

〔美〕 E.A. 阿林斯 J. 贝勒司 F.W. 华尔梅 著

聚合物科学实验

科学出版社

0631.6

1

聚合物科学实验

〔美〕E. A. 柯林斯 J. 贝勒司 F. W. 毕尔梅耶 著

王盈康 曹维孝 译

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是配合 F. W. 毕尔梅耶著《聚合物科学教程》的一本实验教程。全书共分三篇,第一篇为聚合物合成方法导论,共五章;第二篇为聚合物表征技术导论,共五章;第三篇为实验部分,共讲述 32 个实验,其中合成实验 9 个,分子量及其分布实验 8 个,形态学和热性能实验 7 个,结构与性能关系实验 8 个。本书内容侧重于高分子物理方面,合成方面内容相对较少,但也重点地作了全面的介绍。本书内容深入浅出,叙述简洁。

本书适于用作高等院校高分子专业学生和研究生实验课本,也可供高分子科技人员参阅。

E. A. Collins, J. Bareš, F. W. Billmeyer, Jr.

Experiments in Polymer Science

John Wiley, 1973

聚 合 物 科 学 实 验

[美] E. A. 柯林斯 J. 贝勒司 F. W. 毕尔梅耶 著

王盈康 曹维孝 译

责任编辑 杨椒兰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983 年 9 月 第 一 版

开本: 787×1092 1/32

1983 年 9 月 第一次印刷

印张: 18 1/2

印数: 0001—4,200

字数: 522,000

统一书号: 13031·2347

本社书号: 3208·13—4

定价: 2.85 元

译 者 的 话

本书是在 E. A. Collins, J. Baréš 和 F. W. Billmeyer 多年从事高分子科学教学与实验的基础上写成的。所有实验均在作者实验室多次验证。实验内容与安排比较适合高等学校实验课教学。

本书所选实验侧重在聚合物表征与性能测试方面，并充分应用了这些领域中新的实验手段和技术。合成实验相对较少，但也较好地应用了这方面新发展的研究方法。

作为一本实验教程，本书在叙述实验之前，专辟两章集中介绍与实验有关的原理与技术，这对于已从事高分子科学研究与生产的科技工作者阅读是比较有利的。

本书虽然出版时间较早，但书中所述基本原理及所列实验，至今仍不失其参考价值。多年来，我们在教学工作中，一直希望有一本可供学生使用的有关高分子科学实验方面的中文书籍，现将此书译成中文献给读者。

原书中个别明显错误已直接作了改正，其它的不妥之处则加译注予以说明。

本书第一至第六章、实验一至九由曹维孝译，吕绳青校，第七章、实验十至十七由曹维孝译，高玉书校，第八至十章、实验十八至三十二由王盈康译，徐懋校。

本书的翻译得到冯新德教授的指导与鼓励，在翻译过程中还得到北京大学化学系高分子教研室陈慧英等同志的帮助并由贺溥同志组织审校，特此致谢。

序 言

《聚合物科学实验》一书是为两类读者写的。尽管这两类读者不同,使用本书的方式也不一样,然而他们的需要却基本上相似。因此,我们觉得本书可以有效而容易地尽到它的双重职责。

第一类读者当然是高年级大学生和研究生,他们可以用本书作为聚合物科学或工艺课程的实验指南。他们的兴趣可能集中于第 III 部分中的那些在实验室中必须完成的实验上。然而我们奉劝他们(如果他们在象序言这样不显眼的地方偶然读到这一点)在进入实验室之前,先学习第 I 或第 II 部分的实验方法和基本原理,这样他们将会更好地了解第 III 部分的实验内容,并且能在指定时间内更好地完成这些实验和写出满意的实验报告。教员应该注意按这种目标给学生布置作业,并坚持下去。

第二类读者是几年前还是学生的工业生产部门的聚合物科研工作者或工程技术人员。我们觉得,他们对本书的兴趣,应该说反映了我们的观点,即技术上有训练的科学家或工程师的成长过程,无论在研究方面、生产方面、销售或其它方面,都是一个不断受教育的过程。在这个过程中,他们有时候是学生,有时候是教师。不管当学生还是当教师,他们都会发现(假如我们取得了成功的话),书中不少资料能使他们的工作变得更容易和更有意义,与同事间的交流要有效得多,以及对他们所面临的问题将会理解得更清楚。无疑,他们将首先对第 I 篇和第 II 篇的内容发生兴趣。然而他们将会发现,学习第

III 篇的实验,对他们同样是有用的。

我们打算把《聚合物科学实验》作为 F. W. Billmeyer 的“Textbook of Polymer Science, 2nd edition, 1971”^{*} 一书的姊妹篇。本书经常引用的参考文献有“Textbook”中已经充分讨论过的那些课题,也有聚合物实验专著及一般性原始文献。

本书通过提供几个实验来合成几种聚合物,随后用这些聚合物来进行分子、物理和热性能试验,因此可作为聚合物科学实验的一本较完整的入门书。但是,本书的重点是在表征和性能测试方面。这有两个原因:第一,有机聚合物化学家能找到大量补充材料,允许他们改进实验及按本人的愿望扩大课程的内容。这样的补充材料有: Sorensen 及 Campbell 的《聚合物制备方法》, Braun, Cherdron 及 Kern 的《聚合物合成和表征技术》以及《高分子合成》丛书^{**}。第二,对于更有兴趣于聚合物工艺训练的学生,有些合成实验可以省去,而用易于获得的商售聚合物来代替,不必再在实验室中制备,而直接用它们进行表征和性能测试方面的试验。

本书中所有的实验均在实验室试验过。这些实验以每周三学时安排,足够进行两学期。如想在一学期或更短时间内完成,教员可以根据兴趣和仪器设备的可能,对实验进行选择。选出的实验也可以放在诸如有机、物化、仪器分析、材料科学和工艺学等方面的大学生和研究生的其它实验课程中。

《聚合物科学实验》一书的完成是多方面协同工作的结

^{*} 该书第一至七章已译成中文,书名为《聚合物科学教程》, F. W. 毕尔梅耶著,中国科学院化学研究所七室译,科学出版社,1980。——译注

^{**} 此三本书已有中译本。——译注

果。最初，它是 Rensselaer 大学化学系提供的聚合物科学实验课的讲义。E. A. Collins 提供了许多基本材料与概念，他是在两位实验助手 J. Bareš 和 A. Mehta 的帮助下教授这门实验课的。F. W. Billmeyer 负责综合和最后定稿。Rensselaer 和其它地方的几届学生对本书也作了很多重要的贡献。B. F. Goodrich 化学公司的 Shirley Papp, Diane Rym 和 Edis Hit 帮助打印了很多稿子，而 Rensselaer 的 Helen Hayes 打印了今天读者所看到的最后的稿子，对此作者向他们表示真诚的感谢。

(以下致谢从略)

E. A. Collins J. Bareš F. W. Billmeyer

1973 年 3 月

目 录

第 I 篇 聚合物合成方法导论

第一章 聚合机理	1
一、聚合物的分类.....	2
二、逐步反应(缩合)聚合.....	4
三、自由基链式(加成)聚合.....	7
四、离子型链式聚合.....	14
五、配位聚合和开环聚合.....	19
六、共聚合.....	21
七、支链与交联.....	23
第二章 聚合条件	29
一、均相聚合.....	32
二、非均相聚合.....	34
三、界面聚合.....	38
第三章 原料及其纯化	41
一、单体、稀释剂和溶剂.....	41
二、引发剂和催化剂.....	45
三、其它成分.....	49
四、杂质的影响.....	52
第四章 实验方法和设备	56
一、聚合.....	56
二、聚合物的分离和纯化.....	70
三、辅助设备.....	74
四、实验室安全.....	79
第五章 聚合过程的追踪	87

一、直接称重法	87
二、化学方法	88
三、膨胀计测定法	89
四、折射率法	93
五、其它方法	95

第 II 篇 聚合物表征技术导论

第六章 聚合物性质的初步估价	102
一、热性能	103
二、溶解性及溶液制备	110
三、化学、环境和热稳定性	114
四、机械性质	117
五、紫外和红外光谱	119
六、概要	122
第七章 分子量及其分布	127
一、数均分子量	130
二、重均分子量	142
三、分子尺寸	154
四、分子量分布	162
五、概要	182
第八章 聚合物形态学	190
一、晶态聚合物的形态学	192
二、X 射线衍射	201
三、电子显微镜	210
四、光学显微镜	217
第九章 热性能	229
一、玻璃化转变温度	229
二、结晶熔点	240

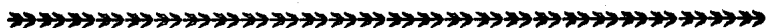
三、热分析和量热法	243
四、热导率	260
五、热重分析	264
第十章 结构-性能关系	274
一、本体粘度	278
二、动态力学性能	297
三、动态电学性能	305
四、应力-应变	312
五、网状聚合物的溶胀	318
六、聚合物对气体和液体的穿透性	319
七、概要	325

第 III 篇 实 验

第一部分 合成实验	338
一、 ω -十一氨基酸的本体缩聚	338
二、己二胺与癸二酰氯的界面缩聚	342
三、甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	345
四、苯乙烯的乳液聚合	350
五、苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的自由基共聚合	355
六、三氧六环的固态聚合	359
七、用溶液聚合和本体聚合制备聚醚为主体的 聚氨基甲酸酯	362
八、交联聚合物的制备	369
九、苯乙烯负离子聚合	375
第二部分 分子量和分子量分布测定实验	381
十、端基分析法	381
十一、膜渗透压法	387
十二、气相渗透法	395

十三、光散射法测分子量	404
十四、光散射法测质点尺寸	412
十五、稀溶液粘度的测定	420
十六、凝胶渗透色谱法	426
十七、浊度滴定法	434
第三部分 形态学和热性能实验	440
十八、X射线衍射	440
十九、电子显微镜	449
二十、光学显微镜	454
二十一、差热分析	461
二十二、示差扫描量热	471
二十三、热导率	479
二十四、热重分析	485
第四部分 结构-性能关系的实验	491
二十五、熔体粘度	491
二十六、浓溶液粘度	498
二十七、动态力学性能	510
二十八、介电常数及介电损耗	516
二十九、应力-应变	526
三十、网状聚合物的溶胀	529
三十一、聚合物的透气性	533
三十二、红外光谱	538
附录	543
I. 聚合物标准样	543
II. 一些聚合物的性能	550
III. 溶剂和单体的性能	552
IV. 误差及数据的统计处理	555
主题索引	569

第 I 篇 聚合物合成方法导论



第一章 聚合机理

严格地追究起来,聚合物的历史比人类所知道的任何其他物质的历史都要久远得多。从伊甸园的无花果叶起,人类的衣、食、住、行就已依赖于天然聚合物。而今天,人类则更多地依赖于作为本书主要对象的合成聚合物了。

合成聚合物因其结构复杂,故它的历史比较短。甚至五十年前,还有人怀疑聚合物的基本结构是长链结构。只是在 Staudinger 的开创性工作(1920年)和 Carothers 的定量研究(1929, 1931年)之后,高分子的概念才最后为人们所接受。远在那时以前,合成聚合物的生产和天然聚合物的化学改性是在不清楚了解其过程的情况下进行的。1839年,有人首先将苯乙烯进行了聚合,同年,Goodyear 发现了橡胶的硫化。硝化纤维素最早是在 1838 年制成的,1840 年工业化。第一个工业化的合成聚合物是于 1907 年开始生产的酚醛树脂。

今天,聚合物科学和聚合物工艺已经大大地发展,我们已经能够在丰富的基础知识指导下,于实验室中对这些重要的物质进行研究,并在大多数情况下,使我们对所进行的实验有充分的了解。而更重要的是,我们已能够确定把那些至今尚未完全认识的领域作为今后研究的主要内容。本书的目的是为聚合物合成和表征提供有关实验技术方面的知识和良好的科学基础知识。

我们列出几本聚合物科学的书籍作为这一导言的一般参

考文献.其中主要的是“Textbook of Polymer Science”(Billmeyer 1971), 以下简称为“Textbook”, 它作为本实验指南的姊妹篇, 在本书中广泛引用。

参考文献

Textbook, Chap.1; Flory 1953, Chap. II; Mark 1966a; Margerison 1967; Rodriguez 1970; Seymour 1971; Billmeyer 1972.

一、聚合物的分类

在讨论聚合物合成方法之前,为了使讨论简化,通常根据某种方法对聚合物进行分类。有许多种可能的分类方法。如前已指出的,首先是分成合成聚合物与天然聚合物。本书主要是研究聚合物的合成和表征的,所以这种分类法已无实际意义。合成聚合物可以根据单体类型、制备方法、聚合物结构、物理性质、加工工艺或用途等进一步分类。例如根据加工工艺,可首先将聚合物分成热塑性和热固性两种,然后再行细分。按应用分类时,可将聚合物与专门的工业结合起来进行分类。例如,双烯类聚合物可与橡胶工业结合;烯烃类聚合物可与板材、薄膜和纤维工业结合;丙烯酸类聚合物可与涂料、装饰材料结合。对烯类聚合物、聚酯、聚酰胺、醇酸树脂、纤维素、酚醛树脂、聚氨酯和聚有机硅等可用类似的方法分类。这些分类法,从实用观点看,是有用的,然而很少、甚至不能反映聚合物分成各种类别的科学原理。

为了与我们所讨论的聚合机理相一致,我们采用已广泛使用的 Carothers 的分类法(1929; 及 Mark 1940)。这个方法,根据聚合物和它的单体间基本组成的差别,将聚合物分为**加成聚合物**和**缩合聚合物**两类。按其最初的含义,缩合聚

合物是指多功能基单体,通过缩合反应,消除象水这样的小分子所形成的聚合物。

随着更多聚合物及其合成方法的发现,已需要对这一分类法进行修改,并阐明其原因。对我们来说最有用的分类方案也许是根据 Mark(1950) 所阐明的,在 Textbook Chap. 8A 中所讨论的聚合机理来进行的。这一分类法,把聚合物分成由逐步反应机理生成的和由链式反应机理生成的两种。逐步反应生成的聚合物通常是由一系列缩聚反应形成的。在这些反应中,任何两种反应物质(单体、二聚体、三聚体等)在任何时候进行反应,均可生成更大的分子;反应中可能有小分子放出,但这不是本质的特征。一般说(不一定是如此)这样的聚合物所含的功能基(酯基、酰胺基、胺基甲酰基等)是聚合物主链的一部分。

链反应聚合物,通常就是 Carothers 所定义的加成聚合物,可以由单体一个接一个地加到迅速增长的链上的反应来制备。一般说来,这样的聚合物的主链上不含功能基,且聚合的每一步都不放出小分子。链式与逐步反应机理的差别如表 1-1 所示,此表摘自 Textbook。

显然,只用一种简单的分类法不可能将一切都包括进去,我们也不打算严格地只用其中任何一种方法。比较重要的是阐明不同分类法的要求以及这些分类法间的相互关系。本书中,在必要的时候,我们将对聚合物作进一步细分或重新分类。根据反应类型,逐步反应可以再分成缩合聚合、加成缩合、开环反应、酰胺化、酯交换和界面缩合。根据引发机理,链式反应可再分为自由基、负离子、正离子和配位聚合等。在第二章中,根据制备方法,又可将聚合物分成由本体、悬浮、溶液、乳液及界面聚合制备的几种。本书实验中合成或表征用的聚合物,以及工业上其它几种重要的聚合物,按照逐步反应

表 1-1 链式反应与逐步反应机理的差别

链 式 聚 合	逐 步 聚 合
每一次只加一个重复单元到链上的增长反应	存在的任何两种分子均能反应
单体浓度在整个反应中稳定地不断下降	反应早期, 单体消失: 聚合度 10 时, 剩余单体 < 1%
瞬间即形成高聚物; 整个反应中聚合物分子量变化不大	随反应进行, 聚合物分子量逐渐增加
延长反应时间, 增加反应产率, 但对产物分子量影响不大	延长反应时间, 主要是增加分子量
反应混合物中只有单体、聚合物及约占整个体系 10^{-3} 重量的生长链	在反应的任何阶段, 所有分子有一个可计算的分布

(缩合)和链式反应(加成), 将它们分成两类, 列于表 1-2.

表 1-2 按照逐步反应和链式反应, 对常用聚合物分类

逐 步 反 应	链 式 反 应
聚酯	聚苯乙烯
聚酰胺 ¹⁾	聚甲基丙烯酸甲酯
聚胺基甲酸酯	聚氯乙烯
酚醛树脂	聚乙烯
脲醛树脂	聚乙酸乙烯酯
三聚氰胺甲醛树脂	聚异戊二烯
聚缩醛	聚丁二烯
聚硫化物	聚丙烯

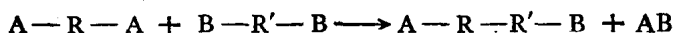
1) 也可以由离子型开环反应的链式机理生成。

二、逐步反应(缩合)聚合

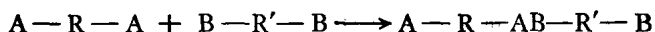
逐步反应, 也就是缩聚反应, 可通过多种反应进行, 这些反应在 Textbook, Chap. 8B 及其所引的参考文献中有所叙述。

所有这些反应，均按逐步反应机理在反应分子的功能基间进行。通常又可以将这些反应分成两类：**缩合聚合**和**加成缩合**。缩合聚合中，每一步均消除一个小分子，加成缩合中，不生成小分子。假如 A, B 是能够相互反应的功能基，它们分别连结在分子不活性部分 R 或 R' 上，则它们间的反应可表示如下：

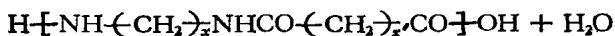
缩合聚合：



加成缩合：



从二元胺和二元酸消除水分子，形成聚酰胺是缩合聚合的一个例子，反应第一步为：



二元醇和二异氰酸酯反应生成聚胺基甲酸酯是加成缩聚的一个例子，反应第一步为：



其它例子列于 Textbook 的表 8-2 中。这些反应在小分子反应中是大家所熟知的，在缩聚反应中，仅需用它们的双功能基单体，以便每步反应产物可以参与下一步反应。

聚合度 $\bar{x}_n$ ，即链中单体的数均数¹⁾或重复单元数，根据**反应程度** p ，从动力学或统计观点，很容易推算出来 (Textbook, Chap.8)。大多数情况下，反应程度，即已反应的功能基数，是容易测量的。 $\bar{x}_n$ 与 p 间的关系，可用 Carothers 式表示：

$$\bar{x}_n = 1/(1 - p) \quad (1-1)$$

1) 数均和重均分子量的定义和讨论见第七章。

因此,数均分子量为:

$$\bar{M}_n = M_0/(1 - p) \quad (1-2)$$

M_0 为重复单元的分子量,通常是单体分子减去每步反应中失去的小分子后的重量。

对上式进行分析可知,从逐步聚合反应制备高分子量聚合物,通常对试剂纯度有严格要求;摩尔配比必须非常精确,即每类型功能基数目应该相等;此外,转化率要高,并且无单功能基试剂存在,以及不形成或很少形成环化产物。实际应用时,还希望有高的反应速度。Carothers 式所阐明的逐步反应聚合的一些特征列于表 1-1。

显然,一种功能基过量将限制获得最大的链长,而这一方法有时在工业上被用来控制分子量。如果功能基浓度的最初比例知道,如 Textbook 中详细叙述的那样,所得聚合物的 $\bar{x}_n$ 是可以预测的。如果摩尔比非常精确,就理论上讲,链长可以是无限的。实际上,获得聚合物的最高分子量受两个因素限制:第一,因为反应是平衡反应,要使反应向形成高聚物方向移动,必须把生成的水或小分子完全除去。为达到这个目的,本体进行的逐步反应,实际操作中,经常需要长时间的高温和高真空。第二,在高转化时,由于反应物浓度降低,反应速度减慢,使达到平衡的速度越来越慢。

动力学分析指出,反应程度 p 对时间的依赖关系为:

$$p = k c_0 t / (1 + k c_0 t) \quad (1-3)$$

k 是速度常数,可以证明,在大部分感兴趣的转化率范围内,其数值与反应程度 p 无关。 c_0 是功能基起始浓度。由上式可推得:

$$\bar{x}_n = k c_0 t + 1 \quad (1-4)$$

因为常数项小,聚合度随时间线性增加。这些考虑适用于 Textbook, Chap. 8C 讨论的有催化剂存在的聚合。