

浙江大学实验报告

课程名称: 化工专业实验 指导老师: 卜志扬 成绩: _____

实验名称: 膨胀计法测定聚合反应速率 实验类型: 高分子化学 同组: _____

一、实验目的和要求 (必填)

三、主要仪器设备 (必填)

五、实验数据记录和处理

七、讨论、心得

二、实验内容和原理 (必填)

四、操作方法和实验步骤

六、实验结果与分析 (必填)

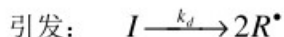
一、实验目的和要求

1. 掌握膨胀计法测定聚合反应速率的原理和方法。
2. 了解动力学实验数据的处理和计算方法。

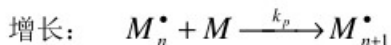
二、实验内容和原理

聚合动力学主要是研究聚合速率、分子量与引发剂浓度、单体浓度、聚合温度等因素间的定量关系。

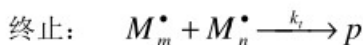
连锁聚合一般可分成三个基元反应: 引发、增长、终止。若以引发剂引发, 其反应式及动力学如下:



$$R_i = 2fk_d[I] \quad (1)$$



$$R_p = k_p[M^\bullet][M] \quad (2)$$



$$R_t = k_t[M]^\bullet^2 \quad (3)$$

式中 I、M、 R^\bullet 、 M^\bullet 、P 分别表示引发剂、单体、初级游离基或聚合物游离基及无活性聚合物。 R_i 、 R_p 、 R_t 、 k_d 、 k_p 、 k_t 分别表示各步反应速率及速率常数。f 表示引发效率。[] 表示浓度。

聚合速率可以用单位时间内单体消耗量或者聚合物生成量来表示, 即聚合速度应等于单体消失速度,

$R \equiv -\frac{d[M]}{dt}$ 。只有增长反应才消耗大量单体, 因此也等于增长反应速率。在低转化率下, 稳态条件成立,

$R_i = R_t$, 则聚合反应速率为:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = K[I]^{1/2} [M] \quad (4)$$

式中 K 为聚合反应总速率常数。

单体转化为聚合物时, 由于聚合物密度比单体密度大, 体积将发生收缩。根据聚合时体积的变化, 可

以计算反应转化率。

聚合速率的测定方法有直接法和间接法两类。

直接法有化学分析法、蒸发法、沉淀法。最常用的直接法是沉淀法，即在聚合过程中定期取样，加沉淀剂使聚合物沉淀，然后分离、精制、干燥、称重，求得聚合物量。

间接法是测定聚合过程中比容、粘度、折光率、介电常数、吸收光谱等物性的变化，间接求其聚合物的量。

膨胀计法的原理是利用聚合过程中体积收缩与转化率的线性关系。膨胀计是上部装有毛细管的特殊聚合器，如图 2 所示，体系的体积变化可直接从毛细管液面下降读出。根据下式计算转化率：

$$C = \frac{V'}{V} \times 100\% \tag{5}$$

式中 C 为转化率。V' 表示不同反应时间 t 时体系体积收缩数，从膨胀计的毛细管刻度读出；V 表示该容量下单体 100% 转化为聚合物时体积收缩数。

$$V = V_M - V_P = V_M - V_M \frac{d_M}{d_P} \tag{6}$$

式中 d 为密度，下标 M、P 分别表示单体和聚合物。

本实验以过氧化二苯甲酰（BPO）引发甲基丙烯酸甲酯（MMA）在 60℃ 下聚合。甲 MMA 在 60℃ 的密度取 $d_M^{60} = 0.8957 \text{ g/cm}^3$ ，聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）取 $d_P^{60} = 1.179 \text{ g/cm}^3$ 。

三、主要仪器设备

仪器：

仪器名称	规格	数量
膨胀计	定制加工	一套
烧杯	50ml	一只
恒温水浴槽		一套
量筒	25 ml	一只
玻棒		一根
秒表		一只

另备试管夹、橡皮筋、乳胶管、乳胶手套、吸耳球等

试剂：

试剂名称	规格	用量
甲基丙烯酸甲酯（MMA）	新鲜蒸馏	16ml
过氧化二苯甲酰（BPO）	重结晶	0.15g
丙酮	工业级	

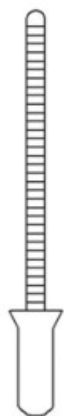


图 1 玻璃膨胀计示意图

四、实验操作与步骤

准确量取 16ml MMA 和 0.15g BPO，在 50ml 烧杯内混合均匀后，倒入膨胀计下部至半磨口处，插上毛细管，此时液面上升至毛细管（1/4~1/3）刻度处，检查膨胀计内有无气泡后，用橡皮筋固定膨胀计的毛细管与下部。

将装有反应物的膨胀计浸入 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中。由于热膨胀，毛细管内液面不断上升，当液面稳定不动时，可认为体系达到热平衡。记录时间及膨胀计的液面高度作为实验起点，观察液面变化。液面一开始下降表示反应开始，记时。随后，每隔 5min 读一次毛细管体积变化至实验结束。（一般做 5 点左右，点数太多，反应时间过长，体系粘度过大，使毛细管难以取下）

五、实验数据记录与处理

试剂用量：单体：16mL，引发剂：0.1495g

1.诱导期：从到达热平衡至反应开始为止的时间为诱导期。

表 1.实验数据记录及处理

t/min	0	5	10	15	20	25
V_t/ml	7.871	7.849	7.820	7.792	7.763	7.739
V'/ml	0	0.022	0.051	0.079	0.108	0.132
C	0	0.01163	0.02697	0.04178	0.05711	0.06980
$\ln \frac{1}{1-C}$	0	0.01170	0.02734	0.04267	0.05881	0.07236

其中， $V' = V_0 - V_t$

$$C = \frac{V'}{V} \times 100\%$$

$$V_m = 7.781 \text{ ml}$$

$$V = V_M - V_P = V_M - V_M \frac{d_M}{d_p} = 7.871 - 7.871 \times 0.8957 \div 1.179 = 1.891 \text{ ml}$$

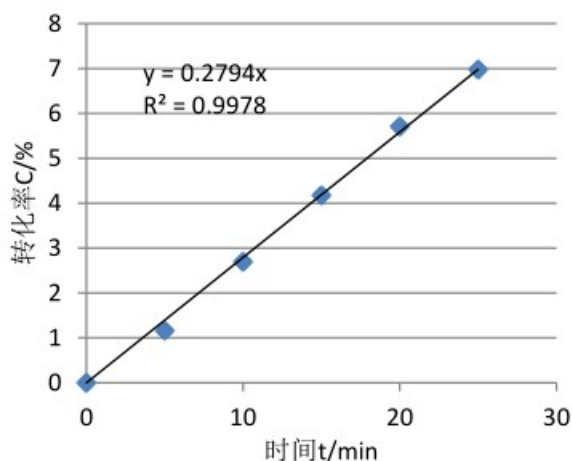


图1.转化率~时间 (C~t) 曲线

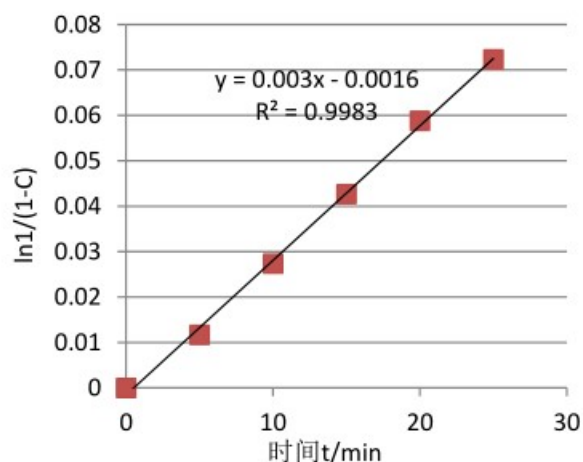


图2.ln (1/ (1-C)) ~t曲线

2. 转化率~时间曲线（见图1）：曲线方程为：y=0.2794x

在低转化率下，[M]可认为不变，即[M]等于单体初始浓度。

$$[M] = [M]_0 = \frac{1000d_M^{60}}{M_M} = \frac{1000 \times 0.8957}{100.12} = 8.946 \text{ mol/l}$$

所以由斜率 0.2794 可以求得反应速率 $R = 0.002794 \times 8.946 = 0.02500 \text{ mol/(l} \cdot \text{min)}$

3. 反应总速率常数：式(4)可重写为：

$$-\frac{d[M]}{M} = K[I]^{1/2} dt \text{ 积分，得：}$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = K[I]^{1/2} t$$

$$\ln \frac{1}{1-c} = K[I]^{1/2} t$$

式中[M]₀为起始单体浓度。

以 $\ln \frac{1}{1-c}$ 对 t 作图（见图2），其斜率为 $K[I]^{1/2}$ 。在低转化率下，[I]可认为不变，即[I]等于引发剂起始浓度[I]₀。且引发剂含量很低，故可以忽略引发剂的体积。

$$[I] = [I]_0 = \frac{m_I}{M_I V_M} = \frac{0.155}{242.22 \times 0.016} = 0.03999 \text{ mol/l}$$

曲线方程为：y=0.003 x -0.0016，所以由斜率 0.003 可以得， $K[I]^{1/2} = 0.003$

因此反应总速率常数 $K = 0.015 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}$

若已知BPO在60℃下的k_d及引发MMA的引发效率f（查得60℃时k_d = 1.12 × 10⁻⁵ s⁻¹, f = 0.492），

而且 $K = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2}$ ，则进一步可求得 $k_p/k_t^{1/2} = 6.39 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1/2}$

六、思考题

1. 分析在实验过程中诱导期产生的原因。

答：在诱导期内，初级自由基被阻聚杂质所终止，无聚合物生成，聚合速率为零。产生诱导期的原因可能是体系纯度不够高，含有阻聚杂质。实验中可能是由称量过程中混入杂质，烧杯或膨胀计不干净等原因造成的。

2. 本实验应注意哪些实验操作？反应如果改在 65℃ 下进行，还应注意哪些问题？

答：（1）实验操作时应注意：

- ①选择膨胀计时要注意磨口的配套。
- ②单体和引发剂要混合均匀，引发剂充分溶解。
- ③膨胀计内要检查有无气泡
- ④要明确诱导期的测量方法，在实验前了解开始计时的时间，避免实验产生错误。
- ⑤反应物加入膨胀计后，毛细管与反应器要耳朵对耳朵，对上后将磨口转动一下，橡皮筋一定要扎紧，严格防止实验时水进入膨胀计。
- ⑥膨胀计需要完全插入恒温槽内，膨胀计内的最高液面应该在恒温槽液面以下
- ⑦实验点数不能取太多（5 或 6 个点），反应时间不宜超过 30min。
- ⑧反应结束马上取出样品，迅速使反应器与毛细管分离，以免膨胀计粘结；用丙酮将反应器与毛细管清洗干净。

（2）若反应改在 65℃ 下进行，则单体及聚合物的物性会发生相应改变，计算单体 100% 转化为聚合物时的体积收缩数时代入公式的密度值会发生变化。从而平衡常数发生变化。同时，BPO 的 k_d 及引发 MMA 的引发效率 f 也会随温度升高而变化，在处理实验数据进行计算时要查取 65℃ 下的 k_d 和引发效率值才能得到正确的结果。

3. 查询 60℃ 下 MMA 的 k_p 、 k_t ，计算 $k_p/k_t^{1/2}$ ，与本实验结果对比，分析误差产生原因并提出应改进的方。

答： $k_p=22020 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$;

$k_t=5.58 \times 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$

则 $k_p/k_t^{1/2}=0.9322 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1/2}$ 而该实验值为 $6.39 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1/2}$

由计算结果可知，实验结果与理论值偏差很大。原因可能有：膨胀计加入恒温槽后，毛细管内液面一开始上升比较快，随着时间推移逐渐减慢，接近平衡时肉眼较难分辨，所以判断平衡的时间点较难把握，当液面开始下降的时刻判断也存在较大误差；肉眼读数的时候也存在误差；其次由于反应时间较短，在自由基聚合微观动力学中聚合度很大的假设不严格满足，聚合速率还受引发速率的影响。

4. 自由基反应动力学推导有哪些假定。

答：推导自由基反应动力学时，作了 3 个基本假定：链转移反应物影响、等活性、聚合度很大、稳态。

（1）链转移反应无影响：考虑链转移只使分子量降低，并不影响速率，故在推导动力学方程时暂忽略。

（2）等活性假定：作等活性假设，即链自由基的活性与链长基本无关，或链增长过程中各步增长反应速率常数相等。

（3）长链假定：假定高分子聚合度很大，用于引发的单体远少于增长所消耗的单体，因此，聚合总速率就等于链增长速率。

（4）稳态假定：作稳态假设，消去 $[M \cdot]$ ，经过一段聚合时间，引发速率与终止速率相等（ $R_i=R_t$ ），构成动平衡，自由基浓度基本不变。

5. 为什么膨胀计法只适用于低转化率下聚合速率的测定？高转化率情况下为什么不适用？

答：只有在低转化率条件下，上述假定才可靠，高转化率时，聚合实验数据与理论推导结果有较大偏差。而且高转化率时，反应物粘度大，可能导致膨胀计粘连。