

实验一 丙烯酰胺水溶液聚合

一、实验目的

1. 掌握溶液聚合的方法和原理。
2. 学习如何选择溶剂。

二、实验原理

将单体溶于溶剂中而进行聚合的方法叫做溶液聚合。生成的聚合物有的溶解有的不溶，前一种情况称为均相聚合，后者则称为沉淀聚合。自由基聚合、离子型聚合和缩聚均可用溶液聚合的方法。

在沉淀聚合中，由于聚合物处在非良溶剂中，聚合物链处于卷曲状态，端基被包裹，聚合一开始就出现自动加速现象，不存在稳态阶段。随着转化率的提高，包裹程度加深，自动加速效应也相应增强。沉淀聚合的动力学行为与均相聚合有明显不同。均相聚合时，依双基终止机理，聚合速率与引发剂浓度的平方根成正比。而沉淀聚合一开始就是非稳态，随包裹程度的加深，其只能单基终止，故聚合速率将与引发剂浓度的一次方成正比。

在均相溶液聚合中，由于聚合物是处在良溶剂环境中，聚合物处于比较伸展状态，包裹程度浅，链段扩散容易，活性端基容易相互靠近而发生双基终止。只有在高转化率时，才开始出现自动加速现象。若单体浓度不高，则有可能消除自动加速效应，使反应遵循正常的自由基聚合动力学规律。因而溶液聚合是实验室中研究聚合机理及聚合动力学等常用的方法之一。进行溶液聚合时，由于溶剂并非完全是惰性的，其对反应会产生各种影响。选择溶剂时应考虑到以下几个问题：

(1) 对引发剂分解的影响

偶氮类引发剂(如偶氮而异丁腈)的分解速率受溶剂的影响很小，但溶剂对有机过氧化物引发剂有较大的诱导分解作用。这种作用按下列顺序依次增大：芳烃，烷烃，醇类，胺类。诱导分解的结果使引发剂的引发效率降低；

(2) 溶剂的链转移作用

自由基是一个非常活泼的反应中心，它不仅能引发单体分子，而且还能与溶剂反应，夺取溶剂分子中的一个原子，如氢或氯，以满足它的不饱和原子价。溶剂分子提供这种原子的能力越强，链转移作用就越强。链转移的结果使聚合物分子量降低。若反应生成的自由基活

性降低，则聚合速率也将减小；

(3) 对聚合物的溶解性能

溶剂溶解聚合物的性能控制着活性链的形态(蜷曲或舒展)及其粘度，它们决定了链终止速度与分子量的分布。

与本体聚合相比，溶液聚合体系具有粘度较低、混合及传热比较容易、不易产生局部过热、温度容易控制等优点。但由于有机溶剂费用高，回收困难等原因，使得溶液聚合在工业上很少应用，只在直接使用聚合物溶液的情况，如涂料、胶粘剂、浸渍剂和合成纤维纺丝等采用溶液聚合的方法。

丙烯酰胺为水溶性单体，其聚合物也溶于水。本实验采用水为溶剂进行溶液聚合，其优点是：价廉、无毒、链转移常数小、对单体及聚合物溶解性能都好，为均相聚合。

聚丙烯酰胺是一种优良的絮凝剂，水溶性好，被广泛应用于石油开采、选矿、化学工业及污水处理等方面。

三、实验仪器设备及流程

三口瓶 球形冷凝管 温度计 Y形管 丙烯酰胺 甲醇 过硫酸铵

四、实验操作步骤

在 250ml 三口反应瓶中间口装上搅拌器，在一个侧口装上氮气导管，另一侧口安一个 Y 形管。利用 Y 形管的两个口分别装上温度计和冷凝管。将 10g (0.14mol) 丙烯酰胺和 80ml 蒸馏水加入反应瓶中，开动搅拌，在通氮气的情况下用水浴加热至 30 摄氏度，使单体溶解。然后把溶解于 10ml 蒸馏水中的 0.05g 过硫酸铵从冷凝管上口加入到反应瓶中，并用 10ml 蒸馏水冲洗冷凝管。逐步升温至 90 摄氏度，聚合物便逐渐生成。在 90 摄氏度下反应 2~3 小时。反应完毕后，将所得产物倒入盛有 150ml 甲醇的 500ml 烧杯中，边倒边搅拌，这时聚丙烯酰胺便沉淀出来。静止片刻，向烧杯中加入少量甲醇，观察是否仍有沉淀生成。若还有，则可再加入少量甲醇，使聚合物沉淀完全，然后用布氏漏斗抽滤。沉淀用少量甲醇洗涤三次后，转移到表面皿上，在 30 摄氏度真空烘箱中干燥至恒重。称重，计算产率。

五、数据处理

将实验数据填入实验报告，计算产率。

六、分析讨论题

1. 分析为什么本实验要通入氮气？
2. 简述在进行溶液聚合时，选择溶剂应注意哪些问题？
3. 简述工业上在什么情况下采用溶液聚合？

(执笔人：鲁钢)