

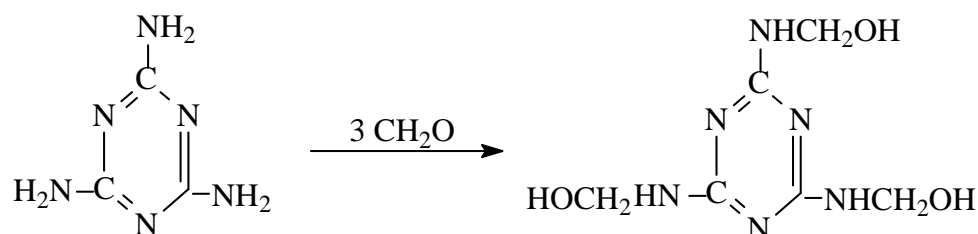
实验 1 三聚氰胺/甲醛树脂的合成及层压板制备

一、实验目的

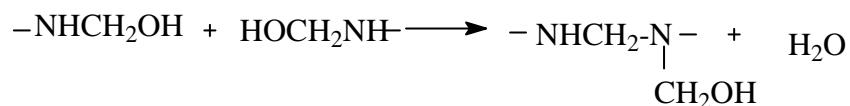
1. 了解三聚氰胺-甲醛树脂的合成方法及层压板制备；
2. 了解溶液聚合和缩合聚合的特点。

二、实验原理

三聚氰胺 (M) — 甲醛树脂 (F) 以及脲醛树脂通常称为氨基树脂。三聚氰胺—甲醛树脂是由三聚氰胺和甲醛缩合而成。层压用树脂的 M/F 摩尔投料比为 1:2-3。缩合反应是在碱性介质中进行，先生成可溶性预缩合物：



这些缩合物是以三聚氰胺的三羟甲基化合物为主，在 PH 值为 8--9 时，特别稳定。进一步缩合(如 :N—羟甲基和 NH—基团的失水)成为微溶并最后变成不溶的交联产物。如：



三聚氰胺—甲醛树脂吸水性较低，耐热性高，在潮湿情况下，仍有良好的电气性能，

常用于制造一些质量要求较高的日用品和电气绝缘元件。

三. 主要试剂和仪器

三聚氰胺(C.P)、乌洛托品(C.P)、甲醛水溶液(37%)(A.R)、三乙醇胺(C.P) . 6x30cm 滤纸
2 张。

油压机、铝合金板、四口烧瓶、搅拌器、回流冷凝管、玻璃棒、夹子等。

四、实验步骤

1. 合成树脂

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 250ml 四口烧瓶中，分别加入 51g 甲醛水溶液 (37%) 和 0.125g 乌洛托品 (分析天平称取)。开动搅拌使其溶解。在搅拌下，再加入 31.5g 三聚氰胺，慢慢升温至 80℃，使其溶解。待完全溶解后，开始测定其沉淀比，每隔 4~5min，测定一次，直至沉淀比达到 2:2,即可加入 3~5 滴三乙醇胺(约 0.15g)，使 PH 值为 8~9.搅拌均匀后停止反应。

沉淀比的测量：

向盛有 2ml 蒸馏水的量筒中，慢慢滴入 2ml 样品，振荡使其混合均匀，若混合物呈微混浊，即沉淀比达 2 : 2,停止反应。

2. 滤纸浸渍

将所得溶液倾于培养皿内，将宽 6x30 的滤纸 (共 2 张)，浸渍于树脂内，并用玻棒挤树脂，以保证每张滤纸浸渍足够树脂，然后取出，使过剩的树脂滴掉。把浸渍的滤纸用夹于固定在架子上，干燥过夜。

3. 层压

将浸好的干燥的纸张层叠整齐(剪成模框大小,6-8层),置于光滑的铝合金板上,在油压机上于135°C,4~100大气压下,加热15分钟,打开压机后,把样品趁热取出,即可制得层压塑料板。

五、注意事项

缩聚反应温度不能太高,时间不能太长,否则易交联成不溶不熔物。

六、思考题

1. 层压用三聚氰胺-甲醛树脂结构特点有哪些?选择合成条件的依据是什么?
2. 影响三聚氰胺-甲醛树脂合成反应的因素有哪些?

七、参考文献

1. E. L 麦卡费里. 蒋硕建等译.《高分子化学实验制备》, P148-156
2. 复旦大学化学系高分子教研组编.《高分子实验技术》, P279-281
3. 张留城, 李佑邦等合编.《缩合聚合》, P374-386
4. 上海化工学院玻璃钢教研室.《合成树脂》, P270-274

实验 2 膨胀计测定苯乙烯自由基聚合动力学

一、实验目的

1. 学会使用膨胀计进行自由基聚合动力学的简单研究；
2. 学会通过对实验条件的改变和控制来测定相关动力学常数；
3. 验证聚合反应速率与单体浓度的动力学关系；
4. 通过测定不同温度下的链增长动力学常数，求得增长活化能。

二、实验原理

(1) 聚合反应速率常数的测定

对引发剂引发的自由基聚合反应，其增长反应速率具有以下动力学关系：

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (1)$$

其中 R_p 为链增长反应速率， $[M]$ 为单体浓度， $[I]$ 为引发剂浓度， k_p 、 k_d 、 k_t 分别是链增长、链引发和链终止反应速率常数。

由式 (1) 可知：聚合反应速率与引发剂浓度的平方根成正比，与单体浓度的一次方成正比；在低转化率阶段，自由基浓度可视为恒定，所以式 (1) 可简化为：

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = K[M] \quad (2)$$

其中，

$$K = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

对于某个具体的反应体系来说，在反应初期，转化率不超过 10% 的范围内，K 可认为是常数，它的大小反映了聚合过程的快慢，也就聚合速率常数。

对式 (3) 积分，可得：

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = Kt \quad (4)$$

其中： $[M]_0$ 为起始单体浓度； $[M]_t$ 为 t 时刻的单体浓度。由式 (4) 可知，如果能够测得不同时刻的单体浓度，以 $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right)$ 对作图，假设以上动力学关系式成立，则应得到一条直线。因此可以验证出聚合速率与单体浓度之间的关系。但是单体浓度如何实时地测定呢？

通过高分子化学的学习，我们知道，绝大多数单体的密度都小于其形成的聚合物在相同物理条件下（如温度）的密度。随着聚合体系来说，随着聚合反应的进行，体积发生收缩，而这种收缩是与单体的转化率成正比的。

一般地，聚合体系的体积收缩量不大时，难以精确地观测到，但是借助膨胀计，我们可以把这种体积的微小变化反映到一根直径相当小的毛细管中显示出来，观察的灵敏度就会大大提高。这就是膨胀计测定聚合反应速率动力学的基本原理。

若用 p 表示单体转化率， $\Delta\bar{V}$ 表示收缩的体积， $\Delta\bar{V}_{\max}$ 表示转化率达到 100% 时的最大体积收缩，因此：

$$p = \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta\bar{V}_{\max}} \quad (5)$$

而在某个具体 t 时刻，反应掉的单体为：

$$p[M]_0 = \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta V_{\max}} [M]_0 \quad (6)$$

剩余单体浓度为：

$$[M] = [M]_0(1-p) = [M]_0 \left(1 - \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta V_{\max}} \right) \quad (7)$$

由于对一定量的单体是一个定值，因此用膨胀计测出不同时间的体积收缩值，即可得到动力学关系曲线，从而得到某个特定温度下的 K 值。

(2) 聚合反应速率活化能的测定

对于不同温度下的聚合反应，其反应速率常数符合 Arrhenius 方程，即：

$$K = Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (8)$$

其中 A 为前置因子，是个常数； ΔE 为聚合反应活化能， R 为热力学常数， T 为反应温度。

同样地，根据式 (3)，可得，

$$\Delta E = \Delta E_p + \frac{1}{2} \Delta E_d - \frac{1}{2} \Delta E_t \quad (9)$$

其中 ΔE_p 、 ΔE_d 和 ΔE_t 分别为链增长、链引发和链终止三个基元反应的活化能。

也即：对式 (8) 取自然对数，可得：

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \quad (10)$$

由此可见，改变反应温度，可以得到不同温度下的 K 值，然后以 $\ln K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，可以得到一条直线，其截距为 $\ln A$ ，而斜率为 $-\frac{\Delta E}{R}$ 。即可得到该聚合体系在此温度范围内的聚合反应活化能。

三、实验仪器与试剂

膨胀计、精密恒温水浴、碘瓶、秒表、苯乙烯（精制）、偶氮二异丁腈（重结晶）。

四、实验步骤

(1) 调节精密恒温水浴的温度，使其保持在预定温度，上下偏差不超过 0.1°C；

(2) 在分析天平上精确称取 50mg 偶氮二异丁腈，加入到 100ml 碘瓶中，再于碘瓶中加入 20g 苯乙烯。轻轻摇晃使引发剂全部溶解于单体中，取此溶液装满膨胀计的下部容器，再装好上部的毛细管，液柱开始沿毛细管上升，用橡皮筋将两个部分固定住，用滤纸擦去溢出部分单体。

(3) 膨胀计用夹具固定住，下部容器浸入水浴中。由于热膨胀，毛细管中液柱迅速上升，当液柱稳定时即达到平衡，记录此时刻的液面高度 h_0 ，随后液面开始下降，表示聚合已经开始，开始计时，以后每 5 分钟读一次液柱高度 h_i ，反应 1 小时后，结束读数。

(4) 从恒温水浴中取出膨胀计，把膨胀计内的溶液倒入回收瓶中，用少量甲苯洗涤，洗涤液也倒入回收瓶中；洗涤三次。毛细管同样也洗涤三次，洗涤液也倒入回收瓶，将毛细管倒置于实验架上，晾干以备下次使用。

五、实验数据处理

(1) 苯乙烯与聚苯乙烯的密度

利用膨胀计法，可以测得在 50°C ~ 70°C 的范围内，一定量的苯乙烯单体，其体积对温度近似具有以下的线性关系：

$$\frac{\left(\frac{\Delta V}{m}\right)}{\Delta T} = \frac{\left(\frac{V_2 - V_1}{m}\right)}{T_2 - T_1} = \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} = 1.0887 \times 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (11)$$

另外，已知 60°C 时苯乙烯的密度为 0.869g/ml，由此可以求得在此温度范围内苯乙烯单体的密度。

对于聚苯乙烯，在 50°C ~ 70°C 温度范围内，其密度变化很小，约为 1.0563g/cm³。

(2) 聚合反应速率常数的测定

已知： $\rho_{M,T}$ 为苯乙烯单体在温度 T 时的密度，聚苯乙烯在该温度下的密度为 $\rho_{P,T} = \rho_P = 1.0563 \text{ g/cm}^3$ ； h_0 = 膨胀计毛细管中液柱的高度； A = 毛细管单体长度的体积毫升数； V_{50} = 膨胀计的总体积毫升数。

因为毛细管的最高刻度为 50，所以单体总体积为：

$$V_0 = V_{50} - (50 - h_0) \times A \quad (12)$$

如果实现 100% 转化，则最终所得聚物体积为：

$$V_p = V_0 \times \frac{\rho_{M,T}}{\rho_P} \quad (13)$$

此时的体积收缩为：

$$\overline{\Delta V}_{\max} = V_0 - V_p = V_0 \times \left(1 - \frac{\rho_{M,T}}{\rho_P} \right) \quad (14)$$

而在反应进程中，在时刻 t 的体积收缩为：

$$\overline{\Delta V} = (h_0 - h_t) \times A \quad (15)$$

所以对于此组实验，有如下数据：

时刻 t	液柱高度 h_t	体积收缩 $\overline{\Delta V}$	转化率 $\frac{\overline{\Delta V}}{\overline{\Delta V}_{\max}}$	$\ln \left(\frac{1}{1 - \frac{\overline{\Delta V}}{\overline{\Delta V}_{\max}}} \right)$

利用**最小二乘法**求出此温度下的 K 。

(3) 聚合反应活化能的测定

在 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 范围选择 4 个不同的温度点，并测定不同温度下的 K 值，可以得到一下

数据：

温度 $T(K)$	$\frac{1}{T}(K^{-1})$	反应速率常数 K	$\ln K$

同样地，利用**最小二乘法**求出此体系聚合反应的活化能。

注意：安装膨胀计时，单体要充分填满膨胀计，并且不能有气泡；收缩起点 h_0 的读取非常重要。

六、思考题

- (1) 分别分析求 K 和 ΔE 时出现偏差可能的原因。
- (2) 求 ΔE 时所得的截距数值的物理意义是什么？
- (3) 根据 Arrhenius 方程的假设，反应活化能 ΔE 是个常数。结合物理化学中反应动力学的知识，分析此假设的局限性。

七、参考文献

- (1) 天津大学物理化学教研室，《物理化学》第 4 版，2001，高教出版社，北京
- (2) 潘祖仁，《高分子化学》，第 2 版，2000，化学工业出版社，北京
- (3) 张兴英，李齐方，《高分子科学实验》，2004，化学工业出版社，北京

附录：本次实验所用膨胀计的编号，及其特征常数：

编号	A	V ₅₀	编号	A	V ₅₀
1	0.01198	18.1036	26	0.01019	19.4279
2	0.01116	18.9420	27	0.01334	
3	0.01388	18.2393	28	0.01214	15.5535
4	0.01304	16.9570	29	0.01264	17.8269
5	0.01239	17.7520	30	0.01349	17.4878
6	0.01256	20.2443	31	0.01448	
7	0.01391	17.7559	32	0.01319	17.1652
8	0.01208	18.7286	33	0.01309	18.1871
9	0.01284	19.2580	34	0.01407	17.3350
10	0.01658	18.9280	35	0.01255	17.2817
11	0.01184	18.7642	36	0.01064	19.1913
12	0.01214	19.3023	37	0.01611	19.3272
13	0.01096	18.7077	38	0.01293	18.7971
14	0.01271	17.4266	39	0.01087	18.3463
15	0.01096	16.0663	40	0.01371	18.1781
16	0.01065	19.2167	48	0.01109	19.0839
17	0.01355	18.5615	52	0.01080	18.3230
18	0.01377	17.8601	56	0.01122	18.3131
19	0.01248	16.3699	59	0.01070	18.5793
20	0.01272	16.6625	61	0.01346	18.1312
21	0.01189	19.5048	62	0.01099	
22	0.01163	17.7738	64	0.01030	18.0987
23	0.01188	19.0595	66	0.01050	17.9923
24	0.01184	19.6672	70	0.01026	18.6555
25	0.01259	18.0748			

实验 3 醋酸乙烯酯的乳液聚合

一、实验目的

1. 了解乳液聚合的基本原理、基本配方以及乳化剂的作用；
2. 掌握乳液聚合的实验技术。

二、实验原理

乳液聚合最简单的配方由单体、水、水溶性引发剂、乳化剂四部分组成。乳液聚合是单体在含有乳化剂和引发剂的水介质中，在搅拌和乳化剂作用下，分散成乳液状进行的聚合反应。所用的乳化剂通常为阴离子型的表面活性剂，也可采用非离子型表面活性剂或两种同时使用。表面活性剂分子的一端为极性的亲水基团,另一端为非极性的亲油基团，当它在水相中的浓度大于临界胶束浓度时，既形成聚集体—胶束。这时胶束成为聚合的场所，链的增长、终止都在胶束中进行。所以乳液聚合具有独特的机理并有许多显著的优点。聚合速率快，低温转化率高，产物分子量大，分子量分布窄，而且有效地排除反应热。乳液聚合产物可直接用作涂料或粘合剂。乳液聚合是制备高聚物的一种重要方法。对于乳胶漆、粘合剂、纸张及皮革处理等，可直接采用乳液。本实验所得的产物又称为“白胶漆”，可直接作为粘合剂使用,用来粘结木材、纸张和织物。

三、实验仪器及试剂

电动搅拌马达、调压变压器、封闭式电炉、水浴锅、小天平(100g)、四口烧瓶(250ml)、

球形冷凝管、温度计(100℃)、恒压滴液漏斗、氮气导管、N₂气袋、量筒、烧瓶等。醋酸乙烯酯(C.P.)、聚乙烯醇(C.P.)、OP—10 (C.P.)、十二烷基硫酸钠(10%)、过硫酸钾(C.P.)、乙酸钠(C.P.)、碳酸氢钠(C.P.)、邻苯二甲酸二丁酯(C.P.)。

四、实验步骤

1. 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、恒压滴液漏斗和氮气导管的 250ml 的四口烧瓶中，加入浓度为 5%聚乙烯醇 50g，再加入 OP—10：1g，10%十二烷基硫酸钠溶液 5g，搅拌并升温。

2. 当温度升至 72℃时，加入过硫酸钾 0.25g，乙酸钠 0.20g，并开始滴加 13g(约 14ml)醋酸乙烯酯，滴加时，水浴温度维持在 80℃左右，滴加时间为 60 分钟左右。

3. 滴加完毕后，在回流温度下反应，当反应液温度升至 75℃，且无回流时，滴加 37g(约 40g)醋酸乙烯酯，滴加速度以使反应温度保持在 80±2℃之间，有适度回流为宜，滴加时间为 60 分钟左右。

4. 滴加完毕后，在此温度下继续反应约 30 分钟，至基本无回流为止(如回流量较大，可外加 0.05g 过硫酸钾溶于 2ml 的蒸馏水溶液)。然后在 85℃反应半小时，然后停止加热，除去水浴，边搅拌边冷却。

5. 当反应温度冷至 50℃时，测 pH 值，用 10%碳酸氢钠若干滴，调节反应物的 pH 在 5~6 之间，加入邻苯二甲酸二丁酯 5g，搅拌均匀，冷至室温，既得粘稠的聚醋酸乙烯酯乳液。

五、注意事项

1. 在滴加第一部分单体时，反应液温度应该控制在 72℃左右，缓慢滴加，不宜太快。

2. 第二部分单体的滴加速度应加以控制，也不宜太快，否则易喷料。

六、思考题

1. 乳液聚合的基本配方有哪几个部分构成？本实验所采用的原料有哪些？各有什么作用？
2. 乳液聚合的优缺点有哪些？常用的乳化剂有哪些？

七、参考资料

1. 吴承佩，周彩华，贾方星.《高分子化学实验》 安徽科技出版社。
2. 复旦大学化学系高分子组编，《高分子实验技术》

实验 4 苯乙烯-顺丁烯二酸酐的共聚 及共聚物组成的测定

一、实验目的

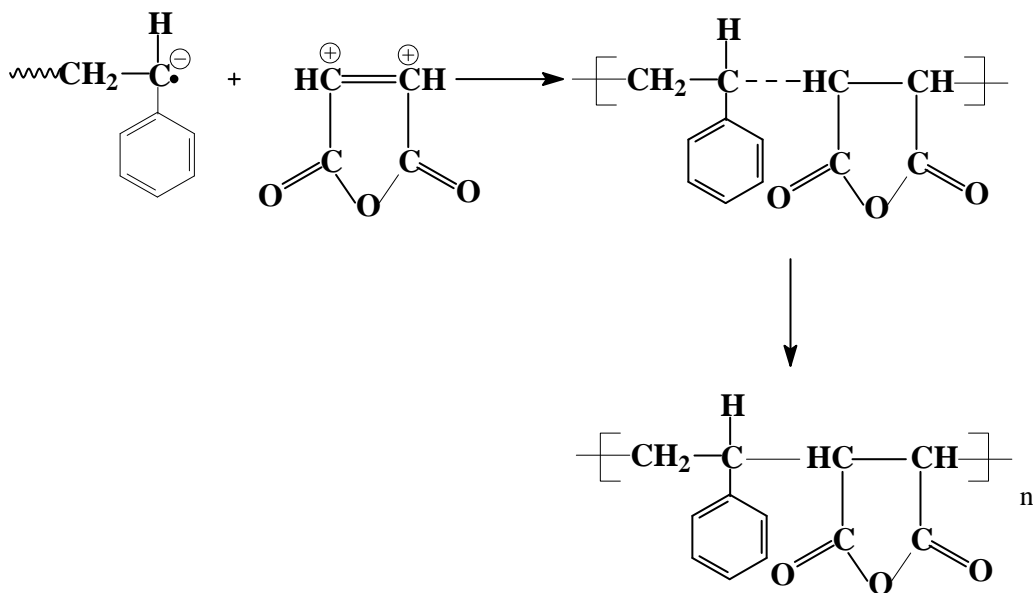
1. 了解共聚合反应的基本原理和实验方法；
2. 了解高分子化学反应的特点；
3. 测定苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的组成。

二、实验原理

1、苯乙烯-顺丁烯二酸酐的共聚

苯乙烯-顺丁烯二酸酐的共聚反应是以苯为溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂进行的溶液聚合，由于生成的聚合物不溶于溶剂而沉淀析出，因而又称沉淀聚合。

顺丁烯二酸酐由于结构对称，极化度低，一般不能自聚。但是它能与苯乙烯很好地共聚，这是因为顺丁烯二酸酐上有强吸电子基，使双键上电子云密度降低，因而具有正电性。而苯乙烯具有共轭体系的结构，电子的流动性相当大，电子云容易漂移。它们之间会产生如下作用：



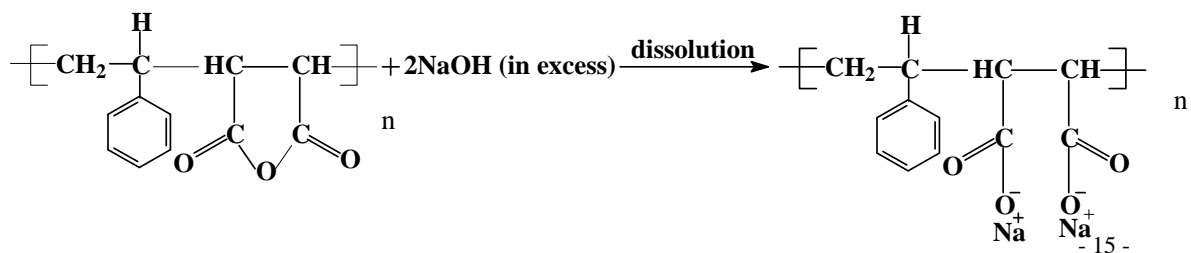
共聚组成方程为：

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

当 $r_1 \rightarrow 0$, $r_2 \rightarrow 0$ 时, 这两种单体的均聚倾向都极小, 而互相共聚的倾向则很大, 最后形成一种交替排列的共聚物, 共聚物组成为 $F_1=1/2$ 。苯乙烯 (M_1)-顺丁烯二酸酐 (M_2) 共聚的竞聚率 $r_1=0.04$, $r_2=0.015$, $r_1 \cdot r_2=0.006$ 。若两者以 1 : 1 (mol) 投料, 则得到的是接近交替共聚的产物。

2、共聚物组成的测定

苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的测定, 是根据共聚物中酸酐的反应。首先, 共聚物用过量的氢氧化钠溶解：



剩余的 NaOH 用 HCl 滴定，这样就求得共聚物的组成。

由于共聚物与氢氧化钠的反应是高分子化学反应，它有其自己的特点。如：反应速度较慢，反应不易完全等。因此，共聚物与 NaOH 能否完全反应，溶解是该实验成败关键之一。

三、仪器与试剂

搅拌器、调压变压器、封闭式电炉、水浴锅、四口烧瓶 (250mL)、球形冷凝管、温度计 (100℃)、氮气导管、烧杯、锥形瓶 (250mL)、培养皿、氮气袋、酸式滴定管、量筒 (100mL)、移液管 (20mL)。

苯乙烯 (C.P)、顺丁烯二酸酐 (C.P)、偶氮二异丁腈 (A.R)、苯 (C.P)、NaOH 溶液 (0.5mol/L)、HCl 溶液 (0.5mol/L)、酚酞指示剂。

四、实验步骤

1. 共聚物的合成：

a. 在 250mL 四口瓶上装上温度计、搅拌器、球形冷凝管及氮气导管。

b. 将 100mL 苯、5.9g 顺丁烯二酸酐加入四口瓶中，加热并搅拌。升温至 50℃ 后，顺酐全部溶解，冷却至室温。

c. 加入苯乙烯 6.2g 和偶氮二异丁腈 0.020 ~ 0.025g (精确称取)，通 N₂ 10 分钟，然后加热至反应温度 75 ~ 77℃。

d. 反应过程中，注意观察现象，在反应物渐渐变稠，搅拌困难时，停止反应 (约一小时)，冷却后将产物倒出，用布氏漏斗过滤，滤液倒入回收瓶中。

e. 将滤瓶置于 1000mL 大烧杯内，用水洗至 pH=7，最后一次用 60℃ 蒸馏水洗，用布氏

漏斗过滤抽干。将产品置于培养皿中，在真空烘箱中 60℃ 烘干，称量计算产率。

2. 共聚物组成的测定：

a. 在两只 250mL 锥形瓶中，分别称入经研细的共聚产物 0.5g (精确至小数点后三位)，用移液管各加入 20mL 0.5mol/L 的 NaOH 溶液。

b. 在锥形瓶上装上回流冷凝管，在沸水浴上加热反应，待物料完全反应，成无色透明后，用少量蒸馏水洗冷凝管后，取下锥形瓶。

c. 样品冷至室温后，加三滴酚酞指示剂，用标准盐酸滴定至无色即为终点。

d. 平行滴定两个样品，按下式计算共聚物中顺酐的重量百分数，取其平均值。

$$W_{\text{顺}}\% = \frac{98.06 \times (N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})}{2 \times W_{\text{共}} \times 1000}$$

五、注意事项

a) 共聚时，反应瓶应干燥，不能有水。否则，实验易失败。

b) 沉淀聚合凝胶效应使反应自动加速加剧，在反应过程中，要控制好温度，避免由于反应放热而引起冲料。

c) 为提高产率，可在反应后期，将反应温度升至 80℃ 反应。

六、思考题

1. 合成苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物及测定该共聚物组成的基本原理是什么？

2. 对所得共聚物的产率及共聚物组成的实验值与计算值进行比较，并请分析原因。

3. 苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物与氢氧化钠溶液的反应是高分子化学反应，试比较高分子化学反应与低分子化学反应的异同点。

七、参考文献

1. 南京大学化学系高分子教研室,《高分子化学实验》。
2. 吴承佩、周彩华.《高分子化学实验》,安徽科技出版社。

实验 5 苯乙烯与二乙烯苯的悬浮共聚

一、实验目的

1. 了解和掌握有关悬浮聚合的配方、工艺过程 and 操作方法；
2. 学会如何通过悬浮聚合制备颗粒均匀的悬浮共聚物。
3. 了解悬浮聚合的优劣。

二、实验原理

悬浮聚合是制备高分子合成树脂的重要方法之一，在悬浮聚合中，单体受到强烈的搅拌分散作用以小液滴的形式悬浮在聚合介质中聚合。每一个悬浮的单体小液滴实际上相当于本体聚合的小单元。这个小液滴在聚合介质的直接包围之中，所以聚合热可以及时而有效地排出，同时聚合速率较快，分子量也较高。

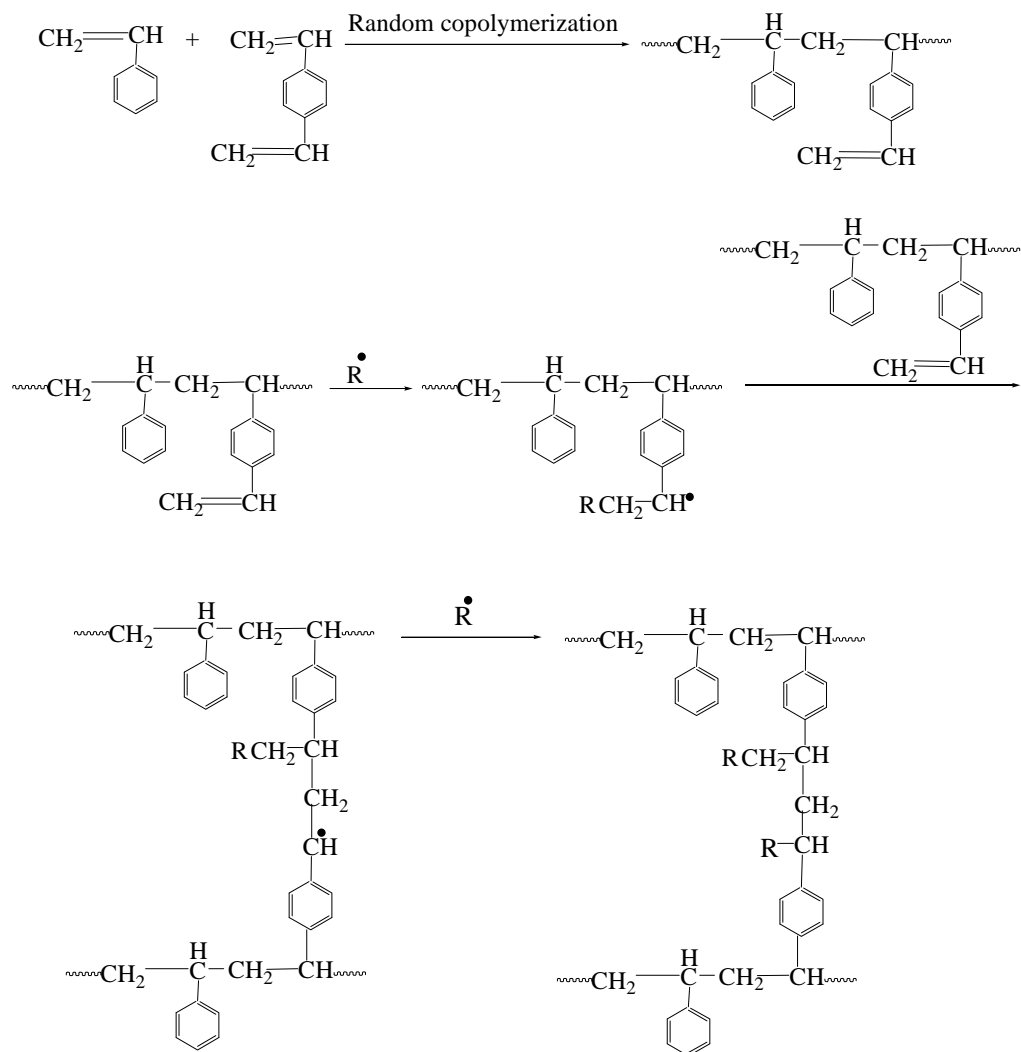
悬浮聚合的分散体系是一种不稳定体系，在液体界面张力作用下，单体液滴之间有相互凝聚的倾向，同时当转化率达 20%~30% 以后，在单体液滴内部已溶胀一部分高聚物，从而使液滴变粘，这时液滴之间的碰撞会造成粘结现象(粘块、粘条)，使聚合失败。所以为了保证悬浮聚合的成功，必须向体系中加入明胶，聚乙烯醇、羟甲基纤维素等一些有机高分子作为分散剂。这时，分散剂可以降低液体的界面张力，使单体液滴的分散程度更高；也可以增加聚合介质的粘度，从而阻碍单体液滴之间的碰撞粘结；同时它们还可以在单体的液滴表面形成保护膜防止液滴的凝聚。有些悬浮聚合为了达到更好的防止粘结的效果，还要加入 Ca、Mg 的碳酸盐、磷酸盐，这些物质是不溶于水的极细小的无机粉末，它们可以吸附在单体液滴表面起机械阻隔作用，对防止粘结有特殊的结果。

本实验采用悬浮聚合法制取苯乙烯和二乙烯苯的交联聚合物，该交联共聚物小球，经磺化或羧甲基化等高分子基因反应，可以制得离子交换树脂，共聚小球颗粒大小受各种反应条件的影响，尤以搅拌强度和分散剂种类、用量的影响最大，分散剂用量大，搅拌强度高都会使颗粒变小。

三、实验仪器与试剂

电动搅拌器、水浴锅、电炉、调压变压器、四口烧瓶(250mL)、球形冷凝管、温度计(100°C)、氮气导管、量筒、烧杯、氮气袋等。

苯乙烯(精制)、过氧化苯甲酰(C.P)、聚苯乙烯 - alt - 顺丁烯二酸钠盐溶液 (2%)、二乙烯基苯(精制)等。



四、实验步骤

1. 装好实验装置，应注意搅拌与装置的配合，搅拌不得摩擦瓶口，碰击瓶壁，也不能太低。搅拌的好坏是实验成败的关键之一。

2. 将浓度为 2% 的聚苯乙烯—alt—顺丁烯二酸钠盐溶液 7g(约 7mL)，水 110mL 加入四口烧瓶中，搅拌并加热，当温度达 70 °C 时，停止加热，通氮气 5 分钟，再将溶有 0.35~0.40g 过氧化苯甲酰(分析天平称取)的苯乙烯 35g 及二乙烯苯 7mL 缓缓加入烧瓶中，调节搅拌速度，继续通 N₂ 5 分钟后，加热至 90 °C。在 90 °C 温度下，反应 2 小时后，用吸管取样观察粒子的形状、硬度，每隔 20 分钟取样一次，若粒子已经变硬，则继续升温至 95 °C 强化反应

半小时，停止加热，除去水浴，在搅拌下，冷却至 50°C 停止搅拌。

3. 将悬浮液从反应瓶中倒入 1000mL 烧杯中，倾去上层液，用自来水和蒸馏水反复洗涤数次，用布氏漏斗过滤，滤饼移入培养皿中，在 50°C 真空烘箱中干燥 3 小时，称重后计算产率。

五、实验注意事项

1. 搅拌速度要适当，太快粒子太细，太慢容易粘结，更不能中途停止。
2. 升温速度尽可能快，但反应温度不宜超过 95°C，否则粒子会软化。
3. 用吸管取样时，应紧贴瓶壁，不要碰到搅拌棒，把吸入的浆液放入盛有清洁水的烧杯中，观察粒子的沉浮，若能沉到水底，取出用指甲压之以看其软硬程度。
4. 聚苯乙烯-alt-顺丁烯二酸钠盐溶液的制备。

在 1000mL 三口烧瓶内加入聚苯乙烯—alt - 顺丁烯二酸酐共聚物 10.1g，固体氢氧化钠 2.7g，加蒸馏水 582ml，加热搅拌，在 80°C 约 2 小时，待它形成完全无色透明液体即可。

六、思考题

1. 悬浮聚合的操作关键在哪里？
2. 悬浮聚合常用的分散剂有哪些？
3. 要制得合格率高的共聚白球，实验中应注意哪些问题？

七、参考文献

1. L. D. F. 麦卡费里、蒋硕建等译.《高分子化学实验室制备》.
2. 南京大学化学系高分子教研室.《高分子化学实验》.
3. 吴承佩、周彩华.《高分子化学实验》.安徽科技出版社.