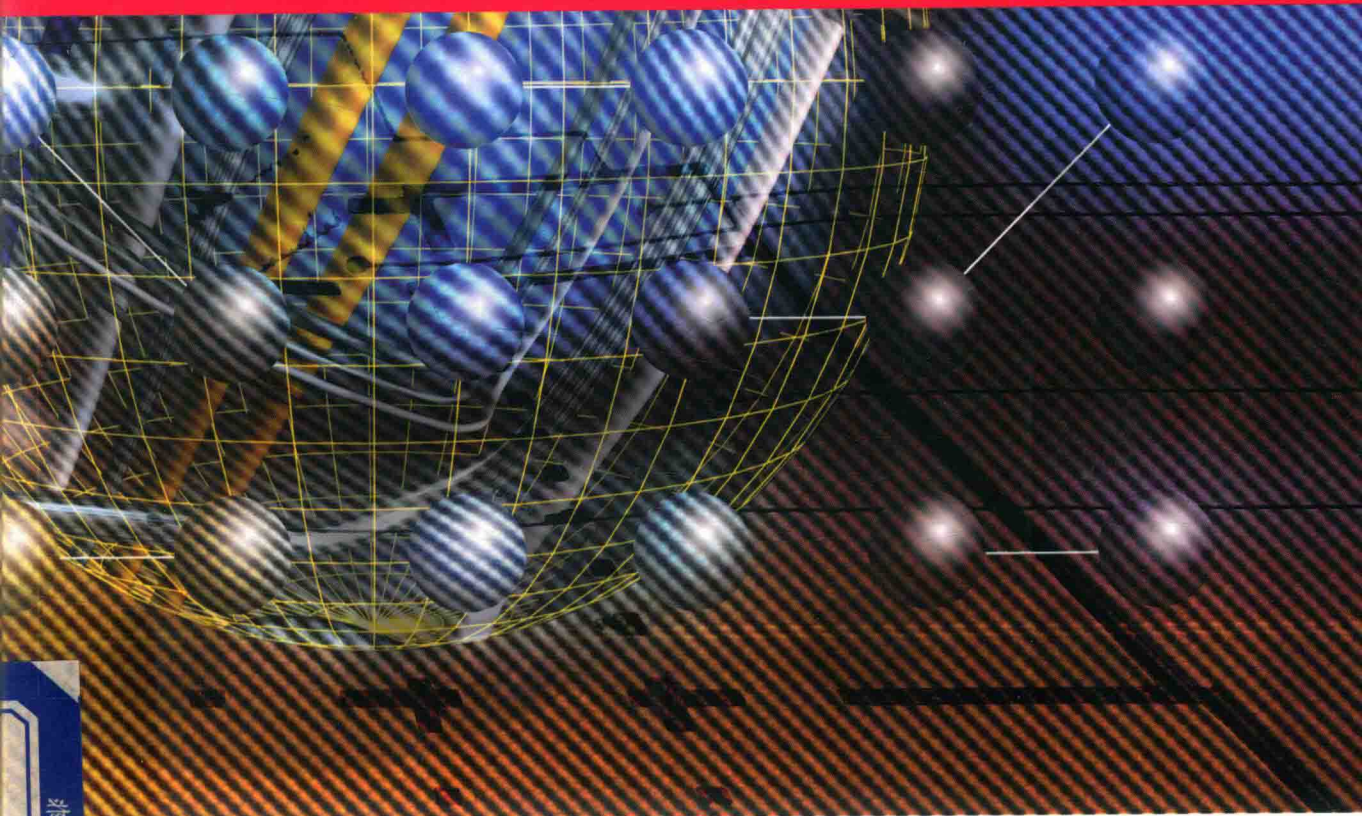


GAOFENZI KEXUE YU GONGCHENG SHIYAN

高分子科学与工程实验

(第2版)

徐 勇 王新龙 主编



非
外
借



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

南京理工大学“十三五”规划教材

高分子科学与工程实验

(第2版)

徐 勇 王新龙 主编

东南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学与工程实验/徐勇,王新龙主编.—2
版.—南京:东南大学出版社,2019.5
ISBN 978-7-5641-8258-8

I. ①高… II. ①徐…②王… III. ①高聚物—
试验 IV. ①O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 021113 号

高分子科学与工程实验(第2版)

(第2版)

主编 徐勇 王新龙

高分子科学与工程实验(第2版)

主 编:徐 勇 王新龙
出版发行:东南大学出版社
社 址:南京四牌楼2号 邮编:210096
出 版 人:江建中
网 址:<http://www.seupress.com>
经 销:全国各地新华书店
印 刷:南京玉河印刷厂
开 本:787mm×1092mm 1/16
印 张:9.5
字 数:237千字
版 次:2019年5月第2版
印 次:2019年5月第1次印刷
书 号:ISBN 978-7-5641-8258-8
定 价:38.00元

本社图书若有印装质量问题,请直接与营销部联系。电话:025-83791830

前 言

本书是在 2012 年出版的《高分子科学与工程实验》教材的基础上修订而成,内容涵盖教育部高分子材料与工程专业中高分子基础实验(包括高分子化学实验与高分子物理实验)和高分子材料成型加工实验大纲,兼顾实验课程的基础性、应用性及实验教学的可操作性,适应理工科实验教学改革方向,满足教育部“卓越工程师计划”和“中国工程教育专业认证”对高分子材料与工程专业关于实验方面的知识和能力要求。

全书共选编 43 个实验。除了加强对学生高分子化学、高分子物理和高分子材料加工三个方面基本实验技能的训练,促使学生通过实验进一步掌握相关的基础理论知识,本书还编写了一些综合性、设计性和探索性实验,培养学生设计能力、独立解决问题的能力 and 基本的科研素养。本书是南京理工大学高分子实验教学组多年实验教学积累和改革的结晶,徐勇、王新龙、应宗荣、宋晔、朱绪飞、贾红兵、车剑飞等参与了本书的编写工作。全书由徐勇、王新龙负责统稿。本书可供高等院校高分子、化学、化工、材料、轻工、环境等相关专业师生使用,也可供从事高分子材料研究和开发的人员参考。

目 录

第一章 高分子合成实验	(1)
实验一 膨胀计法测定自由基聚合反应速率	(1)
实验二 醋酸乙烯酯的自由基溶液聚合	(3)
实验三 苯乙烯自由基悬浮聚合	(5)
实验四 苯丙乳液的制备	(7)
实验五 聚苯胺的制备和导电性观测	(9)
实验六 苯乙烯的阳离子聚合	(14)
实验七 双酚 A 型环氧树脂的制备	(16)
实验八 界面缩聚法制备尼龙-66	(18)
实验九 聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)的本体缩聚制备	(21)
实验十 苯乙烯与马来酸酐的交替共聚合	(24)
实验十一 甲基丙烯酸甲酯原子转移自由基聚合	(25)
实验十二 淀粉接枝聚丙烯腈的制备及其水解	(27)
实验十三 聚乙烯醇的制备	(30)
第二章 高分子结构与性能测试实验	(32)
实验一 黏度法测定聚乙烯醇的相对分子质量	(32)
实验二 凝胶渗透色谱法测定聚合物的相对分子质量	(36)
实验三 差示扫描量热法测定聚合物的热转变温度	(40)
实验四 聚合物熔体流动速率的测定	(45)
实验五 红外光谱法测定聚合物结构	(49)
实验六 电子拉力机测定聚合物拉伸应力-应变曲线	(53)
实验七 高分子材料冲击强度测定	(59)
实验八 高分子材料表面张力测定	(63)
实验九 高阻计法测定高分子材料的体积电阻率和表面电阻率	(69)
实验十 聚合物的热失重分析	(74)
实验十一 毛细管流变仪测定聚物流变特性	(78)
实验十二 偏光显微镜法测定聚合物球晶结构	(81)
实验十三 高分子材料介电常数和介电损耗的测定	(84)

第三章 高分子材料成型加工实验	(91)
实验一 塑料的挤出成型	(91)
实验二 热塑性塑料的注射成型	(94)
实验三 塑料模压成型	(98)
实验四 橡胶的塑炼与混炼	(101)
实验五 橡胶硫化曲线测定	(105)
实验六 橡胶硫化成型	(108)
实验七 摩擦材料与制品制备及性能评价	(110)
实验八 溶胀法测定交联材料的交联密度	(113)
实验九 硫化橡胶耐磨耗、屈挠龟裂测定	(115)
实验十 塑料的耐燃烧性实验	(119)
实验十一 橡胶耐老化性实验	(122)
第四章 综合及设计性实验	(124)
实验一 环氧树脂的制备、表征、固化及性能	(124)
实验二 自由基活性聚合制备窄相对分子质量分布聚合物	(126)
实验三 聚丙烯阻燃材料研究	(129)
实验四 高耐磨性能橡胶的制备	(131)
实验五 阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂	(135)
实验六 聚酰亚胺的制备与性能	(137)
附录一 常用单体和引发剂精制方法	(139)
附录二 高聚物特性黏度与相对分子质量关系($[\eta]=KM^a$ 参数表)	(143)
附录三 主要聚合物的溶剂与沉淀剂	(145)
参考文献	(146)

第一章 高分子合成实验

实验一 膨胀计法测定自由基聚合反应速率

一、实验目的

掌握采用膨胀计法测定聚合反应速率的原理,加深对自由基聚合动力学的理解,学习实验数据的处理。

二、实验原理

在聚合反应中,不同的聚合体系与聚合条件具有不同的聚合反应速率。可以采用多种方法测定聚合反应速率,如直接取样称重法、膨胀计法、折光指数法、黏度法及红外光谱法等,本实验采用膨胀计法。

简易膨胀计是由一根带刻度的毛细管与贮存器(锥形瓶)相连的装置。当整个装置充满液体时,容易观察到很小的体积变化。使用简易膨胀计测定聚合反应速率的依据是单体密度小,聚合物密度大,随着聚合反应的进行,体积会不断收缩。当一定量单体进行聚合时,体积的变化与转化率成正比。因此,只要测出聚合过程中体积的变化,就可以换算出单体形成聚合物的转化率,从而绘出聚合时间对转化率曲线,取其直线部分进而可求出聚合反应速率。

将单体和引发剂混合物充满到膨胀计的毛细管下部刻度线,然后将膨胀计浸入到已加热到一定温度的恒温水浴中。最初,毛细管中的液面由于单体的热膨胀作用而上升,但几分钟后可以观察到毛细管的液面下降,表明聚合反应开始,从管内液体升至最高点到开始下降的这段时间为诱导期。记录不同时间毛细管液面下降刻度,通过数据处理、计算可以求出聚合反应速率。

三、仪器与药品

膨胀计,烧杯,超级恒温水浴,精密温度计。

甲基丙烯酸甲酯(新鲜蒸馏),过氧化二苯甲酰(BPO),甲苯,丙酮。

四、实验步骤

1. 膨胀计校准

锥形瓶体积的校准通过称量空的和充满水的膨胀计完成,由水的重量(质量)和它在测定温度下的密度得出瓶的体积。

2. 聚合过程

准确称取 15.000 0 g 甲基丙烯酸甲酯和 0.150 0 g BPO 在 50 mL 的小烧杯中混合均匀后,加入锥形瓶中。插入毛细管,料液弯月面刻度值和瓶的体积相加为起始液体体积 V_0 ,将膨胀计固定在 $(60 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中。由于热膨胀,毛细管内液面不断上升,当液面稳定不动时即达到了热平衡,记录时间及膨胀计液面高度作为实验起点。当液面开始下降时,表示聚合反应已开始,记下时间 t ,以后每 5 min 记录一次液面变化情况直到实验结束。取出膨胀计,把容器中溶液倒入回收瓶中,然后用少量甲苯清洗膨胀计,回收甲苯,至少洗三次;再用丙酮洗两次,放入烘箱,低温烘干。

五、数据处理

1. 诱导期:从热平衡至反应开始的时间。

2. 单体转化率 $c\%$

在聚合反应中密度为 d_1 、质量为 W_1 的单体完全转化为密度为 d_2 的聚合物时,聚合物的质量仍然是 W_1 ,但总体积发生变化,体积的转化分数为

$$\Delta V_{\text{总百分率}} = \frac{W_1/d_1 - W_1/d_2}{W_1/d_1} = \frac{d_2 - d_1}{d_2} \quad (1)$$

$$\text{单体转化率}(c\%) = \Delta[M]/[M] = -\frac{\Delta V/V_0}{(d_2 - d_1)/d_2} \quad (2)$$

式中: $\Delta[M]$ 为单体浓度变化量; ΔV 为 t 时刻体积收缩值(mL); V_0 为原始体积(锥形瓶加毛细管底部体积)(mL); d_1 为单体密度; d_2 为聚合物密度。

3. 转化率-时间曲线,根据式(2)求出不同反应时间 t 下的转化率 $c\%$,其中 $d_{\text{MMA}} = 0.896 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{PMMA}} = 1.179 \text{ g/cm}^3$ (25°C)。以 $c\%$ 对 t 作图得到转化率-时间曲线,从斜率求得反应速率 $R = [M]_0 \times (dc\%/dt)$ (假定引发剂在大量单体 MMA 中不影响其浓度)。

4. 反应总速率常数

根据聚合动力学,有下列等式存在:

$$-d[M]/dt = K[I]^{1/2}[M] \quad (3)$$

积分得 $\ln[1/(1-c)] = K[I]^{1/2}t$,以 $\ln[1/(1-c)]$ 对 t 作图,其斜率等于 $K[I]^{1/2}$,低转化率下, $[I] = [I]_0$,则可得到总反应速率常数。若已知 BPO 在 60°C 下的 K_d 及引发 MMA 的引发效率 f ,则进一步可求得 $K_p/(K_t)^{1/2}$ (60°C 时, BPO 的 $K_d = 1.12 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $f = 0.492$)。

六、安全提示

1. 甲苯,有毒,对皮肤和黏膜刺激性大,对神经系统作用比苯强,长期接触有引起膀胱

癌的可能。

2. 甲基丙烯酸甲酯,为麻醉剂,麻醉浓度和致死浓度几乎相同,有弱的刺激作用。遇明火、高热或与氧化剂接触,有引起燃烧爆炸的危险。皮肤接触:脱去污染的衣着,用肥皂水及清水彻底冲洗。眼睛接触:立即翻开上下眼睑,用流动清水冲洗 15 min,就医。吸入:脱离现场至空气新鲜处,呼吸困难时给输氧;呼吸停止时,立即进行人工呼吸。食入:给误服者饮足量温水,催吐,就医。灭火方法:雾状水、泡沫、二氧化碳、干粉、砂土。

七、实验前预习的问题

1. 自由基聚合反应动力学推导。
2. 标定毛细管的体积。

八、思考题

1. 本实验测定聚合反应速率的原理是什么?
2. 为什么这种膨胀计不适用于研究缩聚反应速率?
3. 试说明聚合反应速率测定为什么均在低于 10% 转化率下进行。
4. 分析诱导期产生原因。

实验二 醋酸乙烯酯的自由基溶液聚合

一、实验目的

掌握自由基溶液聚合原理及聚合过程的特点,了解聚醋酸乙烯酯的性质。

二、实验原理

单体和引发剂溶于溶剂中进行的聚合叫做溶液聚合。与本体聚合相比,溶液聚合体系黏度较低,混合和传热较易,温度易控制,较少凝胶效应,可避免局部过热。但溶液聚合也有缺点:(1) 单体浓度较低,致使聚合速率较慢,设备生产能力低;(2) 单体浓度低和向溶剂链转移的双重结果导致所得聚合物相对分子质量低;(3) 溶剂分离回收费用高,除净聚合物中残留的溶剂困难。因此,工业上溶液聚合多用于聚合物溶液直接使用的场合,如涂料、胶黏剂、合成纤维纺丝液、继续进行化学反应等。此外,溶液聚合有可能消除凝胶效应,在实验室内作动力学研究有其方便之处。选用链转移常数小的溶剂,容易建立稳态,便于找出聚合速率、相对分子质量与单体浓度、引发剂浓度等参数之间的定量关系。

聚醋酸乙烯酯是涂料、胶黏剂的重要品种之一,同时也是合成聚乙烯醇的聚合物前体。本实验是以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,甲醇为溶剂的醋酸乙烯酯溶液聚合,为自由基聚合反应。

三、仪器和药品

三颈瓶(250 mL),量筒(10 mL、20 mL、100 mL),搅拌器,冷凝管,温度计,恒温水浴。

醋酸乙酯(新蒸),甲醇,偶氮二异丁腈(AIBN)。

四、实验步骤

在装有搅拌器、冷凝管、温度计的 250 mL 三颈瓶中,分别加入 50 mL 醋酸乙酯、10 mL 溶有 0.21 g AIBN 的甲醇,开动搅拌,加热,将反应物逐步升温至 $(62\pm 2)^{\circ}\text{C}$,反应约 3 h,升温至 $(65\pm 1)^{\circ}\text{C}$,继续反应 0.5 h,停止加热,冷却结束聚合反应。称取 2~3 g 产物在烘箱中烘干,称重,计算单体转化率。

五、注解

1. 主要原料性质

(1) 醋酸乙酯,英文名为 Vinyl acetate, Vinyl acetic ester,缩写为 VAc。别名为乙酸乙酯、醋酸乙烯。用于生产聚乙烯醇、涂料及黏合剂等。CAS: 108-05-4。理化性质:无色易燃液体,有甜的醚味。相对密度(水=1)0.930,熔点 -93.2°C ,沸点 72.2°C ,闪点(开杯) -1°C 。与乙醇混溶,能溶于乙醚、丙酮、氯仿、四氯化碳等有机溶剂,不溶于水。易聚合。

(2) 甲醇,又名木醇、木酒精。英文名 Methanol, Methyl alcohol, Carbinol, Wood alcohol, Wood spirit, Methyl hydroxide。理化性质:无色、透明、高度挥发、易燃液体,略有酒精气味。相对密度(水=1)0.792,熔点 -97.8°C ,沸点 64.5°C ,闪点 12.2°C ,自燃点 463.9°C 。能与水、乙醇、乙醚、苯、酮、卤代烃和许多其他有机溶剂相混溶。遇热、明火或氧化剂易着火,蒸汽与空气混合物爆炸极限 $6\%\sim 36.5\%$ 。主要用作精细化工、塑料、医药、林产品加工等领域的基本有机化工原料,可开发出 100 多种高附加值化工产品,尤其深加工后作为一种新型清洁燃料和加入汽油掺烧发展前景越来越广阔。

2. 产品

聚乙酸乙酯,又称醋酸乙烯树脂或乙酸乙烯树脂,属热塑性树脂。随聚合方法不同可制得胶乳或无色透明固体。玻璃化转变温度 $28\sim 40^{\circ}\text{C}$,拉伸强度 34 MPa,介电常数(103 Hz)1.15,吸水性 $2\%\sim 5\%$ 。溶于芳烃、酮、醇、酯和三氯甲烷。黏着力强,耐稀酸、稀碱。主要用作涂料、胶黏剂、纸张、口香糖基料和织物整理剂,也作聚乙烯醇和聚乙烯醇缩醛的原料。聚乙酸乙酯由醋酸乙烯以自由基引发剂引发,可用乳液、悬浮、本体和溶液聚合方法生产。

六、安全提示

乙酸乙酯:毒性低,大白鼠经口 LD50 为 2 920 mg/kg。有麻醉性和刺激作用,高浓度蒸汽可引起鼻腔发炎、眼睛出现红点,皮肤长期接触有产生皮炎的可能。操作场所应保持良好通风,操作人员应配备防护装具。皮肤接触后,立即用肥皂和水洗净并涂抹润肤剂。

甲醇:透明、无色、易燃、有毒的液体,略带酒精味,是假酒的主要成分,过多食用会导致失明,甚至死亡。

七、实验前预习的问题

1. 画出该实验简易装置图,列出主要反应物的投料比、反应时间及反应温度。

2. 画出该实验流程图。

八、思考题

1. 溶液聚合反应的溶剂应如何选择?
2. 本实验采用甲醇作溶剂是基于何种考虑?
3. 讨论影响醋酸乙烯酯溶液聚合反应速率和转化率的因素。

实验三 苯乙烯自由基悬浮聚合

一、实验目的

掌握悬浮聚合的基本原理及聚合过程的特点,了解苯乙烯自由基聚合的方法。

二、实验原理

悬浮聚合实质上就是借助于较为强烈的搅拌和悬浮剂的作用,将不溶于水的单体分散在水中形成直径为 0.01~5 mm 小液滴进行的聚合。其中水为连续相,单体为分散相,聚合在每个小液滴内进行,反应机理与本体聚合相同,可看作小本体聚合。根据聚合物在单体中的溶解性有均相、非均相聚合之分。如是将水溶性单体的水溶液作为分散相悬浮于油类连续相中,在引发剂的作用下进行聚合的方法,称为反相悬浮聚合。悬浮聚合产物的颗粒粒径一般在 0.05~2 mm,其形状、大小随搅拌强度和分散剂的性质而定。

悬浮聚合体系一般由单体、引发剂、水、分散剂四个基本组分组成。在搅拌剪切作用下,溶有引发剂的单体分散成小液滴,悬浮于水中引发聚合。不溶于水的单体在强力搅拌作用下,被分散成小液滴、不稳定的体系,随着反应的进行,分散的液滴又可能凝结,体系中必须加入分散剂。

悬浮聚合的优点是聚合热易扩散,聚合反应温度易控制,聚合产物相对分子质量分布窄;聚合产物为固体珠状颗粒,易分离、干燥。缺点是存在自动加速作用,必须使用分散剂,且在聚合完成后,分散剂很难从聚合产物中除去,会影响聚合产物的性能;聚合产物颗粒会包藏少量单体,不易彻底清除,影响聚合物性能。

三、化学药品与仪器

苯乙烯,过氧化二苯甲酰(BPO),聚乙烯醇(PVA),去离子水。

四口烧瓶,球形冷凝管,恒温水浴,搅拌器,温度计,量筒,锥形瓶,布氏漏斗,抽滤瓶。

四、实验步骤

分别将 0.3 g BPO 和 16 mL 苯乙烯加入 100 mL 锥形瓶中,轻轻摇动至溶解后加入装有冷凝管、温度计、搅拌器的 250 mL 四口烧瓶中。再用 7~8 mL 0.3% PVA 水溶液和 130 mL 去离子水冲洗锥形瓶及量筒后加入四口烧瓶中,开始搅拌和加热;在半小时内,将温度慢慢加热至 85~90℃,保持此温度反应 2 h 后,用吸管吸少量反应液于含冷水的表面皿中观察,

若聚合物颗粒变硬就可结束反应。冷却至室温,过滤分离,反复水洗,将产物在鼓风烘箱中 50℃干燥,称重。

五、注解

1. 悬浮聚合

悬浮聚合解决了本体聚合中不易散热的问题,聚合过程和机理与本体聚合相似。其主要组分有单体、分散介质(水)、分散剂(悬浮剂)和引发剂。

(1) 单体

苯乙烯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸酯等可以进行悬浮聚合。

(2) 分散介质

分散介质大多为水,作为热传导介质。

(3) 悬浮剂

调节聚合体系的表面张力、黏度,避免单体液滴在水相中黏结。主要有:

a. 水溶性高分子:明胶,淀粉,聚乙烯醇等。

b. 难溶性无机物: BaSO_4 , BaCO_3 , CaCO_3 , 滑石粉,黏土等。

c. 可溶性电解质: NaCl , KCl , Na_2SO_4 等。

(4) 引发剂

主要为油溶性引发剂,如过氧化二苯甲酰,偶氮二异丁腈等。

2. 苯乙烯

无色透明油状液体,沸点 145.2℃,熔点 -30.6℃,相对密度(水=1)0.91,黏度 0.725(25℃)。难溶于水,能溶于甲醇、乙醇及乙醚等溶剂中。能自聚生成聚苯乙烯(PS)树脂,也很容易与其他含双键的不饱和化合物共聚。空气中爆炸极限 1.1%~6.1%。

3. 聚乙烯醇

白色固体,分絮状、颗粒状、粉状三种,无毒无味,熔点 230℃,玻璃化温度 75~85℃。可在 80~90℃水中溶解,水溶液有很好的黏结性和成膜性。聚乙烯醇广泛用作维尼纶原料,其溶液用作棉、人造纤维、人造棉纱的浆料,也是纸板、皮革、纸张、标签、印刷等的良好黏合剂。

4. 实验过程

PVA 难溶于水,必须待 PVA 完全溶解后,才可以开始加热。搅拌速度要适中,搅拌激烈时,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。为了保证获得均匀的细珠状聚合物,搅拌速度不宜随意改变。

5. 产物的性质

聚苯乙烯,一种热塑性树脂,无色、无臭、无味而有光泽的透明固体。相对密度 1.04~1.09。溶于芳香烃、氯代烃、脂肪族酮和酯等,但在丙酮中只能溶胀。具有耐化学腐蚀性、耐水性和优良的电绝缘性和高频介电性。缺点是耐热性低,耐光性差,性脆,易发生应力开裂。主要用于加工成塑料制品,如无线电、电视、雷达等的绝缘材料,并用于制硬质泡沫塑料、薄膜、日用品、耐酸容器等。

聚苯乙烯由苯乙烯经本体法或悬浮法聚合而成。苯乙烯还可以采用阴离子和阳离子聚合,与这两种方法比较起来,悬浮聚合能在水中进行,得到的是圆珠状粒子,而其他两种接触到水反应会终止。苯乙烯还可以采用乳液聚合。

六、安全提示

苯乙烯：对眼和上呼吸道黏膜有刺激和麻醉作用。眼部受苯乙烯液体污染时，可致灼伤。长期接触时可引起阻塞性肺部病变，皮肤粗糙、皲裂和增厚，为可疑致癌物。皮肤接触时，脱去污染的衣着，用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤。进入眼睛时立即提起眼睑，用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗至少 15 min。

称量 BPO：采用塑料匙，避免使用金属匙。

七、实验前预习的问题

1. 画出该实验简易装置图，列出主要反应物的投料比、反应时间及反应温度。
2. 简单画出该实验流程图。

八、思考题

1. 悬浮聚合有哪些特点？
2. 影响粒径大小的因素有哪些？
3. 搅拌速度的大小和变化，对粒径的影响如何？

实验四 苯丙乳液的制备

一、实验目的

掌握乳液聚合的基本原理及乳液聚合过程的特点，了解乳液的应用。

二、实验原理

单体在乳化剂及机械搅拌的作用下，采用水溶性引发剂，在水中形成乳状液而进行的聚合过程称为乳液聚合。乳液聚合体系由水、乳化剂、单体、引发剂组成。一般水与单体的配比(质量)为 70/30~40/60，乳化剂为单体的 0.2%~5%，引发剂为单体的 0.1%~0.9%。工业配方中常另加缓冲剂、相对分子质量调节剂和表面张力调节剂等。根据聚合反应速率、体系中单体液滴、乳胶粒、胶束数量的变化情况，可将乳液聚合分为三个阶段：第一阶段称乳胶粒形成期，或成核期、加速期，直至胶束消失；第二阶段称恒速期；第三阶段称降速期。

乳液聚合的特点：(1) 聚合速度快，相对分子质量高；(2) 适用于各种单体进行聚合及共聚合，有利于乳液聚合物的改性和新产品的开发；(3) 以水为反应介质，黏度小，成本低，反应热易导出，反应平稳安全；(4) 乳液产品可直接用作涂料和黏合剂等；(5) 由于聚合反应中加有较多乳化剂，聚合物不纯，在需要固体聚合物时后处理工序复杂，成本高。

乳液聚合生产品种主要有氯丁、丁腈、丁苯等合成橡胶，聚丙烯酸酯乳液、聚乙酸乙烯酯乳液等，还可利用接枝嵌段乳液共聚合成出如抗冲性工程塑料 ABS 树脂。聚合物乳液在纺织加工、涂料、皮革整饰、黏合剂和造纸等行业应用广泛。

三、化学药品与仪器

苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸, OP-10, 十二烷基硫酸钠, 碳酸氢钠, 过硫酸钾, 氨水。

四口烧瓶, 圆底烧瓶, 冷凝管, 滴液漏斗, Y型管, 电动搅拌器, 恒温水浴, 温度计。

四、实验步骤

1. 单体预乳化

在 500 mL 的圆底烧瓶中加入 100 mL 水, 0.5 g 碳酸氢钠, 1.0 g 十二烷基硫酸钠, 1.0 g OP-10, 搅拌溶解后依次加入 2.5 g 丙烯酸, 11.7 g 甲基丙烯酸甲酯, 27.5 g 丙烯酸丁酯, 28.3 g 苯乙烯, 室温下搅拌乳化。

2. 聚合过程

称取 0.21 g 过硫酸钾于锥形瓶中, 用 30 mL 水溶解配成引发剂溶液。在四口烧瓶中加入 40 mL 单体预乳化液, 搅拌升温至 78℃ 后滴加 8 mL 引发剂溶液, 约 20 min 滴完。然后同时分别滴加剩余的单体预乳化液和 14 mL 引发剂溶液, 2.5 h 内滴完。再在 30 min 内滴加完剩余的 8 mL 引发剂溶液。缓慢升温至 90℃, 熟化 1 h, 冷却反应液至 60℃, 加氨水调 pH 至 8, 出料。

五、注解

1. 十二烷基硫酸钠, 白色至微黄色粉末, 微有特殊气味。熔点 180~185℃ (分解)。易溶于水而成半透明溶液, 对碱、弱酸和硬水都很稳定。表观密度 0.25 g/mL。无毒。

2. OP-10, 无色或淡黄色油状液体, 在水中溶解呈透明状溶液。分子式为

C_8H_{17} —— $\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$, 相对分子质量 646, HLB 值 14.5。具有很好的乳

化、润湿、分散、去污和抗静电能力, 抗硬水性能较好。能耐酸、耐碱。可与各类表面活性剂混用。用作丙烯酸酯、醋酸乙烯酯等烯类单体乳液聚合的非离子型乳化剂。

3. 丙烯酸, 无色液体, 有刺激性气味。熔点 13.5℃, 沸点 141℃ (101.3 kPa)。溶于水、乙醇和乙醚。易聚合, 通常加甲氧基氢醌或氢醌作阻聚剂。酸性强, 有严重腐蚀性。

4. 丙烯酸丁酯, 无色液体。熔点 -64.6℃, 沸点 146~148℃。溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂, 几乎不溶于水, 在水中溶解度为 0.14 g/100 mL (20℃)。加热易聚合, 可加 1.0×10^{-4} 对苯二酚作阻聚剂。用于制合成树脂、合成纤维、合成橡胶、塑料、涂料、胶黏剂等。由丙烯酸与丁醇经酯化或由丙烯酸甲酯与丁醇经酯交换而制得。

5. 乳液聚合

乳液聚合对水质要求较高。若聚合不能正常进行, 或产物稳定性不好, 应检查水质是否符合要求。

聚合反应开始后, 有一自动升温过程。聚合阶段应严格控制聚合温度不得高于 85℃, 否则, 乳化剂的乳化效果将降低, 并有溢料的危险。

聚合反应过程中液面边缘若无淡蓝色现象出现, 产物的稳定性将会不好。若遇此情况, 实验应该重新进行。

6. 苯丙乳液

苯丙乳液由苯乙烯和丙烯酸酯单体经乳液共聚而得,乳白色液体,带蓝光。固体含量 30%~50%,黏度 80~1 500 mPa·s,单体残留量 0.5%,pH8~9。苯丙乳液附着力好,胶膜透明,耐水、耐油、耐热、耐老化性能良好。苯丙乳液用作纸品胶黏剂,也可与淀粉、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠等胶黏剂配合使用。

六、安全提示

1. 丙烯酸:低毒,对皮肤、眼睛和呼吸道有强烈刺激作用,通过吸入、食入、经皮吸收侵入。其蒸汽与空气形成爆炸性混合物,遇明火、高热能引起燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应。若遇高热,可能发生聚合反应,出现大量放热现象,引起容器破裂和爆炸事故。皮肤接触:脱去污染的衣着,立即用水冲洗至少 15 min。眼睛接触:立即提起眼睑,用流动清水或生理盐水冲洗至少 15 min。吸入:迅速脱离现场至空气新鲜处,保持呼吸道通畅。必要时进行人工呼吸,就医。食入:给误服者饮大量温水,催吐,就医。灭火方法:雾状水、二氧化碳、砂土。

2. 丙烯酸丁酯:低毒,易燃,遇明火、高热或与氧化剂接触,有引起燃烧爆炸的危险。吸入、口服或经皮肤吸收对身体有害。其蒸汽或雾对眼睛、黏膜和呼吸道有刺激作用。中毒表现有烧灼感、咳嗽、喘息、喉炎、气短、头痛、恶心和呕吐等感觉。灭火方法:泡沫、干粉、二氧化碳、砂土,用水灭火无效。

七、实验前预习的问题

1. 画出该实验简易装置图,列出主要反应物的投料比、反应时间及反应温度。
2. 简单画出该实验流程图。

八、思考题

1. 讨论乳液聚合的工艺特点,指出其优缺点,并与悬浮聚合比较。
2. 假设单体的转化率为 100%,计算所得到共聚物的玻璃化温度,并与实测值比较。
3. 根据乳液聚合条件不同,所得的乳液有时泛蓝色,有时泛淡绿色。通过这些现象,可对乳液的质量做出什么结论?

实验五 聚苯胺的制备和导电性观测

一、实验目的

了解溶液聚合制备聚苯胺的方法,了解导电高分子知识及聚苯胺的性质。

二、实验原理

聚苯胺(PAn)作为一种较常见的导电高分子,因其具有原料易得、制备方法简便、环境

稳定性好等优点而深受人们的重视。对 PAn 的聚合机理和产物结构有过许多研究和争论，目前被广泛接受的 PAn 结构模型为 1987 年 Mac Diarmid 提出的苯式-醌式结构单元共存的模型，如图 1-1 所示。

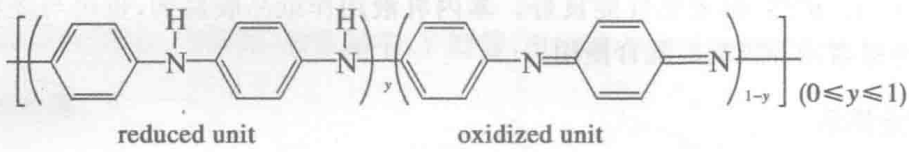


图 1-1 苯式-醌式结构单元共存模型

可以看出，PAn 结构中不但含有“苯-醌”交替的氧化形式，而且含有“苯-苯”连续的还原形式。其中， y 代表 PAn 的氧化程度，不同的 y 值对应于不同的结构组分和颜色及电导率，如图 1-2 所示。当 $y=0$ 时，为全氧化态；当 $y=1$ 时，为全还原态；当 $y=0.5$ 时，为“苯-醌”比是 3:1 的半氧化半还原结构（中间氧化态），掺杂后导电性最好。 y 值的大小受聚合时的氧化剂种类、浓度等条件影响。用过硫酸铵作氧化剂的聚合产物中， y 接近于 0.5。PAn 这种结构的形成一般认为可分成两步：第一步，单体按阳离子自由基机理聚合成全醌二亚胺结构；第二步，该结构被苯胺单体还原为苯二胺和醌二亚胺交替结构。

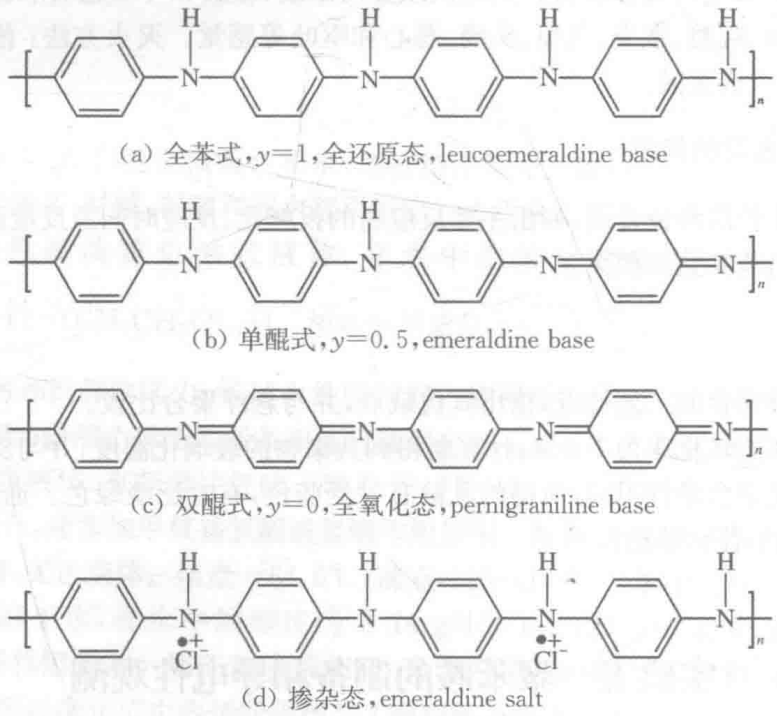


图 1-2 不同状态 PAn 的结构

PAn 处于前 3 种状态都为绝缘体，在 $0 < y < 1$ 的任一状态，都能通过质子酸掺杂从绝缘体变成导体，(d) 式为 HCl 掺杂态。PAn 经质子酸掺杂后，其电导率可提高十个数量级以上。

目前 PAn 主要是以苯胺(An)为原料，使用电化学和化学方法氧化而得到，PAn 的组成结构和性能与聚合方法、溶液组成及反应条件密切相关。苯胺的化学氧化聚合通常是在苯胺/氧化剂/酸/水体系中进行。常用的氧化剂有过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、重铬酸钾

($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、过氧化氢(H_2O_2)、碘酸钾(KIO_3)和高锰酸钾(KMnO_4)等。过硫酸铵由于不含金属离子,后处理简便,氧化能力强,且在 $-5\sim 50^\circ\text{C}$ 温度范围均有良好的氧化活性,因此成为苯胺氧化聚合中最常用的氧化剂。自从1980年Diaz成功地用电化学氧化聚合法制备出电活性的PAn膜以来,大量研究工作围绕苯胺的电化学聚合及PAn的电化学行为展开。电化学合成PAn是以电极电位作为聚合反应的引发和反应驱动力。目前的方法主要有:电位扫描法和恒电位、恒电流脉冲极化及各种手段的复合方法。电化学方法制备的PAn一般是沉淀在电极表面的膜或粉末。影响苯胺电化学聚合的因素有:电解质溶液的酸度,溶液中阴离子的种类,电极材料,苯胺单体浓度及其电化学聚合条件等。

三、化学药品与仪器

苯胺,过硫酸铵(APS),盐酸,丙酮。
四口烧瓶,恒压滴液漏斗,磁力搅拌器,油压机,万用表。

四、实验步骤

将95 mL盐酸、4.05 g苯胺依次加入四口烧瓶中,盐酸浓度为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,用冰水浴控制反应体系温度($0\sim 5^\circ\text{C}$)。在电磁搅拌下,滴加 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过硫酸铵水溶液50 mL,苯胺与过硫酸铵的物质的量之比为1:1,1 h内滴完,此时反应体系总体积为150 mL,溶液颜色由透明逐渐变成蓝黑。继续反应2 h后,停止搅拌,结束反应。将反应混合物抽滤,用稀盐酸($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、丙酮洗涤滤饼各三次,以除去未反应的有机物和低聚物,最后用大量去离子水洗至滤液pH为6左右。 65°C 真空干燥至恒重,研磨成粉末。按下式计算产率:

$$\text{产率} = \frac{\text{聚苯胺质量}}{\text{苯胺单体质量}} \times 100\%$$

将干燥好的聚苯胺粉末用油压机在1 MPa压力下压制成直径10 mm、厚度约为4 mm的圆片,用万用表的电阻挡观察其导电情况。

五、注解

1. 苯胺(Aniline)

别名苯胺油、氨基苯。分子式为- NH_2 。油状液体,新蒸馏时为无色,暴露在空气或日光下变为褐色。熔点 -6.0°C ,沸点 184.4°C ,闪点(开杯) 91°C 。1 g苯胺溶于28.6 mL水中、15.7 mL沸水中。能与乙醇、苯、氯仿和绝大多数其他有机溶剂混溶。呈弱碱性, $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液 $\text{pH}=8.1$,与酸化合成盐。

2. 聚苯胺合成的质子酸

质子酸通常选择盐酸(HCl)、磷酸(H_3PO_4)等挥发性酸。文献报道使用“非挥发性”质子酸如硫酸(H_2SO_4)和高氯酸(HClO_4)等进行聚合反应,在真空干燥后会残留在所得PAn表面,影响样品质量。大量研究表明,用大分子质子酸如十二烷基苯磺酸、樟脑磺酸、二壬基萘磺酸、丁二酸二辛酯磺酸等掺杂PAn,在解决其溶解性的同时还可以提高其电导率。主要原因是,一方面大分子质子酸具有表面活化作用,相当于表面活性剂,掺杂到PAn中可以提高