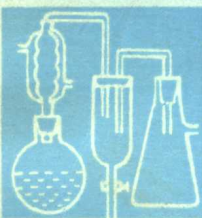
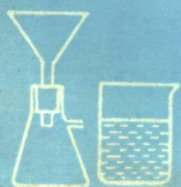


高分子化学 实验室制备

(美) E. L. 麦卡弗里 著



科学出版社



高分子化学实验室制备

(美) E. L. 麦卡弗里 著

蒋 硕 健 等 译校
王 盈 康

内 容 简 介

全书共有实验 28 个,介绍了高分子化学中比较典型的合成类型和方法、测定和鉴别聚合物结构和性质的实验技术.内容涉及应用于高分子化学的有机化学、无机化学、分析化学、物理化学、物理以及电子计算机技术等知识.每个实验都有针对性的理论叙述、习题和参考文献.这些实验都经过精选,实验时间较短.书中并介绍了一些自制仪器及其装配方法.书末有九个附录和一个索引.是一本较好的高分子实验教学参考书.

本书适于大专院校高分子专业高年级学生、研究生、教师作为教学参考.对从事高分子工作的科技人员也有参考价值.

Edward L. McCaffery

LABORATORY PREPARATION FOR MACROMOLECULAR CHEMISTRY

McGraw-Hill Inc., 1970

高分子化学实验室制备

〔美〕 E. L. 麦卡弗里 著

蒋硕健 等 译校
王盈康

责任编辑 王丽云 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981 年 11 月 第 一 版	开 本: 787 × 1092 1/32
1981 年 11 月 第 一 次 印 刷	印 张: 12 3/4
印 数: 0001—6,300	字 数: 287,000

统一书号: 13031·1737

本社书号: 2373·13—4

定 价: 1.95 元

译者前言

本书是 E. L. 麦卡弗里教授积累从事高分子化学实验教学十余年的经验编写而成。不幸的是，麦卡弗里教授在完成该书时就与世长辞了。

该书的优点首先在于实验内容不仅是单纯的高分子合成，还包括了用于高分子化学的有机化学、无机化学、分析化学、物理化学、物理及电子计算机技术，有利于学生掌握现代高分子化学的研究方法和技术。第二，在每个实验前面都有一篇针对实验内容的理论叙述，后面附有参考文献和习题，便于学生深入理解实验内容，掌握所学高分子化学与物理化学的理论。第三，精选了实验，使每个实验能在每次四小时较短的实验课时内完成或告一段落，有利于教学安排。第四，实验中有些仪器是自己装配的，并提供了装配的方法，这有利于在实验室建设中自力更生、节约经费。作者在叙述中力求以较小篇幅综合较广范围的理论，并反映有关最新成就，是复习、提高的好材料。不过有些问题的叙述过于简略，使初学者较难领会。总的来说，该书虽写于 1970 年，但对于我国大专院校化学、化工系高年级学生、研究生及从事高分子的科技工作者仍不失为一本较好的高分子化学(包括高分子物理化学)实验教科书和参考书。

由于译者的水平所限，译文中一定会有不妥之处，希望能得到读者的指正。在翻译过程中得到不少同志的帮助，在此表示感谢。

序

高分子科学从约四十年前正式创立以来，已经有了惊人的发展。虽然在这段时期中，在工业的和政府的研究室里已经看到这种发展，但在大多数美国大学里还没有把高分子科学或聚合物科学列为主要的研究领域。通常，聚合物科学一旦发展，就成为比较实际的化学工程、纤维素化学、纺织物、塑料或弹性体等方面课程的有关补充内容。今天，由于我们几所优秀的高等学校，特别是布鲁克林工学院的倡导，高分子科学正在越来越多的大学中确立其应有的地位。我希望本书对于促使聚合物化学被纳入正规的高年级课程和一年级研究生的入门课有所贡献。

由于专攻塑料工程的高年级大学生以及正在研究聚合物科学的研究生的需要，我有机会在罗厄尔工学院建立一所高分子化学实验室。本书所列实验是认真考虑了数百个实验后从中挑选出来的；这些实验是在我的学生们的协作下经过十多年的努力而发展起来的。

罗厄尔工学院的这一实验课程相当于其他的化学学科的一门高等实验课。它是为高年级化学、化工和塑料工程的学生以及从事聚合物科学研究的一年级研究生开设的。这门课程(一般可容七十来个学生)中实验一至二十三是提供给工科学生的，实验二十四至二十八是为化学专业的学生和研究生而预备的。随同实验还有每周三小时的讲课，它要求有机化学和物理化学作为先修课。

这些实验全面地反映了用于高分子科学的分析化学、无机化学、有机化学、物理化学和基础物理。流变学和物理测试方面的实验不包括在内，因为我认为这些课题是非常重要的，

足以单独开设一门课。

实验是以一种我发现最有效的顺序安排的；并没有按照内容硬性分类。实验一至十一可供研究生和大学生的第一学期使用。这些实验的内容或者已在第一学期讲授过，或者相当简单，学生可以从实验的讨论部分看明白他该怎么做。实验十六至二十三是给同一组学生第二学期用的。根据我的经验，那些有关键增长聚合动力学的实验的全部内容必须在讲课中预先学过，否则是不可能被充分理解的。实验二十四至二十八使用了复杂的设备，最好留作研究生第二学期的实验。而实验十二至十五可用于任一学期来完成整个计划。

非常重要的一点是，如果想在高分子实验室内容纳大量的学生，就必须采用一种有效的安排，使不同小组的学生能在同一实验周期内从事不同的实验。这样为单一实验而购置大量仪器设备的不必要的开销就可避免了。在这一方面，我采取下面的办法来提供某些灵活性，这就是在每个实验之前，附有颇为详尽的讨论，可以保证学生能成功地完成实验，而不需在课堂或实验室事先讲授。

我发现下列安排在我的实验室里很适用。先准备好整个学期的计划，并在允许学生进入实验室后就能立即进行。学生分为二人一组，实验逐周轮换。在实验期间不向学生作专门的讲解。两个组同时做实验二，两个星期才能完成的实验安排是每周有一个新的小组开始做这个实验，而另一小组将结束此实验。所有一星期能完成的实验，在每一实验周期内只安排一个小组。

我使用的这种安排，只有当学生在进入实验室之前就熟悉他要做什么才能生效。我发现，我或我的助教们必须坚持亲自严格检查，了解这一点是否做到了。

我相信，一门实验课的独特作用在于既通过实践说明科

学原理以补充理论材料，又培养学生掌握那个领域所特需的技能。我已经使本书达到了这些目标。我知道，有许多人，特别是那些从来没有亲自指导过实验课的人，以为在这类书中只需要列出进行实验的简单提纲，就可以让高年级学生或新来的研究生自己在一个实验周期内去发现原发明人或作者用了几个月才完成的工作。我参加过以这种方式指导学生的实验课，甚至亲自试过这样的安排——其结果一定是构成混乱。如果学生有能力从这类实验书所提供的知识进行实验，我真怀疑他还有读这一课程的必要。我因此：(1) 提供给学生以足够详细的讨论，使他能明白自己正要做的实验，而不管他个人的知识根底如何，也不必管我在讲课中的独特之点；(2) 为学生提供了进行实验和计算所必需的参数——我觉得，让学生为了那些能从手册上得到的资料而去搜索文献，从而浪费宝贵的时间是没有意义的；(3) 在每个实验后都提了一些问题，要求学生按期查阅文献；(4) 补充了有关实验技术的明确细节，使学生能合理地进行许多操作，妥当地使用在聚合物化学中常用的特殊设备，这将有助于改进他在研究室中的操作。

在为本书准备材料时，摆在我面前的最困难的任务，也许就是要找到或者设计一种实验步骤，它要能说明原理，实行起来又不太困难，并且能限制在一个或几个每周一次的实验周期里。我发现对于可资采用的高分子实验书的批评，主要是实验不能适应惯常的实验周期，这或者由于某一反应时间太长，或者由于操作要连续几天，每天要好几个小时。这种安排对于少数在缺乏照顾的情况下能在不熟悉的领域工作的学生来说可能是合适的，但对于我却完全行不通。除了学生在第二天必须回来从烘箱中取走样品那种不太多的情况外，本书中所准备的全部实验，一般学生都可在四小时内完成。

为了把数据处理成实验所要求的结果，许多实验要求大

量的计算。这项工作用一台供学生使用的台式计算机来做就方便了。如果有可供使用的计算机设备,那么对许多繁琐的工作,比如做最小二乘法的归纳,已经排好了计算程序(见附录六),就可借此进一步简化实验数据的整理。

本书之能变为现实,是由于许多同行的支持、才能和鼓励。我感谢所有我的老师,特别是 E. W. 里夫(Reeve) 教授的帮助; R. 迪金森(Dickinson) 的信任和指导使这项工作克服了早期的困难; R. 埃勒斯(Ehlers) 博士和他的助手支持了高分子化学属于大学课程这一意见; G. 格里芬(Griffin) 博士给了我开这门实验课的机会。

我非常幸运的是得到了一批出色的科学家对部分手稿的审阅,并受到了他们的鼓励和有益的建议。我谨向 R. 伦兹(Lenz) 博士, J. 弗林(Flynn) 博士, A. 布卢姆斯坦(Blumstein) 博士, R. 波特(Porter) 博士, P. 摩根(Morgan) 博士, F. 普赖斯(Price) 博士, R. 曼斯菲尔德(Mansfield) 博士和 R. 奥尼尔(O'Neil) 博士致谢。特别感谢 J. 多尔蒂(Doherty) 教授,他准备并检验了计算机程序,又审阅了附录六的内容。

因为一门实验课若没有有力的支持就会开不成和进行试验,我感谢 W. 利西恩(Lisien), E. B. 莫伊纳汉(Moynahan), I. 拉宾诺维克(Rabinovic), S. 谢拉比(Shalaby), C. 赛德曼(Sideman) 以及 C. 威尔逊(Wilson), 他们在各个时期协助了实验室的管理;我感谢 Ar. 安斯沃思(Ainsworth), W. 布拉德(Blood), S. 奥洛思(Oorroth) 和 L. 佩特瑙德(Patenaude), 他们非凡的技艺帮助我克服了无数的困难。

最后,我深切地感谢我的夫人玛丽(Marie), 她花了许多时间来校对手稿。

E. L. 麦卡弗里

(周其风译 蒋硕健、陈慧英校)

目 录

题目分布	ix
绪论	1
实验一 由溶解度鉴别聚合物	11
实验二 分子量和溶液中分子尺寸的估算: 聚苯乙烯稀溶液粘度的测定	24
实验三 一些影响球晶生长因素的测定: 聚乙撑己二酸酯的结晶作用	44
实验四 缩聚动力学: 聚酯的制备	56
实验五 聚合热的测定: 聚甲基丙烯酸甲酯的制备	67
实验六 悬浮聚合: 聚苯乙烯的制备	80
实验七 乳液聚合: 苯乙烯、丁二烯及丙烯腈的聚合物与共聚物的制备	86
实验八 低温缩聚	98
实验九 氨基甲酸酯泡沫塑料的制备: 结构和性能的关系	111
实验十 一些无机高聚物的制备	121
实验十一 大分子作为化学反应物: 几种纤维素酯的制备	132
实验十二 高聚物纯化技术	143
实验十三 热固性树脂的形成: 脲醛树脂或三聚氰胺甲醛树脂的制备	148
实验十四 缩聚弹性体的制备: 聚乙撑四硫化物的合成	157
实验十五 高聚物的分级	165
实验十六 加成聚合的动力学: 2,2'-偶氮二异丁腈的分	

	解速率·····	173
实验十七	加成聚合的动力学: 苯乙烯聚合速率的膨胀 计法研究·····	184
实验十八	加成聚合的动力学: 链转移的研究·····	193
实验十九	共聚合: 竞聚率的测定·····	209
实验二十	离子型聚合: 甲基丙烯酸甲酯的负离子聚 合; 有规度·····	221
实验二十一	聚合物降解: 用热重分析法研究温度-分 解作用的关系·····	239
实验二十二	差热分析: 熔点和玻璃化转变温度的测 定·····	255
实验二十三	氧化偶联聚合: 聚苯醚的制备·····	264
实验二十四	渗透压法测定数均分子量·····	276
实验二十五	光散射法测定重均分子量·····	286
实验二十六	用蒸气压渗透计来表征低分子量聚合物: 环氧树脂分子量的测定·····	298
实验二十七	用红外光谱法鉴别聚合物的结构特征·····	306
实验二十八	凝胶透过色谱: 分子量分布的研究·····	318
附录	·····	330
	一、符号汇编·····	330
	二、一些常见聚合物的密度·····	335
	三、液体的溶度参数·····	336
	四、用于计算共聚物竞聚率的数据·····	338
	五、凝胶透过色谱用的表格·····	339
	六、某些实验的计算机程序·····	339
	七、实验装置的来源·····	365
	八、化学试剂的来源·····	366
	九、外国人姓名译名表·····	372
主题索引	·····	375

目 录

目 录	实 验	页 数
I. 聚合技术		
一、缩聚		
1. 高温	4	56
2. 低温	8	98
二、加聚		
1. 自由基引发		
(1) 本体	17	184
(2) 溶液	5,12,15,18	67,143,165,193
(3) 悬浮	6	80
(4) 乳液	7	86
2. 离子引发	20	221
II. 聚合物的纯化		
一、沉淀与冷冻干燥	12	143
二、用区域纯化分级	15	165
三、用凝胶透过色谱分级	28	318
III. 特定聚合物系统的制备		
一、聚氨基甲酸酯泡沫塑料	9	111
二、无机聚合物	10	121
三、衍生高聚物	11	132
四、尿素-与三聚氰胺-甲醛树脂	13	148
五、聚硫化物弹性体	14	157
六、用氧化偶联制备聚醚	23	264
七、聚酯	4	56
八、聚苯乙烯	15,17,18,6	165,184,193,80

题 目	实 验	页 数
九、聚甲基丙烯酸甲酯	5,20	67,221
十、聚丙烯酸甲酯	12	143
十一、丁二烯共聚物	7	86
IV. 聚合物鉴别		
一、溶解度与密度	1	11
二、分子量	2,24,25,26, 28	24,276,286,298, 318
三、分子量分布	28	318
四、红外分析	27	306
五、有规度	20	221
V. 聚合物的溶液性质		
一、溶度参数	1	11
二、特性粘度与溶液中分子尺寸	2	24
三、分子量测定		
1. 测定低分子量聚合物的 M_n	26	298
2. 用渗透压法测 M_n	24	276
3. 用光散射法测 M_w	25	286
4. 由凝胶透过色谱测定	28	318
VI. 聚合物本体性质		
一、形态与结晶性	3	44
二、热重分析	21	239
三、差热分析	22	255
VII. 热力学		
一、聚合热	5	67
二、活化能		
1. 缩聚物	4	56
2. 加聚物	17	184

题 目	实 验	页数
VIII. 动力学		
一、缩聚反应	4	56
二、加聚反应		
1. 引发剂的分解速率	16	173
2. 聚合速率	17	184
3. 与溶剂的链转移	18	193
4. 共聚合	19	209
IX. 大分子的反应	11	132

绪 论

实验的准备 每个实验前讨论中所提供的内容对一般学生完成他的实验是足够用的。这些实验系根据学生已具有物理化学与有机化学的基础知识而编写。

本书中的实验计划由两名学生来进行，这两位伙伴都应知道如何进行实验以收集准确的数据与如何运算必需的参数。作为相互的义务，每个学生都应核实同组另一成员的测量。

有些实验需在实验前一周或更早准备样品。这在每个实验前的时间栏内会有提示。学生应了解所有必要的样品是否已经准备。

实验的进行 要求学生实验进行得有效率和安全。实验室提供了许多精密仪器使实验得以进行，但仪器很贵，常常没有可替换的，所以要很小心地使用。

安全 聚合物化学家所用的试剂常是有毒的和危险的；事实上几乎所有的有机试剂都是有毒的。大多数人对急性毒物如氰化氢、一氧化碳、芥子气或砷易考虑到安全的问题；然而常忽略了硫化氢、硝基苯与光气也是同样有毒的。

最有隐患的有机试剂是那些累积性毒物。这类物质通常并不立即引起不适，但长时间或反复接触后，累积性毒物可造成对健康的严重危害。氯代烃溶剂损伤肝脏；苯，因为它不能代谢，会积累在体内；吡啶，已报道能引起不孕；苯胺是致癌的物质。由于广泛使用这些物质，已有许多人受损伤，它们的影响才被人们知道。

虽然许多聚合物是无毒的，但是生成这些聚合物用的单

体与聚合物的分解产物常是很毒的。如顺丁烯二酸酐、丙烯腈、丙烯酰胺以及氟碳聚合物的热裂解产物就是几个例子。

在实验室中必须戴防护眼镜，以防腐蚀性试剂意外地溅人。有爆炸危险时要用安全屏。玻璃器皿的防爆能力很小。特殊危险的操作将在有关实验中指出。

在 高 分 子 实 验 室 中 最 常 遇 到 的 爆 炸 危 险 来 自 过 氧 化 物 的 存 在。过氧化物是不可预料的物质。它们是危险的。可自发地由许多有机试剂产生，特别是当烯类单体暴露在空气与日光下时易产生。过氧化物不是简单的爆炸，而是爆轰。几克重的过氧化物所具有的能量足以炸掉建筑物的一面墙。

为了减少过氧化物的危险：(1)决不要将有机物质蒸干；(2)当希望蒸馏液体到液面相当低以致露出干的瓶壁受加热套直接加热时，宁肯用油浴，不要用加热套(因为干的蒸馏瓶温度要比湿的高相当多)；(3)在空气存在下蒸馏单体时，常加游离基捕捉剂如氢醌(无氧时不要用氢醌)；(4)记住加适量过氧化物引发聚合(1克分子单体用少于50毫克过氧化苯甲酰可产生高分子量产物.)。

综合在 高 分 子 实 验 室 工 作 的 守 则 如 下：

1. 实验室是一危险的地方，随时都要提高警惕。
2. 事前作好准备将有助于实验顺利地进行。
3. 实验不需要的东西都应拿出实验室。
4. 随时都应注意保护眼睛。
5. 把所有试剂都当作有腐蚀性的或有毒的，除非你肯定知道它们是无毒、无腐蚀性的。
6. 用危险试剂时应在已开抽风机的良好的通风橱内操作。
7. 不要用明火或特别易着火的物质，除非你已得到允许。
8. 不要把单体或聚合物倒入水槽内。这些残渣应倒入指定的容器内。

9. 遵守实验中提出的安全注意事项；按指定量使用试剂；小心使用仪器；发生任何安全事故应立即报告。

专门项目的专门技术 有些仪器在本书许多实验中都用到的。不再每次都重述如何使用，而是将仪器的使用技术在绪论中介绍。对特殊仪器的具体用法在各自的实验中介绍。

磨口玻璃器皿 使用标准磨口的玻璃器皿可使系统安装更为方便、连接严密而且稳定。可惜磨口接头易碎、没有韧性并且比较贵。在使用磨口时学生必须熟悉下列注意事项：

1. 在磨口用活塞油或提供的润滑油处理之前，不要连接接头。若有聚四氟乙烯套管，可用来代替润滑油。

2. 不允许将大的磨口表面（如树脂釜的磨口）放在实验桌上，接头面很易破损，以致报废。

3. 在实验操作时决不允许将玻璃器皿接触桌面；宁肯将仪器放在加热套或木圈内。木圈约值15美分，而树脂釜的底就约值15美元。

4. 在夹紧玻璃接头系统时，要记住接头是没有韧性的。所以要使每个接头都放得准确。安装的步骤是将夹子夹在仪器上的合适位置后，首先上紧夹子自身，然后调节它在铁台上的角度，最后将夹子连在铁台上。

5. 系统中那些自身不能支住的部分必须严格地固定住。让仪器摆动或悬挂着而没有支持（特别是对于真空系统）是会招致一场灾难的。

反应釜 在聚合物实验中，最普通的操作之一是正确装配反应釜（见图0-1）。装上保护垫圈（*c*）后，将釜底（*a*）放在支撑夹（*b*）上；充分地润滑釜的突缘；盖上釜顶，并转动釜顶以保证良好的密封。将保护垫圈（*c*）插入顶部夹（*g*）处，将上下两个夹子用螺旋套拧紧。螺旋套应均衡地拧紧，以保持两个夹子平行。

把搅拌器放到釜内时，要小心搅拌器不要掉入釜内，否则釜底肯定被打破。一开始就要将搅拌器在轴套内装得很好，

不要在反应开始后再试图去校正。轴套应定期用几滴甘油在轴套顶部搅拌轴上进行润滑。决不要用活塞脂或油涂在转动的玻璃表面上。

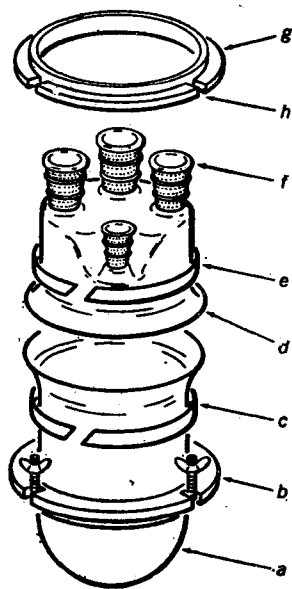


图0-1 树脂反应釜的装置

a. 釜底 b. 底部夹与螺旋套 c. 保护垫圈 d. 釜顶 e. 保护垫圈 f. 磨口接头 g. 顶部夹 h. 顶部夹槽, 为了插进底部夹的螺旋套

气动搅拌马达 气动搅拌马达配有减压阀, 装在马达前的管线上, 可放出约 50 磅/英寸²的压缩空气。气动搅拌的作用与变速电动马达的相似, 但是气动搅拌可带动低速高力矩的搅拌, 这是搅拌粘稠溶液所需要的。在这种情形下电动马达很费力并会过热。气动马达是很有力的; 若搅拌装得不好, 它很易带动或打破反应釜。不锈钢搅拌可用螺丝直接连到马达上。玻璃搅拌轴用耐压橡皮管连于固定插在马达上的连接杆上。

真空系统 真空泵用以除去密闭系统中的空气。若连续地用来排除大量空气, 或即使是少量的腐蚀性蒸气与泵的转动部分接触, 都会使泵损坏。真空泵接上系统之前, 请注意

下列事项:

1. 由反应中导出的蒸气需通过至少一个浸在冷冻混合物中的冷阱, 用两个冷阱更有效些。为了防止起泡造成溶剂的损失, 应在杜瓦 (Dewar) 瓶内使用干冰-溶剂的冷冻混合物。

2. 若系统中可能有酸, 导出的蒸气在进入泵之前应通过一填有氢