

# 聚合物科学和工艺基本实验

美国纽约多科性工业学院  
化学系 Eli M. Pearce 等主编

清华大学化学化工系高分子教研组译

1981.3.

## 前 言

这套聚合、科学和工艺方面的基本实验是在美国国家科学基金会赞助、由纽约多科性工业学院化学系 Eli M. Pearce, Carl E. Wright 和 Binoy K. Bordoloi 主编的, 并取得该会的批准, Grant No. HES 75-17981 A02。这套实验讲义内容丰富, 教学性强, 便于自学, 对教师、研究人员和该专业的学生颇有参考价值。该讲义的原型是由该校化学系 Eli M. Pearce 教授在 1980 年底馈赠的。我们认为应该将它译成中文以供有关人员参考。由于我们英语水平和专业水平有限, 在译文中难免有不妥之处, 望批评指正。

清华大学化学化工系高分子教研组  
1981.3.

## 目 录

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 1. 膨胀计法测定自由基聚合反应动力学     | 1   |
| 2. 自由基共聚                | 21  |
| 3. 自由基乳液聚合              | 40  |
| 4. 阴离子聚合                | 57  |
| 5. 阳离子聚合                | 77  |
| 6. 本体缩聚和端基分析            | 99  |
| 7. 界面缩聚                 | 122 |
| 8. 环氧聚合物的缩聚和固化          | 138 |
| 9. 聚合物稀溶液的粘度            | 152 |
| 10. 聚合物溶液的光散射           | 165 |
| 11. 聚合物的凝胶渗透色谱          | 181 |
| 12. 用核磁共振分析法表征聚合物的立构规正度 | 205 |
| 13. 聚合物的差示扫描量热法研究       | 219 |
| 14. 聚合物的热重分析            | 231 |
| 15. 聚合物对X射线的衍射          | 251 |

# 实验一

## 用膨胀法测定自由基聚合反应动力学

### 预习补充读物

#### 1. 一般化学动力学和反应级数:

W. J. Moore, "Physical Chemistry," 4th Edition.  
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ,  
1972, pp. 324-420.

#### 2. 聚合反应动力学:

a) G. E. Ham in "Kinetics and Mechanisms of  
Polymerization," V. I, of "Vinyl Polymerization"  
Marcel Dekker, New York, 1967, pp. 10-12.

b) F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer  
Science," 2nd Edition, Interscience, New York,  
1971, pp. 289-297.

#### 3. 膨胀计测定法:

a) E. A. Collins, J. Barer and F. W. Billmeyer, Jr.,  
"Experiments in Polymer Science," Interscience,  
New York, 1973, pp. 84-87.

b) E. L. McCaffery, "Laboratory Preparation for

Macromolecular Chemistry," McGraw-Hill,  
New York, 1970, pp. 191-199.

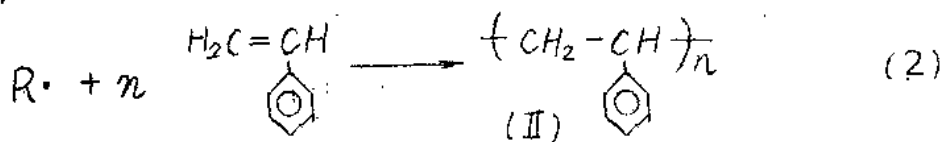
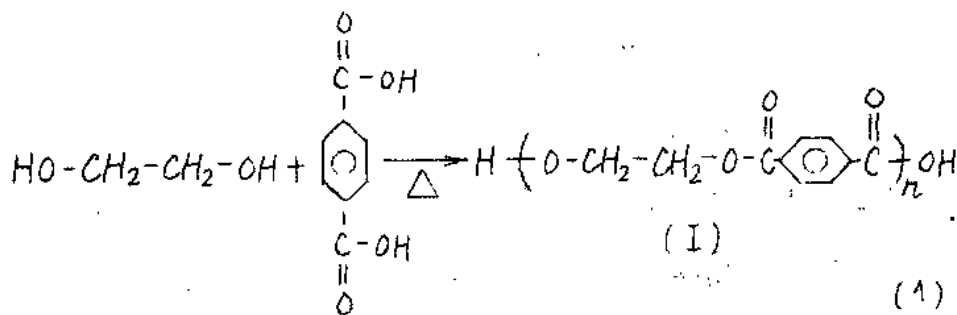
### 目的

成功的完成本实验, 学生应达到以下几点要求:

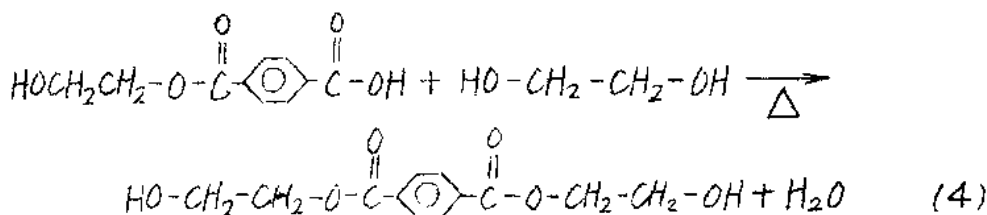
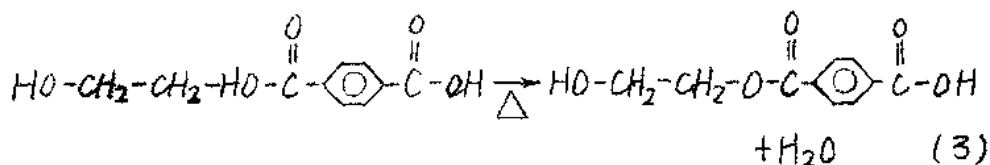
1. 了解乙烯类聚合反应机理, 包括转移过程和凝胶效应。
2. 获得动力学过程的理论知识, 并取得浓度效应和转移剂作用方面的实验经验。
3. 通过动力学实验, 取得实验室工作和动力学参数计算两方面的经验。

### 原理

聚合物通常是具有简单重复单元的长链分子。主要有两种类型, 即缩聚物(缩聚通常是遵循逐步—增长机理)和加聚物(加聚则通常遵循链式—增长机理)。说明这两类聚合物的两种重要工业产品是: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(I), 它是一种逐步—增长的聚合物; 而聚苯乙烯(II)则是一种链式—增长聚合物。他们的制备方法可表示如下:

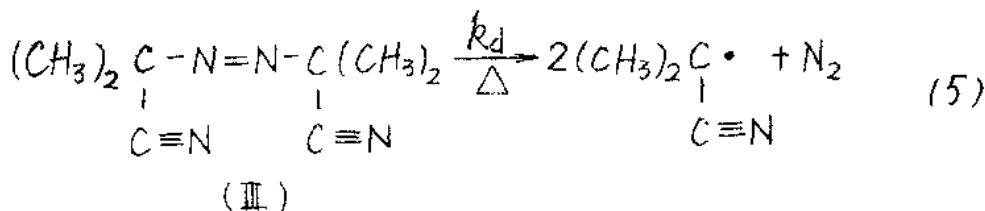


在反应(1)中当两个分子连接在一起并释放出一个水分子时，就形成了缩聚物。反复进行反应(3)和(4)最终就得到聚合物。  
逐步——增长聚合物这个名词来自反应的逐步性，即每一步加一个单元：



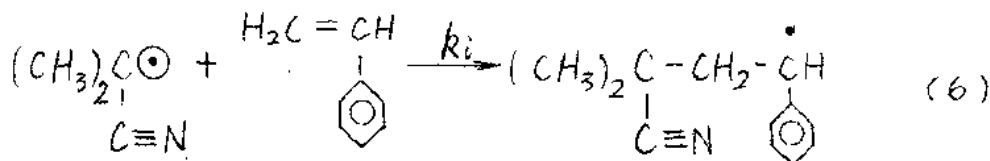
加聚物和链——增长聚合物这些术语是表示反应性质的，我们将在某些方面具体的说明这类反应的特征。

如方程(2)所示，自由基引发了苯乙烯聚合反应。这些自由基由加入的引发物质生成，在某些情况下也可以由单体本身受热或光照而生成。我们所关心的是引发剂的热引发，它是通过加入的不稳定物质如过氧化物， $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ 或偶氮化合物， $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ 的分解而产生自由基的。对这类引发反应，最有用的一种化合物是2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)，(III)，AIBN按以下分解方式给引发反应提供自由基：

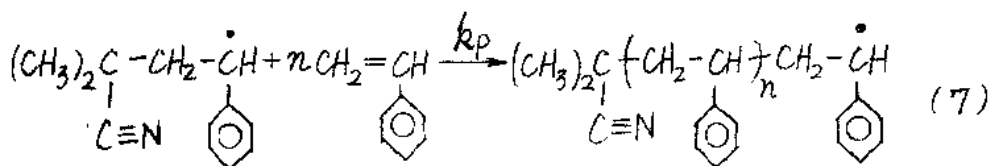


式中  $k_d$  是引发剂分解速率常数。这样形成的自由基立即与单体反应，从而开始了单体加成形成聚合物的链式反应。



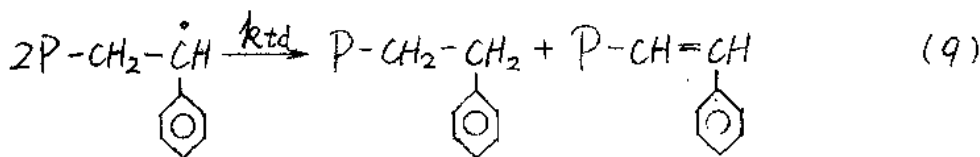
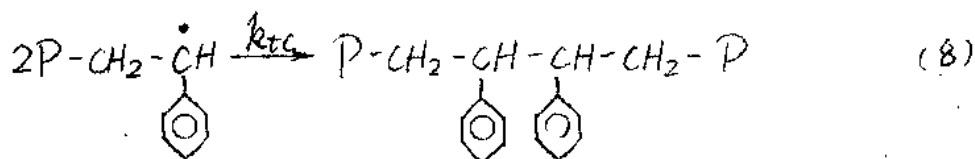


形成的自由基是共振稳定的。 $k_i$ 是引发速率常数，增长阶段就是单体单元加到链上去：



$k_p$ 是增长速率常数。有些人反对只用一种增长速率常数，因为每加成一次都生成一种不同的物质。但是，这种情况仅仅对最初的几步反应有重要性，在进行几次加成以后，增长链的端基以前的那些链节对速度的影响在大多数情况下是可以忽略的[1]。

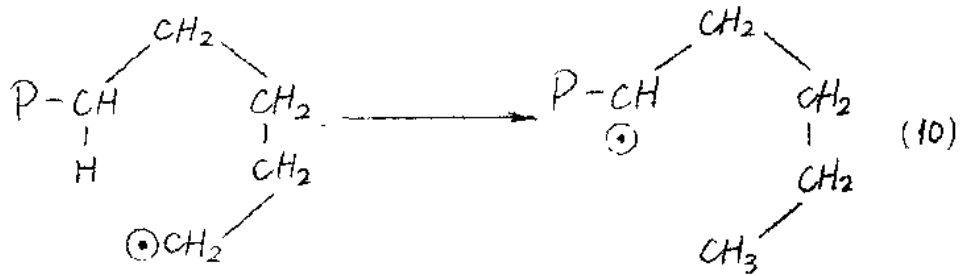
增长链自由基的终止有两种基本方式，结合和歧化。方程(8)和(9)分别表示这两种终止方式，式中P代表已经聚合到链中的端基前的那些链节。



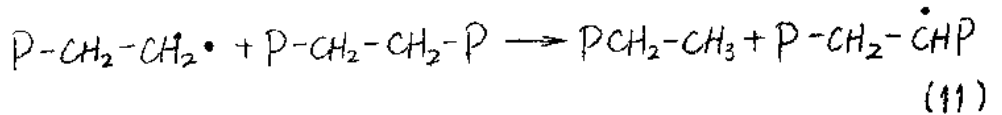
这里  $k_{tc}$  和  $k_{td}$  分别代表结合和歧化终止速率常数。已经证明了苯乙烯在  $80^\circ\text{C}$  以下聚合时，链终止只有结合终止这一种方式[2]。

已知在加聚反应中还有其它的过程存在，例如链转移过程可以造成链的支化。可以用聚乙炔为例进行说明。用高压自由基聚

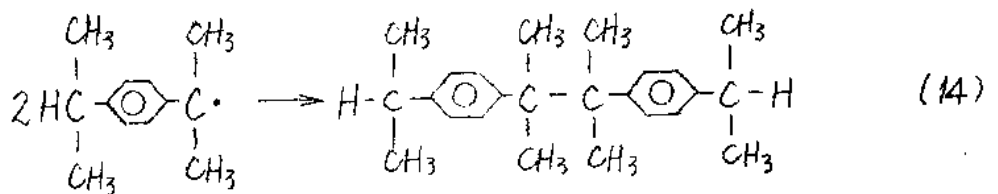
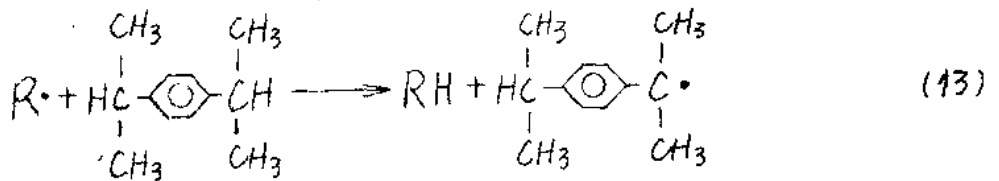
合所生产的聚乙烯既有短支链也有长支链。短支链可用下式提出的机理来解释。



这种分子内的转移称为“反咬”(backbiting)，如果在这个新的位置继续进行聚合，就会产生丁基侧链。由下式这类反应所引起的分子间链转移将生成长支链，这些长支链的平均长度和聚合物主链的一样。

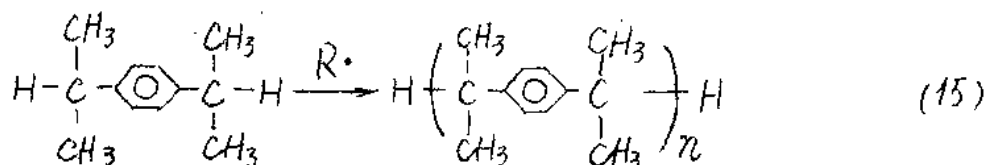


在对二异丙苯聚合反应中发现了一个有趣的链转移的例子。这个物质容易转移一个氢原子给自由基，然后二聚，再转移一个氢原子，再二聚……，只要还有接受氢原子的分子存在，反应就继续进行下去。



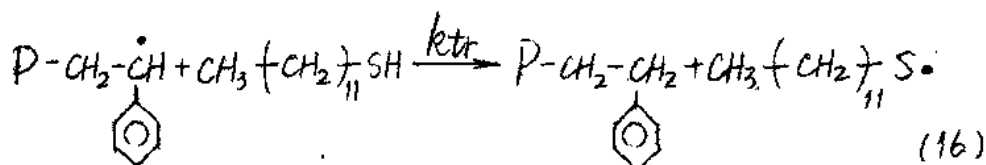
总的反应：



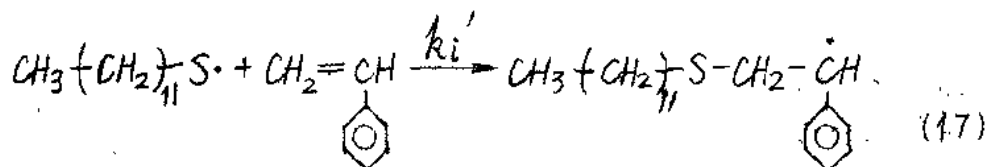


用这种方法曾生产出分子量达 10,000 [5] 的聚合物。

对以后的加工和应用来说,某些聚合方法所生产的聚合物分子量太高,在这些情况下,可用添加某些链转移剂如硫醇的方法来调节分子量。广为使用的链转移剂是十二烷基硫醇,它很容易转移一个氢原子给自由基:



由此而形成的硫醇自由基能够引发一个新的聚合物链:



在未下确切定义的情况下,我们已经多次提到了聚合物的分子量。在合成体系中,分子量的定义多少不同于单体分子的分子量。假如每个聚合物分子都一样大,那就会有所谓的单分散样品。但在合成体系中,这种情况从未有过。所以在任一聚合反应中都有在链长和分子量的分布。因此,我们所说的分子量是各种分子量的平均值。聚合物最常用的两种平均分子量是数均分子量 ( $\bar{M}_n$ ) 和重均分子量 ( $\bar{M}_w$ )。如果有一个聚合物样品,其中分子量为  $M_i$  的分子有  $n_i$  个克分子数 ( $M_i$  代表其中任一种分子量),我们可以给数均分子量下这样的定义:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^i M_i n_i}{\sum_{i=1}^i n_i} \quad (18)$$

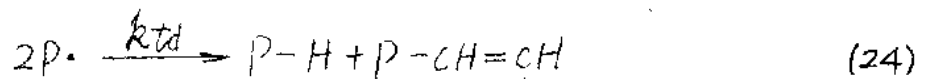
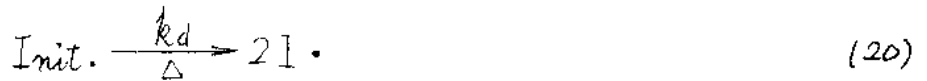
同样，重均分子量是根据分子量为  $M_i$  的分子，其重量分数为  $W_i$  来定义的（式中  $W_i = M_i n_i$ ）：

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^i M_i W_i}{\sum_{i=1}^i W_i} = \frac{\sum_{i=1}^i M_i^2 n_i}{\sum_{i=1}^i M_i n_i} \quad (19)$$

回顾方程(5)到(9)，我们可以用数学方法来描述聚合反应过程的动力学。在下列化学方程式中，AIBN(III) 将用  $I_{init.}$  表示，由AIBN分解出的自由基用  $I\cdot$  表示，苯乙烯单体用  $M$  表示，而增长的聚合物链用  $P\cdot$  表示。结合方式终止的聚合物用  $P-P$  表示，而歧化终止的聚合物则用  $P-H$  和  $P-CH=CH$  表示。为



了阐明上述情况，我们用这些缩写符号重写方程(5)到(9)。



为了对这些过程推导出有意义的动力学方程，必须做某些假设和近似。第一个近似是引发速率  $R_i$  与引发剂分解速率相等，因而由方程(20)和(21)可得到：

$$R_i = R_d = 2f k_d [I_{init.}] = k_i [I\cdot][M] \quad (25)$$

式中  $f$  是形成的引发剂自由基真正和单体加成并引发聚合反应的

克分子百分率，又称为引发效率。缘故2是因为考虑到每个引发剂分子可得到 $2I\cdot$ 。

在动力学上，终止速率可描述为：

$$R_t = 2k_t [M\cdot]^2 \quad (26)$$

式中2表示在终止过程中有两个自由基结合。

在公式推导过程这一步，我们要利用稳态假设。它假定自由基浓度很快达到一个基本稳定值，即方程(25)的自由基生成速率必须与方程(26)的自由基消失速率相等。因此：

$$2f k_d [I_{init}] = 2k_t [M\cdot]^2 \quad (27)$$

现在，我们可以用几种可测量的量来表示自由基的浓度：

$$[M\cdot] = \left( \frac{f k_d [I_{init}]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (28)$$

下面让我们来看看聚合反应总速率( $R_p$ )，我们用单位时间单体消耗 $-d[M]/dt$ 来表示 $R_p$ 。这种单体消耗可以是由引发剂—单体的反应，也可以是由于增长反应：

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_i [I\cdot][M] + k_p [M\cdot][M] \quad (29)$$

因为相对于每一次引发，就有成千上万次的增长，所以聚合反应总速率与下面的增长速率非常接近：

$$R_p = k_p [M\cdot][M] \quad (30)$$

现在我们可以用方程(28)来代替上式中的自由基浓度项，得到下式：

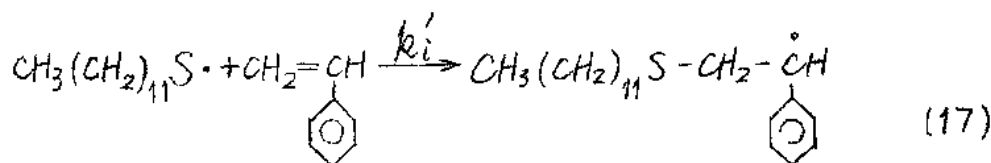
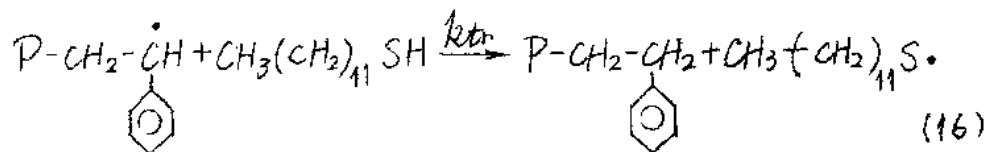
$$\begin{aligned} R_p &= k_p [M] \left( \frac{f k_d [I_{init}]}{k_t} \right)^{1/2} \\ &= \frac{f^{1/2} k_d^{1/2} k_p}{k_t^{1/2}} [I_{init}]^{1/2} [M] \end{aligned} \quad (31)$$

由此可以看到聚合速率与单体浓度和引发剂浓度的  $1/2$  次方有关。假如单体浓度  $[M]$  增加一倍，那么聚合速率也将增加一倍。但是， $[Init]$  加倍时，反应速率只是原来的  $\sqrt{2}$  倍。 $\sqrt{2} = 1.414$ 。

在许多聚合反应中都出现所谓的凝胶效应或 Trommsdorff 效应 [6]，这种效应能造成反应自动加速并使生成聚合物的动力学研究复杂化。这是由于体系粘度增大所造成的。粘度的增大使体积庞大的增长着的聚合物自由基不容易在介质中扩散，因而导致终止速率降低。两个聚合物自由基相互接近并参与终止过程的可能性减少了，而较小的单体分子能够很快的向聚合物自由基扩散，因此增长反应仍能继续进行。在聚苯乙烯体系中，转化率低于 10% 时，自动加速并不显著 [7]，因此，对苯乙烯体系的速率研究将在低于此转化率的情况下进行。

在低转化率易测聚合反应速率的另一个理由是：在反应早期引发剂和单体浓度基本保持不变。

前已提到了链转移剂，但学生可能不知道链转移剂是怎样影响聚合反应速率的。先让我们复习一下有关链转移的反应：



接在反应 (17) 后的诸增长反应应和起始引发物质引发后的诸增长反应具有相同的反应速率。因为正如前已已经提到过的，末端基前的单元对反应并无可觉察的影响。

速率常数  $k_{tr}$ ， $k_i$  和  $k_p$  的各种关系以及他们对聚合速率的

影响可概括如下:

- 1)  $k_p \gg k_{tr}$ ,  $k_i \approx k_p$   $R_p$  无变化
- 2)  $k_p \gg k_{tr}$ ,  $k_i < k_p$   $R_p$  减小
- 3)  $k_p \ll k_{tr}$ ,  $k_i < k_p$   $R_p$  大大减小
- 4)  $k_p \ll k_{tr}$ ,  $k_i \approx k_p$   $R_p$  无变化
- 5)  $k_p \ll k_{tr}$ ,  $k_i > k_p$   $R_p$  无变化
- 6)  $k_p \ll k_{tr}$ ,  $k_i > k_p$   $R_p$  无变化

对每一个链转移剂——单体体系都有一个特定的链转移常数  $C_{tr}$ , 其定义为:

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (32)$$

为了探讨任何反应的动力学进程, 寻找一种在反应过程中连续变化的物理参数是有帮助的。加聚物通常比其单体更为密集。所以聚合物的比容(密度的倒数)必然小于单体的比容。因此一定重量的单体经加成聚合将发生体积收缩。20°C 时醋酸乙烯收缩 21.8%, 甲基丙烯酸甲酯收缩 20.7%, 70°C 时苯乙烯收缩 17.8%。总的收缩情况可简单地从聚合物和单体的密度来计算。

如前所述, 我们将只考虑最开始 10% 反应范围内的聚合反应速率。对苯乙烯来说, 50ml. 样品的收缩将小于 1ml., 监测这样一种收缩的装置是膨胀计, 如图 1。膨胀计有一根毛细管与贮存皿相连, 因此当整个装置充满样品时, 容易观察到很小的体积变化。假定单体和聚合物混合时, 不发生体积变化, 在开始 10% 反应范围内则收缩呈线性, 而且收缩和加到增长聚合物链上的单体量直接有关。由于在自由基聚合反应中有大量的热放出, 为了尽量减少局部热效应并保持均匀的试样温度, 膨胀计应有大的表面积/体积比。

如果膨胀计用单体和引发剂混合物充满到毛细管部分的某一

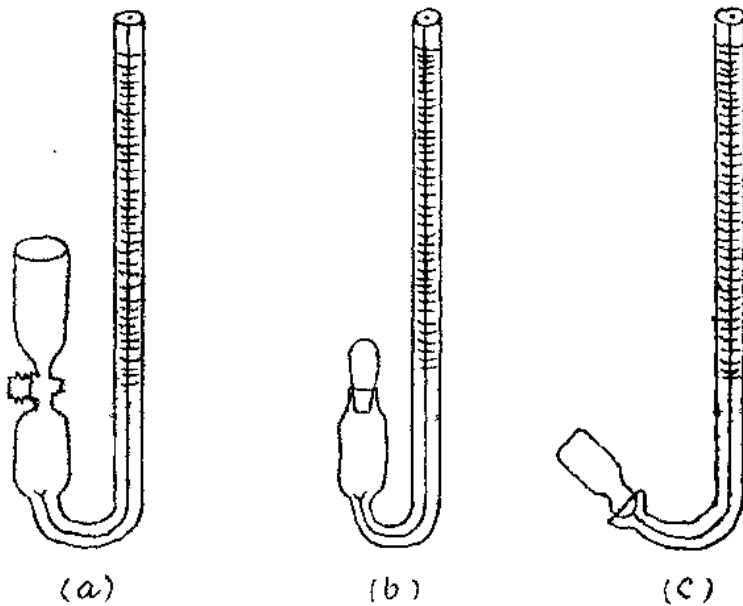


图1 三种类型膨胀计，(a)型对我们的实验最合适(见注1)

点，然后把此装置浸入到恒温浴中，毛细管弯液面最初的移动是由于两方面的作用：1) 苯乙烯单体的热膨胀。2) 聚合反应的收缩作用。5~8分钟以后，由于单体的热膨胀引起的弯液面高度变化可忽略不计，任何进一步的液面变化都是由于聚合反应所引起的。假如毛细管的横截面已测定，根据体积是长度的函数，体积的变化可由毛细管中单体高度的变化来表示。因此，弯液面高度对时间作图的斜率将给出  $\Delta H/\Delta t$ ， $\Delta H$  又很容易转变成体积，从而得到  $\Delta V/\Delta t$ 。另外，有些膨胀计带有体积增量刻度的毛细管，这样可以直接得到  $\Delta V/\Delta t$ 。

现在，让我们考虑一下比重为  $d_1$ ，重量为  $W_1$  克的单体完全转化成比重为  $d_2$  的聚合物时总体积分数的变化。该聚合物的重量应该是  $W_1$ ，因为在加聚反应中没有重量得失。总体积分数的变化为：

$$\Delta V_{\text{总百分率}} = \frac{\frac{W_1}{d_1} - \frac{W_1}{d_2}}{\frac{W_1}{d_1}} \quad (33)$$

上式简化为：

$$\Delta V_{\text{总百分率}} = \frac{d_2 - d_1}{d_2} \quad (34)$$

单体的转化程度应为：

$$\frac{\Delta[M]}{[M]} = \frac{\frac{\Delta V}{V_0}}{\frac{d_2 - d_1}{d_2}} \quad (35)$$

式中  $\Delta[M]$  是单体浓度  $[M]$  的增量，而  $\Delta V$  是与起始体积  $V_0$  相比的体积变化。由于在 100% 转化率时所发生的体积分数变化是  $(d_2 - d_1)/d_2$ ，在任一时间  $\Delta t$  时的体积分数变化是  $\Delta V/V_0$ ，所以这两个量的比值即为转化百分数。请注意，这个量是无量纲的，因此  $\Delta[M]$  和  $[M]$  可以用克，克分子或克分子浓度等量为单位，因为单位可以消去。如果我们用时间增量  $\Delta t$  除以方程 (35) 两边，并重新整理，就得到：

$$\frac{\Delta[M]}{[M]} = \frac{\frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{[M]}{V_0}}{\frac{d_2 - d_1}{d_2}} = \frac{[M] d_2}{V_0 (d_2 - d_1)} \left( \frac{\Delta V}{\Delta t} \right) \quad (36)$$

并且

$$\left( \frac{\Delta[M]}{\Delta t} \right) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} = \frac{d[M]}{dt} \quad (37)$$

这样就能得到  $-d[M]/dt$  了, 在方程(29), (30) 和(31) 中, 我们曾将  $-d[M]/dt$  定义为聚合总速率  $R_p$ 。我们可以用改变引发剂浓度的方法验证方程(31)。此外, 我们还将检验链转移剂十二烷基硫醇对聚合反应速率的影响。

### 实验任务

膨胀剂测定法被用来测定苯乙烯的聚合反应速率以及引发剂浓度和链转移剂对速率的影响。(这里值得一提的是膨胀剂测定技术在聚合物科学的其它领域中也是有用的, 具体来讲可用在聚合物结晶过程的动力学和与玻璃态转化现象有关的体积变化。)

### 安全事项

所有的化学药品从易燃性的观点看都是危险的。另外, 在本实验中由于苯乙烯的毒性, 苯乙烯的使用和转移都应在通风柜中进行。如果需要校准膨胀计, 通常使用汞也应在通风柜中进行。汞如溢出, 则应彻底清除。这一点将在准备部分说明(注1)。使用AIBN时也应小心, AIBN在受热下不稳定(见注2)。在实验室的所有时间内, 都必须戴安全眼镜。

### 仪器和药品

1.  $70^{\circ}\text{C}$ 时可控制到 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的恒温浴。
2. 膨胀计(见注1)。
3. 直径3英寸的橡皮吸球。
4. 5 ml. 和 10 ml. 移液管。
5. 190 ml. 烧杯, 3个。
6. 三梁天平。
7. 电磁搅拌装置和搅拌棒。



8. 浓硝酸。
9. 试剂级甲苯。
10. 精制的苯乙烯 (见注 2)。
11. 精制的 2,2' — 偶氮二异丁腈 (见注 2)。
12. 试剂级 1 — 十二烷基硫酸醇。
13. 行表。

## 实 验

本实验过程涉及到使用已校准过的膨胀计; 如果需要自己校准, 请参阅注 1。

1. 膨胀计应彻底洗净并干燥。为了清除上次实验所留下的残渣, 最好用浓硝酸处理, 清洗毛细管时应特别小心。用水彻底冲洗膨胀计, 然后用丙酮清洗并干燥。
2. 按表 1 配制精制 (见注 2) 苯乙烯, AIBN 和十二烷基硫酸醇 (DDM) 的混合物 (参见注 3):

表 1 膨胀计法研究苯乙烯聚合反应的各种试剂用量

| 样品编号 | 苯乙烯 (ml.) | AIBN (g.) | DDM (g.) |
|------|-----------|-----------|----------|
| 1    | 50        | 0.020     | 0        |
| 2    | 50        | 0.100     | 0        |
| 3    | 50        | 0.020     | 0.50     |

3. 将第一个混合物装入膨胀计中, 用橡皮吸球将聚合反应混合物吸到接近毛细管的顶部。从活塞底部到毛细管液面的任何地方都应没有气泡。当毛细管中液面保持不变时, 关闭活塞, 因此, 膨胀计唯一的开口是在毛细管的顶端。
4. 将膨胀计固定在  $70^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$  的恒温浴中, 当膨胀计置于