

附录2 常用引发剂的性质、制备及精制

1、过氧化苯甲酰的精制

过氧化苯甲酰(BPO)可由苯甲酰氯在碱性溶液内用双氧水氧化合成。为白色结晶性粉末,熔点 103-106 °C (分解),溶于乙醚、丙酮、氯仿和苯,易燃烧,受撞击、热、磨擦时会爆炸。

常规试剂级BPO由于长期保存可能存在部分分解,且本身纯度不高,因此在用于聚合前需进行精制。BPO的提纯常采用重结晶法,具体方法如下:

室温下在100ml烧杯中加入5gBPO和20ml氯仿,慢慢搅拌使之溶解,过滤,滤液直接滴入50ml用冰盐冷却的甲醇中,则有白色针状结晶生成。用布氏漏斗过滤,再用冷的甲醇洗涤三次,每次用甲醇5ml,抽干。反复重结晶二次后,将半固体结晶物置于真空干燥器中干燥,称重。产品放在棕色瓶中,保存于干燥器中备用。

重结晶时要注意溶解温度过高会发生爆炸,因此操作温度不宜过高。如考虑甲醇有毒,可用乙醇代替,但丙酮和乙醚对过氧化苯甲酰有诱发分解作用,故不适宜作重结晶的溶剂。

表 3-3 BPO 在不同溶剂中溶解度

溶剂	溶解度 (g/100ml)
石油醚	0.5
甲醇	1.0
乙醇	1.5
甲苯	11.0
丙酮	14.6
苯	16.4
氯仿	31.6

2、偶氮二异丁腈的精制

偶氮二异丁腈(AIBN)可通过丙酮、水合肼和氢氰酸或由丙酮、硫酸肼和氰化钠作用后再经氧化制得。为白色结晶,熔点 102-104 °C,有毒,溶于乙醇、乙醚、甲苯和苯胺等,易燃。

AIBN 是一种广泛应用的引发剂,其精制方法如下:

在装有回流冷凝管的150ml锥形瓶中加入95%的乙醇50ml,在水浴上加热至接近沸腾,迅速加入AIBN 5g,摇荡使其全部溶解(注意如煮沸时间长,AIBN会发生严重分解),热溶液迅速抽滤(过滤所用吸滤瓶和漏斗必须预热),滤液冷却后得到白色结晶AIBN,产品置于真空干燥箱中干燥,称重,在棕色瓶中低温保存备用。

3、过硫酸钾或过硫酸铵的精制

过硫酸钾由过硫酸铵溶液加氢氧化钾或碳酸钾溶液加热去氨和二氧化碳而制得。白色晶体。比重 2.477,在 100 °C 下分解,溶于水,有强氧化性。

过硫酸铵由浓硫酸铵溶液电解后结晶而制得。无色单斜晶体,有时略带浅绿色。比重 1.982,在 120 °C 下分解,溶于水,有强氧化性。

过硫酸盐中主要杂质是硫酸氢钾(或铵)和硫酸钾(或铵)，可用少量的水反复重结晶进行精制。具体方法是：将过硫酸盐在40℃溶解过滤，滤液用水冷却，过滤出结晶，并以冰水洗涤，用BaCl₂溶液检验无SO₄²⁻为止。将白色晶体置于真空干燥器中干燥，称重，在棕色瓶中低温保存备用。

4、四氯化钛的精制

四氯化钛可由二氧化钛、碳粉和淀粉调合后，在600℃时通入氯气制得。为无色或淡黄色液体。比重1.726，熔点-30℃，沸点136.4℃。在潮湿空气中分解为二氧化钛和氯化氢，并有烟雾生成。

四氯化钛中常含FeCl₂，可加入少量铜粉，加热与之作用，过滤，滤液减压蒸馏。

5、三氟化硼乙醚络合物

三氟化硼乙醚络合物[BF₃(CH₃CH₂)₂O]₂为无色透明液体。接触空气易被氧化，使色泽变深。可用减压蒸馏精制。具体方法是在500ml商品三氟化硼乙醚液中加入10ml乙醚和2g氢化钙进行减压蒸馏。沸点46℃/10 mmHg，折光指数 $n_D^{20} = 1.348$ 。

6、萘锂引发剂的制备

萘锂引发剂是一种用于阴离子聚合的引发剂，一般现做现用。制备工艺可参看综合实验中丁基锂引发剂的制备。

在高纯氮保护下，向净化好的250ml反应瓶中加入切成小粒的金属锂1.5g，分析纯级萘15g，精制好的四氢呋喃50ml，将反应瓶放入冷水浴，同时开动搅拌，反应即行开始。溶液逐渐变为绿色，再变为暗绿色。反应2h后结束，取样分析浓度，高纯氮保压，在冰箱中保存备用。