

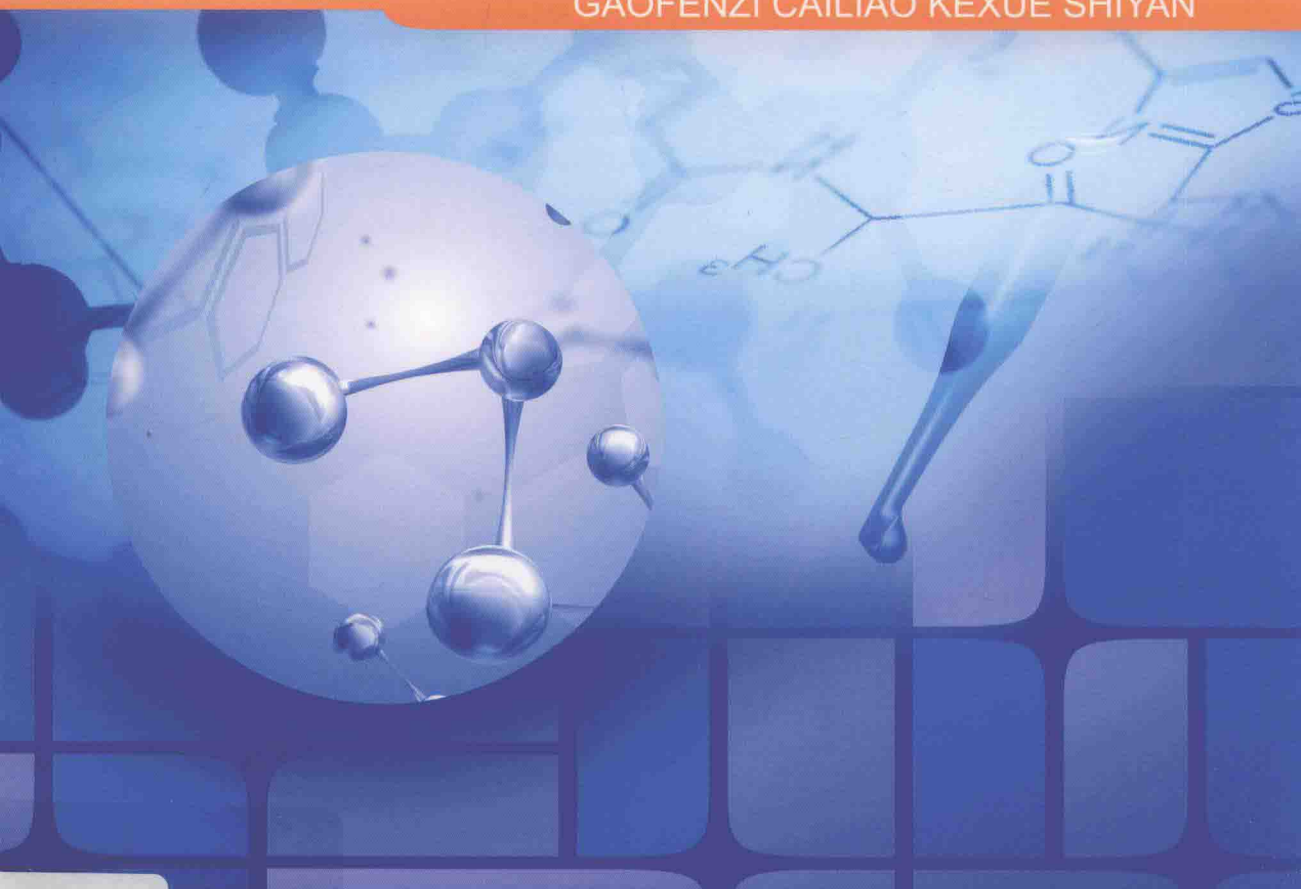
高分子材料科学实验

主 编 王 沛 刘 炼

副主编 蒋 山 崔立英 金美花 陈向南 薛培宏 王昕宇

主 审 廖明义

GAOFENZI CAILIAO KEXUE SHIYAN



大连海事大学出版社

©王沛 刘炼 2019

图在社图录(CIP)数据

高分子材料科学实验

主 编 王 沛 刘 炼

副主编 蒋 山 崔立英 金美花 陈向南 薛培宏 王昕宇

主 审 廖明义

GAOFENZI CAILIAO KEXUE SHIYAN

地址:大连市海泊街1号 邮编:116023 电话:0411-84738304 网址:0411-84738304

http://www.dlpu.edu.cn/ dlpu@dlpu.edu.cn

大连海事大学出版社发行

大连佳文彩色印刷有限公司印刷

2019年3月第1次印刷

2019年3月第1版

印张:11.2

开本:184 mm × 260 mm

印数:1-800册

字数:279千

出版人:徐永

责任编辑:董瑞

责任编辑:王 磊

版式设计:张曼

封面设计:张曼

ISBN 978-7-313-3783-8 定价:32.00元

大连海事大学出版社

© 王沛 刘炼 2019

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料科学实验 / 王沛, 刘炼主编. — 大连 :
大连海事大学出版社, 2019.3
ISBN 978-7-5632-3783-8

I. ①高… II. ①王… ②刘… III. ①高分子材料 -
实验 - 高等学校 - 教材 IV. ①TB324.02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 025245 号

大连海事大学出版社出版

地址:大连市凌海路1号 邮编:116026 电话:0411-84728394 传真:0411-84727996

<http://www.dmupress.com> E-mail:cbs@dmupress.com

大连住友彩色印刷有限公司印装

大连海事大学出版社发行

2019年3月第1版

2019年3月第1次印刷

幅面尺寸:184 mm × 260 mm

印张:11.5

字数:279 千

印数:1 ~ 800 册

出版人:徐华东

责任编辑:王 琴

责任校对:董洪英

封面设计:张爱妮

版式设计:解瑶瑶

ISBN 978-7-5632-3783-8 定价:25.00 元

内容简介

本书是高分子材料科学实验课本科教材。书中第一章介绍了高分子科学实验基础与安全,涉及常用引发剂、单体、试剂的精制、提纯和实验室安全操作技术及防护。第二章内容是聚合物合成实验,按照不同的聚合机理和方法分类。首先介绍了自由基聚合机理中的本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合和溶液聚合;其次介绍了实验室条件下阳离子和阴离子聚合方法,典型的缩聚物的合成及缩聚反应工艺;最后是几类高分子参与的化学反应。第三章为聚合物的结构表征和性能测试,按照聚合物的溶液性质,聚合物的形态结构分析,聚合物的热学性质、力学、电学性能分类。第四章为聚合物成型加工实验,涉及树脂、橡胶的几种主要加工工艺。第五章为编者自行设计的高分子材料科学综合实验,以加强学生对高分子科学的综合理解,提高学生的应用能力和创新设计能力。

本书可作为国内普通高等院校高分子材料及相关专业的本科实验教学和参考教材,亦可以为从事高分子材料研究的生产技术人员提供有益参考。

前 言

大众创业,万众创新。随着国家各产业、行业的快速发展,对普通高等院校的教育教学工作也提出了更新、更高的要求,急需培养出具有创新意识与能力的高素质人才和解决工程实践问题的工程师型人才。以聚合物为基体的高分子材料是现代工程技术和新兴工业领域的重要支柱,高分子科学是融合化学、物理、工程技术等学科的一门综合性交叉学科,具有明显的实践性和应用性特点。作为一名在 高分子领域从事十余年教学、科研工作的高校教师,深刻体会到实验教学在 高分子教育教学中的重要性。因此,编写一本全面、综合的高分子材料科学实验教材,以适应本领域知识的发展与更新,在 高分子材料的研究和教学中显得尤为重要。

编者总结多年来从事教学和科研的实践经验,在参阅了国内外大量文献资料的基础上,以国家经济发展对本科专业人才提出的要求为导向,编写了本书。本书的内容包含了 高分子科学的多方面知识,涉及 高分子化学, 高分子物理, 聚合物表征、结构分析和 高分子成型加工的重要内容。本书覆盖面广,知识点全面,内容编排上循序渐进,重点突出。在内容上,本书既介绍了 高分子领域的传统试验方法和技能,也尽可能介绍了一些相关的新技术。尤其是编者结合大连海事大学 高分子专业特色,编排了一些 高分子材料科学综合实验。这部分内容要求学生有扎实的高分子基础知识,在掌握基本方法和技能的基础上,融合多方面知识完成实验。其目的是增强学生的工程概念、系统性思维和创新思想。学习这些实验,有利于学生将理论知识和生产实际相结合,提高学生的综合素质。

大连海事大学廖明义教授对本书进行了审阅,并对本书内容和细节提出了宝贵意见,在此表示衷心感谢。在本书的编写过程中,得到大连海事大学材料科学与工程实验室的彭天祥、陈玉珍、刘莎等的热情帮助,在此深表谢意。

由于编者水平有限,本书难免存在疏漏和不当之处,恳请各位读者批评指正。

编 者

2019 年 1 月

目 录

第一章 高分子科学实验基础与安全	1
第一节 常用引发剂的精制	1
第二节 常用单体的精制及纯度分析	2
第三节 常用有机试剂的纯化	8
第四节 高分子科学实验的安全与防护	12
第五节 实验的准备、记录与报告	20
第二章 聚合物合成实验	22
实验一 苯乙烯本体聚合速率的测定	22
实验二 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合及有机玻璃板制备	26
实验三 苯乙烯自由基悬浮聚合	28
实验四 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯自由基悬浮共聚合	31
实验五 交联聚苯乙烯阳离子交换树脂的制备	33
实验六 醋酸乙烯酯的乳液聚合	36
实验七 苯乙烯乳液聚合	38
实验八 苯乙烯-丙烯酸丁酯乳液共聚合及性能测定	39
实验九 苯乙烯-丙烯酸正丁酯核壳乳液共聚合	42
实验十 丙烯酰胺溶液聚合	44
实验十一 低相对分子质量聚丙烯酸(钠盐)的合成和分析	45
实验十二 醋酸乙烯酯溶液聚合	47
实验十三 苯乙烯的阴离子聚合	49
实验十四 丙烯腈的阴离子聚合	51
实验十五 四氢呋喃阳离子开环聚合	53
实验十六 己二酸和乙二醇的缩聚反应及其反应动力学	55
实验十七 癸二酰氯与己二胺的界面缩聚	59
实验十八 热塑性酚醛树脂的合成	60
实验十九 聚醋酸乙烯酯的醇解制备聚乙烯醇	63
实验二十 聚乙烯醇缩丁醛的制备	66
实验二十一 ABS树脂的制备	68
实验二十二 聚芳砜的制备	70

第三章 聚合物的结构表征和性能测试	73
实验二十三 黏度法测定高聚物的相对分子量	73
实验二十四 凝胶渗透色谱法测分子量	78
实验二十五 密度梯度管法测定结晶聚合物的密度和结晶度	81
实验二十六 聚合物熔点测定	85
实验二十七 高聚物的差热分析	86
实验二十八 聚合物的热重分析	91
实验二十九 高聚物维卡软化点的测定	93
实验三十 高聚物熔融指数的测定	95
实验三十一 氧指数法测定聚合物燃烧性能	97
实验三十二 接触角的测量	100
实验三十三 红外光谱测聚合物结构	103
实验三十四 相差显微镜法表征共混物的结构形态	106
实验三十五 偏光显微镜研究聚合物的晶态结构	108
实验三十六 扫描电子显微镜观察聚合物的形态	113
实验三十七 透射电子显微镜观察聚合物的形态	115
实验三十八 塑料拉伸强度实验	119
实验三十九 聚合物冲击性能测试	123
实验四十 聚合物弯曲强度的测定	128
实验四十一 橡胶邵尔 A 型硬度测定实验	132
实验四十二 高聚物电性能的测量	134
第四章 聚合物成型加工实验	138
实验四十三 挤出成型实验	138
实验四十四 树脂注塑成型实验	140
实验四十五 橡胶硫化特性实验	145
实验四十六 橡胶混炼加工	148
实验四十七 橡胶门尼黏度的测定	151
第五章 高分子材料科学综合实验	154
实验四十八 双酚 A 型环氧树脂的制备	154
实验四十九 丙烯酸酯类乳胶漆的制备和性能、质量评价	157
实验五十 不饱和聚酯树脂及玻璃钢的制备	165
实验五十一 高分子合金制备的实验设计	168
实验五十二 纳米 TiO ₂ /PVC 复合材料的制备及力学性能测试	170
参考文献	173

第一章 高分子科学实验基础与安全

第一节 常用引发剂的精制

一、过氧化苯甲酰的精制

过氧化苯甲酰(BPO)的提纯常采用重结晶法。该方法通常以氯仿为溶剂,以甲醇为沉淀剂进行精制。过氧化苯甲酰只能在室温下溶于氯仿中,不能加热,因为加热容易引起爆炸。

其纯化步骤为:在1 000 mL烧杯中加入50 g过氧化苯甲酰和200 mL氯仿,不断搅拌使其溶解、过滤,其滤液直接滴入500 mL甲醇中,将会出现白色的针状结晶(即BPO)。然后,将带有白色针状结晶的甲醇过滤,再用冰冷的甲醇洗净抽干,待甲醇挥发后,称重。根据得到的重量,按以上比例加入氯仿,使其溶解,再加入甲醇,使其沉淀,这样反复再结晶两次后,将沉淀(BPO)置于真空干燥箱中干燥,称重。其熔点为170 ℃(分解)。将产品放在棕色瓶中,保存于干燥器中。20 ℃时过氧化苯甲酰的溶解度如表1-1所示。

表1-1 过氧化苯甲酰的溶解度(20 ℃)

溶剂	石油醚	甲醇	乙醇	甲苯	丙酮	苯	氯仿
溶解度	0.5	1.0	1.5	11.0	14.6	16.4	31.6

二、偶氮二异丁腈的精制

偶氮二异丁腈(AIBN)是广泛应用的引发剂。它的提纯溶剂主要是低级醇,尤其是乙醇,也有用乙醇/水混合物、甲醇、乙醚、甲苯、石油醚等作溶剂进行精制的。它的分析方法是测定生成的氮气,其熔点为102~130 ℃(分解)。

AIBN的精制步骤如下:在装有回流冷凝管的150 mL锥形瓶中,加入50 mL浓度为95%的乙醇,于水浴上加热至接近沸腾,迅速加入5 g AIBN,摇荡,使其全部溶解(煮沸时间长,分解严重)。热溶液迅速抽滤(过滤所用漏斗及吸滤瓶必须预热)。滤液冷却后得到白色结晶,用布氏漏斗过滤后,结晶置于真空干燥箱中干燥,称重。其熔点为102 ℃(分解),熔点的测定请参阅有机化学实验。

三、过硫酸钾和过硫酸铵的精制

过硫酸盐中的主要杂质是硫酸氢钾(或硫酸氢铵)和硫酸钾(或硫酸铵),可用少量水反复

结晶进行精制。将过硫酸盐在 40 ℃ 水中溶解并过滤,滤液用冰水冷却,过滤出结晶,并以冰冷的水洗涤,用 BaCl₂ 溶液检验滤液直至无 SO₄²⁻ 为止,将白色柱状及板状结晶置于真空干燥箱中干燥,在纯净干燥状态下,过硫酸钾能保持很久;有湿气时,则逐渐分解出氧。

过硫酸钾和过硫酸铵可以用碘量法测定其纯度。

第二节 常用单体的精制及纯度分析

一、甲基丙烯酸甲酯的精制和纯度分析

(一) 甲基丙烯酸甲酯的精制

甲基丙烯酸甲酯是无色透明的液体,其沸点为 100.3 ~ 100.6 ℃,密度 $D_4^{20} = 0.937 \text{ g/cm}^3$,折光率 $n_D^{20} = 1.4138$ 。甲基丙烯酸甲酯常含有稳定剂对苯二酚。首先在 1 000 mL 分液漏斗中加入 750 mL 甲基丙烯酸甲酯单体,用浓度为 5% 的 NaOH 水溶液反复洗至无色(每次用量为 120 ~ 150 mL),再用蒸馏水洗至中性,将无水硫酸镁干燥后静置过夜,然后进行减压蒸馏,收集 46 ℃/13 332.2 Pa(100 mmHg) 的馏分,测其折光率。甲基丙烯酸甲酯的沸点与压力的关系如表 1-2 所示。

表 1-2 甲基丙烯酸甲酯的沸点与压力的关系

压力/Pa (mmHg)	2 666.44 (20)	3 999.66 (30)	5 332.88 (40)	6 666.10 (50)	7 999.32 (60)	9 332.54 (70)	10 665.76 (80)	11 998.98 (90)
温度/℃	11.0	21.9	25.5	32.1	34.5	39.2	42.1	46.8
压力/Pa (mmHg)	13 332.20 (100)	26 664.40 (200)	39 996.60 (300)	53 328.80 (400)	66 661.00 (500)	79 993.20 (600)	101 324.72 (760)	
温度/℃	46.0	63.0	74.1	82.0	88.4	94.0	101.0	

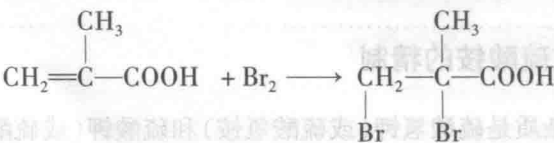
(二) 用溴化法测定甲基丙烯酸甲酯的纯度

1. 实验目的

分析甲基丙烯酸甲酯的纯度,掌握含碳碳双键化合物定量测定的一般方法——溴化法。

2. 实验原理

溴化法是含碳碳双键化合物定量测定常用的化学方法,此种方法的原理是测定加成到双键上的溴量,其反应如下:



习惯上常用溴值表示加成到双键上的溴量,溴值是指加成到 100 g 被测定物质上所用溴的克数。将实测溴值与理论溴值比较,即可求出该不饱和化合物的纯度。

溴化法是在被测定的试样中加入溴液或能产生溴的物质——溴化试剂。常用的溴化试剂为溴-四氯化碳溶液、溴-乙醇溶液和溴化钾-溴酸钾(KBr-KBrO_3)溶液。前两个是强烈的溴化剂,在溴加成的同时,常伴随取代反应,尤其是带侧链的不饱和化合物,更容易发生取代反应; KBr-KBrO_3 是在酸性介质中进行氧化还原反应生成溴,这种溴化试剂可以大大减少取代反应的发生,常用于易发生取代反应的不饱和化合物。溴与双键加成,过量的溴使碘化钾析出碘,然后用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶液滴定碘,从而间接求出样品的溴值和纯度。

3. 实验步骤

用自制的玻璃小泡准确称量 0.180 0 ~ 0.200 0 g 甲基丙烯酸甲酯试样(见注释①),放入磨口锥形瓶中,加入 10 mL 37% 醋酸做溶剂。用玻璃棒小心地将玻璃小泡压碎,用少量蒸馏水冲洗玻璃棒。用移液管准确吸取 50 mL 0.1 mol/L KBr-KBrO_3 溶液(见注释②),注入锥形瓶中。迅速加入 5 mL 浓盐酸,盖紧瓶塞,摇匀后,避开直射日光放置 20 min,其间应不断摇动,然后加入 1 g 固体 KI,摇动使之溶解后,在暗处放置 5 min,用 0.05 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液(见注释③)滴定。当溶液呈浅黄色时,加入 2 mL 1% 淀粉溶液,继续滴定至蓝色消失。记录读数。重复以上试验两次,并同时做空白试验两次。

4. 数据处理

$$\text{溴值} = \frac{(A - B) \times M \times 7.9916}{m}$$

$$\text{纯度} = \frac{(A - B) \times M \times 7.9916}{m} \times 100\%$$

式中:A——空白试验中消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, mL;

B——滴定样品时,消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, mL;

M—— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度, mol/L;

m——样品的质量, g。

5. 注释

①测定挥发性很高的液体样品,需采用玻璃小泡称重取样,因为这类液体即使在磨口锥形瓶中称量也会损失严重。同时,有些液体放出腐蚀性的蒸气或气体易干扰天平的精度。

试样吸入步骤:将准确称量好的玻璃小泡(小泡直径约为 10 mm),在小火焰中微微加热,借膨胀作用赶出小泡中的一些空气,迅速将小泡的支管(毛细管)的尖端插入试样的液面以下。利用小泡中空气收缩把试样吸入小泡内,再小心地用小火将支管封口,注意勿使试样受热分解。准确称量吸入试样小泡的质量,计算出试样的质量。

② 0.1 mol/L KBr-KBrO_3 溶液的配制:称取 17.5 g KBr 和 2.784 g KBrO_3 用蒸馏水溶解至 1 L 备用,存放在避光处。

③ 0.05 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制及标定:将 12.5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用刚煮沸的冷蒸馏水溶解至 1 L,放置 8 ~ 14 天后过滤,贮存于棕色瓶中备用。用标准重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)溶液标定。假如要使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 长期存放,应加入 0.02% 碳酸钠,以防分解,而加入 10 g/L 碘化汞可防止微生物作用。

Na₂S₂O₃溶液的标定:将分析纯的K₂Cr₂O₇在130℃烘箱中干燥3h后,准确称取0.1000~0.1500gK₂Cr₂O₇,放入300mL磨口锥形瓶中。加入20mL蒸馏水,使之溶解,再加入15g碘化钾和15mL2mol/L的盐酸,盖好瓶塞充分摇动,放置于暗处5min。用150mL蒸馏水稀释,以Na₂S₂O₃溶液滴定到淡黄绿色,然后加入2mL1%淀粉溶液。继续滴定到蓝色消失,变成绿色为止,按下式计算其浓度:

$$M_{Na_2S_2O_3} = \frac{1\,000 \times m}{VM'}$$

式中:*m*——K₂Cr₂O₇的质量,g;
M'——K₂Cr₂O₇的相对分子质量;
V——所消耗的Na₂S₂O₃溶液的体积,mL。

6. 思考题

- (1)用化学反应方程式表示出溴化法分析甲基丙烯酸甲酯的原理。
- (2)试计算甲基丙烯酸甲酯的理论溴值,并推导测定溴值时的计算公式。
- (3)在实验中影响准确度的主要因素有哪些?为什么?
- (4)在测定样品的溴值时,为什么先要避免开直射日光放置20min,而加入KI后又要放置于暗处?

二、苯乙烯的精制和纯度分析

苯乙烯为无色或淡黄色透明液体,其沸点为145.20℃,密度*D*₄²⁰=0.9060g/cm³,折光率*n*_D²⁰=1.55469。

取150mL苯乙烯于分液漏斗中,用5%氢氧化钠溶液反复洗至无色(每次用量为30mL)。再用蒸馏水洗涤至水层呈中性为止。用无水硫酸镁干燥。干燥后的苯乙烯在250mL克氏蒸馏瓶中进行减压蒸馏。收集44~45℃/2666.44Pa(20mmHg)或58~59℃/5332.88Pa(40mmHg)的馏分,测算折光率。苯乙烯的纯度分析,可采用溴化法(详见甲基丙烯酸甲酯纯度分析)或气相色谱分析法等。苯乙烯的沸点和压力的关系如表1-3所示。

表 1-3 苯乙烯的沸点和压力的关系

压力/Pa (mmHg)	666.61 (5)	1 333.22 (10)	2 666.44 (20)	3 999.66 (30)	5 332.88 (40)	6 666.10 (50)
温度/℃	17.9	30.7	44.6	53.3	59.8	65.1
压力/Pa (mmHg)	7 999.32 (60)	9 332.54 (70)	10 665.76 (80)	11 998.98 (90)	13 332.20 (100)	26 664.40 (200)
温度/℃	69.5	73.3	76.5	79.7	82.4	101.7
压力/Pa (mmHg)	3 996.60 (300)	53 328.80 (400)	66 661.00 (500)	7 993.20 (600)	101 324.72 (760)	
温度/℃	113.0	123.0	130.5	136.9	145.2	

三、醋酸乙烯的精制和纯度分析

(一) 醋酸乙烯的精制

1. 实验目的

了解单体精制的目的,了解醋酸乙烯中各种杂质对其聚合的影响;掌握醋酸乙烯单体的提纯方法。

醋酸乙烯是无色透明的液体,其沸点为 $72.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,冰点为 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$,密度 $D_4^{20}=0.9342\text{ g/cm}^3$,折光率 $n_D^{20}=1.3956$,在水中的溶解度($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)为 2.5% ,可与醇混溶。

目前,我国工业醋酸乙烯的生产采用乙炔气相法。在此法生产过程中,副产品种类很多,其中对醋酸乙烯聚合影响较大的物质有:乙醛、巴豆醛(丁烯醛)、乙烯基乙炔、二乙烯基乙炔等。

我们在实验室中使用的醋酸乙烯,为了便于贮存,在单体中还加入了 $0.01\% \sim 0.03\%$ 对苯二酚阻聚剂,以防止单体自聚。此外,单体中还含有少量酸、水分和其他杂质。因此,在进行聚合反应之前,必须对单体进行提纯。

2. 实验步骤

把 20 mL 的醋酸乙烯放在 500 mL 分液漏斗中,用饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤三次,每次用量为 50 mL ,再用蒸馏水洗涤三次;然后用饱和碳酸钠溶液洗涤三次,每次用量为 50 mL ,再用蒸馏水洗涤三次;最后将醋酸乙烯放入干燥的 500 mL 磨口锥形瓶中,用无水硫酸镁干燥,静置过夜。

将干燥的醋酸乙烯,在装有分馏柱的精馏装置上进行精馏。为了防止暴沸和自聚,在蒸馏瓶中加入几粒沸石及少量对苯二酚阻聚剂。开始加热分馏,并收集 $71.8 \sim 72.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的馏分,测其折光率。

3. 思考题

- (1) 为什么醋酸乙烯在聚合前要进行精制? 各种杂质对聚合反应有什么影响?
- (2) 用饱和亚硫酸氢钠和饱和碳酸钠溶液洗涤单体的目的何在?
- (3) 为什么无水硫酸镁可以作为醋酸乙烯的干燥剂? 其干燥的原理是什么?
- (4) 分馏原理是什么? 醋酸乙烯分馏的目的是什么?

(二) 醋酸乙烯的纯度分析

纯度分析方法如下:

- (1) 溴化方法(详见甲基丙烯酸甲酯纯度分析)。
- (2) 气相色谱法。
- (3) 其他

四、丙烯腈的精制和纯度分析

(一) 丙烯腈的精制

丙烯腈为无色透明液体,其沸点为 $77.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,密度 $D_4^{20} = 0.806\text{ g/cm}^3$,折光率 $n_D^{20} = 1.3911$,在水中的溶解度 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 为 7.5% 。

吸取 200 mL 工业丙烯腈放于 500 mL 蒸馏瓶中进行普通蒸馏,收集 $73\sim78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 馏分,测其折光率。

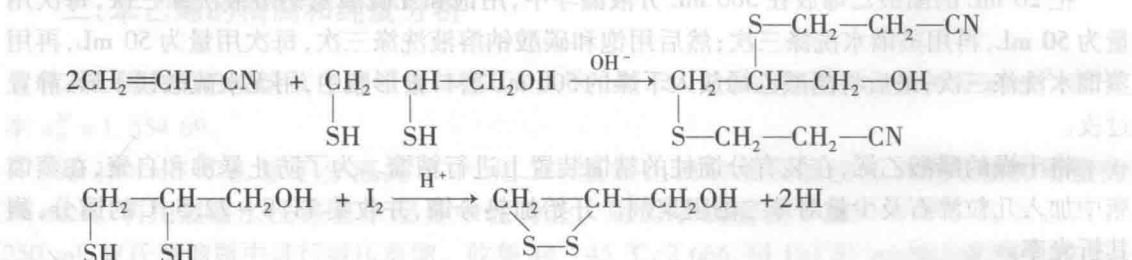
注意:丙烯腈有剧毒,操作最好在通风橱中进行,操作过程中要仔细,绝对不能进入口中或接触皮肤。仪器装置要严密,毒气应排出室外,残渣要用大量水冲洗掉。

(二) 丙烯腈的纯度分析

1. 化学分析法

(1) 2,3-二硫丙醇法

丙烯腈与 2,3-二硫丙醇在碱性催化剂存在的情况下,进行定量的加成反应,过量的 2,3-二硫丙醇在酸性介质中与碘定量反应,以此确定丙烯腈的含量。此法简单,误差小,对于低浓度的丙烯腈,所得结果较为接近真实值。



① 药品

0.2 mol/L 2,3-二硫丙醇溶液 20 mL (约为 24.9 g)。

2,3-二硫丙醇溶液溶于 2 L 乙醇中,摇匀,避光放置一日。

0.5 mol/L NaOH 溶液, 20 g NaOH 溶于 1 L 蒸馏水中。

0.5 mol/L KOH- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液, 28 g KOH 溶于 1 L 乙醇中。

6 mol/L 盐酸的配制:将 12 mol/L 500 mL 的浓盐酸,用水稀释至 1 L 。

② 分析步骤

准确吸取 2,3-二硫丙醇-乙醇溶液 20 mL ,置于 100 mL 碘量瓶中,并准确吸取一定量样品[见注释(A)],加入 $2\sim3$ 滴酚酞指示剂,用 0.5 mol/L NaOH 溶液或 0.5 mol/L KOH- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中至微红色。再加入 10 mL 2,3-二硫丙醇-乙醇溶液,充分摇动使其反应完全,用 2 mL 浓度为 6 mol/L 的 HCl 酸化摇匀[见注释(B)],用 0.1 mol/L 标准碘溶液滴定至淡黄色[见注释(C)],摇半分钟不褪色即可终止。

同时做空白实验,记录滴定样品与空白试验消耗的碘液体积。

$$\text{丙烯腈} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 0.053\text{ }06}{m} \times 100\%$$

式中: V_1 ——做空白试验消耗的碘液的体积, mL;

V_2 ——滴定样品时消耗的碘液的体积, mL;

M ——标准碘液的浓度, mol/L;

0.053 06——丙烯腈的毫摩尔质量;

m ——样品质量, g。

③注释

(A) 样品含量大于 40% 时, 用 0.25 mL 注射器量取 0.1 ~ 0.2 g 样品。样品含量小于 40% 时, 用 0.1 mL 或 0.2 mL 移液管取样。

(B) HCl 不宜过多, 否则碘液易被分解, 使结果偏低。

(C) 0.1% 标准碘液的配制和标定。

④配制

用少量水溶解 25 g KI。在不断搅拌下的情况加入 13 g 碘(化学纯), 待全部溶解后, 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至某一刻度, 过滤贮于棕色瓶中, 过夜, 待标定。

⑤标定

用移液管吸取 25 mL 碘液三份, 均加入 50 mL 蒸馏水和 1 : 1 的盐酸溶液 5 mL, 用 0.05 mol/L 标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至微黄色后, 加入 0.5% 淀粉溶液 2 mL, 继续以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至蓝色刚好消失为止。

$$M_{I_2} = \frac{V \times M}{V_{I_2}}$$

式中: V ——滴定时消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, mL;

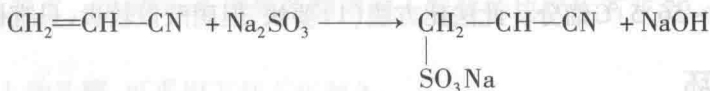
V_{I_2} ——标准碘溶液的体积, mL;

M —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度, mol/L;

M_{I_2} ——碘液的浓度, mol/L。

(2) 亚硫酸钠法

丙烯腈与亚硫酸钠在水溶液中起加成反应, 并生成定量的 NaOH, 用标准盐酸滴定, 以茜素黄-百里酚酞作指示剂, 溶液滴定至由紫色变为无色为止。同时做空白试验。



此法简便, 误差小, 适用于高浓度丙烯腈的测定。

①药品

1 mol/L Na_2SO_3 溶液: 称取 252 g 结晶的 Na_2SO_3 或 126 g 无水 Na_2SO_3 , 用蒸馏水溶解后移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至某一刻度。

茜素黄-百里酚酞混合指示剂: 称取 0.1 g 茜素黄及 0.2 g 百里酚酞溶于 100 mL 乙醇中, 即可使用。颜色变化, pH 值为 0.2。变化十分敏锐, 当溶液由碱性转为酸性时, 颜色由紫色变为淡黄色。

0.5 mol/L 标准盐酸溶液。

②分析步骤

于 250 mL 碘瓶中加入 1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 25 mL, 准确地加入一定量样品(数量根据样品浓度决定), 具塞瓶用蒸馏水封好瓶塞, 摇匀, 静置 15 min, 使反应完全, 加入茜素黄-百里酚酞混合指示剂 5 滴, 用 0.5 mol/L 标准盐酸溶液滴定至紫色消失为止。同时做空白试验。

$$\text{丙烯腈} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 0.053\ 06}{m} \times 100\%$$

式中: V_1 ——做空白试验时消耗的标准盐酸溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定样品时消耗的标准盐酸溶液的体积, mL;

M ——标准盐酸溶液的浓度, mol/L;

m ——样品质量, g;

0.053 06——丙烯腈的毫摩尔质量。

第三节 常用有机试剂的纯化

一、丙酮

丙酮的沸点为 56.2 °C, 折光率为 1.358 8, 相对密度为 0.789 9 g/cm³。普通丙酮常含有少量的水及甲醇、乙醛等还原性杂质。其纯化方法有:

(1) 于 250 mL 丙酮中加入 2.5 g 高锰酸钾回流, 若高锰酸钾紫色很快消失, 再加入少量高锰酸钾继续回流, 至紫色不褪为止。然后将丙酮蒸出, 用无水碳酸钾或无水硫酸钙干燥, 过滤后蒸馏, 收集 55 ~ 56.5 °C 的馏分。用此法纯化丙酮时, 须注意丙酮中所含还原性物质不能太多, 否则会过多消耗高锰酸钾和丙酮, 使处理时间延长。

(2) 将 100 mL 丙酮装入分液漏斗中, 先加入 4 mL 10% 硝酸银溶液, 再加入 3.6 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液, 振摇 10 min, 分出丙酮层, 再加入无水硫酸钾或无水硫酸钙进行干燥, 最后蒸馏收集 55 ~ 56.5 °C 馏分。此法比方法(1)要快, 但硝酸银较贵, 只宜做小量纯化用。

二、二氧六环

二氧六环的沸点为 101.5 °C, 熔点为 12 °C, 折光率为 1.442 4, 相对密度为 1.033 6 g/cm³。二氧六环能与水随意混合, 常含有少量二乙醇缩醛与水, 久贮的二氧六环可能含有过氧化物(鉴定和除去参阅乙醚)。二氧六环的纯化方法: 在 500 mL 二氧六环中加入 8 mL 浓盐酸和 50 mL 水的溶液, 回流 6 ~ 10 h, 在回流过程中, 慢慢通入氮气, 以除去生成的乙醛; 冷却后, 加入固体氢氧化钾, 直到不能再溶解为止, 分去水层, 再用固体氢氧化钾干燥 24 h 后过滤, 在金属钠存在的情况下加热回流 8 ~ 12 h, 最后在金属钠存在的情况下蒸馏, 压入钠丝密封保存。精制的 1,4-二氧环己烷应当避免与空气接触。

三、吡啶

吡啶的沸点为 115.5 °C, 折光率为 1.509 5, 相对密度为 0.981 9 g/cm³。分析纯的吡啶含

有少量水分,可供一般实验用。如要制得无水吡啶,可将吡啶与粒状氢氧化钾(钠)一同回流,然后隔绝潮气蒸出备用。干燥的吡啶吸水性很强,保存时应将容器口用石蜡封好。

四、石油醚

石油醚为轻质石油产品,是低相对分子质量的烷烃类混合物。其沸程为 $30 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,收集的温度一般为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。有 $30 \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60 \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $90 \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等沸程规格的石油醚。其中含有少量不饱和烃,沸点与烷烃相近,用蒸馏法无法分离。

石油醚的精制通常将石油醚用等体积的浓硫酸洗涤 $2 \sim 3$ 次,再用 10% 硫酸加入高锰酸钾配成的饱和溶液洗涤,直至水层中的紫色不再消失为止。然后用水洗涤,经无水氯化钙干燥后蒸馏。若需绝对干燥的石油醚,可加入钠丝(与纯化无水乙醚相同)。

五、甲醇

甲醇的沸点为 $64.96\text{ }^{\circ}\text{C}$,折光率为 $1.328\ 8$,相对密度为 $0.791\ 4\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。普通未精制的甲醇含有 0.02% 丙酮和 0.1% 水;而工业甲醇中这些杂质的含量达 $0.5\% \sim 1\%$ 。为了制得纯度达 99.9% 以上的甲醇,可将甲醇用分馏柱分馏。收集 $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的馏分,再用镁去水(与制备无水乙醇相同)。甲醇有毒,处理时应防止吸入其蒸气。

六、乙醇

乙醇的沸点为 $78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,折光率为 $1.361\ 6$,相对密度为 $0.789\ 3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。制备无水乙醇的方法很多,根据对无水乙醇质量的要求不同而选择不同的方法。若要 $98\% \sim 99\%$ 的乙醇,可采用下列方法制备:

(1) 利用苯、水和乙醇形成低共沸混合物的性质,将苯加入乙醇中,进行分馏,在 $64.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时蒸出苯、水、乙醇的三元恒沸混合物,多余的苯在 $68.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下与乙醇形成二元恒沸混合物被蒸出,最后蒸出乙醇。工业多采用此法。

(2) 用生石灰脱水。于 100 mL 95% 乙醇中加入新鲜的块状生石灰 20 g ,回流 $3 \sim 5\text{ h}$,然后进行蒸馏。

若要 99% 以上的乙醇,可采用下列方法制备:

(1) 在 100 mL 99% 乙醇中,加入 7 g 金属钠,待反应完毕,再加入 27.5 g 邻苯二甲酸二乙酯或 25 g 草酸二乙酯,回流 $2 \sim 3\text{ h}$,然后进行蒸馏。金属钠虽能与乙醇中的水作用,产生氢气和氢氧化钠,但所生成的氢氧化钠又与乙醇发生平衡反应。因此,单独使用金属钠不能完全除去乙醇中的水,须加入过量的高沸点酯,如邻苯二甲酸二乙酯,用来抑制氢氧化钠与乙醇的反应,从而达到进一步脱水的目的。

(2) 在 60 mL 99% 乙醇中,加入 5 g 镁和 0.5 g 碘,待镁溶解生成醇镁后,再加入 900 mL 99% 乙醇,回流 5 h 后,蒸馏,可得到 99.9% 乙醇。由于乙醇具有非常强的吸湿性,所以在操作时,动作要迅速,尽量减少转移次数,以防止空气中的水分进入,同时所用仪器必须事先干燥好。

七、醋酸乙酯

醋酸乙酯的沸点为 $77.06\text{ }^{\circ}\text{C}$, 折光率为 $1.372\ 3$, 相对密度为 $0.900\ 3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。醋酸乙酯一般含量为 $95\% \sim 98\%$, 含有少量水、乙醇和乙酸。可用以下方法纯化: 于 $1\ 000\ \text{mL}$ 醋酸乙酯中加入 $100\ \text{mL}$ 乙酸酐, 10 滴浓硫酸, 加热回流 $4\ \text{h}$, 除去乙醇和水等杂质, 然后进行蒸馏。馏液用 $20 \sim 30\ \text{g}$ 无水碳酸钾振荡, 再蒸馏。产物沸点为 $77\text{ }^{\circ}\text{C}$, 纯度可达 99% 以上。

八、乙醚

乙醚的沸点为 $34.51\text{ }^{\circ}\text{C}$, 折光率为 $1.352\ 6$, 相对密度为 $0.713\ 7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。普通乙醚常含有 2% 乙醇和 0.5% 水。久贮的乙醚常含有少量过氧化物。

(1) 过氧化物的检验和除去: 在干净的试管中放入 $2 \sim 3$ 滴浓硫酸, $1\ \text{mL}$ 2% 碘化钾溶液 (若碘化钾溶液已被空气氧化, 可用稀亚硫酸钠溶液滴到黄色消失) 和 $1 \sim 2$ 滴淀粉溶液, 混合均匀后加入乙醚, 出现蓝色即表示有过氧化物存在。除去过氧化物可用新配制的硫酸亚铁稀溶液 (配制方法是 $60\ \text{g}\ \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $100\ \text{mL}$ 水和 $6\ \text{mL}$ 浓硫酸混合)。将 $100\ \text{mL}$ 乙醚和 $10\ \text{mL}$ 新配制的硫酸亚铁溶液放在分液漏斗中洗数次, 至无过氧化物为止。

(2) 醇和水的检验和除去: 乙醚中放入少许高锰酸钾粉末和一粒氢氧化钠。放置后, 氢氧化钠表面附有棕色树脂, 即证明有醇存在。水的存在用无水硫酸铜检验。先用无水氯化钙除去大部分水, 再经金属钠干燥。其方法是: 将 $100\ \text{mL}$ 乙醚放在干燥锥形瓶中, 加入 $20 \sim 25\ \text{g}$ 无水氯化钙, 瓶口用软木塞塞紧, 放置一天以上, 并间断摇动, 然后蒸馏, 收集 $33 \sim 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的馏分。用压钠机将 $1\ \text{g}$ 金属钠直接压成钠丝放于盛乙醚的瓶中, 用带有氯化钙干燥管的软木塞塞住或在木塞中插一末端拉成毛细管的玻璃管, 这样, 既可防止潮气侵入, 又可使产生的气体逸出。放置至无气泡发生即可使用; 放置后, 若钠丝表面已变黄变粗, 须再蒸一次。

九、二甲基亚砜

二甲基亚砜 (DMSO) 的沸点为 $189\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔点为 $18.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 折光率为 $1.478\ 3$, 相对密度为 $1.100\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。它能与水混合, 可用分子筛长期放置加以干燥。然后减压蒸馏, 收集 $76\text{ }^{\circ}\text{C}/1\ 600\ \text{Pa}$ ($12\ \text{mmHg}$) 馏分。蒸馏时, 温度不可高于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 否则会发生歧化反应, 生成二甲砜和二甲硫醚; 也可用氧化钙、氢化钙、氧化钡或无水硫酸钡干燥, 然后减压蒸馏; 还可利用部分结晶的方法纯化。二甲基亚砜与某些物质混合时可能发生爆炸, 如氢氧化钠、高碘酸或高氯酸镁等应予以注意。

十、N,N-二甲基甲酰胺

N,N-二甲基甲酰胺的沸点为 $149 \sim 156\text{ }^{\circ}\text{C}$, 折光率为 $1.430\ 5$, 相对密度为 $0.948\ 7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。它是无色液体, 与多数有机溶剂和水可任意混合, 对有机和无机化合物的溶解性能较好。

N,N-二甲基甲酰胺含有少量水分。常压蒸馏时会分解, 产生二甲胺和一氧化碳。当有酸或碱存在时, 分解加快。因此, 加入固体氢氧化钾 (钠) 在室温放置数小时后, 即有部分分解。最常用硫酸钙、硫酸镁、氧化钡、硅胶或分子筛干燥, 然后减压蒸馏, 收集 $76\text{ }^{\circ}\text{C}/4\ 800\ \text{Pa}$