

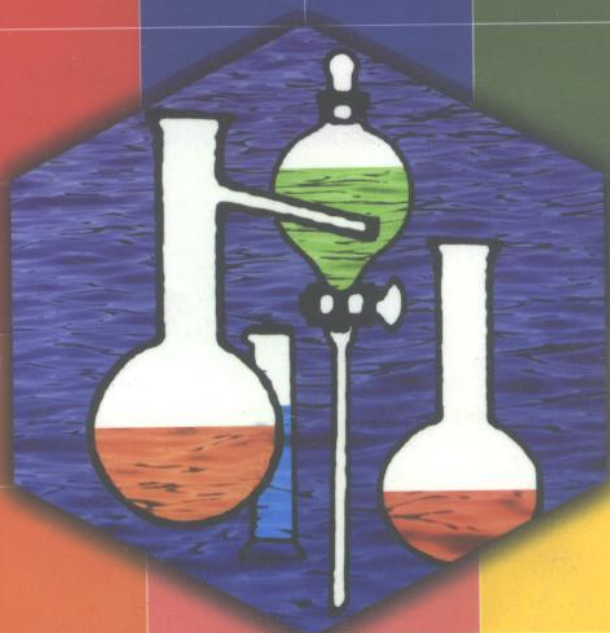
纺织高等教育“九五”部级重点教材

高等院校高分子材料与工程专业系列教材

微型高分子化学实验技术

马立群 张晓辉 王雅珍 编著

WEIXINGGAOFENZIHUAXUESHIYANJISHU



中国纺织出版社

微型高分子化学实验技术

4
出版

纺织高等教育“九五”部级重点教材

高等院校高分子材料与工程专业系列教材

微型高分子化学实验技术

马立群 张晓辉 王雅珍 编著



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书是我国关于微型高分子化学实验研究的第一本专著。其主要内容包括:自由基聚合、共聚合、离子型聚合、开环聚合、大分子反应、单体的合成与精制、聚合物结构分析与表征等。由于实验的微型化,使实验用原材料节省 90%,能源节省 80%,器材投资节省 85%,对环境的影响和实验的安全性也有明显的改善。适应目前高等院校教学改革的需要。

本书可作为高等院校高分子化学实验的教学指导书,也适用于从事高聚物研究、生产、检验、管理的工程技术人员。

图书在版编目(CIP)数据

微型高分子化学实验技术/马立群等编著. - 北京:中国纺织出版社, 1999

ISBN 7-5064-1448-1/O·0009

I. 微… II. 马… III. 高分子化学-化学实验, 微型-技术 IV. O 63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 08305 号

责任编辑:马 涟 特约编辑:蔡夫柳 责任校对:楼旭红
责任设计:任星荪 责任印制:刘 强

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号

邮政编码:100027 电话:010-64168226

中国纺织出版社印刷厂印刷 各地新华书店经销

1999 年 6 月第一版第一次印刷

开本:787×1092 1/32 印张:5.125

字数:118 千字 印数:1—3000 定价:15.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

编 审 委 员 会

主任委员：顾利霞

副主任委员：张大省

委 员：（以姓氏笔划为序）

王希岳 邬国铭 沈新元

张瑞志 林福海

序 言

材料科学是当今世界的带头学科之一。高分子材料是材料领域的后起之秀,它的出现带来了材料领域的重大变革,从而形成金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料多角共存的局面,并广泛应用于人类的衣食住行和各产业领域。人们已经认识到高分子材料越来越成为普遍应用且不可缺少的重要材料,它的广泛应用和不断创新是材料科学现代化的一个重要标志。

高分子材料的主要种类有纤维、塑料、橡胶、涂料和胶粘剂,它们各自形成庞大的工业体系,并在此基础上形成了具有鲜明特色的专业。在各专业领域,已出版了许多专著和教材,受到广大读者和各校师生的欢迎。

纺织高等院校化学纤维专业教育委员会的前身纺织工业部化学纤维专业教材编审委员会在20年前曾组织编写审定出版了一套适合纺织高等院校化学纤维专业使用的教材,包括《高分子化学》、《高分子物

理学》、《合成纤维生产工艺学》和《化纤设备》等,对培养我国的化学专业人才发挥了重要作用。但由于科学技术的飞速发展,特别是我国工科高等院校化学纤维专业已拓宽为高分子材料与工程专业,因此原有的教材急需更新和扩充内容。为此,1995年11月第三届纺织高等院校化学纤维专业教育委员会第二次会议决定,在原有教材的基础上编写一套适合纺织高等院校高分子材料与工程专业特点的教材,包括《高分子化学(第二版)》、《高分子物理学(第二版)》、《高分子材料加工原理》、《高分子材料加工工艺学》、《高分子材料生产加工设备》和《微型高分子化学实验技术》等六本教材。

经过三年多的努力,这套有一定特色的教材将从1999年起以新的面貌相继问世,期望对我国纺织高等院校高分子材料与工程专业教育继续作出贡献,促进我国高分子材料工业的发展,同时供其他院校的师生参阅。

借此机会,谨向认真编写本套教材并有良好合作精神的各位作者,以及在编写、出版过程中给予过支持和帮助的有关人士表示衷心感谢。

纺织高等院校化学纤维专业教育委员会

主任委员 **顾利霞**

1999年3月

前 言

20 世纪 80 年代,人类进入了高分子科学时代,高分子化学成为化学、化工、材料等专业必修课程之一,微型高分子化学实验技术首次将随时代兴起并迅速发展的微型化学实验技术应用到高分子化学实验中,为读者更好地学习、了解、掌握、应用高分子科学和材料提供了指导性工具。

本书系统地介绍了有机单体的制备、各类聚合物的聚合反应过程、大分子的化学反应、聚合物的分析鉴定方法等方面的微型高分子化学实验技术。可以让读者在使用投资较少的仪器设备,在较短时间内,获得有关聚合物结构和性能印证的基本结论和数据。是从事合成纤维、塑料、合成橡胶、高分子复合材料、高分子化学、化工等领域的科研人员和某些生产部门的相关人员及高等学校教师、学生们的实用的参考书。

齐齐哈尔大学高分子材料教研室从 90 年代初开始微型高分子化学实验的研究,经多年不懈的努力和长期从事高分子化学教学与科研工作,积累了较为丰富的经验和大量的基础性实验资料,为编著本书奠定了良好的基础。

编写时,我们既重视实验的微型化问题,也注重学科的完整性,刻意将一部分具有代表性常规实验也编写进来。同时将所用试剂、仪器、设备国产化,便于读者因地制宜地开展实验工作。

限于我们的水平和经验,本书在内容选择和文字表达上均可能存在错误和不足之处,欢迎读者指正。

在本书的编写工作中,曾得到杭州师范学院周怀宁教授的热情指导。齐齐哈尔大学的李青山教授为主审。齐齐哈尔大学的杨秀英老师编写了第二章,汪建新老师绘制了全部图表并参加部分实验工作,郑顺姬老师和北京石油化工大学的郭文莉老师、大连大学的郭明老师参加部分实验和编写工作,在此表示感谢。

马立群

于齐齐哈尔大学工学院

1998年8月

目 录

第一章 微型高分子化学实验引论	(1)
第一节 微型化学实验的发展	(1)
第二节 微型高分子化学实验	(5)
第三节 微型化学实验仪器	(6)
第四节 实验室安全、实验记录和报告	(25)
第二章 逐步聚合反应实验技术	(28)
实验 2-1 双酚 A 型环氧树脂的合成及固化	(29)
实验 2-2 酚醛树脂制备实验(微型)	(33)
实验 2-3 脲醛树脂制备实验(微型)	(35)
实验 2-4 不饱和聚酯的合成——玻璃钢的 制备	(36)
实验 2-5 尼龙 66 的制备及其影响因素 (微型)	(38)
实验 2-6 缩聚反应动力学(聚酯反应)	(40)
实验 2-7 癸二酰氯的制备及界面缩聚法 制备尼龙—610	(43)
第三章 连锁聚合反应实验技术	(47)
实验 3-1 苯乙烯的本体聚合(微型)	(49)
实验 3-2 甲基丙烯酸甲酯本体聚合(微型)	(50)
实验 3-3 醋酸乙烯酯的溶液聚合(微型)	(51)
实验 3-4 醋酸乙烯酯的乳液聚合(微型)	(52)
实验 3-5 苯乙烯的悬浮聚合(微型)	(53)

实验 3-6	丙烯酰基苯并三氮唑(ABT)的光 引发聚合(微型)	(55)
实验 3-7	苯并呋喃—马来酸酐的交替共聚物 (微型)	(56)
实验 3-8	溶剂链转移常数的测定	(57)
实验 3-9	正丁基锂的制备和分析	(62)
实验 3-10	苯乙烯的阴离子聚合及苯乙烯、甲 基丙烯酸甲酯的嵌段共聚(微型)	(67)
实验 3-11	乙烯基异丁基醚在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 引发下的阳离子聚合	(70)
实验 3-12	苯乙烯定向聚合(微型)	(72)
第四章	开环聚合反应实验技术	(75)
实验 4-1	己内酰胺在碱催化下的开环聚合 反应	(75)
实验 4-2	环氧丙烷在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 溶液催化下 的阳离子开环聚合反应	(77)
实验 4-3	八甲基环四硅氧烷开环聚合反应	(78)
第五章	聚合物化学反应实验技术	(82)
实验 5-1	聚醋酸乙烯酯的醇解反应(微型)	(82)
实验 5-2	聚乙烯醇缩甲醛的制备(微型)	(84)
实验 5-3	高吸水性功能高分子制备	(85)
实验 5-4	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的解聚 反应	(87)
实验 5-5	氯丁橡胶(CR)接枝甲基丙烯酸甲酯 (MMA)(微型)	(88)
实验 5-6	N-氯代尼龙 66 的合成(微型)	(90)
第六章	有机单体和助剂的微型化学制备	(92)

实验 6-1 烯烃的制备(微型)	(92)
实验 6-2 乙炔的制备和炔烃的性质(微型)	(96)
实验 6-3 顺丁烯二酸及反丁烯二酸的制备 (微型)	(99)
实验 6-4 己内酰胺的制备(微型)	(100)
实验 6-5 乙酰水杨酸的制备(微型)	(104)
实验 6-6 丙烯酰基 1,2,3 苯并三氮唑(ABT) 的合成(DCC 缩合法)(微型)	(106)
实验 6-7 含酰胺基单体乳化剂的合成 (微型)	(108)
第七章 单体、引发剂及聚合物等的精制与纯化	(112)
第一节 单体的精制与贮存	(112)
第二节 引发剂、阻聚剂提纯	(117)
第三节 聚合物的纯化	(120)
第八章 聚合反应追踪和聚合物的分析鉴定	(124)
第一节 聚合反应的追踪	(124)
第二节 高聚物的分析、鉴定方法	(126)
附录 常用数据表	(142)
一、常用单体物理常数表	(142)
二、自由基共聚反应中单体的竞聚率	(144)
三、常用单体及其聚合物的密度及体积变化率	(145)
四、常用单体及其均聚物的折光指数	(146)
五、几种溶剂(或调节剂)的链转移常数 $C_s(60^{\circ}\text{C})$	(146)
六、几种引发剂的链转移常数 C_I 值	(147)
七、在均聚反应中单体的链转移常数 C_M 值	(147)
参考文献	(148)

第一章 微型高分子化学 实验引论

近年来,国内外化学教育工作者十分关注化学实验课的教学改革工作。化学实验方法令人瞩目的变革是微型化学实验(Microscale Chemical experiment 或 Microscale Laboratory)的崛起。1982年美国 W. Mayo 博士在 Bowdoin 学院和 Bron 大学等院校的基础有机化学实验中应用微型化学实验取得成功。到 1989 年统计已有 400 余所院校和科研单位采用了微型化学实验,并由有机化学实验扩大到无机化学、普通化学和中学化学的实验。有人在评述这些进展时,称之为“微型实验的革命”。

我国在 1988 年将微型化学实验的研究列入了高等学校化学教育研究的科研规划之中,并把研制微型化学实验仪器列为国家教委重点科研项目,到 1991 年已试验出一批行之有效的微型实验方案和开发出了高分子材料的微型实验仪器和微型化学实验的仪器,极大地推进了我国微型化学实验研究与应用的普及和推广。

第一节 微型化学实验的发展

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减少的。

Mayo 等人研究微型有机化学实验,首先是着眼于环境保护和实验室安全的需要。随着科技的发展,人们对环境保护工作越来越重视,世界各国对三废的排放、空气和工作场所空间有害物质的最高允许浓度等都以法规形式作了严格的规定,如表 1-1。对化学实验室内空气中有害物质的最高允许浓度,可参照表 1-1 的规定执行。

表 1-1 车间空气中有毒物质的最高允许浓度和爆炸极限

物质名称	允许浓度 mg/m ³	爆炸极限 %	物质名称	允许浓度 mg/m ³	爆炸极限 %
甲苯	100	1.27~7.75	环己醇	50	—
甲醛	3	3.97~57.0	环己烷	100	—
乙醚	500	1.85~36.5	吡啶	4	—
乙烯	—	2.75~28.6	有机汞化合物	0.005	—
乙腈	3	—	二氧化硫	15	—
丙烯	—	2.0~11.10	苯胺	—	1.58
丙酮	400	2.55~12.8	糠醛	—	2.10
丙烯腈	2	—	CS ₂	—	1.25~50.0
苯及同系物	1	1.41~6.75			

各国对水资源的保护也实行了严格标准和措施。因此,环境保护和三废处理都要求化学实验在满足教学研究要求的前提下,试剂用量尽可能少,微型实验的主要试剂都在 mmol 量,这就掀开了化学实验改革新的一页。Mayo 和他的同事们围绕着改善化学实验室的空气品质作了较为系统的测试和研究。他们测出有机化学实验各种单元操作时试剂的挥发量(见表 1-2)与药剂挥发在实验室空气中的浓度(见表 1-3)。实验表明,空气中最大允许浓度在 1.8 mg/m³ 以下的化学试剂的使用量应加以限制。从改善实验室空气品质的角度考

虑,把实验试剂用量尽量减少是根本措施。

表 1-2 单元操作中试剂的挥发量

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

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的浓度 mg/m ³
1. 丙醛试剂瓶敞开	1.8
2. 1 小时倾倒丙醛 30 次	20
3. 1 小时分离异丁醛 30 次	22
4. 1 小时溅洒异丁醛 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。

同时,随着现代仪器分析技术水平的提高,色谱、光谱、核磁谱、热分析等所需用样品量也都比较小,与微型化学实验可以相结合,将合成制备与鉴定分析融为一体,从而使微型化学实验的可行性、必要性更为突出,精密仪器用于化合物的组成与结构的测定有两个显著的特点:(1)样品用量只需几 mg 至

几十 mg, 且多能回收; (2) 测定速度比经典化学方法要快得多, 所得到的信息量也大得多且很精确。采用这些仪器后, 常规化学实验所得到的产物量大大超过了分析鉴定所需的用量。表 1-4 统计了几个典型的常量合成的产物数量和实际作仪器分析的样品需用量, 表明 90% 以上的常量制备的产物是剩余的。这不仅是很大的浪费而且增加了三废处理的负担, 特别是高聚物, 遇水沉淀, 经常阻塞下水道, 如乳液聚合实验、常规实验 250 mL 釜, 得产品 150 mL, 除了 10 mL 用于测定性能外, 其余乳液要处理掉, 若不注意倒进下水道, 后果非常严重。

表 1-4 常规制备实验产物数量和仪器分析样品需用量对比

产物化学式	常规实验 制得产物量 g	分析试样需用量	多余产物所占 %
NH_4BF_4	5.0	0.1 g 作 ^{19}F -NMR	98
SnI_4	2.7	5mg 测熔点	>99
$\text{LuFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$	2.0	5mg 测熔点	94
Nylon66	10	0.1 g 作 ^1H -NMR	
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$	15	50mg 作溶解度试验	>99
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	8	0.1 g 作 NMR	98
PET	10	3mg 用于 IR	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	8	5 μl 用于 GC	>99
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	4.8	3mg 用于 IR	>99
$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$	3	75mg 用于柱色谱	97
乳液 PVAC	150 mL	10 mL 用于含固量测定	90

微型实验把合成产物的数量控制在不超过后续测试的需用量作为一项原则。这样既满足实验所要获取的化学信息的

要求,又大幅度地降低原料试剂的用量,减少化学反应对环境的污染,其经济效益和环保效益是显而易见的。同时,试剂量少使反应时间缩短,一些实验现象更易观察,有良好的教学效果。因此,微型化学实验一经采用,就受到化学工作者的青睐。

第二节 微型高分子化学实验

随着高分子科学的发展,高分子材料日益广泛地应用于各个部门,高分子合成技术、聚合物的改性、大分子结构的分析与鉴定、材料性能的特征等多方面取得了令人瞩目的进展。

高分子化学反应不同于无机、有机等化学反应,它具有产物分子量高、粘度大、反应时间长、反应过程中对反应物纯度要求高,同一反应历程可在多种介质中完成等许多特点。同时由于反应过程中常需进行通氮气、抽真空、加热、搅拌等多种复合操作,因此微型高分子化学实验的实施与微型无机、有机化学实验和常规高分子化学实验都有许多不同,以甲基丙烯酸甲酯本体聚合实验为例,该实验的目的是了解自由基聚合反应特点和本体聚合原理,掌握聚合反应速率和单体及引发剂浓度之间的关系,即:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p \frac{f K_d^{1/2}}{K_t} [I]^{1/2} [M]$$

并通过实验加深对“时间—转化率”曲线的认识(见图1-1)。

在常量实验中,通常是将含有不同量引发剂的单体在同一温度(一般是70℃),同样的反应时间条件下反应后取出,烘干称重测转化率,建立时间—转化率的曲线关系。但在微型化学实验中,由于反应物、产物的量很少,如按上述的烘干、