

实验 57 甲基丙烯酸甲酯聚合物

实验 57-1 甲基丙烯酸甲酯的精制

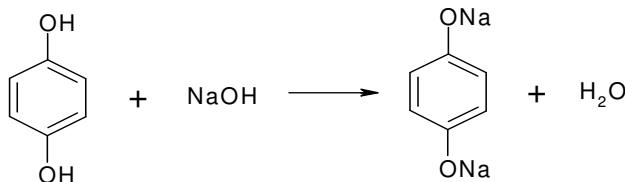
一、目的要求

- 1、了解甲基丙烯酸甲酯单体的贮存和精制方法。
- 2、掌握甲基丙烯酸甲酯减压蒸馏的方法。

二、基本原理

甲基丙烯酸甲酯为无色透明液体，常压下沸点为 100.3—100.6 °C。

为了防止甲基丙烯酸甲酯在储存时发生自聚，应加适量的阻聚剂对苯二酚，在聚合前需将其除去。对苯二酚可与氢氧化钠反应，生成溶于水的对苯二酚钠盐，再通过水洗即可除去大部分的阻聚剂。



水洗后的甲基丙烯酸甲酯还需进一步蒸馏精制。由于甲基丙烯酸甲酯沸点较高，加之本身活性较大，如采用常压蒸馏会因强烈加热而发生聚合或其它副反应。减压蒸馏可以降低化合物的沸点温度。单体的精制通常采用减压蒸馏。

由于液体表面分子逸出体系所需的能量随外界压力的降低而降低，因此，降低外界压力便可以降低液体的沸点。沸点与真空度之间的关系可近似地用下式表示：

$$\lg P = A + \frac{B}{T}$$

式中，P 为真空度，T 为液体的沸点 (K)，A 和 B 都是常数，可通过测定两个不同外界压力时的沸点求出。

表 2-5 甲基丙烯酸甲酯沸点与压力关系

沸点/°C	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100.6
压力 /mmHg	24	35	53	81	124	189	279	397	543	760

一、主要试剂和仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格
单体	甲基丙烯酸甲酯	AR
	氢氧化钠	CP

2、主要仪器

三口瓶 500ml、毛吸管（自制）刺型分馏柱 温度计 0~100°C、接收瓶

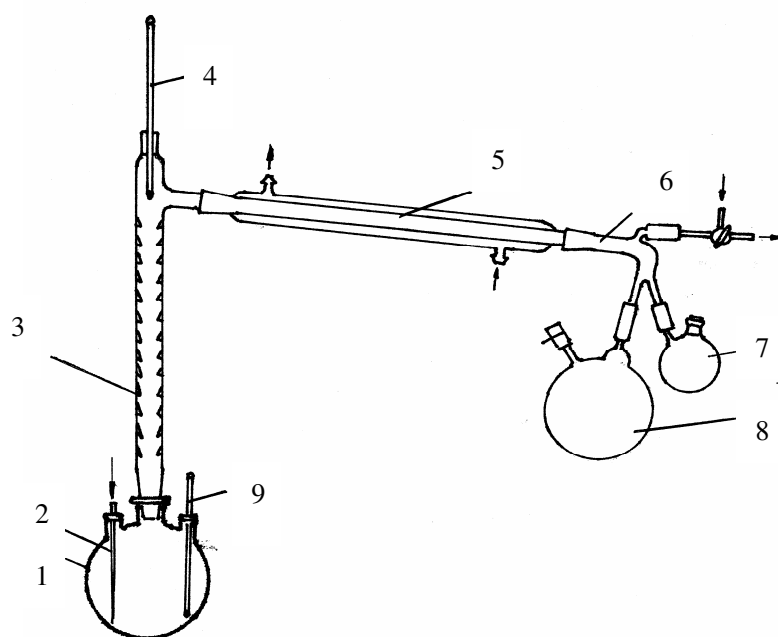


图 2-90 减压蒸馏装置

- 1、蒸馏瓶 2、毛细管 3、刺型分馏柱 4、温度计 5、冷凝管
6、分馏头 7、前馏分接收瓶 8、接收瓶 9、温度计

四、 实验步骤

1、在 500ml 分液漏斗中加入 250ml 甲基丙烯酸甲酯单体，用 5%氢氧化钠溶液洗涤数次至无色(每次用量 40-50ml)，然后用无离子水洗至中性，用无水硫酸钠干燥一周。

2、按图安装减压蒸馏装置，并与真空体系、高纯氮体系连接。要求整个体系密闭。开动真空泵抽真空，并用煤气灯烘烤三口烧瓶、分馏柱、冷凝管、接收瓶等玻璃仪器，尽量除去系统中的空气，然后关闭抽真空活塞和压力计活塞，通入高纯氮至正压。待冷却后，再抽真空、烘烤，反复三次。

2、将干燥好的甲基丙烯酸甲酯加入减压蒸馏装置，加热并开始抽真空，控制体系压力为 100mmHg 进行减压蒸馏，收集 46°C 的馏分。由于甲基丙烯酸甲酯沸点与真空度密切相关，所以对体系真空度的控制要仔细，使体系真空度在蒸馏过程中保持稳定，避免因真空度变化而形成爆沸，将杂质夹带进蒸好的甲基丙烯酸甲酯中。

3、为防止自聚，精制好的单体要在高纯氮的保护下密封后放入冰箱中保存待用。

实验 57-2 偶氮二异丁腈的精制

一、目的要求

- 1、了解偶氮二异丁腈的基本性质和保存方法。
- 2、掌握偶氮二异丁腈的精制方法。

二、基本原理

偶氮二异丁腈 (AIBN) 是一种广泛应用的引发剂，为白色结晶，熔点 102-104 °C，有毒！溶于乙醇、乙醚、甲苯和苯胺等，易燃。

偶氮二异丁腈是一种有机化合物，可采用常规的重结晶方法进行精制。

三、主要试剂与仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格
引发剂	偶氮二异丁腈	AR
溶剂	乙醇	AR

2、主要仪器

锥型瓶 500ml、 恒温水浴、 温度计 0~100℃、 布氏漏斗

四、实验步骤

1、在 500ml 锥型瓶中加入 200ml 95%的乙醇，然后在 80℃ 水浴中加热至乙醇将近沸腾。迅速加入 20g 偶氮二异丁腈，摇荡使其溶解。

2、溶液趁热抽滤，滤液冷却后，即产生白色结晶。若冷却至室温仍无结晶产生，可将锥型瓶置于冰水浴中冷却片刻，即会产生结晶

3、结晶出现后静置 0.5h，用布氏漏斗抽滤。滤饼摊开于表面皿中，自然干燥至少 24h，然后置于真空干燥箱中干燥 24h。称重，计算产率。

4、精制后的偶氮二异丁腈置于棕色瓶中低温保存备用。

实验 57-3 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合及成型

一、目的要求

- 1、了解本体聚合的原理。
- 2、熟悉型材有机玻璃的制备方法。

二、基本原理

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、日用品等方面又有广泛的用途。为保证光学性能，聚甲基丙烯酸甲酯多采用本体聚合法合成。

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。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。其聚合历程可参看实验一。

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。本体聚合具有合成工序简单，可直接形成制品且产物纯度高。本体聚合的不足是随聚合的进行，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，从而引起相对分子质量分布不均，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。

三、主要试剂和仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体：	甲基丙烯酸甲酯	精制	30 四

引发剂： 偶氮二异丁腈 AR 0.02g

2、主要仪器

三口瓶 100ml、 冷凝管、 试管、 恒温水浴、 温度计 0~100℃
玻璃板（二块）、 橡皮条、

四、实验步骤

预聚体的制备

1、取 0.02g 偶氮二异丁腈、30g 甲基丙烯酸甲酯，混合均匀，投入到 100ml、装有冷凝管、温度计和的磨口三口瓶中，（参实验 2）开搅拌、开冷凝水。

2、水浴加热，升温至 75—80℃，反应 20min 后取样。注意观察聚合体系的粘度，当体系具有一定粘度（预聚物转化率约 7—10%）时，则停止加热，并将聚合液冷却至 50℃ 左右。

有机玻璃薄板的成型

1、将做模板的两块玻璃板洗净、干燥，将橡皮条涂上聚乙烯醇糊，置于两玻璃板之间使其粘合起来，注意在一角留出灌浆口，然后用夹子在四边将模板夹紧。

2、将聚合液到仔细加入玻璃夹板模具中，在 60—65℃ 水浴中恒温反应 2h。

3、将玻璃夹板模具放入烘箱中，升温至 95~100℃ 保持 1h，撤除夹板，即得到一透明光洁的有机玻璃薄板。

实验 57-4 粘度法测定聚甲基丙烯酸甲酯的相对分子质量

一、实验目的

- 1、掌握毛细管粘度计测定高分子溶液相对分子质量的原理
- 2、学会使用粘度法测定聚甲基丙烯酸甲酯的特性粘度
- 3、通过特性粘数计算聚甲基丙烯酸甲酯的相对分子质量

二、实验原理

高分子稀溶液的粘度主要反映了液体分子之间因流动或相对运动所产生的内摩擦阻力。内摩擦阻力越大，表现出来的粘度就越大，且与高分子的结构、溶液浓度、溶剂的性质、温度以及压力等因素有关。用粘度法测定高分子溶液相对分子质量，关键在于 $[\eta]$ 的求得，最为方便的是用毛细管粘度计测定溶液的相对粘度。常用的粘度计为乌氏（Ubbelohde）粘度计，其特点是溶液的体积对测量没有影响，所以可以在粘度计内采取逐步稀释的方法得到不同浓度的溶液。

根据相对粘度的定义：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t \left(1 - \frac{B}{At^2}\right)}{\rho_0 t_0 \left(1 - \frac{B}{At_0^2}\right)}$$

式中， ρ 、 ρ_0 分别为溶液和溶剂的密度。因溶液很稀， $\rho = \rho_0$ ；A、B 为粘度计常数； t 、 t_0 分别为溶液和溶剂在毛细管中的流出时间，即液面经过刻线 a、b 所需时间（见图 2）。在恒温条件下，用同一支粘度计测定溶液和溶剂的流出时间，如果溶剂在该粘度计中的流出时间大于 100 秒，则动能校正项 B/At^2 值远小于 1，可忽略不计，因此溶液的相对粘度为

$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

在一定温度下，聚合物溶液的粘度对浓度有一定的依赖关系。描述溶液粘度的浓度依赖的方程式有：

哈斯金 (Huggins) 方程
$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

以及克拉默 (Kraemer) 方程
$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c$$

对于给定的聚合物在给定温度和溶液时， k' 、 β 应是常数，其 k' 称为哈金斯常数。它表示溶液中高分子间和高分子与溶剂分子间的相互作用， k' 值一般说来对线形柔性链高分子良

溶剂体系， $k' = 0.3 \sim 0.4$ ， $k' + \beta = 0.5$ 。用 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 作图外推和用 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 c 的图外推可得到

共同的截距 $[\eta]$

对于给定聚合物在给定的溶剂和温度下， $[\eta]$ 的数值仅由试样的相对分子质量 \overline{M}_v 所决定。

实践证明， $[\eta]$ 与 \overline{M}_v 的关系如下： $[\eta] = K \overline{M}_v^a$

三、实验设备及样品

1、实验设备：

乌氏毛细管粘度计、
恒温装置（玻璃缸水槽、加热棒、控温仪、搅拌器）、
秒表（最小单位 0.01 秒）、
吸耳球、夹子、
容量瓶（2000ml）、烧杯（500 ml）、
砂芯漏斗（#5）

2、样品：聚乙烯醇稀溶液（0.1%），蒸馏水

四、实验步骤

- 1、溶液配制
- 2、安装粘度计
- 3、纯溶剂流出时间 t_0 的测定：
- 4、溶液流经时间 t 的测定：
- 5、整理工作：

具体详细操作参见实验 27。

实验 57-5 聚甲基丙烯酸甲酯温度—形变曲线的测定

一、实验目的

- 1、通过聚甲基丙烯酸甲酯温度—形变曲线的测定，了解所合成聚合物在受力情况下的形变特征
- 2、掌握温度—形变曲线的测定方法及玻璃化转变温度 T_g 的求取。

二、实验原理

当线形非结晶性聚合物在等速升温的条件下，受到恒定的外力作用时，在不同的温度范围内表现出不同的力学行为。这是高分子链在运动单元上的宏观表现，处于不同力学行为的聚合物因为提供的形变单元不同，其形变行为也不同。对于同一种聚合物材料，由于相对分子质量不同，它们的温度—形变曲线也是不同的。随着聚合物相对分子质量的增加，曲线向高温方向移动。

温度—形变曲线的测定同样也受到各种操作因素的影响，主要是升温速率、载荷大小及试样尺寸。一般来说，升温速率增大， T_g 向高温方向移动。这是因为力学状态的转变不是热力学的相变过程，而且升温速率的变化是运动松弛所决定的。而增加载荷有利于运动过程的进行，因此 T_g 会降低。

温度—形变曲线的形态及各区域的大小，与聚合物的结构及实验条件有密切关系，测定聚合物温度—形变曲线，对估计聚合物使用温度的范围，制定成型工艺条件，估计相对分子质量的大小，配合高分子材料结构研究有很重要的意义。

三、实验仪器

- 1、德国 NETZSCH 公司生产的 TMA202 型热分析仪
- 2、样品，自制 PMMA

四、实验步骤

1、制样：本实验样品为厚度 $<22\text{mm}$ 的圆柱形样品，所制得的样品应保证上下两个平面完全平行。

2、参数设置及测试

3、分析：测试完成后得到一张温度-形变曲线，选择 Tool/Run analysis program,进入曲线分析程序。

具体操作过程参照实验 28。