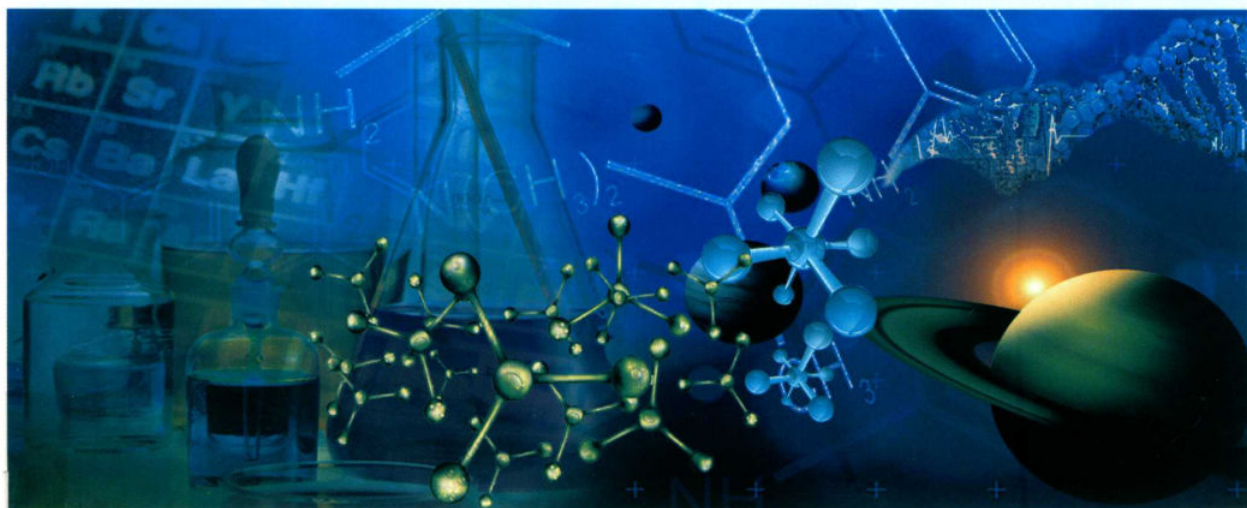


高等学校理工科化学化工类规划教材

EXPERIMENT OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS



高分子化学与物理实验

(第二版)

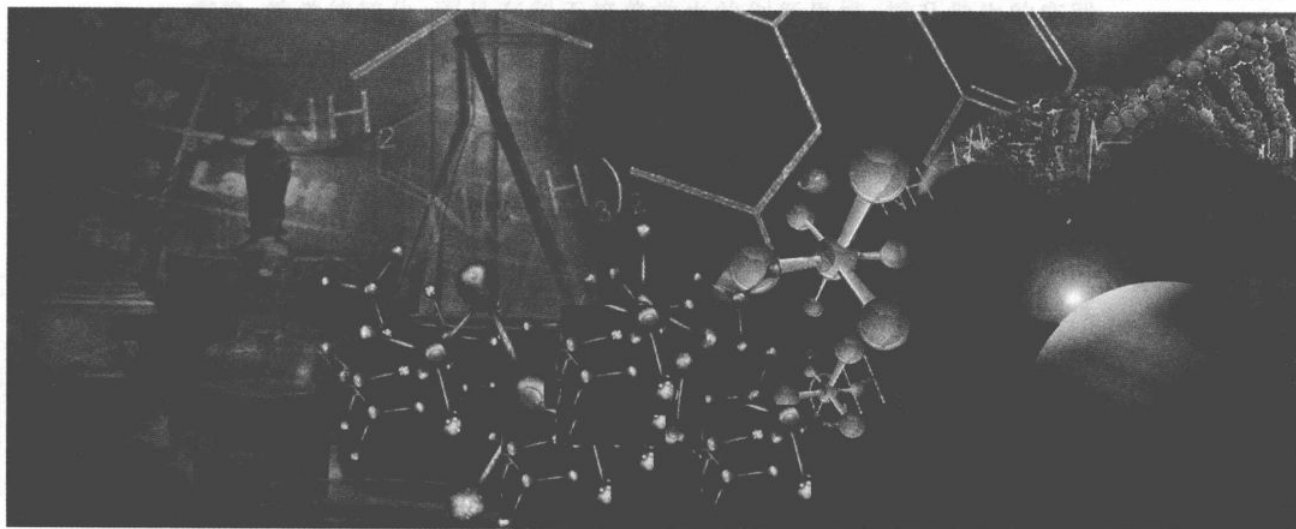
张春庆 李战胜 唐萍 编



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

高等学校理工科化学化工类规划教材

EXPERIMENT OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS



高分子化学与物理实验

(第二版)

张春庆 李战胜 唐萍 编



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学与物理实验 / 张春庆, 李战胜, 唐萍编

—2 版. —大连: 大连理工大学出版社, 2019.11

ISBN 978-7-5685-2243-4

I. ①高… II. ①张… ②李… ③唐… III. ①高分子化学—化学实验②高聚物物理学—实验 IV. ①O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 233689 号

高分子化学与物理实验

GAOFENZI HUAXUE YU WULI SHIYAN

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84708943 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://dutp.dlut.edu.cn

丹东新东方彩色包装印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm

印张:13.75

字数:316 千字

2014 年 11 月第 1 版

2019 年 11 月第 2 版

2019 年 11 月第 1 次印刷

责任编辑:于建辉

责任校对:闫诗洋

封面设计:冀贵收

ISBN 978-7-5685-2243-4

定价:35.00 元

本书如有印装质量问题,请与我社发行部联系更换。

前 言

高分子科学包括高分子化学、高分子物理、高分子材料及其成型加工等方面内容,既有基础研究,又有应用研究。据统计,截至 2018 年,全国有近 190 所院校开设了高分子材料与工程专业,同时,高分子相关专业技术人才的社会需求也日趋增加。高分子材料与工程专业的学生及相关技术人员不仅要有扎实的理论知识,而且要具备系统的实验技能及必要的科研能力。因此,需要了解并掌握高分子材料的合成与制备、组成与结构分析、性能检测表征方法、加工与应用等内容。

本教材是编者基于大连理工大学高分子材料系数十年的实验教学经验,结合本校科研方向,并参考其他院校同类教材编写而成的。教材设计了一批教学科研融合型的实验,如苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物、聚砜等耐高温工程塑料的制备等。这些特色内容不仅强化了科研成果向实验、教学的转化,而且有利于培养学生的创新思维,提升学生的实践能力。

本教材共五章。第一章为实验安全知识与操作技术。第二章包括三十五个高分子化学合成实验,主要包括采用自由基聚合、负离子聚合、配位聚合、逐步聚合等聚合方法合成常规均聚物、共聚物及部分特种合成橡胶和耐热工程塑料。第三章包括三十五个高分子物理实验,主要包括对聚合物的化学结构及组成、分子量及其分布、聚集态结构、热性能、溶液性质、力学性能及分离性能等进行分析表征。第四章包括十二个聚合物加工及应用实验,主要对塑料、橡胶、纤维的加工制造方法进行介绍,并涉及高分子材料应用于乳胶漆及超滤膜等产品的制备。第五章为常用高聚物某些官能基团的检测方法。

本教材可以作为高等学校高分子材料与工程专业本科生及高分子学科各专业研究生的实验教材,还可以作为从事高分子科学研究及高分子材料生产与应用的研究人员、工程技术人员的参考资料。

参加本教材编写工作的有张春庆(第一、二章),李战胜(第三章),唐萍(第四、五章和附录),李健丰(实验四、三十六、三十七、四十一、四十二、五十八、六十一及六十二),张守海(实验二十、二十六、三十二至三十五及四十七),曹玉明(实验五十七、七十三至七十五),王玉荣(实验十、十一),王益龙(实验七十九),本教材由张春庆、唐萍统稿并最后定稿。

本教材获得中央高校教育教学改革专项和大连理工大学教材建设出版基金的支持,在编写过程中得到大连理工大学化工与环境生命学部很多教师的支持与帮助,在此表示衷心感谢!

由于编者水平有限,书中难免有错漏不妥之处,敬请广大读者批评指正,我们将不胜感激。大家有任何意见及建议请通过以下方式与我们联系:

邮箱 jcjf@dutp.cn

电话 0411-84708947

编 者

2019年6月

目 录

第一章 实验安全知识与操作技术 / 1

第二章 高分子化学合成实验 / 4

- 实验一 苯乙烯溶液聚合 / 4
- 实验二 苯乙烯本体聚合 / 5
- 实验三 苯乙烯乳液聚合 / 7
- 实验四 苯乙烯悬浮聚合 / 8
- 实验五 苯乙烯的负离子聚合 / 10
- 实验六 苯乙烯的原子转移自由基聚合 / 12
- 实验七 苯乙烯本体聚合速度的测定 / 13
- 实验八 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合及有机玻璃板的制备 / 16
- 实验九 正丁基锂的制备和分析 / 17
- 实验十 负离子聚合制备中乙烯基聚丁二烯 / 19
- 实验十一 双锂引发剂合成立构三嵌段聚丁二烯 / 20
- 实验十二 丁二烯-苯乙烯无规共聚物的制备 / 22
- 实验十三 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物的制备 / 23
- 实验十四 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的制备 / 25
- 实验十五 SBS 氢化制备 SEBS / 26
- 实验十六 Ziegler-Natta 催化剂的制备及丙烯的配位聚合 / 28
- 实验十七 高顺式聚丁二烯的制备 / 29
- 实验十八 高顺式聚异戊二烯的制备 / 31
- 实验十九 丁二烯和苯乙烯的乳液共聚合 / 33
- 实验二十 丙烯腈和醋酸乙烯酯的乳液共聚合 / 34
- 实验二十一 交联聚苯乙烯阳离子交换树脂的制备 / 36
- 实验二十二 高抗冲聚苯乙烯的合成 / 38
- 实验二十三 ABS 树脂的制备 / 40
- 实验二十四 聚乙烯醇的制备 / 42
- 实验二十五 聚乙烯醇缩丁醛的制备 / 43
- 实验二十六 热塑性酚醛树脂的合成 / 45
- 实验二十七 己二酸和乙二醇的缩聚反应及其反应动力学 / 48

- 实验二十八 双酚 A 型环氧树脂的制备 / 49
实验二十九 热塑性聚氨酯弹性体的制备 / 51
实验三十 硬质聚氨酯泡沫塑料的制备 / 53
实验三十一 癸二酰氯与己二胺的界面缩聚 / 55
实验三十二 聚苯醚的制备 / 56
实验三十三 聚砜的制备 / 58
实验三十四 聚芳醚砜的制备 / 60
实验三十五 聚酰亚胺的制备 / 62

第三章 高分子物理实验 / 64

- 实验三十六 蒸气压渗透法测定聚合物分子量 / 64
实验三十七 冰点下降法测定聚合物分子量 / 66
实验三十八 光散射法测定聚合物分子量 / 68
实验三十九 凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量及分子量分布 / 73
实验四十 基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱测定聚合物的分子量及分布 / 77
实验四十一 差示扫描量热法测定聚合物的热转变 / 79
实验四十二 聚合物的热重分析 / 81
实验四十三 动态热机械分析仪测定聚合物的动态力学性能 / 83
实验四十四 聚合物蠕变曲线的测定 / 85
实验四十五 聚合物应力松弛曲线的测定 / 87
实验四十六 平衡溶胀法测定交联聚合物的溶度参数和交联度 / 88
实验四十七 紫外光谱法测定聚合物含量 / 91
实验四十八 聚合物材料的维卡软化点的测定 / 93
实验四十九 塑料熔体质量流动速率的测定 / 95
实验五十 门尼黏度的测定 / 96
实验五十一 氧指数法测定聚合物的燃烧性 / 98
实验五十二 旋转黏度计测量聚合物溶液黏度 / 101
实验五十三 聚合物流动特性的测定 / 104
实验五十四 聚合物拉伸实验 / 106
实验五十五 聚合物冲击实验 / 109
实验五十六 聚合物弯曲强度的测定 / 111
实验五十七 聚合物的电性能实验 / 114
实验五十八 接触角的测量 / 117
实验五十九 红外光谱法鉴定聚合物的结构特征 / 119
实验六十 聚合物微观结构的核磁共振氢谱分析 / 121
实验六十一 相差显微镜法表征共混物的结构形态 / 123

- 实验六十二 偏光显微镜法表征聚合物的结晶形态 / 124
- 实验六十三 透射电子显微镜观察聚合物的形态 / 126
- 实验六十四 小角激光光散射法观察聚合物的结晶形态 / 129
- 实验六十五 X 射线衍射法表征聚合物晶体结构 / 132
- 实验六十六 原子力显微镜原位观测聚合物结晶过程 / 135
- 实验六十七 扫描电子显微镜观察聚合物的形貌 / 137
- 实验六十八 乳胶漆和漆片漆膜性能检测及质量评价 / 139
- 实验六十九 超滤膜的分离性能表征 / 143
- 实验七十 高分子膜的气体分离性能表征 / 145
- 第四章 聚合物加工及应用实验 / 149**
- 实验七十一 毛细管流变仪测定聚合物熔体的流变性能 / 149
- 实验七十二 纤维拉伸性能的测定 / 152
- 实验七十三 热塑性塑料挤出造粒实验 / 153
- 实验七十四 热塑性塑料注塑成型实验 / 155
- 实验七十五 橡胶混炼实验 / 159
- 实验七十六 橡胶密炼实验 / 161
- 实验七十七 橡胶硫化实验 / 162
- 实验七十八 橡胶加工分析实验 / 164
- 实验七十九 挤出吹塑薄膜实验 / 167
- 实验八十 聚酯纺丝实验 / 168
- 实验八十一 白色内墙乳胶漆的制备及检测 / 170
- 实验八十二 高分子超滤膜的制备 / 172
- 第五章 常用高聚物某些官能基团的检测方法 / 175**
- 5.1 氨基的测定 / 175
- 5.2 羟值的测定 / 175
- 5.2.1 醋酐吡啶回流法 / 175
- 5.2.2 对甲苯磺酸催化二酐化法 / 176
- 5.3 环氧值的测定 / 177
- 5.3.1 盐酸丙酮法 / 178
- 5.3.2 高氯酸滴定法 / 179
- 5.3.3 盐酸二氧六环法 / 180
- 5.3.4 盐酸吡啶法 / 181
- 5.4 羰值的测定 / 182
- 5.5 腈基含量的测定 / 183
- 5.6 酸值的测定 / 184

5.7 醇解度的测定 / 184

5.8 缩醛度的测定 / 185

附 录 / 186

附录 1 一些常用聚合物的英文缩写 / 186

附录 2 重要单体的物理常数 / 189

附录 3 重要溶剂的物理常数 / 191

附录 4 重要的聚合用引发剂(催化剂)的物理常数 / 193

附录 5 主要聚合物的溶剂和沉淀剂 / 194

附录 6 常用溶剂的溶度参数 / 195

附录 7 常规聚合物的溶度参数 / 196

附录 8 某些聚合物 θ 溶剂表 / 200

附录 9 常用引发剂分解速率常数、活化能及半衰期 / 201

附录 10 一些常见聚合物的密度 / 203

附录 11 某些聚合物的结晶参数 / 204

附录 12 重要聚合物特性黏数 $[\eta] = KM^a$ 中的参数 / 205

参考文献 / 210

第一章 实验安全知识与操作技术

一、实验室安全总则

(1) 为保证教学、科研工作的顺利进行,对新职工、新学生、临时工,以及实习、进修、协作人员和其他人员等实行三级安全教育制度。

(2) 三级安全教育由学校、学部(院)、系的三级专、兼职安全管理人员或其指定的部门或人员负责实施。认真组织学习“安全第一,预防为主”的安全工作方针、安全工作的基本知识和操作规程及安全管理方面的规章制度,不断提高实验人员安全意识,增强自我保护和自我防范能力。

(3) 建立领导与群众相结合、重点与一般相结合、节假日与日常检查相结合的安全检查制度。

(4) 教学、科研中发生的各类事故,必须及时抢救,采取有效措施,防止事故蔓延扩大,使事故损失减小到最低限度。

(5) 发生轻伤和一般事故,必须在两小时内向相关安全部门报告;因急性中毒、火灾、爆炸、重大仪器破损事故而引起的重伤、死亡,必须立即报告;事后要填写和送交事故报告单。

(6) 发生重伤、死亡和其他重大事故,在抢救和处理事故的同时,必须保护好事故现场,未经安全部门同意,任何人不得破坏现场。

(7) 事故发生部门的安全责任人应主动配合安全部门做好事故调查工作,做好职工安全教育和整改工作。

(8) 危险化学品购买时必须严格履行审批手续,其使用、保管、运输等必须严格执行国家颁布的《危险化学品安全管理条例》。

(9) 对危险化学品,要指定双人保管、双人领取、双人使用、双人把锁、双账本的管理制度,要随用随领,严防超量,严禁将危险化学品转借、赠送、卖给其他单位或个人。

(10) 使用危险化学品的场所,必须配备专用的防护用品和解毒药物,严禁用手接触危险化学品。使用后剩余的危险化学品必须用专柜存放。其废弃物要妥善处理,不得随意乱扔乱放。

(11) 使用危险化学品的人员应了解所用物品的特性和安全防护知识,保证使用安全。

(12) 产生废物的单位或个人要把各种废旧危险化学品按固体、液体、酸、碱、腐蚀性,可燃、有毒等性质分类收集,采用桶、罐、箱等大容器集中盛装,标出物品和浓度,方可送往废旧化学品废弃物库,在指定的位置和容器内存放。

(13) 消防工作贯彻“预防为主,防消结合”的方针,坚持专门管理部门与群众相结合的原则,实行防火安全责任制。

(14) 贯彻执行消防法律、法规,制定消防安全制度和消防安全操作规程,明确消防管理

机构和人员,建立、健全义务消防组织,定期组织训练。

(15)明确消防重点部位,落实消防安全措施和责任,定期进行防火检查,及时整改火灾隐患。

二、高分子实验室安全规则

(1)进入实验室时,必须按规定穿戴必要的工作服。进行有害物质、挥发性有机溶剂、特定化学物质或其他毒性化学物质等化学药品的实验或研究,必须穿戴防护具(防护口罩、防护手套、防护眼镜等)。

(2)每个实验室工作人员必须熟悉实验室安全技术,并在实验过程中严格遵守。

(3)实验前必须了解所用药品和产物的物理、化学性质,以及使用仪器的性能,了解可能发生的危险,并采取有效的预防措施。

(4)实验室工作人员应当虚心向安全人员和有经验的同志请教,以掌握预防和制止各种事故的知识,安全人员应经常给予他们有益的帮助。

(5)实验室严禁烟火,根据需要配备足够的消防器材并放在明显易取处,不得乱动,并根据其性能定期更换。

(6)实验室的仪器设备和实验用品要摆放有序,以确保道路畅通。

(7)消防设备必须放在明显易取的地方,不准任意取走。实验室工作人员必须了解灭火器材的性能及使用方法。

(8)在工作场所必须经常保持整洁,不应堆满试剂、容器及其他杂物。仪器使用后应及时清洗干净。

(9)实验用到的易燃、易爆、剧毒物品必须按规定领取、保管、使用,所有贮存化学药品的瓶子均应贴上标签,并注明名称、浓度、纯度。

(10)有易燃、易爆物品的实验室内严禁使用明火。

(11)酸碱性残物倒入下水道之前必须加以中和。废洗液应中和后在适当地方处理掉,严禁倒入室内外下水道。废有机溶剂应放于指定地点,严禁倒入下水道,以防在下水道中燃烧、爆炸。

(12)蒸馏或加热低沸点易燃物品时,必须在水浴或油浴上加热,或者使用密闭式电炉,禁止直接使用明火加热。

(13)为了防止中毒事故,禁止在化学实验室就餐,也不准把食品放在工作台上或实验容器里,工作结束后应及时仔细洗手。

(14)结束工作离开实验室前应及时整理、打扫实验室,做好水、电、燃气、门窗等检查工作,做好记录。

(15)各实验室设立兼职安全管理员,负责督促检查安全工作,对违章者有权制止实验或批评教育,同时向有关领导汇报并及时处理。

三、实验人员应遵守的规定

(1)凡在实验室工作的教师、技术人员、学生和其他工作人员,必须学习安全条例和有关的安全技术。参加实验的学生须经指导教师考查合格后,才允许开始实验。

(2)实验进行时,实验人员应专心认真,不得离开自己的工作岗位。必须离开时,一定要委托他人看管。

(3) 学生做毕业论文期间,如需下班后进行实验,必须提前请指导教师检查、批准。

(4) 在进行危险性实验或晚间进行实验时,必须有两人以上才可以。节假日或夜间严禁做危险性实验。

(5) 在进行危险性实验前,学生须在指导教师帮助下制订安全措施。首次进行危险性实验时,指导教师须在现场。

(6) 学生进行实验的方案必须与指导教师研究并经指导教师许可后方可进行实验。不得私自进行规定外的实验。

(7) 最后离开实验室的人员必须检查实验室的水、电、燃气和门、窗是否关好。

(8) 实验室严禁吸烟。在有易燃、易爆药品的房间动火时,必须采取严格的安全措施。

(9) 使用精密仪器前,必须认真了解仪器的性能和操作方法,并严格遵守操作规程和管理制度。

(10) 对严重违反安全条例和安全技术的实验人员,可停止其实验,事后按情节和态度处理。

四、测试仪器和加工设备使用规定

(1) 使用前必须阅读该仪器或设备的操作规程,了解仪器或设备的基本性能。

(2) 学生必须在指导教师或仪器设备管理人员指导下,掌握使用方法后方可独立操作(挤出机、注塑机等大型设备须在指导教师或管理人员监督下使用)。

(3) 每次使用前,都要检查仪器设备各部分工作是否正常,有问题要及时与管理人员取得联系,使用结束后要清理干净并与仪器设备管理人员做好交接,方可离开。

(4) 实验室的特种设备操作要由受过专业培训的特种作业人员操作,无特种作业操作证的人员不得操作。

(5) 对产生放射性、激光等对人体危害较严重的仪器设备,应制定严格的安全措施,做好安全防护。

(6) 使用过程中如仪器设备出现故障,要及时报告指导教师或管理人员。如果属违反操作规程造成的损坏,将视情节由使用者负责一定的赔偿。

(7) 发生仪器设备电路保险丝熔断时应仔细检查,找出原因,不得随意加大保险丝容量。

(8) 要使用电器设备时应注意功率是否匹配,不得在过载下工作。三相电机线路的连接应牢靠,发现运转声音不正常时应立即切断电路进行检查。

第二章 高分子化学合成实验

实验一 苯乙烯溶液聚合

【实验目的】

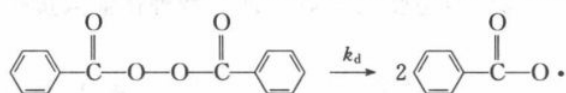
- (1)了解苯乙烯自由基聚合机理。
- (2)掌握自由基溶液聚合方法。

【实验原理】

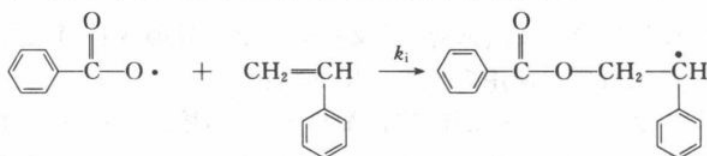
自由基聚合反应属连锁聚合反应,活性中心是自由基,一般分为链引发、链增长、链终止或链转移等几个基元反应。

(1)链引发

链引发反应是初级自由基与单体反应生成单体自由基的过程。能产生初级自由基的物质称为引发剂,主要有过氧化物和偶氮化合物两大类,这些化合物的分子结构中有弱键,在较低温度(40~100 °C)下就能均裂成两个自由基,如过氧化苯甲酰的分解。

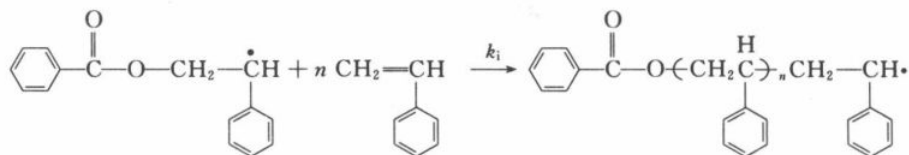


初级自由基与一分子单体(如苯乙烯)反应生成单体自由基:



(2)链增长

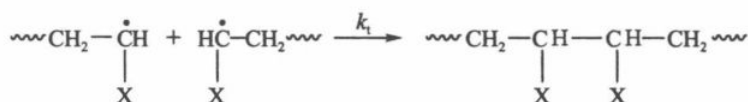
单体自由基与单体继续反应,增长速率极快,在 0.01~10 s,就可使聚合度达 $10^3 \sim 10^4$ 。



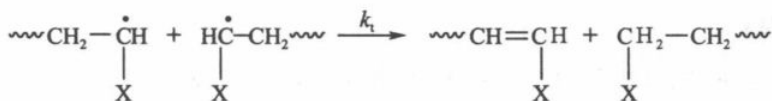
(3)链终止

自由基终止反应通常为双基终止,可分为偶合终止与歧化终止。

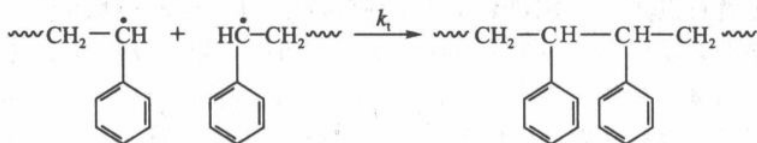
偶合终止:



歧化终止:

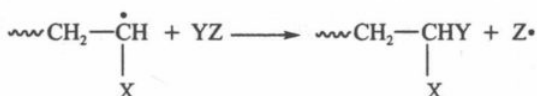


苯乙烯自由基聚合中,链终止反应在一般温度(40~100 °C)下,通常为偶合终止。



(4)链转移

自由基聚合中还可有链转移反应,这是因为大分子自由基有可能从单体、溶剂、引发剂分子上夺取一个原子或原子团而转移。



若链转移所产生的自由基的活性与原自由基活性相近,则继续引发,增长,结果使聚合速率保持不变,聚合物分子量降低。若转移所产生的自由基活性减弱或失去活性,则会出现缓聚或阻聚现象。某些化合物(如硝基苯、硝基酚类等)对自由基聚合反应有缓聚或阻聚作用。由于苯乙烯受热时易聚合,在保存时常加入二酚类化合物作为阻聚剂,所以在苯乙烯聚合体系中,必须除掉上述阻聚剂。

【原料及实验装置】

原料:苯乙烯 9 g,甲苯 21 g,过氧化苯甲酰(BPO)0.054 g,乙醇 50 mL。

实验装置示意图如图 1-1 所示。

【实验步骤】

在 100 mL 三口烧瓶中加入 21 g 甲苯及 9 g 新蒸馏的苯乙烯,然后加入约 0.054 g 过氧化苯甲酰,搅拌,使引发剂溶解,然后在 90 °C 水浴中加热聚合 3 h。然后将聚合物溶液在搅拌下慢慢倒入装有约 40 mL 乙醇的 250 mL 烧杯中,聚合物沉析出来。静置后将滤液倾斜倒掉,再加入 10 mL 乙醇洗涤聚合物软团,最后将聚合物放在表面皿中于 60~70 °C 烘箱中干燥至恒重。

【实验结果】

计算聚合物的收率。

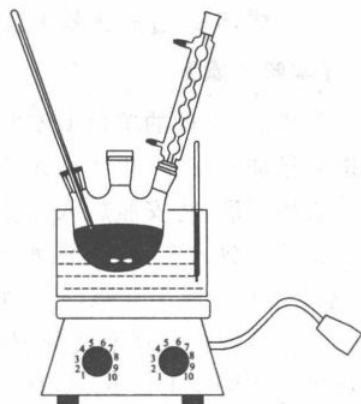


图 1-1 实验装置示意图

实验二 苯乙烯本体聚合

【实验目的】

(1)了解本体聚合的原理。

(2)掌握苯乙烯本体聚合的方法。

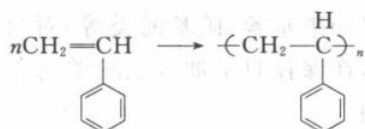
【实验原理】

本体聚合是在没有任何介质存在,单体本身在微量引发剂的引发下聚合,或者直接用热、辐射引发的聚合。

本体聚合显著特点是当反映到某一转化率后,产生了自动加速效应,因而要控制聚合速度及有效地排除聚合反应热。一般为减缓反应速度可降低聚合反应温度或用较缓和的引发剂或减少引发剂用量。为便于反应热的排除,通常将聚合反应器做成管状或板状,直接聚合成管、棒、板等制品。也有在聚合反应器中,使聚合达到允许搅拌的转化率下就停止反应,然后分离出聚合物。本体聚合方法生产简单、产品干净,易做成透明材料。

苯乙烯的本体聚合既可在自由基引发剂存在下进行自由基聚合,又可进行热聚合。通常苯乙烯本体聚合为热聚合,首先在 75~90 °C 下进行预聚合,当转化率达到 20%~30% 时,再在 110~160 °C 下进行塔式聚合,直到聚合完全,得到纯净、透明的产物。聚合过程无引发剂残基存在,三废少。

本实验是苯乙烯以不同量的过氧化苯甲酰为引发剂在羊角型安瓶里进行的本体聚合,其聚合机理同苯乙烯溶液聚合机理相似。



【主要仪器和试剂】

羊角型安瓶($D=20 \text{ mm}$, $h=100 \text{ mm}$)4 支,恒温水浴。

苯乙烯,5 g;过氧化苯甲酰: 0.02 g、0.04 g、0.06 g、0.08 g。

【实验步骤】

取清洁、干燥的羊角型安瓶 4 支,将 0.02 g、0.04 g、0.06 g、0.08 g 的过氧化苯甲酰分别按编号加入安瓶,再各称入 5 g 苯乙烯,然后堵上两个支管的开口,待过氧化苯甲酰溶解在苯乙烯中后,将安瓶放入冰盐水中冷却,并在安瓶的一支管上连有氮气球,用煤气灯封闭两个支管后放入 85 °C 恒温水浴中进行聚合。(聚合过程中每隔 15 min 观察、比较聚合情况)聚合 4 h 后取出安瓶,冷却后开启安瓶,加入 10 mL 甲苯经搅拌呈黏稠状液体,然后再将该聚合物溶液在搅拌下慢慢倒入盛有 70 mL 乙醇的烧杯中,使聚合物沉析出来,得到的聚合物放在玻璃皿上于 60 °C 真空烘箱中干燥至恒重。

【数据记录和处理】

将相关数据和实验结果填入表 2-1。

表 2-1

实验数据表

编号	单体质量 g	引发剂质量 g	聚合温度 °C	聚合时间 min	产品状态 (黏度比较)	聚合物产率 %
1						
2						
3						
4						

实验三 苯乙烯乳液聚合

【实验目的】

- (1)了解乳液聚合的基本原理。
- (2)掌握苯乙烯自由基乳液聚合的方法。

【实验原理】

乳液聚合是由单体和水在乳化剂作用下配制成的乳状液中进行的聚合,体系主要由单体、水、乳化剂及溶于水的引发剂四种基本组分组成。在自由基聚合反应的四种实施方法中,乳液聚合和本体聚合、溶液聚合及悬浮聚合相比有其独特的优点。

烯类单体聚合反应放热量很大,其聚合热为 $60\sim 100$ kJ/mol。在聚合物生产过程中,反应热的排除是一个关键问题。它不仅关系到操作控制的稳定性和生产的安全性,而且严重影响产品的质量。对乳液聚合过程来说,聚合反应发生在分散水相内的乳胶粒中,尽管在乳胶粒内部黏度很高,但由于连续相是水,使得整个体系黏度并不高,易于由内向外传热。不会出现局部过热,更不会暴聚,同时容易搅拌,便于管道输送,容易实现连续化操作。

在烯类单体的自由基本体、溶液及悬浮聚合中,提高反应速率的同时使得聚合物分子量降低,二者是相矛盾的。但是乳液聚合可以将二者统一起来,这是因为乳液聚合是按照与其他聚合方法不同的机理进行的。在乳液聚合体系中,聚合反应发生在一个个彼此孤立的乳胶粒中,自由基链被封闭于其中,不能同其他乳胶粒中的长链自由基相碰而终止,只能和由水相扩散进来的初始自由基发生链终止反应,故自由基有充分的时间增长到很高的分子量。另外,在乳液聚合体系中有着巨大数量的乳胶粒,其中封闭着巨大数量的自由基进行链增长反应,自由基的总浓度比其他聚合过程要大,故反应速率要快。聚合速率大,同时分子量高,这是乳液聚合的一个重要特点。

目前乳液聚合是生产高聚物的重要方法之一。许多高分子材料,如合成橡胶、合成树脂、涂料、黏合剂、絮凝剂、光亮剂、添加剂、医用高分子材料、抗冲击聚合物,以及特殊用途的合成材料等,都可以大量地采用乳液法生产。

苯乙烯乳液聚合的机理与一般乳液聚合相同,采用过硫酸钾为引发剂,十二烷基硫酸钠为乳化剂,十二硫醇为分子量调节剂。

【原料及实验装置】

(1)原料配方(表 3-1)

表 3-1		原料配方		
药品名称	质量/g	理论质量/g	纯度/%	实际质量/g
苯乙烯	100	60	100	60
过硫酸钾	0.3	0.18	100	0.18
十二烷基硫酸钠	3	1.8	85	2.12
十二硫醇*	0.28	0.168	85	0.198(相当于 0.235 mL)
去离子水	300	180	100	180

* 十二硫醇的密度为 0.842 g/mL,因为十二硫醇用移液管加料比较方便,故将配方中十二硫醇质量换算成体积。

(2) 实验装置

200 mL 量筒, 100 mL 烧杯, 500 mL 三口烧瓶, 200 mL 烧杯。实验装置示意图如图 1-1 所示。

【实验步骤】**(1) 制备**

先按配方将所需药品称好, 其中引发剂过硫酸钾用分析天平称量, 十二硫醇用移液管量取, 去离子水用量筒量取, 其余用天平称量。

先将乳化剂及配方中的一部分水投入反应器内, 启动搅拌, 再加入新蒸馏的单体苯乙烯(十二硫醇已先溶于其中), 通氮气 10 min, 排除装置中的空气, 升温至 50 °C, 加入引发剂过硫酸钾水溶液(将过硫酸钾放入小烧杯中, 用配方中一部分去离子水搅拌溶解), 开始计算反应时间, 诱导期过后反应体系自动升温, 移去加热水浴, 用冷却水冷却反应器使温度保持在 60 °C 左右, 反应 2 h 后再升温至 90 °C 反应 1 h, 即得聚苯乙烯乳液。

(2) 转化率的测定

称取 10 g 上面制得的乳液投入到 200 mL 烧杯中, 在搅拌下加入 70 mL 0.4% 硫酸铝钾溶液破乳。用预先称重的 30 mL 3# 熔结玻璃过滤坩埚过滤(水循环真空泵抽滤), 滤饼用去离子水洗三次, 再用少量乙醇捣洗两次以除去低聚物及未反应的单体(水洗或乙醇洗时可暂停抽滤), 洗后将滤饼连同过滤坩埚一起, 放入 70 °C 烘箱中干燥 4 h, 再放入 70 °C 的真空烘箱中, 每隔 2 h 称重一次, 直到恒重为止。

(3) 转化率的计算

$$\text{转化率} = \frac{\text{生成的高聚物质量}}{\text{胶乳样品质量} \times \text{胶乳中单体质量分数}} \times 100\%$$

其中

$$\text{生成的高聚物质量} = \text{恒重的坩埚和样品的质量} - \text{空坩埚质量}$$

$$\text{胶乳中单体质量分数} = \frac{\text{单体质量}}{\text{实际总投料质量}}$$

【实验结果】

计算转化率。

【思考题】

- (1) 反应前及反应过程中为什么要通氮气?
- (2) 乳化剂在乳液聚合中的作用是什么?
- (3) 反应过程中为什么有自动升温现象? 为什么要控制反应温度?

实验四 苯乙烯悬浮聚合

【实验目的】

- (1) 了解悬浮聚合的机理及配方中各组分的作用。
- (2) 掌握苯乙烯自由基悬浮聚合的方法。