


普通高等教育规划教材

# 材料化学专业 综合实验

CAILIAO HUAXUE  
ZHUANYE  
ZONGHE SHIYAN

材料化学专业综合实验 编写组  
罗春华 董秋静 张宏 主编



 机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS

普通高等教育规划教材

# 材料化学专业综合实验

材料化学专业综合实验 编写组

主 编	罗春华	董秋静	张 宏
参 编	王永忠	殷榕灿	王洪涛
	刘昭第	凡素华	金 凤
	柴兰兰	王彩华	



机械工业出版社

本书包含高分子材料的制备与性能实验、无机功能材料的制备与性能实验和复合材料的制备与性能实验3个部分,共46个实验。在实验的选取上,既强调基础性和通用性,又注重综合性、设计性和研究性。本书内容丰富,实用性强,理论与实践相结合,涉及众多材料制备方法与性能表征,目的在于使学生掌握并通晓材料制备的方法及性能分析手段。本书可作为高等学校材料化学专业实验教材,也可供材料化学相关专业的工程技术人员和研究生阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料化学专业综合实验 / 罗春华等主编. —北京:  
机械工业出版社, 2015. 7  
普通高等教育规划教材  
ISBN 978-7-111-50781-9

I. ①材… II. ①罗… III. ①材料科学-应用  
化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①TB3-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第144525号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:王玉鑫 胡明 责任编辑:王玉鑫

责任校对:潘蕊 封面设计:马精明

责任印制:刘岚

北京云浩印刷有限责任公司印刷

2015年7月第1版第1次印刷

184mm×260mm·9.5印张·232千字

0001—2000册

标准书号:ISBN 978-7-111-50781-9

定价:25.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

服务咨询热线:010-88379833

读者购书热线:010-88379649

网络服务

机工官网:www.cmpbook.com

机工官博:weibo.com/cmp1952

教育服务网:www.cmpedu.com

金书网:www.golden-book.com

封面防伪标均为盗版

# 前 言

材料、能源、信息为当代技术的三大支柱，而材料又是能源和信息技术的物质基础。其中，新材料被视为高新技术革命的基础和先导，也是国家重点发展的高新技术领域之一，已经被国家确定为七大战略新兴产业之一。材料化学是材料学的重要分支，材料化学专业综合实验作为材料化学专业学生的一门专业实验课程，直接关系到学生能否掌握材料化学基础知识和基本技能，能否有效地掌握科学的思维方法、培养科研工作能力、养成优秀的科学精神和品质。本实验课程在材料类专业中具有举足轻重的作用。

材料化学专业综合实验课程通过开设材料合成常用技术和性能表征实验以及若干具有实用意义的现代材料综合研究性实验，加大对动手能力的培养力度，使他们对材料研究领域有更深一步的体会，对材料制备工艺、组成、结构与性能之间的相互关系及其规律有更加明确和深刻的认识。

本书结合材料化学专业的办学方向，筛选了近年来有关高分子材料、无机功能材料和复合材料的制备与性能方面的综合研究性实验，并融入了与教师的科研方向相关的材料类综合实验。本书可作为高等学校材料化学专业实验教材，也可供材料化学相关专业的工程技术人员和研究生阅读参考。

本书由阜阳师范学院化学与材料工程学院相关教师编写，其中，实验 1.1~1.3, 1.8, 1.9, 1.13~1.16 由董秋静编写；实验 1.4~1.6, 2.15, 2.3 由王永忠编写；实验 1.7, 1.19, 2.1, 2.2, 2.14, 3.2, 3.4~3.10 由罗春华编写；实验 1.10~1.12, 1.17, 1.18 由殷榕灿编写；实验 2.4 由张宏编写；实验 2.5, 2.6 由凡素华编写；实验 2.7~2.10 由王洪涛编写；实验 2.11 由柴兰兰编写；实验 2.12, 2.13 由刘昭第编写；实验 2.16, 2.17 由金凤编写；实验 3.1、3.3 由王彩华编写。全书由罗春华和张宏统稿。

本书得到了安徽省质量工程项目——“材料化学”专业改造与新专业建设省级振兴计划和安徽省教学改革研究项目——“材料化学多层次专业实践教学体系的构建与实践”的支持。本书在编写过程中参考了国内外相关书刊，在此深表感谢。由于编者经验、水平和能力有限，书中疏漏和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

2015 年 3 月于阜阳师范学院

# 目 录

## 前言

第1部分 高分子材料的制备与性能实验	1
实验 1.1 有机玻璃棒材的制备	1
实验 1.2 苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液的制备	4
实验 1.3 苯乙烯悬浮聚合	7
实验 1.4 乙酸乙烯酯溶液聚合及其醇解制备聚乙烯醇	9
实验 1.5 膨胀计法测定苯乙烯聚合反应速率	12
实验 1.6 聚酯反应动力学	15
实验 1.7 RAFT 聚合制备温敏性 PNIPAM 聚合物	18
实验 1.8 丙烯酸酯氨基涂料的制备	21
实验 1.9 白乳胶的制备	24
实验 1.10 水性聚氨酯丙烯酸酯光固化胶粘剂的合成与性能	27
实验 1.11 丙烯酸酯光固化涂料的配制及性能测定	30
实验 1.12 室温固化双组分丙烯酸酯胶粘剂的制备及性能研究	33
实验 1.13 聚苯乙烯阳离子交换树脂的制备	36
实验 1.14 使用偏光显微镜观察聚合物结晶形态	40
实验 1.15 聚合物熔体流动速率的测定	43
实验 1.16 聚合物温度形变曲线的测定	46
实验 1.17 聚合物软化点的测定	49
实验 1.18 聚合物应力-应变曲线的测定	51
实验 1.19 凝胶渗透色谱测定聚合物分子量及其分布	53
第2部分 无机功能材料的制备与性能实验	57
实验 2.1 玻璃表面改性及其润湿性测定	57
实验 2.2 主体分子 $\beta$ -CD 修饰的 ITO 玻璃的制备及其电化学表征	59
实验 2.3 金纳米粒子的制备及其吸收光谱测定	63
实验 2.4 贵金属复合纳米粒子自组装电极在神经递质测定中的应用	66
实验 2.5 染料敏化纳米晶 $\text{TiO}_2$ 太阳能电池的组装和光电性质测试	69
实验 2.6 氧缺陷纳米金属氧化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ ) 的合成及其应用	73
实验 2.7 小型便携式氧传感器的制作	76
实验 2.8 $\text{Sm}^{3+}$ 掺杂的 $\text{SnP}_2\text{O}_7$ - $\text{SnO}_2$ 复合陶瓷的制备	79
实验 2.9 新型中温离子导体焦磷酸铈的制备	81
实验 2.10 采用 $\text{BaCeO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$ 复合陶瓷膜常压中温合成氨	84

实验 2.11	水热法制备半导体 ZnO 及其性能研究	87
实验 2.12	固体酸催化剂的制备及催化性能	90
实验 2.13	电化学腐蚀与防护——铁的极化曲线的测定	93
实验 2.14	硅酸盐水泥成分分析	96
实验 2.15	溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛及其光催化降解甲基橙	101
实验 2.16	D- $\pi$ -A 型吡啶锌配合物的合成及性能测试	104
实验 2.17	配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{L}_2]_n$ 的制备及其固体荧光测试	106
<b>第 3 部分</b>	<b>复合材料的制备与性能实验</b>	<b>108</b>
实验 3.1	蒙脱石/有机胺夹层材料的制备	108
实验 3.2	智能聚合物修饰的金纳米粒子的制备及性能	111
实验 3.3	PVC/纳米 $\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及力学性能测试	114
实验 3.4	氧化锌晶须增强聚丙烯复合材料的制备及性能	117
实验 3.5	HBC/PMMA 复合膜的制备及发光性能研究	120
实验 3.6	碳纤维增强环氧树脂的制备及性能	123
实验 3.7	热塑性酚醛树脂及其模塑板的制备	127
实验 3.8	热固性酚醛树脂纸层压板的制备	131
实验 3.9	玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料的制备及性能	135
实验 3.10	三聚氰胺甲醛树脂层压板的制备	140
<b>参考文献</b>		<b>142</b>

# 第 1 部分 高分子材料的制备与性能实验

## 实验 1.1 有机玻璃棒材的制备

### 1. 实验目的

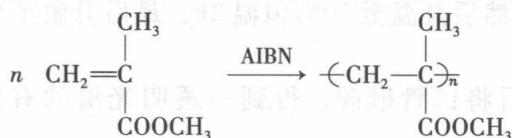
- 1) 熟悉本体聚合的基本原理、具体操作、基本配方和特点。
- 2) 掌握有机玻璃的制备方法及其工艺过程。
- 3) 了解有机玻璃的性质和用途。

### 2. 实验原理

本体聚合是指单体在不加溶剂及其他分散介质，仅在少量的引发剂存在下或者直接在热、光和辐射作用下进行的聚合反应。本体聚合具有产品纯度高、无须后处理、设备简单、无须溶剂回收和环保等优点，可直接聚合成各种规格的型材并使用。但是，由于本体聚合不加分散介质，聚合反应到一定程度后，体系黏度很大，容易引起自加速效应，聚合热难以排出，反应温度难控制，容易产生爆聚现象。本体聚合存在的最大困难是如何能够在较快的聚合反应速率条件下解决散热的问题，一般工业生产中，采用分段聚合来控制聚合热和散热问题，进而控制聚合反应过程。在实验室中，实施本体聚合的容器可以选择试管、玻璃安瓿、封管、玻璃膨胀计、玻璃烧瓶、特定的聚合模等。除了玻璃烧瓶可以采用电动搅拌外，其余均可不用搅拌而置于恒温水浴或烘箱中即可。需要注意的是，如果没有采用搅拌装置，聚合以前则必须将单体和引发剂充分混合均匀。此外，如果聚合反应温度过高，则往往会在聚合物内部产生气泡，因此通常都是在较低的温度条件下聚合较长时间。

聚甲基丙烯酸甲酯，俗称有机玻璃，通过本体聚合方法可以制得。聚甲基丙烯酸甲酯由于有庞大的侧基存在，为非晶态固体。聚甲基丙烯酸甲酯具有高度的透明性，密度小，其制品比同体积无机玻璃制品轻巧得多。同时聚甲基丙烯酸甲酯有一定的耐冲击强度与良好的低温性能，是航空工业与光学仪器制造工业的重要原料。聚甲基丙烯酸甲酯的电性能优良，是很好的绝缘材料。利用有机玻璃在一定限度内的可弯曲性、高度透明性以及高的折射率，可被用作光缆使用，如外科手术中利用它把光线输送到口腔喉部作照明之用。有机玻璃的最大缺点是耐候性差、表面易磨损，可采用与其他单体共聚或与其他聚合物共混来克服这些缺点。

甲基丙烯酸甲酯在引发剂引发下，是按自由基聚合反应的历程进行聚合反应的；引发剂通常为偶氮二异丁腈（AIBN）或过氧化二苯甲酰（BPO）。其反应通式为：



此外, 甲基丙烯酸甲酯单体密度只有  $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ , 而其聚合物密度为  $1.17\text{g}/\text{cm}^3$ , 所以在聚合过程中会有较大的体积收缩。为了避免体积收缩和解决本体聚合散热问题, 工业生产中往往采用两步法制备有机玻璃。在引发剂引发下, 甲基丙烯酸甲酯聚合初期反应平稳, 当转化率达到 20% 左右后, 聚合体系黏度增加, 链自由基链段运动受阻, 活性端基甚至可能被包埋, 双基终止变得困难, 自由基寿命延长, 导致聚合反应速率显著加快, 出现自加速现象; 同时自动加速现象还会使甲基丙烯酸甲酯在聚合时突然放出大量热, 聚合反应速率进一步增加, 如果聚合热来不及转移扩散, 最终会导致爆聚现象, 造成聚合物产生大量气泡而影响产品质量。因此, 为了制备无气泡和质量优良的有机玻璃, 以及有效控制自动加速效应, 应分阶段聚合。在较高的温度下, 当转化率达到 20% 时应迅速停止预聚反应, 然后降温, 将聚合浆液转移到模具中, 使之低温反应较长时间。当转化率达到 90% 以上时, 聚合物已基本成型, 可以升温使单体完全聚合。另外, 进行预聚合, 还可解决夹板式磨具中聚合制备平板玻璃的漏液问题。

### 3. 仪器和药品

#### (1) 仪器

三口烧瓶 (100ml/19mm, 14mm, 14mm) 一只; 14#磨口塞一个; 14#橡皮塞一个 (打孔); 温度计 ( $100^\circ\text{C}$ ) 一支; 恒温水浴槽一台; 硅胶干燥器一台; 加热套 (250ml) 一个; 温控装置一套; 电动搅拌装置一套; 试管及配套橡皮塞各两只; 橡皮膏若干; 木夹子一个。实验装置图如图 1-1-1 所示。

#### (2) 药品

甲基丙烯酸甲酯 (已去除阻聚剂) 60g; 偶氮二异丁腈 (AIBN) 0.04g; 硬脂酸 0.4g。

### 4. 实验步骤

#### (1) 预聚体制备

1) 准确称取 0.04g 偶氮二异丁腈和 60g 甲基丙烯酸甲酯于 100ml 三口烧瓶中, 摇晃使其溶解后, 装上机械搅拌装置, 升温至  $80^\circ\text{C}$ , 在恒温水浴中保温反应 0.5 ~ 1 h, 反应温度不超过  $85^\circ\text{C}$ 。

2) 仔细观察聚合体系的黏度变化。如果预聚物变成黏性薄浆状或者有较大气泡产生, 应撤去恒温水浴, 立即加入 0.5g 硬脂酸, 置于冷水浴中并搅拌使其溶解。

#### (2) 有机玻璃棒材的制备

1) 仔细洗干净试管, 置于  $120^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 1 h, 取出后放入硅胶干燥器中冷却。

2) 待预聚物未冷却到室温前 (一般低于  $60^\circ\text{C}$  即可), 灌入事先准备好的试管中, 排出气泡, 塞上橡皮塞, 然后用橡皮膏将其密封好, 放入  $60^\circ\text{C}$  水浴中恒温 3h; 然后升温至  $70^\circ\text{C}$  恒温 2h; 最后升温至  $95^\circ\text{C}$  恒温 2h。

3) 取出试管, 冷却后将试管砸碎, 得到一透明光滑的有机玻璃棒。

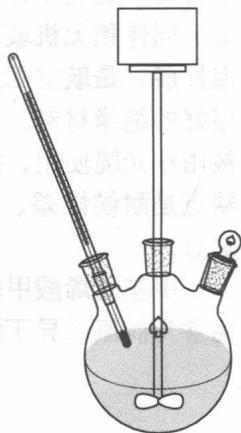


图 1-1-1 实验装置图



## 5. 数据记录及结果分析

观察并记录预聚合过程中，聚合体系的黏度随时间的变化。描述制备的有机玻璃棒的外观性状，并分析制品产生缺陷的原因。

## 6. 思考题

- 1) 叙述本体聚合的特点。
- 2) 单体预聚合的目的是什么？
- 3) 硬脂酸在有机玻璃制备中起什么作用？

## 7. 注意事项

- 1) 单体预聚合时间不可过长，反应物稍变黏稠即可停止反应，并迅速用冷水冷却。
- 2) 用作模具的试管应尽可能洗干净，并彻底烘干，否则聚合中易产生气泡。
- 3) 聚合时，试管中聚合液体液面要低于恒温水浴的水面。
- 4) 聚合反应结束后，应自然降温至 40℃ 以下，然后将试管砸碎，取出聚合物。

## 实验 1.2 苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液的制备

### 1. 实验目的

- 1) 了解乳液聚合的基本原理和工艺特点。
- 2) 掌握乳液聚合的操作方法。
- 3) 了解乳液聚合中各个组分的作用及选择原则。

### 2. 实验原理

乳液聚合是指油溶性单体在水介质中,通过机械搅拌并在乳化剂的作用下分散成很小的乳液液滴而进行聚合的一种聚合实施方法。乳液聚合最简单的配方是由单体、水、水溶性引发剂和乳化剂四部分组成。工业上的实际配方要复杂得多。乳液聚合中起关键作用的是乳化剂,也称为表面活性剂,是一类同时含有亲水基团和亲油基团的化合物,能降低油/水的界面张力,使油性单体在水中乳化形成稳定乳液。与悬浮聚合相比,乳液聚合产物的颗粒粒径约为 $0.05 \sim 1\mu\text{m}$ ,比悬浮聚合产物的颗粒粒径( $50 \sim 200\mu\text{m}$ )要小得多;乳液聚合所用的引发剂是水溶性的,而悬浮聚合所用的引发剂是油溶性的;在本体、溶液、悬浮聚合中,凡是使聚合速率提高的因素,都将使产物的分子量降低,而在乳液聚合中,聚合速率和分子量可同时提高。

因此,乳液聚合有许多优点,聚合热容易排除,聚合反应温度容易控制;聚合速度快,同时可获得较高的分子量;聚合获得的乳液可直接使用,可避免重新溶解、配料等工艺操作。但是,乳液聚合产品纯度较低,在需要获得固体聚合物时,乳液需经破乳凝聚、洗涤、脱水、干燥等复杂的后处理,这些问题使其生产成本较悬浮聚合法高,反应设备的生产能力和利用率比本体聚合时低。比较其优缺点可发现,乳液聚合不失为一种制备合成高分子物质的较好方法。乳液聚合在工业上的应用十分广泛,如合成橡胶中产量最大的丁苯橡胶和丁腈橡胶就是采用乳液聚合法生产的。此外,聚氯乙烯糊状树脂、丙烯酸酯乳液等都是乳液聚合的产品。

苯丙乳液是丙烯酸酯乳液中较重要的品种之一,具有成膜性能好、耐老化、耐酸碱、耐水、价格低廉等特点,是建筑涂料、黏合剂、造纸助剂、皮革助剂、织物处理剂等产品的重要原料。苯丙乳液通常由苯乙烯和丙烯酸丁酯,外加少量的丙烯酸单体,通过乳液聚合法共聚而成。丙烯酸丁酯的聚合物具有良好的成膜性和耐老化性,但其玻璃化转变温度仅为 $-58^{\circ}\text{C}$ ,不能单独用作涂料的基料;将丙烯酸丁酯与苯乙烯共聚后,涂层表面硬度大大增加,生产成本也有所下降。丙烯酸是一种水溶性单体,参加共聚后主要存在于乳胶粒表面,羧基指向水相,因此颗粒表面呈电负性,使得颗粒不容易凝聚结块,提高了乳液的稳定性;同时,丙烯酸中的极性基团羧基能提高涂料的附着力。

苯丙乳液制备一般采用过硫酸铵或过硫酸钾作为引发剂,十二烷基硫酸钠作为乳化剂。十二烷基硫酸钠是一种阴离子型乳化剂,具有优良的乳化效果。用十二烷基硫酸钠作为乳化

剂制备的乳液机械稳定性较好，但化学稳定性不够理想，其与盐类化合物作用会发生破乳凝聚作用。为了改善乳液的化学稳定性，可加入非离子型乳化剂，组成复合型乳化体系。常用的非离子型乳化剂有壬基酚聚氧乙烯醚（如 OP-10）等。用于建筑乳胶漆的苯丙乳液的固体含量为  $48\% \pm 2\%$ ，最低成膜温度为  $16^{\circ}\text{C}$ ，成膜后，涂料无色透明。为了使建筑乳胶漆在冬天也能使用，通常还需加入成膜助剂，如苯甲醇等，可使涂料的最低成膜温度达到  $5^{\circ}\text{C}$ 。

### 3. 仪器和药品

#### (1) 仪器

标准磨口四口烧瓶（250ml/24mm × 4）一只；加热套（500ml）一个；球形冷凝器（300mm）一支；Y 形连接管（24mm × 3）一只；温度计（ $100^{\circ}\text{C}$ ）一支；分液漏斗（125ml）一只；滴液漏斗（125ml、50ml）各一只；烧杯（100ml）两只、（250ml）一只；广口试剂瓶（250ml）一只；量筒（100ml、50ml）各一只；平板玻璃（100mm × 100mm × 3mm）一块；电动搅拌器一套。

#### (2) 药品

苯乙烯 40g，分析纯；丙烯酸丁酯 30g，分析纯；丙烯酸 1g，分析纯；过硫酸铵 0.3g，化学纯；十二烷基硫酸钠 0.3g，化学纯；OP-10 乳化剂 1g，分析纯。

实验装置图如图 1-2-1 所示。

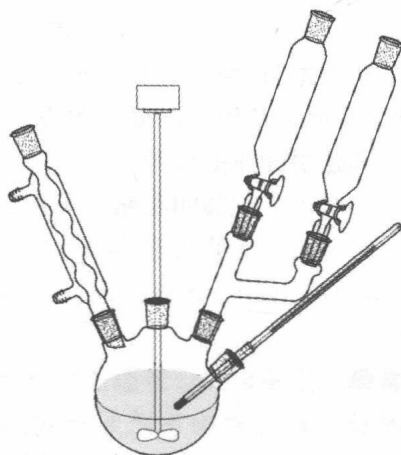


图 1-2-1 实验装置图

### 4. 实验步骤

1) 将 0.3g 十二烷基硫酸钠和 1g OP-10 乳化剂置于 100ml 烧杯中，加入 55ml 去离子水，略加热搅拌溶解，混合均匀，得组分 1。

2) 将 0.3g 过硫酸铵置于 100ml 烧杯中，加入 12ml 去离子水，溶解得组分 2；在 250ml 烧杯中加入苯乙烯 40g，丙烯酸丁酯 30g，丙烯酸 1g，混合均匀，得组分 3。

3) 在装有机械搅拌器、温度计、冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中，加入组分 1。开动机械搅拌器，升温到  $80^{\circ}\text{C}$  并保温。加入  $1/3$  的组分 3，机械搅拌乳化 30min，获得淡蓝色乳液。随后，滴加组分 2 和组分 3，并使组分 3 略先于组分 2 加完，控制在 1h 左右滴加完。

- 4) 80℃保温反应0.5h后, 搅拌下自然冷却至室温。
- 5) 取少量所得乳液涂于洁净的载玻片上, 室温下成膜, 1h后得一表面坚硬的透明涂层。

## 5. 思考题

- 1) 根据聚苯乙烯和聚丙烯酸丁酯均聚物的玻璃化转变温度, 计算本实验所得的苯丙共聚物的玻璃化转变温度。
- 2) 在乳液聚合过程中, 乳液有时泛淡蓝色, 有时泛淡绿色, 有时甚至泛珍珠色, 乳液的这些现象说明什么问题?
- 3) 将共聚配方中丙烯酸换成甲基丙烯酸是否可行? 对乳液质量会有什么影响?

## 6. 注意事项

- 1) 聚合过程中液面边缘若无淡蓝色现象出现, 产物的稳定性将不会好。若遇到此种情况, 实验应重新进行。
- 2) 聚合反应开始后, 有一自动升温过程。应严格控制聚合温度不得高于85℃, 否则, 乳化剂的乳化效率将降低, 并有溢料的危险。

## 实验 1.3 苯乙烯悬浮聚合

### 1. 实验目的

- 1) 了解悬浮聚合的反应原理及配方中各组分的作用。
- 2) 了解悬浮聚合的工艺特点。
- 3) 掌握悬浮聚合的操作方法。

### 2. 实验原理

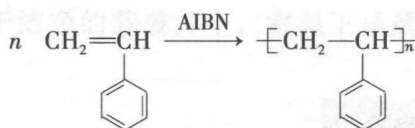
悬浮聚合是在较强的机械搅拌下，在分散剂的帮助下，将溶有引发剂的单体分散在与单体不相容的介质中（通常为水）所进行的聚合。悬浮聚合体系一般是由单体、引发剂、水、分散剂四个基本组分组成。单体中溶有引发剂，一个小液滴相当于本体聚合中的一个单元。悬浮聚合机理与本体聚合相似，聚合过程中的分散剂和搅拌强度对悬浮聚合的影响很大。悬浮聚合法有许多优点，聚合体系黏度低，聚合热容易排除，聚合温度容易控制；产品分子量较高，与本体聚合相似；产品易分离清洗，后处理简单，因而在工业上有广泛的应用。

用于悬浮聚合的分散剂可分为两大类。一类是水溶性高分子物质，如聚乙烯醇、聚（甲基）丙烯酸盐、马来酸酐-苯乙烯共聚物、甲基纤维素、明胶、淀粉等。其作用机理是高分子物吸附在液滴表面，形成一层保护膜，使液滴接触时不会黏结。同时，加入水溶性高分子物质后，介质黏度增加，也有碍于液滴的黏结。另外，有些水溶性高分子还有降低界面张力的作用，有碍于液滴变小。另一类分散剂是不溶于水的无机粉末，如碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、硫酸钙、磷酸钙、滑石粉、高岭土等。其作用机理是细微的粉末吸附在液滴表面上，起着机械隔离的作用。

分散剂种类的选择和用量的确定需随聚合要求而定，最常用的高分子分散剂有聚乙烯醇和马来酸酐-苯乙烯共聚物，无机分散剂有碳酸镁等。分散剂的用量一般为单体用量的0.1%左右。悬浮聚合中，机械搅拌必不可少。搅拌剪切力和界面张力对液滴成球能力的作用影响方向相反，构成动态平衡，使液滴达到一定的大小和分布。这种由剪切力和界面张力形成的液滴在热力学上是不稳定的。当搅拌停止后，液滴将凝聚变大，最后仍与水分层。另外，当聚合反应进行到一定程度后，单体液滴中溶有的聚合物使得液滴表面发黏。这时候，如果两个液滴碰撞，往往容易黏结在一起。在这种情况下，搅拌反而促使黏结。为了避免这种情况发生，必须在聚合体系中加入一定量的分散剂。加有分散剂的悬浮聚合体系在一定的聚合程度时（如转化率20%~70%），如果停止搅拌，仍有黏结成块的危险。

苯乙烯是一种比较活泼的单体，容易进行聚合反应。苯乙烯的自由基不太活泼，聚合过程中副反应较少，不易发生链转移反应，支链较少。此外，苯乙烯单体是其聚合物的良溶剂，因此，在聚合过程中凝胶现象不是十分显著。在苯乙烯本体聚合或悬浮聚合中，仅当转化率达50%~70%时，略有自动加速现象发生。所以，一般来说，苯乙烯的聚合速率比较

缓慢。苯乙烯的聚合反应式如下：



### 3. 仪器和药品

#### (1) 仪器

标准磨口三口烧瓶（500ml/24mm × 3）一只；三口烧瓶（250ml）一只；球形冷凝器（300mm）一支；温度计（100℃）一支；分液漏斗（125ml）一只；布氏漏斗（80mm）一只；真空装置（含真空泵、缓冲瓶、硅胶干燥塔）一套；烧杯（100ml）两只，烧杯（200ml）一只；恒温水浴槽一台；电动搅拌器一套；颗粒显微图像分析仪 1 台。

#### (2) 药品

苯乙烯，10% 氢氧化钠溶液，聚乙烯醇 1750，过氧化二苯甲酰。

### 4. 实验步骤

1) 在烧杯中加入洗涤过的苯乙烯 40g 和引发剂过氧化二苯甲酰 0.5g，手工搅拌至溶解。

2) 在另一烧杯中加入聚乙烯醇 0.06g，去离子水 200ml，手工搅拌至溶解。若溶解太慢，可加热至沸腾，促进其溶解。

3) 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的 250ml 三口烧瓶中，加入 20g 苯乙烯和 0.2g 过氧化二苯甲酰引发剂，机械搅拌至溶解，然后加入 0.1% 的 100ml 聚乙烯醇溶液。机械搅拌下，在 20 ~ 30 min 内升温至 80 ~ 85℃ 时，仔细调节搅拌速度并保持不变。

4) 升温至 90℃，保持 3h。用吸管取少量颗粒于表面皿中观察，如颗粒变硬发脆，则将温度提高至 95℃，保温 1h，反应结束。

5) 停止加热，于搅拌下冷却至室温，将反应物倒入烧杯中，用去离子水洗涤三次后过滤。将珠状聚合物置于表面皿中，在 50℃ 下的鼓风烘箱中干燥至恒重，称重计算产率。

6) 采用颗粒显微图像分析仪测定聚苯乙烯微粒的粒径及其分布。

### 5. 数据记录及结果处理

产率 = 实际重量 / 理论重量 × 100% = \_\_\_\_\_。

平均粒径 \_\_\_\_\_，分布范围 \_\_\_\_\_，分散指数 \_\_\_\_\_。

### 6. 思考题

- 1) 悬浮聚合所得颗粒大小主要取决于哪些因素？
- 2) 悬浮聚合分散剂的作用机理是什么？
- 3) 根据实验体会，结合聚合反应机理，你认为在悬浮聚合的操作中，哪些因素最重要？

### 7. 注意事项

- 1) 悬浮聚合反应过程中，机械搅拌必须适当、均匀，不得停止，使单体形成良好的珠状液滴。搅拌速度不易过快，避免颗粒分散得太细。
- 2) 聚合物的干燥温度不可超过 60℃，否则颗粒表面将熔融而黏结。

## 实验 1.4 乙酸乙烯酯溶液聚合及其醇解制备聚乙烯醇

### 1. 实验目的

- 1) 了解高分子化学反应的基本原理及特点。
- 2) 通过乙酸乙烯酯的溶液聚合, 了解溶液聚合的原理及过程。
- 3) 了解聚乙酸乙烯酯醇解反应的原理、特点及影响醇解反应的因素。

### 2. 实验原理

#### (1) 通过乙酸乙烯酯的溶液聚合制备聚乙酸乙烯酯

与本体聚合相比, 溶液聚合有散热与搅拌容易的优点。在某些场合, 溶液聚合生成的高分子溶液还可以不经分离直接投入使用。

在溶液聚合中, 溶剂对聚合的各方面都有不同程度的影响。溶剂可以影响引发剂的分解速率, 也可能降低引发效率; 在某些情况下溶剂的存在可能促进单体的自由基聚合过程, 而在另外一些情况下则会使聚合进行缓慢; 溶剂还可能影响聚合过程的分子构型, 提高或者降低聚合物的立构规整度。但是在自由基聚合中, 溶剂最突出的影响还是对于产物的分子量。高分子链自由基向溶剂分子的链转移可在不同程度上使产物的分子量降低。若以  $C_s$  表示溶剂的链转移常数, 以  $[S]$  表示溶剂的浓度, 以  $[M]$  表示单体的浓度, 则溶剂对聚合物分子量的影响可用下式表示:

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_0} + C_s \cdot \frac{[S]}{[M]} \quad (1)$$

式中,  $\overline{DP}_0$  为无溶剂存在时的平均聚合度;  $\overline{DP}$  为有溶剂存在时的平均聚合度。

表 1-4-1 列出了甲醇在乙酸乙烯酯自由基聚合时在不同聚合温度下的链转移常数值。

表 1-4-1 不同聚合温度下的链转移常数值

温度/°C	50	60	70
$C/10^{-4}$	2.55	3.20	3.80

本实验是以乙醇为溶剂的乙酸乙烯酯的溶液聚合。

#### (2) 通过聚乙酸乙烯酯醇解制备聚乙烯醇

由于“乙烯醇”易异构化为乙醛, 不能通过单体“乙烯醇”的聚合来制备聚乙烯醇(PVA), 而只能通过聚乙酸乙烯酯(PVAc)的醇解或水解反应来制备。醇解法制成的PVA纯度较高, 主产物的性能较好, 因此工业上通常采用醇解法。

聚乙酸乙烯酯的醇解可以在酸性或碱性条件下进行。酸性条件下的醇解反应由于痕量酸很难从PVA中除去, 而残留的酸会加速PVA的脱水作用, 使产物变黄或不溶于水, 因此目前多采用碱性醇解法制备PVA。碱性条件下的醇解反应又有湿法和干法之分, 为了避免副反应, 但又不使反应速度过慢, 本实验中不是采用严格的干法, 只是将物料中的含水量

控制在 5% 以下。

聚乙酸乙烯酯的醇解反应机理类似于低分子的醇-酯交换反应。本实验采用乙醇 (EtOH) 为醇解剂, 氢氧化钠为催化剂, 醇解条件较工业上的温和, 产物中有副产物乙酸钠存在。

湿法醇解中, 碱是以氢氧化钠水溶液的形式加入的, 水含量较高。该法的特点是醇解反应速度快, 设备生产能力大, 但副反应较多, 碱催化剂耗量也较多, 醇解残液的回收比较复杂。

干法醇解中, 碱是以氢氧化钠醇溶液的形式加入的, 反应体系中水含量较低。该法的最大特点是副反应少, 醇解残液的回收比较简单, 但反应速率较慢, 物料在醇解剂中的停留时间较长。

### 3. 仪器和药品

#### (1) 仪器

磨口三口烧瓶 (250ml); 球形冷凝管; 抽滤瓶; 布氏漏斗; 滤纸; 大表面皿; 量筒 (100ml 两个); 恒温水浴锅; 电动机械搅拌器; 电热鼓风干燥箱; 医用真空泵; 带刻度的移液管 (5ml)。

#### (2) 药品

乙酸乙烯酯; 偶氮二异丁腈 (AIBN); 乙醇, 分析纯; 氢氧化钠, 分析纯。

### 4. 实验步骤

#### (1) 乙酸乙烯酯的溶液聚合

1) 在已称重的 250ml 三口烧瓶中, 分别加入 50ml 新鲜蒸馏的乙酸乙烯酯、20ml 乙醇和 0.1g AIBN, 装上搅拌器和回流冷凝管, 搅拌溶解。

2) 将上述装置移至恒温水浴中加热搅拌, 温度控制在 64℃ 左右。

3) 反应过程中注意观察, 当体系很黏稠, 聚合物粘在搅拌轴上时停止加热, 加入 40ml 乙醇, 再搅拌使黏稠物稀释, 约反应 3h 后冷却, 结束反应。

4) 将反应后的聚合物溶液连同三口烧瓶一起称重, 然后将大部分聚合物溶液倒入回收瓶中, 三口烧瓶中仅留下约 15g 溶液 (需准确称重)。

#### (2) 聚乙烯醇的制备

1) 在步骤 (1) 中 4) 后已称过重 (装有聚合物溶液) 的三口烧瓶中加入 85ml 乙醇, 再装上搅拌器, 放入 32℃ 的恒温水浴锅中搅拌均匀。

2) 在搅拌下缓慢滴入 5% 的 NaOH 乙醇溶液 (约 2 滴/秒) 3ml, 在 1~1.5h 后出现相变。

3) 强烈搅拌后, 继续缓慢滴入 5% 的 NaOH 乙醇溶液 (约 2 滴/秒) 1ml, 继续反应 1h 后结束反应。

4) 将三口烧瓶中的物质抽滤, 用 15ml 乙醇洗涤 3 次, 再将得到的固体放入已称重的表面皿中, 在电热鼓风干燥箱中于 100℃ 烘干 1h, 称重。

### 5. 数据处理及结果分析

#### (1) 实验数据记录

三口烧瓶质量  $m_1$  (g): \_\_\_\_\_。



步骤(1)中4)反应后三口烧瓶和聚合物溶液的总质量  $m_2$  (g): \_\_\_\_\_。

步骤(2)中1)醇解前三口烧瓶和聚合物溶液的总质量  $m_3$  (g): \_\_\_\_\_。

表面皿质量  $m_4$  (g): \_\_\_\_\_。

表面皿和聚乙烯醇的总质量  $m_5$  (g): \_\_\_\_\_。

(2) 计算该实验聚乙烯醇的产率 (%)

$$\text{产率} = \frac{(m_5 - m_4) \times \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

## 6. 思考题

- 1) 碱催化醇解和酸催化醇解有什么不同?
- 2) 聚乙烯醇制备中影响醇解度的因素是什么?
- 3) 如果聚乙酸乙烯酯干燥得不够,仍含有未反应的单体和水,试分析对醇解过程会有什么影响。

## 7. 注意事项

- 1) 在醇解过程中为避免出现冻胶, NaOH 的乙醇溶液要滴加缓慢,且分两次加入。
- 2) 醇解过程中如出现冻胶,应加快搅拌速度,并适当补加乙醇。
- 3) 干燥前应将表面皿上的聚乙烯醇捣碎,尽量散开,以加快烘干速度。