

普通高等教育“十二五”规划教材

GAOFENZI HUAXUE YU WULI SHIYAN

高分子化学与物理实验

周智敏 米远祝 编



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

高分子化学与物理实验

周智敏 米远祝 编



化学工业出版社

·北京·

全书内容分十二个单元，第一单元至第四单元是一些经典的常用的高分子聚合反应，并且按照聚合机理加以分类（逐步聚合、自由基聚合、离子聚合、配位缩聚以及开环聚合等）；第五单元、第六单元为聚合反应动力学和高分子化学反应；第七单元至第十一单元是高分子结构与性能试验，涉及高分子结构分析、高分子溶液性质、聚合物力学性能、聚合物热性能、聚合物熔体流动性性质等，实验可操作性和实用性强；第十二单元是综合与设计性实验，其目的是加强学生自主进行实验设计、实验实施、观察和总结的能力；附录部分为了方便实验工作，给出了有关高分子化学及物理实验的一些基础数据表。

本书可作为高分子材料及工程专业的本科教材，同时也适合应用化学和石油工程等专业使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学与物理实验/周智敏，米远祝编. —北京：
化学工业出版社，2011.8
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-11828-8

I. 高… II. ①周…②米… III. ①高分子化学-实验-高等学校-教材②高聚物物理学-实验-高等学校-教材
IV. O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 139098 号

责任编辑：彭喜英 杨 菁
责任校对：陈 静

装帧设计：张 辉

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 307 千字 2011 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

为了适应教学改革,更好地培养适应 21 世纪高分子材料与工程方面人才,《高分子化学与物理实验》是在我们多年理论和实验教学的基础上,参考国内外高分子化学及物理理论和实验教材编写的,主要针对高分子材料及工程专业,同时也适用于应用化学和石油工程等专业使用。全书内容分十二个单元,第一单元至四单元是一些经典的常用的高分子聚合反应,并且按照聚合机理加以分类(逐步聚合、自由基聚合、离子聚合、配位缩聚以及开环聚合等);第五单元、第六单元为聚合反应动力学和高分子化学反应;第七单元至十一单元是高分子结构与性能试验,涉及高分子结构分析、高分子溶液性质、聚合物力学性能、聚合物热性能、聚合物熔体流动性性质等,实验可操作性和实用性强;第十二单元是综合与设计性实验,其目的是加强学生自主进行实验设计、实验实施、观察和总结的能力;附录部分为了方便实验工作,给出了有关高分子化学及物理实验的一些基础数据表。

本教材有以下几个方面的特点:一是将高分子化学实验和高分子物理实验有机地结合起来,成为一个整体;二是与理论教材紧密结合,根据常用理论教材内容的编排方式加以编排和分类,使学生更容易、更方便地将理论与实验结合起来,有效地避免了学生经常把实验内容看成是与理论教材内容关系不大的问题,能真正做到有的放矢;三是在注重内容全面的基础上,保证所选实验均为经典的内容,避免了一些已经过时和对学生能力提高不大的实验内容;四是注重实验原理和反应机理方面内容的提炼和补充;五是内容编排从基础到综合,符合循序渐进的原则,使学生能力逐步提高。

《高分子化学与物理实验》教材实验 1~19 及附录由米远祝编写,实验 20~42 由周智敏编写。本书在编写过程中得到了长江大学教务处和长江大学化学与环境工程学院领导大力支持和帮助,在此深表谢意,由于编者水平有限,经验不足,书中有不妥之处,恳请读者及同行批评指正。

编者
2011 年 6 月

目 录

第一单元 缩合聚合	1	实验 27 聚合物双折射测定	68
实验 1 界面缩聚法制备聚酰胺	1	实验 28 溶胀法测定交联聚合物的交联度	71
实验 2 酚醛树脂的合成	2	实验 29 用 (MP) 软件构建全同立构聚丙烯、 聚乙烯分子, 并计算它们末端直线 距离	74
第二单元 自由基聚合	5	第九单元 聚合物的力学性能	78
实验 3 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	5	实验 30 聚合物的形变-温度曲线	78
实验 4 醋酸乙烯酯的溶液聚合	7	实验 31 聚合物拉伸性能测试	80
实验 5 丙烯酰胺的水溶液聚合	8	实验 32 聚合物冲击性能测试	84
实验 6 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合	10	实验 33 动态黏弹谱仪测定聚合物的动态力 学性能	89
实验 7 苯乙烯的悬浮聚合	11	第十单元 聚合物的热性能	94
实验 8 苯乙烯的乳液聚合	13	实验 34 维卡软化点温度的测定	94
实验 9 醋酸乙烯酯的乳液聚合	15	实验 35 聚合物材料热形变温度的测定	96
实验 10 苯乙烯-顺丁烯二酸酐的交替共聚	17	实验 36 聚合物的差示扫描量热分析	100
第三单元 离子聚合与配位聚合	20	实验 37 膨胀计法测定聚合物的玻璃化 转变温度	106
实验 11 苯乙烯的阳离子聚合	20	第十一单元 聚合物熔体的流动性性质	109
实验 12 丙烯腈的阴离子聚合	22	实验 38 塑料熔体流动速率的测定	109
实验 13 苯乙烯的配位聚合	23	第十二单元 综合及设计性实验	113
第四单元 开环聚合	26	实验 39 甲基丙烯酸甲酯本体聚合综合 实验	113
实验 14 己内酰胺的水解开环聚合	26	实验 40 丙烯酸酯乳液压敏胶制备综合 实验	115
实验 15 己内酰胺的阴离子开环聚合	28	实验 41 苯乙烯-丁二烯共聚合实验设计	119
第五单元 聚合动力学	30	实验 42 高吸水性树脂制备实验设计	124
实验 16 苯乙烯本体聚合及其反应速率的 测定	30	附录	127
实验 17 苯乙烯与丙烯腈的自由基共聚及 其竞聚率的测定	33	附录 1 常用引发剂的精制	127
第六单元 聚合物的化学反应	36	附录 2 常用单体的精制	128
实验 18 聚乙烯醇缩甲醛的制备	36	附录 3 常用有机溶剂的精制	131
实验 19 聚酯醋酸乙烯酯的醇解反应	37	附录 4 聚合物的分离和提纯	133
第七单元 高分子溶液的性质	39	附录 5 常用单体的物理常数	135
实验 20 黏度法测定聚合物相对分子质量	39	附录 6 常用单体及聚合物的折光指数 和密度	136
实验 21 渗透压法测定分子量	43	附录 7 常用冷却剂的配制方法	136
实验 22 光散射法测定聚合物的相对分子 质量及分子尺寸	48	附录 8 常用加热介质的沸点	136
实验 23 凝胶渗透色谱测定聚合物相对分子 质量分布	53	附录 9 常用干燥剂的性质	137
实验 24 聚合物沉淀分级	58	附录 10 聚合物分级用的溶剂和沉淀剂	138
第八单元 聚合物的结构	62		
实验 25 偏光显微镜测高聚物球晶形态	62		
实验 26 密度法测定聚合物结晶度	66		

附录 11	自由基共聚的竞聚率·····	139	附录 19	聚合物的 θ 溶剂和 θ 温度·····	143
附录 12	常见聚合物名称和英文缩写·····	139	附录 20	一些聚合物的溶剂和非溶剂·····	143
附录 13	聚合物的玻璃化温度 (T_g)·····	140	附录 21	聚合物特性黏数-分子量关系 [η]= KM^a 参数表·····	144
附录 14	结晶性聚合物的密度·····	140	附录 22	能溶解聚合物的非溶剂混合物 (δ 为溶度参数)·····	145
附录 15	常用配置密度梯度管的轻液 和重液·····	141	附录 23	水的密度和黏度·····	145
附录 16	结晶聚合物的熔点 (T_m)·····	141	附录 24	1836 稀释型乌氏黏度计毛细管 内径与适用溶剂 (20℃)·····	146
附录 17	纤维性能·····	141	参考文献 ·····		147
附录 18	高分子-溶剂分子相互作用参数 (χ_1)·····	142			

第一单元 缩合聚合

实验 1 界面缩聚法制备聚酰胺

一、实验目的

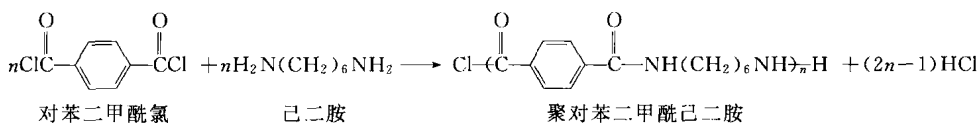
1. 学习以对苯二甲酰氯与己二胺进行界面缩聚反应生成聚酰胺的方法。
2. 了解缩聚反应的过程和原理。

二、实验原理

聚酰胺 (PA, 俗称尼龙) 是主链中含酰胺基团 $-(NHCO)-$ 的杂链聚合物。PA 具有良好的综合性能, 包括力学性能、耐热性、耐磨损性、耐化学药品性和自润滑性, 且摩擦系数低, 有一定的阻燃性, 易于加工, 适于用玻璃纤维和其它填料填充增强改性, 提高性能和扩大应用范围。PA 的品种繁多, 有 PA6、PA66、PA11、PA12、PA46、PA610、PA612、PA1010 等, 以及近几年开发的半芳香族尼龙 PA6T 和特种尼龙等很多新品种。在聚酰胺主链中引入苯环, 成为半环芳族或全芳族聚酰胺, 可进一步提高耐热性和刚性。与脂环式聚酰胺相似, 芳族聚酰胺可以由二元酸和二元胺缩聚, 也可以由氨基酸自缩聚而成。

界面缩聚是逐步聚合的方法之一, 是将两种单体分别溶解于互不相溶的两种溶剂中 (通常为水和有机溶剂), 形成水相和有机相, 然后将两种溶液混合, 在两相界面迅速发生缩聚反应而生成聚合物。界面缩聚必须采用活性高的单体, 室温下就能聚合。优点是缩聚设备比较简单, 温度较低, 反应进行迅速, 不必要严格等基团数比, 又比较容易得到高分子量的聚合物等。可使许多在高温下不稳定因而不能采用熔融缩聚方法的单体顺利地进行缩聚反应, 由此扩大了缩聚单体的范围。目前已经广泛用于实验室及小规模合成聚酰胺、聚砜、含磷缩聚物和其它耐高温缩聚物。但是由于需要采用高活性单体, 且溶剂消耗量大, 虽然优点较多, 但是工业上的实际应用并不多, 典型的例子是用光气与双酚 A 界面缩聚合成聚碳酸酯。

本实验是将对苯二甲酰氯溶于四氯化碳, 己二胺溶于水, 并在水相中加入 NaOH, 以消除聚合反应生成的副产物 HCl。将己二胺水溶液与对苯二甲酰氯的四氯化碳溶液相混合, 因胺基与酰氯的反应速率常数很大, 在相界面上马上生成聚合物的薄膜, 把生成的膜不断拉出, 单体可不断向界面扩散, 从而聚合反应在界面持续进行。反应方程式如下:



三、实验仪器及试剂

1. 实验仪器

具塞锥形瓶 (250mL)	1 只
烧杯 (250mL)	2 只
烧杯 (100mL)	2 只
玻璃棒	1 根

2. 实验试剂

己二胺（新蒸）	0.77g
对苯二甲酰氯	1.35g
蒸馏水	100mL
无水四氯化碳	100mL
氢氧化钠	0.53g

四、实验步骤

1. 称取 1.35g 对苯二甲酰氯于 250mL 干燥的锥形瓶中，加入 100mL 无水四氯化碳，盖上塞子，反复振荡至对苯二甲酰氯溶于四氯化碳形成有机相。

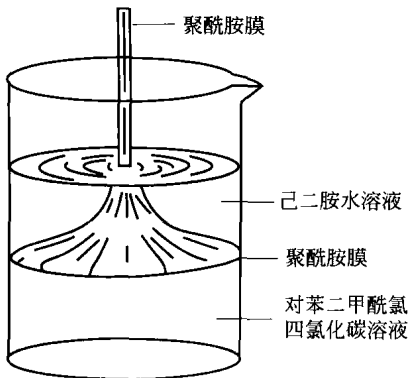


图 1-1 界面聚合示意图

2. 称取己二胺（新蒸）0.77g 和 NaOH 0.53g 分别加入两个 100mL 烧杯中，共用 100mL 水将其分别溶解后倒入 250mL 烧杯 A 中混合均匀，配成水相。

3. 将有机相倒入 250mL 烧杯 B 中，然后将 A 中的水溶液沿玻璃棒缓慢倒入烧杯 B 中，可以看到在界面处形成一层半透明的薄膜。将产物用玻璃棒小心拉出，缠绕在玻璃棒上，直到反应结束（如图 1-1）。所得聚合物放入 1% 的稀盐酸浸泡，再用水洗涤至中性后，压干，剪碎，真空干燥，最后计算产率。

五、注意事项

1. 四氯化碳有毒，可引起中枢神经系统和以肝、肾损害为主的全身性疾病。短期内吸入高浓度四氯化碳可迅速出现昏迷、抽搐，可因心室颤动或呼吸中枢麻痹而猝死。因此在使用中必须注意防护。

2. 己二胺毒性较大，其蒸气对眼和上呼吸道有刺激作用，吸入高浓度时，可引起剧烈头痛。溅入眼内，可引起失明。不慎溅到皮肤上时，用大量清水彻底冲洗。

六、思考题

1. 比较界面缩聚与其它缩聚反应的异同？
2. 影响聚合物相对分子量的因素有哪些？
3. 如何测定聚合反应的反应程度和相对分子质量大小？
4. 界面缩聚能否用于聚酯的合成，为什么？

实验 2 酚醛树脂的合成

一、实验目的

1. 了解缩聚反应的特点及反应条件对产物性能的影响。
2. 掌握酚醛树脂的合成原理和方法。

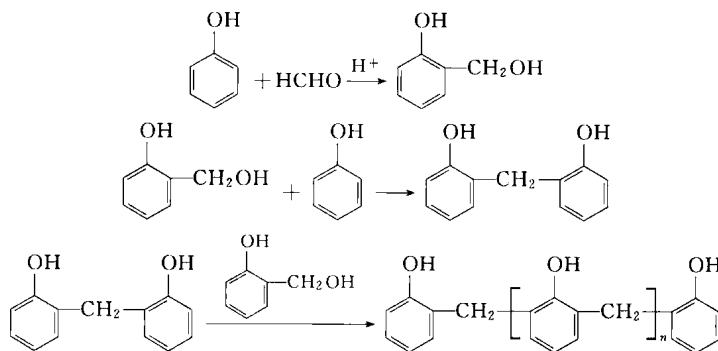
二、实验原理

酚醛树脂是由苯酚和甲醛在催化剂条件下缩聚，经中和、水洗而制成的树脂，是世界上最早由人工合成，也最早实现工业化的树脂。酚醛树脂具有良好的耐酸性能、力学性能、耐

热性能，广泛应用于防腐蚀工程、胶黏剂、阻燃材料、砂轮片制造等行业。酚醛树脂有诸多优点，比如固化时不需要加入催化剂、促进剂，只需加热、加压，调整酚与醛的物质的量之比与介质 pH 值，就可得到具有不同性能的产物。固化后密度小，机械强度、热强度高，变形倾向小，耐化学腐蚀及耐湿性高，是高绝缘材料。其缺点是脆性大，颜色深，加工成型压力高。它与其它配料制成的产品叫酚醛塑料，高绝缘，俗称电木，广泛应用于电气工业、化学工业，还可用做涂料、黏合剂和清漆等。

酚醛树脂的合成反应分为两步进行，首先是苯酚与甲醛的加成反应，随后是缩合及缩聚反应。在适当条件下，一元羟甲基苯酚继续进行加成反应，就可生成二元及多元羟甲基苯酚。随反应条件的不同，缩合反应可以发生在羟甲基苯酚与苯酚分子之间，也可发生在各个羟甲基苯酚分子之间，缩合反应不断进行的结果，将缩聚形成一定分子量的酚醛树脂，由于缩聚反应具有逐步的特点，中间产物相当稳定，因而能够分离而加以研究。多年的研究分析通常认为，影响酚醛树脂的合成、结构及特性的主要因素为原料的化学结构，酚与醛的物质的量之比，反应介质的酸、碱性以及生产操作方法。

本实验是在酸性催化剂存在下，使甲醛与过量苯酚缩聚而得到热塑性酚醛树脂，其反应过程如下：



相对分子质量在 1000 以下， n 为 4~10。

三、实验仪器及试剂

1. 实验仪器

三口烧瓶 (250mL)	1 只
冷凝管	1 支
搅拌器	1 套
温度计 (100℃)	1 支
恒温水槽	1 台
锥形瓶 (150mL)	3 只
蒸发皿	1 只
铁皮	1 块

2. 实验试剂

苯酚	50g
甲醛 (36%水溶液)	41g
浓盐酸	1.0mL

四、实验步骤

1. 取 50g 苯酚和 41g 甲醛溶液于 250mL 三口烧瓶中混合。然后，固定三口烧瓶，装好

回流冷凝器、搅拌器及温度计后，置于 60℃ 恒温水浴中。实验装置见图 2-1。

2. 向三口瓶中加入 1.0mL 盐酸，开动搅拌器，反应即开始，每隔 30min 用滴管取 2~3 滴反应物，放入预先称量好的 150mL 锥形瓶中，分别进行分析。

3. 反应 3h 后，将反应瓶中的全部物料倒入蒸发皿中，冷却后倒去上层水，下层缩合物用水洗涤数次，至呈中性为止。

4. 小火加热缩聚物，加热时，由于有水存在，树脂在开始时有泡沫，当水蒸发完后，将其倒在铁皮上冷却，称量。

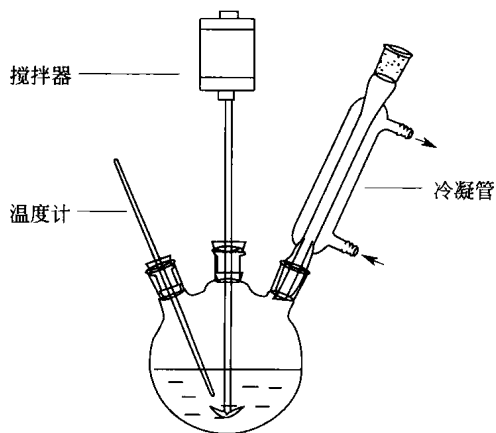


图 2-1 酚醛树脂合成装置

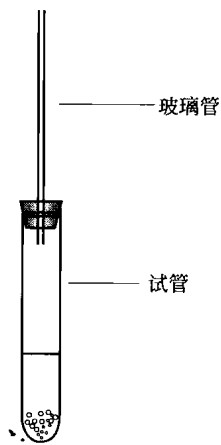


图 2-2 酚醛树脂的简易制备装置

五、思考题

1. 计算苯酚、甲醛加料量的物质的量之比，苯酚过量的目的何在？
2. 影响反应结果好坏的原因是什么？
3. 讨论碱催化合成酚醛树脂的结果。

注：酚醛树脂的定性制备也可利用以下简便方法在试管中进行。

取 5g 苯酚、5mL 36% 甲醛溶液、1mL 浓盐酸于大试管中，剧烈振荡，然后按图 2-2 所示装好玻璃管，在 60℃ 水浴中加热反应（注意：当反应较为剧烈时，应将试管从水浴中取出，管口切勿对着人，以免其中反应物冲出伤人）。待反应平稳后，再将试管置于沸水浴中继续反应，约 1h 即可得到酚醛树脂。

第二单元 自由基聚合

实验3 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合

一、实验目的

1. 了解本体聚合的特点，掌握本体聚合的方法。
2. 熟悉有机玻璃的制备及成型方法；了解聚合原理，特别是温度对产品性能的影响。

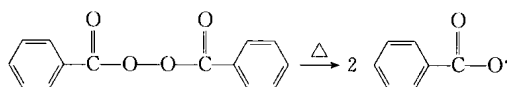
二、实验原理

甲基丙烯酸甲酯由于具有庞大的侧基，其聚合物产品往往为无定形固体。聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）俗称有机玻璃，其最突出的性能是具有高度的透明度，透光率可达90%以上。相对密度小，制品比同体积的无机玻璃制品轻巧得多。耐冲击强度高，低温性能良好，是航空工业与光学仪器制造工业的重要原料。有机玻璃表面光滑，在一定的弯曲限度内，光线可在其内部传导而不逸出，故外科手术中利用它把光线输送到口腔、喉部等作照明。它的电性能优良，电子、电气工业中常用它来作为绝缘材料。有机玻璃又由于着色后色彩五光十色，鲜艳夺目，被广泛应用于装饰材料和日用制品。

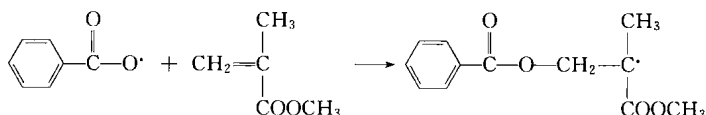
本体聚合又称块状聚合，它是在没有任何介质存在下，单体本身在微量引发剂引发下聚合或者直接用热、光和辐射线照射引发聚合。此法的优点是生产过程比较简单，成品无需后处理，产品也比较纯净，这个优点对要求透明度或电性能好的聚合物非常重要。各种规格的板棒、管材等制品均可直接聚合而成。但是自由基本体聚合中存在自动加速效应，聚合热不易排出，故造成局部过热，使聚合物分子量分布宽，产品变黄并产生气泡，使聚合物破损，在灌模聚合中若控温不好，体积收缩不均，还会产生聚合物光折射率不均匀和局部皱纹的弊端。因此，本体聚合要求严格控制不同阶段的反应温度，随时排出反应热是十分重要的。工业生产中在反应配方和工艺选择上必须是引发剂浓度要低，反应温度不宜过高，聚合分段进行，反应条件随不同阶段而异。

甲基丙烯酸甲酯单体既可进行自由基聚合，又可进行阴离子聚合。甲基丙烯酸甲酯的本体聚合是在引发剂引发下，按自由基聚合反应历程进行的，引发剂通常为过氧化苯甲酰（BPO）或偶氮二异丁腈（AIBN）。本实验以过氧化二苯甲酰为引发剂进行自由基本体聚合，反应过程如下。

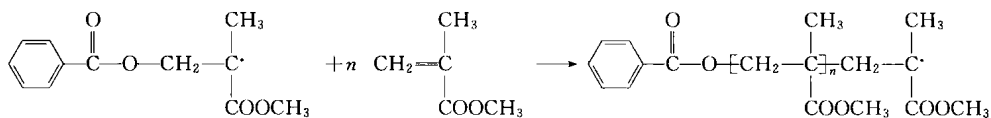
1. 引发剂的分解



2. 链的引发

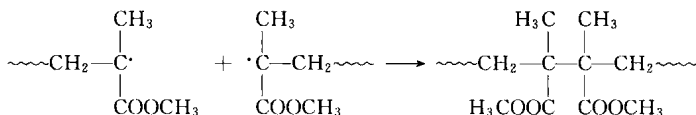


3. 链的增长

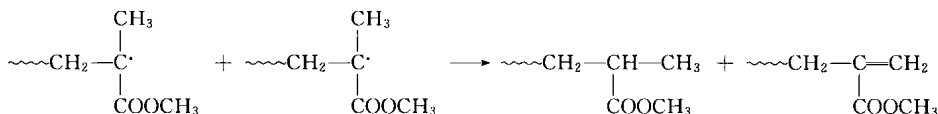


4. 链的终止

(1) 偶合终止



(2) 歧化终止



甲基丙烯酸甲酯在 60℃ 以上时聚合，以歧化终止为主。

在本体聚合反应开始前，通常有一段诱导期，聚合速度为零，体系无黏度变化。当转化率超过 20% 之后，聚合速率显著加快，出现自动加速效应，并且甲基丙烯酸甲酯并不是聚合物的良溶剂，长链自由基有一定程度的卷曲，自动加速效应更加明显，此时若控制不当，体系易发生暴聚而使产品性能变坏。由于黏度增加，散热困难，有时甚至会产生剧烈的爆炸。而转化率达 80% 之后，聚合速率显著减小，最后聚合反应几乎停止，需升高温度才能使之完全聚合。

甲基丙烯酸甲酯本体聚合制备有机玻璃常常采用分段聚合方式，先在聚合釜内进行预聚合，后将聚合物浇注到制品型模内，再开始缓慢后聚成型。预聚合有几个好处：一是缩短聚合反应的诱导期，并使“凝胶效应”提前到来，以便在灌模前排出较多的聚合热，以利于保证产品质量；二是可以减少聚合时的体积收缩，因 MMA 由单体变成聚合物，体积要缩小 20%~22%，通过预聚合可使收缩率小于 12%，另外浆液黏度大，可减少灌模的渗透损失。

三、实验仪器及试剂

1. 实验仪器

锥形瓶 (50mL)	1 只
试管	1 支
温度计 (100℃)	1 支
恒温水槽	1 台

2. 实验试剂

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) (新蒸)	约 10g
过氧化二苯甲酰 (BPO) (精制)	单体量的 0.1%~0.3% (质量分数)

四、实验步骤

1. 预聚

称取 10g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和 0.02g 过氧化二苯甲酰 (BPO) 引发剂于 50mL 洗净干燥的具塞锥形瓶中，振荡使引发剂溶解于 MMA 中，放在 80~90℃ 水浴中加热，不断摇动锥形瓶，反应约 30min，注意观察反应物黏度的变化，当液体成黏稠状时（类似室温下的甘油，此时转化率大约为 10%，反应约需 0.5~1h），停止加热，迅速冷却至室温。

2. 浇注

将预聚好的物料注入干燥的试管中，灌浆时要小心，既不要让物料溢至模外，也不要全灌满，必须稍留一定空间，以免加热膨胀导致反应物料溢出。

3. 后聚合

将试管放入 40℃ 的水浴或烘箱中，聚合约 20h，此时转化率约为 85%，注意温度不能太高，否则易使产物内部产生气泡。然后在 100~110℃ 的烘箱中聚合 2~3h。

4. 待聚合物冷至室温后，将试管打破，便得到试管形状的棒材，观察其透明性，是否有气泡。若浇注时放入花鸟之类，则为市售之“人工琥珀”。

五、注意事项

1. 本实验所用过氧化物类引发剂受到撞击、强烈研磨，极易燃烧、爆炸。取用时用量要少，盛引发剂的容器要轻拿、轻放，取用时洒落的，要及时收拾干净。

2. 升温反应时锥形瓶瓶塞不宜盖得太紧，以防温度升高时瓶塞被冲出。

六、思考题

1. 本体聚合与其它各种聚合方法比较，有什么特点？
2. 制品中的“气泡”、“裂纹”等是如何产生的？如何防止？
3. 制备有机玻璃时，为什么需要首先制成具有一定黏度的预聚物？
4. 在本体聚合反应过程中，为什么必须严格控制不同阶段的反应温度？
5. 凝胶效应进行完毕后，提高反应温度的目的何在？

实验 4 醋酸乙烯酯的溶液聚合

一、实验目的

1. 通过醋酸乙烯酯的溶液聚合，了解溶液聚合的原理及特点。
2. 通过实验了解聚醋酸乙烯酯的聚合方法。

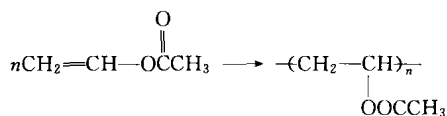
二、实验原理

聚醋酸乙烯酯适于制造维尼纶纤维，分子量的控制是关键。由于醋酸乙烯酯自由基活性较高，容易发生链转移，反应大部分在醋酸基的甲基处反应，形成链或交链产物。除此之外，还向单体、溶剂等发生链转移反应。所以在选择溶剂时，必须考虑对单体、聚合物、分子量的影响，而选取适当的溶剂。温度对聚合反应也是一个重要的因素。随温度的升高，反应速度加快，分子量降低，同时引起链转移反应速率增加，所以必须选择适当的反应温度。

溶液聚合为单体、引发剂（或催化剂）溶于适当溶剂中进行聚合的过程。溶剂一般为有机溶剂，也可以是水，视单体、引发剂（或催化剂）和生成聚合物的性质而定。如果形成的聚合物溶于溶剂，则聚合反应为均相反应，这是典型的溶液聚合；如果形成的聚合物不溶于溶剂，则聚合反应为非均相反应，称为沉淀聚合，或称为淤浆聚合。溶液聚合体系的黏度比本体聚合低，一般具有反应均匀、聚合热易散发、反应速率及温度易控制、分子量分布均匀等优点。单体浓度低时，可不出现自动加速效应，从而避免暴聚并使聚合反应器设计简化。溶液聚合往往收率较低，聚合度也比用其它方法的要小，使用和回收大量昂贵、可燃、甚至有毒的溶剂，不仅增加生产成本和设备投资、降低设备生产能力，还会造成环境污染。如要制得固体聚合物，还要配置分离设备，增加洗涤、溶剂回收和精制等工序。溶液聚合在工业上常用于合成可直接以溶液形式应用的聚合物产品，如胶黏剂、涂料、油墨等，而较少用于合成颗粒状或粉状产物。

第二单元 自由基聚合

本实验以甲醇为溶剂进行醋酸乙烯酯的溶液聚合。根据反应条件的不同，如温度、引发剂量、溶剂等的不同，可得到相对分子质量从 2000 到几万的聚醋酸乙烯酯。聚合时，溶剂回流带走反应热，温度平稳。但由于溶剂引入，大分子自由基和溶剂易发生链转移反应而使分子量降低。



三、实验仪器及试剂

1. 实验仪器

三颈瓶 (250 mL)	1 只
搅拌器	1 套
恒温水槽	1 台
温度计 (100℃)	1 支
冷凝管	1 支
瓷盘	1 只

2. 实验试剂

醋酸乙烯酯 (VAc, 新蒸, BP=73℃)	60mL
偶氮二异丁腈 (AIBN)	0.21g
甲醇 (BP=54~65℃)	60mL

四、实验步骤

1. 如图 2-1, 在装有搅拌器、冷凝管、温度计, 干燥而洁净的 250mL 三颈瓶中分别加入 50mL 新鲜蒸馏的乙酸乙烯酯、10mL 溶有 0.21g AIBN 的甲醇。

2. 开动搅拌器, 水浴加热, 将反应物逐步升温至 65℃, 使其回流, 反应约 2h。

3. 观察反应情况, 当体系很黏稠, 聚合物完全粘在搅拌轴上时停止加热, 加入 50mL 甲醇, 再搅拌 10min, 待黏稠物稀释后, 停止搅拌。

4. 迅速取下三颈瓶, 将溶液慢慢倒入盛水的瓷盘中, 尽量将溶液散开, 使聚醋酸乙烯酯呈薄膜析出。放置过夜, 待膜面不粘手, 将其用水反复冲洗, 晾干后放入真空干燥箱中干燥, 并计算产率。

五、思考题

1. 请简述溶液聚合的特点及影响因素。
2. 如何选择溶剂, 实验中甲醇的作用是什么?
3. 试述乙酸乙酯溶液聚合的机理, 写出各步基元反应的方程式。

实验 5 丙烯酰胺的水溶液聚合

一、实验目的

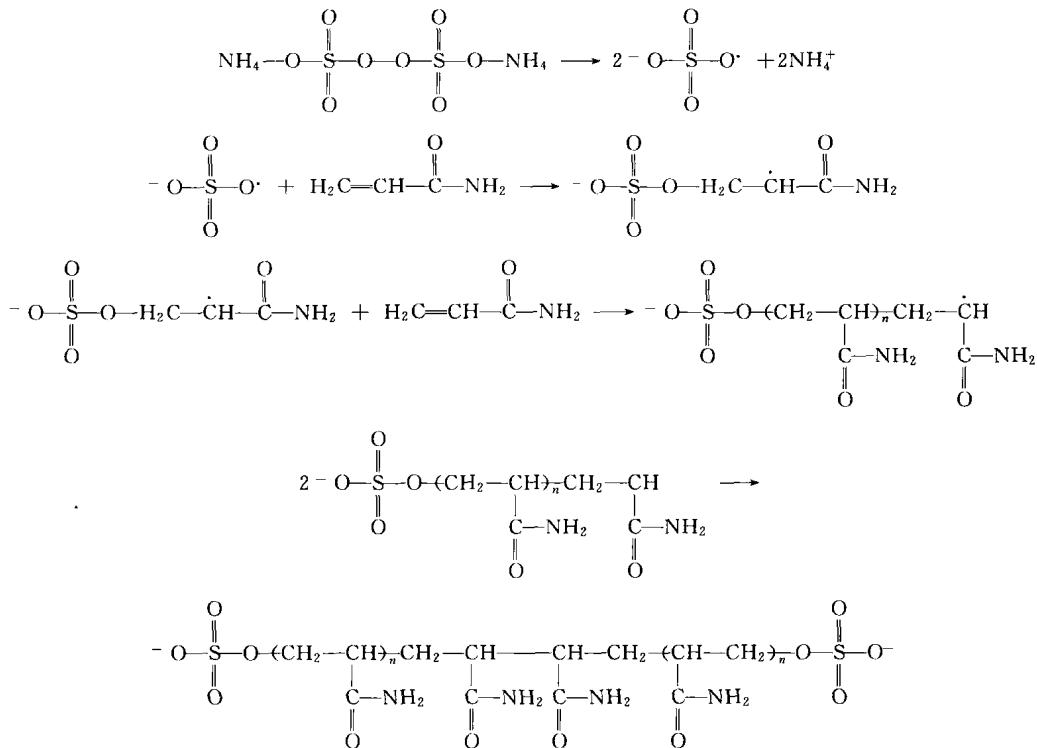
1. 了解溶液聚合的基本原理。
2. 掌握丙烯酰胺水溶液聚合的原理和方法。

二、实验原理

聚丙烯酰胺 (PAM) 外观是白色固体, 易吸附水分和保留水分, 为水溶性高分子聚合

物，可以任意比例溶于水，不溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、脂肪烃和芳香烃等大多数有机溶剂，具有良好的絮凝性，可以降低液体之间的摩擦阻力，按离子特性可分为非离子、阴离子、阳离子和两性型四种类型。聚丙烯酰胺水溶液黏度随含量的增加而急剧上升，超过 10% 时就形成凝胶体。聚丙烯酰胺可应用于造纸过程中，作助留剂、补强剂；水处理中作助凝剂、絮凝剂、污泥脱水剂；石油钻采中作降水剂、驱油剂；还广泛应用于增稠、稳定胶体、减阻、黏结、成膜、生物医学材料等方面。

本实验是采用丙烯酰胺在过硫酸铵的引发下合成聚丙烯酰胺，反应机理如下：



随着反应的进行，分子链增长，当分子链增长到一定程度时，即可通过分子间的相互交替形成网络结构，使溶液的黏度明显增加。

三、实验仪器及试剂

1. 实验仪器

恒温水槽	1 台
电动搅拌器	1 套
量筒 (10mL)	1 支
烧杯 (50mL、250mL、500mL)	各 1 只

2. 实验试剂

丙烯酰胺	10.0g
过硫酸铵	0.05g
蒸馏水	90mL

四、实验步骤

1. 在 250mL 烧杯中加入 10.0g 丙烯酰胺和 80mL 蒸馏水，搅拌至完全溶解。
2. 准确称取 0.05g 过硫酸铵，用 10mL 蒸馏水溶解，然后倒入装有丙烯酰胺水溶液的

第二单元 自由基聚合

250mL 烧杯中。再把烧杯置于恒温水浴中，开动搅拌器，逐步升温至 90℃，反应 2~3h 后，冷却至室温。

3. 在 500mL 烧杯中加入 150mL 甲醇，在搅拌下缓慢加入如上反应液，聚合物开始沉淀析出。静置片刻后，再加入少量甲醇，观察是否有沉淀出现，如果有沉淀析出，需要再加入甲醇直至沉淀全部析出为止。过滤，并用少量甲醇洗涤聚合物，置于 30℃ 真空干燥箱中干燥至恒重，称量并计算产率。

五、思考题

1. 溶液聚合反应的溶剂应如何选择？
2. 在反应过程中，溶液的黏度是否会发生变化？为什么？

实验 6 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合

一、实验目的

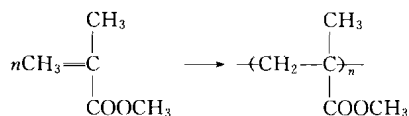
1. 了解自由基聚合的基本原理和配方中各组分的作用。
2. 了解分散剂、升温速度、搅拌速度对悬浮聚合物粒径等的影响。
3. 掌握甲基丙烯酸甲酯悬浮聚合的实施方法。

二、实验原理

悬浮聚合是将溶有引发剂的单体在强烈搅拌和分散剂的作用下，以液滴状悬浮在水中而进行的聚合反应方法。悬浮聚合的体系组成主要包括难溶于水的单体、油性引发剂、水和分散剂四个基本组分。聚合反应在单体液滴中进行，从单个的单体液滴来看，其组成及聚合机理与本体聚合相同，因此又常称小珠本体聚合。若所生成的聚合物溶于单体，则得到的产物通常为透明、圆滑的小圆珠；若所生成的聚合物不溶于单体，则通常得到的是不透明、不规整的小粒子。

悬浮聚合反应的优点是由于有水作为分散介质，因而导热容易，聚合反应易控制，单体小液滴在聚合反应后转变为固体小珠，产物易分离处理，不需要额外的造粒工艺；缺点是聚合物中包含的少量分散剂难以除去，可能影响到聚合物的透明性、老化性能等。此外，聚合反应用水的后处理也是必须考虑的问题。悬浮聚合控制的关键包括良好的搅拌、合适的分散剂类型及用量，适宜的油水比（单体与水的体积比）。

本实验分别以聚乙烯醇和氯化镁与氢氧化钠为分散剂进行甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合。



三、实验仪器及试剂

1. 实验仪器

恒温水槽	1 套
电动搅拌器	1 套
冷凝管	1 支
温度计 (100℃)	1 支
烧杯 (1000mL, 200mL, 25mL)	各 1 只
量筒 (10mL, 25mL, 100mL)	各 1 只

玻璃棒	1 根
抽滤装置	1 套
2. 实验试剂	
甲基丙烯酸甲酯 (MMA, 新蒸)	12mL
过氧化二苯甲酰 (BPO, 重结晶)	0.12g
1%聚乙烯醇水溶液	2mL
氯化镁 ($MgCl_2$)	1mol/L
氢氧化钠 (NaOH)	1mol/L
蒸馏水	120mL

四、实验步骤

1. 取过氧化二苯甲酰 0.12g、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 12mL 于 25mL 烧杯中溶解备用。

2. 如图 2-1, 在装有搅拌器、冷凝管和温度计的 250mL 三口烧瓶中依次加入 2mL 1% 的聚乙烯醇水溶液、40mL 蒸馏水, 搅拌加热至 $60^{\circ}C$, 然后加入引发剂和甲基丙烯酸甲酯的混合溶液, 用 20mL 水分两次洗涤盛单体的烧杯, 均倒入三口烧瓶内。

3. 升温至 $70^{\circ}C$, 小心调节搅拌速率, 观察单体液滴大小, 调至合适液滴大小后, 保持搅拌速率恒定, 将反应温度升至 $78^{\circ}C$, 反应约 1.5h, 用滴管吸取少量珠状物, 冷却后观察是否变硬, 若变硬, 可减慢或停止搅拌, 若珠状物全部沉积, 可在缓慢搅拌下升温至 $85^{\circ}C$ 继续反应 1 h, 以使单体反应完全。

4. 反应结束, 将产物抽滤, 聚合物珠粒用水反复洗涤几次后, 放在 $60^{\circ}C$ 烘箱中烘至恒重, 观察聚合物珠粒形状, 称重, 计算产率。

5. 于 250mL 三口烧瓶中依次加入 40mL 蒸馏水、1mol/L 氯化镁和 1mol/L 氢氧化钠各 4~5mL, 水浴加热至 $60^{\circ}C$, 反应 5min, 然后加入引发剂和甲基丙烯酸甲酯的混合溶液, 用 20mL 水分两次洗涤盛单体的烧杯, 均倒入三口烧瓶内。并重复以上操作。

五、思考题

1. 悬浮聚合成败的关键何在?
2. 如何控制聚合物粒度?
3. 试比较有机分散剂与无机分散剂的分散机理。
4. 聚合过程中油状单体变成黏稠状, 最后变成硬的粒子的现象如何解释?

实验7 苯乙烯的悬浮聚合

一、实验目的

1. 了解苯乙烯自由基聚合的基本原理以及悬浮聚合的原理。
2. 学习悬浮聚合的操作方法, 了解配方中各组分的作用。
3. 通过对聚合物颗粒均匀性和大小的控制, 了解分散剂、升温速率、搅拌形式与搅拌速率对悬浮聚合的重要性。

二、实验原理

苯乙烯是一种比较活泼的单体, 容易进行聚合反应。苯乙烯在水中的溶解度很小, 将其倒入水中, 体系分成两层, 进行搅拌时, 在剪切力作用下, 单体层分散成液滴, 界面张力使