



高分子科学与工程系列教材  
“十二五”普通高等教育本科规划教材  
中国石油和化学工业优秀教材奖

# 高分子化学实验

● 梁晖 卢江 主编

第二版

Chemical Industry Press

化学工业出版社

高分子科学与工程系列教材  
“十二五”普通高等教育本科规划教材

# 高分子化学实验

## 第二版

梁 晖 卢 江 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地介绍了高分子化学实验的基础知识、实验技术和研究方法，同时对相关的基本原理也作了简要的阐述。全书共分6章，按聚合反应类型进行划分，各章又按聚合反应的具体实施方法不同划分节，各节在讲述相关的基本原理后，相应地给出经过精选的代表性实验，共43个实验。其中既有经典的实验，也有一些反映本学科发展前沿的新实验，如新型固相聚合、活性聚合、微乳液聚合、插层聚合合成纳米复合材料等。

本书适用于高等院校高分子化学专业的实验教学，也可作为从事高分子生产的技术人员及其他涉及高分子化学实验领域的研究人员的参考用书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学实验/梁晖, 卢江主编. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2014. 1

高分子科学与工程系列教材 “十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-18937-0

I. ①高… II. ①梁…②卢… III. ①高分子化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①063-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 265176 号

---

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 陶燕华

装帧设计: 韩 飞

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 7 字数 150 千字 2014 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

本教材第一版自 2004 年出版以来，收到了良好的使用效果，到 2013 年 4 月已第六次印刷。自本教材第一版出版以来，经过多年教学实践的使用体会和经验积累，以及读者反馈的意见和建议，对原有教材的优势和不足有了更深刻的认识，有必要对原教材进行修订改版：①对原教材中存在的错漏进行全面细致的修订；②添加部分新的实验项目使之更能全面体现高分子合成的专门技术，适应学科的发展；③对原有实验项目进行改进，使之作为教学实验项目更具可行性和易行性。

主要修订内容概括如下：

1. 编排上的修改：将原书的“第 5 章 自由基共聚合反应的实施”的内容合并入“第 3 章 自由基聚合反应”；
2. 对少数原有实验项目的内容进行重新编写，增强其实用性，并使之更适于作为实验教学项目，主要有：原“实验十三 苯乙烯/丙烯酸分散共聚合”，原“实验十五 多孔交联聚丙烯酸小球的合成”，原“实验十八 种子乳液聚合法合成苯乙烯/乙酸乙烯酯核壳聚合物”；
3. 添加新的实验项目，新增加的实验项目主要有：“反相悬浮聚合制备珠状强吸水聚合物树脂”，“半连续预乳液法制备苯丙胶乳”，“水性聚氨酯乳液的制备”，“界面缩聚法制备微胶囊包裹分散染料及无碳复写纸的制备”，“N-异丙基丙烯酰胺的 RAFT 可控自由基聚合”，“聚乙烯醇缩丁醛的制备及其安全玻璃应用试验”。

中山大学化学与化学工程学院  
高分子与材料科学系

梁晖 卢江

2013 年 9 月

# 第一版前言

由于聚合物产量大、品种多、应用广、经济效益高，因而现代高分子工业发展迅猛。并且随着与生物学、信息学、医学等多学科的日益交叉渗透，高分子科学在人类的经济和社会生活中占据着越来越重要的地位，渗透到许多的科学技术领域和部门。现在每年全球生产约 2 亿吨聚合物材料，以满足全世界 60 亿人的各种使用需要。相应地，社会对高分子专业人才的需求量也越来越大，因此越来越多的高校开设了高分子方面的专业课程。高分子科学作为一门应用性相当强的学科，除了扎实的理论知识，系统的实验技能和研究方法的训练是每一个高分子领域的从业者必须具备的。而且，由于现代高分子涉及的领域日益广泛，许多非高分子专业人才也常需要了解高分子化学的一些基本知识、实验技能和研究方法。编写本书的目的的一方面是为高等院校的高分子学科体系的实验教学提供教材，另一方面也希望能满足其他读者的实际需要。

本书是编者在整合了本校数十年高分子化学实验教学经验的基础上，结合本学科的一些发展新动向编写而成。作为一本实验用书，本书主要讲述高分子化学实验方面的基础知识、实验技能和研究方法，同时对相关的基本原理也作了简要的阐述。第一章讲述高分子化学实验的基础技术，其余各章按聚合反应类型进行划分，每章又按聚合反应的具体实施方法不同划分节，每节在讲述相关的基本原理后，相应地给出经过精选的代表性实验。每章都列出了较详细的参考文献，以便读者作进一步的了解。全书共分 7 章，38 个实验。其中既有经典的实验，也有一些反映本学科发展前沿的新实验，如新型固相聚合、活性聚合、微乳液聚合、插层聚合合成纳米复合材料等。

本书是在中山大学高分子教研室编写的《高分子化学实验》讲义的基础上编写而成，在此对本校长期从事高分子化学实验教学的前辈和同事们谨表谢忱。本书在出版过程中得到了化学工业出版社的大力支持，特此感谢。本书作为一部抛砖引玉之作，希望广大读者不吝赐教，以使我们在今后的工作中对不足之处不断地加以改正和完善。

中山大学化学与化学工程学院

高分子与材料科学系

梁晖 卢江

2004 年 2 月

# 目 录

<b>第 1 章 高分子化学实验的基础技术</b> .....	1
1.1 聚合反应装置 .....	1
1.2 聚合体系的除湿除氧 .....	4
1.3 单体的纯化与贮存 .....	6
1.4 常见引发剂(催化剂)的提纯 .....	7
1.5 常见溶剂的处理 .....	8
1.6 聚合物的分离与提纯 .....	9
参考文献 .....	11
<b>第 2 章 逐步聚合反应</b> .....	12
2.1 熔融聚合 .....	12
实验一 聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成及其熔融纺丝 .....	12
2.2 溶液聚合 .....	15
实验二 聚苯硫醚的合成 .....	15
2.3 界面缩聚 .....	17
实验三 对苯二甲酰氯与己二胺的界面缩聚 .....	17
实验四 界面缩聚法制备微胶囊包裹分散染料及无碳复写纸的制备 .....	18
2.4 固相聚合 .....	19
实验五 固相聚合法合成高分子量聚碳酸酯 .....	20
2.5 逐步聚合预聚体的合成及其固化 .....	22
实验六 醇酸树脂缩聚反应动力学 .....	23
实验七 三聚氰胺-甲醛树脂的合成及层压板的制备 .....	25
实验八 软质聚氨酯泡沫塑料的制备 .....	26
实验九 水性聚氨酯乳液的制备 .....	28
实验十 不饱和聚酯预聚体的合成及其交联固化 .....	29
实验十一 双酚 A 型环氧树脂的合成及其固化 .....	31
参考文献 .....	34
<b>第 3 章 自由基聚合反应</b> .....	36
3.1 本体聚合 .....	36
实验十二 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合 .....	37
实验十三 苯乙烯与丙烯腈共聚合反应竞聚率的测定 .....	37
3.2 溶液聚合 .....	40
实验十四 乙酸乙烯酯的溶液聚合 .....	41



实验十五 苯乙烯与马来酸酐的交替共聚合 (沉淀溶液聚合)	41
3.3 沉淀与分散聚合	43
实验十六 沉淀聚合合成单分散 MMA/DVB 共聚物交联微球	43
实验十七 分散聚合法制备 PMMA 微球	44
3.4 悬浮聚合	45
实验十八 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合	47
实验十九 多孔交联聚丙烯酸小球的合成及其表面积测定	47
实验二十 反相悬浮聚合制备珠状强吸水聚合物树脂	49
3.5 乳液聚合	50
实验二十一 乙酸乙烯酯的乳液聚合——白乳胶的制备	52
实验二十二 半连续预乳液法制备苯丙胶乳	53
实验二十三 苯乙烯微乳液聚合	55
实验二十四 种子乳液聚合法合成核壳结构聚丙烯酸酯乳液	57
参考文献	59

## 第4章 离子聚合与配位聚合反应 61

4.1 离子聚合	61
实验二十五 甲醇钠的制备及丙烯腈的阴离子聚合	62
实验二十六 MMA 阴离子定向聚合	64
实验二十七 $\alpha$ -蒎烯阳离子聚合	67
实验二十八 三聚甲醛阳离子开环聚合	69
4.2 配位聚合反应	70
实验二十九 高效 Ziegler-Natta 催化剂制备及丙烯的配位聚合	72
实验三十 插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料	74
参考文献	76

## 第5章 活性聚合反应 77

实验三十一 苯乙烯活性阳离子聚合	78
实验三十二 甲基丙烯酸甲酯基团转移 (活性) 聚合	79
实验三十三 苯乙烯原子转移自由基聚合	82
实验三十四 N-异丙基丙烯酰胺的 RAFT 可控自由基聚合	84
参考文献	85

## 第6章 高分子的化学反应 87

6.1 聚合物的功能基反应	87
实验三十五 聚乙烯醇的制备及其缩醛化制备 107 胶	88
实验三十六 聚乙烯醇缩丁醛的制备及其安全玻璃应用试验	89
实验三十七 聚丙烯腈的部分水解反应	90
实验三十八 溶剂对淀粉羧甲基化反应的影响	91
6.2 接枝反应	93

实验三十九 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 (ABS 树脂) 的 合成 .....	94
实验四十 氯丁橡胶接枝聚甲基丙烯酸甲酯 .....	96
实验四十一 聚苯乙烯的氯甲基化及其与聚苯乙烯阴离子活性链的接枝 反应 .....	97
6.3 光交联固化反应 .....	100
实验四十二 丝网印刷 .....	100
实验四十三 UV 光油的配制及固化 .....	102
参考文献 .....	104



# 第1章

## 高分子化学实验的基础技术<sup>[1,2]</sup>

高分子化学是一门实验性很强的学科，作为基本技能的训练，高分子化学实验是高分子教学的重要环节。高分子化学与有机化学有着密切的关系，许多高分子合成反应都是在有机合成反应的基础上建立和发展起来的，因此，高分子化学实验技术也是建立在有机化学实验技术的基础之上。两者的基本操作有许多共同之处，但是高分子合成毕竟不同于有机合成，对反应的实施与控制有自己的特点，对仪器设备要求也有所不同，因此有必要进行专门的高分子化学实验技能的训练。

在进行专门的高分子合成技术论述前，首先有必要简要地介绍高分子化学实验中一些常用的基础技术。

### 1.1 聚合反应装置

实验室中，大多数聚合反应可在磨口三颈瓶或四颈瓶中进行，常用的反应装置如图 1-1 所示，一般带有搅拌器、冷凝管和温度计 [图 1-1(a)]，若需滴加液体反应物，则需配上滴液漏斗 [图 1-1(b)]。

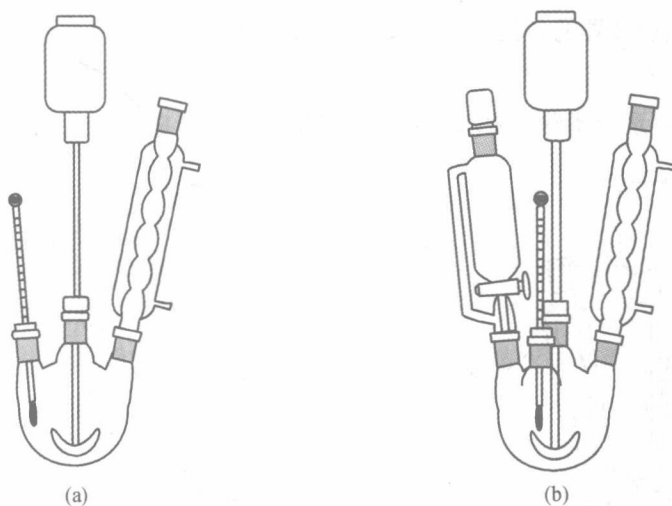


图 1-1 常见的三颈瓶与四颈瓶反应装置

为防止反应物特别是挥发性反应物的逸出，搅拌器与瓶口之间应有良好的密封。如图 1-2(a) 所示的聚四氟乙烯搅拌器为常用的搅拌器，由搅拌棒和高耐腐蚀性的标准口聚四氟乙烯搅拌头组成。搅拌头包括两部分，两者之间配有橡胶密封圈，该密封圈也可用聚四氟乙烯膜缠绕搅拌棒压成饼状来代替。由于聚四氟乙烯具有良好的自润滑性能和密封性

能，因此既能保证搅拌顺利进行，也能起到很好的密封作用。搅拌棒是带活动聚四氟乙烯搅拌桨的金属棒，该活动搅拌桨通过其开合，不仅能非常方便地进出反应瓶，而且还能以不同的打开角度来适应实际需要（如虚线所示）。为了得到更好的搅拌效果，也可根据需要玻璃棒烧制各种特殊形状的搅拌棒（桨）。图 1-2(b) 所示为实验室中常用的几种搅拌棒。

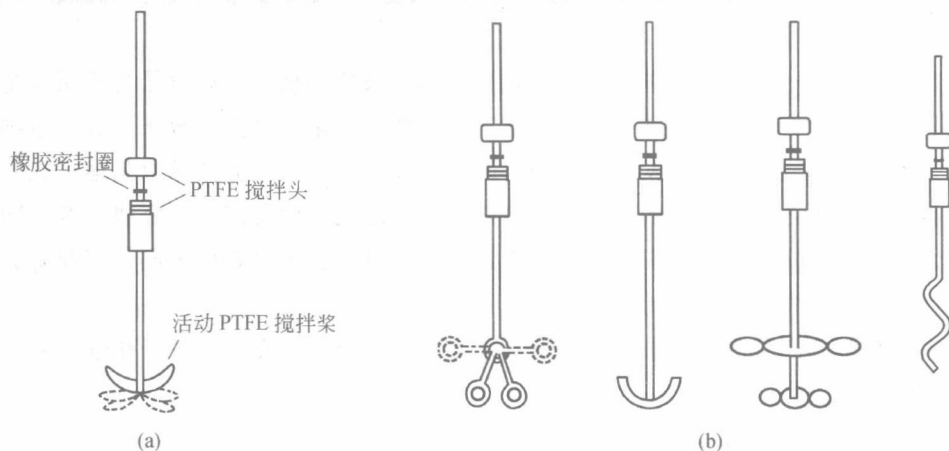


图 1-2 实验室常用的搅拌棒

以上的反应装置适合于不需要氮气保护的聚合反应场合，对于要求氮气保护的聚合反应则需相应地添加通氮装置。为保证良好的保护效果，只向体系中通氮气常常是不够的。通常需先对反应体系进行除氧处理（具体操作见 1.2 除氧部分），而且在反应过程中为防止氧气和湿气从反应装置的各接口处渗入，必须使反应体系保持一定的氮气正压。常用通氮反应装置如图 1-3 所示。

其中图 1-3(a) 适合于除氧要求不是十分严格的聚合反应，若反应是在回流条件下进

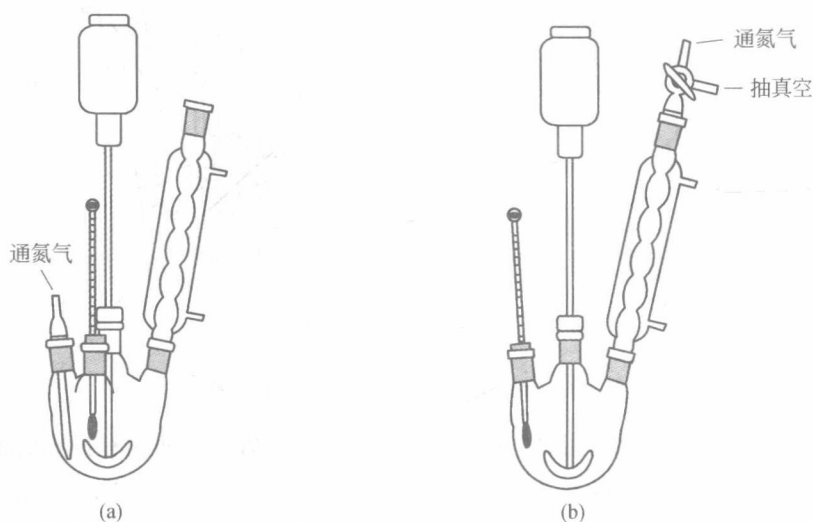


图 1-3 氮气保护反应装置

行, 则在开始回流后, 由于体系本身的蒸汽可起到隔离空气的作用, 因此可停止通氮或降低氮气流量; 图 1-3(b) 适合于对除氧除湿相对较严格的聚合体系, 在反应开始前, 可先加入固体反应物 (也可将固体反应物配成溶液后, 以液体反应物形式加入), 然后调节三通活塞, 抽真空数分钟后, 再调节三通活塞充入氮气, 如此反复数次, 使反应体系中的空气完全被氮气置换; 然后再在氮气保护下, 用注射器把液体反应物由三通活塞加入反应体系, 并在反应过程中始终保持一定的氮气正压。

对于体系黏度不大的溶液聚合体系也可以使用磁力搅拌, 特别是对除氧除湿要求较严的聚合反应如离子聚合, 使用磁力搅拌器可提供更好的体系密闭性, 典型的聚合反应装置如图 1-4(a), 其中的温度计若非必需, 可用磨口玻璃塞代替 [图 1-4(b)]。其除氧操作同图 1-3(b)。

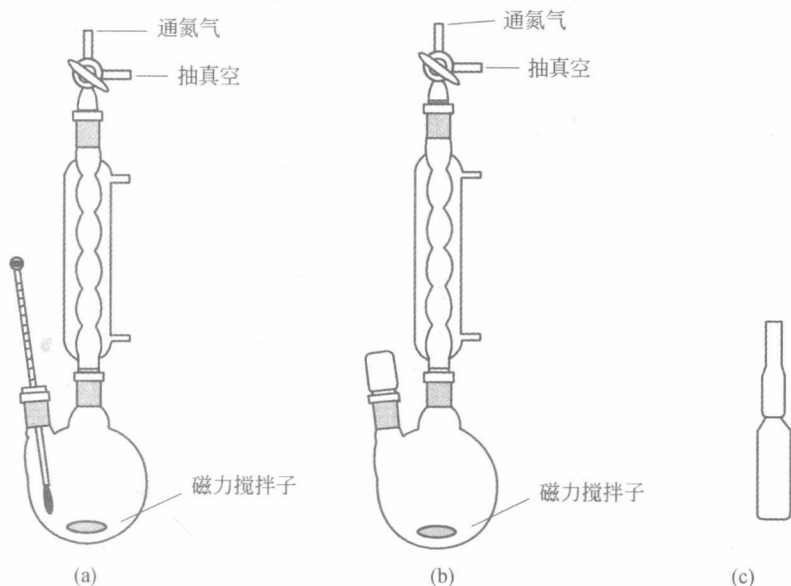


图 1-4 磁力搅拌反应装置 (a, b) 及安瓿管 (c)

对除湿除氧要求更苛刻的聚合反应可在如图 1-4(c) 所示的安瓿管中进行, 具体操作时, 将安瓿管的上端通过一段橡胶管连上三通活塞, 然后交替地抽真空、充氮气进行除氧处理, 用注射器经由橡胶管加入反应物后, 将安瓿管顶端熔封, 从而保证聚合反应能在完全隔氧隔湿的条件下进行。

对于一些聚合产物非常黏稠的聚合反应, 则不适合使用以上的一般反应容器。如熔融缩聚随着反应程度的提高, 聚合产物分子量的增大, 聚合产物黏度非常大, 使用一般的三颈瓶由于瓶口小, 出料困难, 不便于产物的后处理; 再如一些非线性逐步聚合反应, 如果条件控制不当, 可能形成不熔不溶的交联产物, 使用一般的三颈瓶会给产物的清理带来极大的困难, 易对反应器造成损伤。对于这样的聚合反应宜使用如图 1-5 所示的“树脂反应釜”, 树脂反应釜分为底座和釜盖两部分, 反应完成后, 将盖子揭开, 黏稠的物料易倾出, 反应器也易清理。

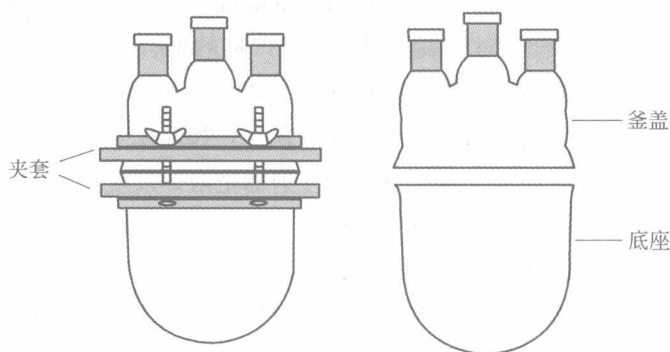


图 1-5 树脂反应釜

聚合反应温度的控制是聚合反应实施的重要环节之一。准确的温度控制必须使用恒温浴。实验室最常用的热浴是水浴和油浴，由于使用水浴存在有水汽蒸发的问题，因此若反应时间较长则宜使用油浴（如硅油浴）。应根据聚合反应温度控制的需要，选择适宜的热浴。热浴的温度控制一般通过继电器控温仪来实现。

若反应温度在室温以下，则需根据反应温度选择不同的低温浴。如  $0^{\circ}\text{C}$  用冰浴，更低温度可使用各种不同的冰和盐混合物、液氮和溶剂混合物等，不同的盐与冰、不同的溶剂与液氮以不同的配比混合可得到不同的低温浴温度，一些常用的低温浴见表 1-1。此外也可使用专门的制冷恒温设备。

表 1-1 一些常用低温浴的组成及其温度

温度/ $^{\circ}\text{C}$	组成	温度/ $^{\circ}\text{C}$	组成
0	碎冰	5	干冰加苯
13	干冰加二甲苯	-5~-20	冰盐混合物
-40~-50	冰/ $\text{CaCl}_2$ (3.5~4/5 份)	-33	液氮
-30	干冰加溴苯	-41	干冰加乙腈
-50	干冰加丙二酸二乙酯	-60	干冰加异丙醚
-72	干冰加乙醇	-77	干冰加氯仿或丙酮
-78	干冰粉末	-90	液氮加硝基乙烷
-98	液氮加甲醇	-100	干冰加乙醚
-192	液态空气	-196	液氮

## 1.2 聚合体系的除湿除氧

聚合反应体系中空气与水的存在对有些聚合反应会造成致命伤害。如水和氧气通常都是离子聚合和配位聚合的终止剂，在低温条件下氧气也是自由基聚合的阻聚剂。此外，在高温条件下，氧气的存在还会导致许多不期望的副反应，如氧化、降解等，因此对聚合体系进行除湿除氧处理是许多聚合反应的基本要求之一。

聚合体系的除湿包括反应容器和反应物的除湿干燥。反应容器通常需在较高的温度下 ( $>120^{\circ}\text{C}$ ) 烘烤较长的时间 (至少 2~3h)，取出后立即放入装有干燥剂的干燥器中才能保证除去容器内壁附着的湿气。但即便如此，在装配仪器时仍难以避免湿气进入仪器，因此更有效的方法是在仪器装配完后，在加入反应物之前，边抽真空边用小火或红外灯烘烤

仪器一段时间，然后在氮气的保护下冷却。安全的固体反应物除湿方法是将其装在适当的容器内，容器口用滤纸包盖，以防止干燥过程中掉入灰尘等，以及在解除真空时防止干燥物（特别是粉状物）被吹散，再放入装有浓硫酸或五氧化二磷、硅胶、分子筛等干燥剂的真空干燥器内抽真空一段时间（见图 1-6），然后保持真空过夜，持续长时间抽真空反而不能达到满意效果。液体反应物的干燥可先用合适的干燥剂干燥后再蒸馏，但必须小心选择干燥剂，基本的前提是干燥剂不能与液体反应物发生不期望的副反应。常用的干燥剂及其适用的化合物见表 1-2。

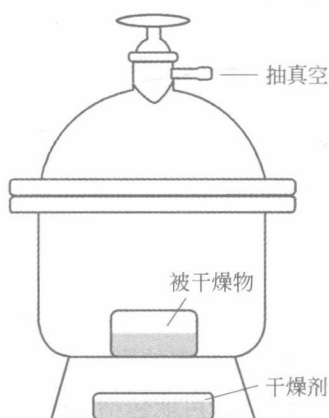


图 1-6 固体反应物的常用干燥方法

表 1-2 不同类别化合物常用的干燥剂

化合物种类	适用干燥剂
缩醛类	碳酸钾
有机酸	硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠
酰卤	硫酸镁、硫酸钠
醇类	硫酸镁、硫酸钙初步干燥，再用镁和碘或钠、氯化钙（高级醇）
醛类	硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠
卤代烃	硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠、五氧化二磷、氯化钙
有机胺	氧化钡、氢氧化钾粉末
酯类	硫酸镁、硫酸钠、碳酸钾
醚类	硫酸钙、硫酸镁、金属钠
芳烃、饱和烃类	硫酸钙、硫酸镁、五氧化二磷、金属钠、氯化钙
酮类	硫酸镁、硫酸钠、碳酸钾

干燥剂的干燥强度与其干燥机理密切相关，按其干燥机理大致可分为三类：①与水可逆结合；②与水反应；③分子筛。第一类干燥剂的干燥强度随使用时的温度和所形成的水合物的蒸气压而变化，因而这类干燥剂必须在液体加热前先滤去，属于这类干燥剂的干燥强度顺序为：氧化钡>无水高氯酸镁、氧化钙、氧化镁、氢氧化钾（熔融）、浓硫酸、硫酸钙、三氧化二铝>氢氧化钾（棒状）、硅胶、三水合高氯酸镁>氢氧化钠（熔融）、95%硫酸、氯化钙、氯化钙（熔融）>氢氧化钠（棒状）、高氯酸钡、氯化锌（棒状）、溴化锌>氯化钙>硫酸铜>硫酸钠、硫酸钾。若要除去大量水分，可先加入饱和氯化钙、碳酸钾或氯化钠溶液振摇，然后分去水相进行初步干燥，再加入以上干燥剂进行干燥。若需进

一步进行深度干燥，则需使用与水反应的干燥剂，如加入金属钠、金属钾、氯化钙等进行回流。

聚合体系的除氧也包括反应容器和反应物的除氧。反应容器的除氧通常通过反复地交替抽真空、充氮气，最后用氮气保护来实现。所用氮气必须具有高纯度，现在市面上所售的高纯氮的纯度可达 99.999%，可满足大多数的需要。如对除氧要求更高，则需使用高纯的氩气。使用惰性气体保护时应注意保持一定的惰性气体正压，以防止空气渗入体系。固体反应物的除氧可和反应容器的除氧同时进行，即将固体反应物加入反应容器中再反复地交替抽真空、通氮气数次。常用的液体反应物除氧方法有两种，一种是将液体反应物用液氮冷却冻结后，抽真空数分钟，然后充入氮气，移去液氮，使液体解冻。重复该操作 2~3 次；另一种是在氮气保护下，将氮气导管插入液体反应物底部边鼓泡边剧烈搅拌半小时以上。

### 1.3 单体的纯化与贮存

所有合成高分子化合物都是由单体通过聚合反应生成的，在聚合反应过程中，所用原料的纯度对聚合反应影响巨大，特别是单体，即使单体中仅含质量百分比为  $10^{-2}\%$ ~ $10^{-4}\%$  的杂质也常常会对聚合反应产生严重的影响。单体中的杂质来源是多方面的，以常用的乙烯基单体为例，所含的杂质来源可能包括以下几个方面。

- (1) 单体制备过程中的副产物 如苯乙烯中的乙苯，乙酸乙烯酯中的乙醛等。
- (2) 为防止单体在贮存过程中发生聚合反应而加入的阻聚剂 通常为醌类和酚类。
- (3) 单体在贮存过程中发生氧化或分解反应而产生的杂质 如双烯类单体中的过氧化物，苯乙烯中的苯乙醛等。
- (4) 在贮存和处理过程中引入的其他杂质 如从贮存容器中带入的微量金属或碱，磨口接头上所涂的油脂等。

单体的提纯方法要根据单体的类型、可能存在的杂质以及将要进行的聚合反应类型来综合考虑。不同的单体、不同的杂质，其适应的提纯方法就可能不同，而不同聚合反应类型对杂质提纯的要求也各有不同。如自由基聚合和离子聚合对单体的纯化要求就有所区别，即使同样是自由基聚合，活性自由基聚合对单体的纯化要求就比一般的自由基聚合要高得多。因此，很难提出一个通用的单体提纯方式，必须根据具体情况小心选择。

常用的单体提纯方法主要有以下几种：分馏、共沸、萃取蒸馏、重结晶、升华以及柱层析分离等。

对于一些不溶于水的液态单体，如苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯类等，为除去其中添加的少量酚类或胺类阻聚剂，只采用蒸馏的方法是不够的，因为这些阻聚剂常具有相当高的挥发性，蒸馏时难免随蒸汽带出。因此在纯化这些单体时，应先用稀碱或稀酸溶液进行处理以除去阻聚剂（酚类用稀碱，胺类用稀酸）。具体操作是在分液漏斗中加入单体及一定量的稀酸或稀碱溶液（通常为 10% 的溶液），经反复振荡后静置分层，除去水相，反复几次，直至水相无色，再用蒸馏水洗至水相中性，有机相用无水硫酸钠或无水硫酸镁等干燥后，再进行蒸馏。在蒸馏时，为防止单体聚合可加入挥发性小的阻聚剂，如铜盐或铜屑

等。同时为防止发生氧化，蒸馏最好在惰性气体保护下进行。对于沸点较高的单体，为防止热聚合应采用减压蒸馏。此外，根据聚合反应对单体的除水要求，在蒸馏时可加入适当的干燥剂再进行深度干燥（参见 1.2 相关内容），如加入  $\text{CaH}_2$  等回流一段时间后新蒸使用。

固态单体则多采用重结晶或升华的方法。如丙烯酰胺可用丙酮、三氯甲烷或甲醇等溶剂进行重结晶。

乙烯基单体在光或热的作用下易发生聚合反应，因此单体在贮存时必须采取一些保护措施。单体长期贮存时必须加入适当的阻聚剂，如醌、酚、胺、硝基化合物、亚硝基化合物或金属化合物等。对于多数的单体而言，通常加入 0.1%~1% 的对苯二酚或 4-叔丁基邻苯二酚就足以起到阻聚作用。但在聚合反应前需将这些阻聚剂除去。大多数经提纯后的单体可在避光及低温条件下短时间贮存，如放置在冰箱中；若需贮存较长时间，则除避光低温外还需除氧及氮气保护。实验室的通常作法是将提纯后的单体在氮气保护下封管再避光低温贮存。

## 1.4 常见引发剂（催化剂）的提纯

为使聚合反应顺利进行以及获得真实准确的聚合反应实验数据，对引发剂（催化剂）进行提纯处理是非常必要的，以下是一些常见引发剂（催化剂）的提纯方法。

### 1.4.1 过氧化苯甲酰（BPO）

过氧化苯甲酰常采用重结晶的方法提纯，但为防止发生爆炸，重结晶操作应在室温下进行。将待提纯的 BPO 溶于三氯甲烷，再加等体积的甲醇或石油醚使 BPO 结晶析出。也可用丙酮加 2 倍体积的蒸馏水重结晶。如将 5g 的 BPO 在室温下溶于 20mL 的  $\text{CHCl}_3$ ，过滤除去不溶性杂质，滤液滴入等体积的甲醇中结晶，过滤，晶体用冷甲醇洗涤，室温下真空干燥，贮于干燥器中避光保存。必要时可进行多次重结晶。

### 1.4.2 过氧化二异丙苯

用 95% 乙醇溶解，活性炭脱色后，冷却结晶。室温下真空干燥，避光保存。

### 1.4.3 过硫酸钾（KPS）或过硫酸铵（APS）

过硫酸钾（铵）中的杂质主要为硫酸氢钾（铵）和硫酸钾（铵），可用水重结晶除去。如将过硫酸盐用 40℃ 的水溶解（10mL/g），过滤，滤液冷却结晶。50℃ 真空干燥。置于干燥器中避光保存。

### 1.4.4 偶氮二异丁腈（AIBN）

可用丙酮、三氯甲烷或甲醇重结晶，室温下真空干燥，避光贮于冰箱中。如将 50mL 95% 的乙醇加热至接近沸腾，迅速加入 5g AIBN 溶解，趁热过滤，滤液冷却结晶。

### 1.4.5 四氯化钛

加少量纯净铜屑回流除色，然后在氮气保护下用全玻璃仪器蒸馏。

### 1.4.6 三氯化铝（无水）

在全玻璃仪器内于 4000~6600Pa 下氮气流中升华数次。



#### 1.4.7 三氟化硼乙醚 ( $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ )

加过量无水乙醚处理后，加氢化钙减压蒸馏。

#### 1.4.8 氯化亚铜 ( $\text{CuCl}$ )

溶于浓盐酸，再用水稀释沉淀，过滤，用乙醇和乙醚洗涤，真空干燥，保存于真空干燥器内或在氮气保护下封管保存。

## 1.5 常见溶剂的处理

通常的溶剂由于在其制备与贮存过程中难免会引入一些杂质，而且有些试剂在贮存过程中还需加入各种稳定剂，因此必要时，需在聚合反应前进行预处理。以下是几类常见溶剂的通用处理方法。

### 1.5.1 醇类

醇类溶剂中常见的杂质是醛、酮和水，可加少量金属钠回流 2h 后蒸馏，以除去其中的醛和酮。水也可用类似方法除去，但通常用金属镁来代替金属钠，因为镁反应后生成的是不溶性的氢氧化镁，更有利于反应完全。金属镁最好先用碘活化。

### 1.5.2 酯类

酯类溶剂中常见的杂质是对应的酸、醇和水。可先用 10% 左右的碳酸钠或氢氧化钠溶液洗涤，除去酸性杂质，再加氯化钙充分搅拌除去醇，然后加碳酸钾或硫酸镁干燥后蒸馏。

### 1.5.3 醚类

醚类溶剂中常见的杂质是对应的醇类及其氧化产物、过氧化物和水。可加入碱性高锰酸钾溶液搅拌数小时以除去过氧化物、醛类和醇类，然后分别用水和浓硫酸洗涤，水洗至中性，用氯化钙干燥，过滤，加金属钠或氢化铝锂回流蒸馏。在蒸馏醚类溶剂时特别要注意不能蒸干，以防止因过氧化物去除不彻底而发生爆炸，一般留下的残留液须占总体积的四分之一左右。

### 1.5.4 卤代烃

脂肪族卤代烃中常见的杂质是其制备原料氢卤酸和醇，芳香族卤代烃中常见的杂质是对应的芳香烃、胺或酚类。其处理方法是依次用浓硫酸、水、5% 碳酸钠或碳酸氢钠溶液洗涤，再用水洗至中性，氯化钙干燥后蒸馏，若需进一步除水，可加氢化钙回流蒸馏，注意不能用金属钠。

### 1.5.5 烃类

脂肪烃类溶剂先加浓硫酸摇动洗涤，至硫酸层几小时内不变色为止，再依次用水、10% 氢氧化钠溶液和水洗涤，无水氯化钙或硫酸钠干燥，过滤后加金属钠或五氧化二磷或氢化钙回流蒸馏。

芳香烃溶剂中最常见的杂质是对应的噻吩及一些含硫杂质，其处理方法是先用浓硫酸洗涤以除去上述杂质，为防止磺化，洗涤时温度最好保持在  $30^\circ\text{C}$  以下，然后依次用水、5% 的碳酸氢钠或氢氧化钠溶液洗涤，再水洗至中性，加氯化钙初步干燥后，可加五氧化二磷、钠或氢化钙等回流蒸馏进一步除去水。

## 1.6 聚合物的分离与提纯

在聚合反应完成后, 是否需要将聚合物进行分离后处理取决于聚合体系的组成及聚合物的最终用途。如本体聚合和熔融缩聚, 由于聚合体系中除单体外只有微量甚至没有外加的催化剂, 因此聚合体系中所含的杂质很少, 并不需要分离后处理程序。有些聚合物在聚合反应完成后便可直接以溶液或乳液形式成为商品, 因此也不需要分离后处理, 如有些胶黏剂和涂料等的合成。其他的聚合反应一般都需要把聚合物从聚合体系中分离出来才能应用。此外, 为了对聚合产物进行准确的分析表征, 在聚合反应完成后不仅需要对聚合物进行分离还需要进行必要的提纯。而且分离提纯还有利于提高聚合物的各种性能, 特别是一些具有特殊用途的聚合物, 如光、电功能高分子材料、医用高分子材料等, 对聚合物的纯度要求都相当高, 对于这类高分子, 分离提纯是必不可少的。

### 1.6.1 聚合物的分离

聚合物的分离方法取决于聚合物在反应体系中的存在形式, 聚合物在反应体系中的存在形式大致可分为以下几种:

(1) 沉淀形式 如沉淀聚合、悬浮聚合、界面缩聚等, 聚合反应完成后, 聚合物以沉淀形式存在于反应体系中, 这类聚合反应的产物分离比较简单, 可用过滤或离心方法进行分离。

(2) 溶液形式 如果聚合物以溶液形式存在于反应体系中, 聚合物的分离可有两种方法, 一是用减压蒸馏法除去溶剂、残余的单体以及其他的挥发性成分, 但该方法由于难以彻底除去引发剂残渣及聚合物包埋的单体与溶剂, 在实验室中一般很少使用, 但由于可进行大量处理, 因而在工业生产中多被采用; 另一种方法是加入沉淀剂使聚合物沉淀后再分离, 该方法常用于实验室少量聚合物的处理, 由于需大量沉淀剂, 工业生产较少用。

使用沉淀法时, 对沉淀剂有一定的要求。首先, 沉淀剂必须对单体、聚合反应溶剂、残余引发剂及聚合反应副产物(包括不需要的低聚物)等具有良好的溶解性, 但不溶解聚合物, 最好能使聚合物以片状而不是油状或团状沉淀出来。其次沉淀剂应是低沸点的, 且难以被聚合物吸附或包藏, 以便于沉淀聚合物的干燥。

沉淀时通常将聚合物溶液在强烈搅拌下滴加到4~10倍量的沉淀剂中, 为使聚合物沉淀为片状, 聚合物溶液的浓度一般以不超过10%为宜。有时为了避免聚合物沉淀为胶体状, 需在较低温度下操作或在滴加完后加以冷冻, 也可以在沉淀剂中加入少量的电解质, 如氯化钠或硫酸铝溶液、稀盐酸、氨水等。此外, 长时间的搅拌也有利于聚合物凝聚。

如果聚合物对溶剂的吸附性较强或易在沉淀过程中结团, 用滴加的方法通常难以将聚合物很好地分离, 而需将聚合物溶液以细雾状喷射到沉淀剂中沉淀。

(3) 乳液形式 要把聚合物从乳液中分离出来, 首先必须对乳液进行破乳, 即破坏乳液的稳定性, 使聚合物沉淀。破乳方法取决于乳化剂的性质, 对于阴离子型乳化剂, 可用电解质如NaCl、AlCl<sub>3</sub>、KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等的水溶液作为破乳剂, 其中尤以高价金属盐的破乳效果最好。如果酸对聚合物没有损伤的话, 稀酸如稀盐酸等也是非常不错的破乳剂。所