

实验6 异丁烯的阳离子聚合

一、实验目的

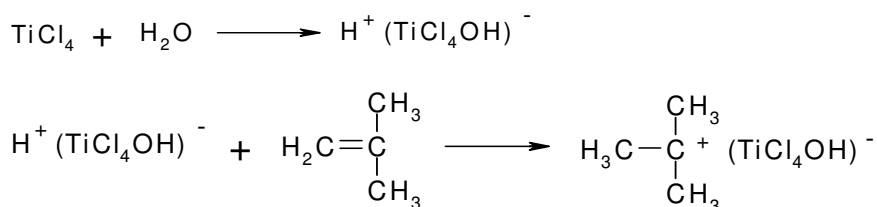
- 1、深入理解阳离子聚合机理，掌握阳离子聚合的特点
- 2、学习异丁烯阳离子聚合方法
- 3、了解异丁烯阳离子聚合引发体系的组成
- 4、学习低温聚合的操作技术

二、实验原理

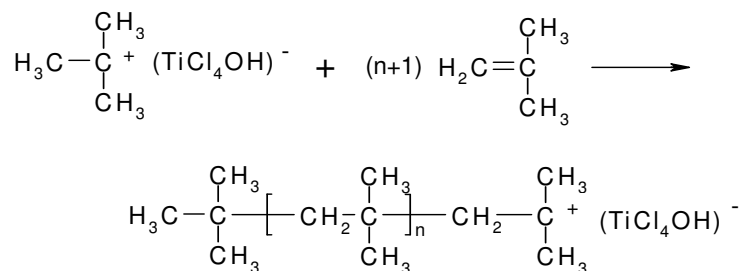
可以进行阳离子聚合的单体主要有三种：（1）含有供电子基团的单体，如异丁烯和烷基乙烯基醚；（2）共轭二烯烃，如苯乙烯、丁二烯和异戊二烯等；（3）环状单体，如四氢呋喃。其中异丁烯是最典型的阳离子聚合单体。

阳离子聚合反应包括链引发、链增长、链终止三个基元反应。以四氯化钛引发异丁烯为例，各步基元反应如下。

链引发

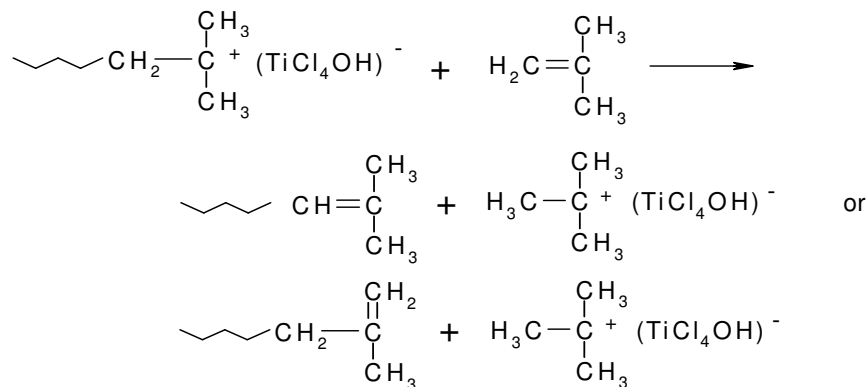


链增长



链终止

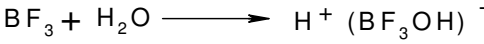
阳离子聚合反应中的链终止反应主要是终止增长链，而不终止动力学链，也就是链转移反应，如：



阳离子的链转移反应形式多样，影响因素复杂，而且链转移反应十分容易发生，如向单

体、引发剂、溶剂的链转移及链的重排等。链转移反应严重地影响了聚合物的分子量相对分子质量，降低温度是控制链转移反应、提高聚合物相对分子质量的有效方法。聚合温度在室温 $\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，只能得到分子质量几百到几千的产物，随着聚合反应温度降低，所得产物的相对分子质量升高，在 -100°C 左右，聚异丁烯的相对分子质量可以达到几百万。

阳离子聚合中的引发体系分为两部分：主引发剂和共引发剂。其中，主引发剂是在体系中提供阳离子活性中心的试剂，如体系中所含的微量水和其它如氯化氢等杂质，也可以为外加的活泼的卤化物、醇等。共引发剂为 Lewis 酸，如：三氯化铝、四氯化钛、三氟化硼等，二者经反应形成阳离子活性中心：



水既可以是聚合反应的引发剂，同时也是聚合反应的终止剂，这完全取决于体系中水的含量。当体系中仅含有微量的水时，它是引发剂。所以异丁烯阳离子聚合所用的试剂必须经过干燥处理，经过处理后的单体在溶剂中依然会含有微量的水分，这就足够用于引发聚合反应。当体系中水的含量过多时，水就会破坏 Lewis 酸而成为一种终止剂使聚合终止。

异丁烯聚合的主要特点是反应速度非常快，产生大量的热。工业上常用的调节聚合反应速度的方法是控制共引发剂的加入速度。聚合方法常采用溶液聚合或淤浆聚合。

三、 主要仪器和试剂

1、 主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	异丁烯	聚合级	1g
引发剂	四氯化钛	AR	0.2mL
溶剂	二氯甲烷	AR	
终止剂	甲醇	AR	2mL
冷浴	干冰+甲醇		

2、主要仪器

管状反应瓶 100ml 一支、丁油加料管 700ml 一支、注射器 0.5ml 一支，5ml 一支
烧杯 700ml 一支、保温瓶 1000ml 一支、净化体系

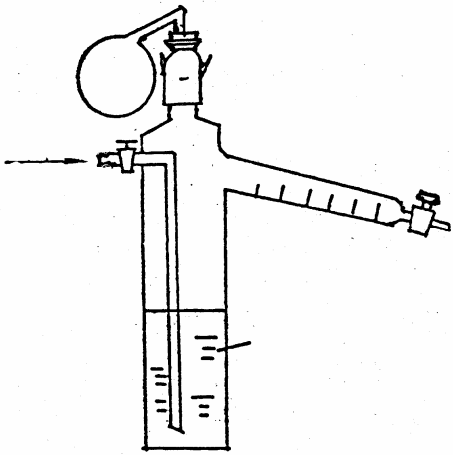


图 2-4 丁油加料管

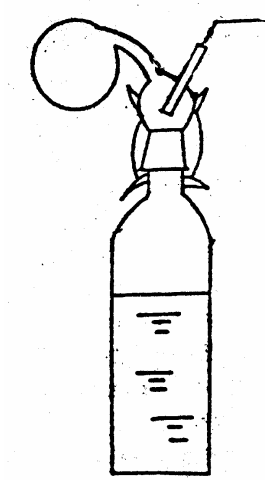


图 2-5 管状聚合瓶

四、 实验步骤

1、 实验准备 二氯甲烷在氢化钙存在下，用氮气保护回流 8h，使用前蒸出，贮存于吸收瓶中备用。将管式聚合瓶接入净化体系抽真空、烘烤、充氮气，反复三次，备用。

用氮气将二氯甲烷压入丁油加料管中，放入冰水中冷却，将异丁烯气体从钢瓶中慢慢放出，经过氧化铝、氧化钡、氧化钙干燥塔后，通入丁油加料管中。配制成异丁烯的二氯甲烷溶液。浓度为 5g/100ml。

2、聚合 用管状聚合瓶取配制好的异丁烯溶液 20ml。将聚合瓶放入盛有干冰甲醇保温瓶中，在-40℃的冷浴内恒温。用干净的注射器抽取 0.2ml 四氯化钛注入反应瓶中，剧烈摇动反应瓶。然后在冷浴中反应 15min。用注射器抽取甲醇 2ml，加入反应瓶中，摇动，终止反应。

3、后处理：将终止后的反应溶液倒入烧杯中，不断向烧杯中加入甲醇直至白色的聚合物沉淀出来。倒出上层的溶液。将所剩的聚合物在 60℃的真空烘箱中干燥至恒重。测定产率。

五、 结果与讨论

1. 本实验所用的引发体系是什么？
2. 如果将聚合单体改为苯乙烯，聚合反应条件会有什么不同？
3. 在实验过程中，冷浴是如何实现的？在操作中应注意些什么？

六、背景知识

异丁烯单体在三氟化硼引发剂作用下，在液态乙烯溶剂中聚合而成，这是溶液聚合法。淤浆聚合法是在三氯化铝引发剂作用下，以二氯甲烷为溶剂聚合而成。

低分子量聚异丁烯主要用于胶粘剂基料、增粘剂、表面保护层、填缝隙腻子、涂料、口香糖胶料、软化剂等。高分子量聚异丁烯主要用于橡胶制品或树脂制品、改性剂、密封材料、绝缘材料等。

1930 年德国首先制得高分子量的橡胶状聚异丁烯产品，并于 1940 年由德国 BASF 公司建厂生产。因是饱和聚合物，不能硫化，难以开拓在橡胶方面的应用。1937 年美国 R. Thomas 和 W. J. Sparks 用少量异戊二烯共聚合，成功地合成出可硫化的丁基橡胶。目前，世界上有 7 个国家的十多个公司厂家生产这类橡胶。丁基橡胶具有气密性好，气体透过率低，耐老化性好和能量吸收性好等特性，广泛用于橡胶工业制造汽车轮胎内胎和其它橡胶制品。