

高分子科学实验

GAOFENZI KEXUESHIYAN

张 玥 主编



中国海洋大学出版社

中国海洋大学教材出版基金资助

高等学校化学实验教材

高分子科学实验

主 编 张 玥
副主编 刘清芝 李 群 王林同
王慧敏 陈海燕

中国海洋大学出版社
· 青 岛 ·

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 48 个实验。第一章是基础实验,包括最基本的、最常用的聚合反应实验;聚合物的表征及性能分析实验;高分子材料成型加工实验,主要有塑料的注射成型、挤压成型、吹塑成型、模压成型等加工实验。第二章是综合实验,是对于学生综合运用知识能力的培养和考查。第三章是设计实验,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。

本书可供理工院校高分子各专业的高分子科学实验教材使用,也可供从事高分子材料研究、开发和应用的工程技术人员和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/张玥主编. —青岛:中国海洋大学出版社,2010.7

高等学校化学实验教材

ISBN 978-7-81125-432-7

I. ①高… II. ①张… III. ①高分子化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①063-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 123943 号

出版发行 中国海洋大学出版社
社 址 青岛市香港东路 23 号 邮政编码 266071
网 址 <http://www.ouc-press.com>
电子信箱 xianlimeng@gmail.com
订购电话 0532-82032573
责任编辑 孟显丽
印 制 日照日报印务中心
版 次 2010 年 9 月第 1 版
印 次 2010 年 9 月第 1 次印刷
成品尺寸 170 mm×230 mm
印 张 10.25
字 数 184 千字
定 价 19.80 元

前 言

高分子科学实验是高分子材料与工程专业本科生必修的实验内容,是培养学生动手能力和实践能力的一门主要课程,是专业基础课的理论与实践相结合的课程。同时,本教材也适合作为与高分子材料相关专业本科生和教师的参考实验用书。由于高分子学科基础理论知识是分别通过高分子化学、高分子物理、高聚物的成型加工、高聚物合成工艺学和聚合物性能与表征等课程的学习中逐一摄取的,每门课程都涉及实践教学环节,如果把每门课程的实验部分都看做课程内实验的话,很容易出现“为了做实验而做,但做一个忘一个”的现象,不利于培养学生综合解决和分析问题的能力。把高分子专业实验开设为独立的实验课程,不仅打破了高分子化学实验、高分子物理实验和高分子工程实验之间的界限,而且通过具体的实验操作启发了学生运用所学知识分析并解决实际问题的能力。

本书突出的特点是采用分层次设置实验教学内容,本书共 48 个实验。内容体现了高分子科学实验的三个层次,即基础实验、综合实验和设计实验。基础实验是每个学生必做的,是针对高分子专业基础课程的课堂教学设置的,主要是让学生通过实验加深对高分子专业基本概念的理解,巩固课堂教学效果。实验内容的安排注重高分子专业基本原理的理解和运用,以培养学生解决和分析实际问题的能力。我们一共开设了 38 个基础实验,与相应的课堂教学内容相匹配。综合实验是对学生综合运用知识能力的培养和考查。而设计实验首先需要学生根据已学过的基础知识进行思考,设计出可行的实验方案。当然,从基础实验、综合实验到设计实验,难度递增,学生的自主性增大。这样梯度式设置实验,层次分明,可因材施教,优才优育。

本书由中国海洋大学张玥主编第一章、第二章、第三章,中国海洋大学陈海燕参编了第二章,青岛农业大学刘清芝、潍坊学院王林同、泰山学院李群和烟台大学王慧敏参编了第三章。由于编者水平有限,经验不足,书中错误和疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正。

编委会

2010 年 8 月

目 次

第一章 基础实验	(1)
实验一 乙酸乙烯酯溶液聚合	(1)
实验二 聚乙烯醇的制备	(2)
实验三 乙酸乙烯酯的乳液聚合	(3)
实验四 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	(5)
实验五 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合	(7)
实验六 己二酰氯与己二胺的界面缩聚	(8)
实验七 软质聚氨酯泡沫塑料的制备	(9)
实验八 酸法酚醛树脂的制备	(11)
实验九 甲基丙烯酸丁酯的原子转移自由基聚合	(12)
实验十 甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯悬浮共聚合	(14)
实验十一 聚乙烯醇缩甲醛的制备	(17)
实验十二 苯乙烯与马来酸酐的交替共聚合	(18)
实验十三 聚苯胺制备及电化学性能测试	(19)
实验十四 洛氏硬度的测定	(22)
实验十五 光学显微镜观察聚合物的球晶形态	(25)
实验十六 膨胀计法测定苯乙烯聚合的反应速率	(28)
实验十七 黏度法测定聚合物的黏均分子量	(30)
实验十八 密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度	(39)
实验十九 高聚物溶度参数的测定	(44)
实验二十 聚合物熔体流动速率及流动活化能的测定	(47)
实验二十一 聚合物温度-形变曲线的测定	(52)
实验二十二 聚合物应力-应变曲线的测定	(56)
实验二十三 聚合物冲击强度的测定	(59)
实验二十四 聚合物的热谱图分析	(61)
实验二十五 聚合物玻璃化温度测定	(67)
实验二十六 高聚物熔体流动特性的测定	(69)

实验二十七	热塑性塑料热性能测定	(72)
实验二十八	聚合物材料氧指数的测定	(76)
实验二十九	光学解偏振光法测定聚合物的结晶速率	(80)
实验三十	流体黏度的测定	(82)
实验三十一	海洋盐雾腐蚀实验	(84)
实验三十二	红外光谱法鉴定聚合物	(86)
实验三十三	热塑性塑料挤出造粒实验	(89)
实验三十四	热塑性塑料注射成型	(91)
实验三十五	塑料板材挤出实验	(97)
实验三十六	塑料薄膜吹塑实验	(100)
实验三十七	塑料管材挤出实验	(104)
实验三十八	硬聚氯乙烯的成型加工	(108)
第二章 综合实验		(115)
实验三十九	双酚 A 型环氧树脂综合实验	(115)
实验四十	聚甲基丙烯酸甲酯综合实验	(117)
实验四十一	苯丙乳液聚合综合实验	(119)
实验四十二	塑料模压制板综合实验	(121)
实验四十三	ABS 树脂制备综合实验	(124)
第三章 设计实验		(128)
实验四十四	丙烯酸酯类乳胶漆的制备	(128)
实验四十五	聚丙烯改性实验设计	(131)
实验四十六	聚氯乙烯改性实验设计	(134)
实验四十七	聚氯乙烯配方实验设计	(135)
实验四十八	模压法制备聚乙烯泡沫塑料实验设计	(138)
附录一 烯基的测定		(143)
附录二 常用单体的精制及纯度分析		(145)
附录三 聚合物的精制		(151)
附录四 常用引发剂的精制		(153)
参考文献		(155)

第一章 基础实验

实验一 乙酸乙烯酯溶液聚合

一、实验目的

1. 掌握乙酸乙烯酯溶液聚合方法和实验技巧。
2. 掌握溶液聚合的反应特点。

二、实验原理

溶液聚合是将单体和引发剂溶于适当的溶剂中,在溶液状态下进行的聚合反应。根据聚合产物是否溶于溶剂可分为均相溶液聚合和沉淀溶液聚合。

与本体聚合相比,溶液聚合体系黏度小,传质和传热容易,聚合反应温度容易控制,不易发生自动加速现象,而且由于高分子浓度低,不易发生向高分子的链转移反应,因而支化产物少,产物分子量分布范围较窄;缺点是单体被稀释,聚合反应速率慢,产物分子量较低,如果产物不能直接以溶液形式应用的话,还需增加溶剂分离与回收后处理工序,加之溶液聚合的设备庞大,利用率低,成本较高。所以,溶液聚合在工业上常用于合成可直接以溶液形式应用的聚合物产品,如胶黏剂、涂料、油墨等,而较少用于合成颗粒状或粉状产物。

聚乙酸乙烯酯是涂料、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。聚乙酸乙烯酯可由本体聚合、溶液聚合和乳液聚合等多种方法制备。通常涂料或胶黏剂用聚乙酸乙烯酯由乳液聚合合成,用于醇解合成聚乙烯醇的聚乙酸乙烯酯则由溶液聚合合成。能溶解乙酸乙烯酯的溶剂很多,如甲醇、苯、甲苯、丙酮、三氯乙烷、乙酸乙酯、乙醇等,由于溶液聚合合成的聚乙酸乙烯酯通常用来醇解合成聚乙烯醇,因此工业上通常采用甲醇作溶剂,这样制备的聚乙酸乙烯酯溶液不需要进行分离就可直接用于醇解反应。

三、试剂与仪器

试剂:乙酸乙烯酯(新蒸)50 mL;甲醇 30 mL;AIBN 0.21 g。

仪器:装有搅拌器、冷凝管、温度计的三颈瓶(250 mL)1套;10 mL,20 mL,100 mL 量筒各 1 支;恒温水浴 1 套。

四、实验步骤

在装有搅拌器、冷凝管、温度计的 250 mL 三颈瓶(图 1-1)中,分别加入 50 mL 乙酸乙烯酯、10 mL 溶有 0.21 g AIBN 的甲醇,开动搅拌器,加热升温,将反应物逐步升温至 $62^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,反应约 3 h^①,升温至 $65^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,继续反应 0.5 h,冷却结束聚合反应。称取 2~3 g 产物在烘箱中烘干,计算固含量与单体转化率。用甲醇将剩余的产物稀释至 25%(PVAc 含量)留待实验二使用。

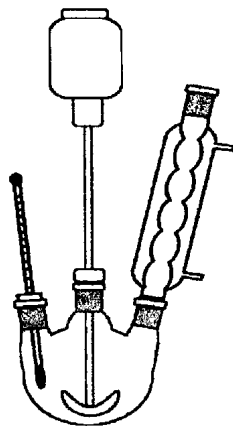


图 1-1 乙酸乙烯酯溶液聚合实验装置图

五、思考题

1. 说明溶液聚合的特点,并分析影响溶液聚合反应的因素。
2. 溶液聚合反应的溶剂应如何选择? 本实验采用甲醇作溶剂是基于何种考虑?

实验二 聚乙烯醇的制备

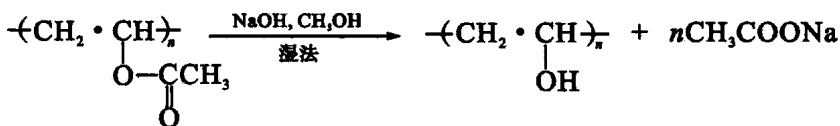
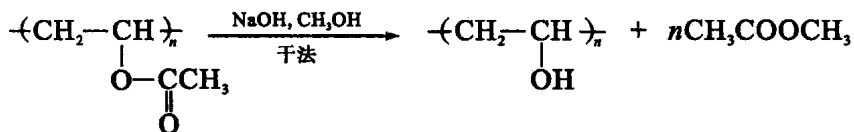
一、实验目的

了解聚乙酸乙烯酯的醇解反应原理、特点及影响醇解程度的因素。

二、实验原理

由于不存在乙烯醇单体,因而聚乙烯醇(PVA)不能直接由单体聚合而成,而是由聚乙酸乙烯酯在酸或碱的作用下醇解而成。酸性醇解时,由于痕量的酸极难除去,能加速聚乙烯醇的脱水作用,使产物变黄或不溶于水。在碱催化下的醇解又可分为湿法(高碱)和干法(低碱)两种。湿法是指在原料聚乙酸乙烯酯甲醇溶液中含有 1%~2%的水,碱催化剂也配成水溶液,特点是反应速度快,但副反应多,生产的乙酸钠多;干法是指聚乙酸乙烯酯甲醇溶液不含水,碱也溶在甲醇中,碱的用量少(只有湿法的 1/10),优点是克服了湿法的缺点,但反应速度慢。

① 反应过程中,当体系黏度太大,搅拌困难时,可分次补加甲醇,每次 5~10 mL。



从反应方程式中可以看出,醇解反应实际上是甲醇与 PVAc 进行的酯交换反应。这种使高聚物结构发生改变的化学反应叫做高分子化学反应。

三、试剂与仪器

试剂:25% 聚乙酸乙烯酯溶液(实验制备)40 g;6% NaOH 甲醇溶液 100 mL。

仪器:装有搅拌器、冷凝管、温度计、滴液漏斗的四颈瓶 1 套;恒温水浴 1 套;滴管若干支。

四、实验步骤

在装有搅拌器、冷凝管、温度计和滴液漏斗的四颈瓶(图 1-2)中加入 100 mL 6% NaOH 甲醇溶液,在室温下缓慢滴加 25% 的聚乙酸乙烯酯甲醇溶液 40 g,在 0.5 h 内滴完。继续在室温下搅拌反应 2 h 后停止,抽滤,沉淀用工业乙醇洗涤 3 次,于 50℃ 真空干燥获得产物,计算产率。

五、思考题

1. 实验中要控制哪些条件才能获得较高的醇解度?
2. 如果聚乙酸乙烯酯干燥不彻底,仍含有未反应的单体和水时,试分析在醇解过程中会发生什么现象?

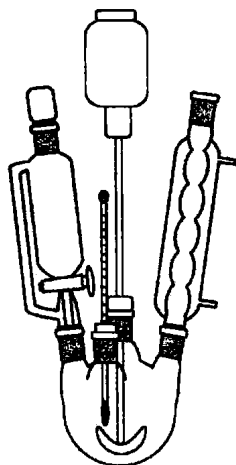


图 1-2 聚乙烯醇的实验制备图

实验三 乙酸乙烯酯的乳液聚合

一、实验目的

1. 学习乳液聚合方法,制备聚乙酸乙烯酯乳液。
2. 了解乳液聚合机理及乳液聚合中各个组分的作用。

二、实验原理

乳液聚合是指将不溶或微溶于水的单体在强烈的机械搅拌及乳化剂的作用

下与水形成乳状液,在水溶性引发剂的引发下进行的聚合反应。

乳液聚合与悬浮聚合相似之处在于都是将油性单体分散在水中进行聚合反应,因而也具有导热容易、聚合反应温度易控制的优点,但与悬浮聚合有着显著的不同。在乳液聚合中,单体虽然以单体液滴和单体增溶胶束形式分散在水中,但由于采用的是水溶性引发剂,因而聚合反应不是发生在单体液滴内,而是发生在增溶胶束内形成 M/P(单体/聚合物)乳胶粒,每一个 M/P 乳胶粒仅含一个自由基,因而聚合反应速率主要取决于 M/P 乳胶粒的数目,亦即取决于乳化剂的浓度。由于胶束颗粒比悬浮聚合的单体液滴小得多,因而乳液聚合得到的聚合物粒子也比悬浮聚合的小得多。乳液聚合能在高聚合速率下获得高分子量的聚合产物,且聚合反应温度通常较低,特别是使用氧化还原引发体系时,聚合反应可在室温下进行。乳液聚合即使在聚合反应后期,体系黏度通常仍很低,可用于合成黏性大的聚合物,如橡胶等。

乳液聚合所得乳胶粒子粒径大小及其分布主要受以下因素的影响:(1)乳化剂:对同一乳化剂而言,乳化剂浓度越大,乳胶粒子的粒径越小,粒径大小分布范围越窄;(2)油水比:油水比一般为 1:(2~3),油水比越小,聚合物乳胶粒子越小;(3)引发剂:引发剂浓度越大,产生的自由基浓度越大,形成的 M/P 颗粒越多,聚合物乳胶粒越小,粒径分布越窄,但分子量越小;(4)温度:温度升高可使乳胶粒子变小,温度降低则使乳胶粒子变大,但都可能导致乳液体系不稳定而产生凝聚或絮凝;(5)加料方式,分批加料比一次性加料易获得较小的聚合物乳胶粒,且聚合反应更易控制,分批滴加单体比滴加单体的预乳液所得的聚合物乳胶粒更小,但乳液体系相对不稳定,不易控制,因此多用分批滴加预乳液的方法。

聚乙酸乙烯酯乳液别名为白乳胶,为乳白色、黏稠、浓厚的液体,具有优良的黏结能力,可在 5℃~40℃ 的温度范围内使用。具有良好的成膜性,且无毒、无臭、无腐蚀性,但耐水性差。本品主要用于木材、纸张、纺织等材料的黏结以及掺入水泥中提高强度,也用作聚乙酸乙烯酯乳胶涂料的原料。

三、试剂与仪器

试剂:乙酸乙烯酯 32 mL;蒸馏水 20 mL;10%聚乙烯醇(1788)水溶液 30 mL;OP-10 0.8 mL;过硫酸钾(KPS)0.08~0.10 g;10% NaHCO₃溶液少量。

仪器:装有搅拌器、冷凝管、温度计的三颈瓶 1 套;恒温水浴 1 套;10 mL,50 mL,100 mL 量筒各 1 支;50 mL 烧杯 1 个;广泛 pH 试纸。

四、实验步骤

先在 50 mL 烧杯中将 KPS 溶于 8 mL 水中。另在装有搅拌器、冷凝管和温

度计的三颈瓶中加入 30 mL 聚乙烯醇溶液、0.8 mL 乳化剂 OP-10、12 mL 蒸馏水、5 mL 乙酸乙烯酯和 2 mL KPS 水溶液,开动搅拌器,加热水浴,控制反应温度为 $68^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$,在 2 h 内由冷凝管上端用滴管分次滴加完剩余的单体和引发剂^①,保持温度反应到无回流时,逐步将反应温度升到 90°C ^②,继续反应至无回流时撤去水浴,将反应混合物冷却至约 50°C ,加入 10% 的 NaHCO_3 水溶液调节体系的 pH 值为 2~5,经充分搅拌后,冷却至室温,出料。观察乳液外观,称取约 4 g 乳液,放入 90°C 烘箱干燥,称取残留的固体质量,计算固含量。

五、思考题

1. 乳化剂主要有哪些类型?各自的结构特点是什么?乳化剂浓度对聚合反应速率和产物分子量有何影响?
2. 要保持乳液体系的稳定,应采取什么措施?

实验四 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合

一、实验目的

1. 通过实验了解本体聚合的基本原理和特点,着重了解聚合温度对产品质量的影响。
2. 掌握有机玻璃制造的操作技术。

二、实验原理

本体聚合是指单体本身在不加溶剂及其他分散介质的情况下由微量引发剂或光、热、辐射能等引发进行的聚合反应。由于聚合体系中的其他添加物少(除引发剂外,有时会加入少量必要的链转移剂、颜料、增塑剂、防老剂等),因而所得聚合产物纯度高,特别适合于制备一些对透明性和电性能要求高的产品。

本体聚合的体系组成和反应设备是最简单的,但聚合反应却是最难控制的,这是由于本体聚合不加分散介质,聚合反应到一定阶段后,体系黏度大,易产生自动加速现象,聚合反应热也难以导出,因而反应温度难控制,易局部过热,导致

^① 单体和引发剂的滴加量视单体的回流情况和聚合反应温度而定。当反应温度上升较快、单体回流量小时,需及时补加适量单体,少加或不加引发剂;若温度偏低、单体回流量大时,则应及时补加适量引发剂,而少加或不加单体,保持聚合反应平稳地进行。

^② 升温时,注意观察体系中单体回流情况,若回流量较大时,应暂停升温或缓慢升温,因单体回流量大时易在气液界面发生聚合,导致结块。

反应不均匀,使产物分子量分布范围变宽。这在一定程度上限制了本体聚合在工业上的应用。为克服以上缺点,常采用分阶段聚合法,即工业上常称的预聚合和后聚合。

除产物浓度高外,本体聚合的另一大优点是可进行浇铸聚合,即将预聚合产物浇入模具中进行后聚合,反应完成后即可获得成品。通常聚合物比相应单体的密度大,因而在聚合过程中会发生体积收缩,因此在进行浇铸聚合时应注意控制预聚合的单体转化率,而且在后聚合过程中,若温度控制不好,易导致收缩不均匀,使聚合物的光折射率不均匀以及产生局部皱纹,影响产品质量。

三、试剂与仪器

试剂:甲基丙烯酸甲酯(MMA)20 mL;过氧化二苯甲酰(BPO)约 20 mg。

仪器:50 mL 锥形瓶 1 个;恒温水浴 1 套;试管夹 1 个;试管 1 支。

四、实验步骤

1. 预聚合。在 50 mL 锥形瓶中加入 20 mL MMA 及单体质量为 0.1% 的 BPO,瓶口用胶塞盖上^①,用试管夹夹住瓶颈在 85℃~90℃ 的水浴中不断摇动,进行预聚合约 0.5 h,注意观察体系的黏度变化,当体系黏度变大,但仍能顺利流动时,结束预聚合。

2. 浇铸灌模。将以上制备的预聚合产物小心地分别灌入预先干燥的试管中^②,浇灌时注意防止锥形瓶外水珠滴入。

3. 后聚合。将灌好预聚合产物的试管口塞上棉花团,放入 45℃~50℃ 的水浴中反应约 20 h,注意控制温度不能太高,否则易使产物内部产生气泡。然后再升温至 100℃~105℃,反应 2~3 h,使单体转化完全,完成聚合。

4. 取出所得有机玻璃棒,观察其透明性,是否有气泡。

五、思考题

进行本体浇铸聚合时,如果预聚合阶段单体转化率偏低会产生什么后果?为什么要严格控制不同阶段的反应温度?

① 胶塞必须用聚四氟乙烯膜或铝箔包裹,以防止在聚合过程中 MMA 蒸气将胶塞中的添加物(如防老剂等)溶出,影响聚合反应;塞子只需轻轻盖上,不要塞紧,以防因温度升高时,塞子爆冲。

② 浇铸时,可预先在试管中放入干花等装饰物,这样在聚合完成后可把产品做成小饰物,但加入的装饰物一定要干燥以防产生气泡。

实验五 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合

一、实验目的

1. 了解悬浮聚合的配方及各组分的作用。
2. 了解不同类型悬浮剂的分散机理、搅拌速度、搅拌器形状对悬浮聚合物粒径等的影响,并观察单体在聚合过程中的演变。

二、实验原理

悬浮聚合是将溶有引发剂的单体在强烈搅拌和分散剂的作用下,以液滴状悬浮在水中而进行的聚合反应。悬浮聚合的体系组成主要包括水难溶性的单体、油性引发剂、水和分散剂四个基本成分。聚合反应在单体液滴中进行,从单个的单体液滴来看,其组成及聚合机理与本体聚合相同,因此又常称为小珠本体聚合。若所生成的聚合物溶于单体,则得到的产物通常为透明、圆滑的小圆珠;若所生成的聚合物不溶于单体,则通常得到的是不透明、不规整的小粒子。

悬浮聚合反应的优点是由于有水作为分散介质,因而导热容易,聚合反应易控制。单体小液滴在聚合反应后转变为固体小珠,产物易分离处理,不需要额外的造粒工艺。缺点是聚合物包含的少量分散剂难以除去,可能影响到聚合物的透明性、老化性能等。此外,聚合反应用水的后处理也是必须考虑的问题。

悬浮聚合控制的关键包括良好的搅拌、合适的分散剂类型和用量、适宜的油水比等,最终获得大小均匀的珠粒。

三、试剂与仪器

试剂:甲基丙烯酸甲酯(MMA)10 mL;过氧化苯甲酰(BPO)0.07 g;蒸馏水60 mL;1%聚乙烯醇水溶液2 mL。

仪器:装有搅拌器、冷凝管、温度计的三颈瓶1套;恒温水浴1套;10 mL,100 mL量筒各1支;抽滤装置1套。

四、实验步骤

在装有搅拌器、冷凝管、温度计的三颈瓶中,依次加入2 mL 1%的聚乙烯醇水溶液、40 mL水,搅拌加热(注意温度不要超过70℃),加入预先已溶解引发剂的甲基丙烯酸甲酯10 mL,再用剩余的20 mL水分两次洗涤盛单体的容器,并倒入三颈瓶内,加料完毕后升温至70℃,小心调节搅拌速度,观察单体液滴大小,调至合适液滴大小后,保持搅拌速度恒定,将反应温度升至78℃±2℃,反应约1.5 h,用滴管吸取少量珠状物,冷却后观察是否变硬。若变硬,可减慢或停止搅拌,若珠状物全部沉积,可在缓慢搅拌下升温至85℃继续反应1 h,以使单

体反应完全。停止,将产物抽滤,聚合物珠粒用水反复洗涤几次后,置于表面皿中自然风干,观察聚合物珠粒形状,称量,计算产率。

五、思考题

1. 悬浮聚合反应中影响分子量及分子量分布的主要因素是什么?
2. 在悬浮聚合反应中期易出现珠粒黏结,这是什么原因引起的? 应如何避免?

实验六 己二酰氯与己二胺的界面缩聚

一、实验目的

1. 学习以己二胺与己二酰氯进行界面缩聚反应生成尼龙-66 的方法。
2. 了解缩聚反应的原理。

二、实验原理

界面缩聚是将两种单体分别溶于两种互不相溶的溶剂中,再将这两种溶液倒在一起,在两液相的界面上进行缩聚反应,聚合产物不溶于溶剂,在界面析出。

界面缩聚具有以下特点:(1)界面缩聚是一种不平衡缩聚反应,小分子副产物可被溶剂中某一物质所消耗吸收;(2)界面缩聚反应速率受单体扩散速率控制;(3)单体为高反应性,聚合物在界面迅速生成,其分子量与总的反应程度无关;(4)对单体纯度与功能基等摩尔比要求不严;(5)反应温度低,可避免因高温而导致的副反应,有利于高熔点耐热聚合物的合成。

己二酰氯与己二胺反应生成聚己二酰己二胺。反应实施时,将己二酰氯溶于有机溶剂如 CCl_4 ,己二胺溶于水,且在水相中加入 NaOH 来消除聚合反应生成的小分子副产物 HCl 。将两相混合后,聚合反应迅速在界面进行,所生成的聚合物在界面析出成膜,把生成的聚合物膜不断拉出,单体不断向界面扩散,聚合反应在界面持续进行。

三、试剂与仪器

试剂:己二酰氯 1.35 g;己二胺 0.77 g; CCl_4 100 mL; NaOH 0.53 g;1% HCl 水溶液 200 mL。

仪器:带塞锥形瓶(250 mL)1个;烧杯(250 mL)2个;烧杯(100 mL)2个;玻璃棒 1支;镊子 1把。

四、实验步骤

于干燥的 250 mL 锥形瓶中称取 1.35 g 己二酰氯,加入 100 mL 无水 CCl_4 ,

盖上塞子,摇荡使己二酰氯尽量溶解配成有机相。另取两个 100 mL 烧杯分别称取新蒸的己二胺 0.77 g 和 NaOH 0.53 g,共用 100 mL 水将其分别溶解后倒入 250 mL 烧杯中混合均匀,配成水相。

将有机相倒入干燥的 250 mL 烧杯中,然后用一玻璃棒紧贴烧杯壁并插到有机相底部,沿玻璃棒小心地将水相倒入,马上就可于界面观察到聚合物膜的生成。用镊子将膜小心提起,并缠绕在一玻璃棒上,转动玻璃棒,将持续生成的聚合物膜卷绕在玻璃棒上。所得聚合物放入盛有 200 mL 1% HCl 水溶液中浸泡后,用水充分洗涤至中性,最后用蒸馏水洗,压实除去水分剪碎,置真空干燥箱中于 80°C 真空干燥,计算产率。

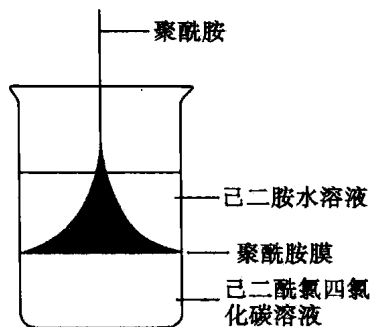


图 1-3 界面实验示意图

五、思考题

1. 为什么在水相中需加入两倍量的 NaOH? 若不加,将会发生什么反应? 对聚合反应有何影响?
2. 二酰氯可与双酚类单体进行界面缩聚合成聚酯,但却不能与二醇类单体进行界面缩聚,为什么?

实验七 软质聚氨酯泡沫塑料的制备

一、实验目的

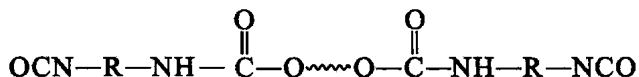
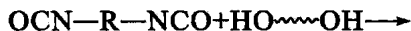
了解泡沫塑料的制备方法。

二、实验原理

聚氨酯泡沫塑料具有结构稳定的多孔结构,热容量小,导热系数低,吸音防震,耐热耐油,具有一定的强度,在建材、家具及包装等方面具有广泛的应用。

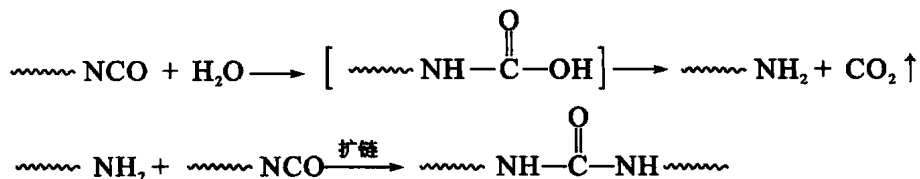
聚氨酯泡沫塑料的合成可分为三个阶段:

1. 预聚体的合成,由二异氰酸酯单体与端羟基聚醚或聚酯反应生成含异氰酸酯端基的聚氨酯预聚体。

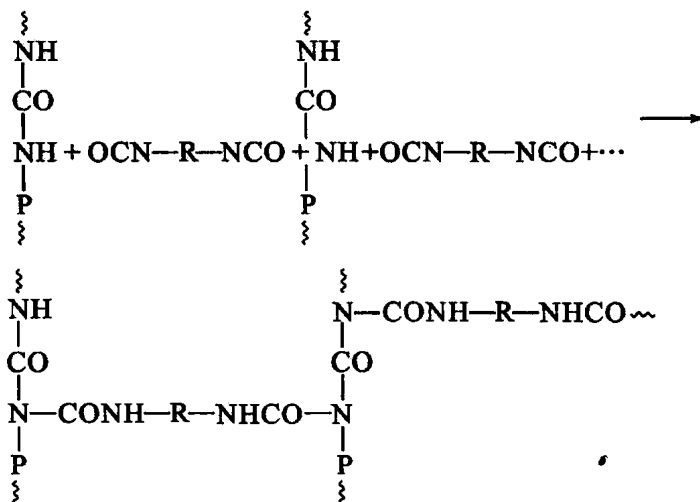


2. 气泡的形成与扩链,在预聚体中加入适量的水,异氰酸酯端基与水反应生成的氨基甲酸不稳定,分解生成端氨基与 CO_2 ,放出的 CO_2 气体在聚合物中形

成气泡,并且生成的端氨基聚合物可与聚氨酯预聚体进一步发生扩链反应。



3. 交联固化,游离的异氰酸酯基与脬基上的活泼氢反应,使分子链发生交联形成体型网状结构。



聚氨酯泡沫塑料的软硬取决于所用的羟基聚醚或聚酯,使用较高分子量及相应较低羟值的线型聚醚或聚酯时,得到的产物交联度较低,为软质泡沫塑料;若用短链或支链的多羟基聚醚或聚酯,所得聚氨酯的交联密度高,为硬质泡沫塑料。

三、试剂与仪器

试剂:三羟基聚醚(分子量为 2 000~4 000)35 g;甲苯二异氰酸酯 10 g;二氮杂双环[2,2,2]辛烷(DABCO)(或三乙醇胺)0.1 g;二月桂酸二丁基锡 0.1 g;硅油 0.1~0.2 g;水 0.2 g;烧杯 50 mL、玻棒、纸盒(100 mm×100 mm×50 mm)。

四、实验步骤

在一 25 mL 烧杯(1[#])中将 0.1 g(约 3 滴)DABCO(或三乙醇胺)溶解在 0.2 g(约 5 滴)水和 10 g 三羟基聚醚中,在另一 50 mL 烧杯(2[#])中依次加入 25 g 三羟基聚醚、10 g 甲苯二异氰酸酯和 0.1 g(约 3 滴)二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀,可观察到有反应热放出。然后在 1[#]烧杯中加入 0.1~0.2 g(约 10 滴)硅油,搅

拌均匀后倒入 2^l 烧杯,搅拌均匀,当反应混合物变稠后,将其倒入纸盒中,在室温下放置 0.5 h,放入约 70℃ 的烘箱中加热 0.5 h,即可得到一块白色的软质聚氨酯泡沫塑料。

五、思考题

聚氨酯泡沫塑料的软硬由哪些因素决定? 如何保证均匀的泡孔结构?

实验八 酸法酚醛树脂的制备

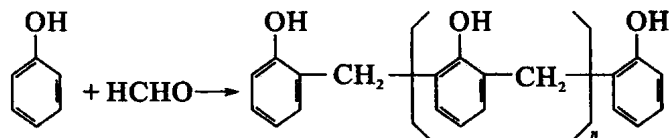
一、实验目的

1. 了解反应物的配比和反应条件对酚醛树脂结构的影响。
2. 掌握合成线型酚醛树脂的方法。
3. 掌握线型酚醛树脂的固化原理及方法。

二、实验原理

酚醛树脂塑料是第一个商品化的人工合成聚合物,具有高强度、尺寸稳定性好、抗冲击、抗蠕变、抗溶剂和耐湿气性能良好等优点。大多数酚醛树脂都需要加填料增强,通用级酚醛树脂常用黏土、矿物质粉、木粉和短纤维来增强,工程级酚醛则要用玻璃纤维、石墨及聚四氟乙烯来增强,使用温度可达 150℃~170℃。酚醛聚合物可作为黏合剂,应用于胶合板、纤维板和砂轮,还可作为涂料,如酚醛清漆。含有酚醛树脂的复合材料可以用于航空飞行器,它还可以做成开关、插座及机壳等。

线型酚醛树脂是甲醛和苯酚以(0.75~0.85):1 的物质的量比聚合得到的,常以草酸或硫酸作催化剂,加热回流 2~4 h,聚合反应就可完成。催化剂的用量为每 100 份苯酚加 1~2 份草酸或不足 1 份的硫酸。由于加入甲醛的量少,只能生成低分子量线型聚合物。反应混合物在高温脱水。冷却后粉碎得到产品。反应方程式如下:



混入 5%~15% 的六亚甲基四胺作为固化剂,加入 2% 左右的氧化镁或氧化钙作为促进剂,加热即迅速发生交联形成网状体形结构,最终转变为不溶不熔的热固性塑料。

三、试剂与仪器

试剂:苯酚 39 g;甲醛水溶液(37%)27.6 g;草酸 0.6 g;六亚甲基四胺 0.5