

实验八 酚醛缩聚反应动力学

一、实验目的

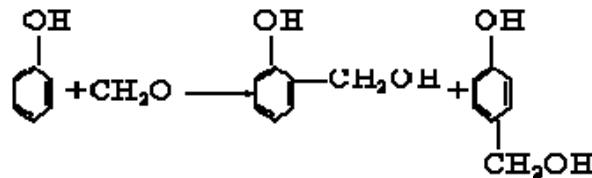
- (1)掌握测定缩聚反应动力学级数的方法。
- (2)学习用盐酸羟胺测定甲醛的含量。

二、实验原理

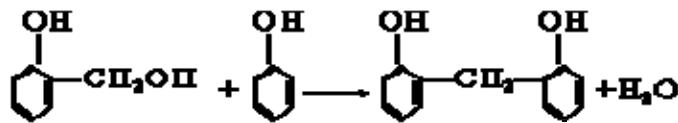
酚醛树脂的合成是应用逐步反应聚合生成聚合物的最早例子之一。通常采用的方法有酸催化法和碱催化法。

酚醛树脂一般是指由苯酚和甲醛反应生成的缩聚物。在反应中，甲醛是双官能团化合物，而苯酚是三官能团化合物。在缩聚反应中，只要存在多于两个官能团的单体，则能形成支化或交联等非线型结构产物。这种生成支化或交联结构的缩聚反应称为体型缩聚。体型缩聚反应的一个特征是当反应进行到一定程度时，有凝胶生成。通过单体不同的配比或控制反应程度，可以得到性能不同的反应产物。

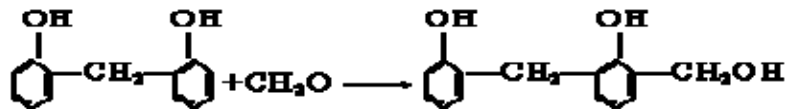
当以盐酸为催化剂，甲醛与苯酚的摩尔比小于 1 时，苯酚同甲醛的反应分下列几个阶段。羟甲基酚的生成。



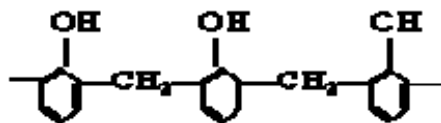
二酚基甲烷的生成



Novolak 树脂的生成

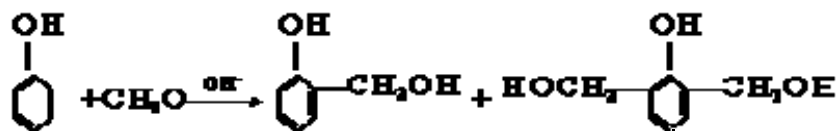


继续反应生成线型大分子

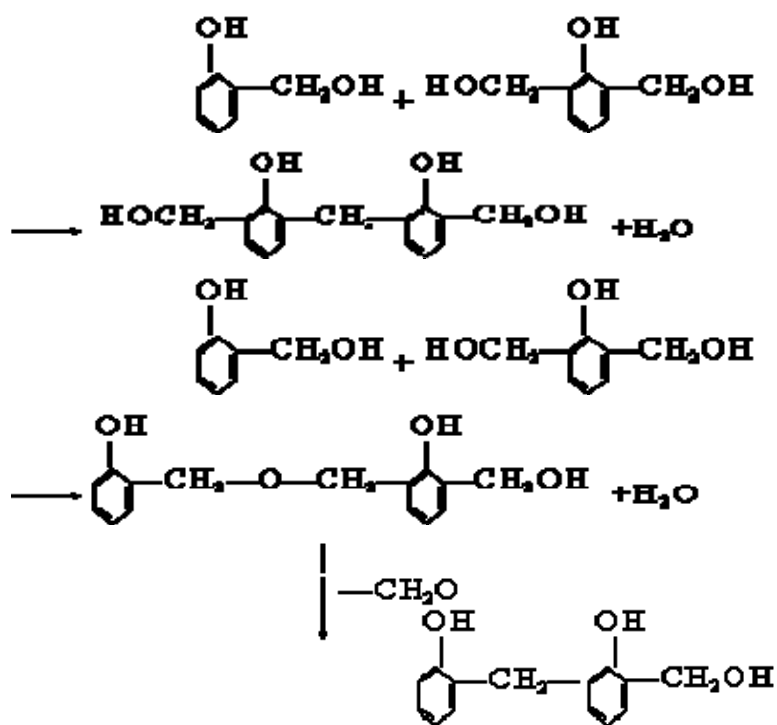


需要指出的是，对位和邻位的反应是无规律的，Novolak 树脂的分子量可以高达 1000 左右。以上这些产物本身不能进一步反应生成交联产物，但当甲醛和苯酚的摩尔比大于 1 时，则可得体型产物。在加工时，需再加入一定量甲醛或六甲基四胺等作为交联剂。

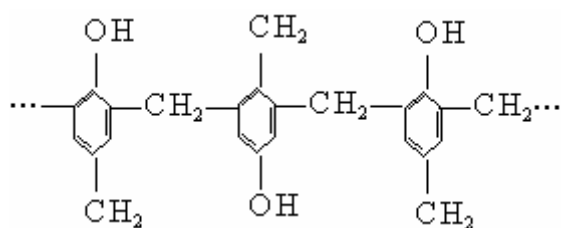
当用碱作催化剂，且甲醛与苯酚的摩尔比大于 1 时，苯酚同甲醛的反应如下：羟甲基酚或多羟甲基酚的生成：

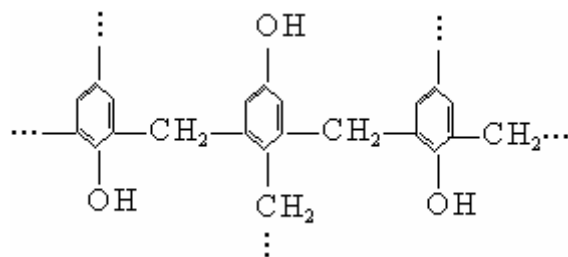


通过甲基桥或醚链进一步缩合：

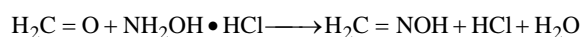


继续反应生成体型聚合物





甲醛浓度的测定依据下列反应:



产生的 HCl 用标准碱溶液滴定, 即可求出甲醛的浓度。

三、实验仪器设备及流程

三口瓶 回流冷凝管 锥形瓶 移液管 试管 苯酚 甲醛溶液 氨水 乙醇 盐酸羟胺 NaOH 标准溶液

四、实验操作步骤

将 47g 苯酚、30% 甲醛水溶液(参见附注①)80ml 先后倒入装有搅拌、回流冷凝管和温度计的 500ml 三口瓶中, 在搅拌下升温至 97℃, 立即吸出 5ml 混合物, 放入一清洁干燥的试管中。该试管编号为(00)。再用 2ml 移液管移取 25% 氨水 1.4ml 放入反应瓶中, 在搅拌下立刻取样, 其编号为(0)。以后在反应的下列时刻: 2、10、20、40、60、80、120min 时各取样一次, 进行甲醛含量分析。在整个取样过程中, 瓶内反应物的温度要保持恒定。

样品分析: 样品取出后, 立刻将盛有样品的试管封口、放入冷水中(见附注②), 使温度降至室温而让反应停止。这时用移液管准确移取 1ml 样品液(附注③), 放入事先已加了 20ml 乙醇和 3 滴溴酚蓝(10% 乙醇溶液)的溶液中, 这时指示剂呈蓝色。用稀酸调 pH 值使指示剂正好变色(详见附注④)。加入 7ml 10% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 水溶液(用滴定管加入), 混合均匀后, 静止 10~20min(静止时间对全部样品都要一致, 静止期间要振荡 1~3 次)后, 用已知浓度的 NaOH 标准溶液滴定所生成的 HCl。每个样品平行滴定 2 次, 并做空白实验。

$$P = 0.03(V - V_0) M$$

式中 P—甲醛含量(g/ml)

V_0 —空白滴定所消耗 NaOH 标准溶液的体积 (ml);

V—滴定其余样品时消耗 NaOH 标准溶液的体积(ml);

M—NaOH 标准溶液的浓度 (mol/L)。

五、数据处理

编号	反应时间 min	NaOH 体积 ml	CH ₂ O 剩余 g/ml	CH ₂ O mol/L	$\frac{1}{C}$
00					
0					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

以 $\frac{1}{C}$ 对 t 作图。如果是一条直线，证明是二级反应。

附 注

- ①市售的甲醛水溶液浓度一般在 36% 左右。实验前一定要测定其浓度，并用蒸馏水准确地调至 30%。
- ②甲醛有刺激性，取样放入试管后，管口要用玻璃纸包好。
- ③滴定时用 1ml 移液管移取样品液。向锥形瓶转移时，要把样品液放尽。因这时溶液内含有聚合物，溶液粘度较大，按常规时间往往放不尽。所以一定要多放一些时间。如果这时差一滴，对结果会产生较大的影响。
- ④为观察终点颜色的变化，可取一个试管盛一些蒸馏水，再加一滴溴酚蓝和一滴很稀的氨水，用稀酸调 pH 值至终点。这时能很好地观察到溴酚蓝终点前后颜色变化的情况。

六、分析讨论题

1. 为什么苯酚和甲醛进行缩聚反应时，酸和碱都可以作为催化剂？试作方程式表示其反应机理。
2. 为什么要做空白实验？怎么做？

(执笔人：李晓云)