

苯乙烯和二乙烯苯的悬浮聚合

1.1磺酸型阳离子交换树脂聚苯乙烯的制备

1. 实验目的：掌握悬浮聚合方法。

2. 实验意义：掌握用作阳（阴）离子交换树脂聚苯乙烯母体（称为白球）的制备方法。

1.2 实验原理

悬浮聚合是以水为分散介质，加悬浮剂，在强力搅拌下将单体分散为无数小液滴，聚合反应就在每个小液滴中进行，所以悬浮聚合基本上是小单位（液滴）内的本体聚合，在每个小液滴中其反应历程严格地遵循链引发、链增长、链转移和链终止的步骤。

本实验是在引发剂存在时，用悬浮聚合方法进行的苯乙烯与二乙烯苯的共聚反应，所得产物为小珠粒，作为聚苯乙烯型阳（阴）离子交换树脂的母体（称为白球）其中二乙烯苯起着交联作用，使聚合物具有网状结构，二乙烯苯的用量改变就会显著影响聚合物的性能。

1.3 试验原料

相	名称	代号	用量 ml
油相	苯乙烯	ST	25ml
	二乙烯苯	DVB	3ml
	过氧化二苯甲酰	BPO	0.3g
水相	明胶		0.5g
	去离子交换水		150ml
	1%次甲基蓝水溶液		3-5滴

1.4 实验仪器

序 号	名 称	规 格
1	24#磨口三颈瓶	250ml
2	24#磨口球形冷凝管	30~50cm
3	搅拌杆	
4	24#磨口搅拌杆套管	
5	温度计	0~150℃
6	烧杯	800ml或1000ml
7	烧杯	50ml
8	玻棒	
9	表面皿	φ100 m m
10	布氏漏斗	φ60 m m
11	抽滤瓶	500ml

1.5 实验步骤

于聚合釜中加入水及上述的明胶和次甲基兰水溶液，搅拌加热至45-65℃待明胶全部溶解，加入预先混合均匀的苯乙烯、二乙烯苯和过氧化二苯甲酰混合物。控制一定的搅拌速度，使单体分散成小滴，液滴的大小接近理想要得到的树脂珠体大小，随后升温到75-80℃，保持此反应温度2小时，继续升温至95℃以上，维持反应6小时，停止反应，将反应物倒入烧杯中静置，倾去上层溶液，用自来水洗涤几次，然后在布氏漏斗中抽滤，连同滤纸和珠粒一起置于表皿中，放入60℃烘箱中干燥2小时。最后称取产物重量。

1.6 主要影响因素

悬浮聚合当转化率达到25%左右时，珠粒由于部分聚合物粘度增大，并且被单体溶胀，这时珠粒有较大的粘结合并倾向，再加上自加速作用的出现，亦使珠粒粘度增加很快，出现危险期。为了使悬浮聚合过程安全地渡过危险期，而且得到质量好的产品，主要注意下列三个因素：

1) 搅拌

搅拌在悬浮聚合中是个重要的因素，搅拌的目的是为了使单体均匀分散，并浮成微小的液滴，由搅拌叶旋转对液体所产生的剪切力大小决定悬浮液滴的大小，剪切力越大，所形成的液滴越小。剪切力的大小与搅拌形式和搅拌速度大小有关，在聚合反应的初期和中期，如果搅拌速度变化不定，就会生成大小不等的颗粒，甚至粘结成块。搅拌速度不是愈快愈好，速度太慢粒子会粘结成块，速度太快，聚合物颗粒太。制备离子交换树脂白球要求树脂粒径在0.5-3mm。

(2) 悬浮剂

在悬浮聚合中，悬浮剂的作用是防止粘稠的聚合物与单体液滴发生粘结的必要条件。悬浮剂的种类对聚合物的粒径大小有一定影响，如界面张力小的悬浮剂使聚合物颗粒变细。不同的单体选择悬浮剂的种类也不同。在悬浮聚合危险期，搅拌速度虽然不当，也容易粘结成块。

(3) 水油比

水的用量与单体量之比称作水油比, 当水油比大时, 反应传热效果好。聚合物粒度较均一, 聚合物分子量分布集中, 聚合便于控制, 当水油比小, 则不利于传热, 聚合控制较难, 工业生产中悬浮聚合水油比为1-2.5: 1, 实验室中的悬浮聚合水油比可大些, 可达7: 1

1.7 结果处理

1. 计算产物收率

2. 筛取30-70筛目共聚球体. 留作下面制备离子交换树脂。

2.1 磺酸型阳离子交换树脂的制备

1. 实验目的:

熟悉离子交换树脂的制备原理。

掌握离子交换树脂的制备方法。

2. 2实验试剂

名称	代号	用量 ml
苯乙烯-二乙烯苯	ST-DVB	10g
二氯乙烷		60ml
硫酸银		0.5g
浓硫酸		100ml
70% 浓硫酸		20-30ml
去离子交换水		150-200ml
丙酮		2 × 20ml

2.3 实验仪器

序 号	名 称	规 格
1	24#磨口三颈瓶	250ml
2	24#磨口球形冷凝管	30~50cm
3	搅拌杆	
4	24#磨口搅拌杆套管	
5	温度计	0~150℃
6	烧杯	800ml或1000ml
7	烧杯	500ml
8	玻棒	
9	表面皿	φ100 m m
10	玻砂漏斗	φ60 m m
11	抽滤瓶	500ml

2.4 实验步骤

在三颈瓶内放入白球10—15克, 加入60ml二氯乙烷, 60℃下溶胀半小时, 再升温到70℃, 加入0.5克硫酸银固体(催化剂)。慢速滴加浓硫酸100ml。加完后升温到80℃继续反应2~3小时, 磺化结束。

用玻砂漏斗过滤掉滤液, 将磺化产物倒入400ml烧杯内, 用冷水冷却烧杯。加入25—30ml 70%的硫酸, 在搅拌下逐渐滴加蒸馏水稀释, 温度不要超过35℃, 先加水150-200ml, 放置半小时后待珠子内部酸度达到平衡, 再加水稀释并搅拌, 再用20ml丙酮洗二次除去二氯乙烷, 最后用大量水洗涤到滤液无酸性过滤。

3. 1磺酸型阳离子交换树脂的性能实验

一. 树脂含水量的测定

称1克左右的湿树脂（准确到1毫克），放在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘2小时，取出在干燥中冷却到室温，再称量，按下式计算湿树脂的水份含量。

$$H_2O\% = \frac{W_1 - W_2}{W} \times 100\%$$

式中：W1为湿树脂+称量瓶重；
W2为干树脂+称量瓶重；
W为湿树脂重。

树脂交换当量的测定再称出三份1克左右的湿树脂（准确到1毫克），各放入250毫升三角瓶中，加入1N NaCl溶液100ml浸泡1-1.5小时（用玻棒搅拌数次），树脂转为Na型，交换下来的H⁺离子以HCl形式存在于溶液中，各加酚酞批示剂三滴，用0.1N标准NaOH溶液滴定至微红色，记下NaOH溶液消耗量并计算

$$\text{交换当量} = \frac{N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{W(1 - H_2O\%)}$$

式中：W为湿树脂重；
V为耗去的NaOH溶液毫升数；
N为NaOH溶液当量浓度。

2.5 思考题

- 悬浮聚合的优点
- 悬浮聚合中影响离子大小的主要因素。
如何根据这些影响参数指导最终离子的性能。