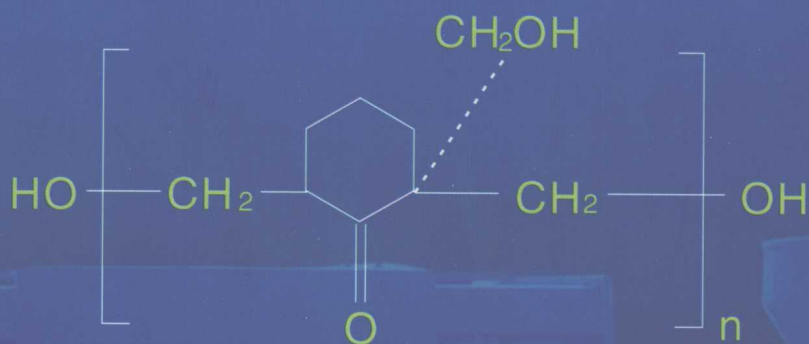


高分子材料与工程

专业实验教程

王 忠 李雷权 付 蕾 董金虎 陈立贵 编写
冯小明 郭从盛 审稿



陕 西 人 民 出 版 社

高分子材料与工程专业实验教程

王忠 李雷权 付蕾 董金虎 陈立贵 编写

冯小明 郭从盛 审

陕西人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料与工程专业实验教程 / 王忠等编. — 西安:
陕西人民出版社, 2007

ISBN 978-7-224-08159-6

I. 高… II. 王… III. ①高分子材料 - 高等学校 - 教材
②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(2007)第 139168 号

高分子材料与工程专业实验教程

编 者 王 忠等

出版发行 陕西人民出版(西安北大街 147 号 邮编:710003)

印 刷 汉中天汉印务有限责任公司

开 本 787 × 1092mm 16K 18.5 印张

字 数 416 千字

版 次 2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷

印 数 1-800

书 号 ISBN 978 7-224-08159-6

定 价 26.00 元

内容提要

本书主要分为七章，第一章主要介绍高分子材料与工程实验的基础知识以及实验中的注意事项和安全常识等；第二章化工原理实验除了验证化工过程中的一些基本理论外，还有与化工工程、技术问题紧密结合的综合性实验；第三章主要是高分子化学中最基本、最常用的聚合反应实验；第四章高聚物的表征及性能分析实验，主要包括了高聚物分子量的测定、结晶速度的测定、聚合物形态的观察以及聚合物官能团的鉴定等；第五章高分子材料的成型与加工实验，它主要包括了各种塑料的成型工艺、塑料模具的拆装；第六章高分子材料的性能测试实验，主要包括高分子材料的力学性能、电性能、热性能等；第七章综合性、设计性实验，是为了锻炼学生的综合实验能力和实验的自主设计能力而编写的，主要涉及高分子化学、高分子物理、高分子材料制备、加工改性以及高分子材料测试等各方面的实验内容，学生通过学习、实践本部分内容，可以达到综合、自主实验的目的。本书最后设有附录，给出了实验中常用的一些基础数据。

本书可用于高分子材料及相关专业的教学，也可供高分子材料专业的研究人员和工程技术人员参考使用。

前 言

工科大学教育的目的不仅仅是使学生获得知识,更重要的是培养学生的工程意识、创新意识和研究能力。实验教学是培养学生这些能力的重要手段之一。如何组织和实施实验教学以及编写适合各校培养特色的实验教材就显得尤为重要。

高分子材料与工程既是高分子学科的三个基础性分支学科之一(高分子化学、高分子物理和高分子工程),又是1998年教育部规范的本科专业名称。它包含了高分子成型加工和聚合物反应工程两部分。在这两部分中包含了大量的基础理论实验和设计应用实验及综合实验。如何使学生通过不同类型的实验来理解、巩固、灵活运用理论教学的内容以及动手能力得到提高、创新意识得到加强,一直是大家共同关注的问题之一。本教材的编写就是想在这方面做些有益的尝试。

本书的内容涵盖了高分子成型加工、聚合物反应工程中的所有基础理论实验、现代检测方法及表征实验和设计性综合性实验。本书的编写是根据我校高分子材料与工程专业课程体系改革的要求而进行的。我们将该专业原有的“课实验”全部改为“实验课”,并分为三个模块,即:基础理论实验、检测方法及表征实验、专业实验(设计性、综合性实验)。根据理论教学的进程分学期集中进行。希望这样安排后,能改变过去那种验证性、演示性的实验方法,为学生提供一个充分发挥主观能动性的平台,从而使学生在动手能力、创新能力上有所锻炼。

《高分子材料与工程专业实验》一书是由陕西理工学院高分子教研室在参阅已有的《高分子材料实验技术》、《高分子科学与材料工程实验》、《高分子材料与工程实验》等实验教材的基础上,结合我校课程体系改革的具体情况而编写的。本书第一、三章由陈立贵编写;第二章由付蕾编写;第五章由董金虎编写;第四、六、七章由王忠、陈立贵、付蕾、董金虎、李雷权等编写;附录部分由陈立贵收集整理。本书由冯小明教授、郭从盛副教授审。本书是在《材料类专业教学内容和课程体系的改革与实践》课题的资助下进行编写的,在编写过程中得到了材料科学与工程学院的大力支持,在此表示衷心感谢。

教学改革、课程体系改革是提高高等教育教学质量的永恒课题,只有不断探索和实践才能满足社会发展对人才的需求。我们在这方面也才刚刚起步,还有许多具体问题需要在实践中不断完善,加之水平有限、经验不足,难免有错误和疏漏之处,欢迎各位专家和读者不吝赐教。

编 者

2007年1月

目 录

第一章 实验基础知识

一、高分子材料实验的目的	1
二、高分子材料合成机理	2
三、高分子材料合成方法	7
四、高分子材料的分析	9
五、高分子材料实验的注意事项	24
六、高分子材料实验的安全知识	26

第二章 化工原理

实验一 流体力学综合实验	29
实验二 雷诺准数的测定	40
实验三 常压干燥实验	42
实验四 气体强制对流传热系数(给热系数)的测定	45
实验五 精馏实验	50
实验六 板框过滤实验	54
实验七 萃取实验	56

第三章 基本聚合反应

实验一 溶液聚合——三聚氰胺—甲醛树脂的合成及层压板的制作	59
实验二 聚合物的发泡——聚氨酯泡沫的合成	61
实验三 超微乳液聚合——纳米级聚苯乙烯乳液的合成	62
实验四 阴离子聚合引发剂的制备及苯乙烯的阴离子聚合反应	64
实验五 脲醛树脂的合成	66
实验六 聚乙烯醇缩甲醛的制备	67
实验七 聚己二酸乙二酯的制备及其分子量测定	68
实验八 环氧树脂的制备及环氧值的测定	71

第四章 高聚物表征与性能分析

实验一 用扫描电子显微镜观察聚合物形态	73
实验二 端基分析法测定聚合物的分子量	75
实验三 凝胶渗透色谱法测定聚苯乙烯的分子量分布	78

实验四	红外光谱法鉴定聚合物	84
实验五	用紫外可见光谱测定黄酮类化合物	88
实验六	解偏振法测定聚合物的结晶速度	91
实验七	偏光显微镜法观察聚合物球晶形态	96
实验八	平衡溶胀法测定交联聚合物的溶度参数与交联度	99
第五章 高分子材料成型加工		
实验一	热塑性塑料注塑成型实验	103
实验二	成型模具的拆装实验	107
实验三	搪塑成型实验	111
实验四	软质聚氯乙烯的混合与塑炼	113
实验五	高分子材料的磨耗实验	116
实验六	高分子材料的塑炼、混炼和硫化	121
第六章 高分子材料测试		
实验一	聚合物蠕变曲线的测定	134
实验二	聚合物温度-形变曲线的测定	136
实验三	聚合物的热重分析(TGA)	140
实验四	橡胶硫化特性实验	145
实验五	高聚物电阻系数的测定	152
实验六	高分子材料拉伸强度与断裂伸长率的测定	156
实验七	高分子材料弯曲强度的测定	163
实验八	聚合物材料冲击强度的测定	167
实验九	热塑性塑料熔体流动速率测定	171
实验十	邵氏硬度实验	178
第七章 综合性、设计性实验		
实验一	苯乙烯溶液聚合的综合实验	182
实验二	甲基丙烯酸甲酯聚合的综合实验	186
实验三	熔融缩聚反应动力学研究——聚酯反应速率常数的测定	190
实验四	膨胀计法测定高聚物的玻璃化温度	194
实验五	聚酰亚胺薄膜的制备及性能测试	199
实验六	自由基聚合反应动力学研究	202
实验七	复合材料综合实验——短切纤维增强复合材料采光罩的研制	211
实验八	高分子化工综合实验	213
实验九	差热分析	216
实验十	利用黏度法测量高聚物的分子量	223

实验十一	玻璃钢制品的制作	233
实验十二	PVC 助剂对板材性能的影响	235
实验十三	酚醛塑料的成型加工参数确定	243
附录		
附录 1	常用单体的精制	248
附录 2	常用引发剂的精制	249
附录 3	酸值的测定	251
附录 4	羟值的测定	251
附录 5	环氧值的测定	252
附录 6	缩醛的测定	253
附录 7	醇解度的测定	254
附录 8	树脂交换当量的测定	254
附录 9	红外光谱中一些基团的吸收频率	255
附录 10	一些高分子材料的密度	258
附录 11	不同气体对各种膜的透过率	259
附录 12	几种橡胶的空气渗透系数	260
附录 13	常用加热液体介质	261
附录 14	常用冷却剂的配方	262
附录 15	常用干燥剂	263
附录 16	常见聚合物的英文名称、缩写	264
附录 17	常见单体的物理常数	266
附录 18	自由基共聚的竞聚率	268
附录 19	常见的链转移常数	269
附录 20	常见聚合物的溶剂和沉淀剂	271
附录 21	常用引发剂的重要数据	274
附录 22	一些单体和聚合物的密度及折射率	277
附录 23	常见溶剂的物理参数	278
附录 24	聚合物的特性粘数—分子量关系式 ($[\eta]=KM^a$) 的常数	282
参考文献		

第一章 实验基础知识

从理论上讲, 高分子材料是一门研究高分子合成及其反应的科学; 从实践上讲, 高分子材料是一门实验性科学。正是通过这种实验性研究开发、工业化生产与理论研究的相互联系、相互促进, 高分子材料科学才得到迅速发展。纵观人类对高分子材料的研究、开发和应用, 可以清晰地看出这种实践应用与理论探索相互促进、共同发展的过程。

一、 高分子材料实验的目的

高分子材料的品种日益繁多, 通常分为塑料、橡胶、纤维、复合材料、胶黏剂和涂料等。随着现代基础理论和实验方法的迅猛发展, 高分子材料的合成工艺得以不断变化, 应用范围不断扩大。对于本专业的学生, 需要掌握产品的配方和合成工艺, 产品的性能是否符合自己的要求以及如何选择所用的高分子材料。由于使用的目的不同, 高分子材料的选择自然也就不同。显然, 了解高分子材料的性能测试、加工性能和使用特性是必要的。准确地对高分子材料进行性能测试和分析, 是评价和应用各种新型高分子材料的必然手段, 同样对研究新型高分子材料的组成与结构特点等有着重要意义。

高分子材料实验技术是提高学生动手能力必不可少的实践手段。只有通过高分子材料实验, 才有可能突破现有的基础理论和技术难关; 只有运用各种现代化实验技术手段, 才能正确认识和掌握高分子材料的微观结构与宏观性能之间的关系, 为创造新的理论打下坚实的基础。高分子材料品种已经有上万种, 人们的日常生活几乎每一天都离不开高分子材料, 尤其在现代化工业和尖端科学技术方面, 高分子材料发挥着重要的作用。所有这一切都是以高分子材料实验技术为基础, 所以, 为了研究新型高分子材料, 不断提高高分子材料的应用范围, 高分子材料实验是必不可少的。

高分子材料性能测试技术是控制生产和科学管理生产的重要技术手段。高分子材料的生产需要通过性能测试技术选择经济、合理、先进的工艺参数和控制指标。只有通过对产品的性能分析, 才能发现生产中存在的问题, 及时进行优化、调整控制指标。因此, 产品性能测试技术在保证产品的质量和提高劳动生产率上起着巨大的作用。

众所周知, 高分子材料的性能是由其结构体系和加工技术决定的。20 世纪 80 年代, 美国国家研究委员会在其发表的《90 年代的材料科学与工程》中指出: “性质、结构与成分、实用性能以及它们之间的密切关系决定了材料科学与工程这一领域。”长期以来

人们一直是按正向思维的方式进行高分子材料的合成与加工即先通过新的合成机理和加工技术,制备一种新的高分子材料,再研究这种高分子材料的结构及相关性能,最后由高分子材料的性能去开发其所能应用的领域。随着人们对高分子材料性能要求的不断提高,按传统方式制备出的高分子材料已经不能满足生产实际需要。现在,人们根据有机合成特别是受药物设计合成的启示,提出了实行高分子材料设计合成的概念。所谓高分子材料的设计合成,是指按特定的使用要求和性能,设计出具有此种性能高分子材料的结构,再有目的的制备出此种结构的高分子材料,也就是常说的“逆向开发”。

实现高分子材料的设计合成,需要掌握已积累的高分子结构与性能、合成与结构、性能与加工等各种相互关系的大量理论、试验数据和规律。首先,可以采用数理统计方法推断能满足指定性能的高分子材料性能结构模型;其次,根据高分子材料选择适宜的单体、反应机理及制备方法,确定合适的配方和工艺参数以及适宜的加工方法等;再次,对所得高分子材料产品进行性能测试分析,以验证是否合乎目标产物要求,并进行信息反馈;最后,对合成工艺配方及加工方法进行调整,直至制备出满意的目标产物。

就目前高分子材料与工程的现状来看,要实现上述目标尚有许多工作要做。尽管在合成机理和制备方法方面近年来取得了一些成就,但是,目前所掌握的有关高分子材料结构和性能关系的信息大多是定性的、经验性的或半定量的,因而只能对某种结构或物性进行局部的设计。当然,随着分析测试手段的不断现代化,材料科学、化学、物理、生物学的发展,尤其是计算机的引入,人们对高分子材料的结构与性能之间的关系将逐步进入量化。

从高分子材料的发展史及其今后发展的方向来看,我们可以清楚的知道实验与理论相结合的重要性。牢固的掌握理论,熟练的把握实验技术,自如的进行实验设计,对每一个高分子材料专业的学生和科学工作者都是极其重要的。

二、高分子材料合成机理

1951年,Flory从聚合反应的机理和动力学角度出发,将高分子材料合成反应分为链式聚合和逐步聚合。链式聚合需先形成活性中心 R^* ,活性中心可以是自由基、阳离子、阴离子。聚合反应中存在诸如链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应,各基元反应的反应速度和活化能差别很大。链引发是形成活性中心的反应;链增长是大量单体通过与活性中心的连续加成,最终形成聚合物的过程,单体彼此间不能发生反应;活性中心与其他物质反应,生成新的聚合中心继续反应,而原有的活性中心失去活性,称为链转移;如果不生成新的活性中心,同时原有的活性中心失去活性称为链终止。

形成一个高分子的反应往往需要数小时。反应过程中,体系由分子量递增的一系列

中间产物组成。如果进一步划分,链式聚合又可按活性中心分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合等;而逐步聚合则可按动力学分为平衡缩聚和不平衡缩聚,如按大分子链结构又可分为线性缩聚和体型缩聚等。

Flory 的分类方法由于涉及高分子材料合成反应本质,得到了材料学者的青睐。尽管按照合成反应的机理进行分类有时也有不够明确的地方,但时至今日,对于新的高分子材料合成反应,人们仍然习惯于从合成反应历程进行分类,如活性聚合、开环聚合、异构聚合、基团转移聚合等。当然现在许多行的聚合反应仍可归为某类传统聚合类型,但其特征已有了明显的变化。

1. 逐步聚合

逐步聚合具有以下两个特点。一是一系列单体上所带的能相互反应的官能团形成小分子而游离于大分子链之外,而单体上相互不反应的部分则连在一起形成大分子链。利用这一特性,可以很方便的进行分子设计,即把目标产物分解为一个个的基本单元,在每个单元上连接上可相互反应的活性基团形成单体,再使单体相互反应即可得到目标产物。二是反应的逐步性,一方面由于反应的活化能高,体系中一般要加入催化剂;另一方面由于每一步反应都为平衡反应,因此影响平衡移动的因素都会影响到逐步聚合反应。

从产物的分子链结构看,缩聚可分为线型与体型缩聚两大类。

2. 连锁聚合

连锁聚合的一个重要特点是存在活性中心 R^* , 它一般是通过加入引发剂或催化剂产生的。依活性中心的不同,连锁聚合可以进一步划分为自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、配位聚合和开环聚合等。

(1) 自由基聚合

活性中心是自由基的连锁聚合成为自由基聚合。自由基聚合的特征是慢引发、快增长、有转移、速终止。

自由基聚合可采用引发剂引发、热引发、光引发等。实际中多采用引发剂引发,常用的有偶氮类引发剂、过氧类引发剂、氧化还原类引发剂等。引发剂的选择十分关键,往往决定一个聚合反应的成败。

正常情况下自由基聚合为双基终止,有偶合终止和歧化终止两种。

(2) 阴离子聚合

活性中心是阴离子的连锁聚合称为阴离子聚合。阴离子聚合的特点是快引发、慢增长、难终止。

在一定的条件下,阴离子聚合可实现无终止的活性计量聚合,即反应体系中所有活性中心同步开始链增长,不发生链终止、链转移等反应,活性中心长时间保持活性,这是阴离子聚合较之其他常规聚合的最明显优点。阴离子聚合是目前实现高分子材料设计合成的最有效手段,如可得到分子量分布极窄的聚合物等。

从理论上讲,带吸电子取代基的单体可进行阴离子聚合,但目前主要是一些共轭烯烃可通过阴离子聚合实现上述高分子设计合成。

阴离子聚合引发剂主要为 Lewis 碱,如有机碱金属化合物,选择时要注意单体与引发剂的匹配。

阴离子聚合多采用溶液聚合,所用溶剂一般为烷烃、芳烃。由于活性中心极易与活泼氢等反应,对反应各组分要求严格,需高度净化,完全隔绝并除去空气,水分等杂质,加上活性中心以多种离子对平衡的形式存在,因而阴离子聚合影响因素多,工艺复杂。

(3) 阳离子聚合

活性中心是阳离子的连锁聚合称阳离子聚合。阳离子聚合的特点是快引发、快增长、易转移、难终止

由于反应活化能低,链转移严重,为此多采用低温聚合,以得到分子量高的聚合物,所以除少数的只能进行阳离子聚合的单体外,一般不采用阳离子聚合。

阳离子聚合引发剂主要有 Lewis 酸和质子酸。阳离子聚合多采用溶液聚合,溶剂一般为极性溶剂,如卤代烷烃。其他方面与阴离子聚合类似,聚合工艺控制复杂。

(4) 配位聚合

配位聚合是指单体分子的碳-碳双键先在过渡金属催化剂的活性中心的空位上配位,形成某种形式的配位化合物,随后单体分子相继插入过渡金属-碳键中进行增长,因此称配位聚合。配位聚合最重要的是其催化体系,一般称 Ziegler-Natta 催化剂,主要特点是可以合成出立构规整聚合物。

在实际应用中,配位与离子型聚合有很多相似之处,如要求进行体系密闭,去除空气和水,原料需要精制,反应需在氮气保护下进行等。

(5) 开环聚合

环状单体在聚合过程中通过不断地开环反应形成高聚物的过程称开环聚合。

开环聚合既具有某些加成聚合的特征,也具有缩合聚合的特征。开环聚合从表面上看,也存在着链引发、链增长、链终止等基元反应。在增长阶段,单体只与增长链反应,这一点与连锁聚合相似。但开环聚合也具有逐步聚合的特征,即在逐步聚合中,平均分子量随着聚合反应的进行增长缓慢;而链缩合的整个过程中都有高聚物生成,聚合体系

中只存在高聚物、单体及少量的增长链，单体只能与增长链反应。

3. 共聚合

在链式聚合中，由两种或两种以上单体共同参与聚合的反应称为共聚合，产物称为共聚物。在逐步聚合中，将两种带有不同官能团的单体共同参与的反应称为混缩聚。在均缩聚中加入第二单体或在混缩聚中加入第三甚至第四单体进行的缩聚反应称为共缩聚。

根据聚合物的链结构，共聚物可分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物四大类。通过共聚合，可以使用有限的单体通过不同的组合得到多种多样的聚合物，满足人们的各种需要。共聚组成是决定共聚物性能的主要原因之一。不同的单体对进行共聚反应时，由于单体间的反应能力有很大差别，导致共聚行为相差很大。习惯上多用两共聚单体的竞聚率来判断其活性的大小，竞聚率(r)是均聚和共聚链增长反应速率常数之比， r 值越大，该单体越易均聚，反之，易共聚。

4. 新的聚合反应

(1) 自由基活性聚合

实现可控自由基聚合的关键在于克服以下两点：A. 要避免各种链终止和链转移反应，尽可能延长自由基的寿命，使每一根大分子链都在同样的条件下形成；B. 要控制自由基的活性及生成与消失速率，使体系中自由基活性中心数目保持在一个可控的恒定值。用于引发的自由基由于活性高，寿命一般很短，必须采取一定的措施才能不使自由基过早失活。

目前的研究主要有物理方法和化学方法。物理方法是人为的制造一个非均相体系，将链自由基用沉淀或微凝胶包住，使其在固定场所聚合，进而阻止双基终止，这种方法对聚合的可控程度差。化学方法为均相体系，通过向体系中加入某些化合物与链自由基形成可逆钝化的休眠种来实现。

活性自由基聚合可以得到分子量分布很窄的聚合物，并且分子量随转化率的增长而线性增加。

(2) 可控阳离子聚合

对于正常的阳离子聚合而言，由于活性中心活性高，具有快引发、快增长、易转移、难终止的特点。

研究表明，对某些聚合体系，存在着链终止速率快于链迁移速率。通过控制终止，可以避免向单体的链转移反应。如对异丁烯的聚合，当含一些特定官能团，如氯、苯基、环戊二烯基、乙烯基等，在活性链向单体发生链转移之前就转移到增长链的碳阳离子上，

形成末端含有官能团聚合物, 这些聚合物又将进一步反应, 形成具有活性聚合特定的阳离子活性聚合。

(3) 基团转移聚合

基团转移聚合是美国 Dupont 公司的 O.W.Webster 等人于 1983 年发现的。主要是以 α 、 β -不饱和脂、酮、酰胺和氰类单体在适当的亲核催化剂存在下, 以带有硅、锗、锡烷基基团的化合物作引发剂不断的同单体进行 Michael 加成, 在反应的每一步, 三甲基硅 $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 不断的从大分子链末端转移而形成聚合物, 因此称为基团转移聚合。

从聚合反应机理看, 集团转移、聚合链转移和链终止速率比链增长速率小得多, 因此具有活性聚合的特点, 即有稳定的活性中心, 可合成窄分布的聚合物, 可制备嵌段共聚物等。

5. 大分子反应

大分子反应与小分子反应的一个明显差异是聚合物的分子量大, 因而存在反应不完全、产物多样化等现象。产生原因有扩散因素、结晶度因素、概率效应、邻位集团效应。近年来聚合物的化学反应发展十分迅速, 许多功能都是通过先合成出基础聚合物, 再通过进一步的聚合反应实现的。

6. 合成机理的选择

从高分子材料设计的角度来讲, 首先的工作是以目标产物的性能为出发点, 进而推断出具有此种性能高分子的结构; 再由结构确定所使用的单体, 是用一种单体合成还是几种单体的共聚物; 然后就是最佳合成机理的选择问题。

对于逐步聚合来说, 由于反应存在于单体所带官能团之间, 因此只要能合成出相应结构的单体, 一般可以方便的得到所需结构的高分子材料。

对于连锁聚合来说, 首先要根据单体的结构确定其所适用的聚合机理。对带有强推电子基团的单体, 只能采用阳离子聚合; 对带有强吸电子基团的单体, 原则上应采用阴离子聚合; 对多数烯类单体, 则可采用多种聚合机理进行合成。

自由基聚合由于单体来源广、反应条件温和而得到广泛应用, 但对聚合物各种指标, 如分子量及分布、微观结构、立体结构、序列结构等控制不理想, 因而要想得到更加精致的聚合物需选用其他的聚合机理。目前进行设计合成最佳的是阴离子聚合, 尤其对共轭烯烃类单体。对立构规整聚合物来说, 则应首选配位聚合。

共聚合由于单体本身活性不同, 加上共聚合中存在的序列结构的问题, 使得共聚合机理的选择要比均聚合时繁杂得多。从目前研究来看, 多局限于二元共聚, 仍以自由基共聚应用最多, 尤其在无规共聚、接枝共聚方面。对嵌段共聚, 则一般采用阴离子共聚。

随着科学的发展,仅通过一种聚合历程已不能满足某些特定结构高分子材料的要求。人们正努力将不同的聚合机理结合起来,如通过一种机理合成出特定结构的聚合物,再以此聚合物为大分子单体和大分子引发剂,采用另一机理继续反应得到最终产物,另一趋势是采用大分子反应,通过对已有聚合物进一步的有机反应、无机反应、生物化学反应等得到所需的高分子材料。

三、高分子材料合成方法

合成方法是为完成合成反应而确立的,合成机理不同,所采用的聚合方法也不同。连锁聚合所采用的聚合方法主要有本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合和乳液聚合。进一步看,由于自由基相对稳定,因而自由基聚合可以采用上述几聚合方法;离子型聚合则由于活性中心对杂质的敏感性而多采用溶液聚合或本体聚合。逐步聚合采用方法有熔融聚合、溶液聚合、界面聚合和固相聚合。

1. 本体聚合

不加其他杂质,单体在引发剂或催化剂或热、光、辐射等其他引发方法作用下进行的聚合称为本体聚合。对于热引发、光引发或高能辐射引发,则体系仅由单体组成。

引发剂或催化剂的选用除了从聚合反应本身需要考虑外,还要求与单体有良好的相容性。由于多数单体是油溶性的,因此多选用油性引发剂。

本体聚合的最大优点是体系组成简单,因此产物纯净,特别适用于生产板材、型材等透明制品。反应产物可直接加工成型或挤出造粒,由于不需要产物与介质分离及介质回收等后续处理工艺操作,因而聚合装置及工艺流程相应也比其他聚合方法要简单,生产成本低。其不足是反应热不易排除。转化率提高后,体系黏度增加,出现自动加速效应,体系容易出现局部过热,使副反应加剧,导致分子量分布变宽、支化度加大、局部交联等;严重时会导致聚合反应失控,引起爆聚。因此控制聚合热和及时散热是本体聚合中一个重要的、必须解决的工艺问题。

2. 溶液聚合

单体和引发剂溶于适当溶剂中的聚合反应称为溶液聚合。溶液聚合体系主要由单体、引发剂或催化剂和溶剂组成。

引发剂或催化剂的选择与本体聚合要求相同。由于体系中有溶剂存在。因此要同时考虑在单体和溶剂中的溶解性。

溶液聚合为一均相聚合体系,与本体聚合相比最大的好处是溶剂的加入有利于导出聚合热,同时有利于降低体系黏度,减弱凝胶效应,在涂料、胶黏剂等领域应用时聚合液可直接使用而无需分离。其不足之处是加入溶剂后容易引起诸如诱导分解、链转移之

类的副反应；同时溶剂的回收、精制增加了设备及成本，并加大了工艺控制难度。另外，溶剂的加入一方面降低了单体、引发剂的浓度，致使溶液聚合的反应速率比本体聚合要低；另一方面降低了反应装置的利用率。因此，提高单体浓度是溶液聚合的一个重要研究领域。

3. 悬浮聚合

单体以小液滴状在分散介质中聚合反应称为悬浮聚合。体系主要由单体、引发剂、悬浮剂和分散介质组成。

在悬浮聚合体系中，单体和引发剂为一相，分散介质水为另一相。在搅拌和悬浮剂的保护作用下，单体和引发剂以小液滴的形式分散于水中。当达到反应温度后，引发剂分解，聚合开始。这时，对于每一个单体小液滴外部是大量的水，因而液滴内的反应热可以迅速地导出，进而克服了本体聚合反应热不易排除的缺点。

悬浮聚合的不足是体系组成复杂，导致产物纯度下降，而且后期随转化率提高，体内小液滴变黏。为防止粒子结块，对悬浮剂种类、用量、搅拌桨形式、转速等均有较高要求。

4. 乳液聚合

单体在水介质中，由乳化剂分散成乳液状态进行聚合称为乳液聚合。体系主要由单体、引发剂、乳化剂和分散介质组成。乳化剂是决定乳液聚合成败的关键组分。乳化剂分子是由非极性的烃基和极性基团两部分组成。根据极性基团的性质可将乳化剂分为阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型几类。

乳液聚合的一个显著特点是引发剂与单体处于两相，引发剂分解形成的活性中心只有扩散进增溶胶束才能进行聚合，通过控制这种扩散，可增加乳胶粒中活性中心寿命，因而可得到分子量高的聚合物。通过调节乳胶粒数量，可调节聚合反应速率。其不足是聚合体系及后处理工艺复杂。

5. 溶液缩聚

单体、催化剂在溶剂中进行的缩聚反应称为溶液缩聚。

溶液缩聚中溶剂的作用为：(1) 有利于热交换，避免了局部过热现象，比熔融缩聚反应缓和、平稳；(2) 对平衡反应，溶剂的存在有利于除去小分子，不需真空系统，另外对于与溶剂不互溶的小分子，可以有效地排除在缩聚反应体系之外；(3) 对于不平衡缩聚反应，溶剂有时可起小分子接受体的作用，阻止小分子参与的副反应；(4) 起缩合剂作用，如合成聚苯并咪唑时，多聚磷酸既是溶剂又是缩合剂。

溶液缩聚的不足在于溶剂的回收增加了成本，使工艺控制复杂，且存在三废问题。

6. 合成方法的选择

一种高分子材料可以通过几种不同的聚合方法进行合成,聚合方法的选择主要取决于要合成高分子材料的性质和形态、分子量和分子量分布等。现在实验及生产技术已发展可以用几种不同的聚合方法合成出同样的产品,这时产品质量好、设备投资少、生产成本低、三废污染少的聚合方法将得到优先发展。

四、高分子材料的分析

1. 高分子材料实验的主要任务

高分子材料实验是探索和研究材料的成型方法、材料的结构与性能之间的关系、提高产品质量进行科学管理的重要手段,也是高分子材料专业学生学习的必要步骤。

高分子材料实验,属于专业基础实验。内容涉及数学、物理、材料、化学、计算机、机械原理等基础理论及专业知识。通过实验,学生可以得到理论和实践的提高,知道实验意义和实验原理,了解实验设备和仪器结构,并能正确分析材料性能与结构之间的关系等。

因此,发展和建立高分子材料实验技术体系,使原材料选择、性能设计、结构设计、工艺设计、实验检测五部分成为完整的总体显得尤其重要。从培养高分子材料专业人才角度考虑,没有经过实验课训练的学生不能算合格、全面发展的人才。

2. 高分子材料定量分析的一般步骤

定量分析的任务是测定样品中存在的某一或某些成分的含量,完成定量分析测定一般包括以下过程。

(1) 试样的采取和制备

在实际分析中遇到的试样是多种多样的,有固体、液体和气体,物料中组分分布的均匀性差异很大。采集的试样应具有代表性,它应能反映全部物料的平均组成。因此,必须按国家标准或规定的方法对固体、气体、液体进行采样和制备,否则分析结果再准确也是毫无意义的。

(2) 试样的溶解和分解

定量分析一般采用湿法分析,即将试样分解后转入溶液,然后进行测定。根据试样性质的不同,采用不同的分解方法。最常用的是溶解法,即将样品溶于水、酸、碱或有机溶剂中;若样品不溶解,可用熔融或烧结法将样品分解,使待测组分转变为可溶性物质后,再用适当方法溶解。按规定方法制备的试样溶液应具有均匀性和稳定性。

(3) 消除和分离干扰组分

复杂物质中常含有多种组分,在测定其中某一组分时共存的其他组分常产生干扰,