

附录3 常用溶剂的性质及精制

在聚合反应中，溶剂应用最多的场所是在溶液聚合中，溶液聚合中溶剂的选择主要考虑以下几方面：溶解性，包括对引发剂、单体、聚合物的溶解性；活性，即尽可能的不参与反应或产生副反应及其它不良影响，如反应速率、微观结构等；此外，还应考虑的有易于回收、便于再精制、无毒、易得、价廉、便于运输和贮藏等。

其它一些应用溶剂的场所有：聚合物的精制、分离、某些聚合物分析时的溶液配制及一些直接使用聚合物溶液的应用场所，如粘合剂、涂料等。

由于聚合物结构的多样化，很多时候找不到某一种十分适用的单一溶剂，这时可选用混合溶剂。溶剂或混合溶剂的选择可根据溶剂与聚合物的溶度参数进行估算。两者溶度参数相差越小，相溶性越好；反之则溶解性不好，一般可做沉淀剂。

关于溶剂在聚合反应中的链转移作用，可参看第一部分中有关链转移剂部分。

1、环己烷的精制

环己烷可直接由石油馏分中回收或氢化苯得到，为一种无色液体，有汽油气味。比重0.779 (20/4 °C)，熔点6.5 °C，沸点80.7°C，易挥发和燃烧，蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，爆炸极限1.3-8.3% (v %)。

环己烷不溶于水，当温度高于57 °C 时，能与无水乙醇、甲醇、苯、醚、丙酮等混溶，环己烷中含有的杂质主要是苯。作为一般溶剂用，并不要特殊处理。倘要除去苯，可用冷的浓硫酸与浓硝酸的混合液洗涤数次，使苯硝化后溶于酸层而除去，然后用水洗至中性。

作为离子型溶液聚合用的溶剂，需要将环己烷中的水脱净。可用活化好的分子筛浸泡二周，再压入钠丝以除去最后残存的微量水分（水含量应小于10ppm），处理好的环己烷在高纯氮保护下密闭保存，用前用高纯氮吹10分钟，以除去体系中微量的氢气。

2、正己烷的精制

正己烷可直接由石油馏分中得到，由于在60-70 °C沸程的石油醚中主要为正己烷，因此在许多场合可用此沸程的石油醚代替正己烷。正己烷是一种无色挥发性液体，有微弱的特殊气味。比重0.6594 (20/4 °C)，熔点-95 °C，沸点68.74°C，易挥发和燃烧。

正己烷不溶于水，能与醇、醚和三氯甲烷混合，目前市售正己烷含量约为95%，纯化方法是先用浓硫酸洗涤数次，再以0.1N 高锰酸钾的10%硫酸溶液洗涤，再以0.1N高锰酸钾的氢氧化钠溶液洗涤，最后用水洗，干燥蒸馏。

对于离子型聚合用的正己烷，进一步的溶液聚合与环己烷相同。

3、抽余油的精制

抽余油是指炼油厂中经铂重整后，将芳烃抽取掉剩余下的汽油馏分（沸程为60-140 °C），再经切割成65-95°C 的馏分，在我国用作溶液聚合法合成顺丁橡胶的聚合溶剂，为无色透明液体，不溶于水，比重0.65-0.67，溶解度参数约为7.25。

除去抽余油中水分的方法是将新蒸馏的抽余油用活化好的分子筛浸泡1-2周，再加入钠丝，以除去最后残存的微量水分（水含量应小于10ppm），处理好的抽余油在高纯氮保护下密封保存，用前用高纯氮吹10min，以除去体系中微量的氢气。

1、苯的精制

工业上苯可由焦炉气（煤气）和煤焦油的轻油部分中回收，或由石油催化重整馏分提取和分馏而得，或由环己烷脱氢、甲苯歧化等方法得到。苯是一种无色易挥发和易燃的液体。有芳香气味。比重 0.879（20/4℃），熔点 5.5℃，沸点 80.1℃。不溶于水，可溶于乙醚、乙醇等多种有机溶剂。蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，爆炸极限 1.5-8.0%（v %）。

一般级别的苯中常含有噻吩（沸点84℃），不能用分馏或分级结晶的方法分开，可利用噻吩比苯更易磺化的特点，将苯用相当其体积10倍的浓度硫酸（可分多次进行）反复振摇至酸层无色或微黄色，检验有无噻吩存在。检验噻吩的方法：取3ml处理过的苯，用10毫克靛红与10ml浓硫酸做成的溶液振摇后静置片刻，若有噻吩存在，则溶液显浅蓝色。分出苯层，用水、10%碳酸钠溶液、水依次洗涤至中性；再用无水氯化钙干燥1-2周，分馏即得精制苯。若要用于离子型聚合，则需进一步精制，可压入钠丝进一步干燥，并在高纯氮保护下密闭保存，用前用高纯氮吹10分钟，以除去体系中微量的氢气。

5、甲苯的精制

甲苯可由分馏煤焦油的轻油部分或由催化重整轻汽油馏分而制得。甲苯是一种无色易挥发的液体。有芳香气味。比重 0.866（20/4℃），熔点-95℃，沸点 110.8℃。不溶于水，可溶于乙醚、乙醇和丙酮。化学性质与苯相似，蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，爆炸极限 1.2-7.0%（v %）。

甲苯中含有甲苯噻吩（沸点112-113℃），处理方法与苯相同，由于甲苯比苯更容易磺化，用浓硫酸洗涤时温度要控制在30℃以下。

6、四氢呋喃的精制

四氢呋喃可由顺丁烯二酸酐加氢，或由呋喃在镍催化剂存在下氢化而得到。四氢呋喃是一种无色透明的液体。有乙醚气味。比重 0.888（20/4℃），凝固点-65℃，沸点 66℃。溶于水和多数有机溶剂。易燃烧，蒸汽与空气可形成爆炸性过氧化物。

市售四氢呋喃含量为95%，可加入固体氢氧化钾干燥数天后进行过滤；加少许氢化铝锂，或直接在搅拌下分次少量加入氢化铝锂，直到不发生氢气为止；在搅拌下蒸馏（蒸馏时不宜蒸干，应剩下少许于蒸馏瓶内），再压入钠丝保存。

当用于离子型聚合时，对精制的要求更高，可将上述精制的四氢呋喃在高纯氮保护下从活性聚苯乙烯中蒸出，高纯氮保护，压入钠丝，密闭保存。

7、三氯甲烷的精制

三氯甲烷可由乙醇、乙醛或丙酮与漂白粉作用而制得。是一种无色透明易挥发的液体。稍有甜味。比重1.4916（20/4℃），熔点-63.5℃，沸点61.2℃。不易燃烧，微溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯、石油醚等。

普通三氯甲烷含有约1%的乙醇作为稳定剂，纯化方法是依次用相当5%体积的浓硫酸、水、稀氢氧化钠溶液和水洗涤，再以无水氯化钙进行干燥，经蒸馏后可即得到精制的三氯甲烷。

精制后不含乙醇的三氯甲烷，应装于棕色瓶贮存于阴凉处，避免光化作用产生光气。三氯甲烷不能用金属钠干燥，以免发生爆炸。

8、四氯化碳的精制

四氯化碳可在催化剂碘存在下，以干燥氯气通入二硫化碳中，再进行分馏而制得。四氯化碳是一种无色的液体。有愉快的气味，但有毒！比重1.595（20/4 °C），熔点-22.8 °C，沸点76.8 °C。不燃烧，微溶于水，溶于乙醇、乙醚等。

由于目前四氯化碳主要用二硫化碳经氯化制得，因此产品中二硫化碳含量较高（约为4%），纯化方法是将1升四氯化碳与相当于含有的二硫化碳量的1.5倍的氢氧化钾液于等量的水中，再加100ml醇，剧烈振摇0.5h（温度50-60 °C），必要时可减半量重复振摇一次，然后分出四氯化碳；先用水洗，再用少量浓硫酸洗至无色，最后再以水洗至中性；用无水氯化钙干燥，蒸馏即得精制四氯化碳。四氯化碳不能用金属钠干燥，以免发生爆炸。

9、二硫化碳的精制

二硫化碳可用硫的蒸汽与红热炭作用而得到。纯品是一种无色易燃的液体。工业品由于含有硫化氢，硫磺、硫氧化碳等杂质，一般呈黄色和恶臭。有毒，比重1.26（20/4 °C），熔点-108.6 °C，沸点46.3 °C。易燃烧，几乎不溶于水，溶于乙醇、醚、苯、四氯化碳等。

二硫化碳的纯化，可先用0.5%高锰酸钾水溶液洗涤三次，除去硫化氢；再加汞振摇，除去硫；然后用冷硫酸汞饱和溶液洗涤，除去恶臭；最后用无水氯化钙干燥，蒸馏，即得精制的二硫化碳。