

实验一 酚醛缩聚反应动力学

一、实验目的

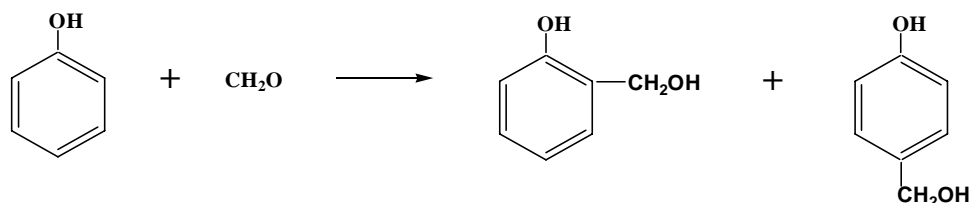
1. 掌握测定缩聚反应动力学级数的方法。
2. 学习用盐酸羟胺法测定甲醛的含量。

二、实验原理

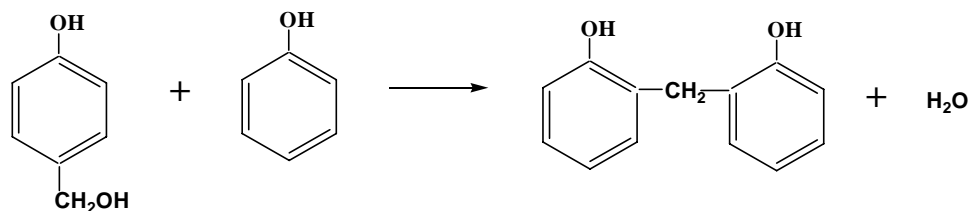
酚醛树脂的合成是应用逐步反应聚合生成聚合物的最早例子之一，通常采用的方法有酸催化法和碱催化法。

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。

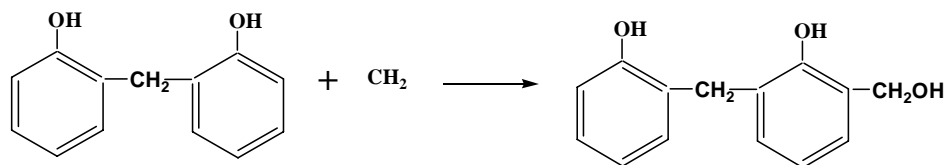
当以盐酸为催化剂，甲醛与苯酚的摩尔比小于 1 时，苯酚同甲醛的反应分下列几个阶段：
羟甲基酚的生成，



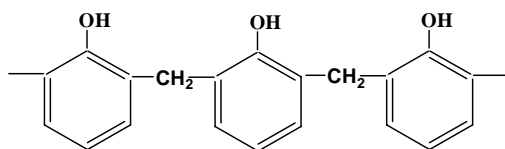
二酚基甲烷的生成，



Novolak 树脂的生成，



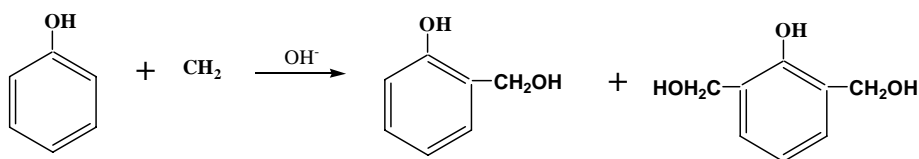
继续反应生成线型大分子，



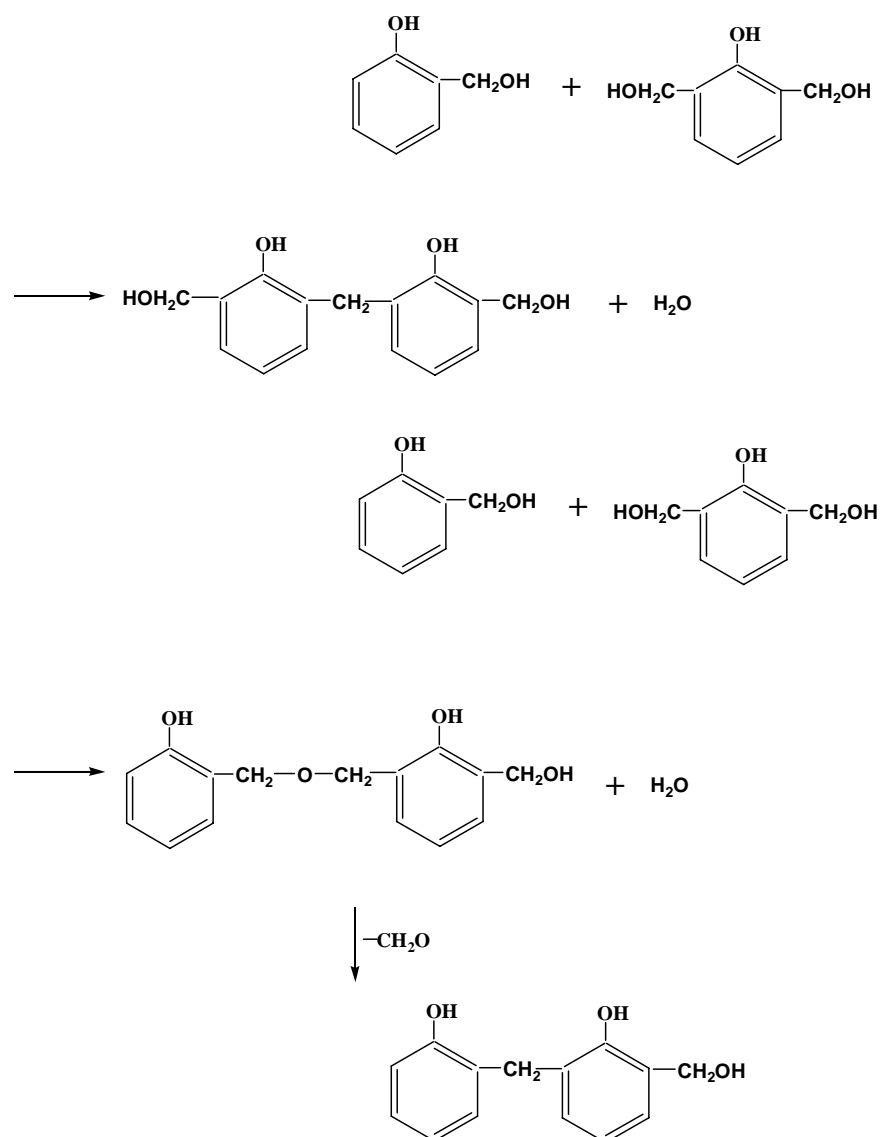
需要指出的是，对位和邻位的反应是无规律的，Novolak 树脂的分子量可以高达 1000 左右。以上这些产物本身不能进一步反应生成交联产物，但当甲醛和苯酚的摩尔比大于 1 时，则可得到体型产物。在加工时，需要再加入一定量甲醛或六次甲基四胺等作为交联剂。

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：

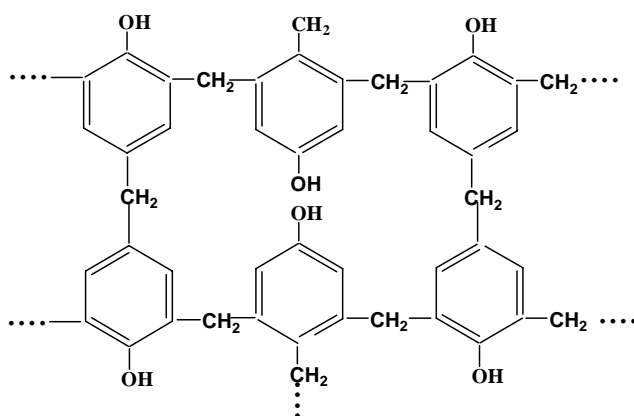
羟甲基酚或多羟甲基酚的生成，



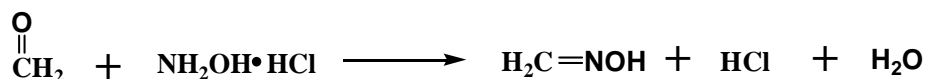
通过甲基桥或醚链进一步缩合：



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% 甲醛溶液 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 摄氏度，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]。用 2ml 移液管移取 25% 氨水 1.0ml 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、80min 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放入冷水中，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，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，这是指示剂呈蓝色。用稀酸调 pH 值使指示剂正好变色。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，静置 10~20min(静置时间对全部样品都要一致，静置期间要振荡 1~3 次)后，用 0.3mol/L 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—标准溶液的浓度(mol/L)

五、数据处理

将实验数据处理后填入实验报告，如下表：

编号	反应时间 min	NaOH 体积 mL	甲醛剩余量 g/mL	甲醛浓度(C) mol/L	1/C
00					
0					
1					
2					
3					
4					
5					
6					

以 1/C 对 t 作图，如果是一条直线，证明是二级反应。

六、分析讨论题

1. 试分析曲线不呈理想直线的原因。
2. 简述分别用酸、碱作为催化剂进行酚醛缩聚反应得到的聚合物有何不同。
3. 分析时用 1mL 移液管移取样品液，为什么停留在锥形瓶内壁时间要比常规溶液长些。

(执笔人：鲁钢)