

实验 12 苯乙烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚

一、实验目的

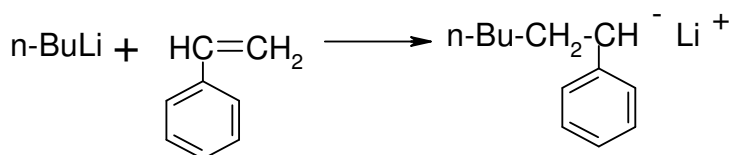
- 1、学习阴离子聚合的实验原理及反应特征
- 2、学习三步加料法合成 SBS 的实验操作技术
- 3、掌握相对分子质量设计的计算方法，并合成预定相对分子质量的三嵌段 SBS 共聚物

一、实验原理

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。

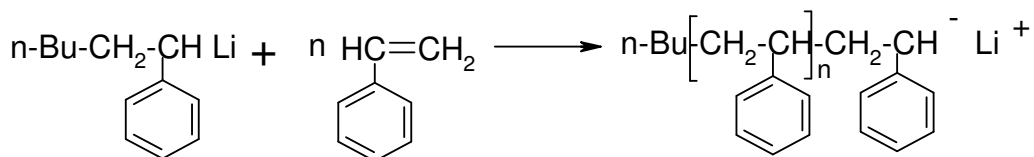
链引发

苯乙烯在引发剂作用下发生负离子加成反应，形成负离子末端，称为活性中心。以正丁基锂为例，其反应如下：



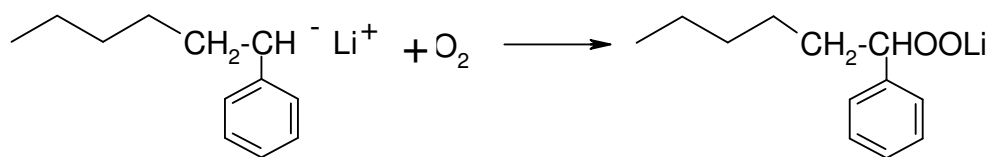
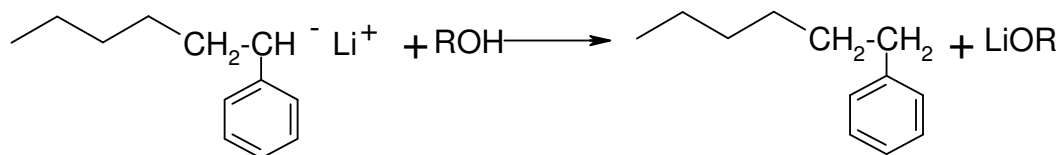
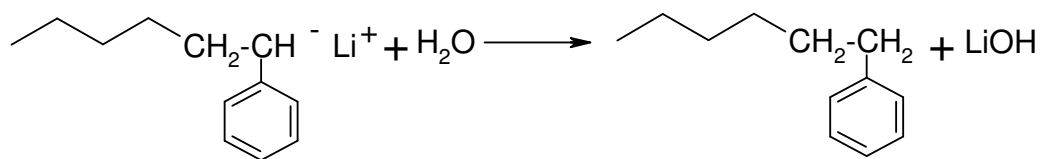
链增长

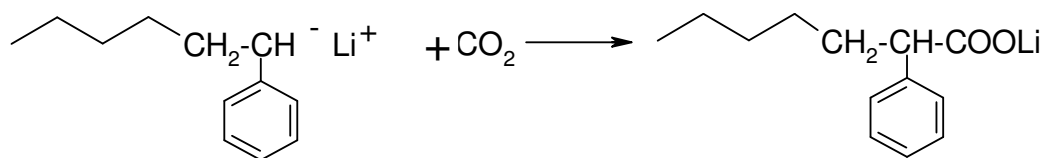
引发反应生成的活性中心继续与单体加成，逐渐形成聚合物链：



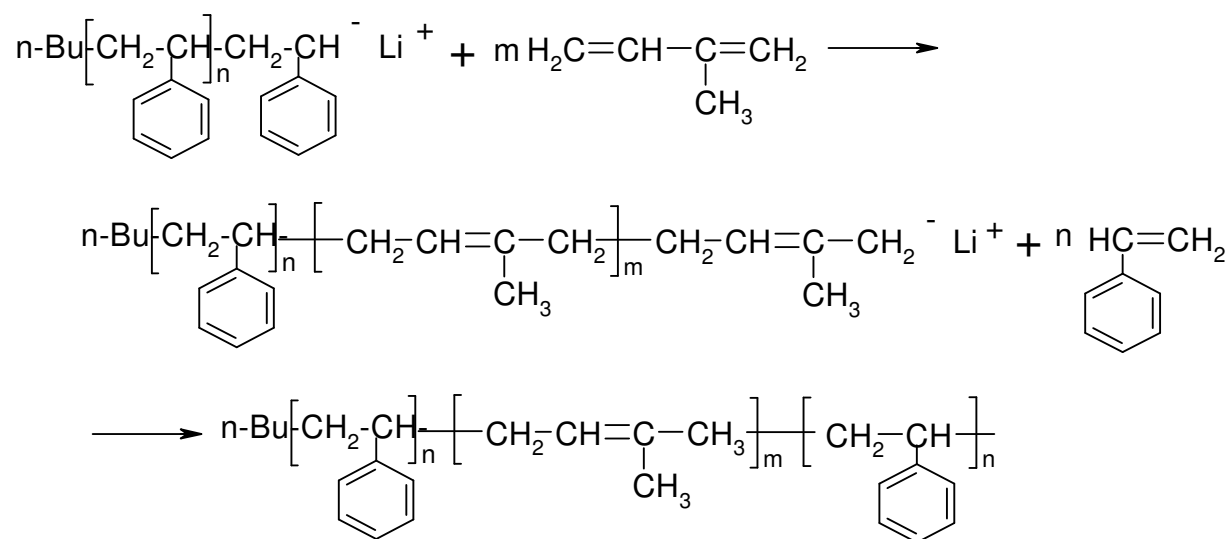
链终止

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，聚合反应终止：





使终止反应的物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。在活性聚合体系中，聚合反应可以不停地进行下去，直至单体的转化率达到 100%，如果再加入新的单体，增长反应可以继续，如果所加入的新单体与所聚合的单体是相同种类的，形成的聚合物是均聚物，如果是不同种类的单体，形成的聚合物就是共聚物。工业上三嵌段共聚物 SBS 的合成就是利用正丁基锂为引发剂，苯乙烯、丁二烯、苯乙烯三步加料法生产的。



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
丁二烯		聚合级
引发剂	正丁基锂	自制
极性添加剂	四氢呋喃	AR
溶剂	环己烷	AR
终止剂沉淀剂	乙醇	CP
防老剂	2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚	CP

2、主要仪器

聚合釜 500ml、吸收瓶 1000ml、加料管、注射器 30ml（一支）1ml（一支）、注射针头

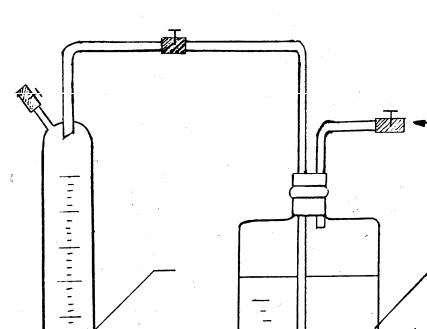
9#

乳胶管 $\phi 5 \times 10$ 、玻璃管 $\phi 5$ 、称量瓶 $\phi 40$ 、止血钳等。

13、 配方计算

设计：单体浓度 8%

苯乙烯/丁二烯=30/70



相对分子质量=10 万

总投料量：20 克

正丁基锂浓度为 0.8mmol/ml (实验中可不同)

[THF]/[活性中心]=2

计算：三嵌段单体重量比：

苯乙烯：丁二烯：苯乙烯=15：70：15

第一段苯乙烯加料量 $20 \times 15\% = 3$ 克

分子量 $15\% \times 100000 = 15000$

第二段丁二烯加料量 $20 \times 70\% = 14$ 克

分子量 $70\% \times 100000 = 70000$

第三段苯乙烯加料量 $20 \times 15\% = 3$ 克

分子量 $15\% \times 100000 = 15000$

活性中心 $= 3/15000 = 14/70000 = 3/15000$

$= 2 \times 10^{-4} \text{mol} = 0.2 \text{mmol}$

则，正丁基锂加入的毫升数 $V = 0.2/0.8 = 0.25 \text{ml}$

THF 的量 $= 0.25 \times 2 = 0.5 \text{mmol}$

$W_{\text{THF}} = 0.5 \text{mmol} \times 72.1 \text{g/mol} = 0.036 \text{g}$

$V_{\text{THF}} = 0.036/0.883 = 0.041 \text{ml}$

2

1

3

图 2-9 加料装置

1、溶剂瓶 2、加料管 3、丁二烯吸收瓶

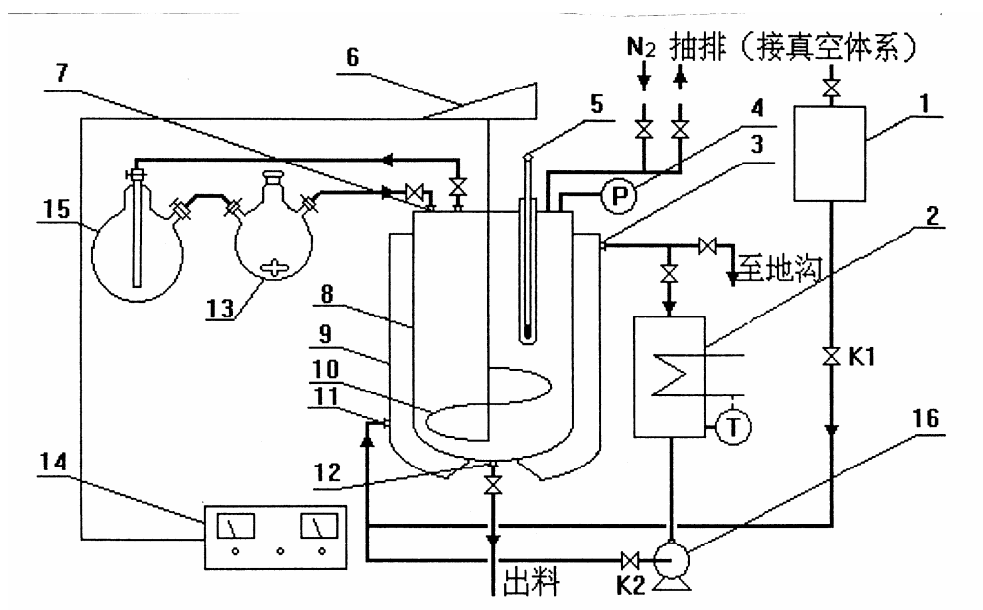


图 2-10 聚合装置

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

四、 实验步骤

1、 开动聚合釜 抽真空、充高纯氮气，反复三次；在氮气保护下用活性聚苯乙烯清洗聚合釜，开启加热泵加热循环水至 60°C 。

- 2、 净化 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、 第一段加料 配制苯乙烯的环己烷溶液，用注射器将计量的苯乙烯溶液和四氢呋喃迅速加入聚合瓶，并用止血钳封住针孔。
- 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、第一段聚合 迅速加入计量的引发剂，60°C 反应 30min。
- 6、 第二段加料 把吸收瓶取下，加入定量溶剂，然后将吸收瓶放入冰水浴中，用称重法吸收气化的丁二烯至预定值。取 50ml 溶液于聚合瓶中，加入两滴 2-乙烯基吡啶，滴加正丁基锂至溶液中出现橘黄色且不立即退色为止。按比例用正丁基锂对吸收瓶中计量的丁二烯丁油溶液进行杀杂，然后将溶液加入到聚合釜中。
- 7、第二段聚合 60°C 反应 90min。
- 8、第三段加料 重复苯乙烯溶液的配制和杀杂步骤，在丁二烯反应 90min 后，将苯乙烯丁油溶液加入聚合釜。
- 9、第三段聚合 60°C 反应 30min。
- 10、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。倾去上层清液，将聚合物放入称量瓶中，在真空干燥箱中干燥。

六、结果与讨论

- 1、用两步法合成 SBS 的路线是什么？
- 2、聚合反应中是否会形成均聚物和两嵌段共聚物？为什么？

七、背景知识

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物是一种热塑性弹性体。所谓热塑性弹性体是指在常温下显示橡胶弹性，高温下又能象塑料一样加工成型的材料。对于苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物而言，由于聚苯乙烯与聚丁二烯的内聚能不同，固态时呈两相分离结构。常温下聚苯乙烯起到类似橡胶的大分子链间的交联点作用，约束材料受拉伸时分子链间产生大的滑动，而聚丁二烯则提供材料的弹性；高温时，聚苯乙烯塑化流动，整个材料又可塑化成型。由结构-性能间关系可知，如聚合中出现聚丁二烯均聚物或聚苯乙烯-丁二烯两嵌段物，则对制品的力学性能影响很大。

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体主要用于塑料改性、制鞋、粘合剂等。