

何卫东 编

GAOFENZI HUAXUE SHIYAN

高
分
子

化
学
实
验



中国科学技术大学出版社

3-33
3

213

063-33

H/33

高分子化学实验

何卫东 编

中国科学技术大学出版社

2003·合肥

内 容 简 介

本教材介绍了高分子化学实验的基本知识,如实验室基本常识、实验仪器的使用和维护、高分子化学实验的基本操作和基本技能、高分子化学实验课程的学习方法。实验部分共开设了 47 个实验,内容涉及逐步聚合、自由基聚合、离子聚合、开环聚合和高分子化学反应,主要是聚合物合成和高分子材料制备实验,并结合必要的结构分析和性能测定,此外还有动力学实验。实验中给出了教学建议,以便不同学校根据具体情况安排相应的实验。附录中列出一些单体、聚合物和溶剂的物理常数,还包括其它常用的数据。本书是针对在高等院校高分子科学相关专业学习的各类学生编写的,也是他们从事科学研究工作重要的参考书,从事高分子材料和复合材料的科学研究和工程技术人员也可从中获得相当的裨益。

谨以此书献给我的导师——史天义教授和潘才元教授

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学实验/何卫东编. —合肥:中国科学技术大学出版社, 2003.1
ISBN 7-312-01477-1

I. 高… II. 何… III. 高分子化学—化学实验室 IV. O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 065476 号

凡购买中国科大版图书,如有白页、缺页、倒页者,由出版社发行部负责调换

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 9.625 字数: 239 千

2003 年 1 月第一版 2003 年 1 月第一次印刷

印数: 1—3000 册

ISBN 7-312-01477-1/O·266 定价: 12.00 元

目 录

编者的话	(I)
第一章 高分子化学实验基础	(1)
第一节 基本常识	(1)
一、实验室的安全 (学会保护自己比完成实验更为重要!)	(1)
二、试剂的存放和废弃试剂的处理 (多一些整洁,少许多杂乱!)	(3)
三、实验仪器 (良好的实验设施意味着实验已经成功一半!)	(3)
四、文献查阅 (教你走捷径的方法!)	(5)
第二节 高分子化学实验的基本操作	(7)
一、聚合反应的温度控制 (最重要的外界反应条件)	(7)
二、搅拌 (均一性的保证)	(10)
三、蒸馏 (液体分离和纯化最常用的方法)	(11)
四、化学试剂的称量和转移	(14)
五、分离和纯化 (不要小视它的重要性)	(15)
六、特殊的高分子化学实验操作 (完善你的实验技能)	(23)
七、聚合反应的监测和聚合物的鉴定 (考核你的实验成果)	(26)
第三节 高分子化学实验课程	(29)
一、高分子化学实验课程的开设目的 (有的放矢)	(29)
二、高分子化学实验课程的学习 (循序渐进)	(29)
三、高分子化学实验规则 (规矩方圆)	(30)
第二章 高分子化学实验	(32)
第一部分 逐步聚合反应实验	(32)
实验一 端羟基聚己二酸乙二醇酯的制备	(33)
实验二 熔融缩聚制备尼龙-66	(35)
实验三 不饱和聚酯和玻璃钢的制备	(37)
实验四 双酚 A 环氧树脂的制备	(40)
实验五 线形酚醛树脂的制备	(43)
实验六 热塑性聚氨酯弹性体	(45)
实验七 界面聚合法制备尼龙-610	(47)
实验八 氧化偶联聚合 (聚苯醚的合成)	(49)
实验九 聚苯胺的制备和导电性的观察	(51)
实验十 水解缩合法制备甲基乙烯基硅油	(53)
第二部分 自由基聚合	(55)

实验十一	单体、引发剂和溶剂的精制	(56)
实验十二	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合(有机玻璃板的制备)	(59)
实验十三	甲基丙烯酸甲酯本体聚合速率的定性观测	(61)
实验十四	膨胀计法测定苯乙烯自由基聚合速率	(63)
实验十五	丙烯酰胺的溶液聚合	(65)
实验十六	乙酸乙烯酯的本体聚合和溶液聚合	(67)
实验十七	苯乙烯的悬浮聚合和阳离子交换树脂的制备	(69)
实验十八	悬浮聚合制备有机玻璃模塑粉	(71)
实验十九	酚吸附树脂的合成和应用	(73)
实验二十	苯乙烯的乳液聚合	(75)
实验二十一	乙酸乙烯酯的乳液聚合(白乳胶的制备)	(77)
实验二十二	甲基丙烯酸丁酯的微波无皂乳液聚合	(79)
实验二十三	丙烯酰胺的反相微乳液聚合	(81)
实验二十四	苯乙烯的分散聚合	(83)
第三部分	离子型聚合和开环聚合	(85)
实验二十五	苯乙烯的阳离子聚合	(86)
实验二十六	三聚甲醛的阳离子聚合	(88)
实验二十七	四氢呋喃的阳离子聚合	(90)
实验二十八	阴离子聚合引发剂的制备	(92)
实验二十九	苯乙烯阴离子聚合反应	(95)
实验三十	二苯甲酮-钠引发的苯乙烯阴离子聚合反应	(97)
实验三十一	丁基锂引发苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚	(99)
实验三十二	ϵ -己内酰胺的本体开环聚合	(101)
实验三十三	β -丙内酯的开环聚合	(103)
第四部分	高分子化学反应实验	(105)
实验三十四	羧甲基纤维素的合成	(106)
实验三十五	聚乙烯醇的制备(聚乙酸乙烯酯的醇解)	(108)
实验三十六	聚乙烯醇缩甲醛的制备与分析	(110)
实验三十七	聚苯乙烯离聚体的制备及性质	(112)
实验三十八	原子转移聚合制备嵌段共聚物	(114)
实验三十九	淀粉接枝聚丙烯腈的制备及其水解	(116)
实验四十	高抗冲聚苯乙烯的制备	(119)
实验四十一	聚氧化乙烯大分子单体的合成及其共聚	(121)
实验四十二	聚甲基丙烯酸甲酯的热降解	(123)
实验四十三	室温硫化硅橡胶	(125)
实验四十四	聚乙烯表面接枝聚乙烯基吡咯烷酮	(127)
实验四十五	炭黑的表面接枝改性	(129)
实验四十六	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯自由基共聚反应竞聚率的测定	(131)
实验四十七	温度及酸碱敏感性互穿网络水凝胶	(133)

第三章 附录	(135)
表 3-1 常见单体的物理常数	(135)
表 3-2 常见聚合物的溶剂和沉淀剂	(136)
表 3-3 常见聚合物的英文名称、缩写	(137)
表 3-4 常见溶剂的物理参数	(139)
表 3-5 常用引发剂的重要数据	(141)
表 3-6 某些单体和聚合物的密度及折光率	(142)
表 3-7 常见的链转移常数	(142)
表 3-7-1 引发剂的链转移常数 (C_I)	(142)
表 3-7-2 溶剂或分子量调节剂的链转移常数 (C_S)	(142)
表 3-7-3 单体的链转移常数 (C_M)	(143)
表 3-8 自由基共聚的竞聚率	(143)
表 3-9 聚合物的特性粘数-分子量关系式 ($[\eta] = KM^\alpha$) 的常数	(144)
表 3-10 常用加热液体介质	(146)
表 3-11 常用冷却剂的配方	(146)
表 3-12 常用干燥剂	(146)

第一章 高分子化学实验基础

高分子化学衍生于有机化学，因此高分子化学实验与有机化学实验有着许多共同之处。学好了“有机化学实验”这门课程，掌握了基本有机化学实验操作，做起高分子化学实验就会驾轻就熟。但是，高分子化学具有自身的特点，许多应用于高分子合成的方法和手段在有机化学实验中并不常见，高分子化合物的结构和组成分析也有其独特之处，需要学生们领会和掌握。本章分为三节，分别介绍高分子化学实验的相关常识、操作和技能。其中，第一节描述高分子化学实验的基本常识，包括实验室的安全、化学试剂的保管和废弃药品的处置、常见玻璃仪器及其清洗、实验记录和文献的查阅；第二节介绍高分子化学实验操作和实验技巧（侧重于特殊的聚合反应方法）、化学试剂的纯化（包括单体和引发剂的精制、溶剂的纯化及干燥和聚合物的提纯与分级）以及高分子的表征；第三节则叙述高分子化学实验课程开设目的、学习方法和实验规则。

第一节 基本常识

一、实验室的安全（学会保护自己比完成实验更为重要！）

圆满地完成一项高分子化学实验，不仅仅意味着顺利地获得预期产物并对其结构进行了充分的表征，更为重要的往往被忽视的是避免安全事故的发生。在分子化学实验中，经常会使用易燃溶剂，如苯、丙酮、乙醇和烷烃；易燃和易爆的试剂，如碱金属、金属有机化合物和过氧化物；有毒的试剂，如硝基苯、甲醇和多卤代烃；有腐蚀性的试剂，如浓硫酸、浓硝酸及溴等。化学试剂的使用不当，就可能引起着火、爆炸、中毒和烧伤等事故。玻璃仪器和电器设备的使用不当也会引发事故。以下为高分子化学实验中常常遇到的几类安全事故。

1. 火警和火灾

高分子化学实验常常遇到许多易燃有机溶剂，有时还会使用碱金属和金属有机化合物，操作不当就可能引发火警和火灾。实验室出现火警的常见原因如下：

(1) 使用明火（如电炉、煤气）直接加热有机溶剂进行重结晶或溶液浓缩操作，而且不使用冷凝装置，导致溶剂溅出和大量挥发；

(2) 在使用挥发性易燃溶剂时，同伴正在使用明火；

(3) 随意抛弃易燃、易氧化化学品，如将回流干燥溶剂的钠连同残余溶剂到入水池；

(4) 电器质量存在问题，长时间通电使用引起过热着火。

因此，应尽可能使用水浴、油浴或加热套进行加热操作，避免使用明火；长时间加热溶剂时，应使用冷凝装置；浓缩有机溶液，不得在敞口容器中进行，使用旋转蒸发仪等装置，

避免溶剂挥发并四处扩散。必须使用明火时（如进行封管和玻璃加工），应使明火远离易燃有机溶剂和药品。按常规处理废弃溶剂和药品，经常检查电器是否正常工作，及时更换和修理。要熟悉安全用具（灭火器、石棉布等）的放置地点和使用方法，并妥善保管，不要挪作它用。

如果出现了火警，可以根据不同的情况采取相应对策：

（1）容器中溶剂发生燃烧：移去或关闭明火，缓慢地将笔记本或书夹等物件盖于容器之上，隔绝空气使火焰自熄；

（2）溶剂溅出并燃烧：移去或关闭明火，尽快移去临近的其它溶剂，使用石棉布盖于火焰上或者使用二氧化碳灭火器；

（3）碱金属引起的着火：移去临近溶剂，使用石棉布。由于大多数有机溶剂比重低于水，并且烃类溶剂与水不互溶，因此不要使用水灭火，以免火势随水四处蔓延。

2. 爆炸

进行放热反应，有时会因反应失控而导致玻璃反应器炸裂，导致实验人员受到伤害；在进行减压操作时，玻璃仪器由于存在瑕疵也会发生炸裂。在这种情况下，应特别注意对眼睛的保护，防护眼镜等保护眼睛的用品应成为实验室的必备品。高分子化学实验中所用到的易爆物有偶氮类引发剂和有机过氧化物，在进行纯化过程时，应避免高浓度高温操作，尽可能在防护玻璃后进行操作。进行真空减压实验时，应仔细检查玻璃仪器是否存在缺陷，必要时在装置和人员之间放置保护屏。有些有机化合物遇氧化剂会发生猛烈爆炸或燃烧，操作时应特别小心。卤代烃和碱金属应分开存放，以免两者接触而反应。

3. 中毒

过多吸入常规有机溶剂会使人产生诸多不适，有些毒害性物质如苯胺、硝基苯和苯酚等可很快通过皮肤和呼吸道被人体吸收，造成伤害。在不经意时，手会粘有毒害性物质，经口腔而进入人体。因此在使用有毒试剂时，应认真操作，妥善保管；残留物不得乱扔，必须做到有效的处理。在接触有毒和腐蚀性试剂时，必须带橡皮等材质的防护手套，操作完毕后立即洗手，切勿让有毒试剂粘及五官和伤口。在进行产生有毒气体和腐蚀性气体反应的实验时，应在通风柜中操作，并尽可能在排到大气之前做适当处理，使用过的器具应及时清洗。在实验室内不得饮食和喝水，养成工作完毕离开实验室之前洗手的习惯。若皮肤上溅有毒害性物质，应根据其性质，采取适当方法进行清洗。

4. 外伤

除玻璃仪器破裂会造成意外伤害外，将玻璃棒（管）或温度计插入橡皮塞或将橡皮管套入冷凝管或三通时也会引起玻璃的断裂，造成事故。因此，在进行操作时，应检查橡皮塞和橡皮管的孔径是否合适，并将玻璃切口熔光，涂少许润滑剂后再缓缓旋转而入，切勿用力过猛。如果造成机械伤害，应取出伤口中的玻璃或固体物，用水洗涤后涂上药水，用绷带扎住伤口或贴上创可贴；大伤口则应先按住主血管以防大量出血，稍加处理后去就医诊治。

发生化学试剂灼伤皮肤和眼睛的事故时，应根据试剂的类型，在用大量水冲洗后，再用弱酸或弱碱溶液洗涤。

为了处理意外事故，实验室应备有灭火器、石棉布、硫磺和急救箱等用具。同时需要严格遵守实验室安全规则，养成良好的实验习惯，在从事不熟悉和危险的实验时更应该小心谨慎，防止因操作不当而造成实验事故。

二、试剂的存放和废弃试剂的处理（多一些整洁，少许多杂乱！）

1. 化学试剂的保管

实验室所用试剂，不得随意散失、遗弃。有些有机化合物遇氧化剂会发生猛烈爆炸或燃烧，操作时应特别小心。卤代烃遇到碱金属时，会发生剧烈反应，伴随大量热产生，也会引起爆炸。因此化学试剂应根据它们的化学性质分门别类，妥善存放在适当场所。如烯类单体和自由基引发剂应保存在阴凉处（如冰箱），光敏引发剂和其它光敏物质应保存在避光处，强还原剂和强氧化剂、卤代烃和碱金属应分开放置，离子型引发剂和其它吸水易分解的试剂应密封保存（充氮的保干器），易燃溶剂的放置场所应远离热源。

2. 废弃试剂的处理

在分子化学实验中产生的废弃试剂大多来源于聚合物的纯化过程，如聚合物的沉淀、分级和抽提。废弃的化学试剂不可倒入下水道中，应分类加以收集、回收再利用。有机溶剂通常按含卤溶剂和非卤溶剂分类收集，非卤溶剂还可进一步分为烃类、醇类、酮类等。无机液体往往分为酸类和碱类废弃物，中性的盐可以经稀释后倒入下水道，但是含重金属的废液不属此类。无害的固体废弃物可以作为垃圾倒掉，如色谱填料和干燥用的无机盐；有害的化学药品则进行适当处理。对反应过程中产生的有害气体，应按规定进行处理，以免污染环境，影响身体健康。

在回流干燥溶剂过程中，往往会使用钠、镁和氢化钙。后两者反应活性较低，加入醇类使残余物缓慢反应完毕即可。钠的反应活性较高，加入无水乙醇使残余物转变成醇钠，但是不溶的产物会导致钠粒反应不完全，需加入更多的醇稀释后继续反应。经常需要使用无水溶剂时，这样处理钠会造成浪费，可以使用高沸点的二甲苯来回收。收集每次回流溶剂残留的钠，置于干燥的二甲苯中（每 20g 钠约使用 100mL 二甲苯），在开口较大的烧瓶中以加热套加热使钠缓慢融化。轻轻晃动烧瓶，分散的钠球逐渐聚集成较大的球，趁热将钠和二甲苯倒入一个干燥的烧杯中，冷却后取出钠块，保存于煤油中。切记，操作过程要十分小心，不可接触水。

除上述两方面外，及时整理实验室和实验台面并清洗玻璃仪器，合理放置实验设备，保持一个整洁舒适的工作环境，也是高质量完成实验所需要的。

三、实验仪器（良好的实验设施意味着实验已经成功一半！）

化学反应的进行、溶液的配制、物质的纯化以及许多分析测试都是在玻璃仪器中进行的，另外还需要一些辅助设施，如金属器具和电学仪器等。

1. 玻璃仪器

玻璃仪器按接口的不同可以分为普通玻璃仪器和磨口玻璃仪器。普通玻璃仪器之间的连接是通过橡皮塞进行的，需要在橡皮塞上打出适当大小的孔，有时孔道不直和橡皮塞不配套，给实验装置的搭置带来许多不便。磨口玻璃仪器的接口标准化，分为内磨接口和外磨接口，烧瓶的接口基本是内磨的，而回流冷凝管的下端为外磨口。为了方便接口大小不同的玻璃仪器之间的连接，还有多种换口可以选择。常用标准玻璃磨口有 10#，12#，14#，19#，24#，29# 和 34# 等规格，其中 24# 磨口大小与 4# 橡皮塞相当。

使用磨口玻璃仪器，由于接口处已经细致打磨和聚合物溶液的渗入，有时会使内、外磨

口发生粘结，难以分开不同的组件。为了防止出现这种麻烦，仪器使用完毕后应立即将装置拆开；较长时间使用，可以在磨口上涂敷少量硅脂等润滑脂，但是要避免污染反应物。润滑脂的用量越少越好，实验结束后，用吸水纸或脱脂棉蘸少量丙酮擦拭接口，然后再将容器中的液体倒出。

大部分高分子化学反应是在搅拌、回流和通惰性气体的条件下进行的，有时还需进行温度控制（使用温度计和控温设备）、加入液体反应物（使用滴液漏斗）和反应过程监测（添加取样装置），因此反应最好在多口反应瓶中进行。图 1-1 为几种常见的磨口反应烧瓶，高分子化学实验中多用三口和四口烧瓶，容量大小根据反应液的体积决定，烧瓶的容量一般为反应液总体积的 1.5~3 倍。



图 1-1 磨口烧瓶

可拆卸的反应釜用于聚合反应，可以很方便地清除粘在壁上的坚韧聚合物或者高粘度的聚合物凝胶，尤其适用于缩合聚合反应，如聚酯和不饱和树脂的合成。示意图见图 1-2，为了保持高真空条件，可在两部分之间加密封垫，并用旋夹拧紧。

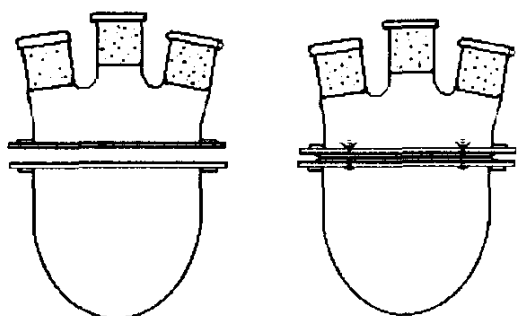


图 1-2 可拆卸反应釜

进行聚合反应动力学研究时，特别是本体自由基聚合反应，膨胀计是非常合适的反应器，如图 1-3 所示。它是由反应容器和标有刻度的毛细管组成，好的膨胀计应具有操作方便、不易泄露和易于清洗的特点。通过标定，膨胀计可以直接测定聚合反应过程中体系的体积收缩，从而获得反应动力学方面的数据，第二章实验十四中将详细介绍。

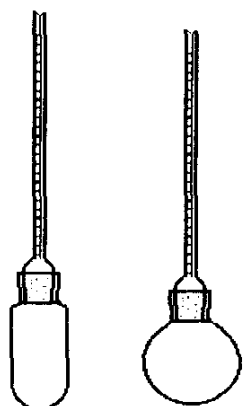


图 1-3 膨胀计

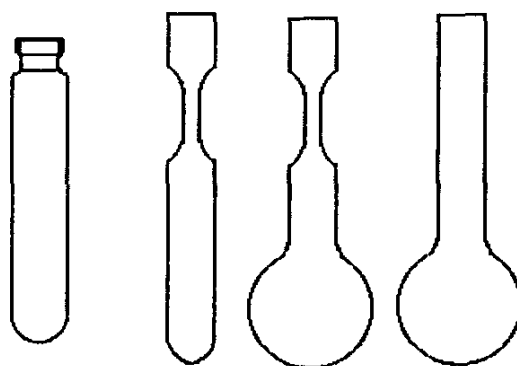


图 1-4 带橡皮塞的聚合管和封管

一些聚合反应需要在隔绝空气的条件下进行，使用封管或聚合管比较方便，如图 1-4 所示。封管宜选用硬质、壁厚均一的玻璃管制作，下部为球形，可以盛放较多的样品，并有利于搅拌；上部应拉出细颈，以利于烧结密闭。第二章实验三十八中，将详细介绍具体操作，

封管适用于高温、高压下的聚合反应。带翻口橡皮塞的聚合管，适用于温和条件下的聚合反应，单体、引发剂和溶剂的加入可以通过干燥的注射器进行。

除了上述反应器以外，高分子化学实验经常使用到冷凝管、蒸馏头、接液管和漏斗等玻璃仪器（图 1-5），在“有机化学实验”中已经接触到这些仪器，在此不多加叙述。进行离子型聚合反应，对实验条件的要求很高，往往根据需要设计和制作特殊的玻璃反应装置，在以下章节中将叙述。

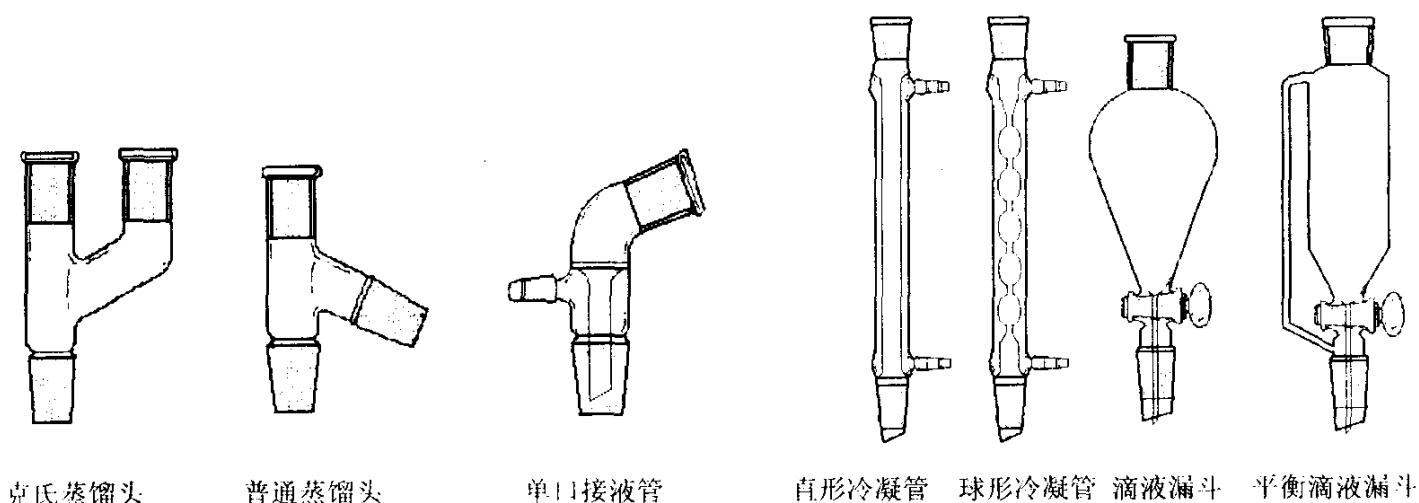


图 1-5 高分子化学实验常用玻璃仪器

2. 辅助器件

进行高分子化学实验，需要用铁架台和铁夹等金属器具将玻璃仪器固定并适当连接，实验过程中经常需要进行加热、温度控制和搅拌，应选择合适的加热、控温和搅拌设备。液体单体的精制往往需要在真空状态下进行，需要使用不同类型的减压设备，如真空油泵和水泵。许多聚合反应在无氧的条件下进行，需要氮气钢瓶和管道等通气设施，在以下章节中将陆续介绍。

3. 玻璃仪器的清洗和干燥

玻璃仪器的清洗干燥是避免引入杂质的关键。清洗玻璃仪器最常用的方法是使用毛刷和清洁剂，清除玻璃表面的污物，然后用水反复冲洗，直至器壁不挂水珠，烘干后可供一般实验使用。盛放聚合物的容器往往难以清洗，搁置时间过长则清洗更加困难，因而要养成实验完毕立即清洗的习惯。除去容器中残留聚合物的最常用方法是使用少量溶剂来清洗，最好使用回收的溶剂或废溶剂。带酯键的聚合物（如聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯）和环氧树脂残留于容器中，将容器浸泡于乙醇-氢氧化钠洗液之中，可起到很好的清除效果。含少量交联聚合物固体而不易清洗的容器，如膨胀计和容量瓶，可用铬酸洗液来洗涤，热的洗液效果会更好，但是要注意安全。总之，应根据残留物的性质，选择适当的方法使其溶解或分解而达到除去的效果。离子型聚合反应所使用的反应器要求更加严格，清洗时应避免杂质的引入。

洗净后的仪器可以晾干或烘干，干燥仪器有烘箱和气流干燥器。临时急用，可以加入少量乙醇或丙酮冲刷水洗过的器皿加速烘干过程，电吹风更能加快烘干过程。对于离子型聚合反应，实验装置需绝对干燥，往往仪器搭置完毕后，于高真空下加热除去玻璃仪器的水汽。

四、文献查阅（教你走捷径的方法！）

许多高等院校开设了“专业”文献课程，许多实验教材对相关专业的文献查阅方法做了详细的叙述，在此不再赘述。值得注意的是，在进行文献调研时，应该充分利用所在院校的

图书馆资源，特别是互联网的文献资源，大量专业著作和学术期刊可以在互联网上浏览和下载。表 1-1 列举了国内外一些著名的高分子学科的学术期刊，一些重要网站的地址列入表 1-2 中。

表 1-1 重要的高分子学术期刊

刊名全称	国别	分类	影响因子
MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS	瑞士	化学	2.359
MACROMOLECULES	美国	化学	3.697
MACROMOLECULAR THEORY AND SIMULATIONS	瑞士	化学	1.348
MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS	瑞士	化学	1.672
JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE PHYSICS	美国	化学	0.792
POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE	美国	工程	0.797
JOURNAL OF BIOMATERIALS SCIENCE-POLYMER EDITION	荷兰	工程	1.669
REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS	荷兰	工程	0.836
ADVANCES IN POLYMER SCIENCE	德国	化学	5.446
PROGRESS IN POLYMER SCIENCE	英国	化学	3.698
ACTA POLYMERICA	德国	化学	1.935
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY	美国	化学	1.711
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS	美国	物理	1.268
POLYMER	英国	化学	1.529
COLLOID AND POLYMER SCIENCE	德国	化学	1.132
JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE	美国	化学	0.881
POLYMER BULLETIN	美国	化学	0.794
POLYMER JOURNAL	日本	化学	1.026
POLYMER DEGRADATION AND STABILITY	英国	化学	0.906
POLYMER INTERNATIONAL	英国	化学	0.92
HIGH PERFORMANCE POLYMERS	英国	化学	0.76
POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES	英国	化学	1.066
EUROPEAN POLYMER JOURNAL	英国	化学	0.745
POLYMER GELS AND NETWORKS	英国	化学	1
BIOPOLYMERS	美国	生物	2.405
高分子学报	中国	化学	
功能高分子学报	中国	化学	
高分子材料科学与工程	中国	化学	
离子交换与吸附	中国	化学	
高分子通报	中国	化学	
胶体与聚合物	中国	化学	
中国塑料	中国	工程	
聚氨酯工业	中国	工程	
塑料工业	中国	工程	
特种橡胶制品	中国	工程	
JOURNAL OF CHINESE POLYMER SCIENCE	中国	化学	SCI 收录

表 1-2 重要网站的地址

网站名称	地址和备注
万方数据期刊	http://www.periodicals.com.cn/qikan.asp?codeIDNO6
中国学术期刊网	http://202.38.74.6/ 收录 1994 年以来 5300 种学术类核心与专业特色期刊全文。
超星数字化图书	http://www.ssreader.com.cn/pdg.html/ 内容包括各个学科专业的图书共计 6 万种, 可网上浏览。
Elsevier Science	http://elsevier.lib.tsinghua.edu.cn/ Elsevier Science Press 出版刊物
PQDD	http://wwwlib.global.umi.com/dissertations/gateway PQDD (ProQuest Digital Dissertations) 是美国 UMI 公司出版的博、硕士学位论文数据库, 已收录了欧美 1000 余所大学的 160 多万篇学位论文。
Web of Science	http://wos.isiglobalnet2.com/ 是美国科学情报研究所 (ISI) 基于因特网环境的新产品。

第二节 高分子化学实验的基本操作

进行高分子化学实验, 首先应根据反应的类型和用量选择合适类型和大小的反应器, 根据反应的要求选择其它的玻璃仪器, 并使用辅助器具搭置实验装置, 将不同仪器良好、稳固地连接起来。高分子化学实验常常在加热、搅拌和通惰性气体的条件下进行, 单体和溶剂的精制离不开蒸馏操作, 有时还需要减压条件。以下, 介绍高分子化学实验的基本实验操作。

一、聚合反应的温度控制 (最重要的外界反应条件)

温度对聚合反应的影响, 除了和有机化学实验一样表现在聚合反应速度和产物收率方面以外, 还表现在聚合物的分子量及其分布上, 因此准确控制聚合反应的温度十分必要。室温以上的聚合反应可使用电加热套、加热圈和加热块等加热装置, 对于室温以下的聚合反应, 可使用低温浴或采用适当的冷却剂冷却。如果需要准确控制聚合反应的温度, 超级恒温水槽则是首选。

(一) 加热方式

1. 水浴加热

当实验需要的温度在 80°C 以下时, 使用水浴对反应体系进行加热和温度控制最为合适, 水浴加热具有方便、清洁和完全等优点。加热时, 将容器浸于水浴中, 利用加热圈来加热水介质, 间接加热反应体系。加热圈是由电阻丝贯穿于硬质玻璃管中, 并根据浴槽的形状加工制成, 也可使用金属管材。长时间使用水浴, 会因水分的大量蒸发而导致水的散失, 需要及时补充; 过夜反应时可在水面上盖一层液体石蜡。简便的水浴加热装置如图 1-6 所示。对于温度控制要求高的实验, 可以直接使用超级恒温水槽, 还可通过它对外输送恒温水达到所需温度, 其温度可控制在 0.5°C 范围内。由于水管等的热量散失, 反应器的温度低于超级恒温水槽的设定温

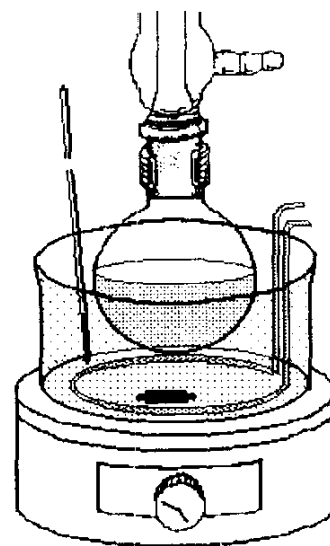


图 1-6 水浴 (油浴) 加热示意图

度，需要进行纠正。

2. 油浴加热

水浴不能适用于温度较高的场合，此时需要使用不同的油作为加热介质，采用加热圈等浸入式加热器间接加热。油浴不存在加热介质的挥发问题，但是玻璃仪器的清洗稍为困难，操作不当还会污染实验台面及其它设施。使用油浴加热，还需要注意加热介质的热稳定性和可燃性，最高加热温度不能超过其限。表 1-3 列举一些常用加热介质的性质。

表 1-3 常见加热介质的性质

加热介质	沸点或最高使用温度	评述
水	100℃	洁净、透明，易挥发。
甘油	140℃~150℃	洁净、透明，难挥发。
植物油	170℃~180℃	难清洗，难挥发，高温有油烟。
硅油	250℃	耐高温，透明，价格高。
泵油	250℃	回收泵油多含杂质，不透明。

3. 电加热套

电加热套是一种外热式加热器，电热元件封闭于玻璃等绝缘层内，并制成内凹的半球状，非常适用于圆底烧瓶的加热，外部为铝质的外壳，如图 1-7 所示。电热元件可直接与电源相通，也可以通过调压器等调压装置连接于电源，最高使用温度可达 450℃。功能较齐全的电加热套带有调节装置，可以对加热功率和温度进行有限的调节，难以准确控制温度。某些国产的电加热套，将加热和电磁搅拌功能融为一体，使用更加方便。电加热套具有安全、方便和不易损坏玻璃仪器的特点，由于玻璃仪器与电加热套紧密接触，保温性能好。根据烧瓶的大小，可以选用不同规格的电加热套。

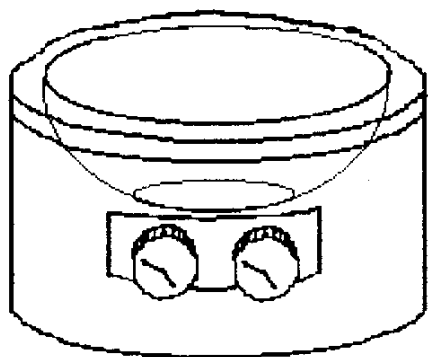


图 1-7 电加热套示意图

4. 加热块

加热块通常为铝质的块材，按照需要加工出圆柱孔或内凹半球洞，分别适用于聚合管和圆底烧瓶的加热，加热元件外缠于铝块或置于铝块中，并与控温元件相联。为了能准确控制温度，需要进行温度的校正。某些需要在高温下进行的封管聚合，存在爆裂的隐患，使用加热块较为安全。

(二) 冷却

离子聚合往往需要在低于室温的条件下进行，因此冷却是离子聚合常常需要采取的实验操作。例如甲基丙烯酸甲酯阴离子聚合为避免副反应的发生，聚合温度在-60℃以下。环氧乙烷的聚合反应在低温下进行，可以减少环低聚合体的生成，并提高聚合物收率。

若反应温度需要控制在 0℃ 附近，多采用冰水混合物作为冷却介质。若要使反应体系温度保持在 0℃ 以下，则采用碎冰和无机盐的混合物作为制冷剂；如要维持在更低的温度，则必须使用更为有效的制冷剂（干冰和液氮），干冰和乙醇、乙醚等混合，温度可降至-70℃，通常使用温度在-40℃~-50℃ 范围内。液氮与乙醇、丙酮混合使用，冷却温度可稳定在有机溶剂的凝固点附近。表 1-4 列出不同制冷剂的配制方法和温度范围。配制冰盐冷浴时，

应使用碎冰和颗粒状盐，并按比例混合。干冰和液氮作为制冷剂时，应置于浅口保温瓶等隔热容器中，以防止制冷剂的过度损耗。

表 1-4 常用制冷剂

制冷剂	冷却最低温度
冰-水	0℃
冰 100 份+氯化钠 33 份	-21℃
冰 100 份+氯化钙（含结晶水）100 份	-31℃
冰 100 份+碳酸钾 33 份	-46℃
干冰+有机溶剂	高于有机溶剂的凝固点
液氮+有机溶剂	接近有机溶剂的凝固点

超级恒温槽可以提供低温环境，并能准确控制温度，也可以通过恒温槽输送冷却液来控制反应温度。

（三）温度的测定和调节

酒精温度计和水银温度计是最常用的测温仪器，它们的量程受其凝固点和沸点的限制，前者可在-60℃~100℃范围内使用，后者可测定的最低温度为-38℃，最高使用温度在 300℃左右。低温的测定可使用以有机溶剂制成的温度计，甲苯的温度计可达-90℃，正戊烷为-130℃。为观察方便在溶剂中加入少量有机染料，这种温度计由于有机溶剂传热较差和粘度较大，需要较长的平衡时间。

控温仪兼有测温 and 控温两种功能，但是所测温度往往不准确，需要用温度计进行校正。

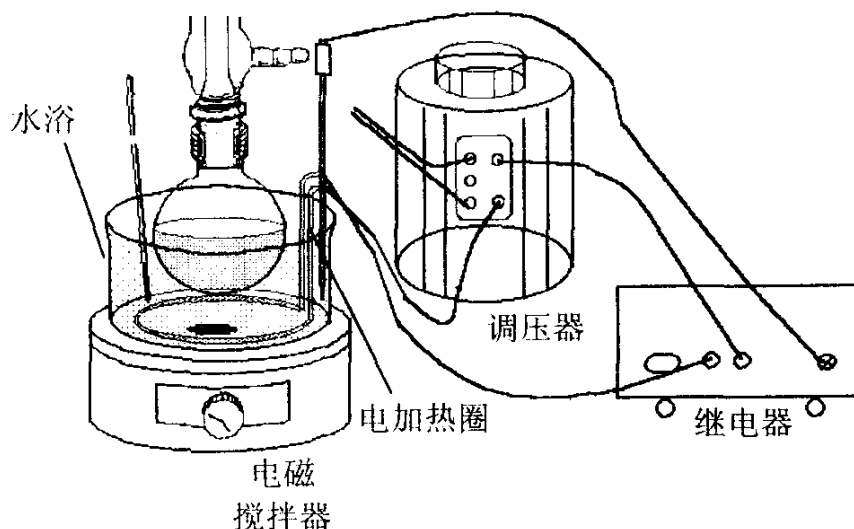


图 1-8 加热和控温装置的连接

较为简单的控制温度方法是调节电加热元件的输入功率，使加热和热量散失达到平衡，但是该方法不够准确，而且不够安全。使用温度控制器如控温仪和触点温度计能够非常有效和准确地控制反应温度。控温仪的温敏探头置于加热介质中，其产生的电信号输入到控温仪中，并与所设置的温度信号相比较。电加热元件通过与控温仪串联而连接到电源上，电加热元件、控温仪和调压器的连接方式如图 1-8 所示。当加热介质未达到设定温度时，控温仪的继电器处于闭合状态，电加热元件继续通电加热；加热介质的温度高于设定温度时，继电器断开，电加热元件不再工作。触点温度计需与一台继电器连用，工作原理同上，皆是利用继电器控制电加热元件的工作状态达到控制和调节温度的目的。

要获得良好的恒温系统，除了使用控温设备外，选择适当的电加热元件的功率、电加热介质和调节体系的散热情况也是必需的。

二、 搅拌（均一性的保证）

高分子化学实验中经常接触到的化学物质是高分子。高分子化合物具有高粘度特性，无论是溶液状态还是熔体状态，如果要保持高分子化学实验过程中混合的均匀性和反应的均匀性，搅拌尤为显得重要。搅拌不仅可以使反应组分混合均匀，还有利于体系的散热，避免发生局部过热而爆聚，搅拌方式通常为磁力搅拌和机械搅拌。

1. 磁力搅拌器



图 1-9 不同的磁子

磁力搅拌器中的小型马达能带动一块磁铁转动，将一颗磁子放入容器中，磁场的变化使磁子发生转动，从而起到搅拌效果。磁子内含磁铁，外部包裹着聚四氟乙烯，防止磁铁被腐蚀、氧化和污染反应溶液。磁子的外形有棒状、锥状和椭球状，前者仅适用于平底容器，后两种可用于圆底反应器，如图 1-9 所示。根据容器的大小，选择合适大小的磁子，并可以通过调节磁力搅拌器的搅拌速度来控制反应体系的搅拌情况。磁力搅拌器适用于粘度较小或量较少的反应体系。

2. 机械搅拌器

当反应体系的粘度较大时，如进行自由基本体聚合和熔融缩聚反应时，磁力搅拌器不能带动磁子转动。反应体系量较多时，磁子无法使整个体系充分混合均匀，在这些情况下需要使用机械搅拌器。进行乳液聚合和悬浮聚合，需要强力搅拌使单体分散成微小液滴，这也离不开机械搅拌器。

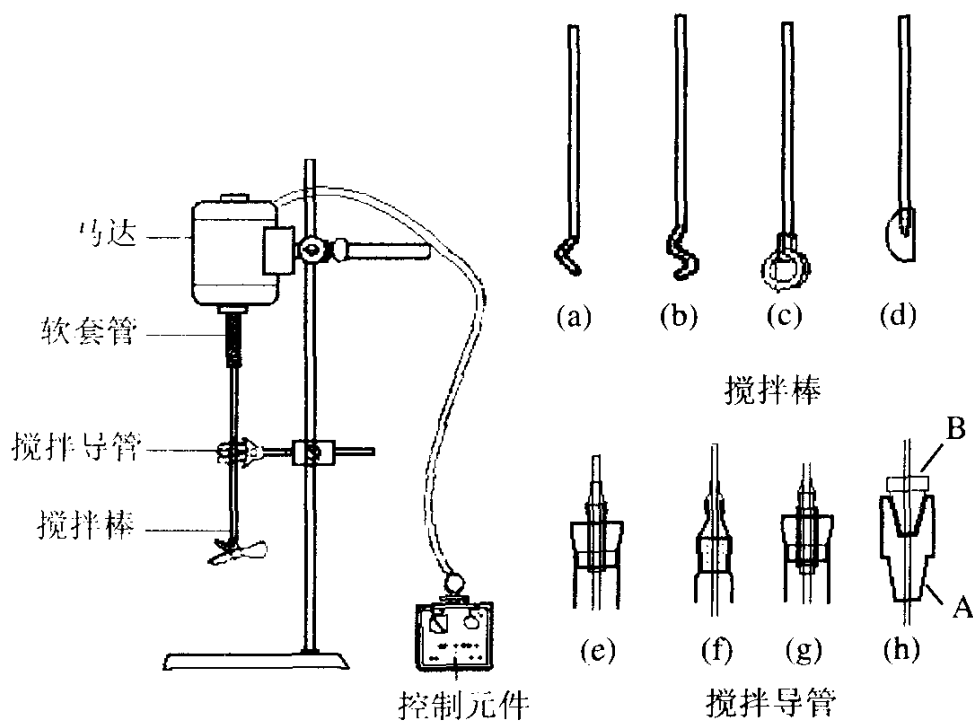


图 1-10 机械搅拌装置、搅拌棒和搅拌导管

机械搅拌器由马达、搅拌棒和控制部分组成。如图 1-10 所示。锚形搅拌棒 (a) 具有良好的搅拌效果，但是往往不适用于烧瓶中的反应；活动叶片式搅拌棒 (c 和 d) 可方便地放入反应瓶中，搅拌时由于离心作用，叶片自动处于水平状态，提高了搅拌效率。蛇形 (b) 和

锚式搅拌棒受到反应瓶瓶口大小的限制。搅拌棒通常用玻璃制成，但是易折断和损坏；不锈钢材质的搅拌棒不易受损，但是不适用于强酸、强碱环境，因此外层包覆聚四氟乙烯的金属搅拌棒越来越受到欢迎。

为了使搅拌棒能平稳转动，需要在反应器接口处装配适当的搅拌导管，它同时起到密封作用。由橡皮塞制成的导管（图 1-10e）和标准磨口制成的导管（图 1-10f）可用于密封条件要求不高的场合，使用时将一小段恰好与搅拌棒紧配的橡皮管套在导管或玻璃管和搅拌棒上。需要在高真空条件下进行搅拌操作，就需要精密磨砂的搅拌导管，可将普通注射器截去上、下部分，剩下的针筒部分套入橡皮塞中，推管部分套入搅拌棒，并用橡皮管套住。使用时，在磨砂部分滴加少量润滑剂，可起到良好的转动和密封效果，如图 1-10g 所示。用聚四氟乙烯制成的搅拌导管（图 11-10h）由两部分组成，A 的外径正好与反应器瓶口配合，内孔孔径稍大于搅拌棒外径，上半截还有内螺纹；B 为中空的外螺丝状部件。使用时，将适当的橡皮垫圈置于 A 的大孔中，装配好搅拌棒，将两个部分旋紧即可。

机械搅拌器一般有调速装置，有的还有转速指示，但是真实的转速往往由于电压的不稳定而难以确定，这时可用市售的光电转速计来测定，只需将一小块反光铝箔贴在搅拌棒上，将光电转速计的测量夹具置于铝箔平行位置，直接从转速计显示屏上读数即可。

安装搅拌器时，首先要保证电机的转轴绝对与水平垂直，再将配好导管的搅拌棒置于转轴下端的搅拌棒夹具中，拧紧夹具的旋纽。调节反应器的位置，使搅拌棒与瓶口垂直，并处在瓶口中心，再将搅拌导管套入瓶口中。将搅拌器开到低档，根据搅拌情况，小心调节反应装置位置至搅拌棒平稳转动，然后才可装配其它玻璃仪器，如冷凝管和温度计等。装入温度计和氮气导管时，应该关闭搅拌，仔细观察温度计和氮气导管是否与搅拌棒有接触，再行调节它们的高度。

三、蒸馏（液体分离和纯化最常用的方法）

高分子化学实验中经常会用到蒸馏的场合是单体的精制、溶剂的纯化和干燥以及聚合物溶液的浓缩，根据待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

在有机化学实验中，我们已经接触到普通蒸馏，蒸馏装置由烧瓶、蒸馏头、温度计、冷凝管、接液管和收集瓶组成。为了防止液体爆沸，需要加入少量沸石，磁力搅拌也可以起到相同效果。

2. 减压蒸馏

实验室常用的烯类单体沸点比较高，如苯乙烯为 145°C 、甲基丙烯酸甲酯为 100.5°C 、丙烯酸丁酯为 145°C ，这些单体在较高温度下容易发生热聚合，因此不宜进行常规蒸馏。高沸点溶剂的常压蒸馏也很困难，降低压力会使溶剂的沸点下降，可以在较低的温度下得到溶剂的馏分。在缩聚反应过程中，为了提高反应程度、加快聚合反应进行，需要将反应产生的小分子产物从反应体系中脱除，这也需要在减压下进行。待蒸馏物的沸点不同，减压蒸馏所需的真空度也各异。实用中将真空划分为粗真空（ $1\text{ kPa}\sim 100\text{ kPa}$ ）、中真空（ $1\text{ Pa}\sim 1\text{ kPa}$ ）和高真空（小于 1 Pa ）。真空的获得是通过真空泵来实现的。

（1）真空泵。真空泵根据工作介质的不同可分为两大类：水泵和油泵。

水泵所能达到的最高真空度除与泵本身的结构有关外，还取决于水温（此时水的蒸气压