

实验 10 高抗冲聚苯乙烯的制备

一、 目的要求

- 1、熟悉本体悬浮法制备高抗冲聚苯乙烯（HIPS）的原理并掌握操作技能。
- 2、比较高抗冲聚苯乙烯和聚苯乙烯的抗冲击性能。
- 3、了解自由基聚合制备接枝共聚物的方法。

二、 基本原理

高抗冲聚苯乙烯的制备过程如下：

顺丁橡胶溶解在苯乙烯单体中形成均相透明的橡胶溶液，在适当条件下进行本体聚合。聚合发生以后，在苯乙烯均聚的同时，引发剂分解形成的初级自由基或苯乙烯的链自由基向橡胶链的烯丙基氢发生转移，从而生成大分子自由基，引发苯乙烯的聚合，形成顺丁橡胶和苯乙烯的接枝共聚物。当苯乙烯的转化率超过 1%-2%时，由于聚合物的不相容性，聚苯乙烯从橡胶相中析出，肉眼可以看到体系由透明变得微浑。此时聚苯乙烯的量少，是分散相，分散在橡胶溶液相中。继

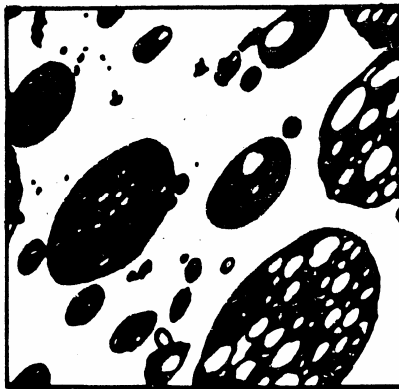


图 2-7 高抗冲聚苯乙烯的电子显微镜照片（3000 倍）

白色部分为聚苯乙烯黑色部分为聚丁二烯

续聚合，随着苯乙烯的转化率的增大，体系越来越浑浊，同时粘度也越来越大，以至出现“爬杆”现象。当聚苯乙烯体积分数接近或大于橡胶相的体积分数时，在大于临界剪切速率的搅拌下，发生相反转，聚苯乙烯溶液由原来的分散相转变成连续相，而橡胶溶液由原来的连续相转变为分散相。由于此时聚苯乙烯的苯乙烯溶液粘度比原橡胶溶液粘度为小，故在相转变的同时，体系粘度出现突然的下降，原来的“爬杆”现象消失。刚发生相转变时，橡胶粒子不规整且很大，并有团聚的倾向。在剪切力的作下，继续聚合，使苯乙烯的转化率不断增加，体系粘度又重新上升，同时橡胶粒子逐渐变小，形态也逐渐完好和稳定，如图 2-7 所示。

以上这一过程，是在本体阶段进行的，称为本体预聚阶段。在此阶段，苯乙烯的转化率约为 20-25%。此时体系粘度变得很大，不利于搅拌和传热。因此，为了散热和设备的方便，其余的聚合采用悬浮聚合直至苯乙烯全部转化为聚苯乙烯为止

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	聚合级	180g
顺丁橡胶	工业级		

引发剂	过氧化二苯甲酰	AR	0.55g
分散剂	聚乙烯醇	AR (2%水溶液)	
阻聚剂	对苯二酚	AR	30mg
分子量调节剂	叔十二硫醇	AR	0.1g
分散介质	去离子水		300ml

2、主要仪器

锚式搅拌器、玻璃反应釜 (500ml)、注塑机、悬臂式冲击实验仪等。

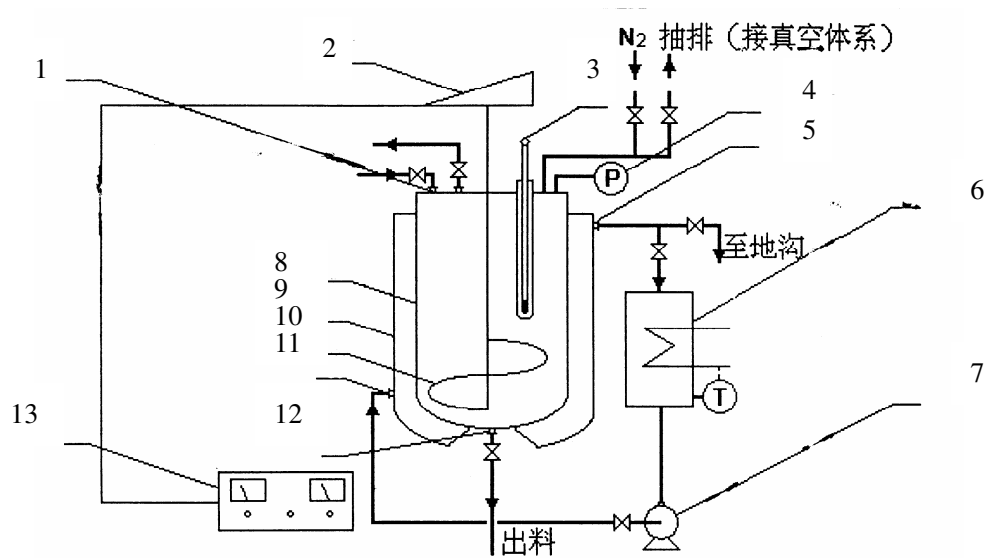


图 2-8 高抗冲聚苯乙烯本体预聚合装置

1、进料口 2、搅拌电机 3、温度计 4、压力表 5、出水口 6、恒温水浴
7、水泵 8、聚合釜 9、水浴夹套 10、搅拌桨 11、进水口 12、出料口 13、控
速箱

四、实验步骤

1、本体预聚合

称取 16g 顺丁橡胶，剪碎后溶于装有 170g 苯乙烯的玻璃反应釜，待橡胶充分溶胀后装好反应釜 (如图 2-8)、搅拌器、冷凝器等装置，调节水浴温度至 70℃，通氮气，开动搅拌缓慢搅拌

0.5-1.0hr，使橡胶充分溶解。升温至 75℃，调节转速为 120r/min 左右，加入 0.18g BPO (溶于 10g 苯乙烯中) 和 0.1g 叔十二硫醇，注意观察实验现象，反应约 0.5h，体系由透明变得微浑，取样测苯乙烯的转化率，并在相差显微镜上观察。继续聚合，体系粘度逐渐变大，随之出现“爬杆”现象，待此现象一消失 (标志相转变完成)，立即取样测转化率，并用相位差显微镜观察。继续聚合，至体系为乳白色细腻的糊状物，反应时间约为 5h，转化率大于 20%，停止反应，测定转化率，取样用相差显微镜观察。

转化率的测定 在 10ml 小烧杯中放置 5mg 对苯二酚，连同烧杯在分析天平上称其质量 (w_1)，在此烧杯中加入预聚体约 1g，称量 (w_2)，此预聚体中加少量 95%乙醇，在真空干燥箱中烘干，称重 (w_3)。

$$\text{聚苯乙烯转化率} = \frac{(w_3 - w_1) - (w_2 - w_1) \times R\%}{(w_2 - w_1) - (w_2 - w_1) \times R\%} \times 100\%$$

2、悬浮聚合

实验反应装置如图，在 500ml 三口瓶中加入 250ml 水，20ml 2%的 PVA 溶液，通氮气升温至 85℃后，将上述预聚体分成 2 份，取一份加入 0.37g BPO（溶于 5g 苯乙烯中）。混匀后，在搅拌的情况下加入三口瓶中。此时预聚体被分成珠状。聚合约 4-5h 后，粒子开始下沉，再升温熟化：95℃下反应 1h，100℃下反应 1h。停止反应，冷却，出料，用 60-70℃的热水洗涤三次，冷水洗涤两次，初步干燥后再在 60-70℃的真空烘箱中烘干。

将聚苯乙烯及高抗冲聚苯乙烯各加工 10 根有缺口和无缺口的合格样条，比较其冲击强度。

五、结果与讨论

1、获得高性能的 HIPS 的关键在于相转变的控制，只有 HIPS 的相结构为“蜂窝结构”，并均匀分散在聚苯乙烯的连续相中，才能获得良好的增韧效果。因此在相转变发生前后的一段时间内，要特别注意控制好搅拌速度，并正确判断相转变是否发生，一定要在相转变完成一段时间后，苯乙烯的转化率达到一定程度（大于 20%）时再终止本体预聚合，否则产品性能很差。

2、结合产物的微相结构，说明 HIPS 高抗冲性能的由来。

六、背景知识

1、自由基接枝聚合制备接枝共聚物主要有以下几种方法：

（1）链转移机制的接枝聚合 这是最古老最常用的制备接枝共聚物的方法。在单体的存在下，自由基引发剂形成初级自由基或链自由基，与聚合物主链作用，在主链上产生活性中心，引发单体聚合形成接枝链。该方法的缺点是接枝的效率很低。

（2）聚合物双键上的接枝聚合 1,3-二烯烃聚合物中主链或侧基的碳碳双键是潜在的接枝点，双键旁边的烯丙基氢也能通过链转移反应形成自由基，进行接枝聚合。

（3）由大分子单体合成接枝共聚物 大分子单体与其它单体共聚时，可形成梳状的接枝共聚物。

（4）在聚合物的主链或侧基上直接形成接枝点，引发接枝聚合 此法可大大提高接枝效率。

2、聚苯乙烯是具有良好的光学性能、优异的电学性能和加工流动性能的通用塑料，然而由于它的脆性却大大限制了它的适用范围。因此人们尝试各种方法对聚苯乙烯进行改性或利用其制备新的材料。如将聚苯乙烯与橡胶进行共混来改进性能；采用溶液聚合或乳液聚合将苯乙烯与丁二烯进行共聚制成丁苯橡胶；采用活性阴离子聚合制备 SBS 热塑性弹性体等。

3、在高抗冲聚苯乙烯中，脆性的聚苯乙烯中引入了韧性的接枝橡胶，就构成了既有一定亲和力又不完全互容的两个相：聚苯乙烯相和橡胶相。依靠适当的聚合工艺，可以控制橡胶粒子的大小，并使其均匀分散在聚苯乙烯连续相中。这种分散的橡胶相，表现为包藏有聚苯乙烯的网络的特殊结构，成为“蜂窝结构”。这种结构使得分散相的体积分数比橡胶自身的体积分数增加了 3-5 倍，因而强化了橡胶增韧的效果，同时由于包藏有聚苯乙烯，分散相的模量比纯橡胶有明显的增长，从而保证最终产品的模量不致因为有橡胶分散相而下降很多。因此，用此种方法得到的高抗冲聚苯乙烯模量和抗冲击性能，远高于用橡胶和聚苯乙烯共混得到的产品。高

抗冲聚苯乙烯各种性能与橡胶含量、颗粒大小、分子量等参数密切相关。