

## 综合化学实验（一）-高分子合成与表征部分

### 实验一、苯乙烯的溶液聚合及聚合物分子量的表征

#### 一、实验目的

- 1、掌握溶液聚合的方法和原理。
- 2、了解聚合物分子量以及分子量分布的概念。
- 3、了解凝胶色谱法测聚合物分子量及分子量分布的原理。

#### 二、实验原理

将单体和引发剂溶于溶剂中进行聚合的方法叫做溶液聚合。溶液聚合有两种方式：一种是均相溶液聚合，即单体和生成的聚合物都能溶于溶剂中，得到聚合物的溶液；另一种是非均相溶液聚合，即生成的聚合物不溶于溶剂，聚合物以沉淀形式析出。

与本体聚合相比，溶液聚合具有以下优点：体系粘度较低，混合以及传热容易，不容易产生局部过热，聚合反应温度易于控制，产物不易形成交联结构或产生凝胶化。在均相溶液聚合中，如果单体浓度不高，基本上可以消除自动加速效应，因此溶液聚合是实验室研究聚合反应机理及动力学等的常用方法。

但是，溶液聚合也有若干缺点：（1）由于单体浓度较低，溶液聚合速率较慢，设备生产能力和利用率较低；（2）单体浓度低和向溶剂链转移的结果，使聚合物分子量较低；（3）溶剂分离回收费用高，除尽聚合物中残留溶剂困难，在反应釜内除尽溶剂后，固体聚合物出料困难。因此，工业上溶液聚合多用于聚合物溶液直接使用的场合，如涂料、胶粘剂、浸渍剂和合成纤维纺丝液等。

进行溶液聚合时，最简单的溶液聚合体系包括三个组分：单体、引发剂和溶剂，根据实际需要有时还添加其它组分如分子量调节剂等。溶液聚合体系中溶剂的选择非常重要，需要考虑：（1）对单体、引发剂、聚合物的溶解性好；（2）对引发剂分解的影响，不同种类引发剂的分解速度对溶剂的依赖性不同，偶氮类引发剂(如偶氮二异丁腈)的分解速率受溶剂的影响很小，但有机过氧化物引发剂的分解速度对溶剂有较大的依赖性；（3）链转移常数不大，避免向溶剂的链转移反应；（4）沸点合适，能够满足聚合条件，通常在溶剂回流条件下进行聚合反应，已最大限度地移除聚合反应热；（5）还应兼顾到溶剂成本、毒性、回收成本、环保和安全等因素。

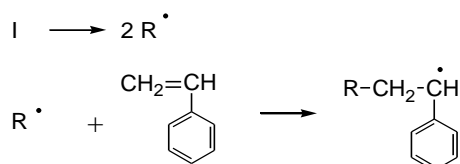
在溶液聚合中，另一个组分引发剂的选择同样是十分重要的。均相溶液聚合体系首先要选择溶于聚合体系的引发剂，其次要根据聚合反应温度选择半衰期合适的引发剂，保证自由基形成速率适中。如果半衰期过长，分解速率过低，聚合时间势必延长；半衰期过短，引发太快，聚合反应温度就难以控制，也可能造成引发剂过早分解完毕，造成聚合反应在较低的转化率下就停止反

应。一般要求引发剂的半衰期最好比聚合时间短一些，或者至少处于同一数量级。

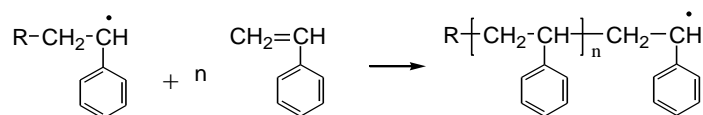
进行溶液聚合反应时，影响聚合反应的因素还有很多，如单体/溶剂比例、搅拌速度、引发剂用量、反应时间等。因而要设计一个成功的实验方案，必须全面考虑各个因素的影响才能达到预期的目的。

苯乙烯的聚合反应以化学反应方程式表示如下：

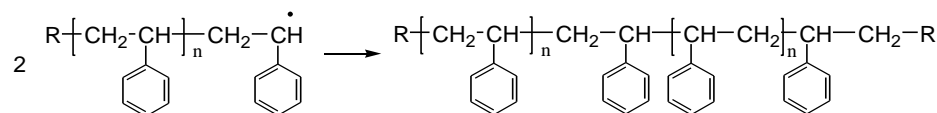
引发反应



增长反应



偶合终止反应



在均相溶液聚合结束后，可加入适当的沉淀剂使聚合物与溶剂分离，再用过滤等方法，得到固体聚合物。

### 三、主要仪器和试剂

100 mL 两口烧瓶，球形冷凝管，温度计，量筒，烧杯等。

苯乙烯的纯化：在 500mL 分液漏斗中装入 250mL 苯乙烯，每次用约 50mL 5%NaOH 水溶液洗涤数次，至无色后，再用蒸馏水洗涤至水层显中性。然后，加入适量的无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，静置干燥。干燥后的苯乙烯进行减压蒸馏，收集 60°C/5.33kPa 馏分。

另外所需药品：过氧化苯甲酰，甲苯，95%乙醇。

仪器：沃斯特 1515 型凝胶色谱仪，THF 作流动相，流速 1.0 mL/min，测试温度为 40 °C。

### 四、实验步骤

在装有温度计以及球形冷凝管的 100 mL 两口反应瓶中，加入 20 mL 苯乙烯、20 mL 甲苯以及 0.3 g 过氧化苯甲酰。电磁搅拌，利用油浴加热，逐步升温至 95 °C，并在 95 °C 下反应 3 h。冷却，取约 10 mL 所得产物溶液，在强烈搅拌下滴加到 100 mL 95%乙醇中，使聚苯乙烯沉淀出来。然后用布氏漏斗抽滤，沉淀用少量乙醇洗涤，转移到表面皿上，在 50 °C 真空烘箱中干燥，称重，计算收率。

产品干燥后，配制成约 0.25%浓度的 THF 溶液。充分溶解后，经 0.45 μm 滤网过滤，进行凝

胶色谱仪测试，进样量为 80 微升。利用 Breeze 软件进行数据处理，得出样品的分子量及多分散系数值。（原理见附注）。

## 五、思考题

- 1、试叙述溶液聚合的特点。
- 2、温度对聚合反应有何影响？
- 3、进行溶液聚合时，选择溶剂应注意那些问题？
- 4、凝胶色谱柱分离聚合物的原理是什么？

## 附：凝胶色谱法测定聚合物的分子量及分子量分布

聚合物是由小分子单体聚合而成的，虽然两者的化学结构相似，其物理性能却有很大的差异。例如，单体一般是气体或液体，即使是固体，其机械强度和韧性都很低，谈不上任何使用价值。然而，把单体聚合成聚合物材料后，其机械强度却可以和木材、水泥甚至钢铁相比，其韧性和弹性不亚于棉、毛和天然橡胶。这说明，聚合物的许多优良性能是由于其分子量大而得来的。一般来说，聚合物的性能随着分子量的增加而提高。不过，但分子量增大到一定数值后，这些性能提高的速度减慢，最后趋向某一极限值。另外，聚合物的熔体粘度随着分子量的增加而增加，当分子量大至某种程度时，其熔融状态的流动性很差，给加工成型造成困难。因此，兼顾到使用性能和加工性能两方面的要求，需要对聚合物的分子量进行控制。因此，不管是研究聚合反应条件对分子量的影响，还是研究分子量对材料的加工和使用性能的影响，都要求测定聚合物的分子量。

聚合物的分子量不但大，而且是不均一的，具有多分散性。因此聚合物的分子量只有统计的意义。用实验方法测定的分子量只是某种统计的平均值。

假定在某一聚合物试样中含有若干种分子量不相等的分子，该试样的总质量为  $w$ ，总摩尔数为  $n$ ，种类数用  $i$  表示，第  $i$  种分子的分子量为  $M_i$ ，摩尔数为  $n_i$ ，重量为  $w_i$ ，在整个试验中的重量分数为  $W_i$ ，摩尔分数为  $N_i$ 。最常用的平均分子量表达式有：

$$\text{以数量为统计权重的数均分子量: } \overline{M}_n = \frac{w}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i ;$$

$$\text{以重量为统计权重的重均分子量: } \overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \sum_i W_i M_i ;$$

以  $z$  值为统计权重的  $z$  均分子量：
$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i z_i M_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}, \text{ 其中}$$

$$z_i = w_i M_i;$$

用稀溶液粘度法测定的平均分子量为粘均分子量：
$$\overline{M}_\eta = (\sum_i w_i M_i^\alpha)^{1/\alpha}。$$

一般情况下，多分散性试样的平均分子量的大小有以下次序： $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$ 。

由于聚合物的分子量具有多分散性，仅有平均分子量，还不足以表征聚合物分子的大小。因为平均分子量相同的试样，其分子量分布可能有很大差别。分子量分布一般用一个连续变化的函数表示，而分子量分布宽度用多分散指数  $d$  表示， $d = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ （或  $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ ）。当单分散时， $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1$ 。随着分子量分布变宽， $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  值变大。

凝胶色谱法是一种新型的液相色谱（Gel Permeation Chromatography, GPC）。于 1964 年，由 J.C.Moore 首次研制成功。具有操作简便，测定周期短，数据可靠，重现性好等优点，可以得到分子量的各种统计平均值。凝胶色谱作为一种快速测定分子量及分子量分布的方法，被誉为近年来分子量分布测定技术中的一项重要突破。

凝胶色谱的分离机理众说不一，有体积排斥、限制扩散与流动分离等各种解释。实验证明，体积排斥的分离机理起主要作用。因此，凝胶色谱又称体积排斥色谱（Size Exclusion Chromatography, SEC）。凝胶色谱进行分离的核心部件是一根填充多孔性载体的色谱柱，最先被采用的载体是苯乙烯与二乙烯苯共聚的交联聚苯乙烯凝胶，凝胶的外观为球形，凝胶表面和内部含有大量的彼此贯穿的孔隙，孔隙大小与分布决定于聚合反应的配方和条件。随后又发展了许多其它类型的凝胶以及各种无机多孔材料，如多孔硅球和多孔玻璃等。进行实验时，以待测试样的某种溶剂充满色谱柱，使之占据载体颗粒之间的全部空隙和颗粒内部的孔洞，然后把以同样溶剂配成的试样溶液自柱头加入，再以这种溶剂从头至尾淋洗。当样品进入时，体积大的分子不能渗透到凝胶孔隙中而受到排斥，保留时间短，中等体积分子产生部分渗透，而小分子可渗透到凝胶中，在色谱柱中保留的时间长。于是当聚物流经色谱柱时，样品分子按分子大小顺序由柱中流出完成分离，由洗脱（淋出）体积可得知分子量大小。

色谱柱总体积为  $V_t$ ，载体骨架体积为  $V_g$ ，载体中孔洞总体积为  $V_i$ ，载体间体积为  $V_0$ ，则

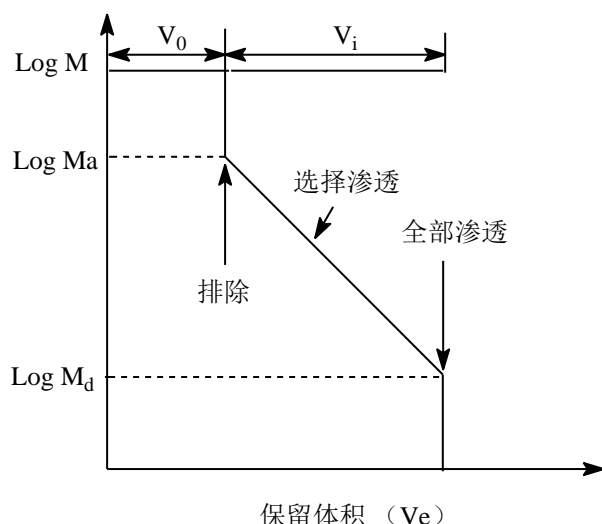
$$V_t = V_g + V_0 + V_i$$

$V_0$  和  $V_i$  之和构成柱内的空间。溶剂分子体积远小于孔的尺寸，在柱内的整个空间（ $V_0 + V_i$ ）活动；高分子的体积若比孔的尺寸大，载体中任何孔均不能进入，只能在载体粒间流过，其淋出体积是  $V_0$ ；高分子的体积若足够小，如同溶剂分子尺寸，所有的载体孔均可以进出，其淋出体

积为 ( $V_0 + V_i$ )；高分子的体积是中等大小的尺寸，它只能在载体孔  $V_i$  的一部分孔中进出，其淋出体积  $V_e$  为

$$V_e = V_0 + KV_i$$

$K$  为分配系数，其数值  $0 \leq K \leq 1$ ，与聚合物分子尺寸大小和在填料孔内、外的浓度比有关。当聚合物分子完全排除时， $K=0$ ；在完全渗透时， $K=1$ （见下图）。当  $K=0$  时， $V_e = V_0$ ，此处所对应的聚合物分子量是该色谱柱的渗透极限（PL），GPC 仪器的 PL 常用聚苯乙烯的分子量表示。聚合物分子量超过 PL 值时，只能在  $V_0$  以前被淋洗出来，没有分离效果。



GPC 的分离范围

$V_0$  和  $V_g$  对分离作用没有贡献，应设法减小； $V_i$  是分离的基础，其值越大柱子分离效果越好。制备孔容大，能承受压力，粒度小，又分布均匀，外形规则（球形）的多孔载体，让其尽可能紧密装填以提高分离能力。

柱效的高低，常采用理论塔板数  $N$  和分离度  $R$  来作定性的描述。测定  $N$  的方法可以用小分子物质作出色谱图，从图上求得流出体积  $V_e$  和峰宽  $W$ ，以下式计算  $N$  值： $N = (4V_e / W)^2$ ， $N$  值越大，意味着柱子的效率越高。“1”、“2”代表分子量不同的两种标准样品， $V_{e,1}$ 、 $V_{e,2}$ 、 $W_1$ ，

$W_2$  为其淋出体积和峰宽，分离度  $R$  的计算为  $R = \frac{2(V_{e,2} - V_{e,1})}{W_1 + W_2}$ ，若  $R \geq 1$ ，则完全分离。

上面阐述的 GPC 分离机理只有在流速很低，溶剂粘度很小，没有吸附，扩散处于平衡的特殊条件下成立，否则会得出不合理的结果。

实验测定聚合物 GPC 谱图，所得各个级份的分子量测定，有直接法和间接法。直接法是指 GPC 仪和粘度计或光散射仪联用；而最常用的间接法则用一系列分子量已知的单分散的（分子量比较均一）标准样品，求得其各自的淋出体积  $V_e$ ，作出  $\log M$  对  $V_e$  校正曲线。

$$\log M = A - BV_e \text{-----} (1)$$

当  $\log M > \log M_a$  时, 曲线与纵轴平行, 表明此时的流出体积 ( $V_0$ ) 和样品的分子是无关,  $V_0$  即为柱中填料的粒间体积,  $M_a$  就是这种填料的渗透极限。当  $\log M < \log M_d$  时,  $V_e$  对  $M$  的依赖变得非常迟钝, 没有实用价值。在  $\log M_a$  和  $\log M_d$  点之间为一直线, 即式 (1) 表达的校正曲线。式中  $A$ 、 $B$  为常数, 与仪器参数、填料和实验温度、流速、溶剂等操作条件有关,  $B$  是曲线斜率, 是柱子性能的重要参数,  $B$  数值越小, 柱子的分辨率越高。

上述订定的校准曲线只能用于与标准物质化学结构相同的高聚物, 若待分析样品的结构不同于标准物质, 需用普适校准线。GPC 法是按分子尺寸大小分离的, 即淋出体积与分子线团体积有关, 利用 Flory 的粘度公式:

$$[\eta] = \phi' \frac{R^3}{M} \quad [\eta]M = \phi' R^3$$

$R$  为分子线团等效球体半径。  $[\eta]M$  是体积量纲, 称为流体力学体积。众多的实验中得出  $[\eta]M$  的对数与  $V_e$  有线性关系。这种关系对绝大多数的高聚物具有普适性。普适校准曲线为

$$\log [\eta]M = A' - B'V_e \text{-----} (2)$$

因为在相同的淋洗体积时, 有

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \text{-----} (3)$$

式中下标 1 和 2 分别代表标样和试样。它们的 Mark-Houwink 方程分别为

$$[\eta]_1 = K_1 M_1^{\alpha_1}$$

$$[\eta]_2 = K_2 M_2^{\alpha_2}$$

因此可得

$$M_2 = \left( \frac{K_1}{K_2} \right)^{\frac{1}{\alpha_2+1}} \times M_1^{\frac{\alpha_1+1}{\alpha_2+1}} \text{-----} (4)$$

或

$$\log M_2 = \frac{1}{\alpha_2+1} \log \frac{K_1}{K_2} + \frac{\alpha_1+1}{\alpha_2+1} \log M_1 \text{-----} (5)$$

将 (5) 式代入, 即得待测试样的标准曲线方程

$$\log M_2 = \frac{1}{\alpha_1+1} \log \frac{K_1}{K_2} + \frac{\alpha_1+1}{\alpha_2+1} A - \frac{\alpha_1+1}{\alpha_2+1} BV_e = A' - B'V_e$$

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  可以从手册查到, 从而由第一种聚合物的  $M$ - $V_e$  校正曲线, 换算成第二种聚合物的  $M$ - $V_e$  曲线, 即从聚苯乙烯标样作出的  $M$ - $V_e$  校正曲线, 可以换算成各种聚合物的校正曲线。

**仪器简介:**

沃斯特公司是生产色谱仪的专业厂，自 1965 年该公司 200 型 GPC 仪问世后，各种型号的 GPC 仪陆续出现。本实验所用仪器为沃斯特 1515 型凝胶色谱仪，该仪器主要由下列部分组成：

1) 泵：1515 型高精度单元泵，柱压可达 6000Psi。流速为 0.01~10 mL/min，流速精度：0.1%。

2) 色谱柱：三根 WATERS STYRAGEL 凝胶柱串联组合（HT3：分子量范围 500~30000，HT4：分子量范围 5000~600000，HT5：分子量范围 50000~4×10<sup>6</sup>）。色谱柱与进样器相连接处接有保护柱，保护柱中有过滤片，以防色谱柱污染、堵塞。

色谱柱置于恒温柱箱中，内有加热器，可使柱温由室温升至 120℃。

3) 检测器：2414 型示差折光检测器。

4) 数据处理系统：Breeze 色谱工作软件，内置 ORACLE 数据库。可进行方法组设置，方便处理大量数据，并得到校正曲线与未知样品定量结果，多种积分事件设置，方便处理各种不同峰形与分离程度的色谱图。可高精度的测定聚合物分子量，提供自定义的多种校正方法及分子量分布形式。

另外还有些辅助设备，如溶剂净化（除气）系统及储瓶、样品过滤器、废液储瓶等。

#### 实验操作：

1) 溶剂的选择：溶剂的选择原则是，溶解性能好、纯度高、毒性低、粘度小、沸点较高。对载体不起化学反应。以示差折光为检测器时，所选溶剂折光指数和试样折光指数相差要大；使用紫外检测器，要考虑溶剂在所选用的波长范围内没干扰。

本实验所选溶剂为色谱级 THF。

2) 标样的选择及配制：根据欲测试样的分子量范围，选择五种或五种以上不同分子量的标样（使欲测试样的分子量范围都落在标定曲线的直线部分）。其浓度参考下表。

分子量和浓度的关系

分子量范围 (Mw)	试样浓度
20,000 以下	0.5%
34,000~200,000	0.25%
400,000~200,000	0.1%
2,000,000	0.05%

配好的标样待溶解好，过滤后，可用来做标定曲线。

3) 试样的配制：本实验配制 0.25% 的 THF 溶液(5 mg 溶于 2 mL THF 中)。样品充分溶解，经 0.45 μm 滤网过滤后，进行凝胶色谱仪测试，每个样品进样量为 80 微升。

4) 数据处理：Breeze 软件处理，得出样品的平均分子量及多分散系数值。

实验二、苯乙烯的乳液聚合

一、实验目的

- 1、掌握聚苯乙烯胶乳的制备、凝聚、和净化方法。
- 2、通过实验了解乳液聚合的组分及其作用，了解乳液聚合反应机理。

二、实验原理

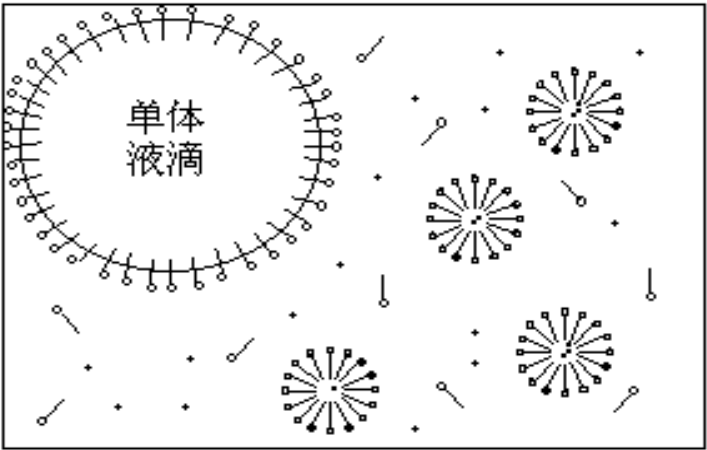
乳液聚合是指将不溶于水或微溶于水的单体在强烈的搅拌下，借助于乳化剂的作用，与水形成乳液状，利用水溶性引发剂引发而进行的聚合反应。乳液聚合体系主要由四个组分组成：单体、分散介质、引发剂、乳化剂。另外，也使用一些辅助试剂，如分子量调节剂、pH 缓冲剂等。乳液聚合时各组分的大致比例如下：

分散介质(水)	单体	乳化剂	引发剂	调节剂	其它
60~80%	20~40%	0.1~5%	0.1~0.5%	0.1~1%	少量
(占乳液总重量)		(占单体总重量)			

乳化剂是乳液聚合中的主要组分。当乳化剂的浓度超过临界胶束浓度 CMC 时，就开始形成胶束。这些胶束由 50~150 个乳化剂分子组成，直径为 4~5 nm，胶束的数目极多。单体增溶在胶束内，使直径增大至 6~10 nm，构成单体增溶胶束。

大部分单体以被乳化剂保护着的单体液滴形式存在，直径为 1~10 mm。水相中则含有引发剂、少量的单体和所有的水溶性添加剂。

乳液聚合有着特殊的机理和动力学。



乳液聚合主要发生在胶束和乳胶粒子内，乳胶粒子通过胶束成核和均相成核两种途径生成。高水溶性单体和低的引发剂浓度有利于均相成核；水溶性小的单体，如苯乙烯主要是胶束成核。乳液聚合分为三个阶段在：第一阶段为乳胶粒形成期，或成核期、加速期，从聚合开始到胶束全部消失，随着乳胶粒数目的不断增加，聚合反应速率提高。第二阶段为粒子成长期，恒速期，从胶束消失到单体液滴消失为止，该阶段乳胶粒数目保持恒定，乳胶粒中的单体由于扩散作用不断得到补充，这是一个动态过程。乳胶粒从水相取得单体，水相中的单体又从单体液滴中获得补充，



聚合速率基本保持不变。第三阶段为降速期，从单体液滴消失到聚合结束。由于乳胶粒十分小，假定乳胶粒中有一个以上的自由基，就会很快发生终止反应。尽管如此，乳液聚合生成的聚合物分子量通常仍是很高的。这是因为在同一时间同一乳胶粒中存在二个自由基的几率很低，所以在发生终止反应前，聚合物链已经长得很大了。另外，由于聚合物链的长度取决于单体对许多增长地点的扩散，并不存在自由基之间对单体的实际竞争，形成的聚合物链就具有较高的均一性。

乳液聚合的优点：（1）聚合速度快，产品分子量高；（2）用水作分散介质，有利于传热控温；（3）反应达高转化率后聚合体系的粘度仍很低，分散体系稳定，较易控制和实现连续操作；（4）胶乳可以直接用作最终产品。

乳液聚合的缺点：（1）反应器壁及管道容易挂胶和堵塞；（2）为得到固体聚合物，需加入破乳剂或凝聚剂，经过凝聚、分离、洗涤等工序，过程繁杂；（3）助剂品种多，用量大，因而产品中残留杂质多，如洗涤脱除不净会影响产品的物性。

### 三、主要仪器和试剂

三口烧瓶，球形冷凝管，搅拌器，移液管，抽滤瓶，烧杯

苯乙烯，三氯化铝，十二烷基硫酸钠，过硫酸钾，乙醇，0.1%  $\text{AgNO}_3$ （水溶液）

### 四、实验步骤

在装有搅拌器、温度计以及球形冷凝管的 250 mL 三口反应烧瓶中，加入 0.5g 十二烷基硫酸钠、80 mL 蒸馏水，搅拌使乳化剂混合均匀。加热升温，当反应液温度达到 80 °C 左右时，加入 15 mL 单体苯乙烯。适当提高搅拌速度搅拌 5 分钟使单体乳化。然后调节搅拌速率，加入已配制好的过硫酸钾溶液（0.3~0.4 g 过硫酸钾溶于 20 mL 蒸馏水中），升温至 88~90 °C，并维持在此温度下反应 2~3 h，此时单体残留气味基本消失，停止反应。

取约 1/3 乳液倒入烧杯中，慢慢加入  $\text{AlCl}_3$  (<1 g)，迅速搅拌，使乳液凝聚。然后，用布氏漏斗抽滤，聚合物用水（80 °C 左右约 800 mL）洗涤至滤液用 0.1%  $\text{AgNO}_3$  溶液检验无  $\text{Cl}^-$  为止。

将抽滤干的聚合物用 50 mL 乙醇浸泡 15 min，过滤，放于 50~60 °C 烘箱中烘干，称重，计算产率。

### 五、思考题

- 1、根据乳液聚合机理和动力学，解释乳液聚合反应中反应速度快和所得产物分子量高的特点。
- 2、乳液聚合如果采用油溶性引发剂，结果会怎样？
- 3、查阅相关资料，了解乳液破乳还有哪些方法？

### 实验三、 苯乙烯-二乙烯苯的悬浮共聚合

#### 一、实验目的

- 1、了解悬浮聚合的反应原理及体系中各组分的作用。
- 2、认识苯乙烯单体在聚合反应上的特性。

#### 二、实验原理

悬浮聚合一般是单体以液滴状悬浮于水中的聚合，聚合体系主要由单体、水、引发剂、分散剂四组分组成。具体的说，悬浮聚合中单体在较强烈的搅拌条件下，通过分散剂的作用，分散在另一与单体不溶的介质（一般是水）中形成珠状颗粒，故有时也称为珠状聚合。颗粒的粒径在几十微米到几毫米。悬浮聚合实质上是在单体小液滴内进行的本体聚合，在每个单体小液滴内进行的聚合反应过程与本体聚合是相似的。如果形成的聚合物溶于单体，液滴中的聚合是均相的，得到的产物通常为透明、圆滑的小圆珠，例如聚苯乙烯；如果形成的聚合物不溶于单体，则是沉淀聚合，得到的是不透明、不规整的小粒子，如聚氯乙烯。悬浮聚合的优点是：单体分散后散热的表面积很大，同时作为分散介质的水的比热大，就顺利解决了聚合反应过程中的散热问题，保证了反应温度的均一性，有利于反应的控制。此外，悬浮聚合产物的分子量比溶液聚合高，杂质含量比乳液聚合少，后处理工序比溶液聚合、乳液聚合简单，颗粒状产物可直接用于加工或使用。悬浮聚合的主要缺点是：产品中多少附有少量分散剂残留物，要生产透明和绝缘性能高的产品，须将残留的分散剂除尽。

悬浮聚合反应中可作为悬浮剂（分散剂）的物质有两类。一是可溶于水的高分子化合物，如聚乙烯醇、明胶、纤维素衍生物、淀粉等，另一类是不溶于水的无机盐粉末，如钙镁的碳酸盐、硫酸盐和磷酸盐等。水溶性高分子分散剂的作用机理主要是吸附在液滴表面，形成一层保护膜，起着保护胶体的作用。同时，介质的粘度增加，减少了液珠碰撞的机会。无机分散剂的作用机理是细粉末吸附在液珠表面，起着机械隔离的作用。

悬浮剂的性能和用量对聚合物颗粒大小和分布有着很大的影响。一般而言，悬浮剂用量越大，所得聚合物颗粒越小。如果悬浮剂为水溶性高分子化合物，当所用浓度合适时，则悬浮剂分子量较小，所得聚合物（行业内也称之为树脂）的颗粒度就较大。另外，选用高分子化合物作为悬浮剂时，悬浮剂分子量的不均一性也会造成树脂颗粒分布的变宽。

为了得到粒度合格的珠状聚合物，除了加入悬浮剂外，严格控制搅拌速度同样是极为关键的。经验显示，搅拌速度越大，树脂粒度越小；搅拌速度越小，树脂颗粒越大。尤其是在聚合期间（未定型之前）应维持恒定的搅拌速度，如果这时搅拌速度变化不定，必然使所得树脂粒度分布不均匀。另外，搅拌器的形状对颗粒的大小和均匀性也有影响。

除上述讨论的分散剂和物理因素外，涉及反应的其它因素，如单体种类、引发剂种类和用量、

水/单体比例、聚合温度、其它添加剂对树脂的颗粒大小和形态也有影响。

### 三、主要仪器和试剂

250 mL 三口瓶，温度计，球形冷凝管，烧杯，量筒等

过氧化苯甲酰，苯乙烯（ $d\ 0.906$ ），二乙烯苯( $d\ 0.918$ )，1%次甲基兰溶液，聚乙烯醇，

### 四、实验步骤

在装有搅拌器、温度计以及球形冷凝管的 250 mL 三口反应烧瓶中加入 100 mL 蒸馏水和数滴(5~6)次甲基蓝溶液，加入 10 mL 5%聚乙烯醇，开动搅拌，完全溶解。将事先在小烧杯中溶解好的含有 0.4 g 过氧化苯甲酰、20 mL 苯乙烯和 5 mL 二乙烯苯的混合液倒入三口瓶中，调整好搅拌片的位置（使搅拌片上沿与液面持平）。控制搅拌速度使液滴分散成大小合适的油珠（约小于小米粒）。油浴加热，升温至 80~85 °C 之间，反应 2h（此阶段应尽可能避免调节搅拌速度和停止搅拌，以防小球不均匀和发生粘连）。当小球定型后（用滴管取出少量样品，置于载玻片上，在显微镜下进行观察），再升温至 95 °C，继续反应 1.5~2 h，使小球进一步硬化。停止反应，用热水洗涤小球两次，再用蒸馏水洗涤两次，抽滤至干，80 °C 干燥 2 h（或者晾干），称重，计算产率。

说明：次甲基兰为水相阻聚剂，若无次甲基兰可用硫代硫酸钠或其它水相阻聚剂代替。加入少量磷酸钙粉末可使悬浮体系更稳定。

### 五、思考题

- 1、加入水相阻聚剂的好处是什么？
- 2、水溶性高分子化合物以及不溶于水的无机盐粉末皆可以用作悬浮聚合的分散剂，其作用机理有何区别？
- 3、根据实验体会，你认为悬浮聚合操作中应注意那些问题，为什么？
- 4、悬浮聚合与乳液聚合的差别主要体现在哪些方面？