



北京市高等教育精品教材立项项目

清华大学高分子材料与工程系列教材

高分子化学 实验与技术

杜奕 编著

清华大学出版社

清华大学高分子材料与工程系列教材

高分子化学实验与技术

杜奕 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

高分子化学实验是高分子专业主要的必修课。本教材以高分子专业本科教学大纲为基础,结合多年的实验教学经验编写而成。全书共分为两篇。上篇介绍了与高分子化学实验相关的实验基础操作和化学实验室的安全防护知识。下篇的高分子化学实验又分为基础型实验和综合型实验。基础型实验选取了具有代表性的单体,目的是使学生掌握自由基均聚合、自由基共聚合、缩合聚合、离子型聚合、开环聚合、光接枝聚合、高分子反应等化学反应的实施方法以及聚合反应动力学的研究方法;综合型实验以研究某种聚合物的合成、改性和材料制备为目的,培养学生综合分析问题和探索研究方法的能力。

本书可供高等院校相关专业本科生、大专生作为教材使用,非高分子专业的学生如有需要,可根据学时的安排做适当的选取。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学实验与技术/杜奕编著. —北京:清华大学出版社,2008.12

(清华大学高分子材料与工程系列教材)

ISBN 978-7-302-18722-6

I. 高… II. 杜… III. 高分子化学—化学实验—高等学校—教材 IV. O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 155949 号

责任编辑:柳 萍 赵从棉

责任校对:赵丽敏

责任印制:杨 艳

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京市昌平环球印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:170×230 印 张:12.25 字 数:232 千字

版 次:2008 年 12 月第 1 版 印 次:2008 年 12 月第 1 次印刷

印 数:1~4000

定 价:20.00 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:023742-01

前言

FOREWORD

高分子化学是一门实验科学,实验技术是培养高分子专业学生必不可少的环节,而高分子化学实验课程是此环节中的重要组成部分。

本教材的实验部分包含了两类内容。一类是基础型实验,选取了具有代表性的单体,目的是使学生掌握自由基均聚合、自由基共聚合、缩合聚合、离子型聚合、开环聚合、光接枝聚合、高分子反应等化学反应的实施方法以及聚合反应动力学的研究方法。另一类是综合型实验,以研究某种聚合物的合成、改性和材料制备为目的,并非增加了难度,而是让学生学会综合分析问题和全面了解研究方法。这样,原来单个、孤立的实验通过完成某种目标联系在一起,既提高了学生的综合实验技术,也使其学习了基本的科学研究方法,为他们今后完成毕业论文和开展更高层次的研究工作奠定了基础。同时,与高分子化学实验相关的基本实验技能的介绍以及化学实验室基本安全与防护的知识也写入了本教材,这是学生通过实验教学应该学到并牢记的。

高分子化学实验和与其配套的课程教学是分不开的。本实验课是为清华大学有关专业的高年级学生开设的一门专业实验课,它是在学完高分子化学理论课程之后所进行的实验训练课程,为此本教材在预习讨论部分增加了预习思考题。这些思考题不仅包括专业知识,还包括实验技巧方面的内容,让学生带着问题做实验,在实验过程中深入思考,从而达到更加深入和牢固地掌握专业知识、提高实验技能的目的。为了扩大学生的知识面,在大部分实验的后面简要介绍了相应实验方法以及相关聚合物的实际应用。

本教材所有实验的选取和编排基于高分子专业本科教学大纲对高分子化学实验课程的要求,在此基础上进行一些知识的扩展。非高分子专业的学生如使用本教材,可根据学时的安排做适当的选取。

本教材是在清华大学多年来使用的几种实验讲义和近年来实验教学经验积累的基础上编写的,在内容及形式上都有了较大的改变。另外,在编写中还参考了国内出版的相关院校的实验教材。由于编者水平有限,书中难免存在缺点和不足之处,欢迎广大读者批评指正。

本教材在编写过程中得到了清华大学刘德山教授、周其庠教授、周啸教授和王晓工教授的指导。他们的宝贵意见和热情鼓励,使这本实验教材能够编写完成,在此一并致谢。

编 者

2008年6月于清华园

CONTENTS

目 录

上篇 高分子化学实验技术基础

第 1 章 高分子化学实验室安全与防护	3
1.1 高分子化学实验室安全规则	3
1.2 化学试剂的使用安全	3
1.2.1 存放	4
1.2.2 使用安全	4
1.3 化学实验意外事故的紧急处理	6
1.4 消防常识	6
1.5 “三废”处理	7
第 2 章 高分子化学实验基础操作	8
2.1 化学试剂的精制	8
2.1.1 蒸馏	8
2.1.2 重结晶	13
2.1.3 萃取和洗涤	15
2.1.4 试剂的除水干燥	16
2.2 配制标准溶液	18
2.3 基本物理常数的测定	19
2.3.1 熔点	19
2.3.2 密度	20
2.3.3 折光率	20
2.4 聚合反应温度的控制	21
2.4.1 水浴	21
2.4.2 油浴	22

2.4.3	电热套	22
2.4.4	自制加热装置	22
2.5	聚合反应的搅拌	23
2.5.1	电磁搅拌器	23
2.5.2	机械搅拌器	23
2.5.3	其他分散设备	25
2.6	高分子化学实验中的常用装置简介	25
2.6.1	聚合反应中的动态减压	26
2.6.2	封管聚合	26
2.6.3	双排管除氧除水系统	27
2.6.4	气体的通入	28
第3章	聚合物的分离和纯化	30
3.1	洗涤法	30
3.2	溶解沉淀法	30
3.3	抽提法	31
3.4	旋转蒸发法	32
3.5	层析法	33
3.5.1	薄层层析	33
3.5.2	柱层析	34
3.6	聚合物胶乳的分离纯化	36
3.7	聚合物的分级	37
3.7.1	沉淀分级	37
3.7.2	柱状淋洗分级	38
3.7.3	制备凝胶色谱	38
3.8	聚合物的干燥	38

下篇 高分子化学实验

第4章	基础型实验	43
实验1	苯乙烯的分散聚合	43
实验2	甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚体系竞聚率的测定	46
实验3	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯的悬浮共聚合及其共聚物组成分析	51
实验4	乙酸乙烯酯的乳液聚合	54

实验 5 高吸水树脂——聚丙烯酸钠的制备	58
实验 6 聚己二酸乙二醇酯的制备及其反应动力学	62
实验 7 聚氨酯泡沫塑料的制备	65
实验 8 低相对分子质量环氧树脂的制备	68
实验 9 脂肪二胺与二元酰氯的界面缩聚	72
实验 10 聚苯胺的制备及其导电性能	75
实验 11 正丁基锂的合成和烯类单体的阴离子聚合	79
实验 12 苯乙烯的阳离子聚合	83
实验 13 四氢呋喃的阳离子开环聚合	86
实验 14 铸型尼龙的制备	88
实验 15 电荷转移光聚合反应	91
实验 16 聚乙烯表面接枝聚乙烯基吡咯烷酮	95
实验 17 引发剂分解速率及其引发效率的测定	98
实验 18 膨胀计法测定苯乙烯的聚合反应速率	101
实验 19 苯乙烯-四氯化碳聚合体系溶剂链转移常数的测定	105
第 5 章 综合型实验	109
实验 I 甲基丙烯酸甲酯的自由基本体聚合及表征	109
实验 I-1 单体和引发剂的提纯	110
实验 I-2 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合及折光率法测定聚合速率	112
实验 I-3 粘度法测定聚甲基丙烯酸甲酯的相对分子质量	117
实验 I-4 有机玻璃的热机械性能	123
实验 II 聚苯乙烯的合成及化学改性	126
实验 II-1 苯乙烯的悬浮聚合	127
实验 II-2 聚苯乙烯微胶囊的制备及其释放	130
实验 II-3 离子交换树脂的制备——交联聚苯乙烯的磺化	133
实验 II-4 高抗冲聚苯乙烯的制备	136
实验 II-5 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的合成	139
实验 III 聚乙烯醇缩醛的合成及性能	142
实验 III-1 乙酸乙烯酯的溶液聚合	143
实验 III-2 聚乙烯醇的制备——聚乙酸乙烯酯的醇解	146
实验 III-3 聚乙烯醇缩甲醛的制备	149
实验 III-4 聚乙烯醇缩丁醛的制备	151

实验 IV 苯丙乳液的分子设计与性能	153
实验 IV-1 苯乙烯的乳液聚合	154
实验 IV-2 苯丙乳液的分子设计和乳液共聚合	158
实验 IV-3 聚苯乙烯及其共聚物乳液性能	163
实验 IV-4 聚苯乙烯及其共聚物胶膜的性能	168
附录	172
附录 A 几种常用烯类单体和溶剂的精制方法	172
附录 B 几种常用自由基聚合引发剂的提纯	173
附录 C 常见聚合物的溶剂和沉淀剂	174
附录 D 常见单体的物理常数	176
附录 E 常用引发剂的重要数据	177
附录 F 某些单体及其聚合物的密度及折光率	179
附录 G 常见的链转移常数	179
附录 H 自由基共聚的竞聚率	181
附录 I 聚合物的特性粘数-相对分子质量关系式($[\eta]=KM^a$)的常数	181
附录 J 常用加热液体介质	184
附录 K 常用冷却剂的配方	184
附录 L 常用干燥剂	184
附录 M 常见聚合物的英文名称、缩写	185

上 篇



高分子化学实验技术基础

《 辞 上 》

高代子学实对基本基

高分子化学实验室安全与防护

进入高分子化学实验室首先要了解实验室安全与防护的知识,这是顺利地进行高分子化学实验的重要保证。要遵守所在实验室的安全规则,正确规范地存放和使用化学试剂,了解紧急事故的处理方法和消防知识。

1.1 高分子化学实验室安全规则

(1) 准时上课,提前预习好实验。

(2) 熟悉实验室的安全设施和安全防护的方法,实验仪器设备的安装和运行要按有关的规定和操作规程进行。

(3) 对所用的化学试剂必须了解其物性和毒性,正确使用和防护。使用时看好标签,严禁将试剂混合或挪作他用,严禁将药品携带出实验室。

(4) 实验公用的仪器、试剂使用后要放回原处,遗撒的试剂要及时清理。

(5) 实验态度认真,操作中要仔细,实事求是。实验条件要严格控制,并在实验中仔细思考。实验中不要做与实验无关的事,不得擅自离开。

(6) 严禁将所合成的聚合物、不溶的凝胶、杂物等倒入水池,以免堵塞下水道。实验中使用过的废溶剂严禁随意倒入水池,应收集在分类的回收瓶中。

(7) 实验室应保持干净、整洁,实验完毕安排值日生进行清扫。

(8) 在离开实验室之前,必须仔细检查,断水、断电(除冰箱外),关窗锁门。

(9) 了解和掌握各种灭火器的使用方法,以备必要时可正确使用。

1.2 化学试剂的使用安全

正确规范地存放和使用化学试剂是化学实验顺利进行的前提,也是实验室财产和人身安全的保证。下面介绍化学试剂存放和使用的基本常识。

1.2.1 存放

所有试剂在存放时都应具备明确的标签,包括名称、含量或纯度、生产日期和毒性。

一般常用溶剂要分类存放,按有机物和无机物分成两大类,有机试剂再按照醇、醛、酮、酸、胺、盐类等细分为几类存放;特殊试剂的存放要注意以下几方面原则。

- (1) 活泼金属必须浸泡在煤油中;
- (2) 单体、生物试剂等需要在冰箱中存放,并密封好;
- (3) 引发剂、催化剂等需要在干燥器中避光存放;
- (4) 易挥发、易升华试剂必须保证密封,存放在通风处或干燥器内;
- (5) 易燃的有机物和还原剂不能与强氧化剂放在一起;
- (6) 惰性气体的压力气瓶不能放在过道,并注意检查气瓶出口是否有泄漏;
- (7) 可燃性气体和有毒气体必须存放在室外专用的气柜中,并严格管理;
- (8) 剧毒品应由专人管理,购买和使用必须严格遵守相关规定。

1.2.2 使用安全

许多化合物对人体都有不同程度的毒害,一切有挥发性的物质,其蒸气长时间、高浓度与人体接触总是有毒的。随着中毒情况的加深和持续性的影响会出现急性中毒和慢性中毒。急性中毒是在高浓度、短时间的暴露情况下发生的,并表现出全身的中毒症状;慢性中毒也可在同一条件下发生,但通常是在较低浓度、长时间暴露情况下发生的,毒性侵入人体后发生积累性中毒。急性中毒除造成致命的危险外,一般危险性较小,比慢性中毒容易得到恢复,而且症状明显,容易辨认。但无论是何种中毒情况,对人体都是不利的。

化学试剂使人中毒的主要途径有吸入、经皮肤接触和经口服三种。支配毒性的最重要因素之一是溶剂的挥发性,高挥发性溶剂在空气中的浓度较高,因此达到致命浓度的可能性就高。低挥发性溶剂相对比较安全,但要注意经皮肤和经口服的中毒。化学试剂的毒性各不相同,在使用时应特别注意了解试剂的毒性,以便正确使用和防护。

经过长期的实践和研究,人们总结了常用试剂的毒性,并加以分类。如果按对人体的损害程度分类,可以大致分为低毒性、中等毒性和高毒性三类。如果所用的试剂属于中等或以上毒性就必须进行防护。以下列出一些常见强毒性试剂,另有

国家颁布的剧毒化学品目录可以通过各种渠道查询。

(1) 有毒气体：氯气、氨气、氯化氢、二氧化硫、光气、一氧化碳、硫化氢、甲烷等。

(2) 重金属：铅、铊、汞等。

(3) 芳香烃类化合物：苯、氯苯、苯胺、硝基苯、苯肼、4-氨基联苯、多环芳烃等。

(4) 其他含氮化合物：乙腈、氰化物、亚硝基化合物等。

(5) 含卤素的化合物：氯仿、四氯化碳、碘甲烷、碘乙烷、氯化亚砷、六氟丙烯、二氯乙烷、氯乙醇、溴甲烷、溴乙烷等。

(6) 含硫的化合物：二硫化碳、硫酸二甲酯等。

(7) 高度致癌物：苯、铍及其化合物、镉及其化合物、六价铬化合物、镍及其化合物、环氧乙烷、砷及其化合物、煤焦沥青、石棉纤维、氯甲醚、甲苯-2,4-二异氰酸酯等。

对于有毒化学试剂在使用中的防护，应做到了解试剂物性和毒性以及必要的防护措施，以便安全存放和使用；实验室应具备必要的防护措施，具有良好的自然通风和通风效果达标的通风柜，试剂的称量和进行有机化学反应时应尽量在通风柜中进行，尽量减少接触有毒化学物质的蒸气；养成良好的药品使用习惯，应避免有毒化学物质接触五官或伤口，使用化学试剂要戴橡胶手套和防护眼镜，必要时佩戴防毒面具。

正确规范的使用是安全的重要保证。例如，不使用明火直接加热有机溶剂，做带加热的实验时要根据反应温度加装冷凝管，切不可将整个装置处于密闭状态进行反应；常压蒸馏时装置亦不可完全密闭，蒸馏低沸点易燃溶剂时，支管处可用橡皮管接到窗外或吸收剂中，切勿忘记打开冷凝水；做任何回流实验时不要忘记加入沸石或安装其他安全装置。

使用易燃易爆气体或有毒气体应保证气体管路无泄漏，并避免任何火星产生。实验室中的煤气管路要经常检查有无泄漏，煤气灯和连接橡皮管在使用前也要检查，及时更换老化的橡皮管；使用时发现有泄漏情况应首先关闭气瓶总阀，立即熄灭室内所有火源，关闭高温设备，开窗通风。大量泄漏事故要首先自救，并通知火警。

使用活泼金属时要特别注意防潮防水，不可直接用于干燥含水较多的乙醚。活泼金属在转移时应动作迅速，表面的煤油用干燥的滤纸沾干。使用剩余的金属要马上泡在煤油中，不准备保留的金属碎屑切不可随意丢弃，应往反应瓶中缓慢滴加乙醇，使金属完全反应完毕，再作为废液处理。

1.3 化学实验意外事故的紧急处理

在实验过程中遇到紧急情况,要了解处理和急救方法,争取减少损失和伤害。

(1) 皮肤接触:如遇有毒化学试剂接触皮肤,要立即用大量清水冲洗;酸碱灼伤时可再用质量分数低于5%的碳酸氢钠和醋酸清洗。若接触硝基化合物、含磷有机物等,应先用酒精擦洗,再用清水冲洗。

(2) 吸入气体中毒:立即转移到通风处或室外,解开衣领,必要时应进行人工呼吸并送医院急救。吸入少量溴、氯、氯化氢气体者,可先用碳酸氢钠溶液漱口。

(3) 毒物入口:若遇毒物溅入口中,应立即吐出并用大量水清洗口腔。若已吞下,可立即催吐,无法催吐时还可马上服用鸡蛋白、牛奶,并到医院作进一步治疗;若吞下强酸强碱类化合物则不可催吐,而要立即饮用大量水,再服用一些可中和酸碱的食品。

(4) 化学试剂溅入眼中:立即用大量水清洗(有条件的可立即用洗眼器进行清洗),清洗后仍觉不适要马上到医院作进一步治疗。

(5) 触电急救:立即关闭电源,用不导电物将触电者脱离,对触电者进行人工呼吸并立即送医院抢救。

(6) 割伤处理:实验室中最常见的就是玻璃割伤,如小伤口中有玻璃碎屑应小心取出(或到医院做此项处理),用蒸馏水清洗伤口。为防止有化学试剂污染伤口,可挤出少许血液清创,并用消毒绷带扎好。大伤口应先用力按住主血管止血,并立即到医院处理。

1.4 消防常识

防火对于化学实验室是非常重要的。实验中的正确操作可以避免火灾的发生。要学会使用灭火器,及时更换到期的灭火器,并了解灭火器的灭火种类和使用方法。一般实验室常用为干粉灭火器、二氧化碳灭火器,仪器分析实验室常用1211灭火器。

要熟悉实验室的布局和逃生路线,了解发生火灾的紧急处理方法。实验室一旦发生着火事故,首先不要惊慌,应保持沉着镇静,先移开附近的易燃物,切断电源,视情况做相应处理。

(1) 瓶内溶剂着火或油浴内导热油起火,且火势较小,可立即用石棉网或湿布

盖住瓶口,隔氧熄火。若洒在地上的少量溶剂着火,可用湿布或黄砂盖住熄火。极少量活泼金属起火可以使用干黄砂灭火,也可使用灭火器。

(2) 实验室中可扑救的火势,一般不用水灭火,应用灭火器,在一定的安全距离内,从周围向中间喷射;无法自救的火势要立即逃生到安全处拨打火警电话 119。

(3) 衣服着火切勿惊慌,不要奔跑,应用湿布盖住着火处,或直接用水扑灭,严重的情况要马上躺在地上打滚熄火。

(4) 逃生过程中不要贪恋财务,烟雾较大时应用湿布捂住口鼻,贴地面爬行;不能乘坐电梯,不能轻易从高层跳下;及时呼救并采取一切降温措施以保全生命。

1.5 “三废”处理

在化学实验中经常会产生有毒的废气、废液和废渣,若随意丢弃不仅污染环境,危害健康,还可能造成不必要的浪费。正确处理“三废”是每个人都应该具备的环保意识和知识。

(1) 有毒废气的处理:在实验中如产生有毒气体,应在通风橱内进行操作,并加装气体接收装置。如产生二氧化硫等酸性气体可通入氢氧化钠水溶液吸收;碱性气体用酸溶液吸收。还要注意一些有害的化合物由于沸点低,反应中来不及冷却以气态排出,应将其通入吸收装置,还可加装冷阱。

(2) 一般的废溶剂要分类倒入回收瓶中,废酸废碱要分开放置,有机废溶剂分为含卤素有机废液和不含卤素有机废液,应由专业回收有机废液的单位进行处理。

(3) 无机重金属化合物严禁随意丢弃,应进一步处理后,作为废液交专业回收单位处理。含镉、铅废液加入碱性试剂使其转化为氢氧化物沉淀;含六价铬化合物要先加入还原剂还原为三价铬,再加入碱性试剂使其沉淀;含氰化物废液可加入硫酸亚铁使其沉淀;含少量汞、砷的废液可加入硫化钠使其沉淀。

(4) 千万不能将反应剩余的活泼金属(不要认为表面氧化的剩余金属不危险)倒入水池,以免引起火灾。废金属也不可随便掩埋,可向有废金属的烧瓶中缓慢滴加乙醇,直到金属反应完毕。此期间产生的废液仍应作为有机废液处理。

(5) 无毒的聚合物尽量回收,直接丢弃会由于难以降解而造成白色污染;有一定流动性的聚合物切记不能直接倒入下水道,以免堵塞;自己合成的聚合物需保留的要标明成分,不需保留的应及时处理。

(6) 切记不可将乳液倒入下水道。无论是小分子乳液还是聚合物乳液都有可能污染水质或破乳沉淀堵塞下水管道。正确的处理方法是将乳液破乳后分离出有机物再进一步处理。

第 2 章

高分子化学实验基础操作

在进行高分子化学合成实验过程中,离不开一些基本的化学实验操作,例如,实验前对原料的精制、简单实验装置的搭建和对实验条件的控制等。这些基础的实验操作是进行高分子化学研究所必备的基本功。

2.1 化学试剂的精制

2.1.1 蒸馏

蒸馏是提纯化合物和分离混合物的一种十分重要的方法。高分子化学实验中经常会用到蒸馏的场合是单体的精制、溶剂的提纯以及聚合物溶液的浓缩等,根据被蒸馏物的沸点和实验的需要可使用不同的蒸馏方法。

1. 普通蒸馏

普通蒸馏在分子化学实验中一般用于溶剂的提纯,被蒸馏物的沸点不仅与外界压力有关,还与其纯度有关,因此不能简单地认为文献中查到的沸点就一定是馏出液的沸点。蒸馏装置由烧瓶、蒸馏头、温度计、冷凝管、接收管和收集瓶组成(如图 2.1 所示),切记整套装置不可完全密闭,必须使尾接管支管与大气相通。在蒸馏操作时,特别要注意液体沸腾过程是围绕汽化中心进行的。如果液体中几乎不存在空气,烧瓶壁又十分洁净光滑,很难形成汽化中心,就会发生“过热”现象,进而出现“暴沸”,不仅危险,也失去了蒸馏的意义。为了防止液体暴沸,需要加入少量沸石,磁力搅拌也可以起到相同的效果。在任何情况下,切勿将助沸物加到已受热并可能沸腾的液体中,这样很容易导致暴沸,应待被蒸馏液体冷却下来再加。如果沸腾一度中止,在重新加热前应放入新的沸石,原来的沸石很可能由于加热而使细孔中的空气跑掉,而冷却时又吸附了液体而失效。蒸馏时还要注意蒸馏速度不可过快,尤其在液体即将沸腾的时候,要减小加热量使其平稳地馏出,此后再调节