

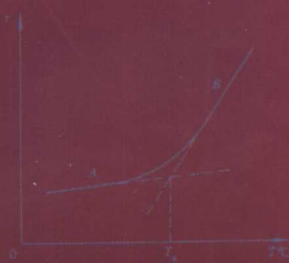
GAOFENZHIJICHU

SHIYAN

高分子基础 实验

王国建 肖 丽 编著

WANG GUO JIAN XIAO LI BIAN ZHU



同济大学出版社

高 分 子 基 础 实 验

王国建 肖 丽 编著

同济大学出版社

内 容 提 要

高分子实验在高分子材料的研究和教学中极为重要。本书是作者在参阅了大量国内外文献资料的基础上,结合国内现有的实验条件编著而成。本教材的内容主要涉及高分子化学、高分子合成工艺和高分子物理三个方面,共计 43 个实验,每个实验中均有目的要求、实验原理、仪器与药品、实验步骤、注意事项和思考题等。

本书可供高等院校高分子材料及相关专业教学和参考之用,亦可作为从事高分子材料研究和应用的工程技术人员的参考书。

责任编辑 姚焯铭

封面设计 陈益平

高分子基础实验

王国建 肖 丽 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号 邮编:200092)

新华书店上海发行所发行

常熟市印刷七厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:10.75 字数:270 千字

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1500 定价:15.00 元

ISBN7-5608-2032-8/O·172

前 言

高分子科学是一门实验科学。这表现在两个方面:其一,每一种高分子的诞生,都是反复实验的结果;其二,高分子科学中每一个理论的提出和确立,最终都需要实验的验证。事实上,高分子科学就是在大量实验的基础上发展起来的。虽然实验技术是一切自然科学和工程技术研究中必不可少的手段,但在高分子材料的研究和教学中显得尤为重要。同济大学高分子材料系在长期的教学实践中,深刻体会到这一重要性,因此,在高分子材料本科教学中,历来十分重视实验环节。

目前,许多院校结合各自的特点,编写了不少高分子方面的实验教材,国外类似的教材也有不少被翻译而介绍到中国来,但真正适合工科院校学生使用的实验教材并不多见。编著者根据长期从事教学和科研的实际经验,参阅了大量国内外的文献资料,结合本校的实际条件,编著了本教材。其中重点参考了复旦大学高分子科学系编著的《高分子实验技术》、北京大学化学系高分子教研室编著的《高分子实验与专论》以及华东理工大学高分子材料系和原上海建材学院高分子教研室编写的实验讲义,在此诚致谢意。

本教材的内容主要涉及高分子化学、高分子合成工艺和高分子物理三个方面。考虑到这些内容对应的是高分子材料专业的专业基础课程,因此定名为《高分子基础实验》。在实验水平上,既介绍高分子科学的传统实验方法,也尽可能介绍一些有关的新技术。对近年来高分子科学、特别是高分子物理领域涌现的许多新方法和新技术,由于实验条件和教学时数所限,本书只能割爱。

本教材可供高等院校高分子材料及其相关专业教学和参考之用,也可作为从事高分子材料研究和应用的工程技术人员的参考书。

本教材的第一、二章和附录由王国建撰写,第三章由肖丽撰写,由王国建修改补充。全书由王国建审校定稿。

本教材在编著过程中,得到同济大学高分子材料系汪新民工程师的热情帮助,深表感谢。

限于编著者的水平,本书中存在的错误和不当之处,敬请各位读者批评指正。

编著者

1998年3月于同济大学

目 录

第一章 高分子化学实验	(1)
实验一 甲基丙烯酸甲酯的减压蒸馏	(1)
实验二 引发剂的精制与纯度分析	(4)
实验三 引发剂分解速率常数和引发剂效率的测定	(6)
实验四 甲基丙烯酸甲酯本体聚合反应动力学关系测定	(12)
实验五 苯乙烯乳液聚合及其反应速率的测定	(15)
实验六 聚酯反应的动力学关系测定	(19)
实验七 自由基共聚合竞聚率的测定	(22)
实验八 阴离子聚合引发剂——正丁基锂的制备	(25)
实验九 阳离子聚合引发剂——高氯酸银的制备	(29)
实验十 甲基丙烯酸甲酯的阴离子聚合	(31)
实验十一 苯乙烯的阳离子聚合	(33)
实验十二 四氢呋喃的阳离子开环聚合	(35)
实验十三 聚乙烯醇缩甲醛的制备及其缩醛度的测定	(37)
实验十四 聚合物中双键含量的测定	(41)
第二章 高分子合成实验	(43)
实验十五 有机玻璃的制备	(43)
实验十六 醋酸乙烯酯溶液聚合及其醇解	(45)
实验十七 苯乙烯悬浮聚合	(48)
实验十八 苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液的制备	(50)
实验十九 醋酸乙烯酯的分散聚合	(52)
实验二十 离子交换树脂的制备	(54)
实验二十一 尼龙-6的制备	(58)
实验二十二 双酚 A 型低分子量环氧树脂的制备	(61)
实验二十三 三聚氰胺-甲醛树脂及其层压板的制备	(65)
实验二十四 不饱和聚酯树脂及其玻纤增强塑料的制备	(68)
实验二十五 丙烯酸酯聚氨酯涂料的制备	(71)
实验二十六 高吸水性树脂的制备	(73)
实验二十七 感光性高分子的制备	(76)
实验二十八 PET/PHB 液晶共聚酯的制备	(79)
实验二十九 聚有机硅氧烷弹性体的制备	(82)

第三章 高分子物理实验	(86)
实验三十 粘度法测定聚合物的分子量	(86)
实验三十一 气相渗透仪测定聚合物分子量	(90)
实验三十二 聚合物的差热分析及应用	(95)
实验三十三 凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量及分子量分布	(101)
附 LC-3A 型 GPC 仪测定聚苯乙烯分子量及分子量分布	(106)
实验三十四 膨胀计法测定聚合物的玻璃化转变温度	(108)
实验三十五 静态法测定聚合物温度-形变曲线	(110)
实验三十六 偏光显微镜观察聚合物结晶形态	(114)
附 偏光显微镜工作原理	(116)
实验三十七 光学解偏振法测定高聚物的结晶速度	(117)
实验三十八 密度法测定聚乙烯的结晶度	(122)
实验三十九 电子拉力机测定聚合物的拉伸应力-应变曲线	(124)
附 XLL-250 型拉力机测定聚合物的拉伸应力-应变曲线	(130)
实验四十 天然橡胶的蠕变曲线和本体粘度测定	(130)
实验四十一 聚合物的动态力学扭辫分析	(133)
附 NB-1 型动态力学扭辫分析仪测定聚合物纤维的动态力学性质	(136)
实验四十二 聚乙烯流变性质的测定	(137)
实验四十三 聚合物电性能的测定	(142)
附录	(148)
附录一 高分子物理常用数据	(148)
附录二 合成聚合物的精制	(151)
附录三 化学试剂的基础知识	(152)
附录四 高分子实验室的安全知识	(154)
附录五 误差与有效数字	(159)
参考文献	(163)

第一章 高分子化学实验

实验一 甲基丙烯酸甲酯的减压蒸馏

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(S)等单体十分活泼,在受热和光照的条件下容易发生自聚。因此,在作为商品或中间原料的甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯等单体中常需加入少量阻聚剂,如对苯二酚等,以防止其自聚。而在单体使用时,加入的阻聚剂必须除去,以保证聚合反应的正常进行。除去阻聚剂的常用方法主要有碱洗和蒸馏等。

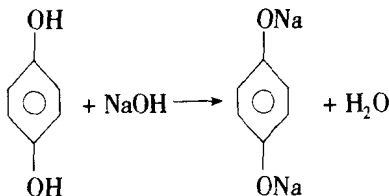
一、目的要求

1. 掌握甲基丙烯酸甲酯的纯化方法;熟悉减压蒸馏的装置与基本操作技术。
2. 熟悉阿贝折射仪及其使用方法,掌握检定物质纯度的方法之一。

二、实验原理

1. 碱洗

阻聚剂对苯二酚可与氢氧化钠反应,生成溶于水的对苯二酚钠盐。因此,通过水洗可除去大部分的阻聚剂。



2. 减压蒸馏

某些物质在进行蒸馏时,会因强烈加热而发生分解或聚合,或会因被蒸馏物的沸点甚高而不易蒸馏。在这些情况下,都可应用减压蒸馏。

由于液体表面分子逸出体系所需的能量随外界压力的降低而降低,因此,降低外界压力,便可降低液体的沸点。沸点与真空度之间的关系可近似地用下式表示:

$$\lg P = A + \frac{B}{T} \quad (1-1)$$

式中, P 为真空度, T 为液体的沸点(K), A 和 B 都是常数,可通过测定两个不同外界压力时的沸点求出。

甲基丙烯酸甲酯由于在受热时很容易发生自聚,故可应用减压蒸馏的方法,使其在较低温度下得到提纯而防止自聚。

三、仪器与药品

1. 仪器

标准磨口单颈瓶(250ml/24mm)一只;具活塞接头(24mm)一只;75°蒸馏头(14mm; 24mm × 2)一只;温度计套管(14mm)一只;直形冷凝器(400mm/24mm × 2)一支;105°真空接输管(24mm × 2)一只;转式真空分配器(24mm; 19mm × 4)一只;茄形烧瓶(100ml/19mm)四只;温度计(100℃)一支;水银减压计一只;冷阱一只;保温杯一只;真空抽滤瓶(2000ml)一只;气体干燥塔(500ml)一只;真空三通活塞一只;真空二通活塞一只;煤气灯头(真空微调)一只;分液漏斗(500ml)一只;三角漏斗(60mm)一只;烧杯(500ml)一只;广口磨口试剂瓶(125ml)一只;滴管一支;T形管一只;水浴锅一只;真空泵一台;电炉(1000W)一只;超级恒温槽一台;阿贝折射仪一台。

2. 药品

甲基丙烯酸甲酯 120ml,聚合级;氢氧化钠溶液 300ml, 10%;无水硫酸钠 15g,化学纯;氯化亚铜 0.1g,化学纯;制冷剂(冰 + 氯化钠)若干;水银若干;凡士林若干;真空密封胶一支;石蕊试纸若干。

四、实验步骤

1. 按图 1-1、图 1-2 装好减压蒸馏装置,标准口部须擦凡士林薄层,其余口部用真空密封胶密封。在温度计套管中加少量水银并用少量水覆盖。水银减压计与温度计尽可能安装得靠近一些,以便同时观察。

2. 将真空抽滤瓶通大气,打开真空泵抽约 1min,然后关闭真空抽滤瓶活塞。检查减压装置系统是否漏气。调节真空度至 10800Pa(81mmHg),使其稳定。一切正常后,打开真空抽滤瓶活塞放气,然后关闭真空泵。

3. 在安装减压蒸馏装置的同时,进行洗涤单体的操作。在分液漏斗中加入甲基丙烯酸甲酯 120ml,并加入等体积的 10%氢氧化钠溶液。剧烈摇荡,静置至分层,弃去下层红色洗涤液。重复上述操作数次,直至洗涤液无色为止。然后用去离子水洗至中性。加入无水硫酸钠 5~10g,静置 0.5h。用三角漏斗过滤。洗净的单体置于单颈瓶中,加入氯化亚铜 0.1g。将单颈瓶装入蒸馏装置中。

4. 开泵抽真空,调稳真空度于 10800Pa。水浴加热至 40℃,然后慢慢升至 60℃~65℃,使馏出物馏出速度为 1~2 滴/s,同时仔细观察体系压力与温度的变化情况。当压力稳定在 10800Pa、温度稳定在 40℃~41℃时,开始收集馏份。低于 40℃或高于 42℃的馏份另外收集,不要混入所需的馏份中。

5. 当蒸馏温度以明显速度上升时,表明蒸馏可告结束。先撤去热源,关闭水银减压计。真空泵通大气约 1min,然后切断电源。慢慢打开水银减压计活塞,使水银液面缓慢回升。

6. 将阿贝折射仪与超级恒温槽连接,调节温度至 20℃。用滴管吸取少量所需的馏份,置 1~2 滴于阿贝折射仪镜面上,测定折光指数。若折光指数已为 1.4147,表明单体已经纯净。清洗折射仪,擦干后放入箱中。

7. 拆除蒸馏装置,清洗仪器。冷阱内若有液体,应倒出。

8. 已提纯的甲基丙烯酸甲酯置于广口磨口试剂瓶中,标明折光指数。若暂时不用,应

存于冰箱中。

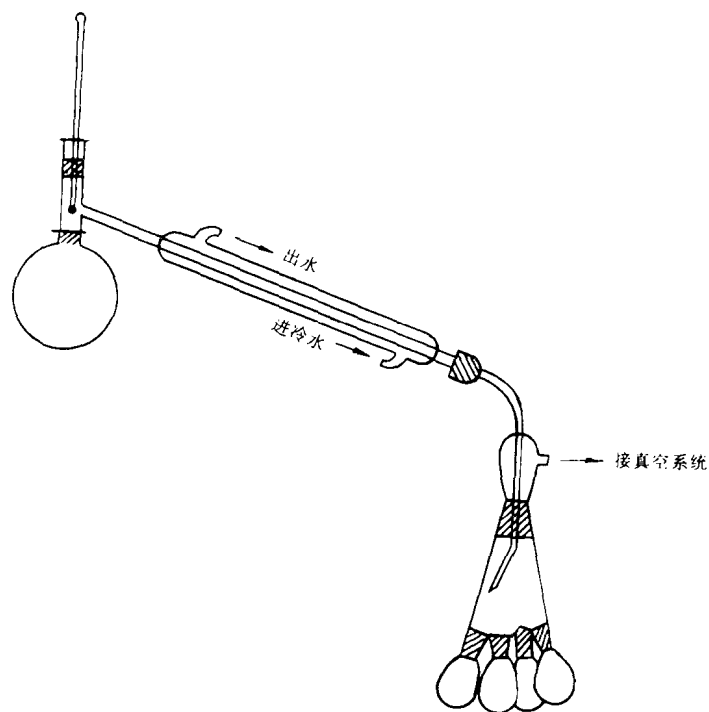


图 1-1 减压蒸馏装置

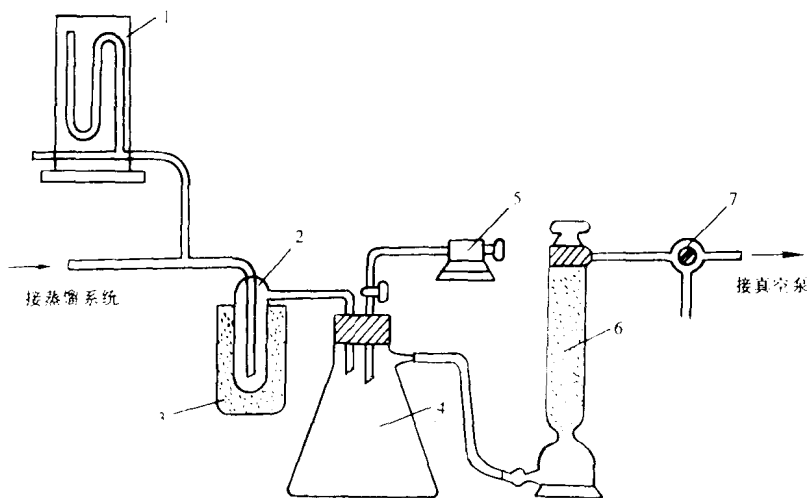


图 1-2 减压系统装置

1—水银减压计； 2—冷阱； 3—保温杯； 4—缓冲瓶；
5—压力调节阀； 6—干燥塔； 7—真空三通活塞

五、注意事项

1、甲基丙烯酸甲酯易挥发,并具有一定的毒性,操作时,注意不要撒出。

2. 牢记真空泵在开、关前都必须先通大气 1min。
3. 测定试样折光指数时滴管口不要碰触折射仪镜面,清洗折射仪镜面时,用擦镜纸单方向轻轻地擦洗。
4. 水银减压计复原时,应小心缓慢,防止水银冲破减压计尾端。水银一旦撒出,应及时用硫磺处理。

六、思考题

1. 熟记减压蒸馏装置中各部件的名称,弄清其作用。
2. 根据实验体会,指出减压蒸馏的操作要点。
3. 单体蒸馏提纯后,若不马上使用,应作如何处理?
4. 减压蒸馏过程中,氯化亚铜起什么作用?

实验二 引发剂的精制与纯度分析

目前,工业上的自由基聚合过程大都采用引发剂来引发。引发剂通常是一些容易分解成自由基的化合物,其分子结构上含有弱键,在热能、光能或辐射能的作用下,沿弱键可均裂成两个自由基。为了使聚合反应能在比较温和的条件下进行(如 $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$),引发剂的分解活化能应为 $125 \sim 150\text{kJ/mol}$ 。根据这一要求,常用的引发剂主要有偶氮类化合物和过氧化类化合物两大类。除此而外,还有部分无机类引发剂和氧化还原引发体系等。

根据聚合实施方法的不同,可选用不同种类的引发剂。一般而言,本体聚合、悬浮聚合和溶液聚合宜选用偶氮类和过氧化类油溶性有机引发剂;乳液聚合和水溶液聚合则宜选用无机类和氧化还原类水溶性引发剂。

一、目的与要求

1. 掌握常用引发剂的精制方法。
2. 掌握常用引发剂的纯度分析方法。

二、实验原理

1. 引发剂的精制

引发剂在生产、运输和储存过程中,难免会混入少量杂质。从安全的角度出发,部分引发剂在储存过程中还必须加入一定比例的水分(如过氧化二苯甲酰)。这些情况都将导致引发剂的纯度降低。在实施聚合反应或进行聚合反应动力学研究时,必须对其进行提纯。

引发剂通常是晶体物质,所以可采用重结晶法进行提纯。由于引发剂在受热时容易分解,故溶解和沉淀操作均需要在较低的温度下进行。必须加热时,操作应迅速。

重结晶有两种方法。一种是将被提纯物在较高温度下溶解形成饱和溶液,然后降低温度使溶液变成过饱和。利用被提纯物在不同温度时的溶解度差别使其重结晶。另一种是将被提纯物溶于溶剂中,然后用另一种溶解度较低的溶剂(沉淀剂)使其重结晶。表 2-1 列出

了过氧化二苯甲酰在不同溶剂中的溶解度。

在本实验中,偶氮二异丁腈(AIBN)的提纯采用降温重结晶法,过氧化二苯甲酰(BPO)的提纯采用沉淀剂重结晶法。

表 2-1 过氧化二苯甲酰在各种溶剂中的溶解度

溶 剂	溶解度(g/100ml)
氯 仿	32
苯	16
四 氯 化 碳	6
丙 酮	15
乙 醚	6
甲 醇	1.3
乙 醇	1.0
石 油 醚	0.5

2. 引发剂的纯度分析

本实验对过氧化二苯甲酰进行纯度分析。过氧化二苯甲酰分子中含有较活泼的过氧键(—O—O—),可利用其含量来确定过氧化二苯甲酰的纯度。

过氧键具有氧化性,它能与碘化钠(NaI)作用而产生游离碘。用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准溶液滴定游离碘,根据消耗的硫代硫酸钠标准溶液量,即可计算出过氧化二苯甲酰的纯度。

三、仪器与药品

1. 仪器

烧杯(100ml)两只;锥型瓶(250ml)两只;真空装置(含真空泵、缓冲瓶、硅胶干燥塔)一套;真空抽滤瓶(250ml)一只;量筒(10ml,50ml)各一只;布氏漏斗(50mm)两只;碱式滴定管(50ml)一支;表面皿(100mm)两块;恒温水浴槽一台;电炉(1000W)一只;快速滤纸若干。

2. 药品

过氧化二苯甲酰 3g,工业级;偶氮二异丁腈 2g,工业级;95%乙醇 20ml,化学纯;氯仿 10ml,化学纯;甲醇 30ml,化学纯;无水硫酸钠 1.2g,化学纯;碘化钠 0.5g,分析纯;醋酸酐 10ml,分析纯;硫代硫酸钠标准溶液 200ml,0.1mol/l;淀粉指示剂若干,0.5%。

四、实验步骤

1. 过氧化二苯甲酰的精制

1) 称取 3g 过氧化二苯甲酰,置于 100ml 烧杯中,加入氯仿 10ml,加以搅拌,使其全部溶解。

2) 加入 1.2g 无水硫酸钠进行脱水。然后将溶液过滤至盛有 30ml 甲醇的真空抽滤瓶内,即可得到白色针状结晶。若此时无沉淀物析出,可用玻璃棒轻轻摩擦瓶壁,即会有结晶产生。

3) 静置 0.5h, 用布氏漏斗抽滤。滤饼摊开于表面皿中, 自然干燥至少 24h, 然后放入含有五氧化二磷干燥剂的干燥器中, 干燥 24h。称重, 计算产率。

2. 偶氮二异丁腈的精制

1) 在 100ml 锥形瓶中加入 20ml 95% 乙醇, 然后在 80℃ 水浴中加热至乙醇将近沸腾。迅速加入 2g 偶氮二异丁腈, 摇荡使其溶解。

2) 溶液趁热抽滤, 滤液冷却后, 即产生白色结晶。若冷却至室温仍无结晶产生, 可将锥形瓶置于冰水浴中冷却片刻, 即会产生结晶。

3) 结晶出现后静置 0.5h, 用布氏漏斗抽滤。滤饼摊开于表面皿中, 自然干燥至少 24h, 然后放入含有五氧化二磷干燥剂的干燥器中, 干燥 24h。称重, 计算产率。

3. 过氧化二苯甲酰的纯度分析

1) 精确称取已干燥的过氧化二苯甲酰 0.15g ~ 0.2g, 置于锥形瓶中。加入 10ml 醋酸酐, 摇荡使其溶解, 加入 0.5g 碘化钠, 溶解后于阴暗处静置 15min。再加入 50ml 去离子水, 摇匀。加入 5ml 0.5% 淀粉指示剂, 立即用 0.1mol/l 硫代硫酸钠标准溶液滴定。

2) 过氧化二苯甲酰含量计算公式如下:

$$\text{BOP}\% = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 242.14}{1000 \times 2 \times W} \quad (2-1)$$

式中 W ——过氧化二苯甲酰的质量;

242.14——过氧化二苯甲酰的分子量。

五、注意事项

1. 引发剂, 尤其是过氧化类引发剂, 一般都是易燃易爆品, 因此, 在操作过程中, 应动作轻缓, 避免撞击。实验场地严禁明火。干燥引发剂不能采用烘干法。

2. 已经干燥的引发剂应置于干燥器中保存, 防止重新吸潮。

3. 硫代硫酸钠标准溶液配置好以后必须存放一周以上才能标定和使用。

六、思考题

1. 在精制偶氮二异丁腈时, 会发现当引发剂溶于乙醇后, 液面上有少量白色漂浮物。这可能是什么物质?

2. 在聚合反应中, 引发剂若不经精制而直接使用, 将会引起什么后果?

3. 经精制的引发剂若不马上使用, 应如何保存?

实验三 引发剂分解速率常数和引发剂效率的测定

自由基聚合可分为链引发、链增长和链终止三个基元反应。其中, 以链引发反应的速率最低, 是控制聚合总速率的关键步骤。因此, 在研究聚合速率和分子量影响因素的时候, 必须首先了解引发剂分解动力学。

理论研究表明, 引发剂的分解通常为一级反应, 分解速率可以下式表示:

$$R_i = 2k_d[I] \quad (3-1)$$

式中 $[I]$ ——引发剂浓度；

k_d ——引发剂的分解速率常数。

显然, k_d 是一个表征链引发反应速率的特征参数, 具有十分重要的意义。常用引发剂的 k_d 值一般为 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 。

引发剂分解后, 并不是全部用以引发单体的聚合, 其中有一部分引发剂由于诱导分解和(或)笼蔽效应而消耗。因此, 存在引发剂效率问题。引发剂效率用 f 表示, 定义为引发聚合的引发剂占引发剂总量的分率。引发剂效率与聚合体系中的单体、溶剂、引发剂及体系粘度等因素有关。常用引发剂的引发剂效率为 $0.5 \sim 0.8$ 。因此, 在使用引发剂分解速率方程时, 必须乘上 f 这一因子:

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (3-2)$$

一、目的要求

1. 了解引发剂分解速率常数和引发剂效率的测定原理。
2. 掌握测定引发剂分解速率常数和引发剂效率的方法。

三、实验原理

1. 引发剂分解速率常数的测定原理

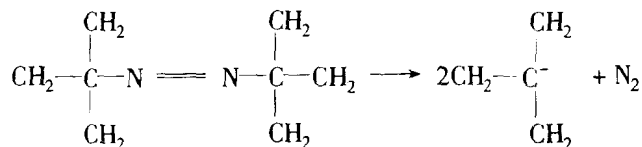
偶氮二异丁腈(AIBN)和过氧化二苯甲酰(BPO)等引发剂的分解为一级反应, 其动力学方程式如下:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (3-3)$$

积分得

$$\ln \frac{[I]_0}{[I]} = k_d t \quad (3-4)$$

在偶氮二异丁腈的分解过程中, 每个引发剂分子释放出一个氮气分子 N_2 。



定量地测定分解过程中释放出的 N_2 , 便可计算出引发剂的分解速率。

N_2 的体积可通过理想气体方程近似求出:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (3-5)$$

式中 n —— N_2 的摩尔数;

T —— N_2 的温度;

P —— N_2 的分压(大气压减去温度 T 时水的饱和蒸气压);

R ——气体普适常数。

设在 t 时刻测出 N_2 的体积 V_t , t_∞ 时测出的 N_2 的体积为 V 。则 V 反映了 $[I]_0$ 的量, 而 $V - V_t$ 反映了 $[I]$ 的量。因此式(3-4)可改写为

$$\ln \frac{V}{V - V_t} = k_d t \quad (3-6)$$

在不同 t 时刻测出 V_t , 作 $\ln \frac{V}{V - V_t} - t$ 图, 其斜率即为 k_d 。

2. 引发剂效率的测定原理

引发剂分解速率和引发剂效率的测定可借助于阻聚动力学方法来进行。

在阻聚反应中, 高效阻聚剂的消耗速率与阻聚剂浓度无关, 而只决定于自由基的产生速率, 即对阻聚剂为零级反应。某些高效阻聚剂, 如 1,1-二苯基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇氮氧(TMPO)自由基型阻聚剂, 能按化学计量以 1:1 的比例迅速捕捉自由基, 因此有自由基捕捉剂之称。

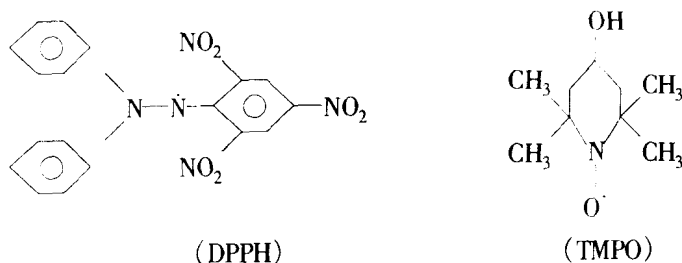
当聚合体系中有阻聚剂存在时, 在诱导期内, 到 t 时刻为止由引发反应产生的自由基数与阻聚剂所捕捉的自由基数之间存在以下的物料平衡:

$$R_i t = n([Z]_0 - [Z]) \quad (3-7)$$

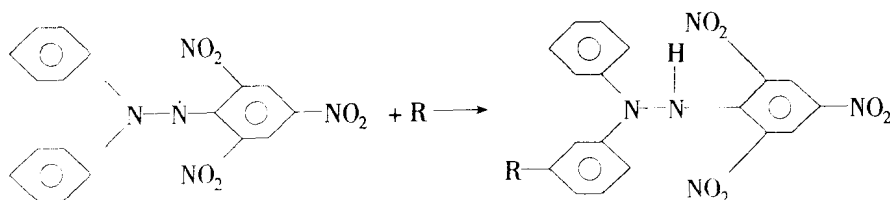
式中, n 为每一个阻聚剂分子所能捕捉的自由基数。诱导期结束后, 阻聚剂浓度 $[Z]$ 等于零, 则可由式(3-7)解出引发速率 R_i :

$$R_i = \frac{n[Z]_0}{t} \quad (3-8)$$

DPPH 和 TMPO 的结构式分别如下:

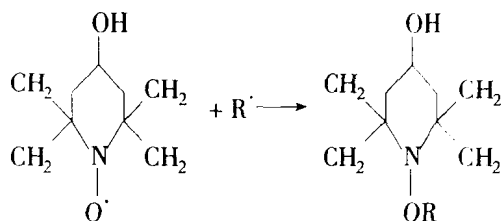


DPPH 是一种深紫红色晶体, 溶于一般的单体和有机溶剂。其自由基本身很稳定, 不能引发单体聚合, 只能与自由基反应而使自由基活性消失。



其反应比较特别, R 最终连接在苯环上而不是连接在氮原子上。

TMPO 是一种橙色晶体, 溶于一般的单体和有机溶剂。其自由基本身也很稳定, 不能引发单体聚合, 只能与自由基耦合形成非活性物质。



引发速率的测定实验可在膨胀计中进行。先测定不同阻聚剂浓度时单体的时间—转化率关系,作时间—转化率曲线(图 3-1)。从时间—转化率曲线在 X 轴上的截距,可得不同阻聚剂浓度时的诱导期 t_c 。再作阻聚剂浓度—诱导期关系图(图 3-2)。根据式(3-6),由斜率可求得引发速率 R_{ic} 。再由引发速率和引发剂分解速率常数 k_d 可求得引发剂效率 f 。

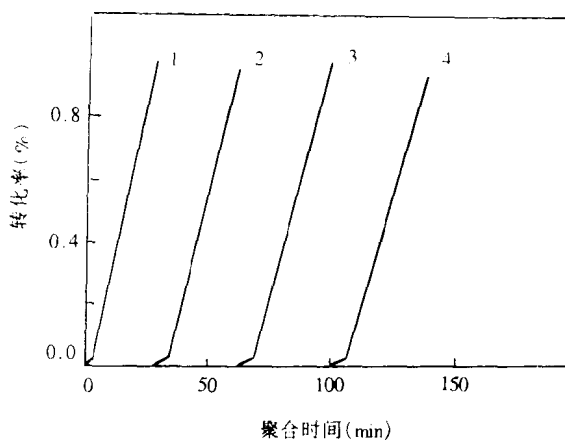


图 3-1 时间-转化率曲线

$[\text{AIBN}] = 0.183 \text{ mol/l}$

$[\text{DPPH}] (\text{mol/l}): 1 \rightarrow 0 \quad 2 \rightarrow 4.46 \times 10^{-5} \quad 3 \rightarrow 8.92 \times 10^{-5} \quad 4 \rightarrow 13.4 \times 10^{-5}$

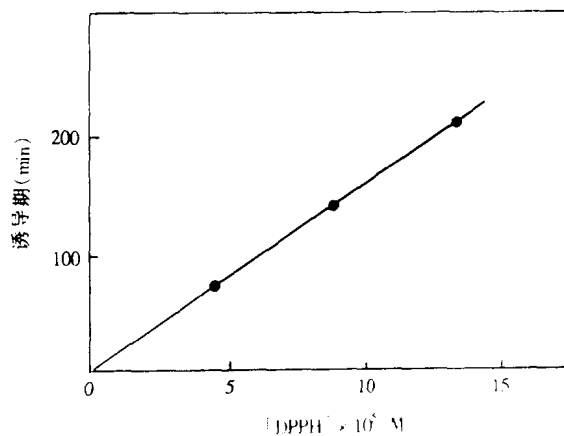


图 3-2 阻聚剂浓度-诱导期关系图

三、仪器与药品

1. 引发剂分解速率常数测定实验

1) 仪器

磨口二颈瓶(100ml/24mm×2)一只;空心标准塞(24mm)一只;真空三通活塞一只;碱式滴定管(50ml)一支;分液漏斗(100ml)一只;温度计(100℃)两支;恒温水浴槽一台;称量瓶(30ml)一只;导气管一支。

2) 药品

偶氮二异丁腈 0.2g, 分析纯;甲苯 45ml, 分析纯;碳酸钠少量, 分析纯;酚酞少量, 分析纯;高纯氮气若干。

2. 引发剂效率测定实验

1) 仪器

具塞锥型瓶(100ml, 150ml)各一只;带盖称量瓶(30ml)一只;试管(20ml)四支;移液管(10ml, 50ml)各一支;膨胀计(50ml)四支;恒温水浴槽一台。

2) 药品

苯乙烯 100ml, 新蒸馏;偶氮二异丁腈 1.6g, 分析纯;TMPO 1mg, 分析纯;甲苯若干, 化学纯。

四、实验步骤

1. 引发剂分解速率常数的测定

1) 按图 3-3 装好仪器, 调节水浴温度至 $80^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

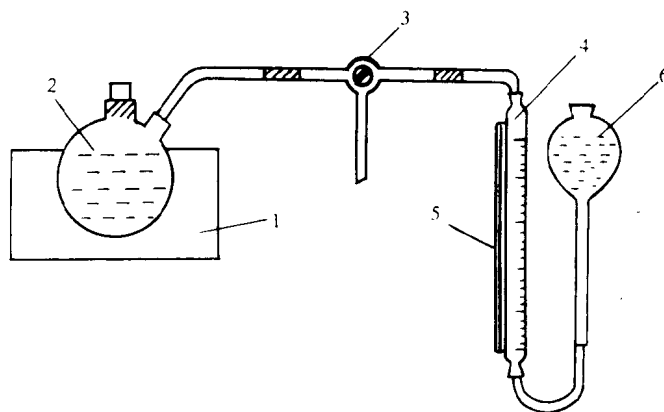


图 3-3 AIBN 分解装置

1—恒温槽; 2—反应瓶; 3—三通活塞; 4—气体体积测量管;
5—温度计; 6—水准球

2) 在水准球(用分液漏斗代替)内加入 60ml ~ 70ml 碳酸钠稀水溶液和数滴酚酞溶液。三通活塞通大气。

3) 在二颈瓶中加入 45ml 甲苯。将导气管插至液面之下, 通氮气驱氧 0.5h。用水准球

调节测量管内液面至刻度线 0 处。

4) 移去导气管, 换上空心标准塞。断开三通活塞与大气的通路, 而使二颈瓶与测量管连通。平衡 2min。移动水准球检查体系是否漏气(测量管的液面应保持不变, 否则说明漏气)。

5) 取下空心标准塞, 将偶氮二异丁腈用减量法迅速、小心地加入二颈瓶内, 立即塞上塞子, 记录此时时间为 0, 并记录偶氮二异丁腈全部溶解的时间, 准确称出加入的引发剂量。

6) 每隔 20min 读一次测量管中的液面下降值, 即为释放的 N_2 的气体体积。每次读数时须将水准球中液面与测量管中液面齐平, 并准确记录测量管的温度。

7) 当测量管中液面不再下降时, 表明引发剂已分解完毕。撤去热源, 拆除装置。

8) 按式(3-5)求出偶氮二异丁腈全部分解释放出的 N_2 体积, 其中, T 按每次观察的温度代入, 即 $V - V_i$ 的两者温度应一致。全部数据填入下表内。

样品重 _____ g; 气压 _____ MPa; 实验温度 _____ $^{\circ}\text{C}$; 样品溶解时间 _____ min

$t(\text{min})$	$T(\text{K})$	P_{H_2O}	P_{N_2}	V	V_i	$V - V_i$

作 $\ln \frac{V}{V - V_i} - t$ 图, 求出斜率, 即为引发剂分解速率常数 k_d 。

2. 引发剂效率的测定

1) 在 150ml 具塞锥形瓶中加入新蒸馏的苯乙烯 100ml, 通氮气 10min, 塞紧瓶塞备用。

2) 用 10ml 移液管从上述锥形瓶中吸取 20ml 苯乙烯, 放入带盖称量瓶中, 再精确称入约 1mg TMPO ($[\text{TMPO}] = 2.92 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$)。盖上瓶盖, 得溶液 A。

3) 另取一 100ml 具塞锥形瓶, 移入苯乙烯 50ml, 称入偶氮二异丁腈 1.6g ($[\text{AIBN}] \approx 0.2 \text{ mol/l}$), 盖上瓶塞, 得溶液 B。剩下的 30ml 苯乙烯为 C 溶液。

4) 将四支干净试管编好号码 1, 2, 3, 4, 四支膨胀计也编上号码 1, 2, 3, 4。

5) 将 A, B, C 三种溶液按下表所列毫升数加入 1, 2, 3, 4 号试管:

试管号	溶液 A(ml)	溶液 B(ml)	溶液 C(ml)
1	3	9	5
2	2	9	6
3	1	9	7
4	0	9	8

6) 摇匀之后, 迅速加入相应编号的膨胀计中, 并将膨胀计放入恒温水浴槽。记录各膨胀计放入恒温槽内的时间, 作为 t_0 。同时记录各膨胀计中的液面升至的最高刻度。

7) 仔细观察膨胀计中的液面情况, 记录液面开始下降的时间 t 。 $t - t_0$ 即为聚合诱导期。

8) 以 $t - t_0$ 对 $[\text{TMPO}]$ 作图(横坐标为 $t - t_0$, 纵坐标为 $[\text{TMPO}]$), 直线斜率即为引发速率 R_i 。