

高分子材料与加工 实验教程

GAOFENZI CAILIAO YU JIAGONG
SHIYAN JIAOCHENG

主 编 ● 胡扬剑 舒 友 罗琼林



西南交通大学出版社

文轨车书 交通天下
<http://www.xnjdcbs.com>

◎ 责任编辑 / 刘 昕

◎ 封面设计 / 新嘉坡设计工作室 JADE HE DESIGN STUDIO

高分子材料与加工 实验教程



交大e出版
微信购书|数字资源



官方天猫店
上天猫 买正版

ISBN 978-7-5643-6928-6



9 787564 369286 >

定价: 39.00元

怀化学院精品教材建设资助项目

高分子材料与加工实验教程

主 编 ○ 胡扬剑 舒 友 罗琼林

西南交通大学出版社
· 成 都 ·

内容简介

本教材由“高分子化学实验”“高分子物理实验”“高分子材料成型与加工”“高分子材料性能测试”“高分子材料综合与设计实验”5个部分共58个实验组成,是一本系统的综合性实验用书。实验原理简明扼要,着重于实验原理和实验操作的讲解,具有典型性、操作性和实用性。

本教材面向高分子材料、材料化学、高分子材料成型加工、复合材料等本科生的专业实验指导,也可供从事高分子材料及相关专业的教学、设计、生产和应用的人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料与加工实验教程 / 胡扬剑, 舒友, 罗琼林主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2019.6
ISBN 978-7-5643-6928-6

I. ①高… II. ①胡… ②舒… ③罗… III. ①高分子材料—生产工艺—教材 IV. ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 118604 号

高分子材料与加工实验教程

主 编 / 胡扬剑 舒 友 罗琼林

责任编辑 / 刘 昕

封面设计 / 何东琳设计工作室

西南交通大学出版社出版发行

(四川省成都市金牛区二环路北一段 111 号西南交通大学创新大厦 21 楼 610031)

发行部电话: 028-87600564 028-87600533

网址: <http://www.xnjdcbs.com>

印刷: 成都蜀雅印务有限公司

成品尺寸 185 mm × 260 mm

印张 13.5 字数 334 千

版次 2019 年 6 月第 1 版 印次 2019 年 6 月第 1 次

书号 ISBN 978-7-5643-6928-6

定价 39.00 元

课件咨询电话: 028-87600533

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

为了适应高分子材料本科教学改革的要求,培养高分子材料工程领域高素质应用型人才的目的,编者在多年教学实践和经验的基础上,参考其他院校的教材和讲稿,为高分子材料与加工专业编写了这本《高分子材料与加工实验教程》。本教材是根据工科高分子材料本科专业的学习要求,结合应用型人才培养的特点,将“高分子化学实验”“高分子物理实验”“高分子材料成型加工”“材料性能测试”等实验课程内容衔接组合编写而成的。其特点之一是把具有内在联系的实验课程内容组合成一门大的实验教程,在课程开设时方便教师选择实验项目,避免内容的重复;特点之二是教师可以把其中关联性的实验进行组合,开设大的综合实验,有助于学生更系统地了解从高分子材料的制备到最终变成产品的过程,并深入了解材料结构与产品性能之间的关系,更扎实地掌握有关知识和技能。

本教材主要内容分成 5 个部分,共 58 个实验。第一部分是“高分子化学实验”,包括 15 个实验项目,涉及缩聚合反、自由基加聚反、离子型聚合与配位聚合反应、共聚合反应和高分子化学反应,所选实验项目可以加深学生对高分子知识的认识和实验技能的提高;第二部分为“高分子物理实验”,包括 15 个实验项目,涉及聚合物的化学结构及组成、聚集态结构、热性能、聚合物浓溶液的流动性等,通过该部分的实验,可以增强学生对聚合物的结构、组成、聚集态及性能表征的认识;第三部分为“高分子材料成型与加工”,包括 11 个实验项目,涉及塑料共混挤出、填充增强和成型,同时也兼顾了复合材料和橡胶的制造加工,注重实用性、可操作性及科学性的有机结合;第四部分为“高分子材料性能测试”,包括 11 个实验,涉及高分子材料的力学性能、热性能、电性能、阻燃性等测定,内容旨在增强学生对产品应用性能的认识;第五部分为“高分子材料综合与设计实验”,包括 6 个实验项目,涉及聚合物的制备及性能测定、材料成分分析及材料配方设计等内容。综合实验使学生能够把高分子化学、高分子物理以及高分子材料加工与测试方面的理论和实验方法加以综合应用,而设计性实验的目的是培养学生具有自主设计实验、材料加工及设备使用等能力。

本教材由怀化学院胡扬剑编写第一、第二部分,舒友编写第三部分、第四部分,罗琼林编写第五部分,并由胡扬剑统稿及审定。在此编者对支持、关心教材编写工作的各位老师表示诚挚的谢意。

由于涉及的知识面较广,加之编者水平有限,书中难免存在疏漏和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2019 年 1 月

目 录

第一部分 高分子化学实验

实验一	甲基丙烯酸甲酯本体聚合	1
实验二	苯乙烯的悬浮聚合	3
实验三	苯乙烯的乳液聚合	5
实验四	乙酸乙烯酯的溶液聚合	8
实验五	对苯二甲酰氯与己二胺的界面缩聚	11
实验六	自由基共聚合竞聚率的测定	13
实验七	正丁基锂的制备和乙烯基类单体的负离子聚合	18
实验八	二苯酮钾的制备和苯乙烯的负离子聚合	23
实验九	由齐格勒-纳塔催化剂制备聚乙烯和聚丙烯	27
实验十	环醚的开环聚合	30
实验十一	尼龙-6, 6 和尼龙-6 的制备	34
实验十二	双酚 A 型环氧树脂的制备	38
实验十三	泡沫塑料的制备	41
实验十四	膨胀计法测聚合反应速度	44
实验十五	丙烯酰胺的水溶液聚合及其共聚物的水解	47

第二部分 高分子物理实验

实验一	渗透压法测定聚合物分子量和 Huggins 参数	50
实验二	偏光显微镜法观察聚合物球晶	56
实验三	黏度法测定高聚物的分子量	59
实验四	膨胀计法测定聚合物的玻璃化温度	63
实验五	聚合物熔体流动速率的测定	67
实验六	聚合物拉伸强度和断裂伸长率的测定	71
实验七	聚合物材料弯曲强度的测定	75
实验八	聚合物材料冲击强度的测定	78
实验九	聚甲基丙烯酸甲酯温度-形变曲线的测定	81
实验十	红外光谱法测定聚合物结构	83
实验十一	聚合物的差示扫描量热分析	87

实验十二	用旋转黏度计测定聚合物浓溶液的流动曲线	91
实验十三	聚合物应力-应变曲线的测定	94
实验十四	GPC 法测定聚合物的分子量及分子量分布	97
实验十五	扫描电子显微镜观察聚合物形态	102

第三部分 高分子材料成型与加工

实验一	热塑性塑料注射成型	104
实验二	热塑性塑料挤出造粒实验	107
实验三	双螺杆挤出共混实验	111
实验四	塑料挤出吹膜实验	114
实验五	中空塑料制品吹塑成型实验	119
实验六	手糊成型工艺实验	122
实验七	酚醛塑料的模压成型	125
实验八	三聚氰胺-甲醛树脂及其层压板的制备	129
实验九	塑料的热成型	131
实验十	天然橡胶硫化模压成型	134
实验十一	塑料的焊接实验	139

第四部分 高分子材料性能测试

实验一	转矩流变仪实验	144
实验二	塑料的热老化实验	148
实验三	塑料硬度的测定	150
实验四	材料的氧指数测定实验	153
实验五	透光率和雾度测定	156
实验六	材料水平垂直燃烧测定实验	159
实验七	灼热丝实验	164
实验八	表面电阻与体积电阻的测定	166
实验九	聚合物的热重分析	171
实验十	塑料维卡软化点的测定	175
实验十一	聚合物材料动态(热)力学分析	179

第五部分 高分子材料综合与设计实验

实验一	导电聚苯胺的制备及掺杂	181
实验二	硬脂酸改性碳酸钙在 PE 中的应用	184
实验三	增韧阻燃高抗冲聚苯乙烯的制备	188

实验四 聚合物的 3D 打印成型.....	191
实验五 水杯、矿泉水瓶材料和太空杯材料分析	193
实验六 聚合物材料设计配方	194
附录 A 常用引发剂和单体的纯度分析.....	196
附录 B 常用聚合物的中英文名称与缩写	204
参考文献	206

第一部分 高分子化学实验

实验一 甲基丙烯酸甲酯本体聚合

一、目的要求

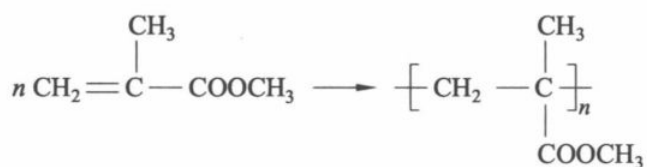
- (1) 了解本体聚合的原理，熟悉有机玻璃的制备方法。
- (2) 掌握减压蒸馏的原理及操作过程。

二、原 理

本体聚合是在没有介质存在的情况下只有单体本身在引发剂或光、热等作用下进行的聚合，又称块状聚合。体系中可以加引发剂，也可以不加引发剂。按照聚合物在单体中的溶解情况，可以分为均相聚合和多相聚合两种：聚合物溶于单体，为均相聚合，如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等的聚合；聚合物不溶于单体，则为多相聚合。

本体聚合的优点是聚合物中不含杂质，不需进行聚合物的纯化后处理。但随着聚合的进行，转化率提高，体系黏度增加，聚合热难以散发，因此系统的散热是关键。由于黏度增加，长链游离基末端被包埋，扩散困难使游离基双基终止速率大大降低，致使聚合速率急剧增加而出现所谓自动加速现象或凝胶效应。这些现象（效应）轻则造成体系局部过热，使聚合物分子量分布变宽，从而影响产品的机械强度；重则造成体系温度失控，引起爆聚。结果产品内有气泡或空心。在甲基丙烯酸甲酯聚合过程中反应必须严格控制温度，以防止进入爆炸聚合阶段（爆聚）。现一般采用两阶段聚合：第一阶段保持较低转化率，这一阶段体系黏度较低，散热尚无困难，可在较大的反应器中进行；第二阶段转化率和黏度较大，可进行薄层聚合或在特殊设计的反应器内聚合。

甲基丙烯酸甲酯的聚合反应式为



三、试剂和仪器

试剂：甲基丙烯酸甲酯（MMA），过氧化苯甲酰（BPO）。

仪器：玻璃板（10 cm × 15 cm），锥形瓶，玻璃纸，弹簧夹或螺旋夹，聚乙烯管。

四、实验步骤

（1）预聚。取 70 ~ 80 g 新蒸馏的甲基丙烯酸甲酯单体放入干净的干燥锥形瓶中，加入引发剂过氧化苯甲酰（为单体质量的 0.1%）。为防止预聚时水汽进入锥形瓶内，可在瓶口包上一层玻璃纸，再用橡皮圈扎紧。用 80 ~ 90 °C 水浴加热锥形瓶，至瓶内预聚物黏度与甘油黏度相近时立即停止加热并用冷水使预聚物冷至室温。

（2）灌模。取一干燥洁净的试管（可适当地加些装饰物），为避免有气泡产生，将预聚物缓慢、呈细流线状倒入试管中，注意切勿完全灌满，应预留一定空间以防胀裂。

（3）聚合。模口朝上，将上述封好模口的模具放入 40 °C 烘箱中，继续使单体聚合 24 h 以上，然后再在 100 °C 下处理 0.5 ~ 1 h，使反应趋于完全。

（4）脱模。关掉烘箱热源，使聚合物在烘箱中随着烘箱一起逐渐冷却至室温，敲碎试管，可得透明有机玻璃柱体。

五、注意事项

（1）为提高学生的实验兴趣，可预先在模具中放入一些饰品等。

（2）预聚时不要总是摇动瓶子，以减少氧气在单体中的溶解。预聚需 20 min 左右。

（3）学生可将剩余的预聚物倒入一支小试管中进行爆聚实验，即在沸水温度下继续加热使爆聚发生。

六、思考题

（1）为什么要进行预聚合？

（2）如何制大尺寸的有机玻璃块？又如何制备长度为 1 m，直径为 0.3 m（约一尺），厚度为 1 cm 的无缝有机玻璃圆筒？

（3）甲基丙烯酸甲酯聚合到刚刚不流动时的单体转化率大致是多少？

（4）除有机玻璃外，工业上有什么聚合物是用本体聚合的方法合成的？

实验二 苯乙烯的悬浮聚合

一、目的要求

- (1) 了解悬浮聚合原理及苯乙烯的聚合机理。
- (2) 掌握悬浮聚合的实验技术。

二、原理

悬浮聚合是依靠激烈的机械搅拌使含有引发剂的单体分散到与单体互不相溶的介质中实现的。由于大多数烯类单体只微溶于水或几乎不溶于水，所以悬浮聚合通常都以水为介质。在进行水溶性单体如丙烯酰胺的悬浮聚合时，则应当以憎水性的有机溶剂如烷烃等作分散介质，这种悬浮聚合过程被称为反相悬浮聚合。

在悬浮聚合中，单体以小油珠的形式分散在介质中。每个小油珠都是一个微型聚合场所，油珠周围的介质连续相则是这些微型反应器的传热导体。因此，尽管每个油珠中单体的聚合与本体聚合无异，但整个聚合体系的温度控制还是比较容易的。

悬浮体系是不稳定的。虽然加入悬浮稳定剂可以帮助稳定单体颗粒在介质中的分散，但是稳定的高速搅拌与悬浮聚合的成功关系极大。搅拌速度还决定着产品聚合物颗粒的大小，一般说来，搅拌速度越高则产品颗粒越细。用作离子交换树脂和泡沫塑料的聚合物颗粒应当比 1 mm 大一些，而用作牙科材料的树脂颗粒的直径应小于 0.1 mm，直径为 0.2 ~ 0.5 mm 树脂颗粒则比较适于模塑工艺。所以不同场合的树脂颗粒大小反过来也要求不同的搅拌速度。悬浮聚合体系中的单体颗粒存在着相互结合形成较大颗粒的倾向，特别是随着单体向聚合物的转化，颗粒的黏度增大，颗粒间的粘连便越容易。这个问题的解决在大规模工业生产中有决定性的意义，因为分散颗粒的粘团结块不仅可以导致散热困难和爆聚，还可能致使管道堵塞而造成反应体系的高压力。只有当分散颗粒中单体转化率足够高、颗粒硬度足够大时，粘团结块的危险才消失。因此，悬浮聚合条件的选择和控制是十分重要的。

工业上常用的悬浮聚合稳定剂有明胶、羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺和聚乙烯醇等，这类亲水性的聚合物又被称为保护胶体。另一大类常用的悬浮稳定剂是不溶于水的无机物粉末，如硫酸钡、磷酸钙、氢氧化铝、钛白粉、氧化锌等，其中工业生产聚苯乙烯时采用的一个重要的无机稳定剂是二羟基六磷酸十钙 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。

本实验进行苯乙烯的悬浮聚合。若在体系中加入部分二乙烯基苯，产物具有交联结构并具有较高的强度和耐溶剂性等，可用作制备离子交换树脂的原料。

三、试剂和仪器

试剂：聚乙烯醇，苯乙烯，二乙烯基苯，过氧化苯甲酰，亚甲基蓝或硫代硫酸钠，磷酸钙粉末，甲醇。

仪器：三口瓶，回流冷凝管，水浴，搅拌器，显微镜（或不用）。

四、实验步骤

向装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 250 mL 三口瓶中加入 110 mL 蒸馏水、10 mL 的 5% 聚乙烯醇水溶液，200 mg 磷酸钙粉末和数滴 1% 亚甲基蓝水溶液。开始升温并使搅拌器以 250 r/min 左右的速度稳定搅拌。待瓶内溶液温度升至 60 °C 时，取事先在室温下溶解好 250 mg 过氧化苯甲酰引发剂的 20 g 苯乙烯和 3.5 g 二乙烯基苯倒入反应瓶中。加热并保持恒温 95 °C 下聚合，此后应十分注意搅拌速度的稳定。反应 3 h 后用滴定管取样检查珠子是否已发硬，珠子发硬后再使聚合继续 0.5 h。产物过滤后用甲醇洗 3 次（每次用 10 mL），抽干后放入 60 °C 烘箱中烘干，称量，计算收率，并在显微镜下观察珠子的形态。

五、说明

（1）亚甲基蓝为水相阻聚剂，无亚甲基蓝时可用硫代硫酸钠或其他水相阻聚剂代替。加入少量磷酸钙粉末可使悬浮体系更稳定一些。

（2）若无二乙烯基苯，也可不用，但聚合时间需要延长。

六、思考题

（1）加入水相阻聚剂的好处是什么？

（2）举出工业中悬浮聚合的若干例子并指出各实例中所用单体、引发剂和悬浮稳定剂等。

（3）如何控制悬浮聚合产物颗粒的大小？

实验三 苯乙烯的乳液聚合

一、目的要求

- (1) 了解乳液聚合中各组分的作用，尤其是乳化剂的作用。
- (2) 加深对乳液聚合原理的理解，学习典型的乳液聚合的实施过程。

二、原 理

乳液聚合即在乳液体系中进行的聚合。乳液聚合体系的主要成分有介质、乳化剂、单体以及引发剂。常见的乳液聚合体系的介质为水，乳化剂为负离子型如十二烷基苯磺酸钠等。若以憎水性的有机溶剂如二甲苯为介质，采用非离子型的乳化剂如多元醇的单硬脂酸酯，则可以进行亲水性单体如丙烯酸和丙烯酰胺的乳液聚合。亲水性单体在憎水性有机溶剂介质中的乳液聚合又被称为反相乳液聚合。反相乳液聚合的乳液体系不如普通的乳液聚合体系稳定，用得也不太多。

一般乳液聚合中，单体几乎不溶于水或只稍微溶于水。单体分子主要存在于单体颗粒和胶囊之中。与悬浮聚合不同，乳液聚合所用引发剂是水溶性的，而且由于高温不利于乳液的稳定，引发体系产生自由基的活化能应当很低，使聚合可以在室温甚至更低的温度下进行。常用的乳液聚合引发体系有过硫酸盐-亚铁盐体系和异丙苯过氧化氢-亚铁盐等氧化还原引发体系，这类体系产生自由基的活化能只有 41.84 kJ/mol 左右，可在较低的温度下引发烯类单体聚合。

在乳液聚合中，自由基产生于水相。初级自由基可在水相中引发溶在水中的少数单体分子聚合，并经过扩散过程进入胶囊或单体颗粒从而引发胶囊或单体颗粒内的单体分子聚合。由于体系中胶囊的数目比单体颗粒的数目大很多，比如在一个典型的乳液聚合体系中每毫升介质水中约含 10^{17} 个胶囊，而每毫升水所含之单体颗粒数目则只有 10^{11} 个左右，胶囊的总面积比单体颗粒的总表面积要大 10 倍以上，生于水相的自由基通过扩散运动进入胶囊的机会要比进入单体颗粒中的机会大很多。可以想象，乳液聚合的主要场所应当是含有单体分子的胶囊，而在单体颗粒内的聚合则很少。单体颗粒主要起着单体储存库的作用，单体分子不断地由单体颗粒中扩散出去，通过介质进入正在发生聚合的胶乳颗粒以补充颗粒内的单体（原先含有单体分子的胶囊即单体增溶胶囊在单体开始转变为聚合物便转变为胶乳颗粒或单体增溶的聚合物颗粒）。实验发现，单体向胶乳颗粒中的扩散过程通常很快，因而不影响胶乳颗粒中单体的浓度和聚合速度，只有在单体颗粒完全消失之后，乳胶颗粒中的单体浓度才因得不到外界的补偿而逐渐降低。

乳液聚合速度可以表示为

$$R_p = \frac{Nk_p[M]}{2} \cdot \frac{10^3}{N_A}$$

式中, N 为单体增溶的胶乳颗粒数, 即聚合反应进行的主要场所数目; k_p 为链生长速度常数; $[M]$ 为胶乳颗粒内的单体浓度, 在许多情况下 $[M]$ 可高达 5 mol/L 左右; N_A 为阿伏伽德罗常数。

聚合物分子量与胶乳颗粒数目 N 及引发速度 R_i 的关系可以表示为

$$D_p = \frac{Nk_p[M]}{R_i}$$

上述假设是 Smith-Eward 乳液聚合理论的重要内容。但是, 当胶乳颗粒较大时, 一个胶乳颗粒可能同时容纳两个或两个以上生长链自由基。此外, 胶乳颗粒内部黏度的增大可使终止速度下降。这些因素可以使得实验结果偏离按 Smith-Eward 理论计算所得的数值。

乳液聚合体系十分复杂, 至今还没有一个可以圆满地解释全部乳液聚合的理论。但是, 由于乳液聚合的突出优点(如聚合热的容易控制, 产物胶乳可直接使用以及聚合速度与增加分子量间的矛盾性等), 它在高分子科学和工业上占有十分重要的地位。本实验进行苯乙烯的乳液聚合, 所得胶乳颗粒的直径通常为 0.05 ~ 0.2 μm 。

三、试剂和仪器

试剂: NaOH, 十二烷基磺酸钠(或十二烷基苯磺酸钠), 苯乙烯, 聚乙二醇(分子量为 300), 十二烷基硫醇(或其他分子量调节剂), 过硫酸钾, LiCl, HCl, 乙醇, 甲醇。

仪器: 三口瓶, 回流冷凝器, 搅拌器, 恒温水浴, 氮气。

四、实验步骤

在装有搅拌器、回流冷凝器和氮气进出导管的三口瓶中加入 180 mL 蒸馏水, 以鼓泡的方式将氮气通入水中, 搅拌。10 min 后加入 0.1 g NaOH, 溶解后加入 0.3 g 十二烷基磺酸钠。加热使反应混合物恒温在 50 $^{\circ}\text{C}$ 。加入 100 mL 蒸馏过或以碱水洗过的苯乙烯单体和 3 mL 分子量为 300 的聚乙二醇, 再加入两滴十二烷基硫醇和 0.5 g 过硫酸钾。在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合进行 3 h 左右。

将聚合物乳液转移至一个 600 mL 的烧杯中, 一边搅拌一边加入 10 mL 的 10% LiCl 水溶液以破坏胶乳, 再在搅拌中加入 50 mL 的 1 mol/L 盐酸。若 LiCl 溶液未能使乳液破坏, 加入 5 mL 乙醇, 若乳液还未被破坏, 可加入更多的乙醇直至达到目的。

将凝聚下来的聚合物转移至另一 60 mL 的烧杯中, 先用甲醇将聚合物洗两次, 每次用 100 mL, 再用蒸馏水洗两次, 每次可用水 200 mL。洗聚合物时应避免激烈搅拌, 以免产物再

乳化。洗后聚合物在 80 °C 烘箱中干燥至恒量。计算产率。

五、说 明

乙醇可用丙酮代替。破乳剂 LiCl 水溶液也可用硫酸铝水溶液代替。硫酸铝水溶液的浓度可取 2.5%左右。

六、思考题

- (1) 关于乳液聚合的理论，主要有 Smith-Eward 理论和 Wedvedev-Sheinker 理论两种。这两种理论的主要区别是什么？在什么条件下用哪个理论可以得到比较满意的结果？
- (2) 举例说明乳液聚合在工业上的应用。
- (3) 与其他聚合方法相比较，乳液聚合的特点是什么？有何缺点？
- (4) 乳液聚合中如何控制胶乳颗粒的大小和数目？

实验四 乙酸乙烯酯的溶液聚合

一、目的要求

- (1) 了解溶液聚合的特点以及乙酸乙烯酯的溶液聚合过程。
- (2) 利用高分子化学反应制备聚乙烯醇及其缩醛化产物。

二、原 理

与本体聚合相比，溶液聚合有散热与搅拌容易的优点。在某些场合，溶液聚合生成的高分子溶液还可以不经分离直接投入使用，比如，早先在制备聚乙烯醇时先将乙酸乙烯酯进行悬浮聚合，而后将珠状聚乙酸乙烯酯溶解在甲醇中使聚合物水解，现在则是使乙酸乙烯酯在甲醇溶剂中进行溶液聚合，产物可直接进行下一步醇解反应。

在溶液聚合中，溶剂对聚合的各方面都有不同程度的影响。溶剂可以影响引发剂的分解速度，也可能降低引发效率；在某些情况下溶剂的存在可能促进单体的自由基聚合过程，而在另外一些情况下则会使聚合进行缓慢；溶剂还可能影响聚合过程的分子构型，提高或者降低聚合物的立构规整度。但是在自由基聚合中溶剂最突出的影响还是在于产物的分子量。高分子链自由基向溶剂分子的链转移可在不同程度上使产物的分子量降低。若以 C_s 表示溶剂的链转移常数，以 $[S]$ 表示溶剂的浓度，以 $[M]$ 表示单体的浓度，则溶剂对聚合物分子量的影响可以表示为

$$\frac{1}{\overline{DP}_0} = \frac{1}{\overline{DP}} + C_s \cdot \frac{[S]}{[M]} \quad (1-1)$$

式中， $\overline{DP}_0$ 为无溶剂存在时的平均聚合度； $\overline{DP}$ 为有溶剂存在时的平均聚合度。举一个例子：在某实验条件下乙酸乙烯酯本体聚合所得产物的聚合度 $\overline{DP}_0 = 1000$ ；今若改本体聚合为溶液聚合，溶剂为甲醇，其链转移常数 $C_s = 3.0 \times 10^{-4}$ ，并且 $[\text{甲醇}] = [\text{单体}]$ ，则根据公式 (1-1)，得

$$\begin{aligned} \frac{1}{\overline{DP}} &= \frac{1}{1000} + 3.0 \times 10^{-4} \times 1 \\ \overline{DP} &= 770 \end{aligned}$$

聚合度由无溶剂时的 1000 降到了在 $[\text{甲醇}] = [\text{单体}]$ 的溶液聚合时的 770，可见溶剂链转移对聚合度有很大影响。

如表 1-1 所示，列出了甲醇在乙酸乙烯酯自由基聚合时在不同聚合温度下的链转移常数。

表 1-1 甲醇在不同温度下的链转移常数

温度/°C	50	60	70
$C_s/10^{-4}$	2.55	3.20	3.80

本实验进行以甲醇为溶剂的乙酸乙烯酯溶液聚合。聚乙酸乙烯酯在碱催化下醇解可制得聚乙烯醇。聚乙烯醇可以纺丝成纤，纤维经甲醛处理后得到维纶纤维。聚乙烯醇与丁醛缩合制得聚乙烯醇缩丁醛，是制造安全玻璃的原料。在两块玻璃之间夹上一层 0.3 ~ 0.5 mm 厚的聚乙烯醇缩丁醛便得到安全玻璃。

三、试剂和仪器

试剂：偶氮二异丁腈（AIBN），甲醇，乙酸乙烯酯，硫脲（聚合终止剂），NaOH。

仪器：三口瓶，回流冷凝管，水浴，蒸气蒸馏装置，滴液漏斗，培养皿。

四、实验步骤

（1）聚合。往装有回流冷凝管的三口瓶中加入 22.4 mg AIBN、43 g 乙酸乙烯酯和 10.75 g 甲醇。三口瓶放入 70 °C 水浴中加热，回流 3 h 后加入 1 mL 硫脲到甲醇溶液使反应终止。反应时若用搅拌方式，则须通氮气保护。

（2）测单体转化率。取一干净的培养皿和一根玻璃棒，两者共为 M_1 g。用滴管从聚合瓶中取出 3 g 左右聚合物溶液，转移至培养皿中，连同玻璃棒一起称量为 M_2 g。然后一边用玻璃棒搅动培养皿中溶液，一边用热吹风机吹除未反应的单体和甲醇。吹干冷却后称量为 M_3 g。求出聚合转化率。

（3）除去未反应的单体。如图 1-1 所示蒸汽蒸馏装置，用甲醇蒸气除去未反应的单体。在左边的三口瓶 I 中加入甲醇和几滴沸石。在三口瓶 II 中加入聚合物溶液。用水浴加热瓶 I 使甲醇蒸气进入三口瓶 II，在 60 °C 左右蒸出的馏分是乙酸乙烯酯与甲醇的共沸物。若室温太低蒸不出则可用 60 ~ 64 °C 水浴加热瓶 II，使单体顺利蒸出，直至瓶 II 内温度稳定在 64 ~ 65 °C（甲醇沸点温度）。

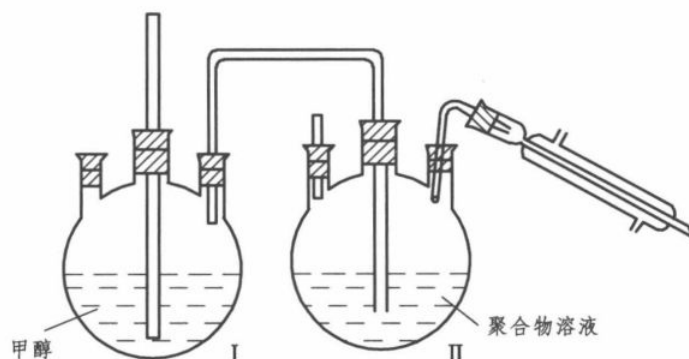


图 1-1 蒸馏未反应的乙酸乙烯酯装置