



高等学校教材

微型高分子 化学实验

李青山 王雅珍 周宁怀 编著



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

微型高分子化学实验

李青山 王雅珍 周宁怀 编著

化学工业出版社

教材出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

微型高分子化学实验/李青山, 王雅珍, 周宁怀编著.
北京: 化学工业出版社, 2003. 7
高等学校教材
ISBN 7-5025-4587-5

I. 微… II. ①李…②王…③周… III. 高分子化学-
化学实验-高等学校-教材 IV. 063-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 059843 号

高等学校教材
微型高分子化学实验

李青山 王雅珍 周宁怀 编著

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 304 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4587-5/G·1256

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

微型化学实验是 Mayo 1982 年在美国 Bowsoin 学院、Bown 大学的有机化学实验中首先提出。1984 年在 187 届美国化学年会上首次报告了微型化学实验工作。美国化学教育杂志刊出了他们的系列论文，1986 年 Mayo 编著的《微型有机化学实验》正式出版。1988 年杭州师范学院周宁怀教授在北京大学举行的高等学校化学教育研究中心第二次学术会议上，介绍了国外微型化学实验在化学教育中的应用情况。首先在国内立项研究，并出版了国内第一部专著。在此期间李青山等人在武汉大学曾用微量有机制备仪探索功能单体的合成路线与工艺条件，合成了丙烯酰基苯并三氮唑等，并研究了光自引发反应。首先开始了微型高分子化学实验研究。在 1998 年 4 月全国第四届微型化学大会上，首次列出微型高分子化学实验分会场，并发表了系列论文，还交流了微型离子聚合实验等。

《微型高分子化学实验》是在《微型有机实验》、《微型无机实验》、《高分子化学合成与表征技术》基础上编著而成。本书作为新世纪的第一部有关高分子微型化学实验的教科书，首先对 20 年来微型化学实验的发展创造过程进行研究。然后按高分子化学制备原理，分别给出了连锁聚合、逐步聚合、大分子反应等制备高聚物的微型化学实验方法，也包括一些单体、助剂的微型化学制备方法。对于学生印证高分子合成原理、掌握高分子化学合成技术具有重要意义。特别是有利于环境保护，用少量的原料、较少的时间，完成高分子化学实验基础训练。同时，也保证了实验的安全性，也为培养学生的创新精神和实践能力、观察能力提供了物质基础和实验方法与技术，是一种代表着绿色化学、环境友好材料的发展方向的研究成果。

因此，由高分子专业教材、教学指导委员会推荐在化学工业出版社出版此书，必将对我国高分子本科教育和更多的人了解掌握高分子合成与反应技术起到促进作用，在编著、出版微型高分子化学实验过程中得到了黄葆同院士的鼓励和指导、并参照先生译校的《聚合物合成和表征技术》中的实验做了大量微型高分子聚合反应实验。在此向黄葆同院士和各位老师表示衷心的感谢！对四川大学顾宜教授；东华大学王庆瑞教授、沈新元教授、潘婉莲高级工程师；浙江大学郑强教授、杨慕杰教授；大连理工大学蹇锡高教授、朱秀玲博士；河北大学高峻刚教授；华南热带农产品加工设计研究所李思东教授；上海交通大学周持兴教授、任杰教授；郑州大学汤克勇教授、王径武教授；中国科技大学潘才元教授；中国科学院长春应用化学研究所李悦生研究员、李滨耀研究员；中国科学院技术物理研究所吴世康教授、姜永才研究员；中国科学院化学研究所白凤莲教授；中山大学叶大镗教授；武汉大学卓仁禧院士、北京大学李福棉教授、周其凤院士等的关心与帮助，表示感谢！

李青山

2003 年 3 月

编委会名单

主任委员：李青山 田永君

副主任委员：王雅珍 秦志忠 周宁怀

委 员：（按汉语拼音排序）

陈 洁	冯云生	富艳珍	傅志峰	高 洁
高俊刚	高晓辉	郭文莉	胡玉洁	蒋培清
金永茂	李旭祥	李彦峰	刘喜军	马永孝
毛陆原	钱贵晴	任桂兰	陶元器	滕艳华
徐 涛	徐徐阳	杨庆祥	杨秀英	杨玉亭
印 杰	张晓辉	张小舟	张贞浴	朱秀玲

内 容 提 要

微型化学实验是近 20 年来发展很快的一种化学实验的新方法、新技术。本书是新世纪第一部有关高分子微型化学实验的教科书，它首先对 20 年来微型化学实验的创造过程进行介绍，然后按高分子化学制备原理，分别给出了连锁聚合、逐步聚合、聚合物的化学反应等制备高聚物的微型化学实验方法，也包括一些主要单体、助剂的微型化学制备。

本书图文并茂，实验理论与仪器设备相结合，旨在培养学生的创新思维和发明能力，并倡导绿色环保理念。

本书可作为高分子相关专业的本科生、研究生的教学用书，也可供高分子科研工作者参考。

目 录

1. 微型化学实验创造工程研究	1
1.1 微型高分子化学实验简介	1
1.2 微型高分子化学实验的发展	1
1.2.1 微型化学实验崛起的历史背景	1
1.2.2 国外微型有机实验的发展	2
1.2.3 中国微型实验的现状	4
1.3 微型化学实验的仪器	6
1.3.1 国外的微型有机实验仪器	6
1.3.2 国产微型成套玻璃仪器	8
1.4 微型实验与化学创新教育	11
参考文献	13
2. 微型高分子化学实验基本操作和技术	14
2.1 无氧和无湿气下的操作	14
2.1.1 液体的干燥	14
2.1.2 固体的干燥	15
2.1.3 气体的净化与干燥	16
2.1.4 有毒气体的吸收	16
2.2 仪器的洗涤物质的量取与加热	17
2.2.1 玻璃仪器的洗涤、清洁与干燥	17
2.2.2 物质的称量与量取	18
2.2.3 加热反应	18
2.2.4 冷却	20
2.3 原料纯化与产物精制	21
2.3.1 蒸馏	21
2.3.2 过滤	25
2.3.3 萃取	27
2.3.4 重结晶、重沉淀	30
2.3.5 升华	33
2.4 搅拌与密封	34
2.5 MPC-3 型高分子化学实验装置 (专利)	36
2.6 色谱法	41
2.6.1 柱色谱	41
2.6.2 纸色谱	43
2.6.3 薄层色谱	43
2.6.4 气相色谱	45

2.6.5	高效液相色谱	46
2.6.6	毛细管电泳	48
3.	连锁聚合反应合成高分子化合物聚合实验	50
3.1	自由基均聚合	50
3.1.1	用过氧化物引发的聚合反应	54
实验 3-01	苯乙烯的本体热聚合 (温度的影响)	55
实验 3-02	过氧化苯甲酰引发苯乙烯聚合 (引发剂浓度的影响)	56
实验 3-03	过硫酸钾引发苯乙烯乳液聚合	56
实验 3-04	丙烯酰基苯并三氮唑 (ABT) 光自引发聚合	57
实验 3-05	过氧化苯甲酰引发甲基丙烯酸甲酯本体聚合	57
实验 3-06	过氧化苯甲酰引发乙酸乙烯酯本体聚合	58
实验 3-07	过硫酸铵引发乙酸乙烯酯水相分散聚合	58
实验 3-08	过硫酸铵引发丙烯腈溶液聚合	59
实验 3-09	乙酸乙烯酯的珠状聚合	59
实验 3-10	过硫酸钾引发甲基丙烯酸水溶液聚合	60
3.1.2	用偶氮化合物作引发剂的聚合	60
实验 3-11	偶氮二异丁腈引发苯乙烯本体聚合 (引发剂浓度的影响)	61
实验 3-12	AIBN 引发苯乙烯本体聚合的膨胀计法动力学分析实验	61
实验 3-13	偶氮二异丁腈引发苯乙烯溶液聚合转化率-时间曲线	62
实验 3-14	AIBN 引发的苯乙烯溶液聚合 (单体浓度的影响)	63
实验 3-15	AIBN 引发甲基丙烯酸甲酯本体聚合	63
实验 3-16	AIBN 引发 MMA 本体聚合	64
3.1.3	用氧化还原体系作为引发剂的聚合	64
实验 3-17	氧化还原体系引发丙烯酰胺水溶液聚合	65
实验 3-18	聚丙烯酰胺的凝胶渗透色谱分级	66
实验 3-19	氧化还原体系引发丙烯腈水相沉淀聚合	66
实验 3-20	氧化还原体系引发异戊二烯乳液聚合	67
实验 3-21	氧化还原体系引发有机溶剂中苯乙烯聚合	68
实验 3-22	氧化还原体系引发甲醇中氯乙烯沉淀聚合	68
3.2	离子型均聚反应	69
3.2.1	通过 C=C 键的离子型聚合	69
3.2.1.1	用 Lewis 酸作引发剂的聚合	72
实验 3-23	气体 BF ₃ 引发异丁烯低温聚合	73
实验 3-24	三氟化硼乙醚络合物引发乙烯基异丁基醚低温聚合	73
实验 3-25	N-乙烯基咪唑溶液聚合	74
实验 3-26	α-甲基苯乙烯在溶液中的阳离子聚合	74
3.2.1.2	用有机金属化合物作为引发剂的聚合	75
实验 3-27	在溶液中用正丁基锂制备全同和间同聚甲基丙烯酸甲酯	75
实验 3-28	正丁基锂引发异戊二烯本体定向聚合 (顺 1,4-聚异戊二烯的制备)	76
实验 3-29	正丁基锂引发异戊二烯溶液聚合 (3,4-聚异戊二烯的制备)	77

实验 3-30 红外光谱法研究聚双烯烃结构	77
3.2.1.3 用 Ziegler-Natta 引发剂的聚合	78
实验 3-31 Ziegler-Natta 引发剂引发乙烯聚合	78
实验 3-32 用 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯定向聚合	79
实验 3-33 Ziegler-Natta 催化剂催化苯乙烯定向聚合	80
实验 3-34 Ziegler-Natta 催化剂催化丁二烯定向聚合 (顺 1, 4-聚丁二烯)	81
3.2.2 通过 C=O 键的离子聚合	82
实验 3-35 甲醛在溶液中的阴离子沉淀聚合	82
实验 3-36 三氯乙醛在溶液中的阴离子沉淀聚合	83
3.2.3 通过 N=C 键的离子聚合	84
实验 3-37 氰化钠引发异氰酸正丁酯溶液聚合	84
3.2.4 开环聚合	84
3.2.4.1 环醚的开环聚合	85
实验 3-38 BF ₃ 乙醚络合物和引发四氢呋喃聚合	85
3.2.4.2 环缩醛的开环聚合	86
实验 3-39 BF ₃ 乙醚络合物和引发三聚甲醛聚合	87
3.2.4.3 环内酯的开环聚合	87
实验 3-40 有机铝化合物引发的 β-丙内酯本体聚合	88
3.2.4.4 内酰胺的开环聚合	88
实验 3-41 本体法制备聚 ε-己内酰胺	89
3.3 共聚合反应实验	89
3.3.1 无规共聚	89
实验 3-42 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚	93
实验 3-43 苯乙烯和对-氯苯乙烯的自由基共聚 (竞聚率的测定)	94
实验 3-44 苯乙烯和对-氯苯乙烯的阳离子共聚 (竞聚率的测定)	95
实验 3-45 苯乙烯和丙烯腈的自由基共聚竞聚率的测定	95
实验 3-46 苯乙烯和丙烯腈的恒分共聚	96
实验 3-47 丁二烯和丙烯腈的自由基乳液共聚	96
实验 3-48 氯乙烯和乙酸乙烯酯的自由基共聚 (内增塑)	97
实验 3-49 苯乙烯和二乙烯基苯的自由基水溶液悬浮共聚	98
实验 3-50 三聚甲醛和 1,3-二氧戊环的阳离子开环共聚	98
实验 3-51 苯乙烯和顺丁烯二酸酐的自由基交替共聚	99
实验 3-52 环己烯和二氧化硫的自由基交替共聚	99
3.3.2 嵌段和接枝共聚	100
实验 3-53 阴离子聚合用甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯制备嵌段共聚物	101
实验 3-54 阴离子聚合从 4-乙烯基吡啶和苯乙烯制备嵌段共聚物	101
实验 3-55 在聚乙烯上接枝的苯乙烯	102
实验 3-56 苯并呋喃-马来酸酐的交替共聚	103
参考文献	104

4. 逐步聚合制备高分子化合物	105
4.1 缩聚反应	105
4.1.1 聚酯	108
4.1.1.1 由羧酸制备聚酯	108
4.1.1.2 由二元醇和二元酸制备聚酯	109
实验 4-01 熔融缩聚制备低分子量支化聚酯	109
实验 4-02 溶液中缩聚制备高相对分子量线形聚酯	110
4.1.1.3 由二元醇和二元羧酸衍生物制备聚酯	111
实验 4-03 乙二醇和对苯二甲酸二甲酯熔融缩合制备聚酯	111
实验 4-04 双酚 A 和光气溶液中缩聚制备聚碳酸酯	112
4.1.1.4 不饱和聚酯的制备和交联 (固化)	113
实验 4-05 不饱和聚酯的制备及其用苯乙烯进行交联 (固化)	114
4.1.1.5 醇酸树脂的制备和交联 (固化)	114
实验 4-06 丙三醇和邻苯二甲酸酐醇酸树脂的制备及交联	115
实验 4-07 快干醇酸树脂的制备	115
4.1.2 聚酰胺	116
4.1.2.1 由 ω -氨基酸制备聚酰胺	116
实验 4-08 ϵ -氨基己酸的熔融缩聚	117
4.1.2.2 由二元胺和二元酸制备聚酰胺	117
实验 4-09 由己二酸己二胺铵盐熔融缩聚制备尼龙-66	118
4.1.2.3 由二胺和二元酸衍生物制备聚酰胺	118
实验 4-10 由己二胺和癸二酰氯制备尼龙-610	118
4.1.3 由缩聚反应制备聚氨基甲酸酯	119
实验 4-11 由乙二醇双氯甲酸酯和己二胺界面缩聚制备线形聚氨基甲酸酯	119
4.1.4 酚醛树脂	120
4.1.4.1 酸催化的酚醛缩合反应	121
实验 4-12 酸催化苯酚-甲醛缩合	121
4.1.4.2 碱催化酚-甲醛缩合 (可溶性酚醛树脂)	121
实验 4-13 碱性介质中的苯酚-甲醛缩合反应	122
4.1.5 尿素-甲醛及三聚氰胺-甲醛缩树脂	123
4.1.5.1 尿素-甲醛树脂	123
实验 4-14 尿素-甲醛缩合	123
4.1.5.2 三聚氰胺-甲醛树脂	124
实验 4-15 三聚氰胺-甲醛的缩合	125
4.1.6 聚硫化亚烷	125
实验 4-16 由 1,2-二氯乙烷和四硫化钠制备聚硫化亚烷	126
4.1.7 聚硅氧烷	127
实验 4-17 环状低聚硅氧烷开环聚合为线形高分子量的具末端的聚硅氧烷; 聚合物的固化	128
实验 4-18 由硅橡胶平衡反应产生具有三甲基硅末端基的硅油	129

4.2 氢转移聚合	129
4.2.1 聚氨基甲酸酯	130
4.2.1.1 线形聚氨基甲酸酯的制备	130
实验 4-19 由1,4-丁二醇和1,6-己二异氰酸酯熔融法制备线形聚氨基甲酸酯	131
实验 4-20 由1,4-丁二醇和1,6-己二异氰酸酯溶液法制备线形聚氨基甲酸酯 (沉淀氢转移聚合)	131
4.2.1.2 支化和交联聚氨基甲酸酯的制备	132
实验 4-21 软质聚氨基甲酸酯泡沫塑料制备	133
实验 4-22 硬质聚氨基甲酸酯泡沫塑料的制备	134
4.2.2 环氧树脂	134
实验 4-23 由双酚 A 和环氧氯丙烷一步法制备环氧树脂	136
实验 4-24 由丙三醇和环氧氯丙烷两步法制备环氧树脂	137
参考文献	138
5. 聚合物的化学反应	140
5.1 高分子化合物的化学转化	140
实验 5-01 聚乙酸乙酯的酯交换制备聚乙烯醇; 聚乙烯醇的再乙酰化	141
实验 5-02 聚乙烯醇缩丁醛、缩甲醛的制备	142
实验 5-03 苯乙烯和顺丁烯二酸酐共聚物的皂化实验	142
实验 5-04 聚甲基丙烯酸的重氮甲烷酯化	142
实验 5-05 聚对-乙基苯乙酮的制备	143
实验 5-06 纤维素的乙酰化	143
实验 5-07 三甲基纤维素的制备	144
实验 5-08 羟甲基纤维素的盐的制备	145
实验 5-09 用乙酸酐的聚氧化亚甲基中半缩醛端基的乙酰化	145
实验 5-10 丁二烯-苯乙烯共聚物的硫化反应	146
5.2 离子交换树脂	146
实验 5-11 交联聚苯乙烯的碘化制备阳离子交换树脂	147
实验 5-12 酚醛缩聚物磺化制备阳离子交换树脂	148
实验 5-13 交联聚苯乙烯的氯甲基化和胺化制备阴离子交换树脂	148
5.3 高分子化合物的降解	149
实验 5-14 聚 α -甲基苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的热解聚	150
实验 5-15 聚氧化亚甲基的热解聚	151
实验 5-16 聚对-乙基苯乙酮的热解聚	151
实验 5-17 聚氯乙烯热脱氯化氢	152
实验 5-18 聚乙烯醇的过碘酸氧化降解	152
实验 5-19 脂肪族聚酯的水解降解	153
实验 5-20 纤维素的水解降解和纸色谱法分离水解产物	153
参考文献	154
6. 单体、助剂的微型化学制备	156
实验 6-1 烯烃的制备 (微型)	156

实验 6-2	乙炔的制备和炔烃的性质 (微型)	158
实验 6-3	顺丁烯二酸及反丁烯二酸的制备 (微型)	159
实验 6-4	己内酰胺的制备 (微型)	160
实验 6-5	乙酰水杨酸的制备 (1)	161
实验 6-6	乙酰水杨酸 (阿司匹林) 的制备 (2)	163
实验 6-7	丙烯酰基 1, 2, 3 苯并三氮唑 (ABT) 的合成 (DCC 缩合法)	163
实验 6-8	含酰胺基单体乳化剂的合成 (微型)	164
实验 6-9	乙酰苯胺的制备	166
实验 6-10	环己烯的制备	166
实验 6-11	己二酸的制备	167
实验 6-12	对乙酰氨基苯磺酰氯的制备	168
实验 6-14	肉桂酸的制备	169
7.	单体、引发剂及聚合物的精制与纯化	170
7.1	单体的精制与储存	170
7.2	引发剂、阻聚剂提纯	172
7.3	聚合物的纯化	174
8.	聚合反应追踪和聚合物的分析鉴定	176
8.1	聚合反应的追踪	176
8.2	高聚物的分析、鉴定方法	177
8.2.1	聚合物样品的制备	177
8.2.2	聚合物的化学分析方法	177
8.2.2.1	双键的测定	177
8.2.2.2	羧基的测定	178
8.2.2.3	羟值的测定	179
8.2.2.4	环氧值的测定	180
8.2.2.5	醇解度的测定	180
8.2.2.6	缩醛度的测定	181
8.2.2.7	氯含量的测定	182
8.2.2.8	游离异氰酸酯基的测定	182
8.2.2.9	苯酚的分析方法	183
8.2.3	聚合物的鉴定	184
	参考文献	185
附录	常用数据表	187

1. 微型化学实验创造工程研究

1.1 微型高分子化学实验简介

微型化学实验是20世纪80年代初兴起的一种化学实验方法，它是在微型化的仪器装置中进行的化学实验。我们是从1985年在进行丙烯酰基苯并三氮唑合成及光自引发聚合反应研究工作中开始，经过十几年的工作，现在为大学本科开出的全部高分子化学实验都已实现了微型化。即从单体制备，纯化到聚合反应以及大分子间化学反应均可应用微型化学实验方法。微型高分子化学实验大多数原料用量在质量1g，或体积1mL以下，这符合著名微量化学家马祖圣教授(Prof. T. S. Ma)提出的：“微型化学是以尽可能少的试剂来获取所需化学信息的实验原理与技术。”高分子化学实验比常规实验节约原料试剂90%左右，能源、设备、资金投入节约75%以上，实验时间节省50%左右。具有省试剂、少污染、快速、安全、便携等特点。一些原来由于费用昂贵或设备条件达不到要求而无法开展的高分子化学实验，现在通过微型化而在教学中开展了。采用微型高分子化学实验教学，其教学效果、经济效益、环保效益都是非常显著的。特别是对激发学生专业的兴趣，强化动手能力的训练、培养创新思维和发明创造能力、树立环保意识和绿色化学观念上有着独特的功效。

1.2 微型高分子化学实验的发展

1.2.1 微型化学实验崛起的历史背景

纵观近代化学发展的历史，化学实验的试剂和样品的用量是随着科学技术的发展、实验仪器精确程度的提高而逐渐减少的。在16世纪中叶，当时工业的前沿——冶金工业中化学分析的样品用量为数千克(kg)。1700年Homberg在研究化学计量关系时，样品的用量为10~100g。19世纪30年代、40年代，已制造出灵敏度达到0.5mg的分析天平，以至质量分析样品称取量已在1g以下。1900年Nernst研制了一种可称到小数点后5位的扭力天平，试图进行1mg样品的分析。1911年奥地利学者E. Emich等开展了主要原料用量有毫克(mg)级的有机合成的研究探索。1915年出现了能够称准小数点后第6位的Kuhlmann天平。1916年，Frilz Pregl试验成功用3~5mg有机物样品作碳、氢等元素的微量分析。为表彰他在微量分析、微型化学实验的贡献，授予他1923年度诺贝尔化学奖。

与此同时，在化学教学实验中也存在着逐渐减少试剂用量的趋势。早在1835年，爱尔兰教师D. R. Reid就提倡实验小型化(small scale)。Emich与Pregl的工作为有机实验的小型化、微量化奠定了基础。1925年埃及E. C. Grey出版的《化学实验的微型方法》是较早的一本微型实验大学教材。

20世纪中期，在教学中的使用半微量有机合成、半微量定性分析出现了一个高潮。50年代，马祖圣教授在New York大学开设有机化学微量技术课(含合成、分析和纯化有机

物)。在 1995 年维也纳举行的国际微量化学大会上, 他建议以毫克 (mg) 作为微量实验的试剂用量单位, 现已被广泛采用。1975 年, 马先生和同事总结科研、教学经验编著《化学中的微型实验操作》有很大影响。同期 J. T. Stock 和 Stephen Thompson 进行了微型实验的研究, 在美国化学教育杂志上发表有关论文。从 1982 年起, 美国 Mayo 和 Pike 等人开始在基础有机化学实验中采用主试剂在毫摩尔 (mmol) 量级的微型制备实验, 取得成功, 从而掀起了 20 世纪 80 年代研究与应用微型实验的浪潮。可见化学实验小型化、微型化的趋势源远流长, 是化学学科发展的必然趋势。长期积累的半微量有机制备的实践经验和各种高精度现代实验仪器的广泛使用为微型有机化学实验在 20 世纪 80 年代脱颖而出提供了坚实基础。可见, 微型实验的出现不是偶然的。

1992 年联合国环发会议提出可持续发展的战略思想很快被世界各国接受并贯彻实施。绿色化学作为化学化工材料领域中贯彻可持续发展战略的举措受到关注。它是研究和设计在科研、生产和教学中的化学过程实现没有或尽可能少的环境副作用, 即是从源头上防止污染的化学。微型化学实验已被公认为在实验室中实施绿色化学的一项举措, 正越来越受到有关领导和师生的重视与欢迎。

1.2.2 国外微型有机实验的发展

Mayo 等人开发有机微型实验, 首先是着眼于环境保护和实验室安全的需要。现代科技的发展, 使人们对环境保护工作越来越重视。各国政府对三废的排放、水资源保护、空气和工作场所 (含实验室) 空间有害物质的最高允许浓度等都以法规形式有了严格的规定。表 1-1 是中国制定的车间空气中有害物质的允许浓度, 亦适用于化学实验室的空气质量控制。

表 1-1 车间空气中有害物质的最高允许浓度

物质名称	最高允许浓度/(mg/m ³)	物质名称	最高允许浓度/(mg/m ³)
甲苯	100	环己烷	100
甲醛	3	吡啶	4
乙醚	500	有机汞化合物	0.005
乙腈	3	二氧化硫	15
丙酮	400	三氧化铬、铬酸盐等 (换算为 CrO ₃)	0.05
丙烯腈	2	三氧化二砷, 五氧化二砷	0.3
苯及其同系物的二、三硝基化合物	1		
环己醇	50		

在发达国家已实现对环境质量日夜 24h 连续自动监测, 不允许化学系的三废直接排放到下水道去, 而是要分门别类地把各种化学废料收集、处理再送到指定的地点堆放处置, 花费甚大。美国 Vermont 大学在 1988 年用于三废处理的费用高达 16 万美元; 一些学校化学系用于三废处理的开支甚至大于购买试剂的费用。Mayo 等人从改善化学实验室的空气品质入手, 系统地测定了有机化学实验各种单元操作时试剂的挥发量 (表 1-2) 和试剂在实验空气中的浓度 (表 1-3)。

实验表明对于哪些空气中最大允许浓度在 3mg/m³ 以下的化学试剂的使用量应加以限制。从环境保护角度, 把实验试剂用量尽量减少是根本性措施。这对于使用易挥发、易燃、有毒试剂较多的有机化学实验室就显得更为迫切。Mayo 等设计了一套以他的名字命名的

表 1-2 单元操作中试剂的挥发量

操 作 过 程	挥发量/g	操 作 过 程	挥发量/g
1. 液体转移(由试剂瓶倒 5mL 试剂到试管,多次操作)		3. 5mL 异丁醛溅洒在面积为 0.2m ² 的浅盘中	3.86~2.46
(1) 在 8.17min 内转移丙醛(沸点 49℃)10 次	2.72~2.53	4. 23mL 水和 10mL 异丁醛在分液漏斗中萃取 3 次	0.70~0.57
(2) 在 3.8min 内转移丙醛 5 次	0.69~0.62	5. 丙酮置 50mL 烧杯中敞口 1h	0.92
(3) 在 5.13min 内转移异丁醛(沸点 61℃) 10 次	1.54	6. 丙酮在水冷凝管装置中回流 1h	0.075
2. 打开丙醛试剂瓶盖 21.3min	0.19~0.16		

表 1-3 一些操作对实验室空气品质的影响

操 作	药剂挥发在实验室空气中的浓度/(mg/m ³)	操 作	药剂挥发在实验室空气中的浓度/(mg/m ³)
1. 丙醛试剂瓶敞开	1.8	3. 1h 分离异丁醛 30 次	22
2. 1h 倾倒丙醛 30 次	20	4. 1h 溅洒异丁醛 15 次	160

注:测定时实验室通风速率为 16.5m³/min;实验室大小与形状所决定的混合因数为 0.3。

微型有机制备玻璃仪器,从 1982 年起在美国 Bowdoin 学院、Bown 大学和 Merrimack 学院的大二基础有机实验中采用微型实验取得成功。在 187 届美国化学会年会(1984)上,他们的经验受到重视。美国化学教育杂志连续刊出了他们的研究论文。1986 年 Mayo 等编著的《微型有机实验》出版。全书共有从基本操作训练到多步骤有机制备的微型实验 84 个,内容覆盖了大学基础有机实验的要求并有所提高。与此书配套的 Mayo 型有机制备仪也由厂家批量生产,于是在美国许多院校掀起了有机化学实验微型化的热潮。一些以科研见长的著名学校也逐渐重视这一趋势。如加州大学 Irvine 分校 1987 年秋季开始在 23 个班次、760 个学生的有机实验中采用了微型实验。Michigan 大学把采用微型实验作为全面更新大学化学课程内容和教学方法的一项重要措施。

继 Mayo 之后,曾与 L. F. Fieser 合作编著过影响颇大的《有机实验》一书的 K. L. Williamson 在 1987 年出版了《微型有机化学实验》。书中包括有机反应与合成、有机物组成与结构鉴定等方面的微型实验 71 个。其中新设计的微型实验有乙炔的氧化偶联、胆甾醇的环氧化反应、酶催化还原反应等。Williamson 设计了一套价格比 Mayo 型低的微型有机实验的玻璃仪器,由厂家生产。针对一些学校由常规实验转变为微型实验有一个过渡需要,Williamson 又于 1989 年出版了《常规与微型有机实验》,对每一个实验给出常规与微型两种实验方案,供师生对照选用。在这两本实验教材中,每个实验都增加了“后处理”的内容,指导学生实验中的废、害物质进行必要的处理。

为适应微型有机化学实验推广应用的需要,化学试剂公司推出了与 Mayo 或 Williamson 教材内容配套的小包装试剂,供各校按学生人数定量购用。表 1-4 是苯甲醛衍生物的 Cannizzaro 反应中,4-溴苯甲酸、4-溴苯甲醇微型制备实验的分装配套试剂。

从表 1-4 的数字可见,教学中采用微型实验后,试剂的节省是十分显著的,相应的为实验室的管理和三废处理带来了许多便利。

表 1-4 微型制备实验分装配套试剂示例

试剂名称	每瓶容量	所需瓶数		
		10人	20人	30人
4-溴苯甲醇	2g	1	2	3
己烷	20g	1	1	1
三氯甲烷	20g	1	2	3
甲醇	20g	1	2	3
1mol/L KOH	10mL	1	2	3
丙酮	20g	1	1	1
硫酸钠	10g	1	1	1
碳酸钠饱和溶液	10mL		1	2

Mayo 等的《微型有机化学实验》第三版已于 1994 年出版, 其他作者也陆续出版了一些有关微型有机实验的书籍, 像 Pavia 等人编著的《微型有机化学实验技术》等, 对有机实验的微型仪器的研制更是方兴未艾。

有机微型实验的迅速推广带动了无机化学、普通化学, 中学化学实验的微型化, 到 1989 年底, 美国已有 400 余所院校采用了微型化学实验。美国化学教育杂志自 1989 年 11 期开始开辟微型实验专栏。迄今已刊出有关论文 50 余篇。1993 年在美国环保署和美国化学学会的支持下成立了全美微型化学中心 (National Microscale Chemistry Center, 简称为 NMCC), 有计划地分批培训各级学校的教师, 加快微型实验的推广步伐。

加拿大、德国、英国、法国、瑞典、瑞士、南非等国学者也相继开始了微型实验的研究和应用工作。德国 M. Schallies 开发一套用于微型有机实验的玻璃仪器, 称之为 Mini—labor。英国 S. Breuer 在 Lancaster 大学首先开设微型有机实验, 他的《微型有机实验化学》有 44 个实验, 于 1991 年出版。英国皇家化学会于 1995 年出版了《微型实验》一书。澳大利亚 E. Mocellin 也开展了微型有机实验工作, 并于近年成立了该国微型化学中心。联合国教科文组织 (UNESCO) 和国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 的化学教育委员会 (CTC) 均已将微型化学列为研究和推广项目, 可以说, 一个在全球范围的采用微型化学实验的潮流已经出现。2000 年和 2001 先后在墨西哥和香港举行过两次国际性的微型化学实验专题研讨会。由中国微型化学实验研究中心和香港特别行政区教育署发起并得到 UNESCO 支持的国际微型化学研讨会, 2001 年 12 月在香港浸会大学举行共有 12 个国家和地区的 200 余人参加, 会上共交流论文 83 篇并平行举办研习班 (workshop) 4 个, 会议盛况空前, 生动地反映了微型实验的研究与应用在国际上蓬勃开展的现况。

1.2.3 中国微型实验的现状

1989 年中国高等学校化学教育研究中心把微型化学实验课题列入中心的科研计划, 由华东师范大学和杭州师范学院牵头成立了微型化学实验研究协作组, 开展国内微型实验的系统研究与应用工作。微型化学成套玻璃仪器等的研制任务列入原国家教委高校教学仪器研究的规划, 由杭州师范学院组织实施, 于 1992 年研制成功。由 10 号标准磨砂接口, 34 个部件组成的国内首套微型化学实验玻璃仪器 (现称微型化学制备仪), 同年通过国家教委主持的鉴定, 并由厂家批量生产面市, 已在国内外百余所大专院校的有机实验中使用。与此同时, 课题组组织力量对适应我国教学需要的微型有机实验内容进行探索与教学实践。国内第

一本《微型化学实验》专著于1992年7月出版，其中第四篇为微型有机实验，共列入使用微型化学制备仪的有机实验25个。南京大学、山东大学、云南大学、杭州师范学院、中山医科大学、华中农业大学等校均已把微型实验列为有机化学实验课的内容；北京大学摸索了试剂用量比微型实验略大的小量一半微量有机合成，并已在教学中使用几年，均取得了良好的教学效果和明显的环保、经济效益。杭州师范学院为四年级学生开设了微型化学实验选修课，让学生对微型实验的原理和各类仪器的设计原则、使用方法等有系统的了解与训练，使他们具备结合本职工作开展微型实验的基本能力。该院还在无机实验、定性分析、有机合成、精细品化学等实验课中全面引进微型实验，效果显著。在1993年第二届全国普通高校优秀教学成果评选中，该院与华东师范大学联合申报的“微型化学实验的研究和教学实践”项目被授予国家级优秀教学成果二等奖。这对国内从事相关研究的同志以很大鼓舞，采用微型实验的学校迅速增加。现在，国内理、工、医、师、军事院校和各类中学共4000余所不同程度地开展了微型实验。其中农业院校和医药院校还组织了本系统院校的微型实验在教学中的专题研讨。华中农业大学主持的农科类有机化学微型实验的研究与教学实践获1997年第三届全国高校优秀教学成果国家级二等奖。齐齐哈尔大学还开展了高分子化学实验微型化的探索。1995年该校微型高分子化学实验推广与应用获黑龙江省优秀教学成果二等奖。2001年该校的“微型化学实验在轻化纺中应用”获第四届全国优秀教学成果奖国家级二等奖，同时获奖的还有云南大学和贵阳师专的有关项目。至此，以微型实验为核心内容的教改项目已有五项获得国家级奖，足见微型实验在国内的推广应用已取得重大的社会与经济效益，得到了广大师生和教育行政部门领导与专家的高度评定。

到2000年，全国性的微型化学实验研讨会共举行过五次。1990年第一次会议有北京大学、清华大学、吉林大学等16所院校22名代表参加。1998年第四次研讨会时已有30个省市（含台湾省）百余所学校代表参加。2000年第五次全国微型实验大会会有230名代表参加，这清楚地反映了在教育部和中国化学会的有关领导支持下，微型实验的研究与应用在国内迅速发展的概貌。德高望重的戴安邦院士和陈耀祖院士亲笔为会议题词。这些凝聚着老一辈化学家睿智、经验与期望的题词对开展微型化学实验研究与应用的意义、目标和对师生的要求都作了明确的指示，对我国微型化学实验的发展有重要的指导意义。为了加快我国微型化学实验的推广步伐，深化微型实验的研究，充分发挥它在素质教育和科研、生产中的作用，经中国化学会主办的第四届全国微型化学实验研讨会的与会代表商定，高等学校化学教育研究中心批准成立我国微型化学实验研究中心，统一协调国内微型实验研究、应用和推广事宜并开展国际学术交流工作。

在近几届国际化学教育大会（ICCE）和国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）的学术大会及第五届欧亚化学大会（EACC-5）等国际学术会议上都有我国微型化学实验进展的学术报告或展示，在1994年、2001年两次国际精细化学与功能高分子学术会议上都有微型高分子化学实验论文受到与会的各国代表的重视。这是在国际上首次报道在分子化学中应用同型实验。中国微型化学实验的研究和应用起步较国外稍晚，但发展很快，所涉及的学科领域广，具有特色；与国外同类产品比较，我国生产的微型实验仪器在系列配套、通用性和价格上占有优势。2000年8月在布达佩斯举行的第十六届ICCE上，中国与英国、瑞士、南非等国联合举办微型实验讲习会（workshop）；在2001年的香港国际微型化学研讨会上中国与瑞典、南非和墨西哥分别举办的讲习班均受到热烈欢迎。由中国发起的亚太地区微型化学协作网（network）已列为亚洲化学会的项目。这表明中国M. L. 工作已与国际接轨。相信