



教育部高等学校
材料科学与工程教学指导委员会规划教材

● 丛书主编 黄伯云

有机高分子材料 实验教程

主 编	韦 春	桑晓明
副主编	龙春光	张发爱
主 审	章明秋	

An Experimental Course of
Organic Polymeric Materials



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



教育部高等学校
材料科学与工程教学指导委员会规划教材

● 丛书主编 黄伯云

有机高分子材料 实验教程



主 编	韦 春	桑晓明
副主编	龙春光	张发爱
主 审	章明秋	

An Experimental Course of Organic Polymeric Materials



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目(CIP)数据

有机高分子材料实验教程/韦春,桑晓明主编. —长沙:
中南大学出版社,2009. 1

ISBN 978-7-81105-709-6

I. 有... II. 韦... III. 有机材料:高分子材料-实验-
高等学校-教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 007373 号

有机高分子材料实验教程

主编 韦 春 桑晓明

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 汤庶平

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-8876770

传真:0731-8710482

☐印 装 长沙鸿发印务实业有限公司

☐开 本 787×960 1/16 ☐印张 18.25 ☐字数 392 千字

☐版 次 2009 年 1 月第 1 版 ☐2009 年 1 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-81105-709-6

☐定 价 35.00 元

图书出现印装问题,请与出版社调换

总 序



材料是国民经济、社会进步和国家安全的物质基础与先导,材料技术已成为现代工业、国防和高技术发展的共性基础技术,是当前最重要、发展最快的科学技术领域之一。发展材料技术将促进包括新材料产业在内的我国高新技术产业的形成和发展,同时又将带动传统产业和支柱产业的改造和产品的升级换代。“十五”期间,我国材料领域在光电子材料、特种功能材料和高性能结构材料等方面取得了较大的突破,在一些重点方向迈入了国际先进行列。依据国家“十一五”规划,材料领域将立足国家重大需求,自主创新、提高核心竞争力、增强材料领域持续创新能力将成为战略重心。纳米材料与器件、信息功能材料与器件、高新能源转换与储能材料、生物医用与仿生材料、环境友好材料、重大工程及装备用关键材料、基础材料高性能化与绿色制备技术、材料设计与先进制备技术将成为材料领域研究与发展的主导方向。不难看出,这些主导方向体现了材料学科一个重要发展趋势,即材料学科正在由单纯的材料科学与工程向与众多高新科学技术领域交叉融合的方向发展。材料领域科学技术的快速进步,对担负材料科学与工程高等教育和科学研究双重任务的高等学校提出了严峻的挑战,为迎接这一挑战,高等学校不但要担负起材料科学与工程前沿领域的科学研究、知识创新任务,而且要担负起培养能适应材料科学与工程领域高速发展需求的、具有新知识结构创新型高素质人才的重任。

为适应材料领域高等教育的新形势,2006—2010年教育部高等学校材料科学与工程教学指导委员会积极组织材料类高等学校教材的建设规划工作,成立了规划教材编审委员会,编审委员会由相关学科的分教学指导委员会主任委员、委员以及全国30余所有影响力和代表性的高校材料学院院长组成。编审委员会分别于2006年10月和2007年5月在湖南张家界和中南大学召开了教材建设研讨会和教材提纲审定会。经教学指导委员会和编审委员会推荐和遴选,逾百名来自全国几十所高校的具有丰富教学与科研经验的专家、学者参加了这套教材的编

写工作。历经几年的努力，这套教材终于与读者见面了，它凝结了全体编写者与组织者的心血，充分体现了广大编写者对教育部“质量工程”精神的深刻体会，对当代材料领域知识结构的牢固掌握和对高等教育规律的熟练掌握，是我国材料领域高等教育工作者集体智慧的结晶。

这套教材基本涵盖了金属材料工程专业的主要课程，同时还包含了材料物理专业和材料化学专业部分专业基础课程，以及金属、无机非金属和高分子三大类材料学科的实验课程。整体看来，这套教材具有如下特色：①根据教育部高等学校教学指导委员会相关课程的“教学大纲”及“基本要求”编写；②统一规划，结构严谨，整套教材具有完整性、系统性，基础课与专业课之间的内容有机衔接；③注重基础，强调实践，体现了科学性、实用性；④编委会及作者由材料领域的院士、知名教授及专家组成，确保了教材的高质量及权威性；⑤注重创新，反映了材料科学领域的新知识、新技术、新工艺、新方法；⑥深入浅出，说理透彻，便于老师教学及学生自学。

教材的生命力在于质量，而提高质量是永恒的主题。希望教材的编审委员会及出版社能做到与时俱进，根据高等教育改革和发展的形势及材料专业技术发展的趋势，不断对教材进行修订、改进、完善，精益求精，使之更好地适应高等教育人才培养的需要，也希望他们能够一如既往地依靠业内专家，与科研、教学、产业第一线人员紧密结合，加强合作，不断开拓，出版更多的精品教材，为高等教育提供优质的教学资源和服务。

衷心希望这套教材能在我国材料高等教育中充分发挥它的作用，也期待着在这套教材的哺育下，新一代材料学子能茁壮成长，脱颖而出。

董伯云

前 言



实验教学是培养学生实际动手能力、分析问题和解决问题能力、提高创新能力的重要环节,在当前形势下,如何提高大学生的实践能力和创新能力已经成为 21 世纪教学质量工程的重要研究内容。本书是为了适应我国对材料科学与工程人才培养的需求,在多年教学实践的基础上,为材料科学与工程专业和高分子材料与工程专业编写的。

本书共分 4 章,55 个实验:第 1 章是高分子化学实验,这一部分主要是一些经典的常用的高分子聚合反应,同时也包含了一些新型高分子材料的合成实验,例如液晶聚合物的合成实验;第 2 章是高分子物理实验,包括一些经典的高分子物理实验,也增加了一些高聚物的性能测试实验,包括热性能、力学性能、电学性能等,例如塑料的磨损性能和硬度测试等,兼顾了内容的实用性;第 3 章是高分子材料的加工实验,主要是热塑性塑料和热固性塑料的加工方法,同时也兼顾了橡胶和复合材料的加工方法,同时还增加了聚合物的加工制备新方法实验,例如反应注射成型实验;第 4 章是高分子综合实验,在每个实验中,都涉及高分子化学、高分子物理和高分子材料加工实验及性能测试知识的综合应用,包括聚合物树脂、涂料、塑料、橡胶、复合材料的综合实验内容,注重培养学生设计能力、分析能力和综合实践能力。每个实验都包括了实验目的、实验原理、实验步骤、实验记录、问题讨论等几个部分,力求做到方便、实用。书后还编有相关附录,主要是常用的数据表。

《有机高分子材料实验教程》一书由桂林工学院韦春教授和河北理工大学桑晓明教授任主编,长沙理工大学的龙春光教授和桂林工学院的张爱爱教授任副主编。参加编写的有桂林工学院陆绍荣(第 1 章:实验 1~4,6~9,12,13)、邓卫星(第 1 章:实验 5,10~11,14;第 2 章:实验 7,13,17)、虞锦洪(第 2 章:实验 12,21)、彭锦雯(第 2 章:实验 16,附录:1~7)、戴培帮(第 2 章:实验 14)、余传柏(第 2 章:实验 15)、黄斌(第 2 章:实验 18~20,

第3章：实验10，第4章：实验10，附录：8~17)、张发爱(第4章：实验1~5, 8)，河北理工大学桑晓明(第2章：实验1, 3~10)，长沙理工大学龙春光(第3章：1~9，第4章：6~7)。全书由中山大学章明秋教授主审。

本书在编写过程中，参考了兄弟院校的实验教材以及相关著作和论文，在此对支持、关心本书编写工作的各位老师表示衷心感谢。

由于编者水平有限，经验不足，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

2009年1月

目 录

第 1 章 高分子化学实验	(1)
实验 1 有机玻璃板的制备及透光率的测定	(1)
实验 2 醋酸乙烯酯的溶液聚合	(4)
实验 3 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合	(6)
实验 4 醋酸乙烯酯的乳液聚合——白乳胶的制备	(8)
实验 5 植物油改性醇酸树脂及其清漆的制备	(10)
实验 6 不饱和聚酯预聚体的合成及其交联固化	(13)
实验 7 双酚 A 环氧树脂的合成及其固化	(16)
实验 8 苯乙烯与马来酸酐的交替共聚合	(19)
实验 9 苯乙烯原子转移自由基聚合	(21)
实验 10 缩聚反应动力学研究——聚酯反应速率常数的测定	(24)
实验 11 反相乳液聚合制备高吸水性树脂	(28)
实验 12 液晶聚合物的合成与表征	(30)
实验 13 耐热型聚酰亚胺的合成	(33)
实验 14 环氧丙烯酸树脂的合成及 UV 固化	(36)
第 2 章 高分子物理实验	(38)
实验 1 密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度	(38)
实验 2 膨胀计法测定聚合物的结晶动力学参数	(43)
实验 3 光学显微镜法观察聚合物的结晶形态	(47)
实验 4 X 射线衍射法分析聚合物晶体结构	(50)
实验 5 红外光谱法鉴定聚合物的结构特征	(63)
实验 6 扫描电子显微镜法观察聚合物聚集态结构	(69)
实验 7 聚合物温度-形变曲线测定	(73)
实验 8 聚合物拉伸强度和断裂伸长率的测定	(78)
实验 9 聚合物材料的弯曲强度测定	(83)
实验 10 聚合物材料的冲击强度测定	(86)
实验 11 聚合物的热谱分析——示差扫描量热法(DSC)	(91)
实验 12 聚合物的热重分析(TGA)	(95)

实验 13	聚合物材料的维卡软化点的测定	(98)
实验 14	塑料熔体流动速率的测定	(101)
实验 15	聚合物电阻的测定	(106)
实验 16	凝胶渗透色谱法测定高聚物的相对分子质量及其分布	(112)
实验 17	黏度法测定聚合物的黏均分子量	(120)
实验 18	塑料的硬度测定	(128)
实验 19	塑料的磨耗实验	(131)
实验 20	塑料热老化性能测定	(135)
实验 21	聚合物材料的动态力学性能测试	(137)
第 3 章	高分子材料加工实验	(143)
实验 1	热塑性塑料的模压成型	(143)
实验 2	酚醛塑料模压成型	(147)
实验 3	热塑性塑料的注射成型	(151)
实验 4	软质聚氯乙烯的混合与塑炼	(157)
实验 5	橡胶的加工成型	(160)
实验 6	热塑性塑料管的挤出成型	(168)
实验 7	脲醛树脂及其层压板的制备	(173)
实验 8	转矩流变仪测定聚合物熔体的流变性能及成型加工工艺参数的确定	(175)
实验 9	热塑性塑料的吹塑成型	(180)
实验 10	反应注射成型	(184)
第 4 章	高分子综合及设计性实验	(187)
实验 1	甲基丙烯酸甲酯聚合的综合实验	(187)
实验 2	苯乙烯微乳液聚合及性能测定	(193)
实验 3	设计和制备苯乙烯/丙烯酸丁酯核壳聚合物乳液	(196)
实验 4	水性乳胶涂料的制备与性能测试	(199)
实验 5	油性漆样板制备与性能测定	(208)
实验 6	热塑性试样的加工与力学性能的综合实验	(217)
实验 7	不饱和聚酯塑料的制备、模压成型与力学性能综合实验	(225)
实验 8	插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料	(230)
实验 9	塑料的热性能综合实验	(233)
实验 10	高性能轮胎橡胶的配方设计	(244)
附 录		(248)
附录 1	引发剂的精制	(248)

附录 2	树脂酸值的测定	(249)
附录 3	树脂羟值的测定	(251)
附录 4	环氧值的测定	(253)
附录 5	常用单体物理常数表	(256)
附录 6	常见聚合物的英文缩写	(257)
附录 7	常用引发剂分解速率常数、活力及半衰期	(266)
附录 8	引发剂的链转移常数	(268)
附录 9	自由基共聚反应中单体的竞聚率	(268)
附录 10	聚合物的溶剂和沉淀剂(非溶剂)	(269)
附录 11	高聚物的特性黏数 - 相对分子量关系式 $[\eta] = KM^\alpha$ 参数	(270)
附录 12	溶剂(或调节剂)的链转移常数(60 °C)	(273)
附录 13	某些聚合物的 θ 溶剂	(273)
附录 14	聚合物的结晶参数	(275)
附录 15	常见聚合物的密度	(275)
附录 16	聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m)	(276)
附录 17	聚合物的折射率	(277)
参考文献		(278)

第1章 高分子化学实验

实验1 有机玻璃板的制备及透光率的测定

1. 实验目的

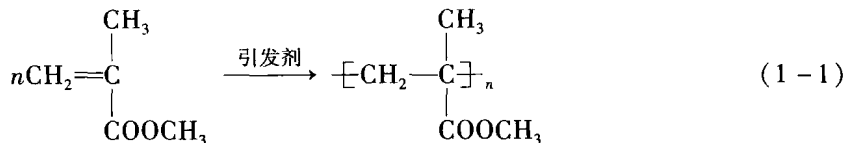
- (1) 了解本体聚合的基本原理和特点。
- (2) 掌握本体聚合的实施方法,了解聚合温度对有机玻璃板质量的影响及透光率的测定方法。

2. 实验原理

本体聚合是指不加其他介质,只有单体在少量引发剂或者直接在热、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、无需后处理等特点,尤其是可以制得透明样品。其缺点是散热困难,易发生凝胶效应,以致发生局部过热现象。由于本体聚合没有稀释剂存在,聚合热的排散比较困难,凝胶效应放出大量反应热,使聚合物分子量分布变宽,从而影响产品的机械强度;严重时体系温度失控,引起暴聚,使产品含有气泡而影响其光学性能。为克服这一缺点,生产中常通过严格控制聚合温度来控制聚合反应速率,以保证有机玻璃产品的质量。目前,工业上或实验室多采用浇注聚合的方法。即:将本体聚合迅速进行到某种程度(转化率15%左右)做成单体中溶有聚合物的黏稠溶液(预聚物)后,再将其注入模具中,在低温下缓慢聚合使转化率达到93%~95%,最后在100℃下高温聚合至反应完全。

有机玻璃(即聚甲基丙烯酸甲酯,PMMA)是由甲基丙烯酸甲酯经本体聚合方法制成的,具有优良的光学性能、机械性能,密度小且耐候性好,在航空、光学仪器、电器工业、日用品方面有着广泛用途。

甲基丙烯酸甲酯(MMA)分子中含有不饱和双键,分子结构不对称,易发生聚合反应,聚合热为56.5 kJ/mol。MMA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),聚合过程表示如式(1-1)。



本实验以甲基丙烯酸酯甲酯(MMA)为原料进行本体聚合,生产有机玻璃平板。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模型内,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,以便在灌模前移出较多的聚合热,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。

3. 实验仪器及试剂

实验仪器: 250 mL 三口烧瓶 1 个,电动搅拌装置 1 套,球形冷凝器 1 支,100 °C 温度计 1 支,恒温水槽 1 台,平板玻璃 80 mm × 100 mm × 3 mm 3 块,71 型或 72 型分光光度计。

化学试剂: 甲基丙烯酸甲酯(MMA,精制),过氧化二苯甲酰(BPO),硬脂酸。

4. 实验步骤

(1) 有机玻璃的制备工艺路线

如图 1-1。

(2) 实验过程

1) 模具制备

取 3 块 80 mm × 100 mm × 3 mm

玻璃片洗净并干燥,在玻璃片表面涂一层很薄的硅油。把 3 块玻璃片

重叠、并将中间一块纵向抽出约 30 mm,其余三断面用绝缘胶带封牢。将中间玻璃抽出,作灌浆用。

2) 预聚合

在装有搅拌器、冷凝管及温度计的 250 mL 三口烧瓶中(见图 1-2),加入 60 g MMA 和 0.06 g BPO,开动搅拌机使 BPO 溶解在单体中,于 85 °C ~ 90 °C 水浴中加热预聚合(控制聚合温度在 80 °C 左右)。观察反应物的黏性变化至形成黏性薄浆(似甘油状或稍黏些)时(反应需 0.5 ~ 1 h),加入硬脂酸 0.3 g,并搅拌使其溶解,用冷水浴降温至 40 °C 以下终止反应并停止搅拌。

3) 灌浆注模

将三口瓶中预聚物灌入已备好的模具中,灌完后检查是否有气泡。若有气泡,可将模具口部向上放置片刻,并用手指弹磕模具外壁使气泡逸出,然后将模口包装密封。

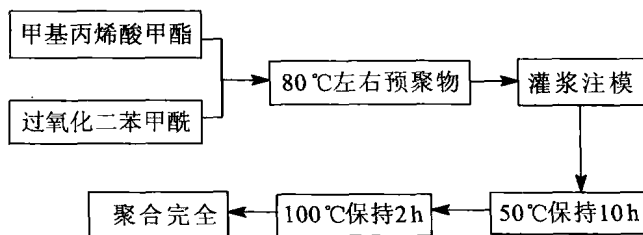


图 1-1 有机玻璃的制备工艺路线

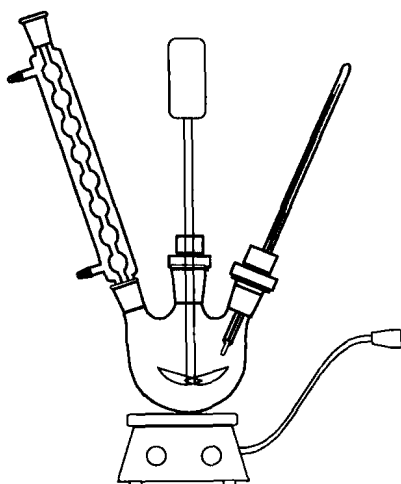


图 1-2 自由基本体聚合反应装置

4) 聚合

将灌浆后的模具在 50 ℃ 的烘箱内低温聚合 10 h, 当模具内聚合物基本成为固体时升温到 100 ℃, 保持 2 h, 使聚合完全。

5) 脱模

将模具自然冷却到 40 ℃ 以下, 脱掉玻璃片即得光滑无色透明的有机玻璃板。

(3) 有机玻璃板透光率测定

聚甲基丙烯酸甲酯具有优异的光学性能, 其透光率可达 95%, 折光率为 1.49, 高度透明洁净。利用分光光度计可测定所制产品的透明度。

1) 试样制备: 试样尺寸为 10 mm × 50 mm, 厚度按原厚度, 用内卡尺测定。

2) 71 型或 72 型分光光度计的测定方法(或者参见说明书):

接通 220 V 恒压电源, 打开仪器电源、恒压器及光源开关。开启样品盖, 打开工作开关。将检流计光点调至透明度 0 点位置, 波长调至 465 nm。将光度调节到满刻度 100%。放入试样, 关上样品盖。所测得的透光度即为样品的透光度。按相反顺序关闭各开关, 再关闭总开关。

5. 注意事项

(1) 转化率超过 20% 以后, 聚合速度显著加快, 此时应注意控制反应条件, 防止发生暴聚。

(2) 高温聚合反应结束后, 应自然降温至 40 ℃ 以下, 再取出模具进行脱模, 以避免骤然降温造成模板和聚合物的破裂。

(3) 为了产品脱模方便, 可在玻璃片表面涂一层硅油, 但量一定要少, 否则影响产品的透光度。

6. 实验报告

实验报告应包括以下内容:

- (1) 实验目的;
- (2) 实验原理;
- (3) 实验仪器及试剂;
- (4) 实验操作步骤及工艺;
- (5) 实验现象记录及原因分析;
- (6) 思考题解答。

7. 问题与讨论

- (1) 本体聚合工艺中的关键是什么? 采用什么措施来解决这些问题?
- (2) 经聚合后的浆液为何要在低温下聚合、然后再升温? 试用自由基聚合机理解释。
- (3) 硬脂酸在有机玻璃制备中起什么作用?

实验2 醋酸乙烯酯的溶液聚合

1. 实验目的

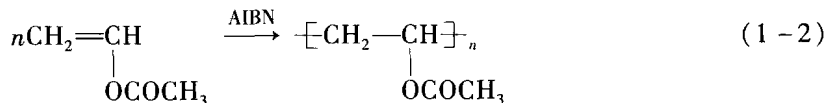
- (1) 掌握溶液聚合的特点, 增强对溶液聚合的感性认识。
- (2) 了解聚醋酸乙烯酯的溶液聚合特点。

2. 实验原理

溶液聚合具有反应均匀、聚合热易散发、反应速度及温度易控制、分子量分布均匀等优点。但在聚合过程中存在向溶剂链转移的反应, 使产物分子量降低, 因此, 在选择溶剂时必须注意溶剂的活性大小。各种溶剂的链转移常数变动很大, 水为0, 苯较小, 卤代烃较大。一般根据聚合物分子量的要求选择合适的溶剂。另外, 还要注意溶剂对聚合物的溶解性能。选用良溶剂时, 反应为均相聚合, 可以消除凝胶效应, 遵循正常的自由基动力学规律。若选用沉淀剂时, 则成为沉淀聚合, 凝胶效应显著。当产生凝胶效应时, 反应自动加速, 分子量增大。劣溶剂的影响介于其间, 影响程度随溶剂的优劣程度和浓度而定。

本实验以甲醇为溶剂进行醋酸乙烯酯的溶液聚合。根据反应温度、引发剂量、溶剂等的不同可得到分子量从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, 使分子量降低。

聚合反应方程表示如式(1-2)。



聚醋酸乙烯酯可用于制造维尼纶纤维, 其制造过程中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, 必须考虑其对单体、聚合物、分子量的影响。

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度加快, 所以必须选择适当的反应温度。

3. 实验仪器和试剂

实验仪器: 250 mL 四口瓶 1 个、回流冷凝管 1 支、搅拌装置 1 套、100 °C 温度计 1 支、100 mL 滴液漏斗 1 个、温度可控加热装置 1 套。

实验试剂: 醋酸乙烯酯、甲醇、偶氮二异丁腈(AIBN)。

4. 实验步骤

首先安装如图1-3所示的溶液聚合反应装置。

在250 mL四口烧瓶中加入新蒸的醋酸乙烯酯60 mL、0.2 g偶氮二异丁腈(AIBN)以及10 mL甲醇,在搅拌下加热回流,温度控制在 $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (注意不要超过 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$),反应3 h。观察反应现象,当体系很黏稠、聚合物完全黏在搅拌轴上时停止加热,加入50 mL甲醇,再搅拌10 min,待黏稠物稀释后,停止搅拌。将溶液慢慢倒入盛水的瓷盘中,聚醋酸乙烯酯呈薄膜析出。放置过夜,待膜面不黏手,将其用水反复冲洗,晾干后剪成碎片,留作醇解时用。

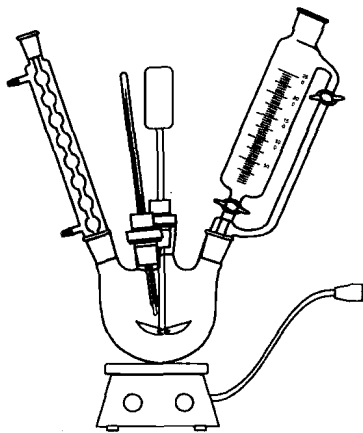


图1-3 溶液聚合反应装置

5. 实验报告

实验报告应包括以下内容:

- (1) 实验目的;
- (2) 实验原理;
- (3) 实验仪器及试剂;
- (4) 实验操作步骤及工艺;
- (5) 实验现象记录及原因分析;
- (6) 思考题解答。

6. 问题与讨论

- (1) 溶液聚合有何突出优缺点?为什么?应用情况怎样?
- (2) 影响溶液聚合的因素是什么?具体影响如何?

实验3 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合

1. 实验目的

- (1) 掌握悬浮聚合的反应原理及配方中各组分的作用。
- (2) 了解不同类型悬浮剂的分散机理以及搅拌速度、搅拌器形状对悬浮聚合物粒径等的影响。

2. 实验原理

悬浮聚合是指在较强的机械搅拌下,借助悬浮剂的作用,将溶有引发剂的单体分散在另一与单体不溶的介质中(一般为水)所进行的聚合。根据聚合物在单体中溶解与否,可得透明状聚合物或不透明不规整的颗粒状聚合物。如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯,其悬浮聚合物多是透明珠状物,故又称珠状聚合;而聚氯乙烯因不溶于其单体中,故为不透明、不规整的乳白色小颗粒,称为颗粒状聚合。

悬浮聚合实质上是单体小液滴内的本体聚合。从动力学的观点看,悬浮聚合与本体聚合完全一样,每一个微珠相当于一个小的本体。但由于单体在体系中被分散成细小的液滴,因此,悬浮聚合又具有它自己的特点。悬浮聚合克服了本体聚合中散热困难的问题,保证了反应温度的均一性,有利于反应的控制。悬浮聚合的另一优点是由于采用悬浮稳定剂,所以最后得到易分离、易清洗、纯度高的颗粒状聚合产物,便于直接成型加工。但当微珠聚合到一定程度,珠子内粒度迅速增大,珠与珠之间很容易碰撞、黏结成团,为此必须加入适量悬浮剂。可作为悬浮剂的物质主要有两类:一类是可以溶于水的高分子化合物,如聚乙烯醇、明胶、聚甲基丙烯酸钠等;另一类是不溶于水的无机盐粉末,如硅藻土、钙镁的碳酸盐、硫酸盐和磷酸盐等。悬浮剂的性能和用量对聚合物颗粒大小和分布有很大影响。通常,悬浮剂用量越大,所得聚合物颗粒越细;如果悬浮剂为水溶性高分子化合物,悬浮剂相对分子质量越小,所得的树脂颗粒就越大。因此,悬浮剂相对分子质量的不均匀会造成树脂颗粒粒度分布变宽。如果是固体悬浮剂,用量一定时,悬浮剂粒度越细,所得树脂的粒度也越小,因此,悬浮剂粒度的不均匀也会导致树脂颗粒大小的不均匀。

由于悬浮剂的作用机理不同,在选择悬浮剂的种类和确定悬浮剂用量时,要随聚合物种类和颗粒要求而定,如颗粒大小、形状、树脂的透明性和成膜性能等,同时也要注意合适的搅拌强度和转速以及水与单体比等。本实验以聚乙烯醇为悬浮剂进行甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合。

3. 实验仪器及试剂

实验仪器: 250 mL 三口烧瓶 1 个、电动搅拌器 1 套、恒温水浴 1 个、球形冷凝管 1 支、100 ℃ 温度计 1 支、吸管 1 支、抽滤装置 1 套。

实验试剂: 甲基丙烯酸甲酯(MMA, 新蒸)、过氧化二苯甲酰(BPO)、聚乙烯醇

(PVA)1799。

4. 实验步骤

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的250 mL三口烧瓶中,加入60 mL去离子水、0.12 g聚乙烯醇(PVA),开动搅拌器并加热至90℃左右,待聚乙烯醇完全溶解后,将水温降至75℃~80℃左右。称取0.15 g过氧化二苯甲酰(BPO)于一干燥洁净的50 mL烧杯中,并加入12 mL MMA单体使之完全溶解。将溶有引发剂的单体倒入三口瓶中,此时须小心调节搅拌速度,使液滴分散以得到合适的颗粒度(注意开始时搅拌速度不要太快,否则颗粒分散太细),保持聚合反应温度在78℃~80℃。反应3 h后,可以用大吸管吸出一些反应物,检查微珠是否变硬,如果已经变硬,即可将水浴温度升高至90℃左右,反应1 h后停止反应。反应结束后,先用水冷却,再将产物倒入200 mL烧杯中,用温蒸馏水清洗数次,过滤后,放在60℃烘箱中烘至恒重,计算产率。

5. 注意事项

(1)悬浮聚合产物颗粒的大小与悬浮剂的用量及搅拌速度有关,严格控制搅拌速度和温度是实验成功的关键。当搅拌太激烈时,易生成砂粒状聚合体;但搅拌太慢时,易生成结块,附着在反应器内壁或搅拌棒上。聚合过程中,不宜随意改变搅拌速度。

(2)为了防止产物结团,可加入极少量的乳化剂以稳定颗粒。若反应中MMA的转化率不够高,则干燥过程颗粒中会出现小气泡,可利用在反应后期提高反应温度并适当延长反应时间来解决。

(3)称量BPO采用塑料匙或竹匙,避免使用金属匙。

6. 实验报告

实验报告应包括以下内容:

- (1)实验目的;
- (2)实验原理;
- (3)实验仪器及试剂;
- (4)实验操作步骤及工艺;
- (5)实验现象记录及原因分析;
- (6)思考题解答。

7. 问题与讨论

- (1)悬浮聚合成败的关键是什么?如何控制聚合物粒度?
- (2)悬浮剂的作用原理是什么?其用量大小对产物粒子有何影响?
- (3)结合悬浮聚合过程,说明配方中各组分的作用。