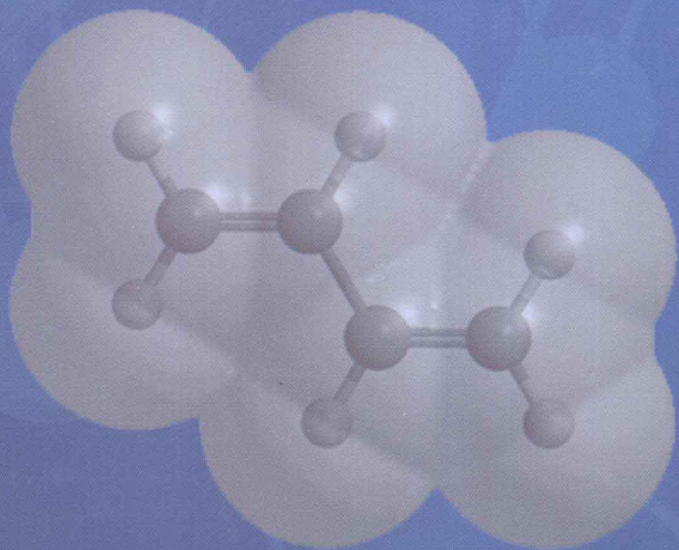


⚙ 高等学校教材 ⚙

高分子科学实验教程

⊕ 张爱清 主 编 ⊕



化学工业出版社

高等学校教材

高分子科学实验教程

张爱清 主 编

谢光勇 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材是高分子科学实验的教程，具体内容包括高分子化学实验部分、高分子物理实验部分、高分子材料成型加工及测试实验部分、综合性创新性实验部分，共 56 个实验。本教材贴近高分子科学实验的教学实际，对提高学生的理论水平、实验技能、动手能力有较大的指导意义。

本教材可供大专院校高分子科学相关专业师生使用，也可供从事高分子科学研究、开发及管理的人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子科学实验教程/张爱清主编. —北京: 化学工业出版社, 2011. 8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-11830-1

I. 高… II. 张… III. ①高分子化学-化学实验-高等学校-教材②高聚物-实验-高等学校-教材③高分子材料-实验-高等学校-教材 IV. ①O63-33②TB324-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 139096 号

责任编辑: 杨菁 洪强
责任校对: 王素芹

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 杨北

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 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 276 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: 23.00 元

版权所有 违者必究

前 言

实验是理、工科专业教学中重要的一个环节，可以提高学生的动手实践能力，培养创新能力；有助于学生综合素质的提高，培养适应社会快速发展需要的复合型人才。本书是为了适应我国在 21 世纪对材料科学人才的需求，在多年实践教学的基础上编写而成，可适用于高分子材料与工程、材料科学与工程、材料化学等专业。

本书按高分子科学发展的内在规律与学科特点，将实验分为高分子化学实验、高分子物理实验、高分子材料成型加工及测试实验、综合性创新性实验等四大块，共包含有 56 个实验。其中实验 1~21 为高分子化学实验，实验 22~33 为高分子物理实验，实验 34~48 为高分子材料成型加工及测试实验，实验 49~56 为综合性创新性实验。这四大块的内容相互独立，可以分别与高分子化学、高分子物理、高分子成型加工等课程相衔接，便于不同层次的高校和不同专业在开设不同课程时有选择性的取舍；同时这几部分的内容也相互联系，有助于学生融会贯通和理解高分子科学发展的规律。书中的综合性创新性实验是我们专业从事高分子科学研究的老师结合自己的科研工作编写，体现了创新性和前沿性，同时也希望能激发学生对高分子科学研究的兴趣。

本书由中南民族大学材料化学教研室的老师编写，张爱清教授任主编，谢光勇任副主编，编写人员如下：杨海健（实验 1~7，54）；李香丹（实验 8~14，49）；张爱清（实验 15~21，56）；李廷成（实验 22~27，53）；程新建（实验 28~33，52）；张道洪（实验 34~39，51）；李琳（实验 40~44，55）；谢光勇（实验 45~48，50）。

由于编者水平有限，书中不当之处难免，恳请读者批评指正。

编者
2011 年 7 月

目 录

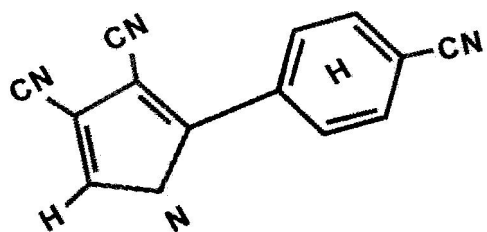
高分子化学实验部分

实验 1	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合及有机玻璃棒的制备	3
实验 2	苯乙烯的悬浮聚合	5
实验 3	乙酸乙烯酯的乳液聚合——白乳胶的制备	7
实验 4	膨胀计法测定苯乙烯自由基聚合反应速率	9
实验 5	环氧树脂的制备	12
实验 6	溶液聚合——聚醋酸乙烯酯的合成	16
实验 7	氧化还原体系引发有机溶剂中苯乙烯聚合	18
实验 8	界面缩聚法制备尼龙-66	20
实验 9	耐热型聚酰亚胺的合成	22
实验 10	聚氨酯泡沫塑料的合成	24
实验 11	聚己二酸乙二醇酯的制备	26
实验 12	酸法酚醛树脂的制备	30
实验 13	碱催化法酚醛树脂的制备	32
实验 14	不饱和聚酯树脂的合成及其玻璃钢的制备	34
实验 15	苯乙烯-马来酸酐的交替共聚	37
实验 16	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂的制备	40
实验 17	高吸水性树脂的制备	43
实验 18	甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯悬浮共聚	46
实验 19	用阴离子聚合方法合成甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的嵌段聚合物	48
实验 20	苯乙烯的原子转移自由基聚合	49
实验 21	苯乙烯阳离子聚合	51

高分子物理实验部分

实验 22	偏光显微镜法观察聚合物球晶形态并测定球晶的径向生长速率	55
实验 23	浊度滴定法测定聚合物的溶度参数	58
实验 24	溶胀法测定天然橡胶的交联度	60
实验 25	密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度	63
实验 26	落球法测聚合物熔体切黏度	68
实验 27	聚合物的热谱分析——差示扫描量热法	71
实验 28	聚合物的热重分析 (TGA)	74
实验 29	聚合物材料的热变形温度的测定	77
实验 30	聚合物温度-形变曲线的测定	80
实验 31	渗透压法测定聚合物的分子量和 Huggins 参数	84
实验 32	GPC 法测定聚合物的分子量	90

实验 33	红外光谱法鉴定聚合物的结构	96
高分子材料成型加工及测试实验部分		
实验 34	PE/无机填料的密炼	103
实验 35	天然橡胶的塑炼、混炼	105
实验 36	天然橡胶的硫化	107
实验 37	单螺杆挤出机的使用及其塑料挤出	110
实验 38	双螺杆挤出机的使用与硬聚氯乙烯的成型加工	112
实验 39	中空成型设备的操作应用	115
实验 40	高分子材料硬度的测定	117
实验 41	高聚物维卡软化点温度的测定	120
实验 42	塑料冲击强度的测定	123
实验 43	塑料拉伸强度的测定	127
实验 44	塑料弯曲强度的测定	131
实验 45	高聚物流动速率(熔体流动速率)的测定	133
实验 46	聚合物流动特性的测试	138
实验 47	脲醛树脂及其层压板的制备	147
实验 48	塑料的注射成型	149
综合性创新性实验部分		
实验 49	光敏性聚芳醚砜的制备及其光敏性测试	155
实验 50	壳聚糖/铝氧化物复合材料的制备、表征及对金属离子的吸附	157
实验 51	功能性超支化聚合物增韧改性环氧树脂	159
实验 52	乳液聚合法制备 SiO ₂ /PMMA 纳米复合微球	161
实验 53	聚丙烯/超细碳酸钙复合材料的制备与表征	163
实验 54	运用超临界二氧化碳技术制备氯化银纳米颗粒	166
实验 55	铂纳米簇/壳聚糖杂化膜催化苯部分加氢制备环己烯	169
实验 56	光敏性聚酰亚胺的合成及其光敏性能表征	171



高分子化学实验部分



实验1 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合及有机玻璃棒的制备

一、实验目的

1. 掌握自由基本体聚合的特点和聚合方法；
2. 熟悉有机玻璃棒的制备方法，了解其工艺过程。

二、实验原理

本体聚合是指单体仅在少量的引发剂存在下进行的聚合反应，或者直接在热、光和辐照作用下进行的聚合反应。本体聚合具有产品纯度高和无需后处理等优点，可直接聚合成各种规格的型材。但是由于体系黏度大，聚合热难以散去，反应控制困难，导致产品发黄，出现气泡，从而影响产品的质量。

本体聚合进行到一定程度，体系黏度大大增加，大分子链的移动困难，而单体分子的扩散受到的影响不大。链引发和链增长反应照常进行，而增长链自由基的终止受到限制，结果使得聚合反应速度增加，聚合物分子量变大，出现所谓的自动加速效应。更高的聚合速率导致更多的热量生成，如果聚合热不能及时散去，会使局部反应“雪崩”式地加速进行而失去控制。因此，自由基本体聚合中控制聚合速率使聚合反应平稳进行是获取无瑕疵型材的关键。

聚甲基丙烯酸甲酯由于有庞大的侧基存在，为无定形聚合物，具有高度的透明性，可见光透过率为90%~93%，因此又称为有机玻璃。它的密度小（ $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ ），耐低温性能好，在 $-183\sim 60^\circ\text{C}$ 冲击强度几乎没有变化，且其电性能优良，是航空工业与光学仪器制造业的重要材料，有机玻璃表面光滑，在一定的曲率内光线可在其内部传导而不逸出，因此在光纤领域得到应用。但是，聚甲基丙烯酸甲酯耐候性差、表面易磨损，可以使甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯等单体共聚来改善耐磨性。

有机玻璃是通过甲基丙烯酸甲酯的本体聚合制备的。甲基丙烯酸甲酯的密度（ $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ ）小于聚合物的密度，在聚合过程中出现较为明显的体积收缩。为了避免体积收缩和有利于散热，工业上往往采用二步法制备有机玻璃。在过氧化苯甲酰（BPO）引发下，甲基丙烯酸甲酯聚合初期平稳反应，当转化率超过20%后，聚合体系黏度增加，聚合速率显著增加。此时应该停止第一阶段反应，将聚合浆液转移到模具中，低温反应较长时间。当转化率达到90%以上后，聚合物已经成型，可以升温使单体完全聚合。

三、主要试剂与仪器

试剂：过氧化苯甲酰（BPO），甲基丙烯酸甲酯，硅油。

仪器：三颈瓶，冷凝管，温度计，水浴锅，电动搅拌器，玻璃试管。

四、实验步骤

1. 预聚物的制备：准确称量 75mg 的过氧化苯甲酰、50mL 甲基丙烯酸甲酯，混合均匀，加入到配有冷凝管的三颈瓶中，开动电动搅拌器。然后水浴升温至 80~90℃，反应约 30~60min，体系达到一定黏度（相当于甘油黏度的 2 倍，转化率为 7%~15%），停止加热，冷却至室温，使聚合反应缓慢进行。

2. 制棒：取玻璃试管洗净、烘干，在玻璃试管涂上一层硅油作为脱模剂。将上述预聚物浆液缓缓注入试管内，注意排净气泡。待试管灌满后，用牛皮纸密封。将试管口朝上垂直放入烘箱内，于 40℃ 继续聚合 20h，体系固化失去流动性。再升温至 80℃，保温 1h，而后再升温至 100℃，保温 1h，打开烘箱，自然冷却至室温。除去牛皮纸，小心撬开玻璃试管，可得到透明的有机玻璃棒。

五、思考题

1. 自动加速效应是怎样产生的，对聚合反应有哪些影响？
2. 制备有机玻璃，为什么要先进行预聚合？
3. 工业上采用本体聚合的方法制备有机玻璃有何优点？

实验2 苯乙烯的悬浮聚合

悬浮聚合是依靠激烈的机械搅拌使含有引发剂的单体分散到与单体互不相容的介质中实现的。由于大多数烯类单体只微溶于水或几乎不溶于水，悬浮聚合通常都以水为介质。

悬浮体系是不稳定的，悬浮稳定剂的加入可以帮助单体颗粒在介质中分散。工业上常用的悬浮聚合稳定剂有明胶、羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺和聚乙烯醇等，这类亲水性的聚合物又都被称为保护胶体。另一大类常用的悬浮稳定剂是不溶于水的无机物粉末，如硫酸钡、磷酸钙、氢氧化铝、钛白粉、氧化锌等，其中工业上生产聚苯乙烯时采用的一个重要的无机稳定剂是二羟基六磷酸十钙 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ ，产品的最终用途决定树脂颗粒的大小，悬浮聚合的粒径一般在 $0.01\sim 5\text{mm}$ 之间，用做离子交换树脂的和泡沫塑料的聚合物颗粒的直径小于 0.1mm 。直径为 $0.2\sim 0.5\text{mm}$ 的树脂颗粒比较适用于模塑工艺。

产品苯乙烯是应用广泛的塑料，具有良好的介电性能，其泡沫塑料作为包装材料防潮防震效果较好。纯品是具有光泽的透明体，也可用本体聚合方法制得。其密度为 $1.04\sim 1.09\text{g}/\text{cm}^3$ ，热变形温度为 80°C ，软化点温度为 $95\sim 100^\circ\text{C}$ ，高于 150°C 时分解。

一、实验目的

1. 了解苯乙烯的聚合性能；
2. 掌握悬浮聚合的原理和实验方法。

二、实验原理

不溶于水的单体以小液滴状态悬浮在水中进行的聚合反应叫悬浮聚合。体系中主要有 4 个组分：单体、引发剂、水和分散剂（悬浮剂）。在悬浮聚合中，单体被分散剂在搅拌下分散在水中，每个小液滴都是一个微型聚合场所，液滴周围的水介质连续相都是这些微型反应器的热导体。因此尽管每液滴中单体的聚合与本体聚合无异，但整个聚合体系的温度控制还是比较容易的。

单体液体层在搅拌的剪切力作用下分散成小液滴的大小主要由搅拌速率大小决定，因此搅拌速率大小也就决定着产品颗粒的大小。搅拌速率越高，则产品颗粒越细；搅拌速率越低，则产品颗粒直径就偏大。但搅拌速率不能太低，因为悬浮聚合体系中的单体颗粒存在着相互结合形成大颗粒的倾向，特别是随着单体向聚合物的转化，颗粒黏度增大，颗粒间的粘接便越容易。因此实验中自始至终都不能停止搅拌。只有当分散颗粒中单体转化率足够高、颗粒硬度足够大时，黏结的危险才会消失。因此，悬浮聚合条件的选择和控制是十分重要的。

悬浮聚合法的优点是反应体系温度易控制、聚合热易排除、兼有本体聚合和溶液聚合的长处，后处理简单，生产成本低，产物可直接加工。但产品纯度不如本体聚合法高，残留的分散剂等难以除去，影响产品的透明度及介电性能。

若体系中加入部分二乙烯基苯，产品具有交联结构，并有较高的强度和耐溶剂性等，可

用做制备离子交换树脂的原料。

三、主要试剂与仪器

试剂：苯乙烯 (St)，聚乙烯醇 (PVA) 2%，过氧化苯甲酰 (BPO)，亚甲基蓝 (或硫代硫酸钠)，磷酸钙粉末。

仪器：调压器，温度计，水浴锅，三颈瓶，回流冷凝管 (球形)，电动搅拌器。

四、实验步骤

向装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 250mL 三颈瓶中加入 120mL 蒸馏水、6mL 2% 的 PVA 水溶液、200mg 磷酸钙粉末和 1~2 滴 1% 亚甲基蓝水溶液。开始升温，并根据粒径的大小，调节搅拌器速率稳定在 300r/min 左右，待瓶内温度升至 85~90℃ 时，取事先在室温下溶解好的 100mg BPO 的 15.2mL 苯乙烯溶液，倒入反应瓶中，紧接着放入 3.3mL 二乙烯基苯倒入反应瓶中。此后应十分注意搅拌速率的稳定。反应 2h 后 (无二乙烯基苯，反应时间为 5h)，用滴管检查珠子是否已有硬度，珠子发硬以后，升温至 90~95℃，再使聚合持续 0.5h (若无二乙烯基苯，再熟化 2h)。反应结束后倾出上层溶液，用 80~85℃ 热水洗 3 次，再用冷水洗 3 次，然后过滤，抽干水分。然后放入 60℃ 烘箱中烘干，称重，用于计算转化率。

五、注意事项

1. 亚甲基蓝为水相阻聚剂，无亚甲基蓝时可用硫代硫酸钠或其他水阻聚剂代替，加入少量磷酸钙粉末可使悬浮体系更稳定一些。
2. 若无二乙烯基苯，也可不用，但需适当延长反应时间。
3. 升温后再加入苯乙烯。否则先加入苯乙烯，必须快速升温。

六、结果的计算和讨论

1. 产品称重，计算转化率。
2. 如有条件，可在显微镜下观察珠子的形态。

七、思考题

1. 加入水相阻聚剂有什么好处？
2. 叙述悬浮聚合特点，并说明它与乳液聚合有何不同之处？
3. 如何控制苯乙烯颗粒大小？

实验3 乙酸乙烯酯的乳液聚合——白乳胶的制备

一、实验目的

1. 了解乳液聚合的特点、配方及各组分所起作用；
2. 掌握聚醋酸乙烯酯胶乳的制备方法及应用。

二、实验原理

单体在水相介质中，由乳化剂分散成乳液状态进行的聚合，称乳液聚合。其主要成分是单体、水、引发剂和乳化剂。引发剂常采用水溶性引发剂。乳化剂是乳液聚合的重要组分，它可以使互不相溶的油-水两相转变为相当稳定难以分层的乳浊液。乳化剂分子一般由亲水的极性基团和疏水的非极性基团构成，根据极性基团的性质可以将乳化剂分为阳离子型、阴离子型、两性型和非离子型四类。当乳化剂分子在水相中达到一定浓度，即到达临界胶束浓度（CMC）值后，体系开始出现胶束。胶束是乳液聚合的主要场所，发生聚合后的胶束称作为乳胶粒。随着反应的进行，乳胶粒数不断增加，胶束消失，乳胶粒数恒定，由单体液滴提供单体在乳胶粒内进行反应。此时，由于乳胶粒内单体浓度恒定，聚合速率恒定。到单体液滴消失后，随乳胶粒内单体浓度的减少而速率下降。

乳液聚合的反应机理不同于一般的自由基聚合，其聚合速率及聚合度可表示如下：

$$R_p = \frac{10^3 N k_p [M]}{2 N_A}$$
$$\bar{X}_n = \frac{N k_p [M]}{R_i}$$

式中， N 为乳胶粒数； N_A 是阿伏伽德罗常数。由此可见，聚合速率与引发速率无关，而取决于乳胶粒数。乳胶粒数的多少与乳化剂浓度有关。增加乳化剂浓度，即增加乳胶粒数，可以同时提高聚合速度和分子量。而在本体、溶液和悬浮聚合中，使聚合速率提高的一些因素，往往使分子量降低。所以乳液聚合具有聚合速率快、分子量高的优点。乳液聚合在工业生产中的应用也非常广泛。

醋酸乙烯酯（VAc）的乳液聚合机理与一般乳液聚合相同。采用水溶性的过硫酸盐为引发剂，为使反应平稳进行，单体和引发剂均需分批加入。聚合中常用的乳化剂是聚乙烯醇（PVA）。实验中还常采用两种乳化剂合并使用，其乳化效果和稳定性比单独使用一种好。本实验采用 PVA-1788 和 OP-10 两种乳化剂。

聚醋酸乙烯酯（PVAc）乳胶漆具有水基漆的优点，黏度小，分子量较大，不用易燃的有机溶剂。作为胶黏剂时（俗称白胶），木材、织物和纸张均可使用。

三、主要试剂与仪器

项 目	指 标	项 目	指 标
乙酸乙烯酯	32mL	冷凝管	1 支
蒸馏水	20mL	搅拌器	1 套
BPO	0.25g	量筒(10mL、50mL、100mL)	各一支
10%聚乙烯醇(1788)水溶液	30mL	烧杯(50mL)	1 个
OP-10 ^①	0.8mL	温度计	2 支
过硫酸钾(KPS)	0.08~0.10g	恒温水浴	1 套
三颈瓶(250mL)	1 个		

① OP-10 为以烷基酚为引发剂合成的环氧乙烷聚合物。

四、实验步骤

先在 50mL 烧杯中将 KPS 溶于 8mL 水中。另在装有搅拌器、冷凝管和温度计的三颈瓶中加入 30mL 聚乙烯醇溶液、0.8mL 乳化剂 OP-10、12mL 蒸馏水、5mL 乙酸乙烯酯和 2mL KPS 水溶液，开动搅拌，加热水浴，控制反应温度为 68~70℃，在约 2h 内由冷凝管上端用滴管分次滴加完剩余的单体和引发剂[●]，保持温度反应到无回流时，逐步将反应温度升到 90℃[●]，继续反应至无回流时撤去水浴，将反应混合物冷却至 50℃，加入 10% 的 NaHCO₃ 水溶液调节体系的 pH 为 2~5，经充分搅拌后，冷却至室温，出料。观察乳液外观，称取 4g 乳液，放入烘箱在 90℃ 干燥，称取残留的固体质量，计算固含量。

$$\text{固含量} = (\text{固体质量} / \text{乳液质量}) \times 100\%$$

在 100mL 量筒中加入 10mL 乳液和 90mL 蒸馏水搅拌均匀后，静置一天，观察乳胶粒子的沉降量。

五、思考题

1. 乳化剂主要有哪些类型？各自的结构特点是什么？乳化剂浓度对聚合反应速率和产物分子量有何影响？
2. 要保持乳液体系的稳定，应采取什么措施？

● 单体和引发剂的滴加视单体的回流情况和聚合反应温度而定，当反应温度上升较快、单体回流量小时，需及时补加适量单体，少加或不加引发剂；相反若温度偏低，单体回流量大时，应及时补加适量引发剂，而少加或不加单体，保持聚合反应平稳地进行。

● 升温时，注意观察体系中单体回流情况，若回流量较大时，应暂停升温或缓慢升温，因单体回流量大时易在气液界面发生聚合，导致结块。

实验4 膨胀计法测定苯乙烯自由基聚合反应速率

化学反应速率可以通过测定体系中任何随反应物浓度呈比例变化的性质来测量。常用的方法有化学分析、光谱、量热、折射率、旋光、沉淀分析等。膨胀计法是测定聚合速度的一种方法，它的依据是单体密度小、聚合物密度大、体积的变化与转化率成正比关系进行测定的。随着聚合反应的进行，聚合反应体系的体积会逐渐收缩，其收缩程度与单体的转化率(P)成正比。如果将聚合反应体系的体积改变范围刚好限制在一根直径很细的毛细管中，则聚合体系体积收缩值的测定灵敏度将大大提高，这就是膨胀计法。本实验是利用膨胀计法测定苯乙烯自由基聚合的反应速率常数。

一、实验目的

1. 掌握膨胀计法测定聚合反应速率的原理和方法；
2. 验证聚合速率与单体浓度的动力学关系式，求得平均聚合速率。

二、实验原理

1. 自由基聚合反应初期动力学

自由基聚合反应在较低转化率时应该满足动力学方程推导的基本条件，这个阶段的聚合反应速率公式为： $R_p = k_p [M][I]^{1/2}$

表示聚合反应速率与单体浓度 $[M]$ 成正比，与引发剂浓度 $[I]$ 的平方根成正比。在低转化率时还可以假定引发剂浓度基本保持恒定，于是得到下式： $R_p = K[M]$ 将该式积分，则得到： $\ln[M]_0/[M] = Kt$

式中， $[M]_0$ 和 $[M]$ 分别为单体的起始浓度和在时刻 t 的浓度； K 为常数。

对于这样的直线方程，只要在实验中测定不同时刻 t 的单体浓度 $[M]$ ，即可按照上式计算出对应的 $\ln[M]_0/[M]$ 数值，然后再对 t 作图，如果得到一条直线，则对自由基聚合反应机理及其初期动力学进行了验证，同时由直线的斜率可以得到与速率常数有关的常数 K 。

2. 用膨胀计测定聚合反应过程中体系密度变化的原理

如果以 P 、 ΔV 和 ΔV_∞ 分别代表转化率、聚合反应时的体积收缩值和假定转化率达到 100% 时的体积收缩值（即聚合反应体系能够达到的最大理论收缩值），则 ΔV 正比于 P ，即 $P = \Delta V / \Delta V_\infty$ 。

从开始到 t 时刻已反应的单体量： $P[M]_0 = \Delta V / \Delta V_\infty [M]_0$ t 时刻体系中还未聚合的单体量：

$$[M] = [M]_0 - \Delta V / \Delta V_\infty [M]_0 = (1 - \Delta V / \Delta V_\infty) [M]_0 \quad (1)$$

由于式中 ΔV_∞ 是由聚合物密度、单体密度和起始单体体积确定的定值，所以只需膨胀计测定不同时刻聚合体系的体积收缩值 ΔV 就可以通过作图或计算得到 $\ln[M]_0/[M]$ ，并用式(2) 计算出实验阶段的平均聚合速度：

$$R_p = ([M]_0 - [M]) / \Delta t = \Delta V[M]_0 / \Delta V_\infty \Delta t \quad [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{L})] \quad (2)$$

三、主要试剂与仪器

试剂：过氧化苯甲酰 (BPO)、苯乙烯 (新蒸)。

仪器：膨胀计、恒温水浴 (配精密温度计, 最小刻度 0.10°C)、配样烧杯、量筒、吸管等。

四、实验步骤

1. 配样：按配方称好取引发剂 200mg, 量取单体 20mL, 在小烧杯中充分溶解。

2. 装样：将试液从磨口塞处小心倒入膨胀计, 使液面处于磨口颈大约一半处, 小心盖上磨口塞, 注意不得留有气泡! 同时使单液体面的高度大约距毛细管最上部刻度的 1~2cm 处。如果液面过高或过低都必须重新装样。注意记下膨胀计的号码和毛细管的内径!

3. 反应：将膨胀计小心夹在试管架上, 并将其放入温度已经达到要求的 ($60 \pm 0.1^\circ\text{C}$) 的恒温池中。注意放入的高度以盛有单体的部分刚好浸入水面为宜。当达到平衡时, 液面停止上升。注意观察并记录毛细管内液面高度 m , 同时开始记录时间 ($t=0$)。因为加聚反应使体积收缩, 每隔 3~5min 记录一次液面高度 n 。大约反应 1~2h, 转化率可能达到 10%, 停止反应。

4. 清洗：反应完成以后立即取出膨胀计, 将试液倒入回收瓶, 用甲苯清洗两遍, 放入烘箱中烘干。

5. 如果实验时间允许, 按照相同操作在 ($70 \pm 0.1^\circ\text{C}$) 重复作一次。根据不同温度条件下测得的速率可以验证温度对聚合反应速度的显著影响。

五、数据记录及处理

膨胀计号码及容积：_____ mL;

毛细管号码及内径：_____ cm;

毛细管横截面积：_____ cm^2 ;

膨胀计刻度体积：_____ cm^3 ;

起始单体体积：_____ cm^3 ;

完全转化成聚合物的体积：_____ cm^3 ;

理论体积收缩量 ΔV_∞ ：_____ cm^3 ;

理论毛细管高度降低量 h ：_____ cm。

时间 t/min	毛细管高度/cm	收缩高度 $\Delta h/\text{cm}$	收缩率 ($\Delta h/h$)/%	未收缩率 ($1-\Delta h/h$) $\times 100\%$	$\lg(1-\Delta h/h)$	$2-\lg(1-\Delta h/h)$

将式(1)、式(2)变换成： $2-\lg(1-\Delta h/h)=1/2.303kt$, 再以 $2-\lg(1-\Delta h/h)$ 对时间 t 作图。也可以按照上表直接计算。

六、附注

1. 实验前需对膨胀计的反应瓶体积和毛细管刻度进行校准。并检查活塞是否漏气。如磨口接头沾有聚合物可用纸蘸少量苯将其擦去。

2. 因采用了同一支膨胀计进行两次反应，因而单位时间内液面下降的高度之比也可以看作是它们的聚合速度之比。

七、注意事项

1. 注意膨胀计内的单体不得加得太多，即毛细管内液面不得太高，否则开始升温时单体膨胀将溢出毛细管；也不能加得太少，否则当实验尚未测完数据时毛细管内的液面已经低于刻度，无法读数。

2. 装料时必须保证膨胀计内无气泡，为此必须注意两点：第一，单体加入量需略多于实际容积，让瓶塞将多余的单体压出来；第二，在盖瓶塞时需倾斜着将塞子靠在瓶口的下侧慢慢塞入，让气泡从瓶口的上侧被单体压出。此时烧杯置于下面收集滴漏的单体。

八、思考题

1. 影响本实验结果准确度的主要因素有哪些？

2. 能否用同一反应试样作完 60℃ 温度以后，继续升温到 70℃ 再测定一组数据，而不必按照讲义上规定的重新装料？如果可以，试分析注意事项并比较两组数据的准确性。