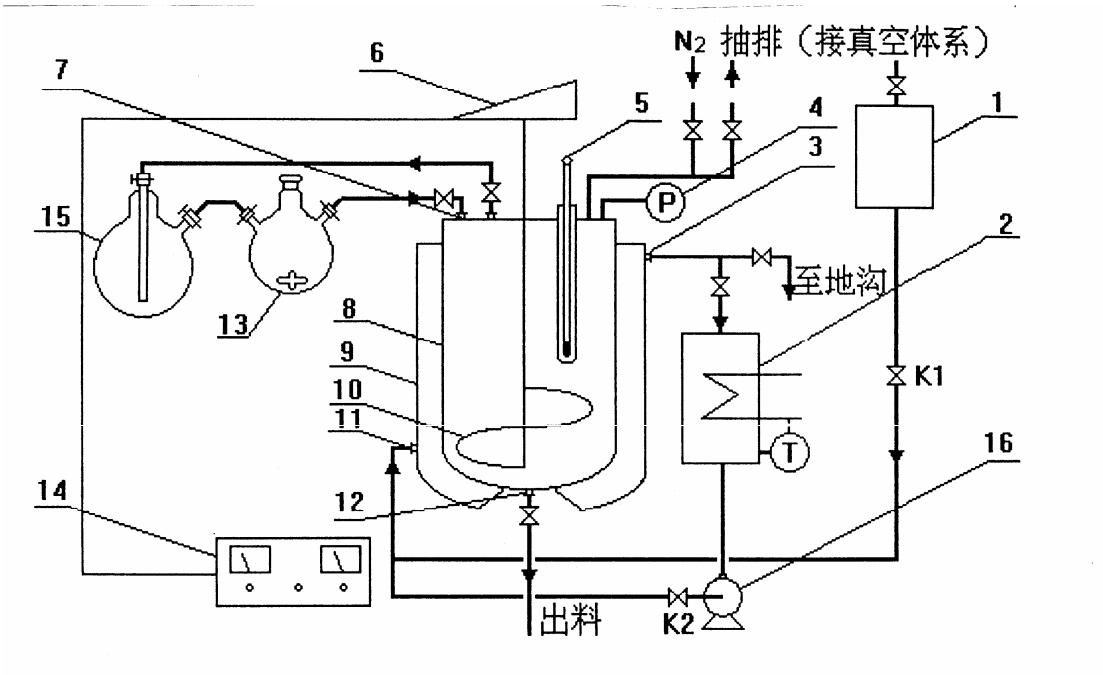


图 2- 聚合装置

- 1、冷水箱 2、恒温水浴箱 3、出水口 4、压力表 5、温度计 6、搅拌电机
- 7、进料口 8、反应釜 9、水浴夹套 10、搅拌桨 11、进水口 12、出料口
- 13、引发剂进料口 14、控速箱 15、吸收瓶 16、水泵

## 2、计算：

$$\text{活性中心} = 20/40000 = 5 \times 10^{-4} \text{mol} = 0.5 \text{mmol}$$

设正丁基锂浓度为 0.8mmol/ml (实验中可以不同)

则正丁基锂加入的毫升数为：

$$V = 0.5/0.8 = 0.625 \text{ml}$$

设：[THF]/[活性中心]=2

$$\text{THF 的量} = 0.625 \times 2 = 1.25 \text{mmol}$$

$$W_{\text{THF}} = 1.25 \text{mmol} \times 72.1 \text{g/mol} = 0.090 \text{g}$$

$$V_{\text{THF}} = 0.090/0.883 = 0.102 \text{ml}$$

## 五、实验步骤

1、开动聚合釜 在氮气保护下将聚合釜中的活性聚合物放出，开启加热泵加热循环水至 60°C。

2、净化 在高纯氮气的保护下将聚合釜中的活性聚合物放出，并充氮，保持体系正压。将加料管、吸收瓶接入真空体系，用检漏剂检查体系，保证体系不漏。然后抽真空、充氮，反复三次，待冷却后取下。

3、加料 用加料管准确取环己烷加入聚合瓶，用注射器取计量苯乙烯和四氢呋喃迅速加入聚合瓶，并用止血钳夹住针孔。

4、杀杂 用 1mL 注射器抽取正丁基锂，逐滴加入聚合瓶中，同时密切注意颜色的变化，直至出现淡茶色且不消失为止，将聚合液加入聚合釜。

5、聚合 迅速加入计量的引发剂，反应 30min。

6、后处理 将少量聚合液、2,6,4 防老剂放入工业乙醇中，搅拌，将聚合物沉淀。倾去清液，将聚合物放入称量瓶中，在真空干燥箱中干燥。

## 实验 58-4 聚合物的纯化

### 一、实验目的

- 1、了解聚苯乙烯的良溶剂及沉淀剂
- 2、掌握沉淀法分离聚合物的方法

### 二、实验原理

聚合物的纯化方法主要有：洗涤法、萃取法、溶解沉淀法。溶解沉淀法是将聚合物溶于良溶剂中，然后加入对聚合物不溶的而对溶剂能溶的沉淀剂使聚合物沉淀出来。这种方法是聚合物精制应用最广泛的方法。

溶剂的溶解度参数与聚合物的溶解度参数相近时，溶剂是聚合物的良溶剂，否则是聚合物的不良溶剂。

表 2-6 聚苯乙烯的溶剂和沉淀剂

良溶剂	沉淀剂
-----	-----

苯	甲醇
甲苯	乙醇
丁酮	
氯仿	

聚合物溶液的浓度、溶解速度、溶解方法、沉淀时的温度等对所分离的聚合物的外观影响很大，如果聚合物溶液浓度过高，则溶剂和沉淀剂的混合性较差，沉淀物成为橡胶状。如果浓度过低，聚合物成为细粉状。

在沉淀中，沉淀剂用量一般为溶剂的 4—10 倍，最后溶剂和沉淀剂可用真空干燥中除去。

### 三、主要仪器和试剂

#### 1、主要试剂

聚苯乙烯 工业酒精

#### 2、主要仪器

500ml 烧杯 玻璃棒 称量瓶

### 四、实验步骤

- 1、在 500ml 的烧杯中加入工业酒精 300mL。
- 2、将 50ml 苯乙烯的环己烷溶液倒入烧杯中，并不停搅拌。
- 3、将上层清液倒入废液瓶中，将聚合物移至称量瓶中。
- 4、将称量瓶中的聚合物在真空干燥箱中干燥至恒重。

## 实验 58-5 聚苯乙烯相对分子质量及分布的测定

### 一、实验目的

- 1 了解 GPC 法测定相对分子质量及分布的基本原理
- 2 掌握 GPC 仪器的基本操作并测定聚苯乙烯的相对分子质量及分布

### 二、实验原理

凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography)，简称 GPC，其主要的分离机理——体积排除理论。

GPC 分离部件是以多孔性凝胶作为载体的色谱柱，凝胶的表面与内部含有大量彼此贯穿的大小不等的孔洞。GPC 法就是通过这些装有多孔性凝胶的分离柱，利用不同相对分子质量的高分子在溶液中的流体力学体积大小不同进行分离，再用检测器对分离物进行检测，最后用已知相对分子质量的标准物对分离物进行校正的一种方法。在聚合物溶液中，高分子链卷曲缠绕成无规线团状，在流动时，其分子链间总是裹挟着一定量的溶剂分子，即表现出的体积称之为“流体力学体积”。对于同一种聚合物而言，是一组同系物的混合物，在相同的测试条件下，相对分子质量大的聚合物，其溶液中的“流体力学体积”也就大。

色谱柱的总体积  $V_t$  由载体的骨架体积  $V_g$ 、载体内部的孔洞体积  $V_i$  和载体的粒间体积  $V_o$  组成。当聚合物溶液流经多孔性凝胶粒子时，溶质分子即向凝胶内部的孔洞渗透，渗透的几率与分子尺寸有关，可分为三种情况：

① 高分子的尺寸大于凝胶中所有孔洞的孔径，此时高分子只能在凝胶颗粒的空隙中存在，并首先被溶剂淋洗出来，其淋洗体积  $V_e$  等于凝胶的粒间体积  $V_o$ ，因此对于这些分子没

有分离作用；

② 对于相对分子质量很小的分子由于能进入凝胶的所有孔洞，因此全都在最后被淋洗出来，其淋洗体积等于凝胶内部的孔洞体积  $V_i$  与凝胶的粒间体积  $V_o$  之和，即  $V_e = V_o + V_i$ 。对于这些分子同样没有分离作用；

③ 对于相对分子质量介于以上两者之间的分子，其中较大的分子能进入较大的孔洞，较小的分子不但能进入较大、中等的孔洞，而且也可以进入较小的孔洞。这样大分子能渗入的孔洞数目比小分子少，即渗入几率与渗入深度者比小分子少，换句话说，在柱内小分子流过的路径比大分子的长，因而在柱中的停留时间也较长中，所以需要较长的时间才能被淋出，从而达到分离目的。

### 三、主要仪器和试剂

#### 1、主要原料及试剂

聚苯乙烯 色谱纯四氢呋喃

#### 2、主要仪器

Waters 公司的 1515 型凝胶色谱仪，烧杯 称量瓶 注射器

### 四、实验步骤

1、样品必须经过完全干燥，除掉水分、溶剂及其它杂质。

2、必须给予充分的溶解时间使聚合物完全溶解在溶剂中，并使分子链尽量舒展。分子质量越大，溶解的时间应越长。

3、配置浓度一般在 0.05 ~ 0.3(wt)%之间，相对分子质量大的样品浓度低些，相对分子质量小的样品浓度稍微高些。

4、灌注冲洗泵和检测器。打开检测器和泵电源，运行 Breeze 程序监控系统，待计算机完成仪器连接检测后，出现操作窗口，包括命令栏、工作区和采集栏。

5、创建初始方法。是在 Breeze 系统中，进行某项操作时，预先设定的各种参数的集合。它包括平衡方法、数据采集方法、数据处理（校正）方法和报告方法等。

6、稳定系统。设定系统在较小的流量（0.1ml/min）下，稳定7~8h。

7、平衡系统。待系统平衡后，再次选择采集栏上的“平衡系统”按钮，选择合适的平衡方法，在较大的流量（1ml/min）下进行系统的平衡，直到 RI Detector 的基线稳定为止。

8、首先用一系列已知相对分子质量的单分散标准样品，做一系列的 GPC 谱图，找出每一个相对分子质量  $M$  所对应的淋洗体积  $V_e$ ，然后以这些数据作出普适或者相对校正曲线，并将其保存成一种方法。

9、进行聚苯乙烯样品的测试。

10、进样完成后，在监视窗中即显示数据采集过程，测试完成后即得到 GPC 色谱图。