

阳离子交换树脂的制备(苯乙烯的悬浮聚合)

所属实验课程：《高分子化学实验》

一、实验目的

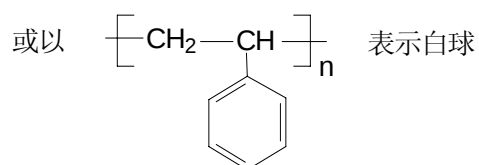
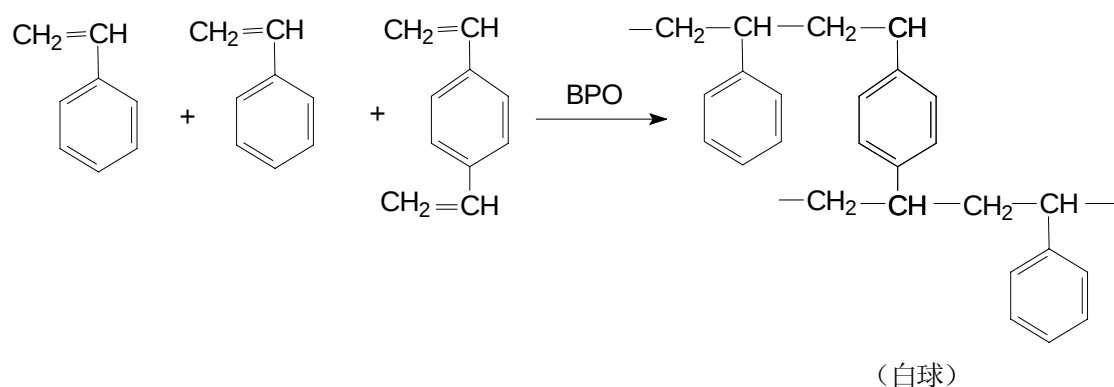
1. 掌握利用悬浮聚合的方法完成聚苯乙烯的制备。
2. 熟悉用搅拌速度控制珠粒大小的方法。
3. 了解悬浮聚合中的特点，并与逆相悬浮聚合方法做比较，加深理解。
4. 初步了解阳离子交换树脂的制备，认识体型结构共聚物和交联剂的使用。

二、实验原理

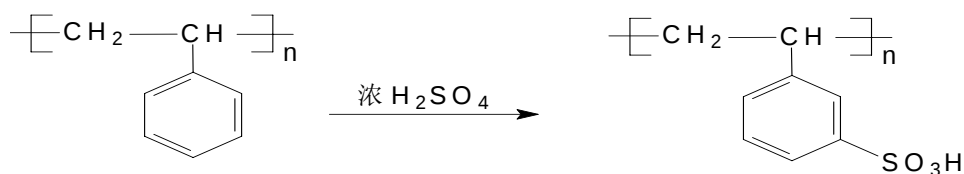
悬浮聚合又称珠状聚合，它是在强烈的机械搅拌下，将单体或单体混合物分散在与单体不相溶的介质中成为细小的颗粒，并在一定温度下进行聚合反应。一般都用水作分散介质。在聚合中，为了防止液滴凝聚，常加入一定的分散剂如明胶、聚乙烯醇等。

阳离子交换树脂的制备路线如下：

1. 合成具有体型结构的高聚物骨架，它是将苯乙烯和二乙烯苯的混合物在引发剂存在下用悬浮聚合方法制备珠状共聚物（俗称白球），二乙烯苯起交联作用，它使聚合物具有网状结构：

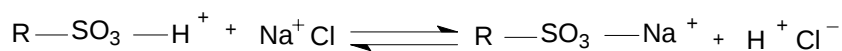


2. 通过高分子化学反应在高聚物骨架上引入可交换的基团，即将制得的球状共聚物用硫酸进行磺化反应，引入磺酸基。



为了使磺化反应深入白球内部，在磺化前可用适当的溶剂（如二氯乙烷、三氯乙烯等），使白球溶胀。

离子交换树脂使一种具有离解能力的高聚物，能和溶液中的离子起交换反应，如：



（阳离子交换树脂）



（阴离子交换树脂）

式中 R 代表树脂母体，常为苯乙烯——二乙烯苯的共聚物。

交换当量是离子交换树脂的一项重要性能，它表征交换离子能力的大小，通常是指每克干树脂交换离子的毫克当量数（单位为毫克当量/克）。交换当量可用动态法和静态法来测定。动态法是将树脂装在交换柱中用一定流速的溶液通过，测定交换离子的数量，静态法则用浸泡的方法测定交换的数量。

本实验采用静态法测定交换当量，在过量的氯化钠溶液中磺酸基上的氢离子能被钠离子交换，得到等当量的盐酸，在不与氯化钠分离的情况下用标准氢氧化钠溶液滴定盐酸，便可计算树脂中磺酸基量即交换量。

三、主要仪器和药品

（一）珠体共聚物的制备

1. 仪器

250 mL 三口烧瓶 1 只；温度计（0~100℃）2 支；球形冷凝管 1 支；搅拌器 1 套；变压器 1 台；水浴 1 套；电炉 1 只；吸滤装置 1 套；量筒（100mL）1 个；烧杯（50mL，100mL）各 1 只；天平 1 架；滴管 2 支。

2. 药品

苯乙烯		20g
二乙烯苯	含量 40%	5g
过氧化苯甲酰 (BPO)		0.25g
明胶		1g
次甲基蓝	1%水溶液	
去离子水		100mL

(二) 磺化

1. 仪器

量筒 (10mL)、洗瓶、砂芯漏斗、滴液漏斗、烧杯、其余同白球置备

2. 药品

白球 (经干燥)、浓硫酸、1, 2-二氯乙烷、无离子水、PH 试纸

(三) 交换当量的测定

1. 仪器

容量瓶、移液管、干燥器、三角烧瓶、碱式滴定管

2. 药品

NaCl 溶液 1mol/l

NaOH 溶液 0.1mol/l

酚酞指示剂

四、实验步骤

(一) 珠体共聚物的制备

1. 搭好仪器装置: 在 250mL 三口烧瓶中装上搅拌器, 温度计和回流冷凝管, 三口瓶用水浴加热。(参见实验二装置图)

2. 在 100mL 烧瓶中加入 1g (准确至 0.1g) 明胶, 30mL 去离子水, 搅拌, 并在水浴中加热至 60~70℃, 使明胶溶解, 溶解后, 倒入三口瓶中 (三口瓶中预先加入 70mL 去离子水, 并升温至 60℃)。加 2 滴次甲基蓝溶液, 待溶解呈透明为止, 稍冷 (<50℃) 后停搅。

3. 在 45℃左右 (<50℃), 将苯乙烯、BPO、二乙烯苯混合单体加入三口瓶中 (先可在 100mL 烧杯中加入 20g 苯乙烯, 5g 二乙烯苯及 0.25gBPO, 搅匀)。

4. 调节搅拌速度, 使液滴直径为 1mm 左右, 开搅拌并升温至 60℃左右,

取样（用粗口滴管吸出并放入盛有水的小烧杯内）调整粒子大小。当粒度适合后升温到 80~85℃（升温速度为 2~3℃/5'）,维持反应 2~3 小时，如这时珠体已向下沉，可升温至 95~98℃，维持 1.5~2 小时，使珠体进一步硬化（熟化）。

5. 反应结束后，倾出上层液体，稍冷后，在布氏漏斗中吸滤，并依次用 70~80℃热水、冷水各洗数次，以除去明胶、吸干，将珠体放入培养皿，于 105℃烘箱中烘干、过筛、称重并计算收率。

（二）共聚珠体的磺化

1. 先将干燥的珠体倒入 100mL 量筒中，然后加入 3~4 倍珠体体积的 1, 2-二氯乙烷，过夜，使珠体溶胀（膨化）。

2. 将已膨化的共聚体用布氏漏斗吸滤。

3. 在三口瓶中加入 10g，滤去 1, 2-二氯乙烷的珠体和 56mL（约 100g）98%浓硫酸。

4. 搅拌，并升温至水浴沸腾（60℃以上升温速度 4~5℃/分钟）维持 2 小时，然后降温。

5. 磺化结束，降温后，用砂芯漏斗滤掉滤液，将磺化产物倒入三口瓶中，加入 25mL70%的硫酸，在搅拌下逐渐滴加蒸馏水稀释之，控制温度在 40℃以下，防止磺酸基在迅速亲水引起激烈的体积变大而破损，随着稀释的进行，由于硫酸比重变小，树脂下降，稀释时，先滴水 200mL，然后再搅拌半小时，使珠体内部酸度达到平衡，再用砂芯漏斗滤掉滤液，将珠体加入 400mL 烧杯中，边搅拌边滴水稀释，直至 PH 等于 1~2。

6. 继续用大量水洗至中性。洗涤时，可先用自来水在烧杯里洗，至 PH 为 5~6，然后移入布氏漏斗，用无离子水洗至中性，将树脂置于培养皿中。

（三）交换当量的测定

1. 称取磺化湿树脂二份（各 1g 左右，用分析天平称，称时加盖，以防水分蒸发）其

中一份在 105±2℃烘箱中烘至恒重，按下式计算湿树脂水份含量：

$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{W_1 - W_2}{W} \times 100\%$$

式中：W1 为湿树脂与培养皿的质量

W2 为干树脂与培养皿的重量

W 为湿树脂重量

2. 将另一份准确称量的湿树脂放入 100mL 容量瓶中，再加入 1N NaCl 溶液至刻度。

3. 时时振摇容量瓶达 1 小时后，用移液管吸取其中 25mL 溶液于三角烧瓶中，加入 1% 酚酞指示剂 3 滴，用 0.05mol/l 标准 NaOH 溶液滴定至终点，NaOH 溶液消耗量，用下式计算交换当量：

$$\text{交换当量} = \frac{N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{W(1 - H_2O)} \times \frac{100}{25}$$

式中：M 为 NaOH 溶液的浓度

V 为消耗 NaOH 溶液毫升数

W 为湿树脂重量

五、思考题

1. 二乙烯苯在实验中起什么作用？其用量的多少对树脂的影响如何？
2. 硬化后树脂的洗涤方法如何？
3. 本实验搅拌所起的作用怎样？控制珠体粒径的正确途径是什么？
4. 提高树脂交换当量的关键是什么？