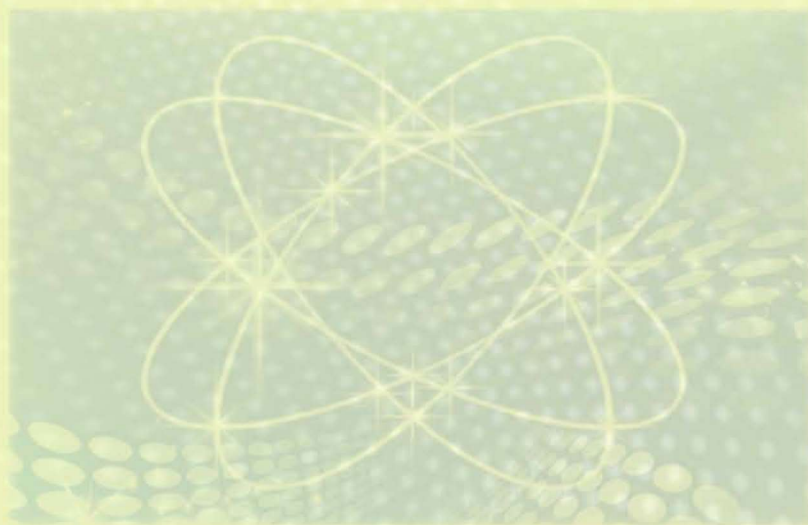


高分子化学与物理实验

支俊格 叶彦春 龙海涛 编著



北京理工大学出版社

高分子化学与物理实验

支俊格 叶彦春 龙海涛 编著

 北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学与物理实验 / 支俊格, 叶彦春, 龙海涛编著. — 北京: 北京理工大学出版社, 2019. 8

ISBN 978 - 7 - 5682 - 7444 - 9

I. ①高… II. ①支… ②叶… ③龙… III. ①高分子化学 - 化学实验 - 高等学校 - 教材②高聚物物理学 - 实验 - 高等学校 - 教材 IV. ①O63 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 179605 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 /

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 10.75

字 数 / 253 千字

版 次 / 2019 年 8 月第 1 版 2019 年 8 月第 1 次印刷

定 价 / 38.00 元

责任编辑 / 王玲玲

文案编辑 / 王玲玲

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 李志强

高分子科学是一门理论与实验结合紧密的学科，高分子化学与高分子物理实验对高分子学科的理论研究与发展起到了积极的推动作用。其中，高分子化学与物理实验是一门重要的基础课程。学生通过高分子合成实验、结构表征、性能测试等实验内容的学习与训练，系统掌握高分子实验基本原理和实验操作技能，更好地理解高聚物合成机理与实施方法、聚合物结构与性能间的构效关系，加深理解高分子化学与物理的基本科学原理，掌握高分子实验技能和实验技巧，增强解决化学实际问题的能力及思维创新能力。

本书根据作者在教学科研一线多年的工作经验，并参考了兄弟院校的高分子化学、高分子物理理论教材，高分子化学实验、高分子物理实验和高分子科学实验等实验类教材中典型实验内容，在《高分子化学与物理实验》内部讲义的基础上编写的。本书将高分子化学与高分子物理实验有机地结合在一起，既包括高分子合成中基础的、经典的实验，如典型的自由基聚合、共聚合、离子聚合、配位聚合、缩合聚合实验及高分子化学反应等内容；又涵盖聚合物性能测试的高分子物理实验，如结构测试的红外光谱法、X射线衍射法、相对分子质量及相对分子质量分布测定的凝胶渗透色谱法、黏度法等，聚集态结构表征的偏光显微镜法、扫描电镜法，热性能及力学性能表征的热重法、差热扫描量热法及动态黏弹谱法等；还包含了结合聚合物合成与性能测试的综合型实验，如原子转移自由基聚合及“活性”聚合机理的探讨、热致液晶共聚酯的制备及其结构与液晶性能的测试、SBS热塑性弹性体的制备及其性能测试等内容。将聚合物的设计合成、结构表征、结构与性能间构效关系研究的实验有机结合在一起，使学生对高分子科学类实验有系统、全面的认识，提高学生对高分子化学与物理学科的兴趣，使学生在科学研究方法上得到初步的综合训练，提高创新科研素质。

在本书的编写中，叶彦春负责高分子化学部分实验的收集与整理工作；龙海涛负责高分子物理部分实验的收集与整理工作；支俊格负责综合型实验及部分高分子化学和高分子物理实验的收集与整理工作，并负责全书的统稿与审定工作。本书的编写得到了北京理工大学教务处和化学与化工学院的大力支持，在此深表感谢。

由于编者水平所限，书中难免会有疏漏与不足之处，恳请大家批评指正。

目 录

CONTENTS

第 1 章 实验室基础知识与安全规程	001
1.1 高分子化学与物理实验的学习要求	001
1.1.1 实验预习及其要求	001
1.1.2 实验操作及记录	001
1.1.3 实验报告的内容及要求	002
1.2 高分子化学与物理实验安全守则	003
1.2.1 实验室安全守则	003
1.2.2 实验室事故的预防与处理	003
1.2.3 实验仪器设备的安全使用	004
第 2 章 高分子化学实验	010
2.1 聚合反应机理	010
2.1.1 链式聚合机理	010
2.1.2 逐步聚合机理	014
2.2 聚合反应实施方法	015
2.2.1 链式聚合反应实施方法	015
2.2.2 逐步聚合（缩聚）反应实施方法	017
2.3 单体与引发剂的纯化精制	018
2.3.1 单体的纯化	019
2.3.2 引发剂的精制	022
2.4 高分子化学实验	023
实验一 膨胀计法测定甲基丙烯酸甲酯的本体聚合速率	023
实验二 甲基丙烯酸甲酯的自由基本体聚合——有机玻璃板的制备	026
实验三 乙酸乙烯酯的溶液聚合	028
实验四 丙烯腈的沉淀聚合	030

实验五 苯乙烯的悬浮聚合·····	031
实验六 乙酸乙烯酯的乳液聚合·····	033
实验七 自由基共聚竞聚率的测定·····	036
实验八 苯乙烯与马来酸酐的交替共聚·····	039
实验九 苯乙烯的阳离子聚合·····	042
实验十 苯乙烯的阴离子聚合·····	045
实验十一 苯乙烯的配位聚合·····	048
实验十二 己内酰胺的阴离子开环聚合·····	051
实验十三 界面缩聚制备尼龙-66 ·····	053
实验十四 溶液缩聚制备聚己二酸乙二酯·····	056
实验十五 线形酚醛树脂的制备·····	058
实验十六 聚醚型聚氨酯弹性体的合成·····	060
实验十七 聚乙酸乙烯酯的醇解反应——聚乙烯醇的制备·····	062
实验十八 聚乙烯醇的缩醛化反应·····	064
第3章 高分子物理实验 ·····	067
3.1 聚合物的多级结构 ·····	067
3.2 聚合物的相对分子质量及其分布 ·····	069
3.3 聚合物的性能评价 ·····	069
3.4 高分子物理实验 ·····	071
实验十九 聚合物的逐步沉淀分级·····	071
实验二十 黏度法测定聚合物的相对分子质量·····	074
实验二十一 凝胶渗透色谱法测定聚合物相对分子质量及相对分子质量分布·····	078
实验二十二 红外光谱法测定聚合物的结构·····	080
实验二十三 X射线衍射法测定聚合物的晶体结构·····	084
实验二十四 偏光显微镜法观察聚合物结晶形态·····	089
实验二十五 密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度·····	092
实验二十六 扫描电子显微镜观察聚合物的微观结构·····	095
实验二十七 聚合物的热稳定性能测试·····	097
实验二十八 差示扫描量热法测定聚合物的热力学转变·····	099
实验二十九 膨胀计法测定聚合物的玻璃化温度·····	105
实验三十 聚合物温度-形变曲线的测定·····	107
实验三十一 动态黏弹谱法测定聚合物的动态力学性能·····	110
第4章 综合实验 ·····	115
实验三十二 聚丙烯酰胺的制备及其相对分子质量测定·····	115
实验三十三 丙烯酸酯乳液压敏胶的制备·····	119
实验三十四 强酸型阳离子交换树脂的制备及其性能研究·····	123
实验三十五 甲基丙烯酸丁酯的原子转移自由基聚合·····	127

实验三十六 聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 热塑性弹性体的制备	131
实验三十七 热致液晶共聚酯的制备及性能研究	134
实验三十八 双酚 A 环氧树脂的合成及性能测定	140
实验三十九 聚酰亚胺类高分子薄膜的制备及性能测试	143
附 录	146
附录 1 常见聚合物的英文名称及缩写	146
附录 2 常用引发剂的半衰期	147
附录 3 常见单体的链转移常数	148
附录 4 自由基共聚合竞聚率	150
附录 5 常用加热液体介质的沸点	151
附录 6 常用冷却剂的配制及适用温度	151
附录 7 聚合物分级用的溶剂及沉淀剂	152
附录 8 常用干燥剂的性质	153
附录 9 常用的密度梯度管溶液体系	154
附录 10 结晶聚合物的密度	155
附录 11 聚合物的玻璃化温度和熔点	155
附录 12 1836 稀释型乌氏黏度计毛细管内径与适用溶剂 (20 ℃)	157
附录 13 聚合物特性黏数-相对分子质量关系参数	157
参考文献	159

第 1 章

实验室基础知识与安全规程

1.1 高分子化学与物理实验的学习要求

高分子化学与物理实验包含高分子合成制备及高分子性能测试等方面的内容，是一门独立的具有自然科学特征的实验课程。既包括高分子合成中基础的、经典的实验，又包括聚合物性能测试的高分子物理实验，以及结合高聚物合成与性能测试的综合型实验等。因此，要求实验者必须以实事求是的科研态度对待实验中的每一个细节，如预习、实验记录、实验报告等环节，对每个环节都有不同的要求。

1.1.1 实验预习及其要求

在每次实验前，都必须要对所做的实验认真预习，撰写完整的预习报告。通过预习，了解实验的目的和意义，理解实验原理（包括聚合机理、聚合的实施方法、高分子性能的测试原理及结构与性能之间的构效关系等），熟知实验中所用到的仪器装置的使用、药品的物化性质及使用注意事项、单体和引发剂的纯化方法等，知道每一步操作的目的及注意事项，掌握整个实验过程和操作流程及实验的关键点，并能够关注实验中可能出现的问题及相应的解决预案。

预习报告要简明扼要，具体包括：

- (1) 实验原理：实验基本原理的简述及反应式。
- (2) 仪器装置示意图：本实验的仪器装置示意图，要注意细节。
- (3) 实验药品：实验用到的药品理化参数要事先查阅，包括化学药品的物理化学性质、毒性与腐蚀性，着重了解其安全使用的注意事项。
- (4) 仪器设备：熟悉测试仪器设备的操作规程。
- (5) 实验步骤：实验过程的具体操作步骤，根据需要可以用框图、箭头或流程图的形式描述。注意实验操作的先后顺序、投料的先后及相应溶液的配制。
- (6) 实验中可能存在的危险及预防措施。

1.1.2 实验操作及记录

实验过程中，必须按照实验规程认真操作，如实记录实验条件、实验现象及实验数据，

实验记录要与操作步骤一一对应，内容简明扼要，条理清晰。

(1) 按照实验要求及实验预习内容装配实验装置，按拟定的步骤进行操作实验，加入原料并调节实验条件。

(2) 如实记录实验时所有原料（单体、引发剂、溶剂及各种助剂等）的加入量、表观形态（颜色、形状、是否纯化处理等）及投料顺序、投料时的温度等。

(3) 如实记录实验过程中出现的各种现象，如溶液颜色的变化、溶液黏度的变化、溶解性的变化等。

(4) 在高性能测试实验中，要提前熟知实验仪器设备的操作规程、实验条件及注意事项，按照操作规程进行聚合物样品的性能测试，并如实记录各种性能测定时的实验条件及得到的实验数据。测试完成后，按照操作要求关闭仪器设备。

(5) 实验过程中要仔细观察，勤于思考；认真分析实验中出现的各种现象，尤其是遇到与理论不符的实验现象时，更要积极思考，并主动与老师或同学讨论，分析其中的原因并找到合理解决方案。

(6) 实验结束后，拆除实验装置，清理实验台面，清洗玻璃仪器，按要求处理废弃试剂、回收实验产品。

1.1.3 实验报告的内容及要求

实验完成后，整理实验记录和数据，分析讨论实验中遇到的问题，对整个实验过程和实验结果进行归纳总结，完成实验报告。这不仅有助于把实验中的感性认识转化为理性知识，加深理解相应的基础理论知识，还能够训练并提高学生科研论文的写作能力。

实验报告的具体内容及要求包括：

(1) 实验目的：实验要求掌握的基本知识、基本理论及基本操作。

(2) 实验原理：实验基本原理或主要聚合反应式及聚合机理。

(3) 实验所用药品及仪器。

(4) 实验过程及现象：描述实验的实际操作步骤，记录观察到的实验现象，并对实验现象进行初步的分析讨论，对实验数据进行处理，得出实验结论。

(5) 实验结果分析：对实验结果进行分析、讨论和总结，并查阅相关文献，讨论实验成败的原因，提出自己的见解和对实验的改进思路。

(6) 思考题：回答实验后的思考题。

【注意】实验报告是实验工作的全面总结，是教师考核学生实验成绩的主要依据。实验报告也是学生分析、归纳、总结实验数据，讨论实验结果并把实验获得的感性认识上升为理性认识的过程。实验报告要用规定的实验报告纸书写，要求字迹工整、语言通顺、叙述简明扼要、图表清晰、分析合理、讨论深入。处理数据应由每人独立进行，不能多人合写一份报告。实验报告要真实反映实验结果，不得伪造与抄袭。应学会用电脑绘图及处理数据，掌握一些常见数据处理软件的使用。

1.2 高分子化学与物理实验安全守则

1.2.1 实验室安全守则

实验室是专门进行实验教学与科研活动的场所，必须按要求认真预习准备实验，并严格遵守实验室的安全守则，否则禁止进入实验室。

(1) 实验者必须认真学习实验室安全守则和与实验操作相关的安全规定，了解仪器设备的性能及安全操作规程，了解操作中可能发生的事故及其原因，掌握预防和处理事故的方法。

(2) 进入实验室前要熟悉实验室所在实验楼的安全设施，如安全通道、喷淋设施、洗眼器的位置等，并学会使用；熟悉防火门应急开关的位置。

(3) 熟悉实验室内的安全用具如灭火器、砂箱、灭火毯等的放置位置及使用方法；熟悉实验室内应急电源开关的位置；发生意外时，不要惊慌，妥善采取必要的措施，并及时报告老师处理或报警。

(4) 进入实验室时，要求必须穿实验服，佩戴护目镜；在实验室内进行实验操作期间，禁止穿拖鞋、凉鞋、高跟鞋、短裤、裙子，长发同学要把头发扎起来，防止长发滑落而发生危险；必要时穿戴防静电实验服，进行危险实验时，要佩戴防护用具；实验过程中必须佩戴实验手套，实验完毕后，必须用肥皂认真洗净双手。

(5) 禁止在实验室内饮食、吸烟或把餐具带进实验室，禁止用实验器皿处理食物；实验室内要保持安静，禁止大声喧哗；禁止在实验室内快走或奔跑；禁止在实验室内播放音乐、玩手机及其他电子设备。

(6) 实验操作注意事项：①实验操作过程中，玻璃仪器要轻拿轻放，小心操作，防止玻璃仪器损坏并划伤实验者；②实验装置的搭建遵循从下到上、从左到右的顺序；实验结束后，拆除顺序与之相反；③实验中，要保持实验台和桌面清洁干净；公用药品使用完要放回原处，并盖好塞子（包括内塞和外盖）；废纸、废品等投入废物桶内，废酸、废碱、废试剂、废药品及回收的试剂和药品等倒入指定的容器内，严禁将废弃物、废试剂倒入水槽中，以免腐蚀和堵塞水槽及下水道，防止污染水源；④实验记录要尽可能详细，包括实验操作的时间、实验操作详细过程、实验现象、问题处理等；⑤实验结束后，要将实验仪器洗涤干净，放回原处，清理好实验台面，并在指导教师允许后离开实验室；⑥实验结束后，值日生要认真打扫实验室内卫生，妥善关闭水、电，并在指导教师检查并允许后才可离开。

【注意】实验过程中，仪器损坏要及时通知老师，以免增加不安全因素；实验操作过程中要自始至终穿好实验服、戴好实验手套及护目镜。

1.2.2 实验室事故的预防与处理

(1) 高分子实验室内经常用到水、电，因此，在使用电气设备时，应注意检查插座、电源线是否完好，实验过程中不要用湿手或手握湿物接触电源，以免发生触电危险。若发生

漏水、漏电的现象,要及时关闭室内的水电总开关,并及时报告老师。

(2) 实验室经常装配和拆卸玻璃仪器装置,尤其是聚合反应所用玻璃仪器因聚合物溶液黏度较大、黏附力较强而不易处理及清洗,因此,玻璃仪器在使用及清洗过程中要仔细认真,如果操作不当,会造成割伤或刺伤;若有割伤,用消毒药水清除细小的碎片,然后冲洗伤口;如果伤口粘满了细小的碎片,可用消毒药水使之浮起来,然后把浮起的玻璃碎片用自来水冲洗掉;如果伤口较大,流血较多,用纱布压住伤口,并立即送往医务室或医院治疗。

(3) 酸、碱烧伤时,用大量水洗,若强酸灼伤,再用3%~5%的碳酸氢钠溶液冲洗,最后再用水洗;若强碱灼伤,再用2%的稀醋酸溶液清洗,最后用水冲洗;若严重烧伤,简单处理后立即送医院治疗。

(4) 实验室着火时,切忌惊慌。少量有机试剂着火,可用湿抹布覆盖其上;火势较大且可控时,要立即移走易燃物质,关闭电源,使用灭火器灭火;若火势不可控制,要立即关闭应急电源,并迅速组织同学撤离实验楼,关闭实验楼中防火门,并及时在第一时间拨打火灾报警电话119。

(5) 高分子实验常用到有机试剂及药品,许多有机试剂和药品对人体都有不同程度的毒害,因此,实验前要认真查阅每一种试剂、药品的物理化学性质,尤其是毒性及其保存与使用注意事项;在不能确认某一有机化合物的性质之前,处理时要按照有毒物质处理。使用有毒药品时,要妥善保管,不许乱堆乱放,使用过程中注意不要污染其他地方,用过的器皿应按要求及时清洗;切勿将有毒药品接触五官及伤口;若有接触,立即清洗并及时到医院处理。

1.2.3 实验仪器设备的安全使用

高分子实验经常会用到聚合反应装置、恒温装置、真空装置及无水无氧操作系统,每种装置都有各自的使用操作规程及安全注意事项。任何疏忽或违反操作规范的行为,不仅会导致实验数据的不可靠及实验的失败,甚至还会造成人员的伤害。

一、聚合反应装置

在进行高分子实验之前,首先根据反应的类型和用量选择合适类型和大小反应器。一般高分子合成反应在常压下进行,常使用玻璃仪器,可根据反应的要求选择合适的玻璃仪器,并使用辅助仪器安装实验装置,将不同的仪器良好、稳固地连接起来。图1-1是典型的聚合反应装置,通常包括磨口三口烧瓶或四口烧瓶、回流冷凝管、搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗等。若是需要在高温高压下进行聚合反应,如乙烯的自由基本体聚合,需要采用不锈钢或陶瓷的反应器,使用玻璃仪器容易发生爆裂而发生意外事故。

二、聚合搅拌装置

聚合反应常常是放热反应,体系升温很快,为了使聚合体系各组分充分混合均匀,避免局部过热而影响反应的平稳进行,必须进行搅拌。常用的搅拌方式有两种:磁力搅拌和机械搅拌。磁力搅拌常用于需要惰性气氛保护的聚合体系,并且在聚合体系黏度不太大的情况下使用;机械搅拌则常用于浓度较高或黏度较大的聚合反应体系。机械搅拌需配备搅拌棒,根据材质不同,分为玻璃搅拌棒、聚四氟乙烯搅拌棒和不锈钢搅拌棒,其中最为常用的是聚四

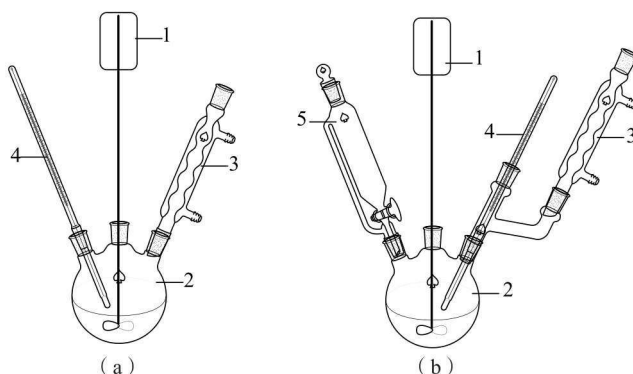


图 1-1 聚合反应装置

1—机械搅拌器；2—三口烧瓶；3—球形冷凝管；4—温度计；5—恒压滴液漏斗

氟乙烯材质的搅拌棒，主要因为聚四氟乙烯具有良好的自润滑性能、化学稳定性、坚固不易折断等优点。机械搅拌在高速运转时，有时会发生搅拌棒飞出伤人的意外，因此，机械搅拌装置及聚合反应装置一定要固定好，并且上下垂直，搅拌棒和套管之间不能有摩擦力，否则不仅会影响搅拌速度，还会发生意外。此外，要使搅拌棒的高度适中，既能够快速搅拌，使反应液混合均匀，又不会使反应液四处飞溅。

三、聚合反应加热装置及温度的控制

当聚合反应体系的温度需要准确控制时，常使用温度计直接测量聚合反应体系的温度（如图 1-1 所示）。使用温度计检测聚合反应体系温度时，不仅要注意体系温度不要超出温度计量程，还要避免搅拌棒的叶片与温度计水银球摩擦碰撞而打碎温度计，造成汞蒸气的挥发与毒害。

实验室中常配备的加热装置有水浴、油浴、沙浴和加热套，加热装置的温度都比较高，尤其是后三种，可以加热到 100℃ 以上的高温，因此，实验时要小心操作，以免烫伤。更要注意避免过热的油浴液迸溅到实验者的身上，尤其是裸露的脸上和手上。聚合反应时，根据聚合的温度选择合适的加热装置。一般水浴的温度控制不能超过 90℃，水浴加热介质纯净，易清洗，温度容易控制，但要需注意水易挥发，加热过程中要不断补充水，长时间水浴加热时，可在水面上盖一层液体石蜡或甲基硅油。油浴的加热介质常使用甲基硅油或苯基硅油，可在 100~200℃ 长期使用，苯基硅油比甲基硅油具有更好的耐高温性。沙浴是使用沙石作为热浴物质的热浴方法，一般使用黄沙，沙可升至很高温度，达 350℃ 以上。加热套直接加热的空气浴温度可以高达 400℃，并且使用方便安全、升温快、经久耐用，但是温度不易控制，温度误差范围较大，需要配置控温装置。

离子聚合常常在低于室温的条件下进行，需要低温浴。根据聚合需要，可以选择使用冰水浴（0℃）、冰盐浴（-5~-40℃）、丙酮干冰浴（-78℃）、丙酮液氮浴（-94.6℃）、液氮浴（-196℃）等。需要注意的是，后三种低温浴温度很低，为防止制冷剂的过度损耗，需置于保温瓶、杜瓦瓶等隔热容器中；更为重要的是，实验者在操作时，要佩戴保温手套，避免冻伤。

四、无水无氧操作系统使用及注意事项

1. 无水无氧操作系统

无水无氧操作线也称史兰克线（Schlenk Line），是一套惰性气体的净化及操作系统。通过这套系统，可以将无水无氧惰性气体导入反应系统，从而使反应在无水无氧气氛中顺利进行。无水无氧操作线最常见的是双排管方式，即一条惰气线、一条真空线，通过特殊的活塞来切换，也称为双排管操作系统或无水无氧操作系统。

2. 无水无氧操作系统的组成

无水无氧操作系统主要由除氧柱、干燥柱、Na - K 合金管、截油管、双排管、真空计等部分组成，如图 1 - 2 所示。

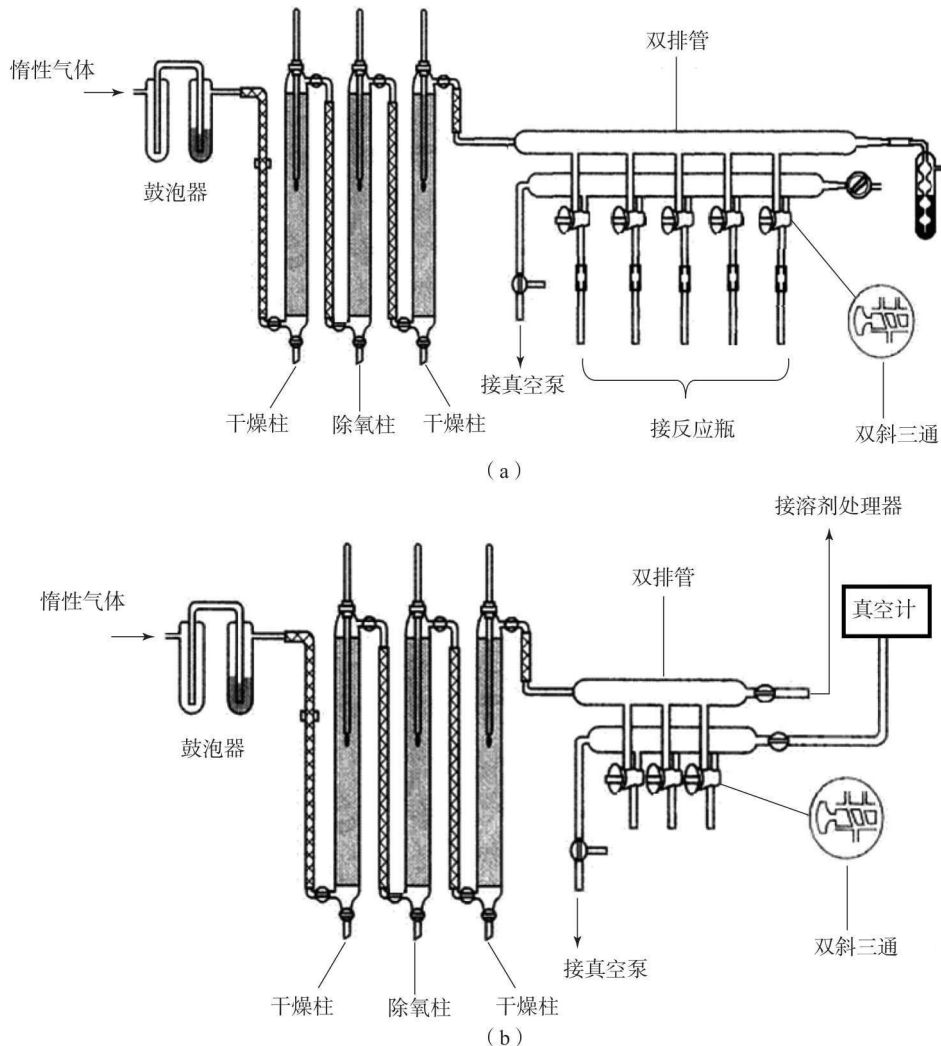


图 1 - 2 无水无氧操作系统（双排管操作系统）

惰性气体在一定压力下由鼓泡器导入安全管，经干燥柱初步除水，再除氧，然后除去因除氧而产生的微量水分，最后经过截油管进入双排管。在干燥柱中，常填充脱水能力强并可

再生的干燥剂，如5A分子筛；在除氧柱中则选用除氧效果好并能再生的除氧剂，如银分子筛；除水剂和除氧剂需要预先活化，并在一段时间后再再生。经过这样的脱水除氧系统处理后的惰性气体就可以导入反应系统或其他操作系统了。

3. 无水无氧反应的操作

(1) 安装反应装置并除氧：进行无水无氧操作时，如溶剂处理、有机反应、聚合反应，将反应瓶通过厚壁乳胶管与无水无氧操作线上的双排管相连，旋转双排管的双斜旋塞使体系与真空管相连，抽真空，此时可以将反应瓶加热烘烤，以除去里面的空气及内壁附着的潮气；待仪器冷却后，打开惰性气体阀，旋转双排管上双斜三通，使反应瓶与惰性气体管路相通，重复操作3次完成抽换气。加热反应瓶时，可以用酒精灯、电吹风、加热套等；通入的惰性气体是高纯氮气或氩气，实验室内常用价格低廉的高纯氮气（99.99%）。

(2) 投料：如果原料为固体药品，应先投料，再连接在无水无氧操作系统上进行“抽真空—通氮气”的循环操作；如果是液体原料，则在完成“抽真空—通氮气”的循环操作后，用注射器从翻口塞处注入反应瓶中。需要注意的是，所有的液体原料必须预先进行无水无氧处理。

(3) 反应过程中，注意观察鼓泡器，保持双排管内始终有一定的正压，直到反应结束（要注意鼓泡速度，太快，会造成惰性气体的浪费；太慢，容易造成负压，使空气渗入反应系统）。

(4) 实验结束后，将反应器密封，与双排管断开；及时关闭惰性气体钢瓶的阀门（先关闭气瓶上的总阀门，指针归零，再松开减压阀，同样指针归零，关闭节制阀）；转动双斜旋塞，使大气与真空管相连，关闭油泵。

4. 无水无氧操作系统的特点

(1) 在惰性气体气氛下（将反应体系反复进行“抽真空—充氮气”操作），使用特制的玻璃仪器进行操作。

(2) 双排管操作系统排除空气更方便实用、更安全有效，适用于对真空度要求不太高的反应操作体系。

(3) 应用范围广泛，其操作量从几克到几百克，从反应的发生、样品的分离纯化及样品的干燥、储藏、转移，都可用此操作系统。

5. 注意事项

(1) 如果含氧要求在 2 mL/m^3 的范围，在无水无氧操作系统中可以不用钠—钾合金管。

(2) 用5A分子筛来干燥惰性气体，容量大，效果好，易再生；用银分子筛除氧容易，容量较大，可再生，经银分子筛处理后的惰性气体含氧量小于 2 mL/m^3 。

(3) 所用胶管宜采用厚壁橡皮管，以防抽换气时有空气渗入。

(4) 如果在反应过程中要添加药品或调换仪器或要开启反应瓶时，都应在较大的惰性气流中进行操作。

(5) 反应系统若需搅拌，应使用磁力搅拌。使用机械搅拌器时，应加大惰性气体气流量。

(6) 若要对乙醚、四氢呋喃等用钠精制的溶剂做严格无水无氧处理，同一双排管上不

可再连接含有卤代烃的反应体系，以防发生剧烈反应。

(7) 用完后要将真空管用样品管塞上，保持真空橡皮管内无水。

(8) 抽真空换氮气时，要看双排管上是否连有其他通氮气的反应体系，如有，则需暂时关闭，待换好氮气后，再将关闭的反应体系的氮气开通。

(9) 熟知双斜三通活塞的方向对应的气流走向，并在活塞上标识气流走向。

(10) 在油泵与双排管间一般要接上冷阱，以防有机气体进入并损坏油泵。

(11) 如用于抽换气的物质是很轻的粉尘状物，则需注意在抽气头或者是 Schlenk 管与真空管的连接处塞上一小团棉花，以免粉尘状物抽入双排管中造成污染。

五、高压气瓶的使用及注意事项

聚合反应体系经常需要惰性气体保护，以隔绝氧气，如使用高纯氮气、氩气等，因此，高分子实验室常配有高压气瓶。实验者使用时，要注意高压气瓶的开关顺序、气压表的读数、气流的速度等，还需注意惰性气体保护的聚合体系不能出现密闭状态。

高压气瓶安全使用操作与安全管理规定如下：

(1) 压力气瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源和明火处，周围没有易燃易爆或其他油脂类物品。夏季须适当遮盖，防止日光暴晒。保持室内通风良好。放置气瓶的地面须平整，气瓶直立放置时，要加装固定装置，防止倾倒。避免强烈震动，不得横卧在地。气瓶存放时应旋紧安全帽，以保护开关阀，防止其意外转动和减少碰撞。

(2) 搬运气瓶时要轻拿轻放，只有当气瓶竖直放稳后方可松手脱身。可以用手平抬或垂直转动，但决不允许用手搬着开关阀移动。禁止用肩扛或横在地上滚动。远距离搬运要装好防震垫圈。

(3) 使用压力气瓶时，应站在与气瓶接口处垂直的位置上。使用时，先开启气瓶阀门（高压开关），然后将减压阀调节螺丝慢慢旋紧，缓慢地开启低压调节器使气体流出，直至符合要求。用毕先关气瓶阀门，再将减压阀的调节螺丝退出，放尽减压阀内的气体后，再关减压阀。切不可只关减压阀，不关开关阀。操作时严禁敲打撞击，并经常检查有无漏气，应注意压力表读数。开、关减压阀和开关阀时，动作必须缓慢。开关瓶嘴时，手和工具要严防沾有油污，瓶嘴上的压力表要保持准确灵敏，绝对禁油。

(4) 不得将气瓶中的气体全部用完，剩余压力不得小于 0.05 MPa。可燃性气体应剩余 0.2 ~ 0.3 MPa (2 ~ 3 kg/cm² 表压)；氢气应保留 2 MPa，以防重新充气时发生危险。

(5) 对于操作装有易燃气体的气瓶，操作人员不能穿戴沾有各种油脂或易感应产生静电的服装、手套操作，非实验人员严禁接触气瓶及相关阀门。

(6) 定期检查阀门及管线，如发现损坏，要及时修理，确保无漏气现象。皮管不可和电线混在一起，使用的皮管横过通道时，上面要加以保护，避免受到机械损坏。各种气瓶须定期进行技术检查。对于充装一般气体的气瓶，需三年检验一次。

(7) 压力气瓶上选用的减压表要分类专用，安装时螺扣要旋紧，防止泄漏。安装减压表时，要冲吹开关上的灰尘，低压调节器应处于关闭状态。

(8) 充装气体应选择具有充气资质、有营业执照的单位；更换时要确保新气瓶标记清晰完整。

(9) 冬季发生冻结时, 只能用蒸汽或热水解冻, 禁止用明火或敲击解冻。

六、性能测试仪器设备的使用及注意事项

高分子物理实验中, 聚合物性能测试会用到各种仪器设备, 如凝胶渗透色谱 (GPC)、热重分析仪 (TGA)、差热扫描量热仪 (DSC)、偏光显微镜 (POM)、动静态激光光散射、X 射线衍射仪等。实验者必须要学习并熟知所使用仪器设备的操作规程及安全注意事项, 严格按照安全操作规程进行实验操作, 避免发生仪器设备的损坏甚至人身伤害事故。

第 2 章

高分子化学实验

2.1 聚合反应机理

聚合物是由许多相同的、简单的结构单元通过共价键连接而成的相对分子质量很大 ($10^4 \sim 10^7$ g/mol) 的化合物。由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应。聚合反应有如下两种重要的分类方式。

根据单体结构和反应类型, 分为加成聚合 (addition polymerization)、缩合聚合 (condensation polymerization)、开环聚合 (ring opening polymerization)。加成聚合是指烯类单体 π 键断裂后加成起来形成聚合物的反应, 产物称为加聚物, 如聚氯乙烯、聚苯乙烯等。缩合聚合, 简称缩聚, 指官能团单体多次缩合反应生成聚合物的过程, 产物为缩聚物, 如尼龙 66、涤纶、聚碳酸酯、酚醛树脂、脲醛树脂等。开环聚合是指环状单体 σ 键断裂后生成线形聚合物的反应, 如聚环氧乙烷、聚四氢呋喃等。

根据聚合机理, 分为链式聚合反应 (chain polymerization, 连锁聚合反应) 和逐步聚合反应 (step polymerization)。

2.1.1 链式聚合机理

多数烯类单体的加聚反应属于链式聚合机理。链式聚合需要活性中心, 如自由基、阴离子、阳离子; 活性中心一旦产生, 就会瞬间加成上千单体, 迅速增长为大分子; 单体浓度随聚合物分子数目的增加而降低。任何时刻, 聚合体系中只有单体、聚合物和活性增长链。聚合反应期间, 单体转化率随反应时间延长而升高, 聚合物相对分子质量却不变。链式聚合包括链引发、链增长、链终止三个基元反应。

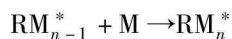
链引发:



链增长:



...



链终止:

