

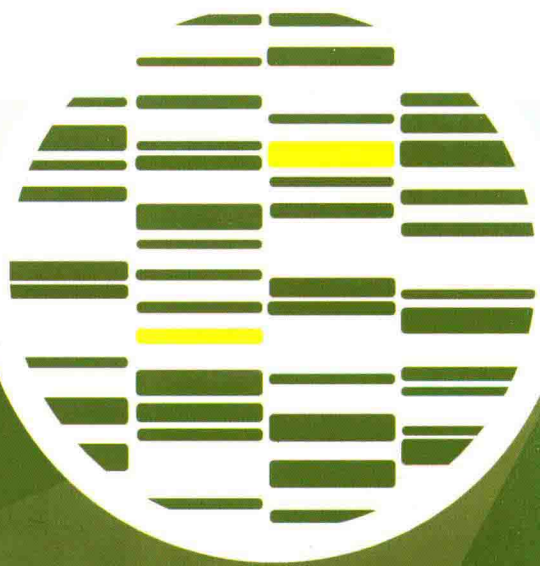


# 基础化学实验 (下册)

主 编 金淑萍

副主编 徐 莉 冯晓娟

刘晓晴



科学出版社

# 基础化学实验

(下册)

主 编 金淑萍  
副主编 徐 莉 冯晓娟 刘晓晴

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书共 4 章,包括材料合成与制备、物质性质测定、分子模拟入门、综合性实验,书后附有物理化学常用数据表。第 6 章是有机玻璃、白乳胶、胶水、药物或药物合成中间体、除草剂等的合成与制备实验;第 7 章与材料合成有机结合,应用物理化学的方法测试物理及化学变化过程中物质的性质;第 8 章以量子化学理论为基础、高斯程序为载体,简要阐述了分子模拟的理论基础及应用;第 9 章是综合材料合成、物性测试及结构表征实验。

本书可作为高等学校化学、应用化学、化学工程与工艺、生命科学等专业的本科生教材,也可供相关专业的教师和学生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验. 下册/金淑萍主编. —北京:科学出版社,2016  
ISBN 978-7-03-049320-0

I. ①基… II. ①金… III. ①化学实验—高等学校—教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 150080 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:赵桂芬  
责任印制:赵 博 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016年8月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016年8月第一次印刷 印张:14 1/2

字数:318 000

定价:29.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

“创新是一个民族的灵魂，是一个国家兴旺发达的不竭动力”。如何增强学生实践能力，培养学生创新精神，正是人才培养模式改革中的重点，也是化学实验教学内容与课程体系改革中的一个重要课题。自2009年以来，河西学院化学化工学院尝试进行实验教学改革，打破过去实验项目依附于单门课程、单个验证性实验的教学模式，以培养学生的观察能力、分析能力、动手实践能力和初步科研能力为教学目标，以形成大学科思想、培养科研思维、掌握科学实验研究方法为主线，打破课程界限，重组实验教学内容，建立了三级实践教学平台——基础操作技能训练实验、专业基础综合设计性实验、专业方向创新研究性实验。针对这一全新的教学体系，并根据人才培养目标和学校实际，编者以学院试行的讲义为基础，着手编写了系列实验教材。本系列实验教材共分四册：《基础化学实验(上册)》、《基础化学实验(下册)》、《中级化学实验》和《综合化学实验》。

本书在《基础化学实验(上册)》的基础上，以典型的合成反应为载体，将合成、分离、提纯、波谱分析、物性测试以及分子模拟等环节有机整合，力图以实践能力与创新精神培养为目标，以学习实验通法为抓手，着力将基本技能训练、综合能力训练及创新精神培养融为一体。

本书的主编为金淑萍，副主编为徐莉、冯晓娟、刘晓晴。第6章由刘晓晴编写，第7章由冯晓娟编写，第8章由徐莉编写，第9章实验三十一至三十三、实验三十九至四十五由刘晓晴编写，其余实验及附录常用数据表由冯晓娟编写。章末列出了主要参考文献。全书由徐莉、刘晓晴统稿，金淑萍审定。

本书的出版得到了甘肃省实验教学示范中心、甘肃省河西走廊特色资源利用重点实验室、河西学院学科建设点专项经费、河西学院教材立项、应用化学重点学科建设等项目的大力支持。河西学院化学化工学院安红钢、吴冬青、王永生、任雪峰、石彦龙、宋正恩、禹兴海、王清云、韩玉琦、宋海、籍向东老师给予了支持与帮助。另外，在讲义使用过程中很多老师和学生都提出了宝贵的意见和建议。编者在此一并致以最衷心的感谢！

“他山之石，可以攻玉”。希望本书能够成为化学本科莘莘学子成才之路上的一块垫脚石。由于编者的水平有限，书中的疏漏和不妥之处在所难免，敬请专家、同行和读者批评指正。

编 者

2016年7月于张掖

# 目 录

## 前言

第 6 章 材料合成与制备	1
实验一 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合——有机玻璃的制备(5 学时)	1
实验二 悬浮聚合——甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合(5 学时)	3
实验三 乙酸乙烯酯的乳液聚合——白乳胶的制备(5 学时)	4
实验四 聚乙烯醇缩甲醛胶水的制备(7 学时)	6
实验五 酚醛树脂的合成(5 学时)	9
实验六 乙酰苯胺的制备(6 学时)	11
实验七 对乙酰氨基苯磺酰氯的合成(5 学时)	15
实验八 2-硝基-1,3-苯二酚的制备(7 学时)	19
实验九 香豆素-3-羧酸的制备(6 学时)	23
实验十 4-溴乙酰苯胺的制备(5 学时)	27
实验十一 己二酸的制备(8 学时)	31
实验十二 苯甲酸和苯甲酸乙酯的制备(9 学时)	36
实验十三 三苯甲醇的制备(8 学时)	40
实验十四 苯乙酮的制备(5 学时)	45
实验十五 环己酮的制备(9 学时)	49
实验十六 邻苯二甲酸二丁酯的制备(4 学时)	53
第 7 章 物质性质测定	58
实验十七 凝固点降低法测定摩尔质量(5 学时)	58
实验十八 纯液体饱和蒸气压的测定(5 学时)	61
实验十九 分解反应平衡常数的测定(4 学时)	65
实验二十 双液系的气-液平衡相图(5 学时)	68
实验二十一 电势-pH 曲线的测定(5 学时)	75
实验二十二 原电池电动势的测定及其应用(5 学时)	80
实验二十三 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数(5 学时)	85
实验二十四 最大泡压法测定溶液的表面张力(5 学时)	88
实验二十五 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数(6 学时)	93
实验二十六 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度(4 学时)	97
实验二十七 磁化率的测定(6 学时)	100

第 8 章 分子模拟入门	103
实验二十八 GaussView 程序练习(一)——构建水杨酸分子结构(4 学时)	103
实验二十九 GaussView 程序练习(二)——构建乙烷的重叠式构象和二茂铁分子结构(4 学时)	108
实验三十 Gaussian 程序入门练习——计算 H <sub>2</sub> O 的单点能(4 学时)	112
附 8-1 计算原理简介	116
附 8-2 密度泛函理论简介	117
附 8-3 基组理论简介	121
附 8-4 分子中的原子——AIM 理论简介	123
第 9 章 综合性实验	132
实验三十一 安息香的合成及表征(7 学时)	132
实验三十二 肉桂酸的合成及含量测定(8 学时)	136
实验三十三 从红辣椒中提取红色素(6 学时)	139
实验三十四 钴(Ⅲ)配合物的制备和组成分析(10 学时)	142
实验三十五 钢铁中镍含量的测定——丁二酮肟重量分析法(8 学时)	145
实验三十六 BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 中钡含量的测定(8 学时)	147
实验三十七 水泥熟料中 SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO 和 MgO 的含量测定(18 学时)	148
实验三十八 磷钼蓝光度法测定钢铁中磷的含量(9 学时)	152
实验三十九 乙酰乙酸乙酯的合成(6 学时)	154
实验四十 2-庚酮的制备(4 学时)	159
实验四十一 内型-降冰片烯-顺-5,6 二羧酸酐的合成(4 学时)	162
实验四十二 植物生长调节剂——2,4-二氯苯氧乙酸的合成(6 学时)	166
实验四十三 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备(6 学时)	170
实验四十四 β-胡萝卜素的提取分离与测定(6 学时)	174
实验四十五 5-丁基巴比妥酸的制备(4 学时)	179
实验四十六 农业秸秆燃烧热的测定(8 学时)	181
实验四十七 布朗斯台德酸性离子液体催化合成乙酸丁酯的化学动力学研究(8 学时)	187
实验四十八 废干电池的综合利用(12 学时)	190
附录	195
附录 1 一些物理和化学的基本常数(1986 年国际推荐制)	195
附录 2 压力单位换算表	196
附录 3 能量、功及热量单位换算表	196
附录 4 无机酸在水溶液中的解离常数(25 °C)	197
附录 5 有机酸在水溶液中的解离常数(25 °C)	199

附录 6	无机碱在水溶液中的解离常数(25 °C) .....	201
附录 7	有机碱在水溶液中的解离常数(25 °C) .....	202
附录 8	pH 标准缓冲溶液 .....	203
附录 9	难溶化合物的溶度积常数 .....	204
附录 10	标准电极电势(298 K, 101.325 kPa) .....	208
附录 11	甘汞电极在不同温度下的电极电势 .....	219
附录 12	不同温度下水的表面张力 .....	221
附录 13	不同温度下水的饱和蒸气压 .....	221
附录 14	乙醇在 101.3 kPa 下的饱和蒸气压 .....	222
附录 15	298 K 时电解质水溶液的摩尔电导率 .....	222
附录 16	298 K 时一些离子的极限摩尔电导率 .....	223

## 第6章 材料合成与制备

### 实验一 甲基丙烯酸甲酯的单体聚合——有机玻璃的制备(5学时)

#### 一、实验目的

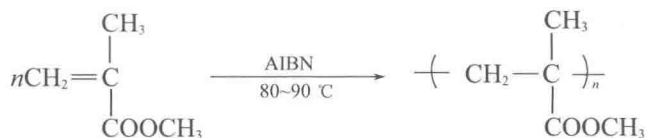
- (1) 了解本体聚合的基本原理和特点,着重了解聚合温度对产品质量的影响。
- (2) 了解有机玻璃制备的操作技术。

#### 二、实验原理

本体聚合是指单体在少量引发剂引发下或者直接在热、光和辐射作用下进行的聚合反应。因此,本体聚合具有产品纯度高、无需后处理等特点。本体聚合常用于实验室研究,如聚合动力学的研究和竞聚率的测定等。工业上多用于制造板材和型材,所用设备也比较简单。本体聚合的缺点是散热困难,易发生凝胶效应,工业上常采用分段聚合的方式。

有机玻璃就是甲基丙烯酸甲酯(MMA)通过本体聚合方法制成,聚合热为  $56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有光学性能优良、密度小、机械性能和耐候性好等特点,在航空、光学仪器、电器工业、日用品方面有着广泛用途。甲基丙烯酸甲酯在本体聚合中的突出特点是有凝胶效应,即在聚合过程中,当转化率达  $10\% \sim 20\%$ 时,聚合速率突然加快,物料的黏度骤然上升,以致发生局部过热现象。其原因是随着聚合反应的进行,物料的黏度增大,活性增长链移动困难,致使其相互碰撞而产生的链终止反应速率下降;相反,单体分子扩散作用受其影响较小,因此活性链与单体分子结合进行链增长的速率不变,总的结果是聚合总速率增加,以致发生爆发性聚合。本体聚合没有稀释剂存在,聚合热的排散比较困难,凝胶效应放出大量反应热,使产品含有气泡影响其光学性能。因此,在生产中要通过严格控制聚合温度来控制聚合反应速率,以保证有机玻璃产品的质量。

反应式:



甲基丙烯酸甲酯本体聚合制备有机玻璃常采用分段聚合方式,先在聚合釜内进行预聚合,将预聚物浇铸到制品型模内,再开始缓慢聚合反应成型。预聚合有几个优点:一是缩短聚合反应的诱导期并使凝胶效应提前到来,以便在灌模前移出较多的聚合



热,利于保证产品质量;二是可以减少聚合时的体积收缩,因甲基丙烯酸甲酯由单体变成聚合物时,体积要缩小 20%~22%,通过预聚合可使收缩率小于 12%,另外,浆液黏度大,可有效减少灌模的渗透损失。

### 三、试剂与仪器

#### 1. 试剂

甲基丙烯酸甲酯(减压蒸馏),偶氮二异丁腈(重结晶纯化两次)。

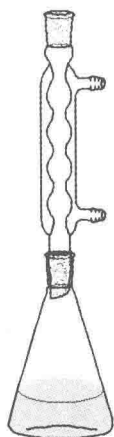


图 6-1 聚甲基丙烯酸甲酯的预聚合实验装置

#### 2. 仪器

磨口锥形瓶(100 mL),球形冷凝管,集热式磁力搅拌器,玻璃漏斗,试管或其他形状的玻璃模具。

### 四、实验装置

实验装置如图 6-1 所示。

### 五、实验内容

#### 1. 制浆(制备预聚物)

在洁净、干燥的 100 mL 锥形瓶中加入甲基丙烯酸甲酯 20 g,称取 0.02 g(用量为甲基丙烯酸甲酯的 0.1%)偶氮二异丁腈(AIBN),轻轻摇动至溶解。86~90 °C 水浴回流,观察体系的黏度变化至形成黏性薄浆(甘油状或稍黏,需 0.5~1 h),迅速用冷水冷却至 40 °C 使聚合反应停止。

#### 2. 成型(制备有机玻璃棒材)

将上述制得的预聚物,通过玻璃漏斗小心地由开口处灌入洁净、干燥的试管或其他棒状的玻璃模具中,将灌好的模具放入 40 °C 的烘箱中,保持 24 h,升温至 70 °C,保持 30 min,最后升温至 95 °C,保持 30 min。冷却后将玻璃模具砸碎,得一透明光滑的有机玻璃棒。

### 六、主要试剂及产物的物理常数

名称	缩写	摩尔质量/(g·mol <sup>-1</sup> )	性状	密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	熔点/°C	沸点/°C
甲基丙烯酸甲酯	MMA	100.12	无色液体	0.94	-48	100~101
偶氮二异丁腈	AIBN	164.21	白色结晶	1.11	102~104	—

## 七、思考题

(1) 本体聚合与其他聚合方法比较有何特点?

(2) 采用预制浆的目的是什么?

(3) 如何避免有机玻璃中产生气泡?

(4) 甲基丙烯酸甲酯单体相对密度为 0.94, 聚合物相对密度为 1.99, 计算完全聚合后体积的收缩率。若要制得厚 5 mm、长 20 mm、宽 15 mm 的有机玻璃平板, 所需的单体量为多少?

## 实验二 悬浮聚合——甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合(5 学时)

### 一、实验目的

(1) 了解悬浮聚合的配方及各组分的作用。

(2) 了解水和单体体积比、搅拌速率对悬浮聚合物粒度的影响。

### 二、实验原理

悬浮聚合是将单体以微珠形式分散于介质中进行的聚合。从动力学的观点看, 悬浮聚合与本体聚合完全一样, 每一个微珠相当于一个小的本体。当微珠聚合到一定程度, 珠子粒度迅速增大, 珠与珠之间很容易碰撞黏结, 黏成一团, 因此必须加入适量分散剂, 选择适当的搅拌器与搅拌速率, 同时也要注意水与单体配比。悬浮聚合克服了本体聚合中散热困难的问题, 但珠粒表面附有分散剂, 使纯度降低。由于分散剂的作用机理不同, 在选择分散剂的种类和确定分散剂用量时, 要根据聚合物种类和颗粒要求而定, 如颗粒大小、形状、树脂的透明性和成膜性能等。

本实验以氢氧化镁为分散剂进行甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合。

### 三、试剂与仪器

#### 1. 试剂

甲基丙烯酸甲酯(减压蒸馏), 偶氮二异丁腈(重结晶纯化两次),  $\text{MgCl}_2$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{NaOH}$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 去离子水。

#### 2. 仪器

三颈烧瓶(250 mL), 烧杯(25 mL、200 mL), 量筒(10 mL、25 mL、100 mL), 温度计( $100^\circ\text{C}$ ), 球形冷凝管, 玻璃漏斗, 滤纸, 抽滤瓶, 布氏漏斗, 电动搅拌器, 水浴锅。

### 四、实验装置

实验装置如图 6-2 所示。

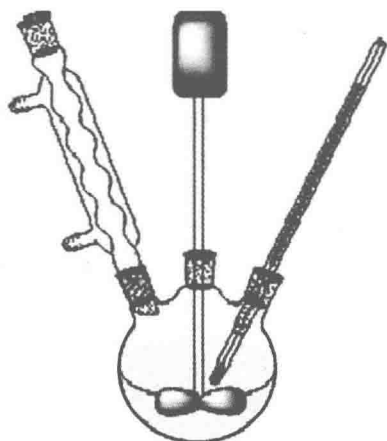


图 6-2 甲基丙烯酸甲酯的  
悬浮聚合实验装置

## 五、实验内容

量取 40 mL 去离子水加入三颈烧瓶中,开启电动搅拌器,加入预先配制的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{MgCl}_2$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液各 4~5 mL,水浴加热至  $60^\circ\text{C}$ ,反应 5 min。同时取新蒸馏的甲基丙烯酸甲酯 8 mL 于 25 mL 烧杯中,使其先与偶氮二异丁腈混溶(用量为甲基丙烯酸甲酯质量的 1%),待全部溶解后,用玻璃漏斗加至三颈烧瓶中,20 mL 去离子水冲洗烧杯,洗液一并加入烧瓶。为使单体在水中分散成为大小均匀的珠粒,此时应注意调整电动搅拌器转速,使反应温度保持在  $78\sim 80^\circ\text{C}$ 。

注意观察悬浮粒子的情况,随着反应的进行,聚合物相对密度增大,球形的聚合物逐渐沉降于烧瓶底部,当几乎嗅不到单体气味时,即可升温至  $85^\circ\text{C}$  熟化 30 min 左右,通常反应 1.5~2 h。

反应结束后,移去热水浴,冷却后将产物倾入 200 mL 烧杯,用温热的去离子水清洗数次,过滤,  $60^\circ\text{C}$  烘箱中恒量。计算产率。

## 六、思考题

- (1) 悬浮聚合成败的关键何在?
- (2) 如何控制聚合物粒度?
- (3) 试比较有机分散剂与无机分散剂的分散机理。
- (4) 实验中哪些因素对摩尔质量(或黏度)有影响?
- (5) 聚合过程中油状单体变成黏稠状最后变成硬的粒子的现象如何解释?

## 实验三 乙酸乙烯酯的乳液聚合——白乳胶的制备(5 学时)

### 一、实验目的

- (1) 学习乳液聚合的方法,制备聚乙酸乙烯酯乳液。
- (2) 了解乳液聚合的机理及乳液聚合中各组分的作用。

### 二、实验原理

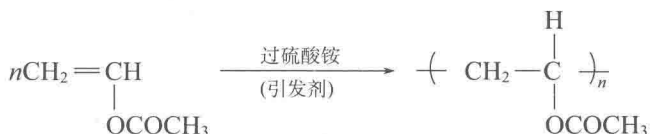
乳液聚合是以水为分散介质,单体在乳化剂的作用下分散,并使用水溶性的引发剂引发单体聚合的方法,所生成的聚合物是以微细的粒子分散在水中形成乳液。乳化剂的选择对稳定的乳液聚合十分重要,起到降低溶液表面张力,使单体容易分散成小液滴,并在乳胶粒表面形成保护层,防止乳胶粒凝聚的作用。常见的乳化剂分为阴离子

试读结束, 需要全本PDF请购买 [www.ertongbook.com](http://www.ertongbook.com)

型、阳离子型和非离子型三种,一般离子型和非离子型配合使用。

市场上的白乳胶就是通过乳液聚合方法制备的聚乙酸乙烯酯乳液。乳液聚合通常在装有回流装置的搅拌反应釜(图 6-3)中进行:加入乳化剂、引发剂水溶液和单体后,一边进行搅拌,一边加热便可制得乳液。乳液聚合温度一般控制为 70~90 °C, pH 为 2~6。由于乙酸乙烯酯聚合反应放热较大,反应温度上升显著,一次投料法要想获得高浓度的稳定乳液比较困难,故一般采用分批加入引发剂或单体的方法。

反应式:



乙酸乙烯酯乳液聚合机理与一般乳液聚合机理相似。但是,乙酸乙烯酯在水中有较高的溶解度,而且容易水解,产生的乙酸会干扰聚合;同时,乙酸乙烯酯自由基十分活泼,链转移反应显著。因此,除了乳化剂,乙酸乙烯酯乳液生产中一般需要加入聚乙烯醇来保护胶体。乙酸乙烯酯也可以与其他单体共聚合制备性能更优异的聚合物乳液,如与氯乙烯单体共聚合可改善聚氯乙烯的可塑性或改良其溶解性,与丙烯酸共聚合可改善乙酸乙烯酯聚合乳液的黏结性和耐碱性。

### 三、试剂与仪器

#### 1. 试剂

乙酸乙烯酯(减压蒸馏),聚乙烯醇-1799(分析纯),十二烷基磺酸钠(分析纯),OP-10水溶液(20%),过硫酸铵水溶液(20%),去离子水。

#### 2. 仪器

三颈烧瓶(250 mL),球形冷凝管,恒压滴液漏斗,温度计(100 °C),量筒(5 mL、100 mL),电动搅拌器,水浴锅,平板电炉,分析天平。

### 四、实验装置

实验装置如图 6-3 所示。

### 五、实验内容

(1) 三颈烧瓶中加入去离子水 90 mL、聚乙烯醇-1799 5 g,开启电动搅拌,水浴加热至 80~90 °C使聚乙烯醇完全溶解。

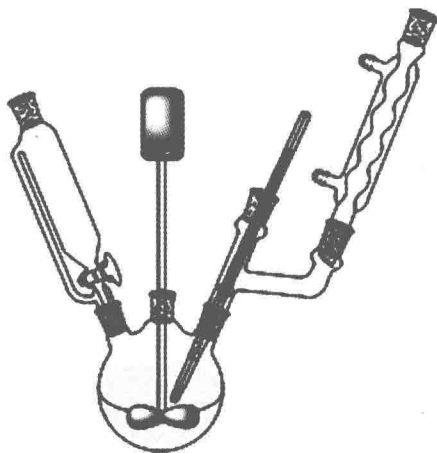


图 6-3 白乳胶的制备装置

(2) 聚乙烯醇全部溶解后降温至 70 °C, 停止搅拌, 依次加入 1 g 十二烷基磺酸钠、5 mL 20% OP-10 水溶液、2.5 mL 20% 过硫酸铵水溶液(引发剂)和 21.4 mL 乙酸乙烯酯, 开启搅拌, 反应开始。

(3) 反应至体系出现蓝光, 表明乳液聚合反应开始启动, 15 min 后再加入 2.5 mL 20% 过硫酸铵溶液(引发剂), 并开始由恒压滴液漏斗缓慢滴加乙酸乙烯酯 42.8 mL, 于 2 h 内加完, 滴加时注意控制反应温度不变。

(4) 滴加完毕后继续搅拌, 保温反应 30 min, 撤除水浴, 继续搅拌冷却至室温。

(5) 将生成的乳液经纱布过滤倒出, 进行物性测试。

## 六、乳液的物性测试

(1) pH 测定: 以 pH 试纸测定乳液 pH。

(2) 固含量测定: 在已称好的铝箔中加入 0.5 g 左右试样(精确至 0.0001 g), 放在平面电炉上烘烤至恒量, 按下式计算固含量(S%):

$$S\% = \frac{(W_2 - W_0)}{(W_1 - W_0)} \times 100\%$$

式中,  $W_0$  为铝箔质量;  $W_1$  为干燥前试样和铝箔质量;  $W_2$  为干燥后试样和铝箔质量。

## 七、主要试剂及产物的物理常数

名称	缩写	摩尔质量 /(g · mol <sup>-1</sup> )	性状	密度 /(g · mL <sup>-1</sup> )	熔点 /°C	沸点 /°C
乙酸乙烯酯	VAc	86.09	无色液体	0.93	-93	71.8
聚乙酸乙烯酯	PVAc	2万~20万	无色黏稠液或淡黄色透明 玻璃状颗粒	1.19	—	—
聚乙烯醇-1799	PVA	7万~14万	白色片状、絮状或粉末状固体	1.27~1.31	230~240	—

## 八、思考题

- (1) 乙酸乙烯酯乳液聚合体系与理想乳液聚合体系有何不同?
- (2) 如何从聚合物中分离出固体聚合物?
- (3) 为什么要严格控制单体滴加速率和聚合反应温度?
- (4) 聚乙酸乙烯酯乳液有何用途?
- (5) 市售的乙酸乙烯酯单体一般需要蒸馏后才容易发生聚合反应, 为什么?

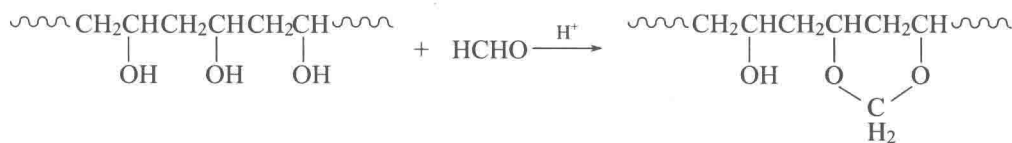
## 实验四 聚乙烯醇缩甲醛胶水的制备(7学时)

### 一、实验目的

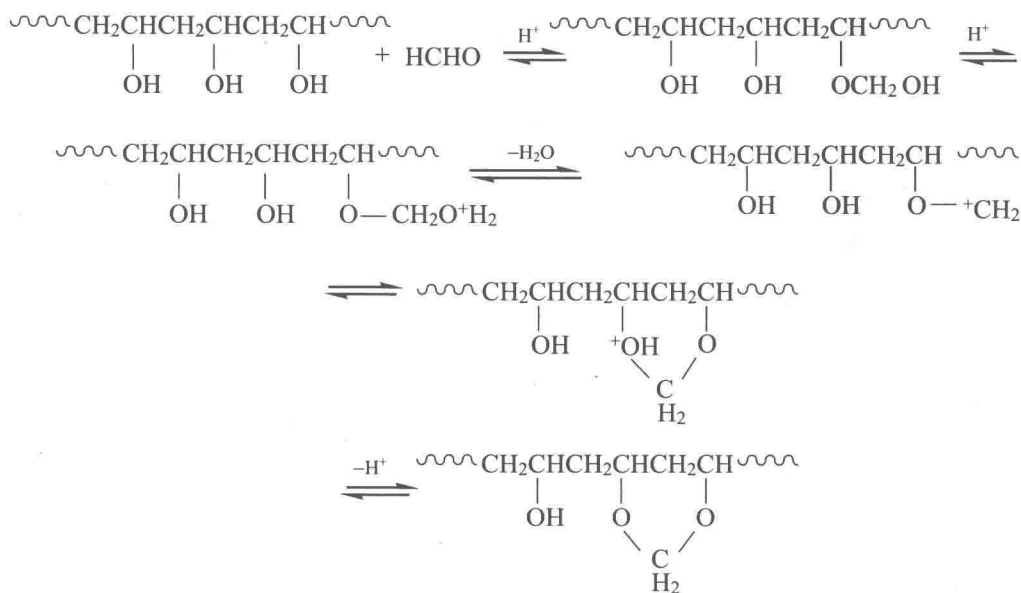
- (1) 了解聚合物化学反应的基本特征。
- (2) 掌握由聚乙烯醇制备聚乙烯醇缩甲醛胶水的方法。

## 二、实验原理

聚乙烯醇(PVA)与甲醛在  $H^+$  的催化作用下发生缩合反应:

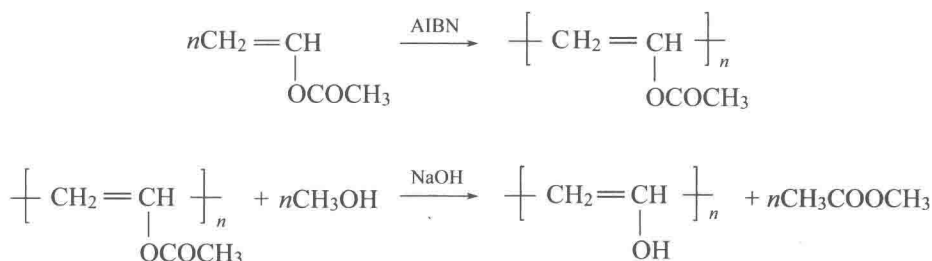


聚乙烯醇与甲醛的缩合反应是步进行的,首先形成半缩醛,且在  $H^+$  存在下转化成碳正离子,然后与羟基作用而得缩醛:



聚乙烯醇缩甲醛胶水最初只是代替浆糊及动植物胶、文具胶等使用,20世纪70年代开始用于民用建设,此后又应用于壁纸、玻璃、瓷砖等的粘贴,目前作为胶黏剂也广泛应用于内外墙涂料、水泥地面涂料的基料等。

本实验先通过自由基溶液聚合制备聚乙酸乙烯酯,然后水解得到聚乙烯醇,再将聚乙烯醇与甲醛缩合制备胶水。制备聚乙烯醇的反应原理如下:



### 三、试剂与仪器

#### 1. 试剂

甲醇(分析纯),偶氮二异丁腈(重结晶纯化两次),乙酸乙烯酯(减压蒸馏),丙酮(分析纯),去离子水,NaOH/甲醇溶液(5%),甲醛水溶液(37%),盐酸溶液( $V_{\text{盐酸}} : V_{\text{水}} = 1 : 4$ ),NaOH水溶液(8%)。

#### 2. 仪器

三颈烧瓶(250 mL),圆底烧瓶(250 mL),烧杯(200 mL),量筒(25 mL、100 mL),移液管(1 mL、5 mL),温度计(100 °C),球形冷凝管,玻璃棒,pH试纸,滤纸,抽滤瓶,布氏漏斗,电动搅拌器。

### 四、实验装置

实验装置如图 6-2 所示。

### 五、实验内容

#### 1. 聚乙烯醇的制备

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的 250 mL 三颈烧瓶中加入 25 mL 甲醇,再加入 0.04~0.05 g 偶氮二异丁腈(单体质量的 0.1%),开启搅拌器,调节转速在  $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  左右,待偶氮二异丁腈完全溶解后,反应瓶中加入 45 mL 乙酸乙烯酯,升温,控制反应液温度为  $75 \sim 77 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,注意观察体系黏度的变化,反应 3 h。停止反应,向反应液中加入 10 mL 丙酮,搅拌使聚乙酸乙烯酯溶解。取一只 250 mL 烧杯,加入约 100 mL 蒸馏水,将聚合物的丙酮溶液缓缓加入蒸馏水,边加边快速搅拌,聚合物以白色沉淀形式析出,干燥。取 15 g 干燥的聚乙酸乙烯酯,加入 100 mL 甲醇,搅拌使聚合物溶解。待聚合物充分溶解后, $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下缓缓滴加 5%的 NaOH/甲醇溶液 25 mL(约 1 滴/2 s),仔细观察反应体系,1.5 h 后继续加入 10 mL 5%的 NaOH/甲醇溶液,继续反应 1 h。反应结束后将产品聚乙烯醇分离,甲醇洗涤 3 次(每次 15 mL)。产品放在表面皿上,散开,自然干燥至恒量。

#### 2. 聚乙烯醇缩甲醛胶水的制备

在 250 mL 三颈烧瓶中加入步骤 1 制备的聚乙烯醇及适量去离子水(聚乙烯醇质量的 10 倍),水浴加热至  $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,搅拌。待聚乙烯醇全部溶解后,将温度降至  $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,加入盐酸溶液(1 : 4) 0.5 mL,调节反应体系的 pH 为 1~3,再加入 3 mL 甲醛水溶液(37%),维持  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,搅拌反应 40~60 min。体系逐渐变稠,可取少许用纸试验其黏结性。当有满意的黏结性后立即加入 1.5 mL 8%的 NaOH 水溶液,调节反应体系的 pH 为 8~9,冷却后将无色透明黏稠的液体从三颈烧瓶中倒出,即聚乙烯醇缩甲醛胶水。

## 六、注意事项

(1) 整个反应过程中搅拌要充分均匀,当体系变黏稠出现气泡或有絮状物产生时应马上加入 NaOH 溶液,终止反应。

(2) 工业上生产胶水时,为了降低游离甲醛的含量,常在 pH 调整至 7~8 后加入少量尿素,发生脲醛化反应。

## 七、思考题

- (1) 如何加速聚乙烯醇的溶解?
- (2) 最后加入 NaOH 的作用是什么?

## 实验五 酚醛树脂的合成(5 学时)

### 一、实验目的

- (1) 了解缩聚反应的特点及反应条件对产物性能的影响。
- (2) 学习酚醛树脂中甲醛含量的测定方法。

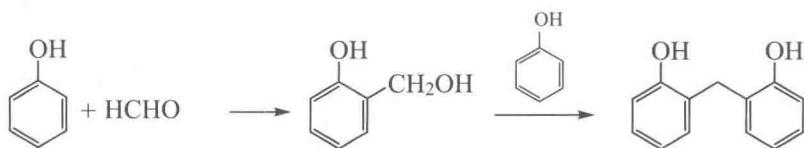
### 二、实验原理

酚醛树脂是世界上最早人工合成和工业化生产的一类合成树脂,因原料易得、生产工艺简单、力学强度较高、耐热性好、难燃、低毒、低发烟,可与其他多种聚合物共混,实现高性能化而广泛应用于航空航天、汽车、电子、机械、交通运输等国民经济各个领域。

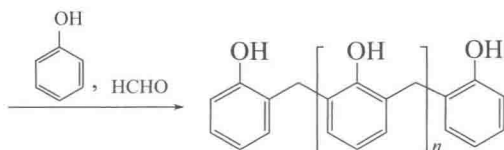
#### 1. 酚醛树脂的合成

酚醛树脂的合成反应分为两步,首先是苯酚与甲醛的加成反应,然后是缩聚反应。

本实验是在酸性催化剂存在下,甲醛与过量苯酚缩聚得到热塑性酚醛树脂,反应式如下:



继续反应生成线形大分子:





线形酚醛树脂的摩尔质量一般在  $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  以下,聚合度为 4~10。

## 2. 甲醛含量的测定

参照中华人民共和国化工行业标准 HG/T 2622—1994《酚醛树脂中游离甲醛含量的测定》方法,即试样在水溶液或有机溶液中,甲醛与盐酸羟胺进行脎化,用氢氧化钠溶液通过电位滴定,回滴反应生成的盐酸,测定酚醛树脂中游离甲醛的含量。

## 三、试剂与仪器

### 1. 试剂

苯酚(分析纯),甲醛(分析纯),盐酸(分析纯),氢氧化钠标准溶液( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),盐酸羟胺溶液(10%),甲醇(分析纯),异丙醇(分析纯)。

### 2. 仪器

三颈烧瓶(250 mL),温度计( $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ),量筒(50 mL),移液管(1 mL),锥形瓶(250 mL),球形冷凝管,蒸发皿,表面皿,烧杯(200 mL),电动搅拌器,水浴锅,滴管,酸式滴定管,碱式滴定管,分析天平( $0.1 \text{ mg}$ ),pHS-3C 型酸度计。

## 四、实验内容

### 1. 酚醛树脂的合成

将 50 g 苯酚及 41 g 甲醛溶液在 250 mL 三颈烧瓶中混合,装好冷凝器及搅拌器、温度计,水浴加热,温度保持在  $(60 \pm 2) \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,加 1 mL 盐酸,反应即开始。反应 3 h 后,将反应瓶中的全部物料移至蒸发皿中,冷却后倾去上层水,下层缩合物用水洗涤数次至中性。然后用小火加热,由于有水存在,树脂在开始加热时起泡沫,当水蒸发完后,移去电热套(防止炭化),倒在表面皿上冷却,称量。

### 2. 甲醛含量的测定

将 50 mL 甲醇,或 50 mL 异丙醇和水的混合溶剂( $V_{\text{异丙醇}} : V_{\text{水}} = 3 : 1$ )加入盛有酚醛树脂(根据预计甲醛含量称取 1~5 g,准确至  $0.1 \text{ mg}$ )的烧杯中,搅拌使树脂溶解。将酸度计的电极插入溶液,用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液(针对中性树脂)或  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液(针对强碱性树脂)调节 pH 至 3.5。取约 25 mL 盐酸羟胺溶液至试样溶液中,搅拌 10 min。用  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钠标准溶液(甲醛含量低,氢氧化钠浓度小)滴定管迅速滴定到 pH 为 3.5。

空白实验:使用同样试剂,但不加试样,按照上述相同操作步骤,平行测定,进行空白实验。