

实验1 膨胀计法测定甲基丙烯酸甲酯本体聚合反应速率

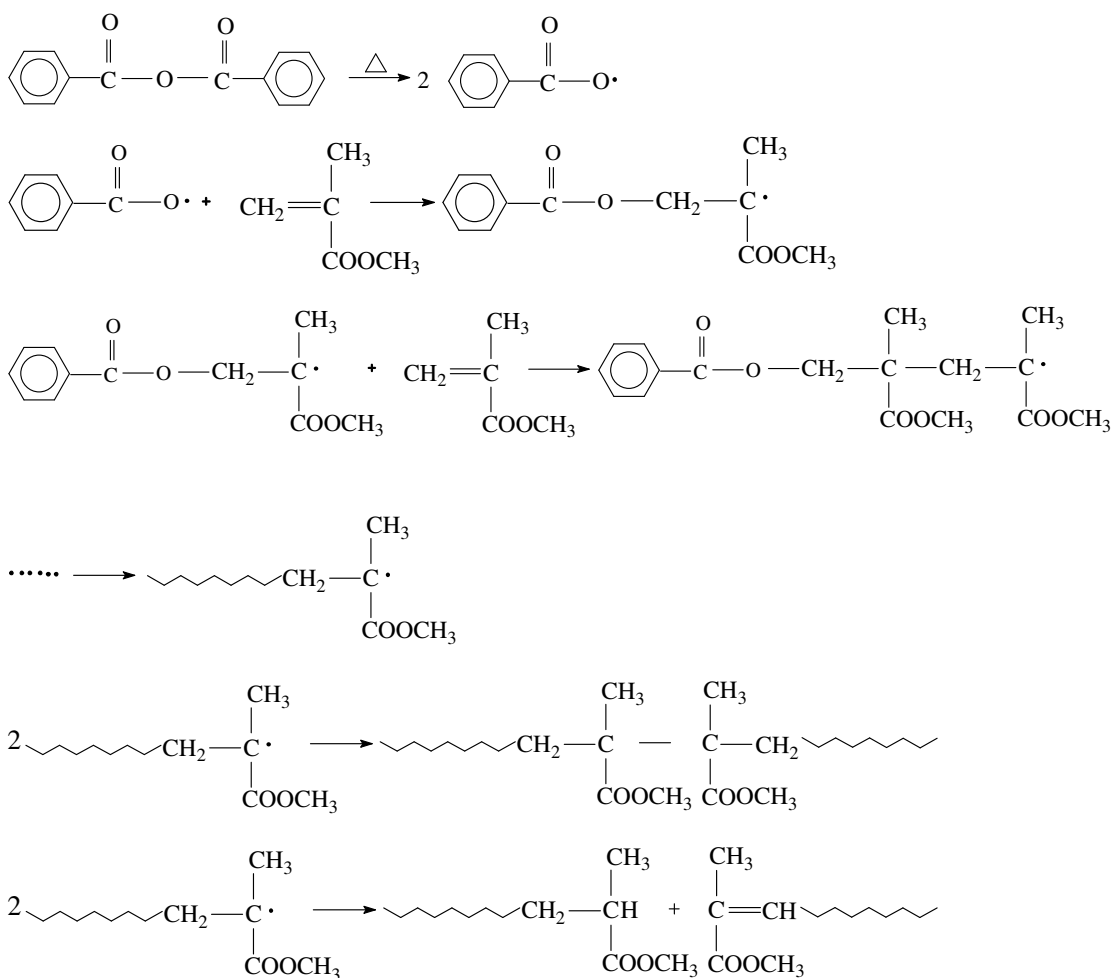
一、目的要求

- 1、掌握膨胀计的使用方法。
- 2、掌握膨胀计法测定聚合反应速率的原理。
- 3、测定甲基丙烯酸甲酯本体聚合反应平均聚合速率，并验证聚合速率与单体浓度间的动力学关系。

二、基本原理

1、聚合机理

甲基丙烯酸甲酯的本体聚合是按自由基聚合反应历程进行的，其活性中心为自由基。自由基聚合是合成高分子化学中极为重要的反应，其合成产物约占总聚合物的 60%、热塑性树脂的 80%以上，是许多大品种通用塑料、合成橡胶和某些纤维的合成方法。甲基丙烯酸甲酯的自由基聚合反应包括链的引发、链增长和链终止，当体系中含有链转移剂时，还可发生链转移反应。其聚合历程如下：



自由基聚合反应通常可采用本体、溶液、悬浮、乳液聚合四种方式实施。其中，本体聚合是不加其它介质，只有单体本身在引发剂或催化剂、热、光作用下进行的聚合，又称块状聚合。本体聚合纯度高、工序简单，但随聚合的进行，转化率提高，体系黏度增大，聚合热难以散出，同时长链自由基末端被包裹，扩散困难，自由基双基终止速率大大降低，致使聚合速率急剧增大而出现自动加速现象，短时间内产生更多的热量，从而引起分子量分布不均，

影响产品性能，更为严重的则引起爆聚。因此甲基丙烯酸甲酯的本体聚合一般采用三段法聚合，而且反应速率的测定只能在低转化率下完成。

2、反应速率的测定

在聚合过程中，不同的聚合体系和聚合条件具有不同的反应速度，聚合速度的测定，对工业生产和理论研究具有重要的意义。聚合反应速率的测定一般可分为化学方法和物理方法两大类。化学方法是在聚合反应过程中，用化学分析的方法测定生成的聚合物量和残存的单体量。物理方法则是利用聚合反应过程中某物理量的变化测定聚合反应速率，这些参数必须正比于反应物或产物的浓度。

本实验采用膨胀计法测定聚合反应速率，基于单体密度小于聚合物密度，因此在聚合过程中体系体积不断缩小，当一定量单体聚合时，体积的变化与转化率成正比。如果将这种体积的变化置于一根直径很小的毛细管中观察，测试灵敏度将大大提高，这种方法就叫膨胀计法。

若以 ΔV 表示聚合反应 t 时刻的体积收缩值，则转化率 $C = \frac{\Delta V}{V_o K} = \frac{\pi r^2 h}{V_o K}$ 。其中，

V_o 为聚合体系起始体积； K 为单体全部转化为聚合物时的体积变化率，即：

$$K = \frac{d_p - d_m}{d_p} \times 100\% ; \quad \text{其中，} r \text{ 为毛细管半径；} d_p \text{ 为聚合物密度；} d_m \text{ 为单体密度；} h$$

为某时刻聚合体系液面下降高度，则聚合速度为：

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = \frac{[M]_2 - [M]_1}{t_2 - t_1} = \frac{C_2[M]_o - C_1[M]_o}{t_2 - t_1} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} [M]_o$$

因此，通过测定某一时刻聚合液面下降高度，即可计算出此时刻的体积收缩值和转化率，进而做出转化率与时间关系曲线，取直线部分斜率，即可求出平均聚合反应速率。

应用膨胀计法测定聚合反应速率既简便又准确，此法只适用于测量转化率在 10% 反应范围内的聚合反应速率，因为只有稳定阶段（10% 以内的转化率）才能用上式求取平均速率，体积收缩呈线性关系，超过此阶段，体系黏度增大，导致自动加速，用上式计算的速率已不是体系的真实速率，而且膨胀计毛细管弯月面的黏附也导致较大误差。

3. 验证动力学关系

根据自由基聚合反应机理在一定假设和条件下可推导出聚合初期的动力学微分方程， $-\frac{d[M]}{dt} = k[I]^{0.5}[M]$ 在转化率低的情况时，可假定引发剂浓度保持恒定，将微分式积分

可得如下式： $\ln \frac{[M]_0}{[M]} = Kt$ ，式中， $[M]_0$ 为起始单体浓度， $[M]$ 为 t 时刻单体浓度， K 为常

数。此式为直线方程，如果从实验中测出不同时间的单体浓度值，算出不同时间的 $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$

数值，依此作图，应得一条直线，由此可验证聚合速度与单体浓度的动力学关系式。

$$\text{已知 } t \text{ 时刻反应掉的单体量为 } C[M]_o = \frac{\Delta V}{V_o K} [M]_o$$

t 时刻体系中剩下的单体量为 $[M] = [M]_o - \frac{\Delta V}{V_o K} [M]_o = [M]_o (1 - \frac{\Delta V}{V_o K})$

$$\text{则 } \frac{[M]_o}{[M]} = \frac{1}{(1 - \frac{\Delta V}{V_o K})} \quad ; \quad \ln \frac{[M]_o}{[M]} = \ln \left(\frac{1}{(1 - \frac{\Delta V}{V_o K})} \right)$$

因此测出不同时间的体积收缩值 ΔV 就可算出 $\ln \frac{[M]_o}{[M]}$ 值, 作 $\ln \frac{[M]_o}{[M]}$ 与 t 关系图, 即

可验证甲基丙烯酸甲酯聚合初期聚合反应速率与其浓度的一级线性关系。

三、主要试剂与仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	甲基丙烯酸甲酯 (除阻聚剂)	聚合级	14ml
引发剂	过氧化二苯甲酰 (精制)	化学纯	$0.13 \pm 0.05g$

2、主要仪器

膨胀计 (内径已标定, $r=0.2 \sim 0.4mm$, 如图 2-1 所示), 恒温水浴装置 (控温精度 $0.1^\circ C$) 一套, 25ml 磨口锥形瓶一个, 1ml 和 2ml 注射器各一只, 称量瓶一只, 20ml 移液管一只, 分析天平 (最小精度 $0.1mg$) 一台。

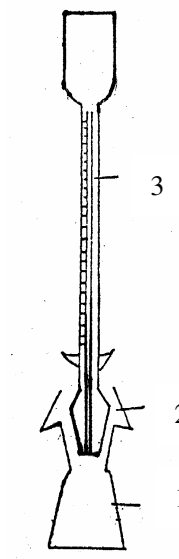


图 2-1 毛细管膨胀计

1、聚合瓶; 2、毛细管; 3、磨口

四、实验步骤

1、用移液管将甲基丙烯酸甲酯移入洗净烘干的 25ml 磨口锥形瓶中, 在天平上称 $0.13g$ 已精制的过氧化二苯甲酰放入锥形瓶中, 摇匀溶解。

2、按膨胀计上的标号查出其半径，然后在膨胀计毛细管的磨口处均匀涂抹真空油脂（从磨口上沿算 1/3 范围内），将毛细管口与聚合瓶旋转配合，检查是否严密，防止泄漏，再用橡皮筋固定好，用分析天平精称 W_1 ，另外再称一个小称量瓶备用。

3、取下膨胀计的毛细管，将已配好的单体和引发剂溶液用注射器吸取 1~2ml，缓慢加入聚合瓶至磨口下沿往上 1/3 处（注意不要将磨口处的真空油脂冲入单体溶液中），再将毛细管垂直对准聚合瓶，平稳而迅速的插入聚合瓶中，使毛细管中充满液体。然后仔细观察聚合瓶中和毛细管中的溶液中是否残留有气泡，如有气泡，必须取下毛细管并将磨口重新涂抹真空油脂再配合好，若没有气泡则用橡皮筋固定好，用滤纸把膨胀计上溢出的单体吸干，再用分析天平称重 W_2 。

4、将膨胀计放入已恒温的 $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中，水面在磨口上沿以下。此时膨胀计毛细管中的液面由于受热而迅速上升，这时用 1ml 的注射器将毛细管刻度以上的溶液吸出，放入预先称量好的称量瓶中，将抽出液称重。仔细观察毛细管中的液面高度的变化，当反应物与水浴温度达到平衡时，毛细管液面不再上升，准确调至零点，记录此时液面高度，即为反应的起始点。将抽出的液体称重，记为 W_3 。

5、反应初期，由于体系混有少量杂质，使聚合反应的链引发不能立即开始，毛细管中的液面高度在短时间内保持不变，此时即开始记录数据，每隔 5 分钟记录一次，这段时间称为诱导期。过了诱导期，液面开始下降，随着反应进行，液面高度与时间呈线性关系。大约经过 60 分钟，转化率达 10%即可停止反应。

6、从水浴中取出膨胀计，将聚合瓶中的聚合物倒入回收瓶，在小烧杯中用少量丙酮浸泡，用洗耳球不断的将丙酮吸入毛细管中反复冲洗，至毛细管中充满丙酮后迅速流下，干燥即可。

五 结果与讨论

1、实验参数

(1) 毛细管半径 r ：实验前采用水银法标定。

(2) 聚合体系起始体积 $V_0 = W/d_m$ (ml)， d_m 50°C 时为 0.94g/ml； W 为膨胀计中聚合液质量 $W = W_2 - W_1 - W_3$ (g)。

(3) 体积变化率 $K = \frac{d_p - d_m}{d_p} \times 100\%$ ， d_p 50°C 时为 1.179g/ml。

(4) 单体起始浓度 $[M]_0 = \frac{W/M}{V} = \frac{V \times d_m}{M} \times \frac{1}{V} \times 10^3 = \frac{d}{M} \times 10^3 (\text{mol/L})$ ，

式中， M 为甲基丙烯酸甲酯分子量。

2、测定聚合速率

按下表记录数据，计算各参数，绘制转化率(C%)与聚合时间 t 关系图，线性回归求得斜率，乘以单体浓度即得聚合初期反应速率。

实验参数	t	T	h	ΔV	C	$\ln \frac{1}{(1 - \frac{\Delta V}{V_0 K})}$
单位	s	$^\circ\text{C}$	cm	ml	%	

其它需记录的参数包括: $r(\text{cm}), W_1(\text{g}), W_2(\text{g}), W_3(\text{g})$

3、验证动力学关系式

按上表求出最后一项, 做出 $\ln \frac{1}{(1 - \frac{\Delta V}{V_o K})}$ 与 t 关系图, 求出直线斜率进行验证。

4、思考题

- (1) 本体聚合对单体有何要求?
- (2) 甲基丙烯酸甲酯在聚合过程中为何会产生体积收缩现象? 本实验测定聚合速率的原理是什么? 如果测定时水浴温度偏高, 对实验结果和图形有何影响?
- (3) 若采用偶氮二异丁腈作引发剂, 聚合速度将如何改变? 实验过程中有何现象发生?

六、实验拓展

1、可用已配制好的单体聚合液制备有机玻璃棒。即在前述聚合速率的测定进行了大约 20min 后, 将放有剩余聚合液的 25ml 磨口锥形瓶放入 80°C 水浴中进行预聚, 放入后要经常摇动, 并仔细观察变化, 待预聚物呈稠状且黏度稍大于甘油时 (此时转化率约 10%, 需用时 20~30 分钟), 将预聚物沿管壁缓慢倒入试管中 (事先将一小工艺品或图片放入试管内可制得有机玻璃工艺品), 操作时注意不要产生气泡。然后放入 45°C 水浴中聚合 8 小时, 使转化率达到 75~80%。最后将试管放入烘箱中在 $95\sim 100^{\circ}\text{C}$ 聚合 8 小时, 即可得到一透明度高、表面光洁的圆柱形有机玻璃棒。

2、采用折射率法亦可测定聚合速率。称取 15mg 偶氮二异丁腈溶于 15ml 甲基丙烯酸甲酯单体中, 溶解, 用注射器迅速注入已用氮气驱氧的 2ml 安培瓶中, 立即熔封, 检查是否漏液, 一共制备 13 支。然后将所有安培瓶放入 70°C 的恒温水槽的烧杯中, 开始计时, 每隔 5 分钟取出一只安培瓶, 摇动并迅速用冷水冷却, 打开安培瓶, 取出一滴聚合混合液置于阿贝折射仪棱镜上, 测定折射率, 测定结束后立即用丙酮清洗棱镜, 再进行下一个样品的测试。按下式计算转

化率, $C = \frac{1.0638(n_p - 1.4147)}{0.2156n_p - 0.2395}$ 式中 n_p 为所测得的聚合混合液的折射率。

七、背景知识

1、聚甲基丙烯酸甲酯具有优良的光学性能, 密度小, 机械性能好, 耐候性好。在航空、光学仪器、电器工业、日用品等方面用途广泛。甲基丙烯酸甲酯通过本体聚合方法可以制得有机玻璃, 由于分子链中有庞大侧基存在, 为无定形固体, 其最突出的性能是具有高度的透明性, 它的比重小, 制品比同体积无机玻璃轻巧的多, 同时又具有一定的耐冲击性与良好的低温性能, 是航空工业与光学仪器制造工业的重要原料, 主要用作航空透明材料 (如飞机风挡和座舱罩等)、建筑透明材料 (如天窗和天棚等)、仪表防护罩、车辆风挡、光学透镜、医用导光管、化工耐腐蚀透镜、设备标牌、仪表盘和罩盒、汽车尾灯灯罩、电器绝缘部件及文具和生活用品。悬浮法制得的聚甲基丙烯酸甲酯的分子量比浇铸型的低, 可以注射、模压和挤出成型, 主要用于制交通信号灯罩、工业透镜、仪表控制板、设备罩壳和假牙、牙托、假肢及其它模制品。

2、甲基丙烯酸甲酯是一种活性高而易于均聚和共聚的单体。工业上通常采用本体浇铸法和悬浮法制备它的均聚物。由于甲基丙烯酸甲酯本体聚合时具有易产生凝胶效应、易爆聚、体积收缩率大等特点, 所以工业上采用 90°C 预聚、 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ 聚合、 120°C 后聚合的三段聚合工艺, 生产 8~12mm 厚的有机玻璃的典型配方为: 单体 100 份、偶氮二异丁腈 0.025 份、

邻苯二甲酸二丁酯 5 份、硬脂酸 0.2 份、甲基丙烯酸 0.1 份。悬浮法制备聚甲基丙烯酸甲酯采用逐步升温法，由常温逐步升至 90°C，典型配方为：单体 70 份；软水 420 份；聚甲基丙烯酸钠 18 份；过氧化苯甲酰 0.54 份；聚乙烯醇 0.025 份。此外，甲基丙烯酸甲酯还可与其它烯类单体或丙烯酸酯类单体产生共聚，以溶液或乳液聚合方式生产，用于涂料、粘合剂等精细化工行业。

八、注意事项

- 1、测定动力学用的甲基丙烯酸甲酯必须是新蒸馏的。
- 2、在操作过程中，当未用皮筋将毛细管和聚合瓶固定时，一定要将它们分别放好，以防摔碎。另外，尽量不要用手拿聚合瓶，这样会使聚合液受热，毛细管液面波动较大。
- 3、若聚合瓶和毛细管处的磨口处聚合液多次泄漏，则应更换新的膨胀计。