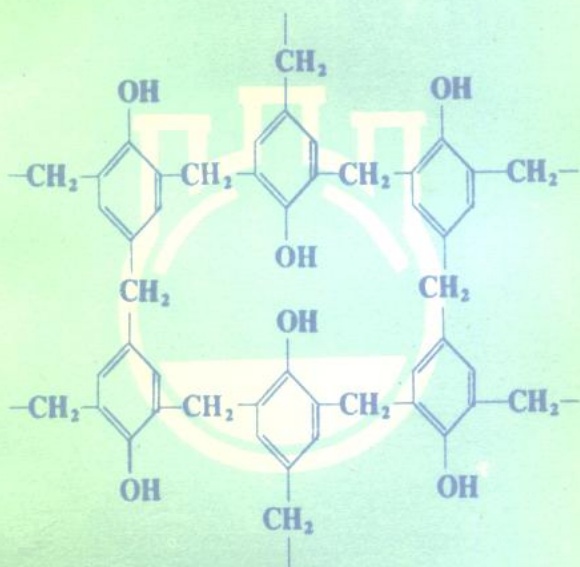


GAO FEN ZI KE XUE SHI YAN

高分子科学实验

张举贤 主编



河南大学出版社

0631.6

Z16

448139

高分子科学实验

主 编 张举贤
副主编 高青雨 叶文玉
编 者 杨更须 张福莲



00448139

河南大学出版社

DM60/13
内 容 简 介

全书包括三部分实验内容。第 I 部分为高分子化学实验,编入实验 30 个,包括加聚、缩聚和开环等聚合反应,聚合反应的实验方法,聚合速度、竞聚率的测定,聚合动力学实验以及聚合物的反应和物性测定等。第 II 部分为高分子物理实验,编入实验 18 个,内容有高分子溶液性质与分子量的测定,聚合物的热学与力学性能的测定以及差热分析、示差扫描量热、密度梯度、裂解色谱、偏光显微镜、固体小角激光光散射和光学解偏振等聚合物结构的研究方法。第 III 部分为高分子加工实验,编入实验 3 个,包括塑料的注塑、挤塑及橡胶的加工成型等。

本书内容丰富,选材合适,可作为高等院校高分子专业教学实验的教材或参考书,也可作为相关专业的学生或教师的教学参考书。

高分子科学实验

张举贤 主 编

责任编辑 马尚文

河南大学出版社出版

(开封市明伦街 85 号)

河南省新华书店发行

中国科学院开封印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32 印张:9.5 字数:238 千字

1997 年 2 月第 1 版 1997 年 2 月第 1 次印刷

印数:1--2500

定价:8.90 元

ISBN7-81041-299-X/O · 102

前 言

高分子科学是一门实验科学,无论教学与科研都必须以实验为基本手段,以实验数据为理论的主要依据。从教学的角度上讲,如果课堂教学与实验有机地结合起来,就可以达到相互促进的作用,使学生在理性认识的基础上通过实践,达到巩固课本知识和掌握实验技能的作用,能收到较好的教学效果。此外,实验技术的训练,对学生毕业论文的顺利进行甚为重要,而毕业论文对学生毕业后的教学或科学研究工作,都是至关重要的,这也是我们编写本书的目的所在。

本书共分三部分,都是由编写组全体同志协作完成的。编写分工为:高青雨、张福莲合编实验 I 中的 1~30;叶文玉、杨更须合编实验 II 中的 1~11;张福莲、叶文玉合编实验 II 中的 12~15;杨更须、高青雨合编实验 II 中的 16~18 和实验 III 中的 1~3 以及附录、附表。张举贤任主编,对全书进行统稿审定。

本书在编写中,参考了国内外有关高分子科学方面的专著、教科书及专刊资料,由于篇幅所限,恕编者不一一列出有关文献名称,在此致以谢意。

本书的出版得到河南省教委的支持,同时还得到河南大学出版社的大力支持,马尚文、刘书振等同志提出了不少有益的意见和建议,在此一并致谢。

由于编者水平所限,本书内容和文字上都可能有不当之处,敬请读者指正。

编 者

1995 年 10 月

目 录

第 I 部分 高分子化学实验

实验 I - 1	甲基丙烯酸甲酯单体的精制	(3)
实验 I - 2	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	(6)
实验 I - 3	甲基丙烯酸甲酯的铸板聚合	(11)
实验 I - 4	苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚	(14)
实验 I - 5	苯乙烯的悬浮聚合	(21)
实验 I - 6	交链聚苯乙烯的合成及阳离子交换树脂的制备	(25)
实验 I - 7	苯乙烯的乳液聚合	(31)
实验 I - 8	醋酸乙烯酯的分散聚合	(34)
实验 I - 9	丙烯酸丁酯-丙烯酸甲酯的乳液共聚合	(38)
实验 I - 10	低分子量聚丙烯酸(钠盐)的合成和分析	(41)
实验 I - 11	醋酸乙烯酯的溶液聚合及聚合物的皂化反应	(45)
实验 I - 12	聚氨基甲酸酯泡沫塑料的制备	(49)
实验 I - 13	聚乙烯醇缩甲醛的制备	(52)
实验 I - 14	酚醛树脂的制备	(55)
实验 I - 15	低分子量环氧树脂的制备	(61)
实验 I - 16	脲醛树脂的制备	(69)
实验 I - 17	不饱和聚酯树脂的合成	(74)
实验 I - 18	界面缩聚制备尼龙-610	(79)

实验 I - 19	开环聚合制备尼龙-6	(82)
实验 I - 20	油改性醇酸树脂——油漆	(87)
实验 I - 21	正丁基锂的制备和分析	(91)
实验 I - 22	苯乙烯的负离子聚合	(96)
实验 I - 23	丙烯酰胺的负离子聚合	(100)
实验 I - 24	苯乙烯的阳离子聚合	(103)
实验 I - 25	甲基丙烯酸甲酯接枝纤维素的聚合	(108)
实验 I - 26	芳香叔胺引发丙烯腈的光聚合	(113)
实验 I - 27	膨胀计法测定苯乙烯自由基聚合反应速度	(118)
实验 I - 28	自由基共聚合竞聚率的测定	(122)
实验 I - 29	聚酯反应的动力学	(127)
实验 I - 30	紫外-可见分光光度法测聚合物胺端基	(131)

第 II 部分 高分子物理实验

实验 II - 1	逐步沉淀分级	(139)
实验 II - 2	柱上溶解分级及分子量分布测定	(144)
实验 II - 3	粘度法测定聚合物分子量	(149)
实验 II - 4	聚合物结晶度的测定	(155)
实验 II - 5	聚合物熔融指数的测定	(159)
实验 II - 6	溶胀法测定天然橡胶的交联度	(164)
实验 II - 7	由聚合物的溶解性能鉴别聚合物	(170)
实验 II - 8	红外光谱法鉴定聚合物	(175)
实验 II - 9	浊度法测定聚合物的溶度参数	(179)
实验 II - 10	聚合物的差热分析	(182)
实验 II - 11	气相渗透压法测定聚合物分子量	(187)

实验 I - 12	聚合物的温度-形变曲线的测定	(193)
实验 I - 13	裂解色谱法测定聚合物的结构	(198)
实验 I - 14	膨胀计法测定聚合物的玻璃化温度	(207)
实验 I - 15	双折射法测定合成纤维的取向度	(210)
实验 I - 16	塑料的拉伸实验	(213)
实验 I - 17	塑料的静弯曲实验	(225)
实验 I - 18	塑料电性能的测定	(229)

第 III 部分 高分子加工实验

实验 III - 1	橡胶的加强及硫化实验	(241)
实验 III - 2	塑料挤出成型	(251)
实验 III - 3	塑料注射成型	(257)

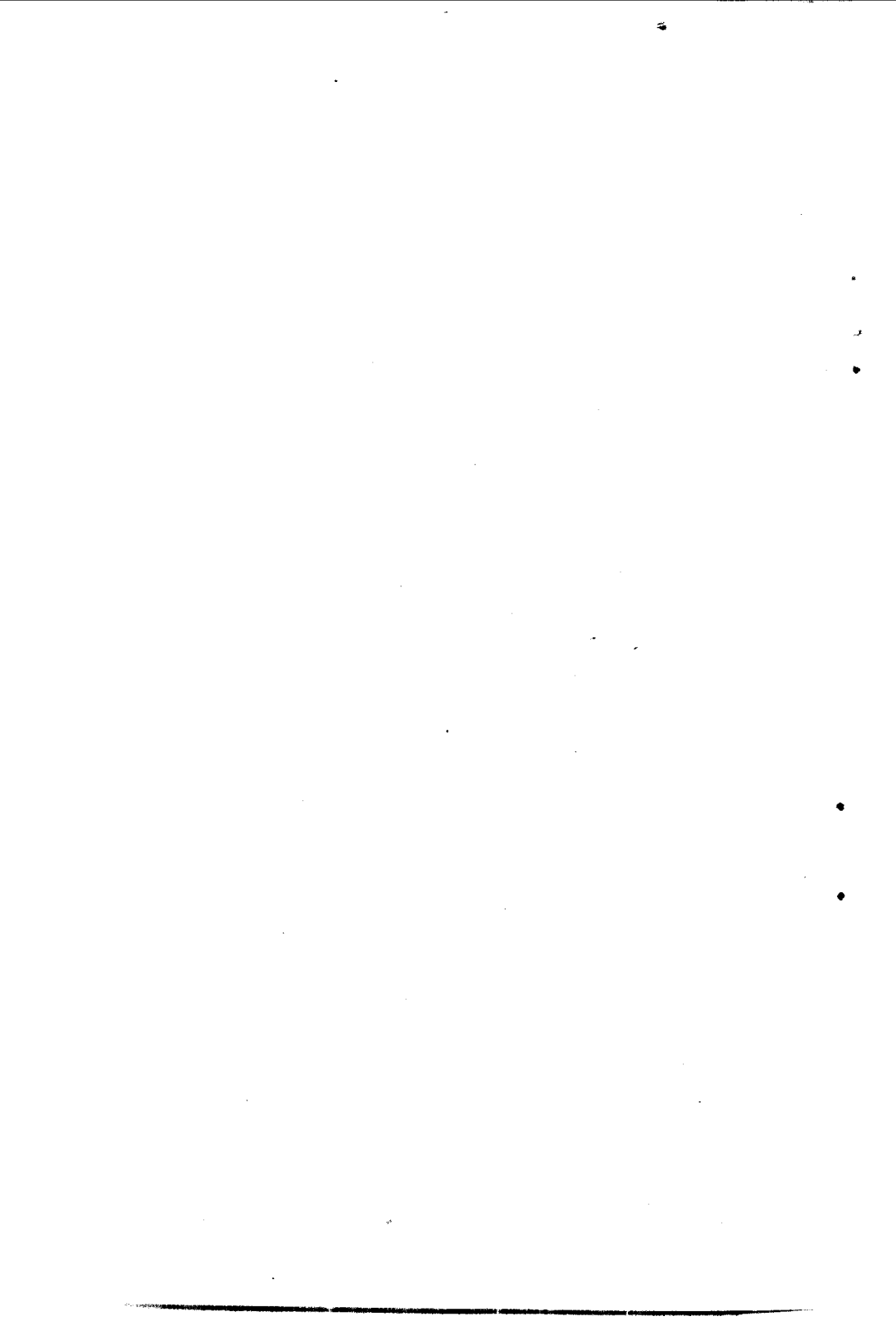
附录及附表

附录一	常用引发剂的纯化方法	(263)
附录二	塑料部分力学试验标准方法	(266)
附表一	一些高聚物的特性粘度-分子量关系式 $[\eta]=kM^a$ 参数表	(279)
附表二	常用溶剂的物理常数	(282)
附表三	常用单体的物理常数	(284)
附表四	一些常用聚合物的英文缩写	(285)
附表五	一些常见聚合物的密度	(287)
附表六	自由基共聚反应中单体的竞聚率	(289)
附表七	一些聚合物的折光指数	(290)
附表八	一些聚合物的溶解度参数	(291)
附表九	一些常用溶剂的溶解度参数	(292)

附表十 一些聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m)	
.....	(294)
参考文献	(296)

第 I 部分

高分子化学实验



实验 I-1 甲基丙烯酸甲酯单体的精制

实验目的

1. 熟悉减压蒸馏装置及其操作。
2. 学会单体的精制方法。

实验原理

商售单体贮藏时为了防止聚合而添加有阻聚剂(如对苯二酚、醌、氢醌等),因此在聚合前必须将这些杂质除去。通常以蒸馏、洗涤、萃取、再结晶等步骤进行单体精制,并利用沸点、熔点、折射率等确认其纯度,也可利用化学分析法(如元素分析)及仪器分析法(如气相层析仪、红外光谱仪、紫外线光谱仪、核磁共振光谱仪等)来确认。

精制后的单体,因反应活性高,应尽快使用,否则必须放置暗处或低温下保存。若储存太久,可能部分发生聚合,使用前需再精制。

甲基丙烯酸甲酯单体的用途很广,可制造:

- ① 成型材料:板状、棒状、管状高分子材料等成型品。
- ② 涂料:可用于制备高档涂料及粘合剂等。
- ③ 功能性材料:如医用牙科材料。

甲基丙烯酸甲酯的物理常数如下：

熔点： -48.2°C 沸点： $100.5^{\circ}\text{C}/101.32\text{kPa}$

比重： $0.940\text{g}/\text{cm}^3(d_4^{25})$ 折射率： $1.4118(n_D^{25})$

聚合热： $54.34\text{kJ}/\text{mol}$ 比热： $1.88\text{J}/\text{g}^{\circ}\text{C}$

仪器及药品

圆底烧瓶 克氏蒸馏头 直型冷凝管 接收瓶 毛细管

减压装置 棕色玻璃瓶 烧杯 分液漏斗

甲基丙烯酸甲酯 50mL 氢氧化钠 5g 氯化钠 40g 无

水硫酸钠 10g 蒸馏水

实验步骤

1. 取甲基丙烯酸甲酯 50mL，以 5% 氢氧化钠水溶液 7.5mL 和 20% 食盐水溶液 7.5mL，重复萃取洗涤，直至萃取液无色为止。

2. 然后加入无水硫酸钠 10g，放置过夜，吸收单体中的水分。

3. 干燥后的甲基丙烯酸甲酯单体，用如图 I-1-1 所示的减压蒸馏精制。调整好压力(21.33kPa)后，缓慢升温。首先收集低沸点的前期蒸馏物，待沸点稳定后再收集甲基丙烯酸甲酯单体。

4. 蒸馏完毕，将单体装入棕色玻璃瓶中置于暗处或低温下保存。

思考题

1. 在进行减压蒸馏操作时应注意哪些事项？
2. 甲基丙烯酸甲酯有哪些用途？

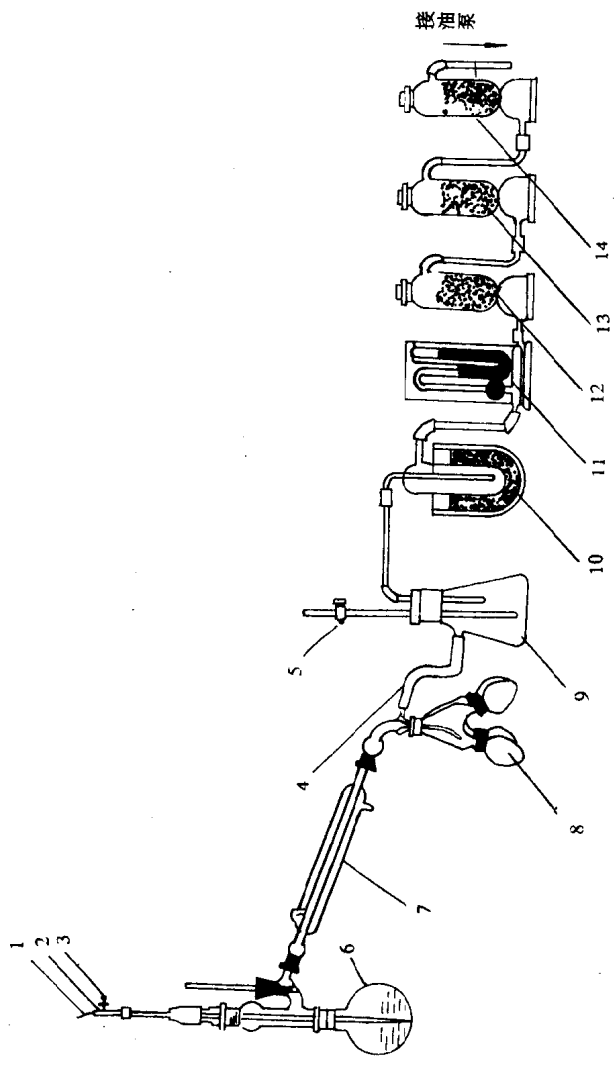


图 1-1-1 油泵减压蒸馏装置

- 1. 细铜丝
- 2. 乳胶管
- 3. 螺旋夹
- 4. 真空胶管
- 5. 三通活塞
- 6. 毛细管
- 7. 冷凝器
- 8. 接受瓶
- 9. 安全瓶
- 10. 压力计
- 11. 无水氯化钙
- 12. 氢氧化钠
- 13. 石蜡片

实验 I-2 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合

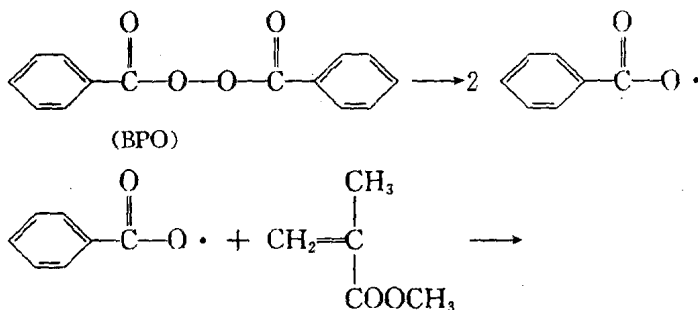
实验目的

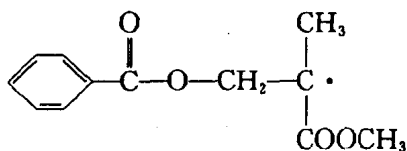
1. 了解甲基丙烯酸甲酯本体聚合的原理和特点。
2. 掌握本体聚合的操作方法。

实验原理

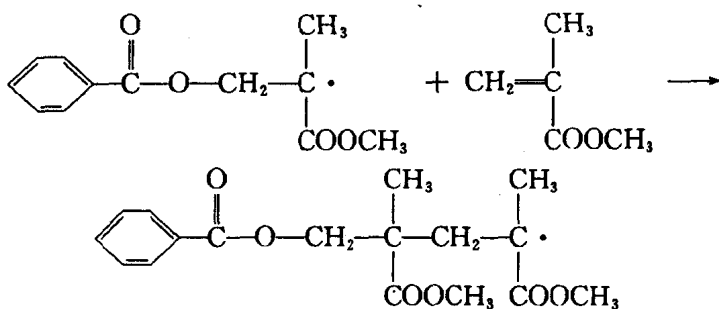
甲基丙烯酸甲酯通过本聚合方法制得聚甲基丙烯酸甲酯。本体聚合又称块状聚合,它是在没有任何介质存在下单体本身在微量引发剂或者受热、光照射下引发的聚合。甲基丙烯酸甲酯在过氧化物或偶氮化合物引发剂存在下,即可进行自由基聚合反应。例如:过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂易产生苯甲酰氧自由基能引发单体聚合,其反应机理如下:

1. 自由基的产生

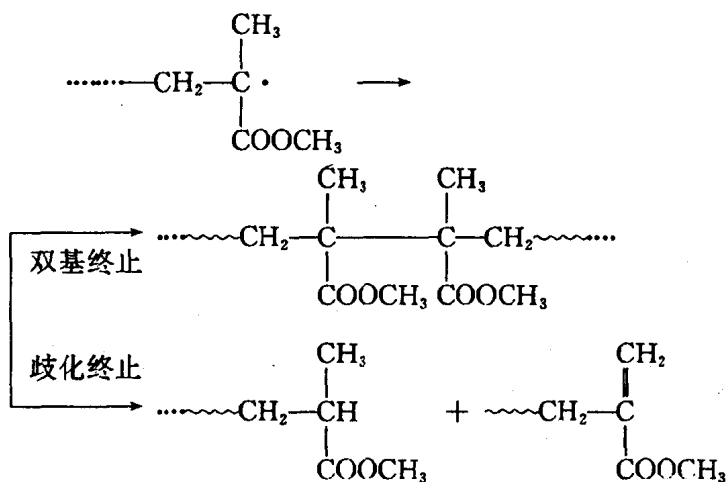




2. 链的增长



3. 链的终止



此法的特点是制备过程比较简单,高聚物成品无后处理,可直接聚合成各种规格的板、棒及管材等制品。所用辅助物料少,产品比较纯净。但由于聚合反应是一个连锁反应,反应速度较快,在某一段时间内能够产生自动加速反应,使反应热大量地而且比较集

中地放出；又因体系粘度大、传热效率低、热量不易马上排出，故可造成局部过热，使产品变黄，产生气泡，从而影响其产品的使用性能。更严重者，若聚合热来不及散失，使聚合体系过热而引起爆聚，会使聚合完全失败。因此本体聚合中要严格控制不同阶段的反应温度，及时排出反应热。

由于本体聚合有以上特点，所以在反应配方和工艺选择上必然是引发剂的浓度要低和反应温度不易过高，反应条件有时随不同阶段而定。

仪器及药品

冰盐浴 试管或安培瓶 恒温水浴 真空泵 注射器
甲基丙烯酸甲酯 15mL 过氧化二苯甲酰 60mg

实验步骤

1. 先将 60mg 的过氧化二苯甲酰溶于 15mL 精制过的甲基丙烯酸甲酯中，再将此溶液用注射器移入内容积约 25mL 的安培瓶中。

2. 使用冰盐浴或干冰-甲醇浴冷冻安培瓶，使瓶内液体固化。

3. 将此安培瓶通入氮气或与真空系统相连。开启真空泵除去安培瓶内的空气后，使用酒精喷灯熔封之（如图 1-2-1）。

4. 以冷水使安培瓶内的固体解冻后，将安培瓶置于 75~80℃ 的热水浴（或恒温槽）中，于静止状态下，将安培瓶加热聚合约 2~6 小时。

5. 将固化后的聚合物冷却后，破坏安培瓶可得棒状聚合物。

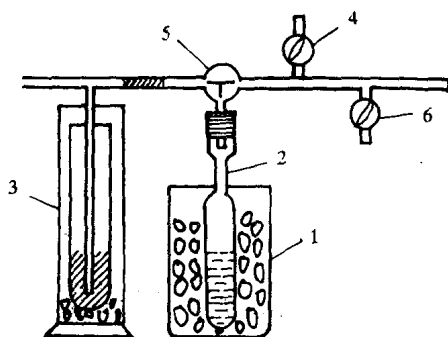


图 1-2-1 氮气-真空脱氧装置

1. 冰盐浴 2. 聚合管 3. 安全瓶 4. 压力表 5. 双向活塞 6. 放空

注意事项

过氧化二苯甲酰与偶氮二异丁腈都可以作为引发剂使用,但二者的性质有一定差别,如表所示,使用时要注意。

AIBN 与 BPO 的比较

引发剂	AIBN $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$	BPO $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$
分解速率常数/ s^{-1}	$2.18 \times 10^{-6} (50^\circ\text{C})$	$4.2 \times 10^{-5} (80^\circ\text{C})$
分解活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	128.74	123.73
诱导分解性	无	有