

## 附录1 常用单体的性质及精制

在第一部分中我们给出了用于实验室合成聚合物的主要单体及其物理性质。在实际应用中, 未经处理的单体一般不能直接用于聚合, 除了存在于单体中的各种杂质外, 为了保证单体在储存、运输过程中不发生自聚和其它的副反应, 还往往加入少量阻聚剂。这些杂质和阻聚剂在使用前必须仔细地除去。另外单体的纯度各不相同, 而不同的聚合机理对单体纯度的要求也不一样, 即不同的聚合反应对单体所含杂质的种类、浓度等均有不同的要求。因此在聚合前对单体进行净化、精制是必不可少的。

单体的精制主要有以下几步: 根据聚合反应所采用的聚合机理、聚合方法及单体所含杂质的种类、含量确定、精制的目标和采用的工艺; 实施精制; 检测可用仪器分析或通过聚合进行实测; 保存备用。

### 1、苯乙烯的精制

苯乙烯是用途广泛的单体, 工业生产主要以苯和乙烯为原料, 在催化剂作用下产生烃化反应, 生成乙苯。乙苯在高温条件下裂解脱氢, 得到苯乙烯。

纯净的苯乙烯为无色或浅黄色透明液体, 沸点为 $145.2^{\circ}\text{C}$ , 密度 $d_4^{20} = 0.9060\text{g}/\text{cm}^3$ , 折光指数 $n_D^{20} = 1.5469$ 。商品苯乙烯为防止自聚一般加入阻聚剂, 因而呈黄色。常用的阻聚剂有对苯二酚等, 同时在贮存过程中苯乙烯还可能溶入水分和空气, 这些在聚合前必须除去。

用于自由基聚合的苯乙烯, 纯度要求相应要低一些, 精制方法如下:

取150ml苯乙烯于250ml分液漏斗中, 用5-10%氢氧化钠的水溶液洗涤数次, 直到无色(每次用量约30ml), 再用无离子水洗至中性, 以无水氯化钙干燥, 然后在氢化钙存在下进行减压蒸馏, 得到精制苯乙烯。

用于阴离子聚合的苯乙烯, 纯度要求要高得多, 精制方法如下:

取150ml苯乙烯于250ml分液漏斗中, 用5-10%的氢氧化钠水溶液洗涤数次, 直到无色(每次用量约30ml), 再用无离子水洗至中性, 以无水氯化钙干燥, 再用5A分子筛浸泡一周, 然后在氢化钙或钠丝存在下进行减压蒸馏, 得到精制苯乙烯。

苯乙烯在不同压力下的沸点如下:

表3-1 乙烯的压力与沸点关系

沸点/ $^{\circ}\text{C}$	44	60	69	76	79	82	102	125	142	145.2
压力/mmHg	22	40	60	89	90	100	200	400	700	760

苯乙烯减压蒸馏操作如下: 按图安装减压蒸馏装置; 开动真空泵抽真空, 用真空检漏计检查体系; 用煤气灯烘烤可以烘焙的仪器, 约15min, 然后关闭抽真空活塞和压力计活塞, 通入高纯氮, 约1min, 再抽真空、烘烤; 如此反复三次; 待冷却后, 在高纯氮保护下进行加料, 先加入氢化钙1-2g, 然后加已用分子筛浸泡过苯乙烯, 加至烧瓶一半体积即可; 关闭高纯氮, 抽真空同时加热蒸馏; 根据苯乙烯沸点与压力关系收集馏分, 适当弃去少量前馏分, 接收正常馏分; 所得精制苯乙烯在高纯氮保护下密封, 于冰箱中保存待用。

### 2、甲基丙烯酸甲酯的精制

纯净的甲基丙烯酸甲酯为无色透明的液体，沸点为 $100.3^{\circ}\text{C}$ ，密度 $d_4^{20} = 0.937\text{g}/\text{cm}^3$ ，折光指数 $n_D^{20} = 1.4138$ 。商品甲基丙烯酸甲酯中由于加入对苯二酚而呈现黄色。

取150ml甲基丙烯酸甲酯于250ml分液漏斗中，用5-10%的氢氧化钠水溶液洗涤数次，直到无色(每次用量约30ml)，再用无离子水洗至中性，以无水硫酸钠干燥，然后在氢化钙存在下进行减压蒸馏，得到精制甲基丙烯酸甲酯。

甲基丙烯酸甲酯在不同压力下的沸点如下：

表3-2 甲基丙烯酸甲酯的压力与沸点的关系

沸点/ $^{\circ}\text{C}$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100.6
压力/mmHg	24	35	53	81	124	189	279	397	543	760

### 3、醋酸乙烯酯的精制

醋酸乙烯酯主要有两条合成路线，一是采用乙炔气相法生产的醋酸乙烯，副产物种类很多，其中对醋酸乙烯酯聚合反应影响较大的物质有：乙醛、巴豆醛、乙烯基乙炔、二乙烯基乙炔等。另一条路线是以乙烯为原料，乙烯先与乙酸反应生成乙酸乙烯，再以氯化钨为催化剂，通入氧气进行催化氧化，生成醋酸乙烯酯。由于乙炔气相法耗电大，目前已逐步为以乙烯为原料的氧氯化法所代替。

纯净的醋酸乙烯酯为无色透明的液体，沸点为 $72.5^{\circ}\text{C}$ ，密度 $d_4^{20} = 0.9342\text{g}/\text{cm}^3$ ，折光指数 $n_D^{20} = 1.3956$ 。在水中溶解度为2.5%( $20^{\circ}\text{C}$ )，可与醇混溶。通常在单体中加入0.01-0.03%的阻聚剂对苯二酚，以防止单体自聚。

醋酸乙烯酯其精制方法如下：

把200ml的醋酸乙烯放在500ml的分液漏斗中，用饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤三次(每次用量约50ml)，水洗三次(每次用量约50ml)后，再用饱和碳酸钠溶液洗涤三次(每次用量约50ml)，然后用去离子水洗涤至中性，最后将醋酸乙烯放大干燥的500ml磨口锥形瓶中，用无水硫酸钠干燥，过夜。将经过洗涤和干燥的醋酸乙烯，在装有韦氏蒸馏头的精馏装置上进行精馏(为了防止暴沸和自聚可在蒸馏瓶中加一粒沸石及少量的对苯二酚)。收集 $71.8-72.5^{\circ}\text{C}$ 之间的馏分。

醋酸乙烯酯的纯度分析可采用溴化法或气相色谱法等。

### 4、丁二烯的精制

丁二烯主要是指1,3-丁二烯，是聚合物合成的重要原料之一。丁二烯有多种工业化制备方法，大部分是作为乙烯的联产物，即用溶剂抽提法从裂解副产C4馏分得到的。除溶剂抽提法外，还有丁烷催化脱氢法、丁烯催化脱氢法和丁烯氧化脱氢法等。

丁二烯是一种无色气体，室温下有一种适度甜感的芳烃气味。沸点为 $-4.413^{\circ}\text{C}$ ，密度 $d_4^{20} = 0.621\text{g}/\text{cm}^3$ ，折光指数 $n_D^{25} = 1.4293$ 。丁二烯是一种非常不稳定的单体，与空气中的氧或其它氧化剂接触即可发生反应生成过氧化聚合物，这种过氧化物又可分解为醛，醛又再行聚合，且在这种分解、聚合过程中会放出大量的热，因此一旦发生自聚将是十分危险的。为此通常在单体中加入抗氧剂叔丁基邻苯二酚(TBC)。由于过氧化聚合物在 $27^{\circ}\text{C}$ 下比较稳定，因此丁二烯和贮存温度宜低于 $27^{\circ}\text{C}$ 。

利用常温下丁二烯为气态的特点，将装有己烷的吸收瓶置于冰盐水浴中，待溶剂温度降到丁二烯沸点后，通入气态丁二烯，进行吸收（相当于经过一个蒸馏过程）。

## 5、丙烯腈的精制

丙烯腈是合成纤维、橡胶、工程塑料的重要原料。工业上采用乙炔和氢氰酸反应法，60年代石油化工兴起后主要采用丙烯氨氧化法合成。

纯净的丙烯腈为无色透明液体，沸点为 $77.3^{\circ}\text{C}$ ，密度 $d_4^{20} = 0.8061\text{g/cm}^3$ ，折光指数 $n_D^{20} = 1.3911$ 。在水中溶解度为7.3%(20 $^{\circ}\text{C}$ )，其精制方法如下：

取250ml工业丙烯腈至500ml蒸馏瓶中进行常压蒸馏，收集76-78 $^{\circ}\text{C}$ 的馏分。将此馏分用无水氯化钙干燥3h后，过滤至装有分馏装置的蒸馏瓶中，加几滴高锰酸钾溶液进行分馏，收集77-77.5 $^{\circ}\text{C}$ 的馏分，得到精制的丙烯腈，高纯氮保护下密闭避光保存备用。

注意：丙烯腈有剧毒，所有操作应在通风橱中进行，操作过程必须仔细，绝对不能进入人口内或接触皮肤。仪器装置要严密，毒气应排出室外，残渣要用大量水冲掉。