



总装备部国防工业“十一五”规划教材

高分子合成 化学实验

GAOFENZI HECHENG HUAXUE SHIYAN

邱建辉 主编

本书特点：

1. 强调各种高分子合成的注意事项；
2. 参考国内外大量最新技术；
3. 力求理论与实践相结合；
4. 力争提高读者上手能力、选高分子材料能力、合成材料能力。



国防工业出版社

National Defense Industry Press

普通高等院校“十一五”规划教材

高分子合成化学实验

邱建辉 主编

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书简要地介绍了高分子合成的基本理论和基本方法,较详细地介绍了高分子合成实验及其化学分析的方法。

本书可作为工科院校高分子材料及其相关专业的实验教材,也可作为高分子材料等相关专业研究生的参考书,还可供从事高分子材料研究和应用的工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

高分子合成化学实验/邱建辉主编. —北京:国防工业出版社,2008.8

普通高等院校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-118-05841-3

I.高... II.邱... III.高分子化学:合成化学-化学实验-高等学校-教材 IV.063-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 100638 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京诚信伟业印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 10 字数 189 千字

2008 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 22.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

随着时代的发展,高分子材料日益与人们的生活紧密相关,可以毫不夸张地说,高分子材料已经十分广泛地应用于人们生产、生活、工作的每一个领域和每一个行业。对高分子材料方面的人才需求也越来越多,需要掌握高分子材料知识的人也越来越多。高分子材料科学是材料科学中的一个重要组成部分,是一门实用性很强的学科,除了需要掌握系统、扎实的高分子化学、高分子合成、高分子物理等基本专业理论外,还需要掌握熟练、灵活的实验技能和研发能力,因此开设高分子合成等相关的实验,就显得很有必要。

本书是在高分子材料及其相关专业教学中开设高分子化学、高分子合成等课程的基础上,为配合教学而编写的以实验为主的教材,主要涉及高分子化学、高分子合成和高分子物理等方面的基础理论知识,目的是不仅要巩固和加深已学的理论知识,掌握高分子化学和合成的实验技能,还要培养学生分析问题、解决问题、独立思考和勇于创新的能力以及求实、敬业的精神。为开扩学生的视野,更好地适应现代合成方法和实验技术,编写了本书。全书紧扣理论教材,难易搭配,以满足不同层次、不同学科教学的要求。书中提供的具体合成实验,可根据教学和实验的要求,从中选做。

编者根据长期从事高分子材料教学和科研的实际经验,在原有实验教材的基础上,参阅了国内外相关的文献资料,参阅了国内许多高校的实验教材,编写了此教材,在此对相关兄弟院校的同行、专家表示诚挚谢意。

本书在出版过程中得到了国防工业出版社的大力支持,在此表示衷心的感谢。在本书的编写过程中,中北大学的胡志勇同志参与编写了第2章和第3章,周娟娟、范琳和陈国清等同志参加了部分工作,在此表示感谢。

本书可作为高分子材料等相关学科师生教学、科研的参考书,也可供从事高分子材料,包括塑料、橡胶、纤维、涂料、胶黏剂、复合材料、生物材料、建筑材料等相关行业的工程技术人员参考。

由于编者水平有限,因此在编写过程中,难免存在差错和疏漏,恳请读者批评指正,提出宝贵意见。

邱建辉

2008年6月于南京航空航天大学

目 录

第 1 章 高分子合成基本原理和方法	1
1.1 加成聚合	1
1.1.1 链锁聚合	1
1.1.2 自由基聚合	1
1.1.3 阴离子聚合	2
1.1.4 阳离子聚合	3
1.1.5 配位聚合	3
1.1.6 开环聚合	4
1.2 逐步聚合	4
1.2.1 线形缩聚	5
1.2.2 体形缩聚	5
1.3 共聚合	5
1.4 高分子材料的设计	6
1.5 高分子材料的合成方法	7
1.5.1 本体聚合	7
1.5.2 溶液聚合	8
1.5.3 悬浮聚合	8
1.5.4 乳液聚合	10
1.5.5 熔融缩聚	11
1.5.6 溶液缩聚	11
1.5.7 界面缩聚	12
1.5.8 固相缩聚	13
1.6 高分子合成实验的重要性	13
1.7 高分子合成实验中的误差分析	14
1.8 实验产物分析测试的必要性	15
1.9 测试数据的科学性和合理性	15
1.10 实验报告的格式内容	16
第 2 章 高分子合成实验的基础知识	17
2.1 高分子合成实验安全性	17
2.2 高分子合成实验注意事项	18

2.3 高分子合成基本实验技术	20
2.3.1 加热	20
2.3.2 冷却与冷凝	20
2.3.3 干燥	21
2.3.4 蒸馏	21
2.3.5 分离	24
2.3.6 干燥剂的使用	25
2.4 标准溶液的配制和标定	26
2.4.1 标定溶液浓度的方法	26
2.4.2 常用标准溶液的配制和标定	27
2.4.3 常用指示剂配制	29
第3章 高分子合成常用原料的制备和精制	30
3.1 常用单体、助剂和溶剂的制备精制	30
3.2 单体的精制	30
3.2.1 苯乙烯单体精制	30
3.2.2 丙烯腈单体精制	33
3.2.3 甲基丙烯酸甲酯单体精制	34
3.2.4 乙酸乙烯酯单体精制	35
3.3 引发剂的精制	35
3.3.1 过氧化二苯甲酰引发剂精制	35
3.3.2 偶氮二异丁腈引发剂精制	36
3.3.3 过硫酸铵、过硫酸钾引发剂精制	36
3.4 常用溶剂制备和提纯	37
3.4.1 乙酸正丁酯制备	37
3.4.2 乙酸乙酯制备	38
3.4.3 邻苯二甲酸二丁酯制备	40
第4章 自由基聚合实验	42
4.1 悬浮聚合	42
4.1.1 苯乙烯悬浮聚合	42
4.1.2 乙酸乙烯酯悬浮聚合	46
4.1.3 甲基丙烯酸甲酯悬浮聚合	48
4.1.4 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯悬浮共聚	51
4.1.5 甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯悬浮共聚	51
4.1.6 离子交换树脂制备	52
4.2 乳液聚合	56
4.2.1 苯乙烯乳液聚合综合性	56

4.2.2	乙酸乙烯酯乳胶聚合	60
4.2.3	丙烯酸酯乳液共聚	61
4.2.4	苯乙烯-丙烯酸酯乳液共聚	63
4.2.5	丙烯酸丁酯-丙烯腈-苯乙烯乳液共聚	64
4.2.6	乙酸乙烯酯-丙烯酸酯乳液共聚	65
4.2.7	丙烯酰胺的反相乳液聚合	67
4.2.8	丁二烯-苯乙烯乳液共聚	68
4.2.9	顺式1,4-聚丁二烯橡胶合成	69
4.2.10	反式1,4-聚丁二烯的乳液聚合	70
4.2.11	环戊二烯乳液聚合	71
4.2.12	丙烯酸丁酯的乳液辐射聚合	72
4.2.13	丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯乳液辐射聚合	72
4.3	溶液聚合	73
4.3.1	丙烯腈溶液聚合	73
4.3.2	聚乙酸乙烯酯溶液聚合	75
4.3.3	甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸溶液共聚 (三甲树脂)	77
4.3.4	聚甲基丙烯酸丁酯溶液聚合	78
4.3.5	聚甲基丙烯酸甲酯溶液聚合	79
4.3.6	丙烯酸酯溶液聚合(压敏胶带)	80
4.3.7	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物合成	80
4.3.8	苯乙烯-丙烯酸酯溶液共聚	81
4.3.9	聚 α -氰基丙烯酸酯合成	81
4.3.10	聚甲基丙烯酸羟丙酯合成	82
4.3.11	甲基丙烯酸甲酯-酚醛树脂合成	83
4.3.12	过氯乙烯-丙烯酸酯共聚涂料	83
4.3.13	甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-不饱和聚酯合成	84
4.4	本体聚合方法	85
4.4.1	有机玻璃制备	85
4.4.2	无规聚苯乙烯本体聚合	86
第5章 逐步聚合反应实验		88
5.1	环氧树脂溶液缩聚	88
5.1.1	环氧树脂分析	91
5.1.2	环氧树脂交联和粘接	92
5.1.3	环氧树脂固化度测定	93
5.2	不饱和聚酯树脂熔融缩聚	95
5.2.1	酸值测定	97

5.2.2 粘接实验	98
5.3 酚醛树脂合成	99
5.3.1 甲醛含量测定	100
5.3.2 游离酚含量测定	101
5.4 线形酚醛树脂制备	102
5.5 脲醛树脂合成	103
5.6 聚酰亚胺的溶液缩聚	104
5.7 尼龙-610的界面缩聚	106
5.8 酚酞-对苯二甲酰氯的界面缩聚	106
5.9 芳香(聚酰胺)尼龙界面缩聚	107
5.10 聚己二酸己二酯的熔融缩聚	109
5.11 聚酰胺(尼龙-6)熔融缩聚	110
5.12 尼龙-66 熔融缩聚	112
5.13 聚酰亚胺的溶液缩聚	113
5.14 单体浇铸尼龙(MC 尼龙)的熔融缩聚	115
第6章 高分子化学反应实验	117
6.1 聚乙烯醇缩甲醛制备	117
6.2 聚乙烯醇缩丁醛制备	123
6.3 聚乙烯醇-甲醛-尿素三元缩聚反应	125
6.4 聚乙烯醇制备	126
6.5 丙烯酰胺-聚乙烯醇接枝反应	129
6.6 热塑性聚氨酯弹性体制备	130
6.7 聚氨基甲酸酯泡沫塑料制备	131
6.8 氰乙基纤维素制备	132
6.9 氰乙基纤维素制备	133
6.10 苯乙烯溶液阳离子催化聚合	134
附录1 常用高聚物鉴别方法	136
附录2 部分高聚物的玻璃化温度和适用溶剂	140
附录3 高分子材料术语中英文对照	142
参考文献	150

第1章 高分子合成基本原理和方法

作为高分子材料科学的一个重要组成部分——高分子材料合成，在材料的发展中，扮演了重要角色，起到了重要的作用。高分子合成按反应机理可以分为加成聚合和缩合聚合两大类。

1.1 加成聚合

加成聚合就是将单体加成而聚合起来的反应。加成聚合所得产物的组成与其单体相同，仅仅是电子结构有所变化；而缩合聚合往往是官能团之间的反应，在反应中除了形成缩聚物外，根据官能团种类的不同，还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生。

高分子合成反应按聚合机理和动力学分类，可以分为链锁聚合和逐步聚合。上述的链锁聚合和加成聚合，缩合聚合和逐步聚合，虽然是不同的分类，但是在很多情况下，两者经常混用。

1.1.1 链锁聚合

链锁聚合需要活性中心，活性中心可以是自由基、阳离子、阴离子等，因此链锁聚合又可以分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、配位聚合和开环聚合等。链锁聚合反应的特点是：整个聚合过程由链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应组成，各基元反应的反应速率和活化能差别很大。链引发是活性中心的形成；链增长是大量单体通过与活性中心的连续加成，最终形成聚合物的过程，单体彼此间不能发生反应；链转移是活性中心与其他物质反应，生成新的活性中心继续反应，而原有的活性中心失去活性；如果不生成新的活性中心，同时原有的活性中心失去了活性，就成了链终止。

1.1.2 自由基聚合

活性中心是自由基的连锁聚合称为自由基聚合。自由基聚合可采用引发剂引发、热引发、光引发和辐射引发等。采用光引发和辐射引发，由于所得产物纯度高、引发效率高等特点，颇受人们的青睐，因此近年来对此研究应用比较多。

在聚合反应中，通常多采用引发剂引发，常用的引发剂主要有偶氮化合物类、

过氧化物类和氧化-还原类等。引发剂的选择和用量将决定聚合反应的成败，因此引发剂的选择至关重要。不同的聚合方法，应选择不同的引发剂。本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合选择偶氮化合物类和过氧化物类油溶性引发剂；乳液聚合、水溶液聚合选择过硫酸盐类引发剂。此外，在乳液聚合选用氧化还原体系时，引发剂可以是水溶性或油溶性的，但是还原剂必须是水溶性的物质。

另外，引发剂品种比较多，在不同温度下聚合应选择活化能、半衰期、聚合速率适宜的引发剂，以下是一些常用引发剂的适用温度范围：

(1) 聚合温度高于 100℃，可选用的引发剂有异丙苯过氧化氢、特丁基过氧化氢、过氧化二异丙苯、过氧化二特丁基等。

(2) 聚合温度在 30℃~100℃，可选用的引发剂有过氧化二苯甲酰、有过氧化十二碳酰、偶氮二异丁腈、过硫酸盐等。

(3) 聚合温度在 -10℃~30℃，可选用的引发剂有过氧化氢/亚铁、过硫酸盐/酸式亚硫酸盐、异丙苯过氧化氢/亚铁、过氧化二苯甲酰/铁等。

(4) 聚合温度在 -10℃以下，可选用的引发剂有过氧化物/烷基金属(二乙基铝、三乙基硼、三乙基铅)等。

活化能过高， $t_{1/2}$ 过长，则分解速率过低，会延长聚合时间；反之活化能低， $t_{1/2}$ 过短，则分解速率过快，会引起爆聚。有时会出现引发剂过早分解完毕，在低转化率下，聚合反应停止，因此，选择引发剂应根据聚合要求而定。

在聚合反应中，链增长阶段大多存在反应自加速现象，这是由于随着转化率提高，体系黏度逐渐增大，阻止了链自由基的运动，从而使双基链终止，反应的几率下降。

在自由基聚合中存在着大量的链转移反应，主要是向单体、引发剂、聚合物和溶剂等的转移反应，链转移反应会使相对分子量下降，或产生支链，使引发效率下降。正是利用这一特点，可以采用链转移常数适宜的链转移剂来调节控制聚合物的相对分子量。

简而言之，自由基聚合反应的特征可以概括为：

(1) 在微观上可以分为链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应，简述为慢引发、快增长、有转移、速终止。

(2) 在聚合过程中，随着单体浓度的逐渐降低，聚合物的浓度相应逐渐提高，期间只有链增长反应才能使聚合度增加。

(3) 在聚合过程中，只要存在很少量的阻聚剂或杂质就足以使自由基聚合反应终止。

1.1.3 阴离子聚合

活性中心是阴离子的连锁聚合称阴离子聚合。阴离子聚合的特点是快引发、慢增长、难终止。

在一定条件下，阴离子聚合可实现无终止的活性计量聚合，即反应体系中所有活性中心同步开始链增长，不发生链终止、链转移等反应，活性中心能长时间保持活性。这是阴离子聚合较之其他聚合的明显特点。阴离子聚合是目前实现高分子材料设计合成的最有效手段，据此可以聚合得到分子量分布很窄的聚合物。

阴离子聚合的单体一般是带吸电子取代基的单体，如共轭烯类、羰基化合物、含氧三元杂环化合物以及含氮杂环化合物等都可以成为阴离子聚合的单体。阴离子聚合的引发剂主要是碱金属、有机碱金属化合物等，各种引发剂的引发反应能力与它们的亲核性以及单体的结构有关，因此选择时应注意其与单体的匹配。

阴离子聚合大多采用溶液聚合的方法，所用溶剂一般为烷烃、芳烃等，如硝基苯、二甲基甲酰胺、乙二醚等。由于活性中心极易与活泼氢等反应，因此对参与聚合反应的各组分要求严格，需高度纯化，应完全隔绝并除去空气、水分和杂质等，加上活性中心以多种离子对平衡的形式存在，因而影响阴离子聚合的因素很多，工艺比较复杂。

1.1.4 阳离子聚合

聚合反应的活性中心是阳离子的连锁聚合称为阳离子聚合。通常具有推电子基的烯类、羰基化合物、含氧杂环化合物等单体可以进行阳离子聚合。

阳离子聚合的特点是快引发、快增长、易转移、难终止。阳离子聚合引发剂(在阳离子聚合中习惯又称催化剂)均为电子接受体即亲电体物质，主要有 Lewis 酸和质子酸等。阳离子聚合的引发方式主要有两种：一种是由引发剂生成阳离子，由阳离子再引发单体，生成碳阳离子；另一种是电荷转移引发。

阳离子聚合大多采用溶液聚合的方法，所用的溶剂一般为极性、低沸点类溶剂，如烷烃、卤代烷烃等。由于反应活化能低，链转移严重，一般阳离子聚合多采用低温聚合来得到分子量高的聚合物，聚合反应速度受温度的影响比较小，而在高温下进行阳离子聚合，会明显促进各种类型的链终止，会导致聚合物相对分子量降低。

一般情况下，阳离子聚合的转化率和反应速率与引发(催化)剂的浓度大致成正比。聚合物的分子量与引发剂的浓度无关，而与引发剂的品种和性质密切相关。不同的引发剂在不同的温度下显示的反应活性差异很大。阳离子聚合与阴离子聚合类似，聚合工艺控制比较复杂。

1.1.5 配位聚合

配位聚合是指单体分子的碳-碳双键先在过渡金属催化剂的活性中心的空位上配位，形成某种形式的配位化合物，随后单体分子相继插入过渡金属-碳键中进行增长，因此称配位聚合。配位聚合最重要的是其催化体系，通常称齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂，其主要特点是可以聚合得到立构规整的聚合物。

配位聚合与离子型聚合有许多相似之处，如都要求体系密闭，去除空气和水，原料需要精制，反应需在氮气保护下进行等。

1.1.6 开环聚合

环状单体在某种引发剂或催化剂的作用下，不断地开环进行反应，形成线形聚合物的过程称为开环聚合。环烷烃、环醚、环缩醛、环酯、环酰胺、硅氧烷和环硫化物等可以成为开环聚合的单体。开环聚合的最大特点是聚合前后化学键的性质不发生变化，而仅仅是键的空间位置有了变化。因此，就其化学结构来说，原料单位和聚合物是一样的。

开环聚合既具有加成聚合的某些特征，也具有缩合聚合的某些特征。开环聚合从表面上看，也存在着链引发、链增长、链终止等基元反应，在链增长阶段，单体只与增长链进行反应，这一点与连锁聚合相似。但开环聚合也具有逐步聚合的特征，即在逐步聚合过程中，相对分子量随着聚合反应的进行，增长比较缓慢。而在缩合聚合的整个过程中都有高聚物生成，聚合体系中只存在高聚物、单体及少量的增长链，单体只能与增长链进行反应。

1.2 逐步聚合

绝大多数的缩合聚合反应都属于逐步聚合反应，逐步聚合的特征是：在低分子转变成高分子的过程中，反应是逐步进行的，即每一步的反应速率和活化能大体相同。在逐步聚合反应的过程中，体系由单体和分子量递增的一系列中间产物组成，而中间产物的任何两分子之间均能反应。逐步聚合具有以下特点：

(1) 反应的可逆性。在溶液中进行的缩聚反应，其可逆性较小；而在熔融态进行的缩聚反应，其可逆性较大。

(2) 反应的逐步性。从缩聚开始经过多次的继续缩合，直至生成高分子量的产物，每一步均可以暂时停顿或继续缩合，也可以通过可逆反应每步都能脱去一个单体，这就是所谓的反应的逐步性。一方面由于反应的活化能高，体系中一般要加入催化剂；另一方面由于每一步反应均为平衡反应，因此影响平衡移动的因素均会影响到逐步聚合反应。

(3) 官能团活性不受分子量的影响。在缩聚中，当聚合物的分子量达到一定值后，其官能团之间的反应速度就不再随分子量的增大而减缓，而是趋于定值，因此可以认为，在缩聚中，官能团的活性与分子量的大小无关。

(4) 副反应的多样性。在分子链增长的同时，长链分子之间与单体等之间存在链交换反应和解聚反应，此外，还有官能团本身的分解和氧化等，使得聚合反应过程相当复杂。

(5) 环化的可能性。对于双官能团的单体在进行缩聚时，不仅存在着生成线

形分子链的可能性，而且也存在着生成环状化合物的可能性。

在缩聚反应中，按大分子链的结构，还可分为线型缩聚和体型缩聚等。

1.2.1 线形缩聚

在线形缩聚中，参加聚合的单体只带有两个可以相互反应的官能团，在聚合过程中，大分子链呈线形增长，得到的产物是可溶可熔的线形聚合物。线形缩聚的实质是官能团之间的反应，从有机化学的角度分析，线形缩聚是一系列的平衡反应，对于平衡常数大的线形缩聚，整个聚合在达到所需相对分子量时，反应尚未达到平衡，这样的缩聚称为不平衡缩聚。反之，则称为平衡缩聚。

在不平衡缩聚中，主要是通过调节反应单体的配比来控制产物的相对分子量，在实际试验和生产中，大多数是采用使某一个单体过量，使产物分子链端的官能团失去反应活性，以确保聚合物相对分子量的稳定不变。

在平衡缩聚中，则应在反应过程中不断移除小分子物，以使平衡向生成聚合物的方向移动，以此来得到所需相对分子量的产物。

1.2.2 体型缩聚

在体型缩聚中，参加反应的单体中，至少有一种单体含有两个或两个以上能够反应的官能团，反应过程中，分子链从多个方向进行增长反应，以形成支化的或交联的体型聚合物。

为确保聚合得到所需的体型聚合物，通常先聚合形成线形或支化的分子量较低的预聚体，然后再进一步反应，得到体型聚合物。体型缩聚的关键是如何控制反应，使之够停止于预聚体，以防止反应中凝胶物的产生。

1.3 共聚合

在链式聚合中，由两种或两种以上单体参与的聚合反应称为共聚合，所得的产物称为共聚物。在逐步聚合中，将两种带有不同官能团的单体共同参与的反应称为混缩聚。在均缩聚中加入第二单体或在混缩聚中加入第三甚至第四单体进行的缩聚反应称为共缩聚。

根据共聚物的链结构，共聚物可分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物四大类。通过共聚合，可使有限的单体通过不同的组合得到多样的聚合物。共聚物的组成是决定共聚物性能的主要因素之一。

在不同的单体进行共聚反应时，由于单体间的反应能力有很大的差别，导致共聚行为相差很大。习惯上多用共聚单体的竞聚率来判断其活性大小，竞聚率(r)是均聚和共聚链增长反应速率常数之比， r 值越大，说明该单体越易均聚，反之，越易共聚。

值得一提的是,在如今的高分子材料的应用或研究中,尽管已经能够得到高纯度的某一种的高分子材料,但就如“人无完人,金无足赤”一样,由于单一一种类的高分子材料在性能应用上不可避免存在某些不足,而在林林总总的单体中,通过分析研究,试验选择两种乃至两种以上的单体进行共聚,通过优势互补,取长补短,就可能得到综合性能优良的共聚合的新的 高分子材料,这是对高分子材料改性的一个重要方法和途径,也无疑为日益发展的高分子材料注入了新的活力,因此具有很大的研究发展潜力。这已经成为高分子材料研究和发展 的一个方向。

1.4 高分子材料的设计

展望未来高分子材料的研究和发展,应当提倡学科交叉和注重实际,大胆地在学科交叉中开拓高分子材料研究的新领域,从社会需求和生产实践中提炼学术问题,创造新应用领域的高分子材料,应注重开拓和探索,深入研究材料的功能及性能的原理及其与高分子的结构等因素的内在联系,从而提高高分子新材料的研究水平,进而探索和开拓高分子基础研究的新领域。在 高分子新材料的研究中,要注意根据不同高分子的性质和使用要求,同时兼顾性能-价格比,进行新材料的分子设计和材料设计。

对高分子合成材料进行设计,就是以目标产物的性能为出发点,设计出具有该性能高分子的结构,再由结构确定所使用的单体,是一种单体合成的均聚物还是几种单体的共聚物,然后进行最佳合成机理的选择,再选择具体的聚合方法、聚合配方组成和聚合工艺。

对于逐步聚合来说,由于反应存在于单体所含官能团之间,因此只要能合成出相应结构的单体,一般就可以方便地得到所需结构的高分子材料。

对于连锁聚合来说,应根据单体的结构确定其所适合的聚合机理。对于带有强推电子基团的单体,只能采用阳离子聚合;对于带有强吸电子基团的单体,原则上宜采用阴离子聚合;对于多数烯类单体,则可采用多种聚合机理进行合成。

自由基聚合由于单体来源广、反应条件比较平和而得到广泛应用,但对聚合物各项指标,如相对分子量及相对分子量分布、微观结构、立体结构、序列结构等控制不理想,因而要想得到优良的聚合物需选用其他的聚合机理和方法。

共聚合由于单体活性不同,加上共聚中存在的序列结构问题,使得共聚机理的选择要比均聚繁杂得多,因此多局限于二元共聚,而且仍以自由基共聚为多,尤其是无规共聚、接枝共聚为多,而嵌段共聚,一般多采用阴离子共聚。

随着科学技术的发展,对高分子材料提出了新的更高的要求,在许多领域需要一些性能独特的高分子材料,因此仅仅通过一种聚合机理或聚合方法已不能得到这些特殊的高分子材料。科研人员正努力将不同的聚合机理或聚合方法结合起来,或将聚合反应与有机反应、无机反应、生物化学反应等结合起来,以

期研究得到新的功能性的高分子材料。因此在这方面同样具有很大的研究和发展潜力。

1.5 高分子材料的合成方法

高分子材料的合成方法是为完成聚合反应而确立的。聚合机理不同,所采用的聚合方法也不同。连锁聚合采用的聚合方法主要有本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合和乳液聚合等。由于自由基相对稳定,因而自由基聚合可采用这些聚合方法;离子型聚合则由于活性中心对杂质的敏感性而多采用溶液聚合或本体聚合。逐步聚合采用方法主要有熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚和固相缩聚。以下简要介绍几种常用的聚合方法。

1.5.1 本体聚合

在聚合中,不加其他介质,仅有单体在少量的引发剂或热、光、辐射等引发作用下进行的聚合称为本体聚合。若采用热引发、光引发或高能辐射引发,则聚合体系仅仅由单体组成,连引发剂也不存在。聚合体系可能是均相的,生成的聚合物可以溶于单体。随着聚合反应的进行,体系黏度增加,直至凝固为透明均匀的聚合物。

本体聚合能否实施,主要取决于两个因素:一是单体的聚合热问题,各种单体在转化为聚合物时,所释放的热量差异很大,因此一般聚合热小的单体比较适合采用本体聚合;二是活性链与单体的反应能力,一般而言,反应能力比较迟钝的单体比较容易实现本体聚合。

本体聚合选用的引发剂或催化剂应当与单体有良好的相容性。由于多数单体属于油溶性物质,因此多选用油溶性引发剂。另外,有时因聚合反应需要,还可以加入适量的分子量调节剂和润滑剂等助剂。

各种聚合反应几乎都可以采用本体聚合,如自由基聚合、离子型聚合、配位聚合等可以采用本体聚合,缩聚中的固相缩聚、熔融缩聚等也可以采用本体聚合。气态、液态和固态的单体均可以采用本体聚合。

本体聚合的最大优点是聚合组成少,仪器设备比较简单,生产简单,易于连续化生产,反应比较快,产率高,聚合产物纯度高、透明性好,所得聚合物可直接成型加工,特别适用于生产透明制品,如聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)多用本体聚合制得。另外,由于聚合产物纯净,无需与聚合中的介质分离,也不存在介质回收等后道处理工艺,因而聚合装置及工艺流程相应比较简单,生产成本较低。

本体聚合的不足是反应热难于排除。当聚合反应的转化率提高后,体系黏度不断增大,会出现反应自动加速效应,体系容易出现局部过热,使副反应加剧,导致相对分子量分布变宽、支化度加大、局部交联等;严重时会导致聚合反应失

控，甚至引起爆聚。因此控制聚合反应热，如何有效、及时地将反应热导出、移除是本体聚合中必须很好解决的问题。通常通过以下方法或途径来移除聚合热，控制聚合反应温度。

(1) 在反应进行到较低转化率时，就设法分离出聚合物。

(2) 采用较低的反应温度，并用低浓度的缓慢引发剂，以保持聚合反应速度比较缓慢。

(3) 分成多步进行聚合，分批释放出聚合热。

(4) 用紫外光或辐射引发，使聚合能在较低的温度下进行，以利于热量的传递。

1.5.2 溶液聚合

在聚合反应中，将单体和引发剂溶于适当溶剂中的聚合反应称为溶液聚合。溶液聚合体系主要由单体、引发剂(或催化剂)和溶剂等组成。

溶液聚合有两种方式：一种是单体和生成的聚合物均能够溶解于溶剂中，反应完毕得到一聚合物的溶液；另一种是生成的聚合物不溶于该溶剂，聚合物以沉淀形式析出，当聚合反应进行到一定程度后，滤出聚合产物，可在滤液中继续加入单体，再进行聚合。

溶液聚合中的溶剂选择很重要，选择时应考虑到其对单体、引发剂、聚合物等的溶解性，以及尽可能对聚合反应不产生副反应、副作用，另外还应兼顾到溶剂的成本、毒性、回收成本、环境影响和储存安全等因素。

溶液聚合为均相聚合体系，与本体聚合相比其优点是：溶剂的加入可作为稀释剂，有利于聚合热的转移和导出，因此聚合反应容易控制；同时有利于降低反应体系温度和黏度，减弱凝胶效应。另外，生成的聚合物分子量分布比较均匀，如果作为涂料或胶黏剂，则可直接使用，而无需进行溶剂的分离。

溶液聚合的不足之处是：加入溶剂后容易引起诱导分解、链转移等的负反应；同时聚合产物和溶剂的分离，以及溶剂的回收、精制增加了设备及成本。另外，溶剂的加入，一方面降低了单体和引发剂的浓度，致使溶液聚合的反应速率比本体聚合要低；另一方面降低了反应装置的利用率。因此，提高单体浓度是溶液聚合的一个研究方面。

1.5.3 悬浮聚合

在聚合反应中，单体以小液滴状悬浮于分散介质中的聚合反应称为悬浮聚合，又称“珠状聚合”。悬浮聚合体系主要由单体、引发剂、悬浮剂和分散介质等组成。

在悬浮聚合体系中，单体和引发剂为一相，分散介质水为另一相，在强烈的搅拌和悬浮剂的保护下，单体和引发剂以小液滴的形式分散于水中。当达到反应温度后，引发剂发生分解，聚合就此开始。此时，对于每一个单体小液滴就相当

于一个本体聚合体系，由于单体小液滴外部是大量的水，因而液滴内的反应热能够迅速导出，从而能够比较容易地控制聚合反应体系的温度。

从动力学观点看，悬浮聚合可以看成是许多单体小微粒在进行本体聚合，因此，它的一般规律与本体聚合基本一致。悬浮聚合与乳液聚合也有许多相似之处，如既有包含分散相的多相体系，也存在分散介质，但其动力学关系却完全不相同。

悬浮聚合的液滴或聚合物颗粒的大小与搅拌强度，分散剂的品种、性质和浓度，单体的种类，水与单体比，引发剂的品种，性质和用量，聚合温度以及聚合速率等因素有关。通常，搅拌强度越大，聚合物颗粒越细。单体和水的界面张力、水的黏度均会影响聚合物颗粒的大小。单体和水的界面张力越大，聚合物颗粒越大；反之，单体和水的界面张力越小，聚合物颗粒越小。还有，含有分散剂的水溶液的黏度越小，聚合物颗粒越大。显然，温度明显影响水溶液的黏度及其界面张力。水越多，聚合物颗粒越小；相反，水越少，聚合物颗粒越大。

在悬浮聚合中，为了使微珠不易重新凝结成大颗粒，必须加入分散剂，或称悬浮剂。分散剂的品种、性质和浓度对聚合物颗粒的大小具有关键作用，而且其作用机理也不同。分散剂可以分为水溶性和非水溶性两大类。

水溶性分散剂主要是高分子化合物，如聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯的盐类、马来酸酐/苯乙烯共聚物、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟甲基纤维素、明胶、蛋白和淀粉等。这类分散剂的作用机理是，其能够吸附于液滴表面，形成一保护层，起着保护聚合胶体的作用；同时随着反应介质的黏度不断增大，分散剂能够阻止颗粒之间的黏合。另外，分散剂还能改变聚合颗粒的界面张力，使聚合颗粒变小。

非水溶性分散剂主要是无机类粉末物质，如碳酸镁、碳酸钙、硫酸钡、磷酸钙、滑石粉、高岭土、白垩等，这些粉末物质能够吸附于聚合物颗粒表面，起到机械隔离的作用，在悬浮聚合透明聚合物时，可选择碳酸镁，因为聚合后碳酸镁残留物能容易地用稀硫酸洗除。在悬浮聚合中，有时还可以加入适量的如十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、环氧乙烷缩聚物等表面活性剂作为助分散剂，但是助分散剂用量应严格控制，否则量多了会变成乳液聚合。

与其他聚合方法相比较，悬浮聚合的优点是：使用水作为介质，成本低，散热好，安全，得到的聚合物呈珠状，过滤、洗涤、干燥等后处理容易，适合于规模生产。

悬浮聚合的不足是体系组分比较多，会使聚合物的纯度下降，使聚合物的相对分子量也不如其他聚合方法的产物分子量高，因此会一定程度地影响聚合物的某些物理性能及其应用。还有悬浮聚合反应后期随转化率的提高，体系内的小液滴会逐渐变黏结块。为防止颗粒结块成团，对分散剂品种及其用量，对搅拌浆的形式及其转速等应慎重选择。