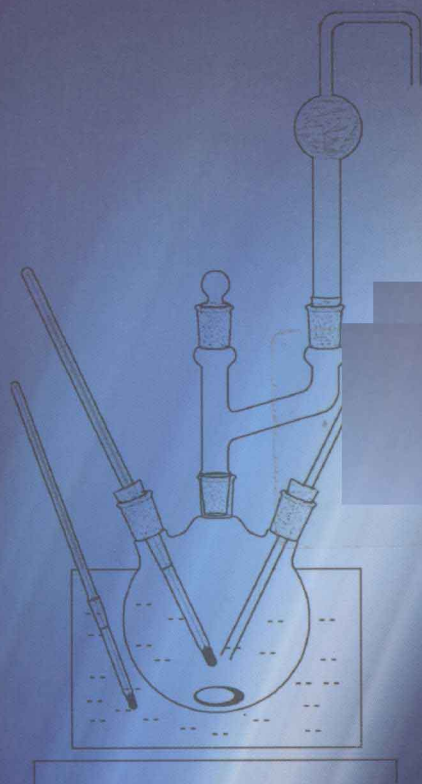




浙江省高等教育重点建设教材

高分子专业 实验教程

涂克华 杜滨阳 杨红梅 蒋宏亮 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

高分子专业实验教程

涂克华 杜滨阳 杨红梅 蒋宏亮 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高分子专业实验教程 / 涂克华等编著. —杭州:
浙江大学出版社, 2011. 1
ISBN 978-7-308-08125-2

I. ①高… II. ①涂… III. ①高分子材料—实验—高等学校—教材 IV. ①TB324—33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 227929 号

高分子专业实验教程

涂克华 杜滨阳 杨红梅 蒋宏亮 编著

责任编辑 杜希武
封面设计 刘依群
出版发行 浙江大学出版社
(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
排 版 杭州好友排版工作室
印 刷 杭州浙大同心教育彩印有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 14
字 数 340 千
版 次 2011 年 1 月第 1 版 2011 年 1 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-308-08125-2
定 价 29.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话(0571)88925591

序

高分子科学是一门实验科学,只有通过实验才能检验和完善高分子科学的理论体系。高分子专业实验教学,与高分子专业的理论教学一起构成了高分子学科课堂教学的核心,是高分子专业本科生的必修课。

高分子学科包括三个基础性分支高分子化学、高分子物理和高分子材料加工,长期以来这三个基础性分支的实验教学相对独立,采用自身的教学讲义或教材,相互之间的关系松散,学生们对高分子学科知识的掌握容易顾此失彼。高分子专业实验课程是学生加深对高分子化学、物理和材料加工理论的理解的重要途径,通过实验课程的学习实践,进一步提高对高分子材料结构—性能关系的了解和认识,使学生在高分子化学、高分子物理和高分子材料加工三门理论课程中所学到的知识得以融会贯通,为培养高素质、基础过硬的高分子专业人才打下最根本的基础。本书正是基于此目的编写而成,将三个基础性分支的相关教学实验统一到一本教材中来,有利于提高学生的综合实验及协调组织能力。

《高分子专业实验教程》的内容涵盖了高分子化学、高分子物理和高分子材料加工的实验教学基础实验,内容的编排根据高分子专业理论课程学习的次序进行。尤为值得一提的是,在进入具体实验教学之前,首先强调高分子专业实验的实验室制度与安全规则,培养学生的实验规范和安全意识,充分体现了以人为本、安全实验的实验教学特色;教材的另一个特点在于在其最后部分,不但列出了一些相关物质的精制方法和高分子专业实验中常用的一些基础数据,还给出了相关测试标准以及浙江大学的本科生实验报告格式范例,扩展了教材用途,使之在作为教材使用完毕后,还能给与读者更多的帮助。教材在高分子化学实验、高分子物理实验、高分子材料加工实验部分的内容编排,让学生了解和掌握相关实验方法和手段,加深对理论知识的理解和运用,在此基础上,通过教学,还能使学生认识到只有通过材料加工才能使高分子材料变成日常使用的、满足一定性能指标的高分子材料制品。

本书可作为高分子材料及相关专业的教学用书,也可作为从事高分子科学研究人员、生产工程技术人员和管理工作者的参考书。

编著者

2011年1月于浙江大学求是园

前 言

《高分子专业实验教程》是大专院校高分子专业本科生实验教学用书,与高分子学科的三个基础性分支高分子化学、高分子物理和高分子材料加工的理论课程教学相配合。本书内容分为五章,第一章简要介绍高分子专业实验的实验室制度与安全规则,强调实验中的注意事项和安全常识等;第二章是高分子化学实验部分,包括二十二个高分子合成的基础实验,用于检验和加深学生对高分子化学理论知识的掌握;第三章是高分子物理实验部分,包括十一个高聚物的结构表征与性能分析基础实验,用于检验和加深学生对高分子物理理论知识的掌握;第四章是高分子材料加工实验部分,包括十四个高分子材料的成型、加工和性能测试基础实验,用于检验和加深学生对高分子材料加工理论知识的掌握;第五章列出了一些相关物质的精制方法,为高分子合成和物理实验所必备的专业知识。另外,附录一列出了一些高分子专业实验中常用的一些基础数据和测试标准;附录二给出了浙江大学的本科生实验报告格式范例。

本书是由浙江大学高分子科学与工程学系在参阅本系本科生实验教学使用多年的自编讲义《高分子化学实验》、《高分子材料加工实验》和《高分子物理实验》和兄弟院校的实验教材的基础上,结合浙江大学高分子专业本科生理论课程教学的具体内容和实验教学场地、设备的具体情况,慎重选择编写而成的。本书是在浙江省优秀教材资助项目和浙江大学《综合性高分子物理实验的教学探索》教改项目的资助下进行编写的,编写过程中得到了浙江大学高分子科学与工程学系领导的关心和大力支持。本书由涂克华同志主编,第一、二和五章由涂克华和蒋宏亮同志编写;第三章由杜滨阳同志编写;第四章由杨红梅、杜森和王幽香同志编写。附录一由涂克华、杨红梅和杜滨阳收集整理。全书由涂克华、杜滨阳修改统稿。赵辉同志参与了高分子化学实验章节的部分编写和输入工作;陈军同志为高分子物理实验章节做了部分的输入工作;叶一兰同学参与了高分子物理实验十和十一的讨论和输入工作;胡巧玲和徐红同志分别对“高分子材料加工实验”和“高分子物理实验”的内容选编给出了中肯的意见;高分子系老教师对实验教学的多年投入为本书稿的最终成文奠定了基础。作者在此对他们的大力支持表示衷心的感谢。

一本好的教材需要长时间的检验、不断的修改和完善,鉴于本书编写时间仓促,加之作者水平和精力有限,书中一定存在缺点错误和不当之处,望同行专家和读者批评指正!

编著者

2011年1月于浙江大学求是园

目 录

第一章 实验室制度与安全规则	1
第二章 高分子化学实验	4
实验一 有机玻璃的制备(本体聚合)	4
实验二 苯乙烯的乳液聚合	6
实验三 阳离子交换树脂的制备(悬浮聚合)	8
实验四 聚醋酸乙烯酯的合成(溶液聚合)	13
实验五 原子转移自由基聚合(ATRP)聚甲基丙烯酸寡聚乙二醇酯(POEGMA)	15
实验六 苯乙烯的阳离子聚合	19
实验七 阴离子活性聚合——SBS 嵌段共聚物的制备	22
实验八 开环聚合法合成聚酸酯	26
实验九 涤纶的制备(线型缩聚)	29
实验十 低交联度聚丙烯酸钠的制备	32
实验十一 聚醋酸乙烯酯胶乳的制备	34
实验十二 环氧树脂的制备	36
实验十三 界面缩聚法制备尼龙 610	39
实验十四 聚乙烯醇缩醛反应	42
实验十五 三聚氰胺—甲醛树脂及其层压板的制备	44
实验十六 聚氨酯电泳树脂的制备及电泳涂装	46
实验十七 表面光聚合耐磨涂层的制备	50
实验十八 膨胀计法测定自由基聚合动力学	54
实验十九 甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的自由基共聚合——竞聚率紫外测定法	58
实验二十 溶剂链转移常数的测定	63
实验二十一 引发剂分解速率常数的测定	66
实验二十二 聚酯反应动力学	69
第三章 高分子物理实验	72
实验一 黏度法测定聚合物的分子量	72
实验二 相差显微镜法观察高分子合金的织态结构	79
实验三 高阻计法测定高分子材料的体积电阻率和表面电阻率	85

实验四	偏光显微镜法观察聚合物球晶结构	92
实验五	聚合物温度—形变曲线的测定	99
实验六	聚合物的差示扫描量热分析	106
实验七	密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度	112
实验八	凝胶渗透色谱法测定聚合物的分子量分布	117
实验九	AFM 观察嵌段共聚物薄膜的微相结构	123
实验十	用 DSC、高阻微电流计研究导电高分子复合材料	128
实验十一	多种方法判断聚丙烯的规整度	131
第四章	高分子材料加工实验	134
实验一	热塑性聚合物成型物料配制及双辊混炼实验	134
实验二	热塑性聚合物压制成型实验	138
实验三	热固性聚合物板材模压成型实验	141
实验四	热塑性聚合物挤出成型实验	144
实验五	热塑性聚合物注塑成型实验	148
实验六	聚合物吹塑薄膜成型实验	154
实验七	热塑性聚合物热成型实验	159
实验八	PVC 增塑糊的配制及搪塑成型实验	163
实验九	热塑性聚合物力学性能测试试样制备实验	167
实验十	橡胶制品的成型加工(生胶的塑炼、混炼工艺,混炼胶的硫化工艺)	170
实验十一	涤纶纺丝机熔纺丝综合实验	177
实验十二	不饱和聚酯玻璃钢制品手糊成型	182
实验十三	环氧胶粘剂的固化反应与粘结强度的测定	185
实验十四	聚合物共混复合材料:熔融制备、力学性能测试和形态观察综合性实验	189
第五章	有关物质的精制	193
一、	常用引发剂的精制	193
二、	常用单体的精制	193
三、	聚合物的精制	195
附录一		198
表一	常用单体的物理常数	198
表二	苯乙烯沸点和相应蒸汽压	198
表三	甲基丙烯酸甲酯沸点和相应蒸汽压	198
表四	一些加热用液体的沸点	199
表五	冷却剂组成及其制冷温度	199
表六	几种主要单体的 P—T 关系表	200
表七	单体和聚合物的密度和聚合反应中的体积变化	200
表八	有机液体的合适干燥剂	201

表九 某些常用干燥剂水合物的蒸汽压(25℃).....	201
表十 气体的合适干燥剂.....	201
表十一 离子型聚合物中常用的试剂干燥剂.....	201
表十二 某些常用干燥剂 25℃达到平衡时气相中水气的含量	202
表十三 制备聚酯所用化合物的物理常数.....	202
表十四 乳化剂及其临界浓度.....	203
表十五 几种单体及其均聚物的折光指数.....	203
表十六 几种单体的竞聚率.....	204
表十七 常用引发剂分解速度常数、活化能及半衰期	204
表十八 常用氧化还原引发剂.....	206
表十九 氧化还原引发剂分解反应及活化能.....	206
表二十 常用气体钢瓶的颜色标记.....	206
表二十一 高聚物特性粘数-分子量关系 $[\eta]=KM^a$ 参数表	207
表二十二 聚合物材料力学性能测试常用国家标准.....	207
表二十三 聚合物材料物理性质测试常用国家标准.....	208
表二十四 聚合物材料化学性质测试常用国家标准.....	209
表二十五 聚合物材料样品制备常用国家标准.....	209
表二十六 聚合物材料黏度测试常用国家标准.....	209
表二十七 聚合物材料测试其他常用国家标准.....	209
附录二 浙江大学本科实验报告格式.....	211

第一章 实验室制度及安全规则

一、实验室制度

高分子专业实验是为了巩固并加深所学的理论知识,培养实验技能和独立工作能力及培养成求实的科学作风的重要环节。通过这一环节,使学生初步具备进行高分子科学研究的基本技术和能力。为此,必须做到:

1. 进行实验前必须了解实验室的各项规章制度,尤其是要明确实验室的安全制度。
2. 实验前,应充分预习,了解实验目的、基本原理及有关仪器、药品的使用方法。
3. 实验课不得迟到、早退,不得在实验室高声谈笑,不得随便离开操作岗位及携出实验室任何物品。
4. 实验时要专心一致,认真仔细进行操作,注意观察,并随时记录实验现象和数据,及时完成实验报告,以养成严谨的科学作风,坚决反对弄虚作假和凑数据的不良倾向。
5. 实验中应严格遵守操作规程、安全制度。实验中发现意外情况应及时报告指导教师,以防发生事故。
6. 实验时要求做到桌面、地面、水槽整洁。公用仪器、药品、工具等使用完毕后应立即放回原处,并不得随便动用实验以外的仪器、药品、工具等。
7. 发扬艰苦奋斗、勤俭办学的精神,注意节约水、电、药品,爱护实验仪器,若有损坏,必须向老师说明原因并登记,杜绝一切浪费。
8. 实验结束后,应洗净、维护好仪器,做好清洁卫生工作,同时要关妥水、电,经指导老师同意后方能离开实验室。

二、实验室安全制度

高分子专业实验中,经常用到易燃溶剂,易燃易爆气体、腐蚀性强及有毒的药品,当使用这些物品时,稍不注意就有可能发生事故、引起着火、爆炸和中毒等,但只要我们了解它们的理化性质、思想上重视、操作认真仔细,并有一定的防范措施,是可以安全有效地避免事故的发生,使实验顺利进行的。为了杜绝事故发生,必须遵守以下规则:

1. 入实验室,首先应熟悉电源开关、总开关,未经老师同意不得擅自拆装和改装电器设备。电器设备要严格按照所规定的方法操作,需学生自己连接的电路,经老师检查后方可插上电源。
2. 熟悉灭火器、沙箱等灭火器材的存放地点及其使用方法,平时不得随意搬动。
3. 实验前必须掌握操作要点,了解有关仪器的使用方法,实验时要严格遵守操作规程,不能随意离开操作岗位。
4. 蒸馏有机溶剂时,要注意检查是否泄漏,以防蒸汽逸出着火。如不能直接使用明火

加热,要用水浴或油浴加热,减压蒸馏要戴好防护眼镜,以防爆炸。

5. 有毒、易燃试剂要有专人负责,在专门地方保管,不得随意乱放。

6. 搬运气体钢瓶要轻轻移动,开关阀门要缓慢、钢瓶应放在墙角阴凉处,防止倒翻,明火切勿接近。钢瓶使用后,要把总开关旋紧,减压器表压应恢复至零后再重新关闭。

7. 实验室严禁吸烟,不得在实验室用膳,如实验时间长,中途需要用膳时,须在指定地点进行。

8. 实验中残留的废液,应根据废液的性质倒入指定器皿中(注意:有些废液不能混倒!)切勿随意倒入水槽中。

9. 中途停水或无水时,一定要随手关好龙头,切勿开着龙头等水,同时应采取措施,保证实验顺利进行。

10. 实验结束后,要检查水、电、钢瓶是否关紧,严防渗漏,酿成事故。

11. 力求避免事故,一旦发生事故既冷静沉着,又要积极采取措施,按事故性质妥善处理,事故后必须查清原因,对严重失责等按情节轻重予以处理。

三、事故处理

1. 着火(火灾)

一旦着火(火灾),必须保持镇静,立即切断电源,移去易燃、易爆物,同时采取正确的灭火方法迅速将火扑灭。小火可用石棉、玻璃布盖住,以隔绝空气;较大的火可用灭火器等灭火。

表 1-1 几种灭火方法

燃 烧 物	灭 火 器 材	禁 忌
织物、纸张等	二氧化碳、泡沫、四氯化碳,1211 灭火器、水、砂	
不溶于水的液体 (苯、汽油等)	石棉毯、砂、二氧化碳、泡沫、1211 灭火器	水
溶于水的液体 (如甲醇、丙酮)	1211 灭火器、二氧化碳、泡沫、水、砂及石棉毯	
电器、马达等	二氧化碳、1211 灭火器	砂、水、泡沫灭火器
钾、钠	砂	水、二氧化碳、泡沫四氯化碳灭火器
可燃性气体	二氧化碳、1211 灭火器、泡沫灭火器	

火势严重,应打火警电话,若衣服着火,不要奔跑,用玻璃布、石棉、厚的毯子包裹使之熄灭或急速拍打,或就地打滚使之熄灭。

2. 割伤

取出伤口内的玻璃或其他固体物,用蒸馏水冲洗后涂红药水或碘酒,用创可贴贴住伤口。大伤口,则先按紧主血管,以防止大量出血,并急送医院。

3. 烫伤

轻者用自来水(或冰水)冲洗冷却 10~15 分钟后涂鞣酸油膏、蓝油烃等烫伤药物;重伤

按上述方法处理后急送医院治疗。

4. 试剂灼伤

(1)酸:立即用大量水冲洗,再用3%~5%NaHCO₃溶液洗,再用水冲洗;严重者急送医院。

(2)碱:立即用大量水冲洗,2%醋酸溶液洗,再水洗。严重者急送医院。

(3)苯酚、TiCl₄、有机金属化合物等可腐蚀皮肤和黏膜,用大量的汽油冲洗,然后再用酒精冲洗,严重者急送医院。

(4)眼部灼伤:立即用大量清水处理或生理盐水冲洗,冲洗时间一般不小于10~15分钟。

(5)乙烯、丙烯和乙炔等气体以及各种溶剂蒸汽中毒:应将中毒者移至室外,解开衣领和扣子,必要时做人工呼吸,打开门窗,使空气畅通。

第二章 高分子化学实验

实验一 有机玻璃的制备(本体聚合) (实验时间:4 小时)

一、目的和要求

1. 了解本体聚合的特点与规律,掌握本体聚合反应的操作方法。
2. 要求制备出无气泡、平整透明的有机玻璃薄板。

二、原理

本体聚合是在不另加溶剂与介质条件下单体进行聚合反应的一种聚合方法。与其它聚合方法如溶液聚合、乳液聚合等相比,本体聚合可以制得较纯净、分子量较高的聚合物,对环境污染较低。

在本体聚合中,随着转化率的提高,聚合物的黏度增大,反应所产生的热量难于散发,同时增长链自由基末端被黏性体系包埋,很难扩散,使得双基终止速率大大降低,聚合速率急剧增加,从而导致出现“自加速现象”或“凝胶效应”。这些都将引起聚合物分子量分布增宽,并影响制品性能。

本实验以甲基丙烯酸甲酯为单体,在引发剂的存在下,通过本体聚合法,一步制备有机玻璃薄板。在实验中,为了避免因体系黏度增大导致的体系热量积聚、“自加速现象”可能引起的爆聚及聚合体系体积收缩等问题,一般采用预聚合的方法,严格控制反应温度,降低聚合反应速率,从而使聚合反应安全渡过“危险期”,进一步提高聚合温度,完成聚合反应。

三、仪器和药品

1. 仪器

制模玻璃		2 块
大烧杯	800 ml	1 只
大试管		1 只
水银温度计	0~100℃	2 支
电 炉		1 只
铁 夹		3 只

穿有粗铅丝的橡皮管等。

2. 药品

(一) 甲基丙烯酸甲酯 (MMA-单体)	新蒸馏	20 g
(二) 过氧化苯甲酰 (BPO-引发剂)	重结晶	0.04 g
(三) 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP-增塑剂)	化学纯	1.2 g

四、实验步骤

1. 制模

将穿有粗铅丝的洁净橡皮管弯成“U”形,外面包一层玻璃纸。用两块洁净干燥的平板玻璃夹紧 U 形橡皮管,用铁夹固定,从而制备得到简易的有机玻璃模具。最后把模具放入 50℃ 烘箱内烘一小时。

2. 制浆(预聚)

于洁净干燥的大试管中,按三、2. 所述配比依次加入 MMA、BPO 和 DBP,搅匀后用配有温度计的小木塞(开缝)塞紧,将试管置于 70℃ 水浴中,逐步升温到 90~92℃,维持 20 分钟左右,随时注意聚合体系黏度的变化。

3. 注模

当上述试管中聚合液的黏度(或转化率)达到要求(聚合液黏度呈甘油状)后,立即取出试管并擦干外表面,然后将聚合液沿玻璃壁缓缓倒入事先制好的模具中,用包有玻璃纸的另一洁净短橡皮管将模具开口端封住(目的是减少聚合过程中单体的挥发)。

4. 成型

将灌有聚合液的模具放入 50℃ 烘箱中,烘至不流动后升温(注意:过早升温将导致气泡的产生)到 100~120℃,维持温度 2 小时,最后关闭烘箱电源,徐徐降至室温。

5. 脱模

去掉模具上的铁夹,放入 70℃ 水浴中加热 1 小时,慢慢脱去玻璃片和橡皮管(注意不要硬拉,以免损坏有机玻璃表面),即得有机玻璃平板。

另外,可取一部分预聚浆液倒入小试管中按上述方法制成有机玻璃棒材。

也可取一部分浆液倒入试管中,在 90℃ 下加热聚合,观察自加速作用所引起的爆聚现象。

五、思考题

1. 采用预聚制浆有什么好处?
2. 怎样防止有机玻璃中产生气泡?
3. 写出 MMA 聚合反应历程。
4. 若要制得厚 5 mm、长 20 cm、宽 15 cm 的有机玻璃平板需要多少单体?

六、参考文献

1. 上海珊瑚化工厂编著. 有机玻璃. 上海:上海科学技术出版社,1979.
2. 潘祖仁主编. 高分子化学. 北京:化学工业出版社,1996.
3. E. A. Collins, J. Bares and E. W. Billmeyer. Experiments in polymer science. Wiley Inter Science, Chichester, 1973.

实验二 苯乙烯乳液聚合

(实验时间:6 小时)

一、目的和要求

1. 通过实验进一步了解乳液聚合的历程,掌握乳液聚合的实验操作。
2. 进一步了解乳液聚合的特点,了解乳液聚合中各组分的作用,并与其他聚合方法进行对比。

二、原理

乳液聚合是将单体在乳化剂存在下乳化于介质中而进行的一种聚合方法,所用的分散介质通常是水。当乳化剂浓度超过临界胶束浓度时,乳化剂分子聚集成胶束,水不溶性单体通过疏水相互作用增溶于胶束内核,此现象即为增溶现象。胶束中增溶饱和的单体,剩余单体以微小油滴形式分散于水介质中,形成所谓的单体胶粒,乳化剂吸附于单体油滴表面,阻止油滴聚集。自由基引发剂产生的自由基渗入胶束,在胶束内核中引发单体聚合(当单体溶解度较大,采用水溶性引发剂时,也能在水溶液中引发),胶束中的单体很快聚合为聚合物。单体胶粒犹如单体储库,不断溶解到水相中,继而增溶至聚合胶束中,未发生聚合的其他胶束同样也能提供单体。聚合胶束因而逐渐被聚合物所充满。形成聚合物胶乳。通过加热或加入电介质破坏乳液,凝聚沉析,过滤分离可得到聚合物。

三、仪器和药品

苯乙烯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ (新蒸馏)	20 g
过硫酸钾	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (化学纯)	0.04 g
聚乙二醇辛基苯基醚	OP-10	2.1 g
十二烷基硫酸钠		0.7 g

仪器如图 2-2-1 所示。

四、实验步骤

按图 2-2-1 搭好装置。用 50 ml 烧杯称取 2.1 g OP-10,另用称量纸称取 0.04 g 过硫酸钾和 0.7 g 十二烷基硫酸钠置于上述烧杯中,用量筒量取 60 ml 去离子水,先加 30 ml,用玻璃棒搅拌至上述混合物充分溶解后,小心转移到三颈瓶中,用剩余的水多次冲洗一并加入到三颈瓶中,启动搅拌。用 0.1% NaOH 调节 $\text{pH} \approx 10$ 后,取另一干净的小烧杯(可集体共享,减少苯乙烯对环境污染)称取苯乙烯 20 g 加入到三颈瓶中,打开冷却水,开动搅拌,升温(速度不宜过快)至 $70 \sim 75^\circ\text{C}$,保持 1 小时后升温至 $80 \sim 85^\circ\text{C}$,再保持 1 小时结束反应。关掉加热电源,降温(可用水浴冷却)至室温后转移至 800 ml 烧杯中,在搅拌下加入 150~200 ml 的食盐水,维持搅拌(速度适中)逐步加热至沸腾,待观察到粉末状产物(粗细取决搅拌的速度)析出后,继续加热 5~10 分钟,停止加热,加入 200 ml 去离子水稀释,搅拌数分钟,冷却过

滤,并用去离子水洗至无氯离子存在为止,将产品置于培养皿中,于 80°C 烘箱中烘至恒重,称量,计算产率。

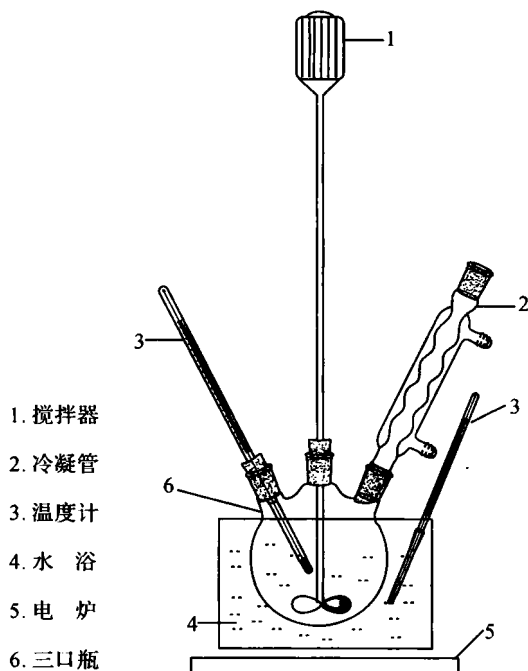


图 2-2-1 苯乙烯乳液聚合反应装置图

五、思考题

1. 乳液聚合的特点是什么?
2. 乳化剂的作用是什么?
3. 讨论影响产率的主要因素。

六、参考文献

1. 潘祖仁主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1996.
2. D. 布劳恩著, H. 切尔德龙, W. 克恩著. 黄葆同等译校. 聚合物合成和表征技术. 北京: 科学出版社, 1981.

实验三 阳离子交换树脂的制备 (悬浮聚合)

(实验时间:16 小时)

一、目的和要求

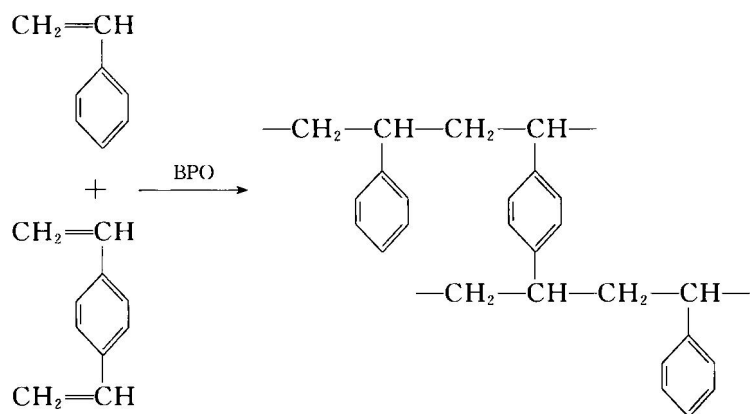
1. 了解悬浮聚合的历程,掌握悬浮聚合的实际操作。
2. 掌握阳离子交换树脂的制备方法。
3. 通过聚苯乙烯的磺化,了解高分子化学反应的特点。
4. 了解离子交换树脂交换当量的测定方法。

二、原理

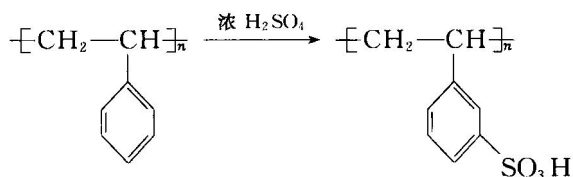
悬浮聚合又称珠状聚合,是在强烈机械搅拌下,将单体或单体混合物分散在与单体不互溶的介质中,形成细小的颗粒,并在一定温度下进行聚合反应。一般都用水作为分散介质。在聚合中,为了防止液滴凝聚,常加入一定的分散剂,如明胶与聚乙烯醇等。

阳离子交换树脂的制备路线如下:

1. 合成具有体型结构的高聚物骨架,简而言之,将苯乙烯和二乙烯基苯的混合物在引发剂存在下,用悬浮聚合方法制备得到珠状共聚物(俗称白球),其中二乙烯基苯为交联剂,赋予了聚合物网状结构:



2. 通过高分子化学反应在高聚物骨架上引入可进行离子交换的基团,即将制得的球状共聚物用浓硫酸进行磺化反应,引入磺酸基。



为了使磺化反应深入白球内部,在磺化前可用适当的溶剂(如:二氯乙烷、四氯乙烷、三氯乙烯等)使白球溶胀。

离子交换树脂是一种具有离解能力的高聚物,能和溶液中的离子起交换反应,如:



(阳离子交换树脂)



(阴离子交换树脂)

式中 R 代表树脂母体,常为苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物。

交换当量是阳离子交换树脂的一项重要性能,它表征离子交换树脂交换离子能力的大小,通常指每克干树脂交换离子的毫克当量数(单位为毫克当量/克)。交换当量可用动态法或静态法来测定。动态法是将树脂选装在交换柱中用一定流速的溶液通过,测定交换离子的数量。静态法则用浸泡的方法测定交换的数量。

本实验采用静态法测定交换当量,在过量的氯化钠溶液中,磺酸基上氢离子能被钠离子交换,得到等当量的盐酸,在不与氯化钠分离的情况下,用标准氢氧化钠溶液滴定盐酸,即可计算树脂中磺酸基交换等量。

三、仪器和药品

(一)珠体的制备

1. 仪器

三口瓶(250 ml)

温度计(0~100)℃	2 支	滤纸	数张
球形冷凝管	1 支	布氏漏斗	1 只
搅拌器	1 支	台天平	1 架
搅拌马达 40 W	1 只	滴管	1 支
变压器	2 只	量筒(100 ml)	1 只
水浴(100 ml)	1 只	漏斗	1 只
电炉	1 只	烧杯(20 ml)	1 只

2. 药品

苯乙烯	新蒸馏(60℃/41 mmHg)
二乙烯基苯	含量 53%左右
过氧化苯甲酰(BPO)	氯仿—甲醇重结晶
明胶	化学纯
次甲基蓝	1%水溶液

去离子水

(二)磺化

1. 仪器

量筒	10 ml	1 只
洗瓶		1 只
砂芯漏斗		1 只