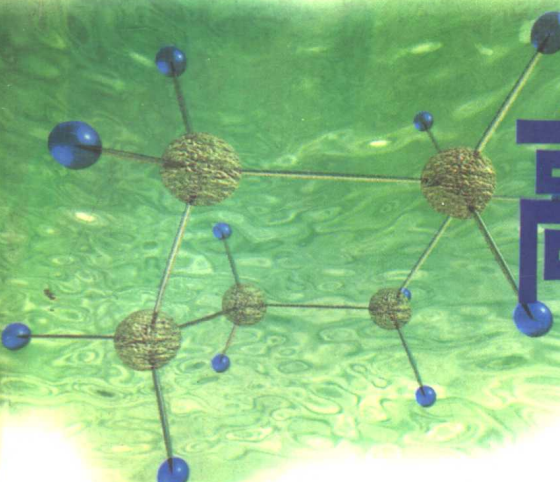


A molecular structure illustration in the top left corner, featuring several large brown spheres connected by thin lines, with smaller blue spheres attached to the ends of the lines, set against a green, wavy background.

高分子科学 与工程实验

欧国荣 张德震 主编



华东理工大学出版社

992587

高分子科学与工程实验

欧国荣 张德震 主编

华东理工大学出版社

内 容 提 要

本书是在《高分子化学》、《高分子物理》、《聚合物合成工艺》三课实验合并为《高分子科学实验》的实验课改革获得上海市优秀教学成果一等奖的基础上,增加了聚合反应工程、高分子与复合材料成型加工、性能测试等实验内容,进一步完善成书的,是一本较系统的综合实验教材。实验原理简明扼要,着重于对实验操作的讲解,本书具有典型性、操作性、实用性和先进性。

(沪)新登字 208 号

高分子科学与工程实验

欧国荣 张德震 主编

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237 电话 021-64253429

新华书店上海发行所发行经销

上海展望印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 19.25 插页 4 字数 465 千字

1997 年 12 月第 1 版 1998 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—3000 册

ISBN 7-5628-0839-2/TQ·61 定价 32.00 元

前 言

《高分子科学与工程实验》一书,它覆盖着高分子合成工艺、高分子化学、高分子物理、聚合反应工程、高分子材料成型加工、复合材料成型工艺及性能测试等主要和基本的实验内容,是一本比较系统和综合的面向高分子化工、高分子材料、复合材料本科生的专业实验教材。

本教材是在经过多年教学改革实践基础上编写的。1990年我校曾将原来的高分子合成工艺、高分子化学与高分子物理三部分实验进行了改革,将其合并为高分子科学实验,摒弃陈旧、重复的内容,保存经典实验,编写了《高分子科学实验》讲义,取得较好的教学效果。在此基础上又充实扩展了经过多年教学实践的三个专业工程实验的有关内容,编成为《高分子科学与工程实验》教材。本教材的有关内容,如摩擦材料与制品的制备、PVC/FRP、PP/FRP复合管道缠绕成型工艺、拉挤成型工艺、RTM成型工艺、GMT成型工艺等都是本校的多年科研成果,经过选择而移植过来的,使教材内容具有一定的新颖性。

本教材是为专业实验单独设课使用的,它不以验证、巩固或加深某一课程的理论教学需要来安排实验内容,而是从培养目标要加强实验与创新能力,以及从整体高分子科学与工程实验自身原理与方法框架出发,阐明实验目的要求、原理、仪器药品、实验步骤、结果讨论、思考题及参考资料等,着重讨论实验原理、重视实验现象的分析与思考,启发创新思维,同时提倡实验技能之间的相互联系与综合应用以及解决实际问题的完整过程训练。有些实验考虑到实验学时数和实验仪器的限制,安排为演示性实验。

本教材还可供从事高分子材料及相关专业的教学、科研、设计、生产和应用的人员参考使用。书后还编有21个附录,除教学实验时使用外,学生毕业后还可作为手册使用。

本教材主编欧国荣、张德震。实验编写:黄天滋(1~10),苏诚伟(11、12、19),张德震(13~17),李水强(13、18),沈学宁(20~27),钟兆灯(28~34),盛勤(35~42),欧国荣(43~47、53~65),施美英(48~52),薛志云(13、59~62),附录编写:黄天滋、张德震。编写过程中得到胡福增、顾澄中及其他有关老师的支持与帮助,在此谨表衷心感谢。限于编者水平,教材中不妥之处请读者批评指正。

编者

1997年9月

目 录

实验 1	苯乙烯的自由基悬浮聚合和乳液聚合	(1)
实验 2	聚己二酸乙二酯的制备及其分子量测定	(6)
实验 3	窄分子量分布的聚苯乙烯的合成	(9)
实验 4	醋酸乙烯酯溶液聚合及聚乙烯醇的制备	(13)
实验 5	聚乙烯醇缩甲醛的制备	(16)
实验 6	环氧树脂的制备	(18)
实验 7	阳离子交换树脂的制备	(21)
实验 8	高抗冲聚苯乙烯的制备	(24)
实验 9	三聚氰胺-甲醛树脂及其层压板的制备	(27)
实验 10	本体聚合 MMA 制有机玻璃板及其透光率测定	(29)
实验 11	聚合物分子量测定——气相渗透、膜渗透、光散射和粘度法	(31)
实验 12	凝胶渗透色谱演示	(52)
实验 13	聚合物热分析——温度-形变曲线、热重、差热与示差量热扫描 和动态粘弹谱	(57)
实验 14	光学解偏振法测定聚合物的结晶速率	(79)
实验 15	密度法测定聚合物结晶度	(83)
实验 16	偏光显微镜法观察聚合物球晶形态	(86)
实验 17	小角激光光散射法测定聚合物球晶尺寸	(90)
实验 18	聚合物拉伸应力——应变曲线测定	(94)
实验 19	聚合物的流变性能	(99)
实验 20	连续流动反应器的停留时间分布	(103)
实验 21	牛顿流体与非牛顿流体在圆管内的流动特性	(111)
实验 22	釜式反应器的传热能力测定	(115)
实验 23	釜式反应器的搅拌功率测定	(120)
实验 24	釜式反应器中搅拌器特性的比较	(125)
实验 25	釜式反应器中搅拌器的混合特性	(129)
实验 26	非均相聚合体系中的粒径分布测定	(132)
实验 27	返混对自由基聚合反应分子量分布的影响	(137)
实验 28	热塑性塑料熔体流动速率(MFR)的测定	(141)
实验 29	天然橡胶的加工成型	(145)
实验 30	橡胶硫化特性	(154)
实验 31	硬聚氯乙烯的加工成型	(157)
实验 32	酚醛塑料的模压成型	(163)
实验 33	聚乙烯吹塑薄膜成型	(168)

实验 34	聚丙烯塑料注射成型	(172)
实验 35	不饱和聚酯树脂的合成	(177)
实验 36	玻璃钢(FRP)平板制品手糊成型工艺	(180)
实验 37	FRP 制品喷射成型工艺	(182)
实验 38	SMC 树脂的增稠及 SMC 的制备	(184)
实验 39	SMC 的模压成型	(187)
实验 40	酚醛树脂的合成	(189)
实验 41	短切玻纤预混料的制备	(191)
实验 42	FRP 制品模压成型工艺	(193)
实验 43	PVC/FRP、PP/FRP 复合管道缠绕成型工艺	(195)
实验 44	NOL 环制作及其力学性能测试	(198)
实验 45	拉挤成型工艺	(204)
实验 46	RTM 成型工艺	(208)
实验 47	GMT 成型工艺	(212)
实验 48	摩擦材料与制品的制备	(215)
实验 49	不饱和聚酯树脂 80℃ 下反应活性测定	(220)
实验 50	复合材料中热固性树脂固化度测定	(223)
实验 51	浸润液对纤维表面接触角测定	(226)
实验 52	纤维临界表面张力测定	(228)
实验 53	拉伸性能测定	(231)
实验 54	压缩性能测定	(237)
实验 55	弯曲性能测定	(241)
实验 56	剪切性能测定	(245)
实验 57	冲击性能测定	(248)
实验 58	硬度测定	(251)
实验 59	线膨胀系数	(256)
实验 60	维卡软化点	(259)
实验 61	马丁耐热性	(261)
实验 62	热变形温度	(263)
实验 63	电阻系数	(266)
实验 64	介电系数、介质损耗角正切	(272)
实验 65	击穿电压、击穿强度和耐电压	(277)

附 录

附录 1	常用单体的精制	(279)
附录 2	引发剂的精制	(280)
附录 3	酸值的测定	(281)
附录 4	羟值的测定	(282)
附录 5	环氧值的测定	(282)

附录 6	缩醛度的测定	(283)
附录 7	醇解度的测定	(284)
附录 8	树脂交换当量的测定	(284)
附录 9	常见高聚物的溶剂和沉淀剂	(285)
附录 10	乙烯类单体共聚物的溶剂与沉淀剂	(286)
附录 11	常用液体加热浴的使用温度	(287)
附录 12	常用冷却剂的配制	(287)
附录 13	离子型聚合中常用的试剂干燥剂	(288)
附录 14	一些干燥剂的干燥效率	(288)
附录 15	可用于干燥气体的干燥剂	(289)
附录 16	常用溶剂的闪点	(289)
附录 17	常用溶剂的物理常数	(290)
附录 18	粘度计(稀释型和非稀释型)加工参考表	(291)
附录 19	高聚物的特性粘数——分子量关系 $[\eta]=KM^a$ 参数表	(292)
附录 20	关于有毒化学药品的知识	(297)
附录 21	复校温度的标准试样和仪器常数	(300)

实验 1 苯乙烯的自由基悬浮聚合和乳液聚合

自由基聚合反应属连续聚合反应,活性中心是自由基。自由基聚合是合成高分子化学中极为重要的反应,其合成产物约占总聚合物的 60%、热塑性树脂的 80% 以上,是许多大品种通用塑料、合成橡胶及某些纤维的合成方法。

一、目的要求

本实验将通过对比苯乙烯单体的自由基悬浮聚合或乳液聚合,了解自由基聚合的不同实施方法,并对不同的方法和结果进行比较。

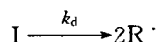
二、原理

自由基聚合反应包括链引发、链增长和链终止三个部分,当体系中含链转移剂时,还可引起链转移反应,引起聚合物的分子量的降低。各部分简述如下:

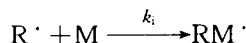
(一) 链引发

链引发反应是形成单体自由基的反应,热、光、高能辐射等均可直接使单体产生自由基,但较常用的是从容易分解成自由基的化合物(引发剂)来得到。引发剂主要是过氧化物和偶氮化合物,在加热条件下分为两个自由基。

(1) 引发剂 I 分解产生初级自由基:



(2) 初级自由基与单体加成,生成单体自由基:

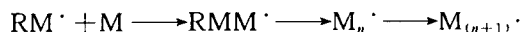


因为 $k_i \gg k_d$, 所以反应(1)决定了整个引发速率,表示为 $k_i = 2fk_d[I]$, 式中 f 为引发效率,表示引发剂分解产生初级自由基并与单体加成的部分。分解速率常数 k_d 或半衰期 $t_{1/2}$ 表示引发剂的活性, k_d 越大或 $t_{1/2}$ 越小,则引发剂活性越高。在科研中,引发剂活性常用 k_d (秒⁻¹)表示,但在工程技术上,则常以 $t_{1/2}$ 表示。

不同的引发体系应选用不同类型的引发剂。引发剂的分解反应为吸热反应,引发剂的选择与聚合温度密切相关,聚合温度高,可选用低活性引发剂,反之,则选用高活性引发剂,使自由基形成速率适中。

(二) 链增长

链引发形成的单体自由基,能继续与单体反应,生成大分子自由基。由于链增长反应活化能低,故链增长速率极快,约在 0.01 至几秒内,即可使聚合度达到 $10^3 \sim 10^4$,所以聚合体系中存在的或是未反应单体,或是已生成的高分子,不存在聚合度递增的一系列中间产物。



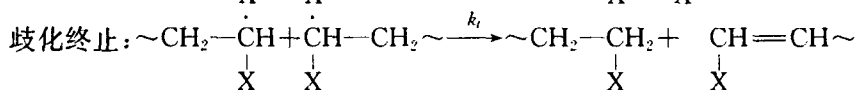
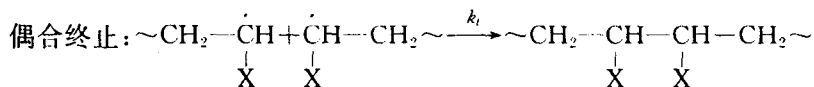
假定不同链长的自由基活性相等,则链增长速率 R_p 为:

$R_p = -d[M]/dt = k_p[M][M\cdot]$, 式中 $[M]$ 为单体浓度, $[M\cdot]$ 为自由基浓度。

当聚合体系中含有两种或多种单体时,则生成含有两种或多种单体单元的共聚物,形成共聚反应。共聚物的组成与体系中各单体的浓度、单体及其自由基的反应活性密切相关。

(三) 链终止

当两个自由基相遇,活泼的孤单电子相互作用可使链增长终止。其中又有双基偶合终止和歧化终止两种形式。



终止速率 $R_t = 2k_t[\dot{M}]^2$, 根据稳定态假设 ($R_i = R_t$) (R_i 为引发速率) 和聚合物长链假定 ($R_i \ll R_p$), 可导出总聚合速率方程式:

$$R_p = k_p [f k_d / k_t]^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

上式表明,聚合速率与引发剂浓度的平方成正比,与单体浓度的一次方程成正比。

此外,自由基聚合中还可发生链转移反应,即链自由基从单体、溶剂、引发剂甚至从大分子链上转移出一个原子,使链自由基本身终止,便使失去原子的分子成为新的自由基,并继续增长形成新的活性链。

链转移的结果,是聚合物的分子量降低,但自由基数目不变,若链转移所产生的自由基的活性和原自由基相同,则聚合中速率不变,利用此性质可控制产物的分子量。若前者的活性减弱或失活,则会出现缓聚或阻聚现象。为了防止单体在储存时发生聚合,常常在其中加入一定量的阻聚剂如硝基苯、苯醌等。在聚合反应前,上述阻聚剂必须彻底除去。

链式自由基聚合的实施方法主要有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合以及乳液聚合。本体聚合是单体本身加入(或不加)少量引发剂的聚合;溶液聚合是将单体和引发剂溶于适当溶剂中进行的聚合反应;悬浮聚合一般是将单体以液滴状悬浮于水中的聚合;乳液聚合则是单体在水中以乳液状态进行的聚合。以上几种不同的聚合方式比较如表1。

表 1-1 不同聚合方式比较①

内 容	本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
主要成分	单体、引发剂	单体、引发剂、溶剂	单体、引发剂、分散剂、水	单体、引发剂、乳化剂、水
引发剂	油溶性	油溶性	油溶性	水溶性
聚合场所	本体内	溶液内	单体液滴内	胶束和乳胶粒内
温度控制	难	较易,溶剂为带热体	易,水为带热体	易,水为带热体
聚合机理	遵循自由基聚合一般机理,分子量控制较困难,分子量分布较宽	可伴有向溶剂的链转移,速率较小。分子量较低,分子量较易控制,分子量分布较窄	与本体聚合相同	具有特殊机理,能同时提高聚合速率和聚合物分子量,分子量较易控制
产品特征	产物纯净,可直接成型,宜生产透明、浅色制品	聚合液一般直接利用	直接得到粒状或粉状产物,产物较纯净,可能留有少量分散剂,利于成型	产品含少量乳化剂及其他助剂,用于典型要求不高的产品
主要工业生产品种	合成树脂: LDPE、HDPE、PS、PVC、PMMA、PP	合成树脂: PAN、PVAC、HDPE、PP,合成橡胶	合成树脂: PVC、PS、PMMA	合成树脂: PVC、PVAC 及其共聚物,PMMA 及其共聚物,合成橡胶

①摘自韩哲文,杨全兴著,高分子化学,华东理工大学出版社1994。

不同要求的产品,可通过不同的聚合方法来得到。有关本体聚合和溶液聚合,将分别在以后的实验中讨论,本实验将重点讨论悬浮聚合和乳液聚合。

悬浮聚合实质上是借助于较强烈的搅拌和悬浮剂的作用,将单体分散在不溶的介质中,单体以小液滴的形式进行本体聚合;在每个小液滴内,单体的聚合过程和机理与本体聚合相似。悬浮聚合解决了本体聚合中不易散热的问题,产物容易分离、清洗,可得到纯度较高的颗粒状聚合物。工业上用悬浮聚合生产的聚苯乙烯是一种易定型的热塑性高分子材料,其分子量分布较宽,制品有较高的透明性和良好的耐热性及电绝缘性。

乳液聚合具有不同的聚合机理,一般采用水溶性引发剂。在乳液聚合中,单体、引发剂、水的用量一定时,仅改变乳化剂的用量,就可形成不同数目的微胶束,由于微胶束是乳液聚合的场所,最终形成的聚合物颗粒的数目也就不同。乳化及用量越多,形成的聚合物颗粒数目越多,聚合速率及分子量越大。在聚合反应初期和增长阶段,产率与聚合反应速率成正比,因此利用产率估算其聚合反应速率,可以定性地比较乳胶颗粒数 N 和聚合反应速率与乳化剂的浓度 $[E]$ 关系:

$$N \propto [E]^{0.6}, R_p \propto [E]^{0.6}$$

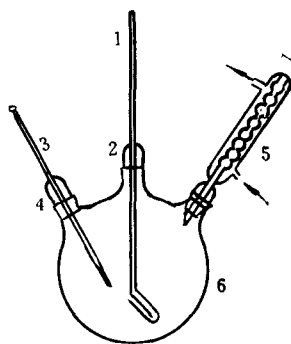
实验结果可与上式比较。相应的乳液聚合的原理可参看高分子化学教科书。^[4]

三、仪器和试剂

仪器 聚合装置如图 1-1:

三口瓶,球形冷凝管,电热锅,表面皿、吸管、移液管、搅拌马达、水浴、布氏漏斗等。

试剂 苯乙烯、过氧化二苯甲酰(BPO)、聚乙烯醇(PVA)、去离子水、十二烷基磺酸钠、 $K_2S_2O_8$ 、 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 、0.1%次甲基蓝溶液。



1. 搅拌器; 2. 四氟密封塞; 3. 温度计;
4. 温度计套管; 5. 球形冷凝管; 6. 三口烧瓶
图 1-1 通用聚合装置图

四、实验步骤

1. 悬浮聚合

按图 1-1 安装好实验装置,整套装置安装要规范,搅拌器转动自如。

用分析天平准确称取 0.3g BPO 放于 100ml 锥形瓶中,用移液管移取 16ml 苯乙烯,加入到锥形瓶中,轻轻摇动,待 BPO 完全溶解于苯乙烯后将溶液倒入三口瓶。再加入 20ml 1.5% 的 PVA 溶液。最后用 130ml 去离子水分别冲洗锥形瓶和量筒后加入三口瓶中。再加入 0.1% 次甲基蓝水溶液数滴。

通冷凝水,启动搅拌器并控制转速恒定,在 20~30min 内将温度升至 85℃~90℃,开始聚合反应。

在整个过程中,既要控制好反应温度,又要控制好搅拌速度。反应进行一个多小时后,体系中分散的颗粒由于聚合度的增加而变得发粘,这时搅拌速度忽快忽慢或停止都会导致颗粒粘在一起,或粘在搅拌器上形成结块,致使反应失败。

反应 1.5~2 小时后,如这时珠子已向下沉,可升温至 95℃,用吸管吸取少量颗粒于表

面皿中冷却观察,如颗粒已变硬发脆,表明大部分单体已聚合,可结束反应。

停止加热,撤出加热器,在搅拌状态下用冷水将反应体系冷却至室温。停止搅拌取下三口瓶。产品用布氏漏斗滤干,并用热水洗涤数次,冷水洗涤数次,洗去颗粒表面的分散剂。产品在 50℃ 烘箱中烘干,称重并计算产率。

2. 乳液聚合

本实验可按两人一组,对照进行,每组两种配方:

试 剂	配方 I (g)	配方 II (g)
乳化剂: 十二烷基磺酸钠	0.80	0.40
引发剂: $K_2S_2O_8$ (过硫酸钾)	0.6	
还原剂: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	0.4	

准确称取 $K_2S_2O_8$ 和 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 分别放入两个 50ml 的烧杯, 各加入 10ml 去离子水溶解。

在装有温度计、搅拌器、 N_2 管、球形冷凝管的 250ml 四口瓶中加入 70ml 煮沸过的去离子水, 开动搅拌器并通 N_2 以除去所含空气, 约 10min 后加入乳化剂并开始加热, 待乳化剂完全溶解后, 加入 15ml 苯乙烯, 搅拌 5min, 升温 75℃。用移液管准确加入 $K_2S_2O_8$ 和 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 溶液各 1ml, 反应引发后可升温至 90℃ 左右, 反应 45min 后, 停止加热, 在搅拌下自然降温至 45℃ 以下出料。

将反应乳液倒入 500ml 烧杯中, 在搅拌下加入 5g NaCl, 继续搅拌至乳液凝聚。用热水反复洗涤, 抽滤, 直至用 1% $AgNO_3$ 溶液检验无 Cl^- 为止。将滤干的产物在 50℃ 烘箱中烘干, 称重并计算产率。

用一点法测定粘均分子量, 并对比乳化剂用量对分子量和产率的影响。

五、结果与讨论

1. 判断乳液聚合是否发生, 可观察瓶中乳液是否出现浅蓝色乳光, 如出现则表明乳液中已存在一定尺寸的乳胶离子, 反应已引发。若 15min 内无明显变化, 可适当补加少量 1:1 的引发剂和还原剂溶液, 直至反应引发。

2. 乳液聚合产物的破乳反应, 是利用溶液中离子强度的增加, 压缩使乳胶粒子稳定存在于粒子表面的双电荷层中, 使乳胶粒子相互凝集而沉淀下来, 故亦可用饱和的明矾溶液进行破乳。

3. 如乳液聚合反应的产率较低, 则破乳后的产物由于未反应苯乙烯的存在而难以过滤洗涤, 可适当延长反应时间。如聚合反应的产率较高, 破乳明显且容易进行, 但产率与乳化剂用量的关系则不明显。

4. 悬浮聚合的产物颗粒的大小与分散剂的用量及搅拌速度有关系, 严格控制搅拌速度和温度是实验成功的关键, 为了防止产物结团, 可加入极少量的乳化剂以稳定颗粒。若反应中苯乙烯的转化率不够高, 则在干燥过程中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。

5. 一点法测定粘均分子量:

准确称取 0.18~0.20g 试样于洁净干燥的 25ml 的容量瓶中,加入 20ml 甲苯溶解,其余处理及测定方法见粘度实验。在 25℃ 条件下测得 t 和 t_0 ,根据所得 t 和 t_0 求出增比粘度 η_{sp} 和相对粘度 η_r ,再按下述经验公式计算分子量 M :

$$[\eta] = KM^\alpha, [\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2} / c$$

式中: $\eta_r = t/t_0$ $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, c 为溶液浓度,在 25℃ 聚苯乙烯-甲苯体系中 $K = 1.72 \times 10^2$, $\alpha = 0.69$ 。

思考题

1. 结合悬浮聚合和乳液聚合机理,说明配方中各组分的作用。
2. 分散剂的作用原理是什么? 改变用量会产生什么影响?
3. 对比乳液和悬浮聚合的特点。
4. 若乳液聚合中采用油溶性引发剂,则会怎样?

参 考 资 料

- [1] E L 麦卡弗里著,蒋硕健等译. 高分子化学实验室制备. 科学出版社,1981
- [2] 复旦大学高分子科学系,高分子科学教研所编著. 高分子科学技术(修订版). 复旦大学出版社,1996
- [3] 胡学贵编著. 高分子化学及工艺学. 化学工业出版社,1991
- [4] 韩哲文,杨全兴著. 高分子化学. 华东理工大学出版社,1994

实验2 聚己二酸乙二酯的制备及其分子量测定

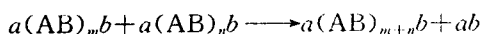
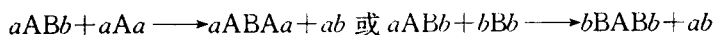
具有双官能团或多官能团的单体通过缩合反应,彼此连在一起,同时消除小分子副产物,生成链高分子的反应称为缩聚。缩聚反应分为线型缩聚反应和体型缩聚反应,利用缩聚反应能制备很多品种的高分子材料,例如尼龙、聚酯、酚醛树脂、脲醛树脂等。聚己二酸乙二酯的制备属线型缩聚反应,是双官能团之间进行的逐步可逆平衡反应。

一、目的要求

本实验将通过改变己二酸乙二酯制备的反应条件,及其对反应程度的影响,分析副产物的析出以及最后产物的端基和分子量状况,进一步了解聚酯类型的缩聚反应的特点。

二、原理

线型缩聚反应的特点是单体的双官能团间相互反应,同时析出副产物,在反应初期,由于参加反应的官能团数目较多,反应速度较快,转化率较高,单体间相互形成二聚体、三聚体、最终生成高聚物。



对整个线型缩聚可逆平衡反应,由于其平衡可逆的性质,缩聚物的分子量必然受到平衡常数的影响。利用官能团等活性的假设,可近似地用同一个平衡常数来表示其反应平衡特征。聚酯反应的平衡常数一般较小, K 值大约在4~10之间。当反应条件改变时,平衡即被破坏。除了单体结构和端基活性的影响外,影响聚酯反应的主要因素有:配料比,反应温度,催化剂,反应程度、反应时间、去水程度等。

配料比对反应程度和聚酯的分子量大小的影响很大,体系中任何一种单体过量,都会降低反应程度;采用催化剂可大大加快反应速度;提高反应温度一般也能加快反应速度,提高反应程度,同时促使反应生成的低分子产物尽快离开反应体系,但反应温度的选择尚与单体的沸点、热稳定性有关。反应中低分子副产物将使反应平衡向阻碍高分子产物形成的方向发展,因此副产物去除的越彻底,反应进行的程度越大。为了去除水分,本实验可采取提高反应温度,降低系统压力,提高搅拌速度和通入惰性气体等方法。此外,在反应没有达到平衡,链两端未被封锁的情况下,反应时间的增加也可提高反应程度和分子量。

在配料比严格控制在1:1时,产物的平均聚合度 X_n 与反应程度(P)具有如下关系: $X_n = 1/(1-P)$,假如 $X_n = 100$,则 $P = 99\%$,因此,要获得较高分子量的产品,必须提高反应程度,反应程度可通过析出的副产物的量计算: $P = n/n_0$,其中 n 为收集到的副产物的量, n_0 为反应理论产生的副产物的量。

本实验由于实验设备、反应条件和时间的限制,不能获得较高分子量产物,只能通过反

应条件的改变,了解缩聚反应的特点以及影响反应的各种因素。

聚酯反应体系中,有羧基官能团存在,因此通过测定反应过程中的酸值的变化,可了解反应进行的程度(平衡是否达到)。

聚己二酸乙二酯有确定的结构,其分子量可用端基分析法测定。测定方法参见附录 1。

三、仪器和试剂

仪器 实验仪器装置如图 2-1、图 2-2,三口瓶、搅拌器、分水器、温度计、球形冷凝管,直型冷凝管,量筒,培养皿。

试剂 己二酸,乙二醇,对甲苯磺酸,十氢萘。

四、实验步骤

实验仪器装置如图 2-1、图 2-2 所示:

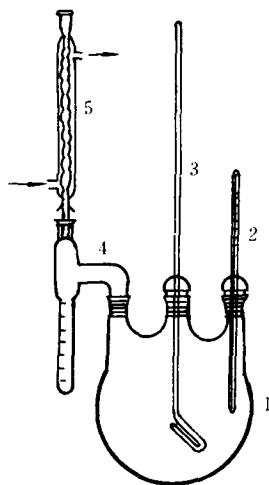


图 2-1 聚己二酸乙二酯制备装置

1. 三口烧瓶; 2. 温度计; 3. 搅拌器(毛细管); 4. 分水器; 5. 球型冷凝管

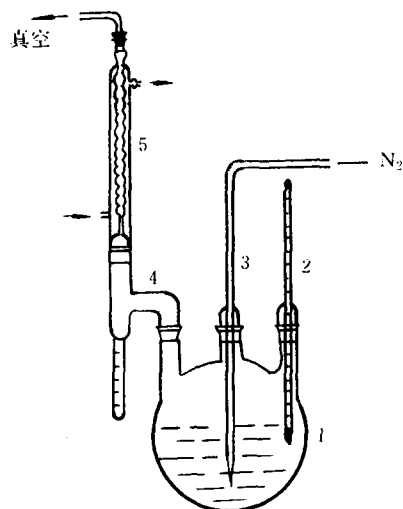


图 2-2 聚酯减压装置

在三口瓶中先后加入等摩尔数的己二酸和乙二醇,少量对甲苯磺酸及 15ml 十氢萘,分水器内加入适量十氢萘。用电热锅加热,在搅拌下 15min 内升温至 160℃并保持(160±2)℃ 1.5h,每隔 15min 记录一次析出水量。然后将体系升温至 200±2℃,再保持此温度 1.5h,同样每隔 15min 记录一次析出水量。

将反应装置改成减压系统(放出分水器中的水,在(200±2)℃,13.3KPa(100mmHg)压力下反应 0.5h,同时记录在此条件下的析水量。反应停止,趁热倒出聚合物,冷却后,得白色蜡状固体,称重。

表 2-1 不同压力下乙二醇、己二酸的沸点

乙二醇		己二酸	
压力 KPa(mmHg)	沸点(°C)	压力 KPa(mmHg)	沸点(°C)
101 (760)	195.5	101 (760)	
13.4 (101)	140.8	13.3 (100)	265
11.0 (83)	136.7	6.7 (50)	244
5.8 (44)	122.5	2.0 (15)	216
1.7 (13)	93.8	1.3 (10)	205

(1mmHg=133.3Pa)

取样测定其酸值和羟值,计算其分子量,具体方法见附录 3 和附录 4。

五、结果与讨论

在实验原理部分已经介绍了影响缩聚产物分子量的主要因素,缩聚反应与自由基聚合反应具有不同的反应变化规律,反应开始时,单体消失的速率很快,形成大量的低聚体,分子量缓慢增加,反应趋于平衡,分子量不再随反应时间的延长而增加。

思考题

1. 本实验起始条件的选择原则是什么? 试说明采取实验步骤和装置的原因。
2. 根据实验结果画累积水量与反应时间的关系图并讨论反应特点,讨论分水量与反应程度、聚合度的关系。
3. 如何保证投料配比的等摩尔数?

参 考 资 料

- [1] E L 麦卡弗里著,蒋硕健等译, 高分子化学实验室制备, 科学出版社, 1981
- [2] W R Sorenson 等著,王有槐等译, 高分子化学制备方法, 石油化学工业出版社, 1975

实验3 窄分子量分布的聚苯乙烯的合成

窄分子量分布的聚苯乙烯可用作凝胶渗透色谱的标准试样,通常采用阴离子聚合反应合成。阴离子聚合由于阴离子活性种不能进行双基终止和不易发生链转移终止,在聚合过程中可保持阴离子的活性中心的数目不变,直至单体聚合完全。故阴离子聚合反应又称活性聚合。阴离子的引发速度比自由基型反应要快得多,几乎同时能形成阴离子的活性种,聚合的速度也较快,因此在严格控制实验条件的情况下,通过控制引发剂和单体的投料量以及单体的种类,可控制聚合物主链的构型、分子量以及分子量分布。

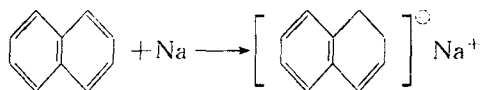
一、目的要求

本实验将采用钠萘作引发剂,用阴离子聚合法制备窄分子量分布的聚苯乙烯,了解苯乙烯阴离子聚合反应机理。

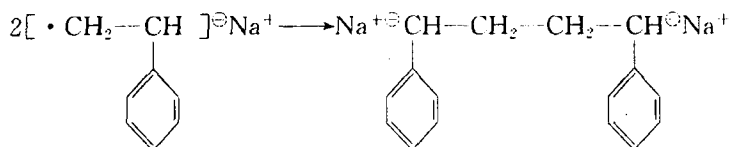
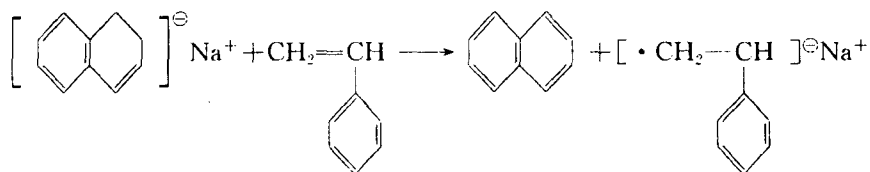
二、原理

阴离子聚合也包含了链引发、链增长、链终止三个基元反应。

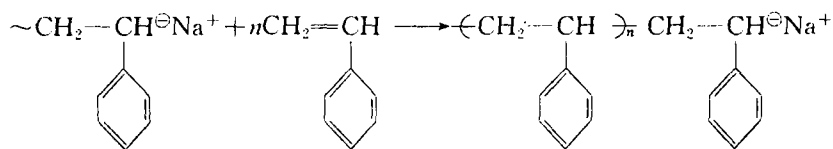
许多碱性引发剂都可引发阴离子反应。例如金属 Na、K、Li,氨基钾 KNH_2 ,烷基或芳基金属化合物。本实验采用钠萘在 THF 中反应,形成钠萘络合物的绿色溶液,钠萘络合物由钠把最外层电子转移给萘,使萘的 π 轨道上存在一额外电子,形成自由基阴离子。



钠萘自由基阴离子与苯乙烯单体反应,把电子转移给苯乙烯单体并形成苯乙烯自由基阴离子,这种苯乙烯自由基阴离子很快形成双阴离子活性中心,并出现苯乙烯阴离子特有的红色,由于该反应的活化能很低,只有十几 kJ/mol ,故反应速度很快:

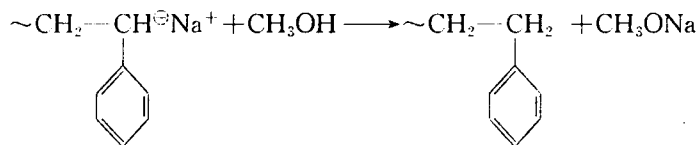


链增长: 阴离子活性中心引发苯乙烯单体,快速增长形成高聚物。



阴离子聚合反应速率比自由基聚合速率大得多,但由于反离子对的存在,使得溶剂的极性对聚合速率有较大影响,溶剂的极性越强,聚合速率越大。由于阴离子型引发剂和活性中心是些极为活泼的化合物,易和水、空气以及其他杂质发生作用而失去活性,故单体和溶剂必须纯化。

链终止:利用甲醇、水等活泼的化合物可以终止阴离子聚合反应,同时甲醇还可以使苯乙烯从溶剂中沉淀出来。



聚合物平均聚合度(X_n)有单体投料浓度和引发剂浓度(c)来计算, $X_n=[M]/[c]$,如果链增长通过双阴离子活性中心进行,则 $X_n=2[M]/[c]$,所得聚合物分子量分布很窄,是单分散的。

三、仪器和试剂

三口瓶、盐水瓶、真空冲氮设备、乳胶管、止血钳、注射器、烧杯等。

苯乙烯、四氢呋喃(THF)、萘、金属钠、甲醇、高纯氮气(99.99%)、分子筛、无水氯化钙、KOH、 CaH_2 、 Cu_2O 。

四、实验步骤

1. 苯乙烯的纯化:取100ml苯乙烯在分漏斗中用5%NaOH的饱和NaCl水溶液洗涤3次,每次加入该饱和溶液30ml后用力摇动几分钟,用蒸馏水洗涤至中性,分去水层后用无水氯化钙干燥。在聚合前用 CaH_2 干燥,在 CaH_2 存在下减压蒸馏两次,第二次减压蒸馏的产物收集在含4A分子筛的棕色单口瓶中。

2. THF的纯化:将THF在固体KOH存在下干燥除去大部分水分,后过滤到加入少量二苯甲酮的烧瓶中,压入部分Na丝后回流至绿色出现,将THF蒸馏至装有4A分子筛的棕色单口烧瓶中。

3. 钠萘的制备:按图3-1和图3-2装好仪器,在通 N_2 的情况下用小火烘烤烧瓶,以除去吸附在烧瓶玻璃表面的水分,冷却至室温后,在通 N_2 的情况下,迅速加入125ml无水THF和一个搅拌磁子,再加入7g精制萘(用升华法精制)和1g新切下的片装金属钠,电磁搅拌10h以上,得到深绿色钠萘溶液。

4. 钠萘的分析:在通 N_2 下,用移液管移取10ml钠萘溶液于盛有50ml蒸馏水的锥形瓶中,以甲基红为指示剂,用0.1mol的标准盐酸进行滴定。如图3-3。

5. 苯乙烯的阴离子聚合,装置如图3-4所示,取盐水瓶一只,配上单空橡皮塞和短玻璃管及一段真空乳胶管,接上氮气流真空冲氮系统,反复通真空冲 N_2 三次,以排除瓶内空气,减压下用止血钳夹住6处,用注射器加入20ml THF和5ml苯乙烯,摇匀,用注射器缓慢注入少量钠萘溶液,并轻轻摇动,以消除体系中残留的杂质,然后加入预先设计量的钠萘溶液,此时溶液立即变为红色,在50℃水浴中加热30min,取出注入1ml甲醇终止反应,红色很快消失,把聚合物溶液在搅拌下加入到100ml甲醇中沉淀、抽滤,得到白色聚苯乙烯,在50℃