



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子科学 实验

李树新 王佩璋 等编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子科学实验

李树新 王佩璋 等编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书是高分子化学、高分子物理和高分子材料成型加工等课程配套使用的实验教材。全书共分五章 79 个实验。第一章聚合物的合成实验,主要是高分子化学中最基本的、最常用的聚合反应实验;第二章材料科学基础实验,主要是高分子物理中聚合物的表征及性能分析实验;第三章高分子材料成型加工实验,主要包括了塑料的注射成型、挤压成型、吹塑成型、模压成型等加工实验,橡胶加工工艺及复合材料的加工工艺等;第四章聚合物的性能测试实验,主要包括高分子材料力学性能、电性能的测试等;第五章综合性和设计性实验,重点培养学生的自主设计、动手、工程实践、创新和分析总结实践的能力。

本书可作为理工院校高分子各专业的高分子科学实验教材,也可供从事高分子材料研究、开发和应用的工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学实验/李树新等编. —北京:中国石化出版社,2008
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-80229-543-8

I. 高… II. 李… III. 高分子材料-实验-高等学校-教材 IV. TB324-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 037576 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化(北京)发展有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 16.5 印张 410 千字
2008 年 4 月第 1 版 2008 年 4 月第 1 次印刷
定价:30.00 元

前 言

为了适应 21 世纪人才培养的需要,更好地培养高分子科学与高分子材料工程方面人才。《高分子科学实验》在经过多年教学实践的基础上,参考国内外有关高分子教程及实验教材为高分子材料专业方向编写的,主要包括聚合物合成实验、材料科学基础实验、高分子材料成型加工、聚合物性能测试、综合性和设计性实验五个部分,这五部分对于培养学生的综合素质和能力要求是递进的,符合“阶梯式实践环节,使学生能力培养逐步深化”的构想,循序渐进地、全方位地培养学生的动手能力、工程实践能力和创新能力。本书特点:一是覆盖面广,适用于与高分子材料与工程课程配套的所有实践教学环节;二是实验简单易行,实验测试手段先进;三是既有基础实践能力培养,又有反映时代进步的新知识、新技术内容、新的实验方法和手段,注重对学生综合素质的培养,即能培养学生运用基础理论知识,又能提高学生高分子专业实验技能和创新能力。

本书共五章 79 个实验。第一章聚合物合成实验,主要是利用典型的自由基聚合、阳离子聚合、逐步聚合、共聚合、基团转移聚合等聚合方法合成通用型高分子材料和功能高分子材料;第二章材料科学基础实验,主要是对高分子材料分子量、分子量分布、微观结构、组成、晶体的粒度、形态、热性能等性能分析;第三章高分子成型加工实验,主要是注重塑料和橡胶的制造加工方法实验,同时也兼顾了复合材料的制造加工;第四章聚合物的性能测试,主要涉及了高分子材料的热性能、电性能、力学性能等,实验的可操作性强和实用性强;第五章是综合性和设计性实验,开设综合性实验和设计性实验比较多,这种综合实验是生产全过程的一种模拟,学生可以在各个环节上亲自动手,体验和真正理解理论上所讲的高分子材料成型加工技术。设计性实验根据将原料制成合格产品的总要求,培养学生自主进行设计、自己动手操作实验、观察和分析总结实践的能力。

《高分子科学实验》教材由北京石油化工学院李树新编写实验 1~15、16~21、31、51、67、68、附录;北京工商大学王佩璋编写实验 35~50、65、72~79;许晓迪编写实验 56~64;陆晓中编写实验 32~34、70;杨明山编写实验 66、71;商育伟编写实验 27~30;金玉顺编写实验 22~26;孙晓民编写实验 52~55。

本书得到学院各级领导和许多教师的帮助,在此深表谢意,由于水平有限,书中有不妥之处,希望批评指正。

编者

2008 年 1 月

目 录

第一章 聚合物的合成实验	(1)
实验 1 苯乙烯的悬浮聚合	(1)
实验 2 苯乙烯的溶液聚合	(2)
实验 3 苯乙烯的乳液聚合	(4)
实验 4 苯乙烯的阳离子聚合	(5)
实验 5 异丁烯的阳离子聚合	(7)
实验 6 醋酸乙烯酯的乳液聚合	(9)
实验 7 聚乙烯醇缩甲醛的制备	(11)
实验 8 不饱和聚酯树脂的制备	(12)
实验 9 酚醛树脂的制备	(14)
实验 10 环氧树脂的制备	(16)
实验 11 尼龙 -66 的制备	(18)
实验 12 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合制备有机玻璃板	(20)
实验 13 甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合	(22)
实验 14 膨胀计法测定甲基丙烯酸甲酯自由基聚合反应速率	(23)
实验 15 异丁烯 - 苯乙烯嵌段共聚物的制备	(26)
第二章 材料科学基础实验	(29)
实验 16 端基分析法测定聚合物的相对分子质量	(29)
实验 17 黏度法测定聚合物的相对分子质量	(31)
实验 18 凝胶渗透色谱法测定聚合物相对分子质量及相对分子质量分布	(34)
实验 19 光散射法测定聚合物相对分子质量及相对分子质量分布	(38)
实验 20 蒸气压渗透法测定聚合物的相对分子质量	(42)
实验 21 渗透压法测定聚合物的相对分子质量	(44)
实验 22 用扫描电子显微镜观察聚合物形态结构	(49)
实验 23 红外光谱法测定聚合物的结构	(53)
实验 24 紫外分光光度法测定聚合物的共聚组成	(58)
实验 25 裂解气相色谱法测定共聚物的组成	(61)
实验 26 激光散射法测定粒度和粒度分布	(65)
实验 27 偏光显微镜观察聚合物球晶形态	(67)
实验 28 溶胀法测定聚合物的溶度参数和交联度	(69)
实验 29 差示扫描量热法测聚合物的玻璃化转变温度	(71)
实验 30 聚合物的热重测定	(74)
实验 31 聚合物双折射的测定	(76)
第三章 高分子材料成型加工实验	(79)
实验 32 橡胶塑炼工艺实验	(79)

实验 33	橡胶混炼工艺实验	(81)
实验 34	橡胶硫化工艺实验	(84)
实验 35	软聚氯乙烯的片材压制加工成型	(86)
实验 36	软聚氯乙烯的片材压延加工成型	(92)
实验 37	半硬质聚氯乙烯片材挤出加工成型	(96)
实验 38	硬聚氯乙烯异型材的挤出成型	(100)
实验 39	PVC 注射成型实验	(104)
实验 40	PVC 蘸塑成型实验	(107)
实验 41	聚乙烯管的挤出成型	(108)
实验 42	聚乙烯吹塑薄膜成型	(110)
实验 43	聚乙烯瓶中空成型	(114)
实验 44	单向拉伸彩带的成型	(117)
实验 45	聚丙烯流延薄膜加工成型	(119)
实验 46	热塑性塑料注射成型	(121)
实验 47	酚醛塑料的模压成型	(125)
实验 48	玻璃钢(FRP)制品手糊成型	(129)
实验 49	塑料挤出造粒工艺实验	(130)
实验 50	人造大理石的制备实验	(134)
第四章	聚合物的性能测试	(137)
实验 51	橡胶门尼黏度的测定	(137)
实验 52	橡胶硫化曲线的测定	(139)
实验 53	橡胶威氏可塑度测定	(143)
实验 54	塑料电性能的测定	(146)
实验 55	塑料维卡软化点温度测定	(148)
实验 56	塑料熔体流动速率的测定	(149)
实验 57	塑料简支梁冲击性能测试实验	(151)
实验 58	塑料悬臂梁冲击性能测试实验	(154)
实验 59	塑料热变形温度测定实验	(157)
实验 60	塑料弯曲性能测试实验	(160)
实验 61	塑料拉伸性能测试实验	(164)
实验 62	塑料氧指数测试实验	(170)
实验 63	高聚物温度 - 形变曲线的测定	(172)
实验 64	共混聚合物材料的动态热力学分析	(175)
实验 65	聚合物的流变性能实验	(179)
实验 66	介电常数、介电损耗的测定	(183)
第五章	综合与设计性实验	(187)
实验 67	甲基丙烯酸甲酯聚合的综合实验	(187)
实验 68	苯乙烯 - 异戊二烯嵌段共聚物综合实验	(190)
实验 69	苯乙烯 - 丁二烯共聚物的实验设计	(195)
实验 70	天然橡胶配方设计实验	(201)

实验 71	环氧树脂模塑料配方设计	(209)
实验 72	耐低温冲击 PVC 型材设计实验	(214)
实验 73	发泡 PVC 仿木型材的设计实验	(217)
实验 74	汽车保险杠用改性聚丙烯配方设计实验	(219)
实验 75	高抗冲型 PP 机壳的设计实验	(221)
实验 76	高填充 PP 一次性杯子的设计实验	(223)
实验 77	玻璃纤维增强 PP 机壳的设计实验	(226)
实验 78	耐老化防雾 LDPE 大棚膜的设计实验	(229)
实验 79	淀粉基降解一次性餐盒的设计实验	(231)
附录	(235)
附录 1	常用单体的性质及精制	(235)
附录 2	常用引发剂的性质及精制	(237)
附录 3	常用溶剂的性质及精制	(238)
附录 4	常见单体物理常数表	(239)
附录 5	常用溶剂物理常数表	(240)
附录 6	常见聚合物的物理常数表	(242)
附录 7	常见聚合物的英文缩写、英文名称	(244)
附录 8	聚合物分级用的溶剂和沉淀剂	(245)
附录 9	增塑剂的溶解度参数	(246)
附录 10 - 1	常用加热介质的沸点	(247)
附录 10 - 2	常用冷却介质的配制	(247)
附录 10 - 3	常用干燥剂的性质	(248)
附录 11	常用引发剂的重要参数	(248)
附录 12	常见引发剂的链转移常数 C_1	(249)
附录 13	溶剂(调节剂)的链转移常数 $C_s(60^\circ\text{C})$	(250)
附录 14	单体的链转移常数 C_M	(250)
附录 15	自由基共聚反应单体的竞聚率	(250)
附录 16	聚合物的特性黏数 - 相对分子质量关系式 $[\eta] = KM^\alpha$ 的参数	(251)
参考文献	(254)

第一章 聚合物的合成实验

实验1 苯乙烯的悬浮聚合

一、实验目的

1. 了解苯乙烯自由基悬浮聚合的基本原理；
2. 掌握苯乙烯悬浮聚合的操作方法；
3. 了解各种操作条件如分散剂、升温速度、搅拌速度等对悬浮聚合的影响。

二、实验原理

不溶于水的单体以小液滴状态悬浮在水中进行的聚合反应叫悬浮聚合。悬浮聚合通常是依靠激烈的机械搅拌使含有引发剂的单体分散成直径为 0.01 ~ 5mm 的单体液滴而悬浮于水中。这样，每一个小液滴内，单体的聚合过程与本体聚合相似，因小液滴的粒径小而且水的黏度低，所以传热效果良好，整个聚合体系的温度比较容易控制。因为悬浮体系在热力学上不稳定，故须搅拌和加入悬浮稳定剂以维持稳定。

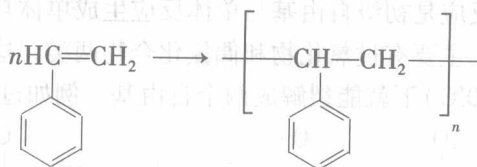
悬浮聚合的配方一般至少有四个组分，即单体、引发剂、水和悬浮稳定剂。

单体—不溶于水，如苯乙烯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯等。

引发剂—溶于单体，如过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等。

悬浮稳定剂有两种：(1)水溶性的有机高分子，如明胶、甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酸盐(或聚甲基丙酸盐)等。这种稳定剂的作用机理主要是吸附在液滴表面，形成一层保护层，同时使介质黏度增加，妨碍液滴间的黏合。并且还使表面张力界面张力降低，使液滴变小。(2)不溶于水无机盐粉末，碳酸钙、碳酸镁、磷酸钙和滑石粉等。它们的作用机理是细粉末吸附在液滴表面，起着机械隔离作用，防止液滴的黏合。反应结束后，可通过酸洗及水洗，除去这类无机盐。

苯乙烯是一种比较活泼的单体，容易进行聚合反应，其反应历程如下：



三、主要仪器及试剂

1. 仪器：三口烧瓶，球形冷凝管，搅拌器，调压器，加热器，温度计，布氏漏斗。
2. 试剂：苯乙烯(St)，聚乙烯醇(PVA)，过氧化苯甲酰(BPO)。

四、实验步骤

1. 按图 1-1 安装聚合装置，取 250mL 三口烧瓶置于铁架上，装上电动搅拌器、温度计、球形冷凝管及加热器。
2. 称取 1.0g 聚乙烯醇，量取 100mL 去离子水，加入到 250mL 三口烧瓶中，开动搅拌并升温至 90℃，保温 2h，使聚乙烯醇完全溶解。
3. 称取过氧化苯甲酰 0.45g，量取 40mL 苯乙烯，室温完全溶解后，倒入上述三口烧瓶

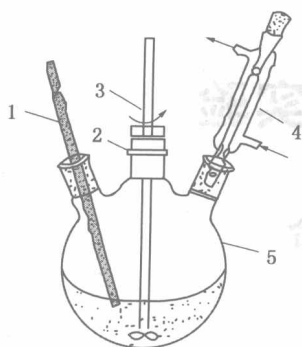


图 1-1 聚合装置示意图

- 1—温度计；2—聚四氟
乙烯密封塞；3—搅拌器；
4—球形冷凝管；5—三口烧瓶

内。并缓慢加热升温至 90℃。

4. 保持此温度并以适当的搅拌速度搅拌 4~5h，待无回流现象时，停止反应。

5. 反应完毕后，冷却至室温。将粒状物用布氏漏斗过滤，用水洗 3~4 次，抽干后，放入 50℃ 烘箱中烘干，称重。

五、实验结果的计算与讨论

1. 每隔 15min 记录一次搅拌速度、聚合温度等。
2. 产品称重，并计算转化率。
3. 如有条件可用激光粒度仪测量粒状物的直径。

注：

(1) 由于苯乙烯单体中常加有阻聚剂和含有杂质，使用之前需先精制，方法见附录 1。

(2) 得到珠状聚合物与搅拌速度关系密切，搅拌太激烈时，易生成砂粒状聚合物；搅拌太慢时，易产生结块，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。

六、思考题

1. 影响粒径大小的因素有哪些？如何控制悬浮聚合产物粒径大小？
2. 用悬浮聚合法聚合，聚合单体的特点是什么？

实验 2 苯乙烯的溶液聚合

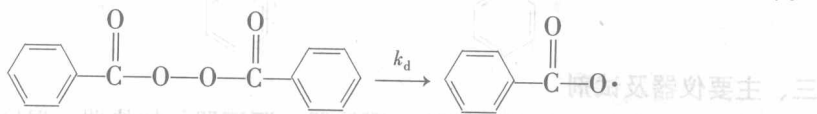
一、实验目的

1. 了解自由基聚合机理；
2. 掌握苯乙烯自由基溶液聚合方法。

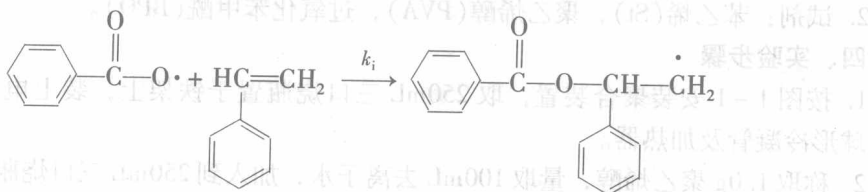
二、实验原理

自由基聚合反应属于链锁聚合反应，活性中心是自由基，一般分为链引发、链增长、链终止或链转移等几个基元反应。

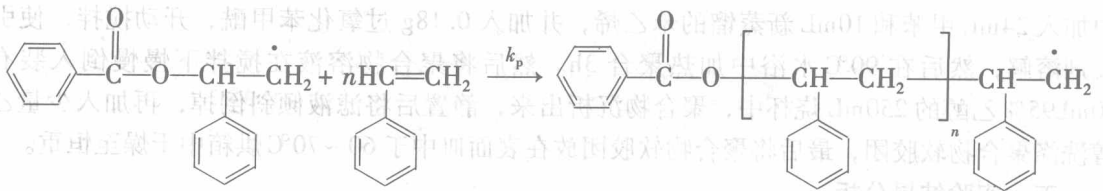
(1) 链引发—链引发反应是初级自由基与单体反应生成单体自由基的过程。能产生初级自由基的物质称为引发剂，主要有过氧化物和偶氮化合物两类，这些化合物的分子结构中有弱键，在较低温度(40~100℃)下就能裂解成两个自由基。例如过氧化苯甲酰的分解。



初级自由基与一分子苯乙烯单体反应生成自由基。

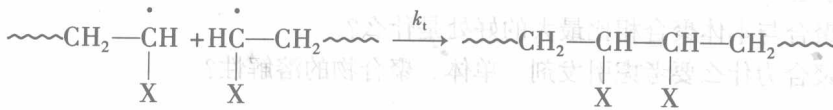


(2) 链增长—单体自由基与单体继续反应，增长速率极快，在 0.01~10s 内，就能使聚合度达到 $10^3 \sim 10^4$ 。

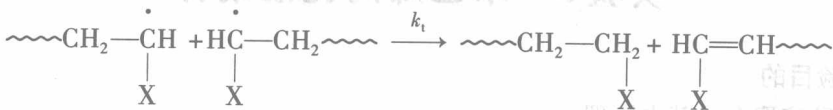


(3) 链终止—自由基终止反应通常为双基终止,可分为偶合终止与歧化终止。

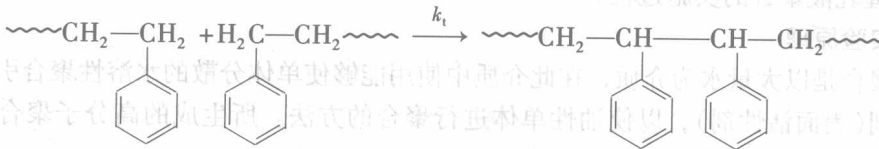
偶合终止



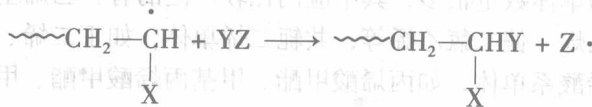
歧化终止



苯乙烯自由基溶液聚合中链终止反应在一般温度(40~100℃)下,通常是偶合终止。



(4) 链转移—自由基聚合反应中还可以有链转移,这是因为大分子自由基有可能从单体、溶剂或引发剂分子上夺取一个原子或原子团而转移。



若转移所产生的自由基活性与原来自由基活性相近,则继续引发、增长,结果使聚合速率保持不变,聚合物相对分子质量降低。若转移所产生的自由基活性与原来自由基活性相比,活性减低或失去活性,则会出现缓聚或阻聚现象。由于苯乙烯受热时易聚合,在保存时常加入二酚类化合物等阻聚剂,所以在苯乙烯聚合体系中必须除掉上述阻聚剂。

三、主要仪器及试剂

1. 仪器:三口烧瓶,球形冷凝管,搅拌器,温度计,量筒,烧杯,水浴锅。

2. 试剂:苯乙烯,甲苯,过氧化苯甲酰(BPO),乙醇,按照表1-1的用量准备试剂。

表1-1 苯乙烯溶液聚合加料量

药品	质量分数/份	实际加入量
苯乙烯(精制)	30	10mL
甲苯	70	24mL
过氧化苯甲酰	0.6	0.18g

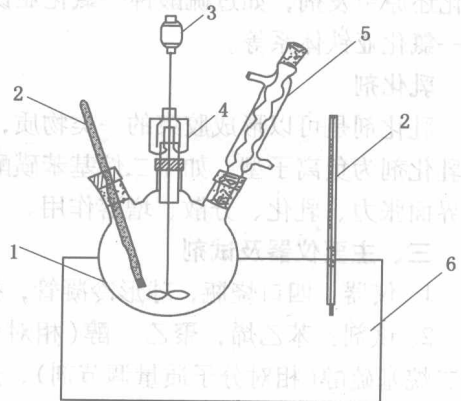


图1-2 苯乙烯溶液聚合实验装置

1—三口烧瓶; 2—温度计; 3—搅拌器;

4—液封; 5—球形冷凝管; 6—水浴锅

四、实验步骤

按图1-2安装聚合装置,在100mL三口烧瓶

中加入 24mL 甲苯和 10mL 新蒸馏的苯乙烯，并加入 0.18g 过氧化苯甲酰，开动搅拌，使引发剂溶解，然后在 90℃ 水浴中加热聚合 3h。然后将聚合物溶液在搅拌下慢慢倒入装有 50mL 95% 乙醇的 250mL 烧杯中，聚合物沉析出来，静置后将滤液倾斜倒掉，再加入少量乙醇洗涤聚合物软胶团，最后将聚合物软胶团放在表面皿中于 60 ~ 70℃ 烘箱中干燥至恒重。

五、实验结果分析

计算聚合物的转化率。

六、思考题

1. 溶液聚合与本体聚合相比最大的好处是什么？
2. 溶液聚合为什么要考虑引发剂、单体、聚合物的溶解性？

实验 3 苯乙烯的乳液聚合

一、实验目的

1. 了解乳液聚合的基本原理；
2. 掌握乳液聚合的实施过程。

二、实验原理

乳液聚合是以大量水为介质，在此介质中使用能够使单体分散的水溶性聚合引发剂，并添加乳化剂(表面活性剂)，以使油性单体进行聚合的方法。所生成的高分子聚合物为微细的粒子悬浮在水中的乳液。

单体

能进行乳液聚合的单体数量很多，其中应用比较广泛的有：乙烯基单体，如苯乙烯、乙烯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯等；共轭二烯单体，如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等；丙烯酸及甲基丙烯酸系单体，如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯等。

引发剂

与悬浮聚合不同，乳液聚合所用的引发剂是水溶性的，而且由于高温不利于乳液的稳定，引发体系产生自由基的活化能应当很低，使聚合可以在室温甚至更低的温度下进行，常用的乳液聚合引发剂有：热分解引发剂，如过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、过硫酸钾 $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ ；氧化还原引发剂，如过硫酸钾—氯化亚铁体系、过硫酸钾—亚硫酸氢钠体系、异丙苯过氧化氢—氯化亚铁体系等。

乳化剂

乳化剂是可以形成胶束的一类物质，在乳液聚合中起着重要作用，常见的乳液聚合体系的乳化剂为负离子型，如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等。乳化剂具有降低表面张力和界面张力、乳化、分散、增溶作用。

三、主要仪器及试剂

1. 仪器：四口烧瓶，球形冷凝管，搅拌器，固定夹及铁架，恒温水浴，烧杯。
2. 试剂：苯乙烯，聚乙二醇(相对分子质量为 300)，十二烷基苯磺酸钠，氢氧化钠，十二烷基硫醇(相对分子质量调节剂)，过硫酸钾，硫酸铝，盐酸，甲醇。

四、实验步骤

1. 在装有搅拌器、球形冷凝管和氮气进出导管的 250mL 四口烧瓶中加入 90mL 去离子水，以鼓泡的方式将氮气通入水中搅拌。

2. 10min 后加入 0.05gNaOH, 溶解后加入 0.2g 十二烷基苯磺酸钠。加热使反应混合物恒温在 50℃。

3. 加入 50mL 新蒸馏的苯乙烯单体和 1.5mL 相对分子质量为 300 的聚乙二醇, 再加入两滴十二烷基硫醇和 0.25g 过硫酸钾。50℃ 下聚合 3~4h, 即得苯乙烯的乳液聚合物。

4. 产率的计算, 将聚合物乳液转移至一个 500mL 的烧杯中, 一边搅拌一边加入 5mL 2.5% 的硫酸铝水溶液以破坏胶乳, 然后在搅拌下加入 25mL 1mol/L 的盐酸, 将凝聚下来的聚合物转移至另一 500mL 烧杯中, 先用甲醇将聚合物洗两次, 每次用甲醇 50mL。再用去离子水洗两次, 每次可用水 100mL。洗后的聚合物在 80℃ 烘箱中干燥至恒重, 计算产率。

注:

洗涤聚合物时应避免激烈搅拌, 以免产物再乳化。

五、思考题

1. 与其他聚合方法相比较, 乳液聚合的特点是什么? 有何缺点?
2. 乳化剂的分类及作用如何?

实验 4 苯乙烯的阳离子聚合

一、实验目的

1. 掌握进行阳离子聚合的实验方法;
2. 了解阳离子聚合中催化剂的作用原理。

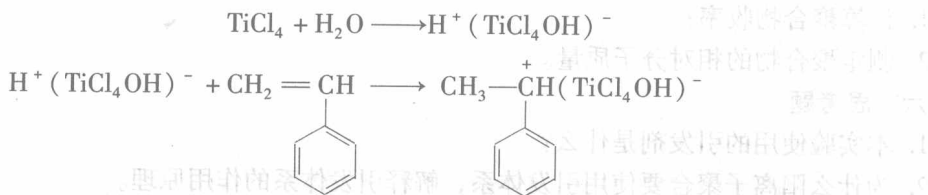
二、实验原理

某些烯类单体可以发生阳离子聚合。当分子内双键碳原子带有较强的给电子基团时, 尤其适合进行阳离子聚合。一些环醚如环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃等也能发生阳离子聚合。在阳离子聚合中, 链增长活性中心为阳离子, 所用催化剂是一些亲电试剂, 如 HCl、H₂SO₄、HClO₄、CF₃COOH、ClSO₃、FSO₃H 等都可以提供 H⁺ 以引发阳离子聚合; BF₃、AlCl₃、SbCl₅、FeCl₃ 等 Lewis 酸可作为阳离子聚合的共催化剂。在一般情况下, 若聚合体系有催化剂存在, 而无 Lewis 酸共催化剂时往往不发生聚合, 只有加入共催化剂后聚合才能发生。这是因为 Lewis 酸与催化剂先形成不稳定的络合物, 这种络合物进一步分解生成 H⁺ 及烷基正离子, 产生了真正的活性中心, 从而引发单体聚合。可作为催化剂的有水、醇、醚及卤代烷等, 与共催化剂组成引发中心。

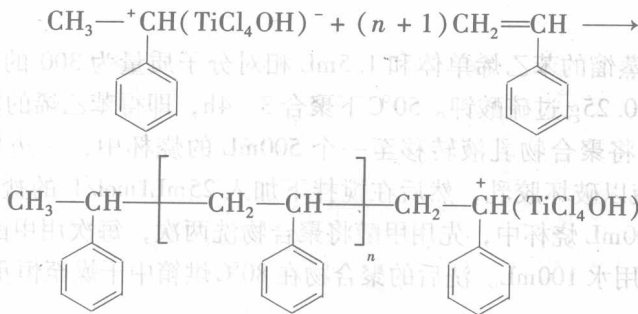
对于某一催化剂, 当选用不同的共催化剂时, 其催化活性往往是不同的, 且二者的比例不同对聚合速率及相对分子质量也会产生影响。

阳离子活性链由于不能发生双分子终止反应, 所以链转移是其活性链终止的主要方式。本实验以苯乙烯为单体, 环己烷作溶剂, 溶剂中残存的少量水为催化剂、四氯化钛为共催化剂进行阳离子聚合。其反应式为:

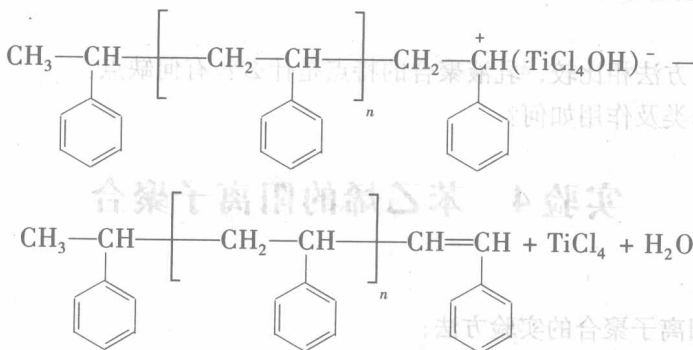
(1) 链引发



(2) 链增长



(3) 链终止



三、主要仪器及试剂

1. 仪器：聚合瓶，注射器，真空泵，烧杯。

2. 试剂：苯乙烯(St)，环己烷(C_6H_{12})，四氯化钛(TiCl_4)，甲醇(CH_3OH)。

四、实验步骤

1. 将干净的 100mL 聚合瓶在烘箱中烘干，取出后趁热塞上翻口橡皮塞，连接到抽真空系统上、充氮，交替进行 3 次后，用注射器依次加入 30mL 环己烷、10mL 精制的苯乙烯，轻轻摇动聚合瓶，使反应物分散均匀，然后浸入事先预备好的 25℃ 水浴中 10min。

2. 用注射器加入 0.1mL TiCl_4 ，轻轻摇动聚合瓶，使反应物与共催化剂充分接触，保持水浴 25℃，反应 2h，用注射器加入 5mL 甲醇终止聚合反应。然后将聚合物溶液倒入盛有 100mL 甲醇的烧杯中，边倒边搅拌(勿将溶液溅在手上)。用 5mL 甲醇冲洗聚合瓶，冲洗液也一并倒入烧杯中。搅拌 5 min 后，聚合物呈疏松状沉淀析出，用布氏漏斗抽滤，晾干后放入 70~80℃ 烘箱中烘 2h，称重计算产率。

注：

(1) TiCl_4 久置后颜色变深，这时要重新减压蒸馏。

(2) 聚合物有时出现块状沉淀，这时可作如下处理：先把粉末状沉淀及甲醇倒入布氏漏斗中抽滤，留下的黏稠物中，再加入 20~25mL 甲醇，不停地搅拌，直至聚合物成为疏松状沉淀。

五、实验结果讨论

1. 计算聚合物收率；

2. 测定聚合物的相对分子质量。

六、思考题

1. 本实验使用的引发剂是什么？

2. 为什么阳离子聚合要使用引发体系，解释引发体系的作用原理。

实验5 异丁烯的阳离子聚合

一、实验目的

1. 深入理解阳离子聚合机理，掌握阳离子聚合的特点；
2. 了解异丁烯阳离子聚合引发体系的组成；
3. 学习低温聚合的操作技术。

二、实验原理

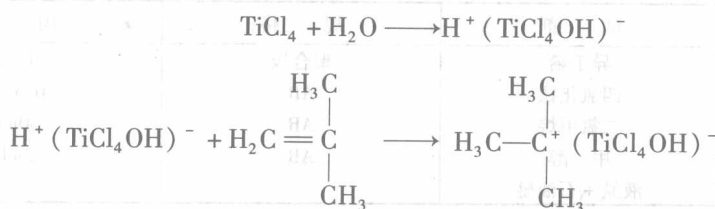
可以进行阳离子聚合的单体主要有三种：①含有供电子基团的单体，如异丁烯和烷基乙烯基醚；②共轭二烯烃，如苯乙烯、丁二烯和异戊二烯等；③环状单体，如四氢呋喃。其中异丁烯是最典型的阳离子聚合单体。

阳离子聚合中的引发体系分为两部分：主引发剂和共引发剂。其中，主引发剂是体系中提供阳离子活性中心的试剂，如体系中所含的微量水和其他杂质如氯化氢等，也可以是外加的活泼的卤化物、醇等。共引发剂为 Lewis 酸，如三氯化铝、四氯化钛、三氟化硼等。二者经反应形成阳离子活性中心。

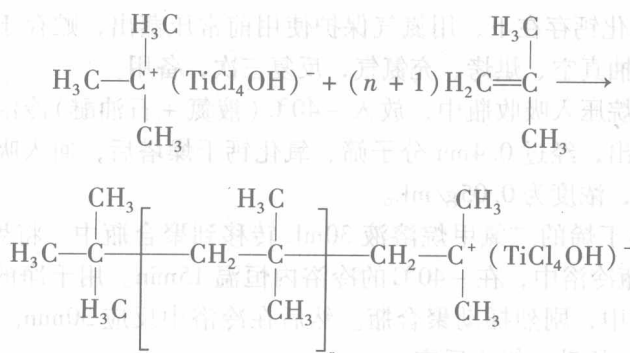
水既可以是聚合反应的引发剂，同时也是聚合反应的终止剂，这完全取决于体系中水的含量。当体系中仅含有微量的水时，它是引发剂。所以阳离子聚合所用的试剂必须经过干燥处理，经过处理后的单体在溶剂中依然会含有微量的水分，这就足够用于引发聚合反应。当体系中水的含量过多时，水就会破坏 Lewis 酸而成为一种终止剂使聚合反应终止。

阳离子聚合反应包括链引发、链增长、链终止三个基元反应。以四氯化钛引发异丁烯为例，各步基元反应如下：

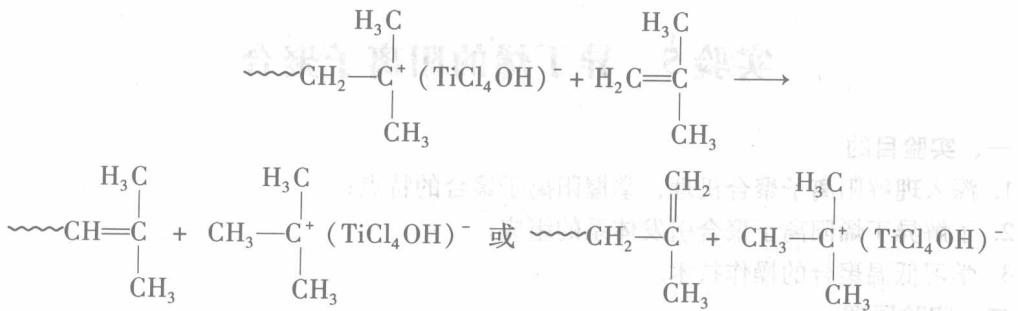
链引发：



链增长：



链终止：阳离子聚合反应中的链终止反应主要是终止增长链，而不终止动力学链，也就是链转移反应。



阳离子的链转移反应形式多样,影响因素复杂,而且链转移反应十分容易发生,如向单体、引发剂、溶剂的链转移及链的重排等。链转移反应严重地影响了聚合物的相对分子质量,降低温度是控制链转移反应、提高聚合物相对分子质量的有效方法。聚合温度在室温到0℃左右,只能得到相对分子质量几百到几千的产物,随着聚合反应温度降低,所得产物的相对分子质量升高,在-100℃左右,聚异丁烯的相对分子质量可以达到几百万。

异丁烯聚合的主要特点是反应速度非常快,产生大量的热。工业上常用的调节聚合反应速度的方法是控制共引发剂的加入速度。聚合方法常采用溶液聚合或淤浆聚合。

三、主要仪器及试剂

1. 仪器:吸收瓶(如图1-3所示),聚合瓶(如图1-4所示),注射器0.5mL、5mL各一支,烧杯,保温瓶,净化体系一套。

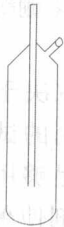


图1-3 吸收瓶



图1-4 聚合瓶

2. 试剂:见表1-2。

表1-2 异丁烯聚合试剂用量

名称	试剂	规格	用量
单体	异丁烯	聚合级	1.5g
共引发剂	四氯化钛	AR	0.3mL
溶剂	二氯甲烷	AR	30mL
终止剂	甲醇	AR	3mL
冷浴	液氮+石油醚		

四、实验步骤

1. 二氯甲烷在氯化钙存在下,用氮气保护使用前常压蒸出,贮存于吸收瓶中备用。将聚合瓶接入净化体系抽真空、烘烤、充氮气,反复三次,备用。

用氮气将二氯甲烷压入吸收瓶中,放入-40℃(液氮+石油醚)冷浴中冷却,将异丁烯气体从钢瓶中慢慢放出,经过0.4nm分子筛、氧化钙干燥塔后,通入吸收瓶中。配制成异丁烯的二氯甲烷溶液,浓度为0.05g/mL。

2. 取配制好的异丁烯的二氯甲烷溶液30mL转移到聚合瓶中。将聚合瓶放入盛有(液氮+石油醚)的保温瓶冷浴中,在-40℃的冷浴内恒温15min。用干净的注射器抽取0.3mL四氯化钛注入聚合瓶中,剧烈摇动聚合瓶。然后在冷浴中反应30min。用注射器抽取甲醇3mL,加入聚合瓶中,摇动,终止反应。

3. 将终止后的反应溶液倒入烧杯中,不断向烧杯中加入甲醇直至白色的聚合物沉淀出来。倒出上层的溶液,将所剩的聚合物在60℃的真空烘箱中干燥至恒重,测定产率。

五、实验结果与讨论

1. 计算聚合物收率；
2. 测定聚合物的相对分子质量。

六、思考题

1. 本实验所用的引发体系是什么？
2. 在实验过程中，冷浴是如何实现的？在操作中应注意些什么？

实验6 醋酸乙烯酯的乳液聚合

一、实验目的

1. 了解乳液聚合的原理；
2. 学习典型的乳液聚合的实施过程；

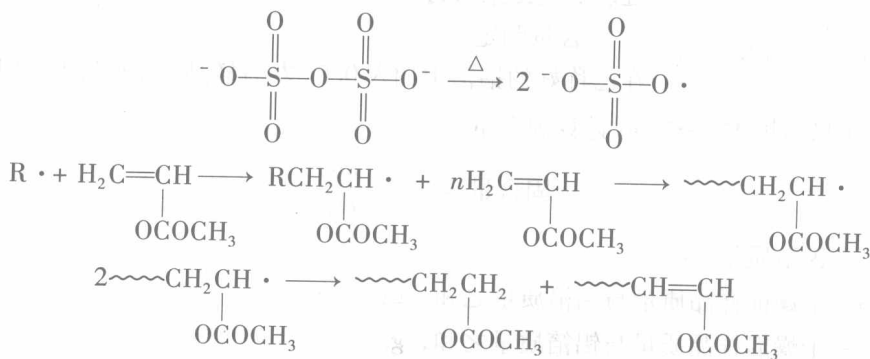
二、实验原理

在乳液聚合中，有两种粒子成核过程，即胶束成核和均相成核。醋酸乙烯酯是水溶性较大的单体，28℃时在水中的溶解度为2.5%，因此它主要以均相成核形成乳胶粒。所谓均相成核即水相聚合生成的短链自由基在水相中沉淀出来，沉淀粒子从水相和单液滴吸附乳化剂分子而稳定，接着又扩散入单体，形成乳胶粒的过程。

醋酸乙烯酯乳液聚合最常用的乳化剂是非离子型乳化剂聚乙烯醇。聚乙烯醇主要起保护胶体作用，防止粒子相互合并。由于其不带电荷，对环境和介质的pH不敏感，但是形成的乳胶粒较大。而阴离子型乳化剂，如烷基磺酸钠 RSO_3Na ($\text{R} = \text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$) 或烷基苯磺酸钠 RPhSO_3Na ($\text{R} = \text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$)，由于乳胶粒外负电荷的相互排斥作用，使乳液具有较大的稳定性，形成的乳胶粒子小，乳液黏度大。本实验将非离子型乳化剂和离子型乳化剂按一定比例混合使用，以提高乳化效果和乳液的稳定性，改善聚合物粒子的大小和分布。非离子型乳化剂使用聚乙烯醇和OP-10，主要起保护胶体作用；而离子型乳化剂选用十二烷基磺酸钠，可减小粒径，提高乳液的稳定性。

醋酸乙烯酯乳液聚合机理与一般乳液聚合机理相似，由于醋酸乙烯酯在水中的溶解度为2.5%，相对于甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯等单体溶解度较高，而且容易水解，产生的醋酸会干扰聚合，因此具有一定的特殊性。

醋酸乙烯酯胶乳广泛应用于建材、纺织、涂料等领域，主要作为黏合剂使用，既要具有较好的黏结性，而且要求黏度低、固含量高、乳液稳定。聚合反应采用过硫酸盐为引发剂，按自由基聚合的反应历程进行聚合，主要的聚合反应式如下：



为使反应平稳进行，单体和引发剂均需分批加入。本实验分两步加料反应，第一步加入少许的单体、引发剂和乳化剂进行预聚合，可生成颗粒很小的乳胶粒子。第二步，继续滴加单体和引发剂，在一定的搅拌条件下使其在原来形成的乳胶粒子上继续长大。由此得到的乳胶粒子，不仅粒度较大，而且粒度分布均匀。这样保证了胶乳在高固含量的情况下，仍具有较低的黏度。

三、主要仪器及试剂

1. 仪器：四口烧瓶，球形冷凝管，温度计，搅拌器，滴液漏斗，恒温水浴。
2. 试剂：见表 1-3。

表 1-3 醋酸乙烯酯聚合试剂用量

名称	试剂	规格	用量
单体	醋酸乙烯酯	聚合级	70g
乳化剂	聚乙烯醇	工业级-1788	6g
	十二烷基磺酸钠	AR	1g
	OP-10		1g
引发剂	过硫酸铵	AR	1g
	邻苯二甲酸二丁酯	AR	6mL
	去离子水		90mL

四、实验步骤

1. 实验装置如图 1-5 所示，将 250 mL 四口烧瓶中装好搅拌器、球形冷凝管、滴液漏斗和温度计。首先加入 6g 聚乙烯醇和 90 mL 去离子水。开动搅拌，水浴加热，使温度升至 80℃，将聚乙烯醇完全溶解。

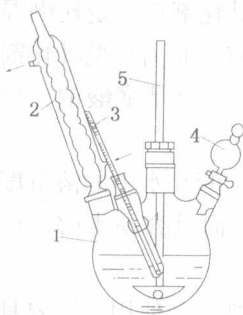


图 1-5 乳液聚合装置

- 1—四口烧瓶；2—球形冷凝管；3—温度计；
4—滴液漏斗；5—搅拌器

2. 降温至 70℃，依次加入 1g 十二烷基磺酸钠、1g OP-10 和 20g 醋酸乙烯酯，1g 过硫酸铵溶解于 5mL 去离子水，取 2.5mL 加入到四口烧瓶中。反应 30min 后，加入剩余的 2.5mL 过硫酸铵，并开始滴加剩余单体 50g。滴加速度控制在 30~40 滴/min，滴加时注意控制反应温度不变，大约 2h 内滴加完。

3. 单体滴加完后，继续恒温反应 0.5h。反应过程中，由于引发剂的分解导致溶液呈酸性，此时加入饱和碳酸氢钠溶液调节溶液 pH 为 4~6。再加入 6mL 邻苯二甲酸二丁酯，搅拌 20min。将反应体系降至室温，出料。

五、实验结果与讨论

1. 固含量测定

在已称好的铝箔中加入 0.5g 左右样品(精确至 0.0001g)，放在平面电炉上烘烤至恒重。按下式计算固含量：

$$\text{固含量} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

式中 m_0 ——铝箔质量，g；

m_1 ——干燥前样品质量与铝箔质量之和，g；

m_2 ——干燥后样品质量与铝箔质量之和，g。