

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

高分子化学实验

GAOFENZI HUAXUE SHIYAN

赵立群 于智 杨凤 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

高分子化学实验

GAOFENZI HUAXUE SHIYAN

赵立群 于智 杨凤 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学实验 / 赵立群, 于智, 杨凤主编. —大连:
大连理工大学出版社, 2010. 9
ISBN 978-7-5611-5817-3

I. ①高… II. ①赵… ②于… ③杨… III. ①高分子
化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 191340 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703836 传真:0411-84701466

E-mail: dutp@dutp. cn URL: <http://www.dutp. cn>

大连美跃彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:5.5 字数:124 千字
2010 年 9 月第 1 版 2010 年 9 月第 1 次印刷

责任编辑:刘新彦 于建辉 责任校对:碧海
封面设计:季 强

ISBN 978-7-5611-5817-3

定 价:14.00 元

前 言

高分子科学作为一门实验科学,需要进行大量的实验去了解高分子的奥秘,验证有关理论的真实性并在实验室中开始进行实用性产品的研发。高分子化学实验是针对高分子化学理论课内容的巩固、验证和应用,是高分子材料专业及其他相关专业教学中非常重要的实践环节,在培养本科学生科研的思维方法、工作态度和动手能力等方面具有重要意义和作用。高分子化学实验课要求学生在掌握基本理论和基本实验操作的前提下,在实验室内进行有关聚合物的合成与聚合物的化学反应和综合实验设计,并开展部分绿色聚合反应、微型化聚合实验和聚合物产品的中试生产模拟,不仅使学生掌握合成方法和合成技术,也灌输学生环保和工程的概念。根据教学大纲要求,结合部分普通工科高校的实际情况,我们编写这本高分子化学实验教材,希望能够对高分子化学实验课程的指导教师、上课学生以及其他相关人员有所帮助。

在本书的编写过程中,特别注重实验内容的优化组合,参考了许多高分子化学实验的教科书,并查阅了许多科研论文,开设了17个具有代表性的实验,并对其中部分实验进行了综合实验设计,力求注重学生实验技能的培养,使不同实验具有一定的连贯性,如在“自由基聚合”中进行乙酸乙烯酯的聚合,在“高分子化学反应”中进行聚乙烯醇缩甲醛的制备,每一步实验辅以相应的分析测试,还增加一些新聚合反应、聚合方法和新材料制备的实验以及结构和性能测定的内容。

本教材分为四部分:第1章介绍高分子化学实验课程,包括实验室安全规范及学习要求;第2章介绍实验基础,包括理论基础和基本操作;第3章共设17个实验,包括自由基聚合的四大合成方法,缩聚反应和聚合物化学反应以及功能高分子材料的制备等内容;附录中列出一些单体、聚合物和其他常用的数据。

本书的前言由赵立群编写,第1章、第2章及第3章由于智、杨凤、赵立群、谷亚新和徐军共同编写。全书由赵立群主编,于智审核。

由于编者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请读者不吝指正。您有任何意见或建议,请通过以下方式与我们联系:

邮箱 jcf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编 者

2010年9月

目 录

第1章 绪 论 / 1

- 1.1 开设课程的意义 / 1
- 1.2 实验室安全规范 / 1
- 1.3 学习要求 / 2
- 1.4 预习及实验报告样本 / 4

第2章 实验基础 / 6

- 2.1 聚合反应机理及实施方法 / 6
- 2.2 常用玻璃仪器及其洗涤和干燥 / 14
- 2.3 常用原料的精制 / 17
- 2.4 化学试剂的称量和转移 / 24
- 2.5 聚合反应中的温度控制 / 25
- 2.6 搅 拌 / 27
- 2.7 聚合体系的供 N₂ 系统 / 28
- 2.8 聚合物的分离和纯化 / 28
- 2.9 聚合物的分级 / 29
- 2.10 聚合物的干燥 / 31

第3章 实验部分 / 33

- 3.1 验证性实验 / 33
- 3.2 综合与设计性实验 / 55
- 3.3 其他实验 / 70

附 录 / 73

- 附录 1 常见聚合物的英文名称及缩写 / 73
- 附录 2 常见试剂的英文名称及相关物理性质 / 74
- 附录 3 常用引发剂的相关数据 / 76
- 附录 4 常用加热液体介质 / 77
- 附录 5 常用冷却剂的配方 / 77
- 附录 6 常用干燥剂 / 78
- 附录 7 自由基共聚的竞聚率 / 78
- 附录 8 聚合物的特性黏数-相对分子质量关系式($[\eta]=)KM^a$ 的常数 / 79

参考文献 / 80

第1章 绪论

1.1 开设课程的意义

高分子化学实验是在学习高分子化学理论的基础上开设的一门重要实验课程。通过高分子化学实验,可以获得许多感性认识,加深对高分子化学基础知识和基本原理的理解;通过高分子化学实验课程的学习,能够熟练和规范地进行高分子化学实验的基本操作,掌握实验技术和基本技能,了解高分子化学中采用的特殊实验技术,使学生牢固地掌握高分子合成的理论知识,是理论联系实际的最有效的方法。

高分子化学实验能够进一步培养和锻炼学生的实验能力和操作技能。通过实验,可以锻炼和培养学生分析问题和解决问题的能力,并能为以后的科学研究工作打下坚实的实验基础。在 高分子化学实验中,不但要掌握实验的知识基础和基本操作技能,严谨务实的实验态度、存疑求真的科学品德和团结合作的工作风格也是必不可少的。

因此,开设高分子化学实验课程的意义是在传授高分子化学的知识和实验方法的同时,进一步训练学生科学研究的思维和方法、培养学生的科学品德和科学精神。

1.2 实验室安全规范

在 高分子化学实验中,安全是第一位的。进入高分子化学实验室首先要了解实验室的安全规范。尽管多数聚合物无毒,但是合成这些聚合物所用的单体、溶剂以及这些聚合物的分解产物常常是有毒的;同时在 高分子化学实验中,经常使用易燃、有毒等危险试剂,为了防止事故的发生,必须严格遵守下列规范。

(1)实验之前,应提前做好预习,熟悉相关仪器和设备的使用,实验过程中严格遵守操作规范。

(2)了解所用化学试剂的物性和毒性,正确使用和防护。使用时看好标签,严禁将试剂混合或挪作他用。使用后盛装容器都必须上盖密封,防止污染环境,防止中毒。

(3)实验室内未经允许,不得动用明火,严禁吸烟。

(4)蒸馏易燃、易爆液体时,必须注意塞子不能漏气,同时保持接液管出气口通畅。减压蒸馏时要戴防护眼镜,以防爆炸。

(5)使用水浴、油浴或加热套等进行加热操作时,不能随意离开实验岗位;进行回流和蒸馏操作时,冷凝水不能开得太大,以免水流冲破橡皮管或冲开接口。

(6)易燃、易爆、剧毒的试剂,要有专人负责,在专门地方保管,不得随意存放。取用和称量需遵从相关规定。禁止用手直接取剧毒、腐蚀性和其他危险药品,必须使用橡胶手套。严禁用嘴尝一切化学试剂和嗅闻有毒气体。在进行有刺激性、有毒气体或其他危险实验时,必须在通风橱中进行。

(7)实验产生的废液、废料等要放在指定的容器内,不得随意乱倒,严禁将有机废液倒入下水道或厕所。

(8)实验完毕,应立即切断电源,关紧水阀。离开实验室时,关好门窗,关闭总电闸,以免发生事故。

(9)如果发生火灾,须保持镇静,立即切断电源,移去易燃物,同时采取正确的灭火方法将火扑灭。切忌用水灭火。

1.3 学习要求

高分子化学实验课程的学习是在教师的指导下,以学生为主,考查学生实验动手能力和基本操作技能的一门实验课程。在整个实验过程中,要求实验人员必须了解以下几个方面的实验要求。

1. 预习

无论是现在做普通实验还是以后从事科学研究,在进行一项高分子化学实验之前,首先要对整个实验过程有所了解,对于新的高分子合成化学反应更要有充分的准备。要带着问题做实验预习,如为什么要做这个实验?怎样顺利完成这个实验?做这个实验得到什么收获?预习过程要做到看(实验教材和相关资料)、查(重要数据)、问(提出疑问)和写(预习报告和注意事项)。学生应事先预习所做实验内容,并准备实验记录本(专用)一册。通过预习需要了解以下方面的内容:

- (1)实验目的和要求;
- (2)实验所涉及的基础知识、实验原理;
- (3)实验的具体过程;
- (4)实验所需要的化学试剂、实验仪器和设备以及实验操作;
- (5)实验过程中可能会出现的问题和解决方法。

2. 操作

高分子化学实验一般需要很长时间,实验过程中应思想集中,认真操作;仔细观察,做好记录;坚守岗位,有事请假;发现问题,及时报告。如果实验为多人一组,应适时调整轮换,以使人人都有锻炼机会。整个实验过程必须按操作规程进行,具体应做到以下几点:

- (1)认真听实验指导教师的讲解,进一步明确实验进行过程、操作要点和注意事项。
- (2)搭置实验装置、加入化学试剂和调节实验条件,按照拟定的步骤进行实验,既要细心又要大胆操作,如实记录化学试剂的加入量和实验条件。
- (3)认真观察实验过程发生的现象,获得实验必需的数据(如反应时间、馏分的沸点等),并如实记录到实验报告上。
- (4)实验过程中应该勤于思考,认真分析实验现象和相关数据,并与理论结果相比较。

遇到疑难问题,及时向实验指导教师和他人请教;发现实验结果与理论不符,仔细查阅实验记录,分析原因。

(5)实验结束后,拆除实验装置,清理实验台面,清洗玻璃仪器和处置废弃化学试剂。切断水源、电源(总闸、分闸),做好卫生值日,关好门窗和照明灯,实验记录经指导教师检查、签字后方可离开。课后认真写好实验报告,并在下次实验时交给指导教师。

3. 实验仪器使用规则

(1)实验仪器由个人保管,遗失或损坏要报告指导教师并补领,按学校有关规定填写报告单,并按规定赔偿。

(2)公用仪器、设备不能随意移动,要按顺序使用,填写使用记录。

(3)实验室的仪器、设备不能拿出实验室或他用。

4. 药品使用规则

(1)称量时要遵守操作规程,使用称量器具应填写使用记录。

(2)试剂药品用量应按实验规程称取,不得随意散失、遗弃。

(3)回收的试剂药品不能与原装试剂药品掺混。

5. 实验报告要求

做完实验后,需要整理实验记录和数据,把实验中的感性认识转化为理性知识,做到:

(1)根据理论知识分析和解释实验现象,对实验数据进行必要处理,得出实验结论,完成实验思考题。

(2)将实验结果和理论预测进行比较,分析出现的特殊现象,提出自己的见解和对实验的改进。

(3)独立完成实验报告,实验报告应字迹工整、叙述简明扼要、结论清楚明了。完整的实验报告包括:实验题目、实验目的、实验原理(自己的理解)、实验记录、数据处理、结果和讨论。

实验报告的格式内容:

除了在实验前认真预习、准备,在实验中认真操作每一个步骤、每一个过程,最终得到满意的结果外,认真完成实验报告必不可少,否则达不到实验的目的和要求,如果是研究开发性实验,则对实验的认真总结分析更为重要。因此应当强调实验报告的完整性(报告内容的完整性)、准确性(实验产物得率的准确性)、条理性(报告层次条理清晰)。通常高分子合成实验报告应当包括以下内容:

(1)实验报告封面内容:实验名称、班级、姓名、学号、同实验者、实验时间、地点等。

(2)实验报告内容

实验目的:通过实验应学习和掌握的有关知识。

实验原理:实验基本理论、合成原理。

实验反应方程式:主反应、副反应方程式。

实验原料:名称、状态、规格、纯度、用量。

实验仪器器皿:名称、规格、数量。

实验辅助材料和工具:名称、规格、数量。

实验示图:主要装置示意图。

实验反应流程:实验反应工艺流程,包括原料、催化剂、引发剂、各种助剂、主产物、副产

物；反应温度、时间、压力、减压、真空、分离、过滤、萃取、洗涤、乳化、搅拌等。

实验现象记录：实验过程中发生的各种现象，如悬浮、乳化、溶解、降解、沸腾、汽化、回流、混浊、分层、成粒、成团、起糊、变稠、变稀、增黏等现象。

实验结果：产物的质量、体积、状态、形状、黏度、色泽、嗅味等。

实验分析：理论结合实践对实验结果的成败、优劣进行分析，或对操作过程进行分析，分析存在问题，提出改进意见，对实验的各方面的体会。

实验思考题：理论结合实践回答问题，验证公式结果，举一反三回答相关问题等。

1.4 预习及实验报告样本

高分子化学实验报告

实验课名称					
实验项目					
实验人		学号		班级	
同组人		实验日期		实验地点	
指导教师			成绩		
预习部分					
实验名称					
1. 相关理论知识					
2. 预期实验目标					
3. 实验方案设计					
(1) 实验操作过程简图					
(2) 实验所需原料与用量					
(3) 实验所需仪器设备					
(4) 实验合成与测试方法原理					
4. 实验难点、解决方案					
5. 实验注意事项					
6. 其他					
7. 参考文献					

实验现象及原始实验数据记录					
实验日期	年 月 日	天气情况		室温/℃	
		大气压/kPa		湿度	
时间	实验操作	实验现象			备注
指导教师签字(本数据无指导教师签字无效):					
实验结果与讨论					
1. 实验的目的与意义 2. 实验数据处理 3. 实验结果讨论 4. 实验结论 5. 实验小结 6. 其他 7. 参考文献					
实验指导教师批语:					

第2章 实验基础

2.1 聚合反应机理及实施方法

1. 聚合反应机理

20世纪50年代, Flory根据聚合反应的机理和动力学, 将聚合反应分为连锁聚合和逐步聚合两大类。这两类聚合反应的转化率和聚合物的相对分子质量随时间的变化均有很大差别。

(1) 连锁聚合

连锁聚合的特点是单体转变成聚合物的反应是以连锁方式进行的, 单体开始聚合需要一个必要的起始条件即聚合反应活性中心的产生。按照引发单体进行聚合反应活性中心的不同, 连锁聚合可以分为自由基型聚合反应和离子型聚合反应两大类。离子型聚合反应可以再分为阴离子聚合反应、阳离子聚合反应和配位聚合反应等。形成一个高分子的反应实际上是在大约一秒钟而且往往是更短的时间内完成的, 反应过程中, 反应体系始终由单体、高相对分子质量聚合物和微量引发剂组成, 没有相对分子质量递增的中间产物。

① 自由基聚合

自由基聚合的反应活性中心一般为由引发剂分解产生的具有孤电子的自由基, 属于典型的连锁聚合机理, 具有慢引发、快增长、速终止的特点。自由基聚合的单体一般为具有吸电子取代基或共轭取代基的乙烯类化合物, 如氯乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯类、丙烯腈、丁二烯、异戊二烯等。引发剂包括具有 $-N=N-$ 的偶氮类化合物, 如偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈等; 过氧类化合物, 如过氧化二苯甲酰、过硫酸铵、过硫酸钾等, 还有氧化还原引发体系等。

自由基聚合物的产量约占世界上的塑料、合成纤维、合成橡胶总产量的60%, 约占热塑性树脂的80%, 在科学研究和工业生产中得到了广泛的应用。很多通用的聚合物材料都是通过自由基聚合获得的, 如作为塑料使用的高压聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和其他聚丙烯酸酯类、聚四氟乙烯和其他氟树脂等, 有人造羊毛之称的聚丙烯腈(腈纶)以及重要的合成橡胶品种丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等。

② 阴离子聚合

阴离子聚合是以带负电荷的离子或离子对为活性中心的一类连锁聚合反应。其活性中心一般为亲核试剂提供, 可以是自由离子、紧密或松散离子对以及缔合状态等形式的阴离子。阴离子聚合具有快引发、慢增长、无终止的特点(可采用加入极性物质终止)。阴离子聚合的单体一般为具有较强吸电子取代基同时具有 $\pi-\pi$ 共轭体系的烯类化合物、羰基化合物

以及含氧或氮的杂环化合物,如苯乙烯、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、丁二烯、异戊二烯、甲醛、环氧烷类、己内酰胺等。阴离子聚合引发剂是电子给体、亲核试剂,属于碱类。碱金属、有机金属化合物、某些亲核试剂以及阴离子都可以作为阴离子聚合的反应活性中心,如萘钠、金属烷基化合物、金属氨基化合物、格利雅试剂等。对非极性的共轭烯烃,在特定的条件下,可进行无终止的“活性”阴离子聚合,形成“活”的聚合物,并可作为阴离子聚合的引发剂。

阴离子聚合多采用溶液聚合,可选择的溶剂为烷烃、芳烃,如正己烷、环己烷、苯等。由于微量的极性杂质即可终止阴离子活性中心,所以,阴离子聚合在实际应用中对实验技术或生产操作都有非常严格的要求。其工业应用的成功范例是热塑弹性体苯乙烯-丁二烯(SB)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)的生产。

③ 阳离子聚合

阳离子聚合是指链增长活性中心是阳离子的聚合反应。其活性中心一般为亲电试剂提供,可以是碳阳离子或氧翁离子。阳离子聚合的特点是快引发、快增长、易转移、难终止。阳离子聚合的单体为具有推电子取代基并能够形成具有一定稳定性的碳阳离子的乙烯类化合物、羰基化合物和含氧杂环化合物,如异丁烯、烷基乙烯基醚、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、甲醛、环氧烷类等。阳离子聚合的引发剂为亲电试剂,有质子酸,如硫酸、磷酸、高氯酸、三氯代乙酸等酸根亲核性不强的强酸和 Lewis 酸等。

阳离子聚合多采用溶液聚合,溶剂一般为极性溶剂,如卤代烷烃等。由于反应活化能低,链转移严重,为此阳离子聚合多采用低温聚合,以得到高相对分子质量的聚合物。其工业应用的成功范例是聚异丁烯橡胶和丁基橡胶(异丁烯和少量异戊二烯共聚物)的合成。

④ 配位聚合

配位聚合是指烯类单体的碳碳双键与催化剂活性中心的过渡元素原子的空轨道配位,形成某种形式的配位化合物,然后发生移位使单体插入到金属-碳键之间增长的一类聚合反应。配位聚合最重要的是其催化体系,一般为 Ziegler-Natta 催化剂,主要特点是可合成出立构规整聚合物。

在实际应用中,配位聚合与离子型聚合有许多相似之处,如要求体系密闭、去除空气和水、原料需要精制、反应需在氮气保护下进行等。这是由于 Ziegler-Natta 催化剂易与空气和水发生副反应而失活。

目前配位聚合反应已成为生产立体规整性聚 α -烯烃、聚双烯烃的重要聚合反应,如高密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯、等规聚丙烯、间规聚苯乙烯等合成树脂与塑料以及顺 1,4-聚丁二烯、顺 1,4-聚异戊二烯、乙丙共聚物等合成橡胶的生产。

⑤ 开环聚合

环状单体开环而后聚合成线形聚合物的反应称开环聚合。主要单体有环醚、环缩醛、环酯(内酯)、环酰胺(内酰胺)、环硅氧烷等。

开环聚合具有某些加成聚合的特征:由环状单体开环聚合得到的聚合物,其重复单元与环状单体开裂时的结构相同,聚合物与单体的元素组成相同,这与加成聚合相似;同时也具有某些缩合聚合的特征:聚合物主链上往往含有醚键、酯键、酰胺键等,与缩聚反应得到的聚合物常具有相同的结构,只是无小分子放出。在聚合过程中,聚合物的平均相对分子质量随

聚合的进行而增长,与缩聚物相似。

开环聚合与缩聚反应相比,还具有聚合条件温和、能够自动保持官能团等物质的量等特点,因此开环聚合所得聚合物的平均相对分子质量通常要比缩聚物高得多;此外,开环聚合可供选择的单体比缩聚反应少,加上有些环状单体合成困难,因此由开环聚合所得到的聚合物品种受到限制。工业上已经生产的有聚己内酰胺、聚氧化乙烯、聚甲醛等。

(2) 逐步聚合

逐步聚合通常是由单体所带的两种不同官能团之间发生化学反应而进行的。与连锁聚合相比,逐步聚合的一般特征为:逐步聚合每一步的反应速率和活化能大致相同,反应体系始终由单体和相对分子质量递增的一系列中间产物组成,单体和中间产物以及任何中间产物两分子间都能发生反应,聚合产物的相对分子质量是逐步增大的。

逐步聚合可以分为缩聚反应和逐步加成聚合反应两大类。

① 缩聚反应

缩聚反应是指带有两个或两个以上官能团的单体之间连续、重复进行的缩合反应,即除掉小分子而进行的聚合。聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、有机硅树脂、醇酸树脂等都是重要的缩聚物。聚酰亚胺、梯形聚合物等耐高温聚合物也由缩聚而成。

从产物的分子链结构看,缩聚反应可分为线形缩聚反应与体形缩聚反应两大类。

a. 线形缩聚

参加聚合反应的单体都含有两个可相互反应的官能团,反应中形成的大分子向两个方向发展,分子链呈线形增长,最终得到可溶、可熔的线形聚合物,如二元酸与二元醇生成聚酯的反应。

多数线形缩聚反应都是可逆平衡反应。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质量时反应还未达平衡,这样的缩聚称为不平衡缩聚;反之称为平衡缩聚。对于平衡缩聚,要先排出小分子使平衡往生成聚合物的方向移动,以得到所需相对分子质量的聚合物;对于不平衡缩聚,产物相对分子质量的控制主要是通过对单体配比的控制来实现。在实际生产中,往往通过让某一种官能团过量的方法,使最终产物分子链端的官能团失去进一步反应的能力,以保证在随后的加工、使用过程中聚合物相对分子质量的稳定。

b. 体形缩聚

参加聚合的单体中至少有一种含有两个以上可反应的官能团,单体的平均官能度大于2,在反应过程中,分子链从多个方向进行增长,在一定条件下能够生成具有空间三维交联结构聚合物的缩聚反应,如丙三醇与邻苯二甲酸酐的反应。

体形缩聚的特点是反应要经过三个阶段,即在反应过程中经过线形到生成支链形,最终形成体形缩聚物三个阶段。另外,在体形缩聚反应中易产生凝胶现象,所以体形缩聚的一个关键是控制反应停止于预聚物,以防止凝胶的生成。

② 逐步加成聚合

单体分子通过反复加成,使分子间形成共价键,逐步生成高相对分子质量聚合物的过程,其聚合物形成的同时没有小分子的析出,如聚氨酯的合成。

逐步聚合反应的所有中间产物分子两端都带有可以继续缩合反应的官能团,而且都是相对稳定的。当某种单体所含有官能团的物质的量多于另一种单体时,聚合反应就无法再进行下去。

其他逐步聚合反应还有氧化偶联缩聚、加成缩合聚合、分解缩聚、环化缩聚、开环缩聚等。

(3) 共聚合

在链式增长聚合反应中,两个或更多个单体的共聚是改变工业聚合物性能的一种有效途径。目前很多高聚物是通过共聚反应完成的。例如丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶等。因此把由两种或两种以上不同单体进行加成聚合的反应称为共聚合反应。共聚合这一名称多用于连锁聚合。在逐步聚合中,如尼龙-66 和涤纶树脂的合成,虽采用两种原料,形成的聚合物也有两种单元结构,但不能采用共聚一词。

共聚物的类型按照其组成单体数分为二元共聚物、三元共聚物和多元共聚物。对于二元共聚物,按照两种结构单元在大分子链上排列方式不同可以分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物。

通过对共聚合反应的研究,我们可以测定单体、自由基、碳阳离子、碳阴离子的相对活性,进而研究单体结构与反应活性的关系,这在理论研究上有重要意义;通过共聚合反应,可以使有限的单体通过不同的组合得到多种多样的聚合物,满足人们的各种需要。所以,对于共聚合的研究,无论在理论上和实际应用上都具有重要意义。

2. 聚合实施方法及应用

聚合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。对于聚合物的合成,首先要研究其反应机理及反应条件,如引发剂、溶剂、温度、压力、反应时间等;其次是确定合成聚合物的聚合方法及原料的精制、产物分离及后处理工序等。聚合方法的研究虽然与聚合反应工程密切相关,但与聚合反应机理亦有很大关联。

(1) 连锁聚合的实施方法

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。每一种方法各有优缺点,究竟采用何种聚合方法,是由单体性质、聚合物用途以及经济因素来决定的。对于自由基聚合反应,由于自由基相对稳定,这四种聚合方法都可以采用;但对于离子型聚合反应,由于聚合催化剂对水都极为敏感,不能采用以水为介质的悬浮聚合和乳液聚合。离子型聚合大多采用溶液聚合或本体聚合。

① 本体聚合

本体聚合是指不加其他介质,单体在引发剂或催化剂或热、光、辐射等其他引发方法作用下进行的聚合。

本体聚合体系主要由单体和引发剂或催化剂组成。对于热引发、光引发或高能辐射引发,则体系仅由单体组成。引发剂或催化剂的选用除了从聚合反应本身需要考虑外,还要求与单体有良好的相溶性。由于多数单体是油溶性的,因此多选用油溶性引发剂。如自由基本体聚合可选用 BPO、AIBN 等。

本体聚合按聚合物能否溶解于单体中,可分为两类:均相聚合和非均相聚合。均相聚合是指生成的聚合物可溶解于各自的单体中,如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙酯等聚合物的生产;非均相聚合又叫沉淀聚合,是指生成的聚合物不溶解于它们的单体,在聚合过程会不断析出,如聚乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚丙烯腈的生产。

本体聚合的优点是体系组成简单,所得聚合产物纯净,可制得透明产品,并可直接制得板状、管状、棒状或其他形状不太复杂的制品。本体聚合由于不需要产物与介质分离及介质回收等后续处理工艺操作,因而聚合装置及工艺流程相应也比其他聚合方法要简单,生产成

本低。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。缩聚反应也可采用,如固相缩聚、熔融缩聚一般都属于本体聚合。气态、液态和固态单体均可进行本体聚合,其中液态单体的本体聚合最为重要。

本体聚合的缺点往往是由于不加溶剂或分散介质,使聚合体系很黏稠,产生的聚合热不易扩散,反应温度较难控制,易局部过热,反应不均匀,造成聚合物相对分子质量分布较宽,体积收缩较大,聚合过程中自动加速现象明显。在本体聚合中,经常由于工艺控制不当,产品出现气泡、皱纹、裂纹和爆聚等现象。因此控制聚合热和及时地散热是本体聚合中一个重要的、必须解决的工艺问题。由于这一缺点本体聚合的工业应用受到一定的限制,不如悬浮聚合和乳液聚合应用广泛。本体聚合工业生产实例见表 2-1。

表 2-1 本体聚合工业生产实例

聚合物	引发剂	工艺过程	产品特点与用途
聚甲基丙烯酸甲酯	BPO 或 AIBN	第一阶段预聚到转化率 10% 左右的黏稠浆液,浇模升温聚合,高温后处理,脱模成材	光学性能优于无机玻璃,可用作航空玻璃、光导纤维、标牌等
聚苯乙烯	BPO 或热引发	第一阶段于 80~90 °C 预聚到转化率 30%~35%,流入聚合塔,温度由 160 °C 递增至 225 °C 聚合,最后熔体挤出造粒	电绝缘性好、透明、易染色、易加工。多用于家电与仪表外壳、光学零件、生活日用品等
聚氯乙烯	过氧化乙酰胺 基磺酸	第一阶段预聚到转化率 7%~11%,形成颗粒骨架,第二阶段继续沉淀聚合,最后以粉状出料	具有悬浮树脂的疏松特性,且无皮膜、较纯净
高压聚乙烯	微量氧	管式反应器,180~200 °C、150~200 MPa 连续聚合,转化率 15%~30% 熔体挤出出料	分子链上带有多个小支链,密度低(LDPE),结晶度低,适于制薄膜
聚丙烯	高效载体配 位催化剂	催化剂与单体进行预聚,再进入环式反应器与液态丙烯聚合,转化率 40% 出料	比淤浆法投资少 40%~50%

② 溶液聚合

溶液聚合是指单体和引发剂或催化剂溶于适当的溶剂中进行的聚合反应。溶液聚合体系主要由单体、引发剂或催化剂和溶剂组成。引发剂或催化剂的选择与本体聚合要求相同。由于体系中有溶剂存在,因此要同时考虑在单体和溶剂中的溶解性。

生成的聚合物能溶于溶剂的叫均相溶液聚合;聚合物不溶于溶剂而析出者,称非均相聚合或沉淀聚合。

与本体聚合相比,溶液聚合的优点是:由于有溶剂作为传热介质,聚合温度容易控制;聚合体系黏度较低,自动加速作用不明显;体系中聚合物浓度低,向大分子链转移生成支化或交联较少,因而产物相对分子质量易控制,相对分子质量分布较窄;反应后物料可以直接使用。

溶液聚合的缺点是由于溶剂的加入降低了单体及引发剂的浓度,致使溶液聚合的反应速率比本体聚合要低,降低了反应装置的利用率;加入溶剂后容易引起诸如诱导分解、链转移之类的副反应,致使聚合物相对分子质量不高;同时溶剂的回收、精制增加了设备及成本,并加大了工艺控制难度。

工业上溶液聚合适于聚合物溶液直接使用的场合,如涂料、黏合剂、浸渍剂、皮革鞣剂、合成纤维纺丝液等。溶液聚合工业生产实例见表 2-2。

表 2-2 溶液聚合工业生产实例

单体	引发剂或催化剂	溶剂	聚合机理	产物特点与用途
丙烯酸腈	AIBN	硫化钠水溶液	自由基聚合	纺丝液
	氧化还原体系	水	自由基聚合	配制纺丝液
醋酸乙烯酯	AIBN	甲醇	自由基聚合	制备聚乙烯醇、维纶的原料
丙烯酸酯类	BPO	芳烃	自由基聚合	涂料、黏合剂
丁二烯	配位催化剂	正己烷	配位聚合	顺丁橡胶
	BuLi	环己烷	阴离子聚合	低顺式聚丁二烯
异丁烯	BF ₃	异丁烷	阳离子聚合	相对分子质量低。 用于黏合剂、密封材料

③悬浮聚合

悬浮聚合是指溶解有引发剂的单体以小液滴状悬浮在分散介质水中的聚合反应。体系主要由单体、引发剂、分散剂和分散介质组成。

悬浮聚合的大多数单体不溶于水，必须借机械搅拌作用，将水中单体分散成小液滴。单体中溶有引发剂(油溶性引发剂)，一个小液滴就相当于本体聚合的一个单元，因此，悬浮聚合相当于是在单体小液滴内进行的本体聚合。分散介质为水，为避免副反应，一般用去离子水。悬浮聚合分散剂分为水溶性高分子和非水溶性的无机化合物两类，水溶性高分子如聚乙烯醇、明胶、聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸的盐类、苯乙烯与马来酸酐共聚物、甲基纤维素、明胶等。水溶性高分子为两亲性结构，亲油的大分子链吸附于单体液滴表面，分子链上的亲水基团靠向水相，这样在单体液滴表面形成了一层保护膜，起着保护液滴的作用。非水溶性无机粉末主要是吸附于液滴表面，起一种机械隔离作用，重要的有碳酸钙、碳酸钡、磷酸钙、滑石粉、硅藻土、硅酸盐等。分散剂种类和用量的确定随聚合物的种类和颗粒要求而定。

悬浮聚合的优点是体系黏度低，散热和温度控制比较容易；产物相对分子质量高于溶液聚合而与本体聚合接近，其相对分子质量分布较本体聚合窄；聚合物纯度高于溶液聚合而稍低于本体聚合，杂质含量比乳液聚合产品中的少；后处理工序比溶液聚合、乳液聚合简单，生产成本较低，粒状树脂可以直接用来加工。

悬浮聚合的缺点是必须使用分散剂，且在聚合完成后，分散剂很难从聚合产物中除去，会影响聚合产物的性能。综合看来，悬浮聚合结合了本体聚合和溶液聚合的优点，缺点较少，因此，在工业上得到广泛应用。悬浮聚合工业生产实例见表 2-3。

表 2-3 悬浮聚合工业生产实例

单体	引发剂	悬浮剂	分散介质	产物用途
氯乙烯	过碳酸酯-过氧化二月桂酰	羟丙基纤维素-部分水解 PVA	去离子水	各种型材、绝缘材料、薄膜
苯乙烯	BPO	PVA	去离子水	珠状产品
甲基丙烯酸甲酯	BPO	碱式碳酸镁	去离子水	珠状产品
丙烯酸酯	过硫酸钾	Span-60	庚烷	水处理剂

④乳液聚合

乳液聚合是指单体在搅拌作用下借助乳化剂的作用，在水中分散成乳状液而进行的聚

合反应。乳液聚合体系主要由单体、引发剂、乳化剂和分散介质组成。

在乳液聚合中,单体为油溶性单体,一般不溶于水或微溶于水。引发剂为水溶性引发剂,对于氧化还原引发体系,允许引发体系中某一组分为水溶性。分散介质为去离子水,以避免水中的各种杂质干扰引发剂和乳化剂的正常作用。乳化剂是乳液聚合必不可少的重要组分。乳化剂分子是由非极性的烃基和极性基团两部分组成。根据极性基团的性质可将乳化剂分为阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型几类。

乳液聚合的优点是以水为介质,体系的黏度低,有利于传热、温度易控制;采用水溶性的氧化还原引发体系,反应可在低温下进行;采用调节乳化剂用量和搅拌效率的方法,可得到聚合速率快而产物相对分子质量又高的反应体系,此特点只有乳液聚合才具有;反应后期体系的黏度还很低,适合制取黏性的聚合物,如丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚乙酸乙烯酯等;乳液聚合又适合于制取直接应用乳液的场合,如涂料、黏合剂、浸渍剂等。

乳液聚合的缺点是聚合体系及后处理工艺复杂,需要得到固体聚合物时,乳液需要经破乳、分离、洗涤、干燥等工序,生产成本较悬浮聚合高;产品中的乳化剂难以除净,影响聚合物的电性能。乳液聚合工业生产实例见表 2-4。

表 2-4 乳液聚合工业生产实例

聚合物	引发剂	乳化剂	分散介质	产物用途
聚氯乙烯	过硫酸铵-亚硫酸氢钠	十二醇硫酸钠	去离子水	广泛应用于人造革、装饰材料、地板革、涂料、黏合剂、玩具等诸多材料和制品领域
聚醋酸乙烯酯	过硫酸铵	PVA	去离子水	用于木工、纸张、皮革的黏结及建筑装饰用胶
丁苯橡胶	氧化还原引发体系	脂肪酸皂和歧化松香酸皂	去离子水	汽车轮胎及各种工业橡胶制品
氯丁橡胶	过硫酸钾	松香酸皂或烷基磺酸钠	去离子水	各种橡胶制品,可用于耐油胶管、胶带等

(2) 逐步聚合的实施方法

同一种缩聚物,可以从几种化学反应途径得到;同一个缩聚反应也可以用许多方法予以实现。逐步聚合采用的聚合方法主要有熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚和固相缩聚。这几种方法在实际中都有广泛应用,在应用中可以根据实际情况的不同,综合考虑各种因素,包括反应热力学及动力学参数、反应物配比控制以及对终产物的性能要求等,根据聚合方法各自的特点进行反应设计。

① 熔融缩聚

所谓熔融缩聚是指反应温度高于单体和缩聚物的熔点,使物料处于熔融状态下进行的聚合反应。熔融缩聚为均相反应,符合缩聚反应的一般特点,也是应用十分广泛的聚合方法。

熔融缩聚的反应特点是:反应温度高(200~300 ℃),高温下既有利于加快反应速率,又有利于反应生成的低分子副产物的排除。同时要求单体和缩聚物的热稳定性好,凡在高温下容易分解的单体不能采用这种方法进行缩聚;反应一般在惰性气体保护下进行。由于反应温度高,在缩聚反应中经常发生各种副反应,如环化反应、裂解反应、氧化降解、脱羧反应等,通入惰性气体可防止聚合物的氧化降解;对于参加熔融缩聚反应的单体要求严格的摩尔比。对于混缩聚来说,任何一种组分的稍微过量都会使聚合物相对分子质量下降;熔融缩聚反应是可逆平衡反应。在反应后期,常在高真空下进行,采用高真空度有利于排除低相对分子质量产物,获得高相对分子质量的缩聚产物。由于缩聚反应大多数为可逆平衡反应,逆反