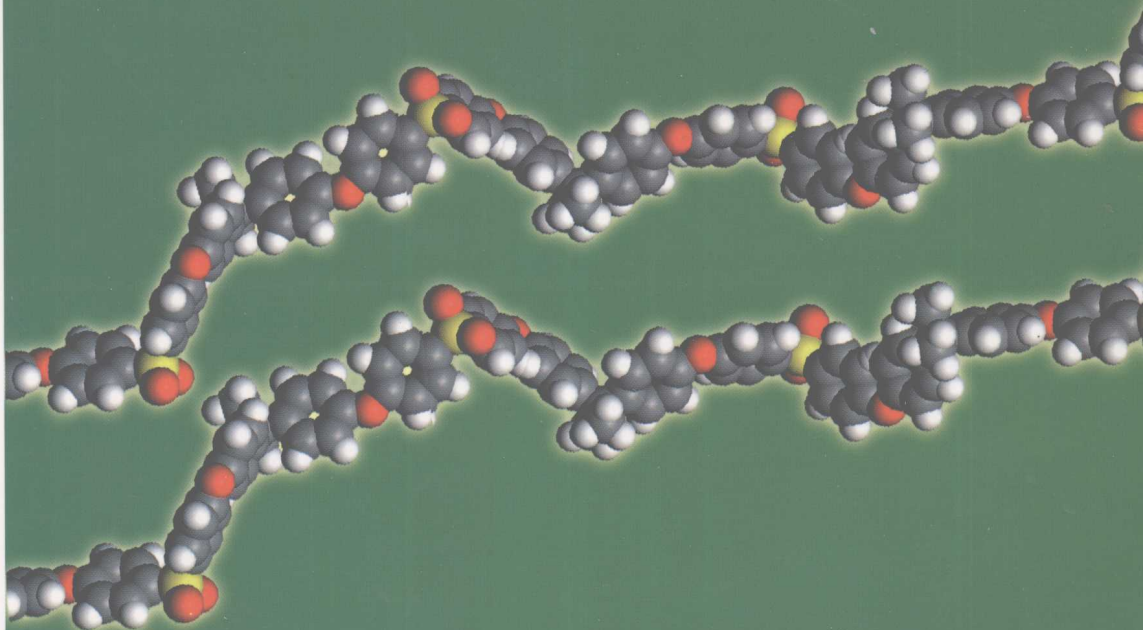




高分子科学实验

GAOFENZI KEXUE SHIYAN

主编 赵 殊 李丽萍
主审 李 斌



东北林业大学出版社

高 分 子 科 学 实 验

主编 赵 殊 李丽萍
主审 李 斌

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子科学实验/赵殊, 李丽萍主编. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2007.4

ISBN 978-7-81131-009-2

I. 高… II. ①赵… ②李… III. ①高分子化学—实验 ②高聚物物理学—实验
IV. O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 067088 号

责任编辑: 张红梅

封面设计: 彭 宇



NEFUP

高分子科学实验

Gaofenzi Kexue Shiyan

主编 赵 殊 李丽萍

主审 李 斌

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

东北林业大学印刷厂印装

开本 787 × 1092 1/16 印张 12.25 字数 279 千字

2007 年 4 月第 1 版 2007 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 978-7-81131-009-2

0·84 定价: 21.00 元

前 言

本教材是编者在多年高分子实验教学的基础上,参考了国内外高分子科学实验教材及相关文献,为本科生、研究生开设高分子实验课程精心编写的。为了培养高分子科学方面的应用研究型人才,本教材涵盖了高分子化学、高分子物理、高分子加工和聚合物表征四个部分的实验,并设计了多个综合性、设计性实验。

高分子化学部分有经典的实验:自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、缩聚反应,聚合反应方法有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合、溶液缩聚、界面缩聚,并编入了新的聚合反应:自由基可控/活性聚合、基团转移聚合等。高分子物理部分有溶液性质、光学性质、电学性质、力学性能等实验。高分子加工部分有双辊混炼、注塑成型、流变性能等实验。聚合物表征部分有热分析、波谱分析、凝胶渗透色谱和反向气相色谱实验。综合性、设计性实验包括从单体的精制、引发剂的精制、溶剂的精制到聚合反应过程监测,聚合物成型到聚合物性质表征。

第一部分由赵殊编写,第二部分和第三部分由李丽萍编写,第四部分实验 36、37 由张秀成编写,实验 38 由史宝利编写,实验 39、40 由赵殊编写。

教材在编写过程中由于水平有限,出现错误在所难免,恳请读者指正。

编 者

2006 年 9 月 10 日

目 录

第一部分 高分子化学实验

实验一	甲基丙烯酸甲酯本体聚合	(3)
实验二	丙烯酰胺溶液聚合	(8)
实验三	苯乙烯悬浮聚合及阳离子交换树脂制备	(11)
实验四	苯乙烯乳液聚合	(15)
实验五	丙烯腈沉淀聚合	(18)
实验六	己二胺与二元酰氯界面缩聚	(20)
实验七	聚乙烯醇及缩甲醛制备	(22)
实验八	双酚 A 型环氧树脂合成及环氧值测定	(25)
实验九	高吸水性树脂制备	(28)
实验十	高抗冲聚苯乙烯制备	(31)
实验十一	二苯甲酮 - 钠引发的苯乙烯阴离子聚合	(34)
实验十二	四氢呋喃阳离子开环聚合	(37)
实验十三	甲基丙烯酸甲酯基团转移聚合	(39)
实验十四	苯乙烯原子转移自由基聚合	(43)
实验十五	自由基共聚合竞聚率测定	(46)
实验十六	紫外光固化反应	(50)
实验十七	膨胀计法测定聚合反应速率	(52)

第二部分 高分子物理实验

实验十八	粘度法测定聚合物的粘均相对分子质量	(59)
实验十九	聚合物应力 - 应变分析	(66)
实验二十	膨胀计法测定聚合物的玻璃化温度	(69)
实验二十一	聚合物动态力学性能扭辫分析	(72)
实验二十二	聚合物力学性能测试	(76)
实验二十三	聚合物负荷变形温度测定	(83)
实验二十四	聚合物温度 - 形变曲线的测定	(88)
实验二十五	密度法测定聚合物的密度和结晶度	(92)
实验二十六	浊点滴定法测定聚合物的溶度参数	(96)
实验二十七	偏光显微镜法测量聚合物的球晶半径	(99)
实验二十八	Q 表法测定聚合物的介电系数和介电损耗	(104)
实验二十九	材料极限氧指数的测定	(109)

第三部分 高分子加工实验

实验三十 聚丙烯增韧共混改性及其力学性能测试	(115)
实验三十一 热塑性塑料注射成型	(118)
实验三十二 塑料中空吹塑成型	(123)
实验三十三 塑料熔体流动速率的测定	(128)
实验三十四 转矩流变仪测定聚合物熔体流变性能	(134)
实验三十五 毛细管流变仪测定聚合物熔体流变性能	(138)

第四部分 聚合物表征实验

实验三十六 聚合物的热重分析	(145)
实验三十七 差示扫描量热法测定聚合物的结晶行为	(150)
实验三十八 反相气相色谱测定聚苯乙烯的表面色散自由能 及 Lewis 酸碱性质	(156)
实验三十九 凝胶渗透色谱测聚合物相对分子质量分布	(159)
实验四十 红外光谱法鉴定聚合物	(162)

附 录

附录一 常见单体的性质及精制	(167)
附录二 常用引发剂的性质及精制	(169)
附录三 常用溶剂的性质及精制	(171)
附录四 酸值的测定	(174)
附录五 羟值的测定	(175)
附录六 环氧值的测定	(176)
附录七 树脂交换当量的测定	(177)
附录八 常见单体的物理常数	(178)
附录九 自由基共聚反应中单体的竞聚率	(179)
附录十 聚合物分级用的溶剂和沉淀剂	(180)
附录十一 聚合物的溶度参数	(181)
附录十二 常用单体及其聚合物的密度及体积收缩	(182)
附录十三 结晶聚合物的密度	(183)
附录十四 聚合物的特性粘数 - 相对分子质量关系式 $[\eta] = KM^\alpha$ 参数	(184)
附录十五 一些聚合物的玻璃化温度 (T_g) 和熔点 (T_m)	(187)

第一部分 高分子化学实验

实验一 甲基丙烯酸甲酯本体聚合

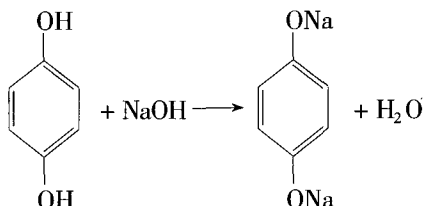
(一) 甲基丙烯酸甲酯的精制

一、实验目的

1. 了解单体精制的原理。
2. 掌握甲基丙烯酸甲酯精制的方法。

二、实验原理

乙烯基类单体在化工厂生产出来之后,为了防止单体在运输和储存过程中聚合,必须加入适量的阻聚剂,常用的阻聚剂是对苯二酚。所以单体在聚合前需将其中的阻聚剂除去。对苯二酚具有酸性,用氢氧化钠中和,生成溶于水的对苯二酚钠盐,再通过水洗即可除去大部分阻聚剂。



水洗后的甲基丙烯酸甲酯需经干燥再进行蒸馏。由于甲基丙烯酸甲酯沸点较高,如采用常压蒸馏,会因加热温度高而发生聚合或其他副反应,因此采取减压蒸馏可以降低化合物的沸点。单体的精制通常采用减压蒸馏。

沸点与真空度之间的关系可近似地用下式表示:

$$\log P = A + \frac{B}{T}$$

式中: P ——真空度, MPa;

T ——液体的沸点, K;

A 和 B ——常数,可通过测定同一物质在两个不同外界压力时的沸点求出。

甲基丙烯酸甲酯沸点与压力关系,如表 1-1 所示。

表 1-1 甲基丙烯酸甲酯沸点与压力关系

沸点/℃	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100.6
压力/mmHg	20	35	53	81	124	189	279	397	543	760

注: 1 mmHg = 133.322 Pa。

甲基丙烯酸甲酯为无色透明液体，常压下沸点为 $100.3 \sim 100.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，密度 $d_4^{20} = 0.94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。折射率 $n_D^{20} = 1.4118$ 。可以用气相色谱或测定折射率检验其纯度。

三、仪器和试剂

仪器：250 mL 三口瓶，毛细管（自制）， $0 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度计，接收瓶 150 mL，分液漏斗。

试剂：甲基丙烯酸甲酯（AR），氢氧化钠（CP），无水硫酸钠（AR）。

四、实验步骤

1. 在 150 mL 分液漏斗中加入 50 mL 甲基丙烯酸甲酯单体，用 5% 氢氧化钠溶液洗涤数次至无色（每次用量 $10 \sim 20\text{ mL}$ ），然后用无离子水洗至中性。pH 试纸检验呈中性。

2. 用无水硫酸钠干燥 0.5 h。干燥剂用量为液体的 10%。

3. 安装减压蒸馏装置，并与真空体系、高纯氮体系连接。检查接口使整个体系密闭。开动真空泵抽真空，并用煤气灯烘烤三口瓶、冷凝管、接收瓶等玻璃仪器，尽量除去系统中的空气，然后关闭抽真空活塞和压力计活塞，通入高纯氮至正压。待冷却后，再抽真空、烘烤，反复三次。

4. 将干燥好的甲基丙烯酸甲酯加入减压蒸馏装置，小心操作，避免带入干燥剂。加热并开始抽真空，控制体系压力在 100 mmHg 下减压蒸馏，收集 $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的馏分。

注意事项：为防止自聚，精制好的单体要在高纯氮的保护下密封后放入冰箱中，要在短期内使用完，否则，需加阻聚剂保存。

（二）甲基丙烯酸甲酯的本体聚合及 聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）成型

一、实验目的

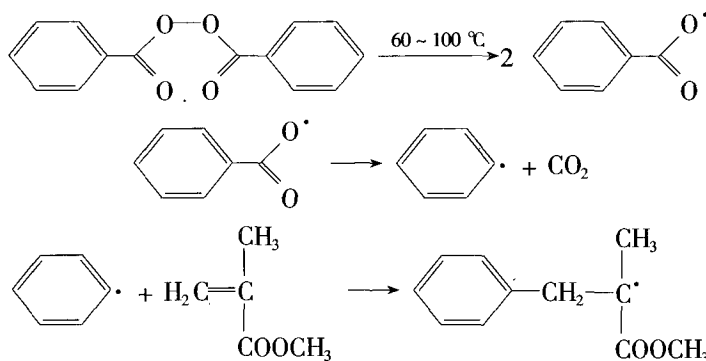
1. 了解本体聚合的原理及实验技术。
2. 熟悉型材有机玻璃的制备方法。

二、实验原理

本体聚合是单体在引发剂或催化剂、热、光作用下进行的聚合。由于不加其他介质，因而本体聚合具有合成工序简单、可直接形成制品且产物纯度高的优点。本体聚合的不足是随着聚合反应的进行，转化率提高，体系粘度增大，聚合热难以散出，同时长链自由基末端被包裹，扩散困难，自由基双基终止速率大大降低，自由基浓度增加，使聚合速率急剧增大，因而出现自动加速现象，短时间内产生更多的热量，从而引起相对分子质量分布不均，影响产品性能，严重时则引起爆聚。因此甲基丙烯酸甲酯的本体聚合一般采用三段法聚合。

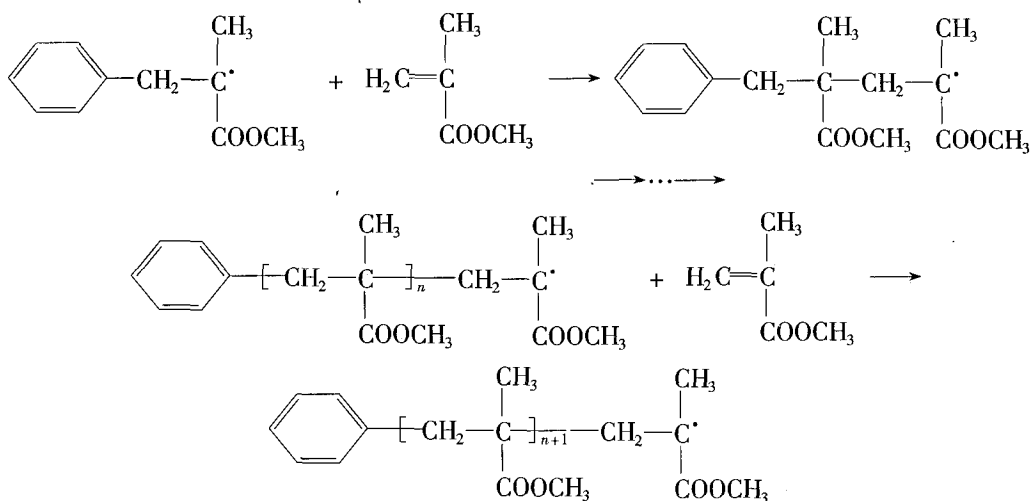
使用自由基聚合的引发剂，甲基丙烯酸甲酯是按自由基聚合反应历程进行聚合，其活性中心为自由基。自由基聚合反应包括链引发、链增长、链终止和链转移等反应。

链引发:



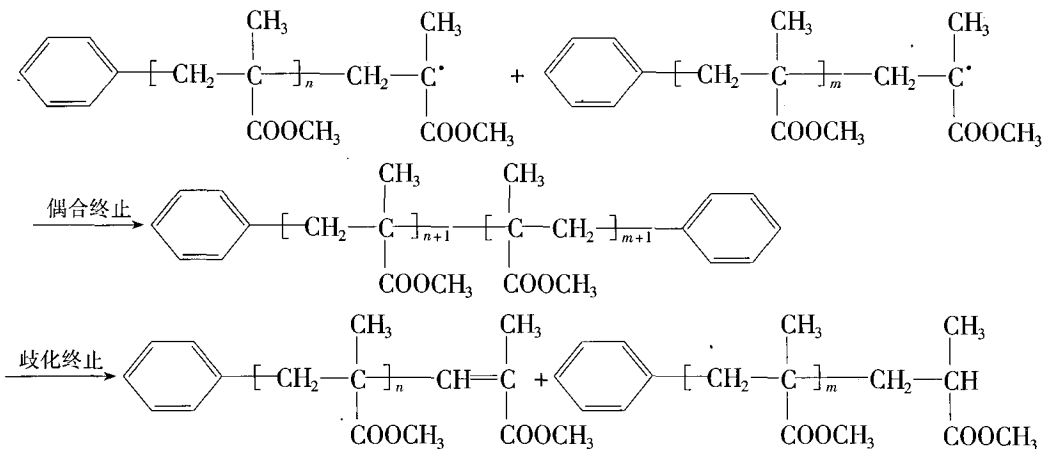
过氧化二苯甲酰分解产生苯甲酰氧自由基, 苯甲酰氧自由基或进一步分解后产生的苯基自由基都可以引发单体生成单体自由基。

链增长:



链增长可用上述通式表示, 每次增长都是单体与自由基的反应得到增加了一个结构单元的自由基。

链终止:



偶合终止和歧化终止都属于双基终止，链转移反应属于单基终止。在本体聚合中有向单体的链转移、向引发剂的链转移、向大分子的链转移，如果是溶液聚合还有向溶剂的链转移。向大分子的链转移使大分子产生支链，其他链转移使聚合物的相对分子质量下降。

聚甲基丙烯酸甲酯密度低、机械性能好、耐候性好，而且具有优良的光学性能，俗称有机玻璃。在航空、光学仪器、电器工业、日用品等方面都有广泛的用途。本体聚合得到的聚合物纯净、光学性能好，聚甲基丙烯酸甲酯多采用本体聚合法合成。

三、仪器和试剂

仪器：50 mL 锥形瓶，冷凝管，试管，恒温水浴，0 ~ 100 °C 温度计，玻璃板（2 块），橡皮条。

试剂：甲基丙烯酸甲酯（精制，15 g），过氧化二苯甲酰（AR，0.02 g）。

四、实验步骤

1. 聚甲基丙烯酸甲酯成型模具的准备：将做模板的 2 块玻璃板洗净、干燥，将橡皮条涂上聚乙烯醇糊，置于两玻璃板之间使其粘合起来，注意在一角留出灌浆口，然后用夹子在四边将模板夹紧。也可以用试管做模具。

2. 预聚：在 50 mL 锥形瓶中加入 15 g 甲基丙烯酸甲酯、0.02 g 过氧化二苯甲酰，混合均匀，安装回流冷凝管，通冷凝水。水浴加热，升温至 80 ~ 85 °C 下反应约 20 min。注意观察聚合体系的粘度，当体系的粘度类似甘油（预聚物转化率为 7% ~ 10%）时，停止加热。

3. 聚合：将聚合液趁热倒入模具中，封口。在 60 ~ 65 °C 水浴中恒温反应 2 h 或在 40 °C 下反应一周。再将灌浆的玻璃夹板模具放入烘箱中，升温至 95 ~ 100 °C 保持 1 h，使残留单体聚合完全。

4. 脱模：撤除夹板，即得到一块透明光洁的有机玻璃薄板。

五、注意事项

1. 甲基丙烯酸甲酯碱洗、去离子水洗至中性后干燥要彻底，以免在减压蒸馏时带入水分。

2. 要控制好体系真空度使其在蒸馏过程中保证稳定，避免因真空度变化而形成爆沸，将杂质夹带进接受瓶中。

3. 甲基丙烯酸甲酯本体聚合所用的仪器、模具必须干燥、洁净，避免带入水汽。

4. 预聚反应程度适中（粘度似甘油），粘度太大倒不出来，粘度太小则后期爆聚。

5. 停止反应后，迅速倾斜倒入模具中，避免带入气泡。

六、思考题

1. 从自由基聚合反应机理阐述自加速效应。

2. 控制反应程度需要注意哪些事项？

3. 如何解决本体聚合反应热排出困难的问题？

参考文献

- 1 张兴英, 李齐方. 高分子科学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- 2 刘建平, 郑玉斌. 高分子科学与材料工程实验. 北京: 化学工业出版社, 2005.

实验二 丙烯酰胺溶液聚合

一、实验目的

1. 掌握溶液聚合的原理和方法。
2. 学习如何选择溶剂。
3. 了解微波加热原理，掌握实验微波炉的使用方法。

二、实验原理

将单体溶于溶剂中进行聚合反应的方法叫做溶液聚合。溶液聚合反应生成的聚合物有的溶于溶剂有的不溶于溶剂，前一种情况称为均相聚合，后者称为沉淀聚合。在沉淀聚合反应中，由于聚合处于非良溶剂中，聚合物链卷曲，端基被包埋，聚合一开始就出现自动加速现象，不存在稳态阶段，随着转化率的提高，包埋程度加深，自动加速效应也相应增强。沉淀聚合的动力学与均相聚合动力学明显不同，均相聚合时，按双基终止机理，聚合速率与引发剂浓度的 $1/2$ 成正比，而沉淀聚合一开始就是非稳态，随包埋程度的加深，自由基只能单基终止，故聚合速率与引发剂浓度的一次方成正比。

在均相溶液聚合中，由于聚合物是处于良溶剂环境中，聚合物链处于比较伸展状态，包埋程度浅，链段扩散容易，活性端基容易相互靠近，而发生双基终止。只有在高转化率时，才开始出现自动加速现象；若单体浓度不高，则有可能消除自动加速效应，使反应遵循正常的自由基聚合动力学规律。因而溶液聚合是研究聚合反应机理及聚合反应动力学常用的方法之一。

进行溶液聚合时，由于溶剂并非完全是惰性的，其对反应会产生各种影响。选择溶剂时应考虑以下几个问题。

1. 对聚合物的溶解性能。溶剂对聚合物的溶解性影响着活性链的形态（卷曲或舒展）及溶液的粘度，它们决定着链终止速率与相对分子质量的分布。与本体聚合相比，溶液聚合体系具有粘度较低、混合及传热比较容易、不易产生局部过热、温度容易控制等优点。但由于有机溶剂费用高、回收困难等原因，使得溶液聚合在工业上很少应用，只有在直接使用聚合物溶液的情况下，如涂料、胶粘剂、浸渍剂和合成纤维纺丝液等采用溶液聚合的方法。

2. 溶剂的链转移作用。自由基是一个非常活泼的反应中心，它不仅能引发单体，而且还能与溶剂反应，夺取溶剂分子中的一个原子，如氢或氯，溶剂链转移使聚合物相对分子质量降低。若反应生成的自由基活性降低，则聚合速度下降。

3. 对引发剂的诱导分解作用。偶氮类引发剂的分解速率受溶剂的影响很小，但溶剂对有机过氧化物引发剂有较大的诱导分解作用。这种作用按下列顺序依次增大：芳烃，烷烃，醇类，胺类。诱导分解的结果使引发剂的引发效率降低。

丙烯酰胺溶于水，丙烯酰胺的溶液聚合用水做溶剂，其优点是：价廉、无毒、链转

移常数小,对单体及聚合物溶解性能都好,丙烯酰胺的水溶液聚合为均相聚合。

化学实验中加热方法有多种。物料加热按其导热方式可分为两类:一类是依靠物料表面将热介质热量逐层传入物料内部使之升温的,称为表面热传导加热法,即常规加热法。其热介质可分为,气体:如热空气、蒸气;液体:如水浴、油浴;固体:如加热块,以及远红外线辐射(热源)等。另一类为依靠微波(波长为几米到几十厘米)透入物料内,微波与物料的极性分子间相互作用使电磁能转化为热能,物料内各部分都因在同一瞬间获得热量而升温,这种在微波作用下使物料加热的方法称为微波加热法。这两种加热方式及其热传导特性是迥然不同的。物料吸收微波能是物料中极性分子与微波电磁场相互作用的结果。在外加交变电磁场作用下,物料内极性分子极化并随外加交变电磁场极性变更而交变取向。物料中众多的极性分子因频繁转向(约每秒 10^8 次)而相互间摩擦,使电磁能转化为热能。微波加热的特征如下:①微波加热迅速,微波能在物料内转化为热能的过程具有即时特征,微波一照射,马上引起偶极子随微波频率的运动使物料迅速升温。普通加热需几小时完成的反应,微波加热只需几分钟。②节能,不需对加热介质的预热,能量转化率高。③经济环保,没有加热介质,这种加热方法既经济又环保。不是所有的物质都可以用微波加热,对微波反射和透射的物质不能用微波加热。如金属材料可以屏蔽微波,防止微波泄漏。

使用微波加热时要注意,微波对水溶液加热比较安全,对有机溶液加热一定要避免有机溶剂挥发到微波炉内发生着火、爆炸等安全事故。化学实验中加热使用实验专用微波炉。

聚丙烯酰胺是一种优良的絮凝剂,水溶性好,被广泛应用于石油开采、选矿、化学工业及水处理等方面。

三、仪器和试剂

仪器: NJL07-3 型实验专用微波炉,烧杯。

试剂: 丙烯酰胺,乙醇,过硫酸铵。

四、实验步骤

1. 取 5 g 丙烯酰胺、50 mL 蒸馏水加入至大烧杯中,搅拌溶解,0.03 g 过硫酸铵溶于 5 mL 水中,将其加入丙烯酰胺水溶液中。
2. 将盛有丙烯酰胺水溶液的大烧杯放入微波炉中加热 1.0 ~ 2.0 min。
3. 反应完后将 75 mL 乙醇倒入聚丙烯酰胺水溶液中,边倒边迅速搅拌,使聚丙烯酰胺沉淀。静置片刻,再加少量乙醇检验沉淀是否完全,完全沉淀后用布氏漏斗抽滤。
4. 用少量乙醇将沉淀润洗三次,转移至表面皿,自然晾干后在真空干燥箱中 30 ℃ 干燥至恒重,称重,计算产率。

五、注意事项

1. 大烧杯中加水和单体。溶解后加引发剂,搅拌溶解。
2. 微波炉加热,时间不能过长。
3. 将乙醇倒入反应混合物中,迅速搅拌至分散状沉淀物生成。

4. 乙醇润洗产品后尽量抽干, 自然晾干后放入真空干燥箱中干燥, 避免真空干燥箱中乙醇蒸气过多引起着火或爆炸。

六、思考题

1. 选择溶剂应该注意哪些问题?
2. 工业上在什么情况下采用溶液聚合?
3. 微波加热的原理是什么?
4. 使用微波炉时需注意什么?

参考文献

- 1 王绍林. 微波加热原理及其应用. 物理, 1997 (4): 232~237
- 2 何卫东. 高分子化学实验. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003

实验三 苯乙烯悬浮聚合及阳离子交换树脂制备

一、实验目的

1. 掌握悬浮聚合方法制备珠状树脂的原理, 了解悬浮聚合体系各组分及其作用。
2. 学习苯乙烯-二乙烯基苯交联共聚物的磺化反应制备阳离子交换树脂, 了解功能高分子的制备方法。

二、实验原理

悬浮聚合是在强烈搅拌和分散剂的作用下, 将单体以小液滴状分散在不相容的介质中进行的聚合反应。在每个小液滴内单体的聚合类似于本体聚合, 遵循自由基聚合的机理。悬浮聚合具有与本体聚合相同的聚合反应动力学过程。由于悬浮聚合有分散介质, 散热面积大, 避免了聚合热难排除的问题。单体小液滴聚合后得到珠状树脂, 容易与介质分离得到较纯净的聚合物。不溶于水的单体可以用水做分散介质进行悬浮聚合, 溶于水的单体可以在有机溶剂中进行反相悬浮聚合。

在悬浮聚合中, 影响颗粒大小的因素主要有三个, 即分散介质、分散剂和搅拌速度。水量不够则不足以把单体分散开, 而水量太多反应器要增大, 势必给生产和实验带来困难。一般情况下水与单体的比例为 2~5:1。分散剂的最小量可以小到单体量的 0.005%, 但一般常用量为单体用量的 0.2%~1%, 多了易产生乳化现象。当水与分散剂用量选定后, 只有通过搅拌才能把单体分散开, 所以调整好搅拌速度是制备粒度均匀的珠状聚合物的关键。有时为了防止珠子的粘连, 可以加入少量乳化剂(用量为分散剂的 1%)。乳化剂还能起到使珠子粒度分布均匀的作用。

在聚合时, 如果在单体内加入致孔剂(起致孔作用的填料), 则得到的是乳白色不透明的大孔树脂, 带有功能团后仍为呈一定颜色的不透明体, 未加致孔剂可得透明状树脂, 其带有功能基后仍为透明状。这种树脂又称为凝胶树脂。凝胶树脂只有在水中溶胀后才有交换能力。这时凝胶树脂内部渠道直径只有 2~4 nm。树脂干燥后, 这种渠道就消失, 所以又称之为隐渠道。大孔树脂的内部渠道, 直径可小至数纳米, 大至数百纳米。树脂干燥后, 这种渠道仍然存在。大孔树脂由于内部有较大的渠道, 溶液及离子在内部迁移扩散容易, 因而交换速度快, 工作效率高, 目前发展较快。

离子交换树脂都做成球形小颗粒, 而且是交联的共聚物。交联的聚合物粒子避免碎裂、被溶剂溶解, 有利于回收和再生。用悬浮聚合方法制备珠状聚合物是制取离子交换树脂的重要实施方法。离子交换树脂对粒度的要求很高, 搅拌速度的严格控制及恒速搅拌起到至关重要的作用。

离子交换树脂按功能基分类, 分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。当把阴离子基团固定在树脂骨架上, 可进行交换的部分为阳离子时, 称为阳离子交换树脂; 反之, 则称之为阴离子交换树脂。