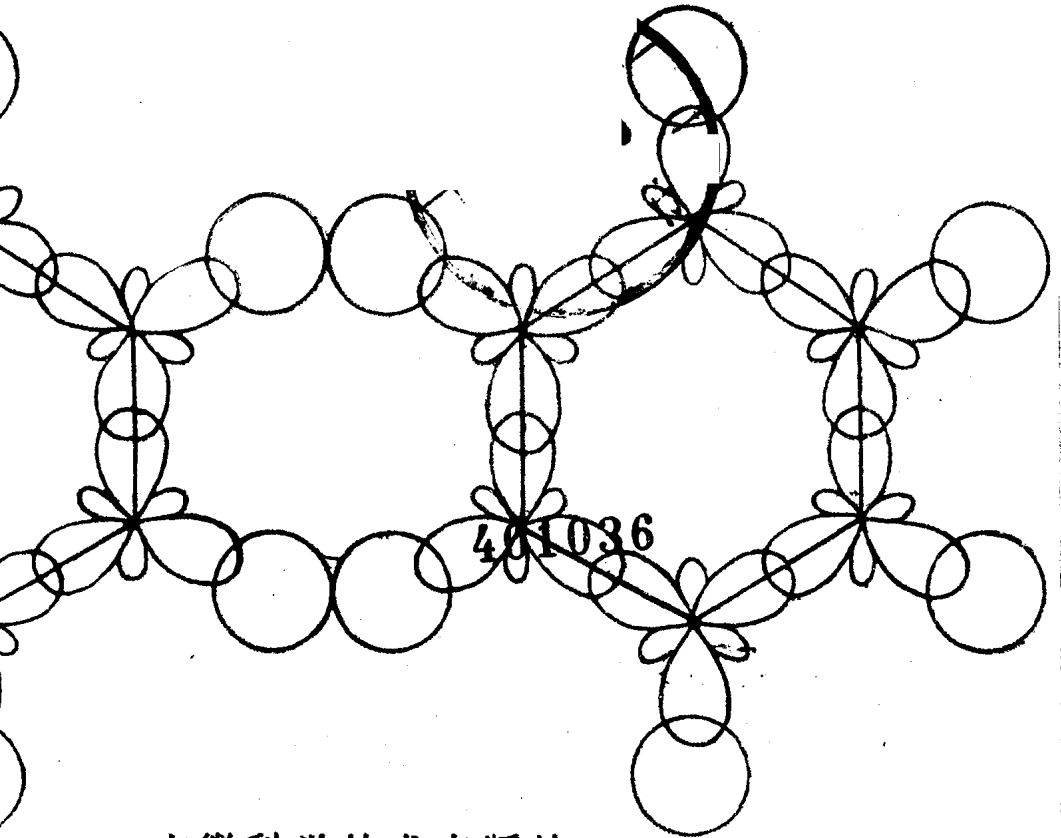


高分子化学实验

安徽科学技术出版社

高分子化学实验

吴承佩 周彩华 梁方星



安徽科学技术出版社

前 言

随着高分子科学的发展，高分子材料日益广泛地应用于各个部门，高分子合成技术也有了多方面令人瞩目的进展。

高分子化学实验课是许多院校化学系有关专业学生的必修课。多年来，开设这门课程的各院校都希望能有一本比较适合我国国情、使用面广、内容丰富、能反映现代合成实验技术水平的教学用书。从事高分子化学研究的人员和某些生产部门的有关人员也需要这样一种较为实用的参考书。

中国科学技术大学高分子化学教研室、南京大学高分子教研室、南开大学高分子教研室的许多同志在多年从事高分子化学实验课教学过程中，积累了较为丰富的经验，编写过多种类型的实验教材。正是在这样的基础上我们能够完成本书的编写工作。

在编写时，我们力求做到：立足国内，即所述试剂、仪器、设备都是国内易得到的；选材广泛；基础实验与综合性研究性实验并重。全书的第一部分首先对聚合物实验室制备的一般方法作了概括性介绍。为了方便不同类型的课程选用，第二部分共选入60个实验，其中制备实验51个，动力学实验9个。每个实验都系统地包括了6个条目，这将有利于组织教学并便于读者参考。书的第三部分是合成实验中常用的纯化、分析测试方法20条。附录中列入常用数据表21个。

限于我们的水平和经验，书中难免有错误和不足之处，欢迎读者指正。

参加本书编写工作的主要有中国科技大学吴承佩、南京大学周

彩华、南开大学栗方星。宗惠娟同志(中国科大)和余学海同志(南京大学)分别校阅了全部和部分书稿。在编写过程中得到各校的系、室领导和众多同志的鼓励、支持和帮助,在此一并表示感谢。

编者

1987年12月

目 录

第一部分 聚合物实验室制备的一般方法	1
一、试剂纯化和仪器的洗涤与干燥.....	1
二、聚合反应装置和反应条件的控制.....	5
三、聚合反应追踪、聚合物纯化鉴定.....	16
四、实验室安全、实验记录和报告.....	20
第二部分 合成实验	24
实验一、甲基丙烯酸甲酯铸板聚合.....	24
实验二、甲基丙烯酸甲酯本体聚合反应速率的定性观测.....	26
实验三、丙烯酰胺水溶液聚合.....	29
实验四、醋酸乙烯酯溶液聚合及其官能团反应——聚乙烯醇的制备.....	32
实验五、氯乙烯悬浮聚合.....	36
实验六、悬浮聚合法制备有机玻璃模塑粉.....	41
实验七、强酸型阳离子交换树脂的制备及其交换量的测定.....	43
实验八、强碱型阴离子交换树脂的制备及其交换量的测定.....	50
实验九、除酚吸附树脂的制备.....	55
实验十、氧化还原体系引发苯乙烯乳液聚合.....	60
实验十一、醋酸乙烯酯乳液聚合——白乳胶的制备.....	64
实验十二、丙烯酸乳液压敏胶的合成.....	66
实验十三、苯乙烯—顺丁烯二酸酐共聚及其共聚物组成的测定.....	70

实验十四、膨胀计法测定苯乙烯本体聚合反应速率·····	73
实验十五、苯乙烯乳液聚合速率的测定·····	76
实验十六、折光法测定本体聚合反应程度·····	83
实验十七、自动记录膨胀仪测定苯乙烯全聚合的转化率和 时间的关系·····	87
实验十八、偶氮二异丁腈分解速率的测定·····	91
实验十九、芳香叔胺引发丙烯酸腈聚合反应速率·····	96
实验二十、苯乙烯溶液聚合链转移常数的测定·····	100
实验二十一、苯乙烯—甲基丙烯酸甲酯共聚合反应竞聚率 的测定·····	103
实验二十二、尼龙—66的制备·····	109
实验二十三、端羟基聚己二酸乙二醇酯的合成·····	114
实验二十四、不饱和聚酯树脂和玻璃纤维增强塑料的制备 ·····	116
实验二十五、环氧树脂的制备·····	122
实验二十六、丁醇醚化三聚氰胺甲醛树脂的制备·····	126
实验二十七、癸二酰氯的制备及界面缩聚法制备尼龙-610 ·····	130
实验二十八、聚醚聚氨酯弹性体的合成·····	134
实验二十九、聚醚聚氨酯泡沫塑料的制备·····	137
实验三十、紫外光(辐射)固化丙烯酸聚氨酯的合成·····	140
实验三十一、氧化偶合聚合——聚2,6-二甲基-1,4-苯撑醚 的制备·····	143
实验三十二、己内酰胺封管聚合·····	147
实验三十三、羟基封端聚ε-己内酯的合成·····	150
实验三十四、酚醛缩聚反应动力学·····	153
实验三十五、正丁基锂的制备及分析·····	158
实验三十六、苯乙烯在正丁基锂催化下的负离子聚合·····	162
实验三十七、用萘钠催化的分子量窄分布聚苯乙烯的合成	

.....	167
实验三十八、二苯甲酮钠(钾)引发苯乙烯负离子聚合.....	173
实验三十九、甲基丙烯酸甲酯负离子聚合及其红外光谱测定.....	176
实验四十、苯乙烯—甲基丙烯酸甲酯—丙烯腈负离子嵌段共聚合.....	183
实验四十一、苯乙烯正离子聚合.....	187
实验四十二、环氧丙烷在三氟化硼乙醚溶液催化下正离子聚合.....	191
实验四十三、四氢呋喃的正离子开环聚合.....	195
实验四十四、三聚甲醛的正离子开环聚合.....	199
实验四十五、正离子开环共聚合制备双羟端基聚醚.....	202
实验四十六、八甲基环四硅氧烷正离子乳液聚合速率测定.....	205
实验四十七、聚乙烯醇缩丁醛的制备.....	210
实验四十八、淀粉接枝聚丙烯腈及其产物的水解.....	213
实验四十九、本体—悬浮法制备橡胶接枝改性聚苯乙烯.....	217
实验五十、辐照法在聚乙烯膜上接枝聚丙烯酸.....	220
实验五十一、光敏树脂——聚乙烯醇肉桂酸酯的制备.....	223
实验五十二、液体感光树脂的光固化.....	229
实验五十三、有机玻璃的解聚.....	232
实验五十四、 α -氯基丙烯酸乙酯胶粘剂的合成.....	235
实验五十五、一种结构型厌氧胶的制备.....	242
实验五十六、超高吸水性材料——低交联度聚丙烯酸钠的合成.....	246
实验五十七、聚均苯四酰亚胺的合成.....	248
实验五十八、室温硫化硅橡胶的制备.....	251
实验五十九、实验室制备甲基硅油.....	257
实验六十、有机锡聚合物的制备.....	259

第三部分 常用纯化技术和分析测试方法	263
一、甲基丙烯酸甲酯的精制.....	263
二、苯乙烯的精制.....	264
三、丙烯腈的精制.....	264
四、丙烯酰胺的精制.....	265
五、环氧丙烷的精制.....	266
六、醋酸乙烯酯的精制.....	266
七、偶氮二异丁腈的精制.....	267
八、过氧化苯甲酰的精制.....	267
九、过硫酸钾的精制.....	268
十、碳碳双键含量的测定.....	268
十一、酸值的测定.....	270
十二、羟值的测定.....	271
十三、环氧值的测定.....	272
十四、醇解度的测定.....	274
十五、缩醛度的测定.....	274
十六、游离异氰酸酯基的测定.....	276
十七、氯含量的测定.....	277
十八、大孔树脂几个物理参数的测定.....	278
十九、苯酚的分析方法.....	280
二十、聚甲醛的热稳定性测定.....	282
附录 常用数据表	284
一、常用单体的物理常数.....	284
二、常用溶剂的物理常数.....	286
三、一些聚合物的溶剂和沉淀剂(非溶剂).....	292
四、若干单体及其聚合物的密度.....	294
五、一些单体及其均聚物的折光指数.....	295

六、一些加热浴使用液体的沸点(或使用温度)·····	296
七、常用冷却剂的配制·····	297
八、离子型聚合中常用的试剂干燥剂·····	297
九、一些干燥剂的干燥效率·····	298
十、可用于干燥气体的干燥剂·····	299
十一、可用于干燥液体的干燥剂·····	299
十二、常用引发剂分解速率常数、活化能及半衰期·····	300
十三、常用氧化还原引发剂·····	305
十四、氧化还原引发剂分解反应及活化能·····	305
十五、常用光敏剂·····	306
十六、乳化剂及其临界浓度·····	307
十七、几种溶剂(或调节剂)的链转移常数(60°C)·····	309
十八、在均聚反应中单体的链转移常数 C_M 值·····	310
十九、几种引发剂的链转移常数 C_I 值·····	311
二十、共聚反应中几种常见单体的竞聚率·····	312
二十一、常用气体钢瓶的颜色标记·····	313

第一部分 聚合物实验室制备的一般方法

一、试剂纯化和仪器的洗涤与干燥

实验室内制备聚合物，可以通过各种聚合反应来实现。所有聚合反应的一个共同特点是对杂质非常敏感。因此，在聚合物的制备过程中，须特别注意对试剂的纯度要求，并采取相应的方法来纯化试剂，才能够高产率地获得高分子量的聚合物。

1. 单体的精制与贮存

单体是指在聚合反应中用以形成聚合物的低分子物质。在聚合反应中，单体的纯度非常重要，有时数量级仅为 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ 的杂质存在也会大大影响反应进程和产物的质量。因此，在反应前检验所用单体的纯度，并采取相应的纯化措施常常是必不可少的步骤。

单体中的杂质来源一般有以下三个方面：一是单体的制备反应过程中产生的副产物。无论是烯类单体，还是缩聚反应用的官能团单体，在其制备分离过程中，或多或少会残留一些副产物。但作为试剂级的商品单体，这部分杂质的影响并不十分重要；二是为了防止某些单体(烯类)在运输和贮存过程中发生聚合，常加入少量的阻聚剂(稳定剂)。这种人为加入的阻聚剂在单体使用之前通常要除去。三是在单体存放和转移过程中引入的杂质(如水分、容器的污染等)以及单体存放过程中自身氧化、分解或聚合的产物(如双烯中的过氧化物，苯乙烯中的苯乙醛，丙烯腈中的氰化氢等)。

单体的类型和单体的原有纯度往往是不同的，不同类型的聚合反应对于单体纯度的要求也常常不同，所以不可能有精制单体的完

全统一的方式。如自由基聚合反应，可以在大量水介质中进行悬浮聚合和乳液聚合，而对于离子型聚合和配位聚合，少量的水、醇等都将显著地影响反应的进行。在用 BF_3 催化异丁烯的正离子聚合和用烷基铝催化的配位聚合反应中，微量的水可以起到助催化剂的作用。然而稍过量的水却会使催化剂失效，或者水与活性链链端反应成为链终止剂。这样，自由基聚合反应和配位聚合反应对单体中的含水量就会有完全不同的要求。因而单体的纯化只能根据实际要求选择适当的方法。

聚合反应中所用的单体、引发剂、溶剂和其它助剂多数是低分子量的有机化合物。其纯化和精制方法也就和纯化其它的有机化合物相类似。固体单体多用重结晶或升华的方法，如制备聚酰胺-66所用的单体己二酸和己二胺，制备不饱和聚酯用的酸酐以及丙烯酰胺等都采用重结晶的方法来进行纯化。

大部分烯类单体在贮存和运输过程中加入的少量（几到几百ppm）的酚类、胺类、硝基化合物等阻聚剂，由于它们都具有一定的挥发性，若单纯采用蒸馏的方法，很难将它们完全除尽，常会有少部分阻聚剂进入新蒸的单体中。要彻底除去这些阻聚剂，可用稀碱或稀酸先行洗涤非水溶性单体，使阻聚物质与碱或酸作用后而进入水相中并与单体相分离。分离出的单体经反复水洗并干燥后，进行常压或减压蒸馏就可以获得不含阻聚剂的单体。但有时在最后一步的蒸馏操作中，为防止被蒸单体在蒸馏瓶中发生热聚合，还需要先加入少量 CuCl 等挥发性小的阻聚剂再进行蒸馏。蒸馏沸点较高的单体时，为了避免在蒸馏过程中发生热聚合，总是采用减压蒸馏的方法。为减少单体的热氧化反应和降低纯化单体中的溶解氧，蒸馏操作常在惰性气体（如 N_2 ）的保护下进行。在惰性气氛下经过多次减压蒸馏，可以得到高纯度的单体。例如在 N_2 保护下，⁵以铜屑作为阻聚剂，进行多次蒸馏，可得到能用于离子型聚合的单体。

若要除去烃类单体中微量的水分，可将单体与活性氧化铝、金属氢化物或碱金属先一起进行回流而后蒸出单体。

单体中若含有作为杂质存在的直链烯烃时，可用浓硫酸洗涤除去。

特别高纯的单体也可以用预聚合的方法得到。用加热、辐射或必要时加入引发剂的方法使已经初步纯化的单体进行聚合，至转化率达10~20%时在惰性气体保护下将未聚合的单体蒸馏出来。因为这时体系中的绝大部分杂质已被引发剂或聚合物活性链作用掉了，这就保证了蒸出的单体具有很高纯度。

要测定单体的纯度，在单体中所含杂质质量很小的情形下并不是一件十分容易的事情，因为这时诸如沸点、折光指数等物理常数的测定往往不足以反映微量杂质的存在。气相色谱分析常常能获得令人满意的结果。

在进行聚合反应动力学研究的实验中，要确定所用单体是否存在有害杂质，最有把握的方法是进行试验性聚合。即将单体反复多次精制，直到在相同的条件下所得的聚合实验结果完全一致。这时可以认为有害杂质已经完全除尽。

实验中所用单体应在临用前加以纯化，纯化后及时使用，一时未用完的单体，可暂时存放于冰箱内，最好同时充 N_2 避光保存。在精制后短期内还不准备使用的烯类单体，需要加入0.1~1%的阻聚剂(常用对苯二酚)再保存。

2. 溶剂和引发剂的精制

对于单体的纯度标准，即对于有害杂质的含量要求，应同样适用于聚合反应中所用的各种溶剂和其它稀释剂。这些试剂也需要进行必要的纯化处理。一般可参照有机化学中有机试剂的纯化方法。对于离子型聚合或配位聚合中的溶剂，常将它们从过量的催化剂中蒸出。例如四氢呋喃从萘钠中蒸出，苯从丁基锂中蒸出。

自由基型引发剂是一些有机或无机小分子化合物，它们很容易裂解成为自由基。典型的自由基引发剂如过氧化苯甲酰(BPO)和偶氮二异丁腈(AIBN)的纯化方法常常选择重结晶，重结晶操作可以在甲醇或其它一些适宜的溶剂中进行。经过重结晶的引发剂应在

较低温度下真空干燥。

离子型催化剂有正离子催化剂和负离子催化剂二类。负离子型催化剂如碱金属烷基锂、萘钠，二苯甲酮二钠等常常含有金属—碳键，这种金属—碳键极易被 H_2O 、 CO_2 、 O_2 、醇、胺和酸类破坏。正离子型催化剂除质子酸外还有非质子路易斯(Lewis)酸，尽管这些路易斯酸需要有痕量的 H_2O 、 HCl 等作为共催化剂，但稍过量的这类物质的存在却会抑制反应的进行。所以对于这些催化剂都应有较高的纯度要求。

催化剂和引发剂都应保存于阴凉干燥的暗处。

常见单体及引发剂的纯化方法可参见本书第三部分。

3. 仪器的洗涤和干燥

在合成聚合物的实验过程中，洗涤和干燥仪器是一件十分重要而又是比较费时的工作，仪器的洁净与否往往能影响实验的成败。和大多数的无机及有机化学实验相比，聚合物合成实验对仪器的洁净程度有着更高的要求。

盛放过聚合产物的容器往往比较难洗，而搁置过久则更加难洗，因而一定要养成器具用完及时清洗的好习惯。清洗仪器的原则是先尽量除尽聚合物。一般是每次只加少量溶剂，非磨口仪器可用毛刷和去污粉擦洗。对于那些用一般酸碱难除尽的残留物，或污染面不易触及的玻璃仪器(如容量瓶、膨胀计)，洗液是相当有效的清洗剂。用热硝酸或热洗液来洗涤效果更好，但必须注意安全操作，可将装有洗液的容器放在搪瓷盘或不锈钢盘中于烘箱内加热。或在通风橱中于水浴上加热盛有硝酸的容器，而后再用水反复冲洗干

后的仪器可以晾干或烘干，烘干仪器除烘箱外，可以倒置

干燥器的使用也很普遍。临时急用的仪器常用电吹

机吹干。用超声波水洗过的器皿可以加速吹干过程。

对于某些实验装置，可以在装置调装好以后，

用真空干燥器内内壁吸附的水汽。

二、 聚合反应装置和反应条件的控制

1. 反应器

大部份聚合反应需在有搅拌、回流和通保护气体的条件下进行，有时还需附有测温、加料及取样装置。象这样一些反应最好是在各种多口反应瓶中(见图1-1)进行。实验室中较为通用的是三口瓶和四口瓶，反应瓶容量的大小可根据需要加以选择。

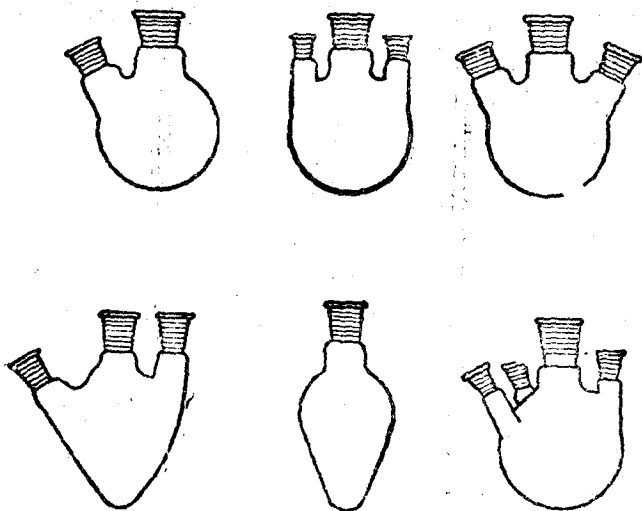


图1-1 几种单口和多口反应瓶

上下可拆卸的聚合反应釜的用途基本上和多口反应瓶相同，使用聚合釜的好处在于能较为方便地清除釜内坚韧聚合物或聚合物凝胶。

进行聚合反应动力学研究用的膨胀计(见图1-3)也是一类重要的聚合反应器，它的形式有多种，但基本上都是由反应容器和细长的刻度毛细管组成。一支好的膨胀计应具有操作方便，不易泄漏等

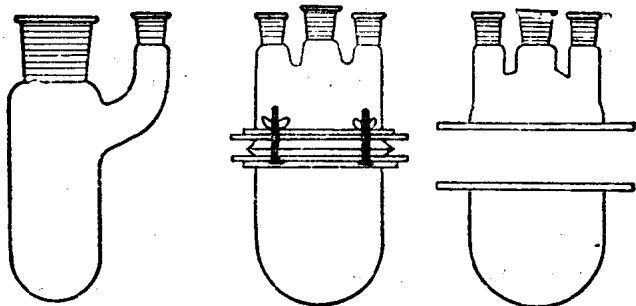


图1-2 聚合反应釜

特点。膨胀计可以直接测量聚合反应体系的体积收缩，从而计算出反应过程中单体的转化率。

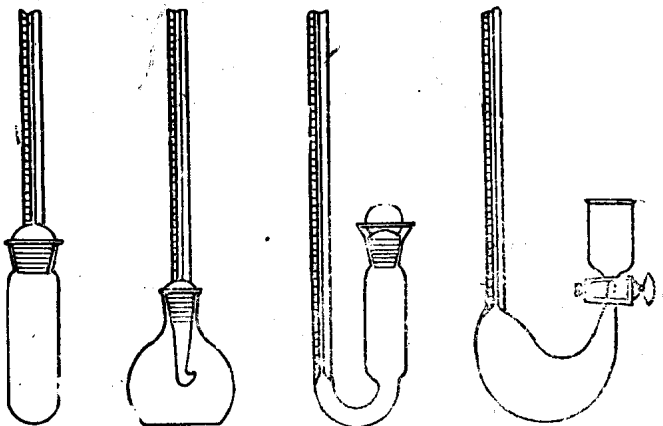


图1-3 几种形式不同的膨胀计

固体和液体状态的单体自由基聚合反应及某些缩聚反应还可以在封管或带翻口橡皮塞的聚合管(见图1-4)中进行,这时反应操作简单而且可以在隔绝外界气氛的条件下进行反应。

封管应选用硬质壁厚均匀的玻璃管制作。在向封管中装料的过程中应避免物料沾污封管的颈部。需要在惰性气氛下进行的封管反应,在封管前要先进行抽真空通 N_2 处理。对于容易挥发的液体,还

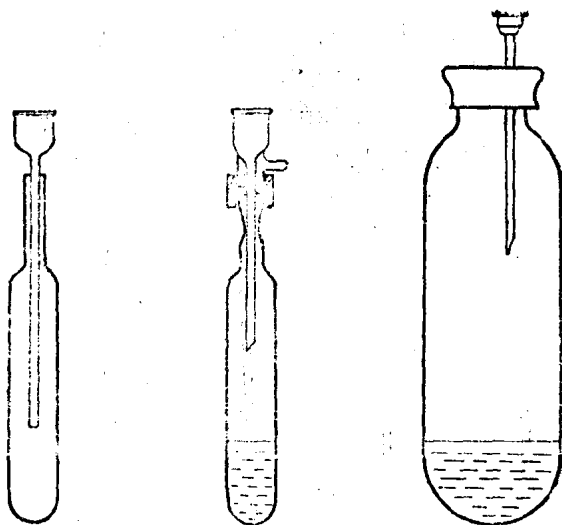


图1-4 封管 带翻口塞的聚合管

应将装好物料的封管冷却到一定温度之下，再进行抽真空通 N_2 操作。最后在管内处于真空条件下封管。封完后，在封口附近进行退火处理以便消除应力。

使用带翻口橡皮塞的聚合管，液体状态的物料可以用注射器针头加入。通过针头进行抽真空通 N_2 处理也很方便。制作这种聚合管时应使管口与相应的翻口塞紧密配合。翻口塞在使用前先进行清洗和干燥。为防止漏气，最好选用较细的针头。针头抽出后在针孔处涂上少许密封胶可以收到更好的密封效果。

2. 搅拌器

为了使反应各组分充分混合均匀，在反应过程中避免发生局部过热现象，许多反应需要在搅拌的条件下进行。对于少量反应的操作可以使用磁力搅拌器，磁力搅拌器的搅拌子有棒状、双锥状、椭球状等几种。前二种仅适用于平底的反应器(如锥形瓶、烧杯等)，后一种可用于圆底反应容器。

当反应物用量较多或反应体系的粘度较大时，磁力搅拌器就不

起作用。这时可选用形式不同的棒状搅拌器(见图1-5)。简单的搅拌棒多由玻璃棒制作,用不锈钢制作的搅拌棒也颇受使用者欢迎。搅拌棒的搅拌头可根据不同的使用条件做成各种各样的形状。其中叶片式、蛇形、小螺旋浆式及锚式搅拌头比较常用。

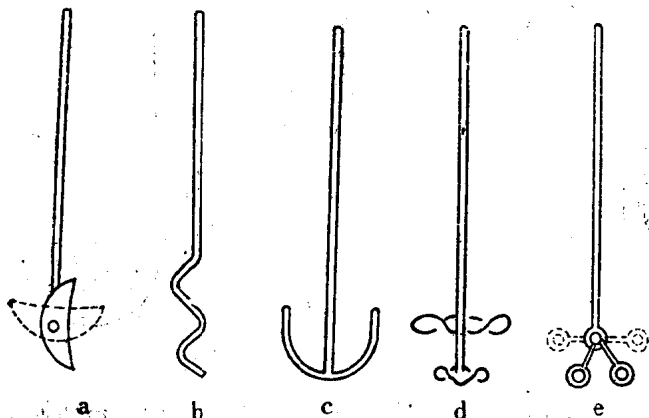


图1-5 常用的几种搅拌棒

a——活动叶片式; b——蛇形; c——锚式; d——浆式; e——吊环式

搅拌器和反应器接口处的搅拌套管兼有导向和密封作用(见图1-6)。除常用的标准磨口套管外,一支安装在橡皮塞中管径适中的玻璃管也是一种良好的导管。用一段内径刚好能与搅拌棒紧配的橡皮管,套接住导管和搅拌轴,可以起到一定密封作用。

常压搅拌可以使用液封(汞封或甘油封)。若采用精密的磨砂套管(可将普通的注射器截去底部后代用),使用时在磨砂部位滴上少许蓖麻油或石蜡油作为润滑剂,可收到比较理想的传动和密封效果。

各种搅拌器都应有调速控制。安装时,应使搅拌电机的轴和搅拌棒的轴处于同一条直线上。用两节真空橡皮管中间加一段玻璃棒来连接电机的轴和搅拌轴,不仅可以使搅拌棒转动灵活,而且可以减少搅拌棒和套管间的磨擦。