

实验一 甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯的乳液共聚合

一、实验目的

- 1、了解乳液聚合的反应机理，乳液聚合体系中各组成物的作用，了解乳液的成膜机理。
- 2、熟练掌握乳液聚合方法

二、实验原理

单体在乳化剂并借助于机械搅拌作用下在水介质中分散成乳液状态进行的聚合称乳液聚合，它有聚合速度快，聚合反应平稳和聚合物分子量较大等三个特点，是自由基聚合的实施方法之一。乳液聚合体系包括单体、分散介质(水)、乳化剂、引发剂等主要组份及 pH 缓冲剂等辅助组份。乳化剂在水溶液中的浓度超过临界胶束浓度时开始形成胶束。在一般乳液聚合配方条件下，由于胶束数量极大，胶束内又增溶单体以及引发剂的水溶性，绝大部份的引发、增长是在胶束中进行，增溶胶束转变为单体—聚合乳胶粒。最终成为聚合物胶粒。

常用的乳化剂有阴离子型，阳离子型及非离子型乳化剂，阴离子型的乳化效率高，可制成细粒乳液，但乳液体系不够稳定，聚合时亦要调节pH值并经常注意pH值的变化，pH=10~20 范围内乳液比较稳定，或者乳液体系中加入缓冲剂如焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)以避免体系pH值下降，非离子型乳化剂如聚氧乙烯辛基苯基醚(OP-10)对pH值变化不敏感，因此在丙烯酸酯乳液聚合体系中往往用阴离子型及非离子型复合乳化剂。乳液聚合的反应速率及产物分子量除与反应温度、单体浓度、引发剂浓度有关外，乳胶粒的数目是一个重要因素，乳化剂的种类和用量又直接影响乳胶粒数，因此乳化剂的种类及用量会影响乳液聚合的反应速率及产物分子量。

乳液聚合在工业生产上应用广泛，丁苯、丁腈橡胶采用连续乳液法生产。直接应用胶乳的场合如水乳漆、粘结剂及纸张、皮革、织物处理剂等，更宜采用乳液聚合，聚醋酸乙烯胶乳，丙烯酸酯共聚胶乳用作涂料和粘合剂。乳液聚合颗粒很细，均匀涂在底材上，开始是一个水分散体系，随着水慢慢挥发，颗粒浓度越来越高，堆积越来越紧密，这时颗粒与颗粒之间产生毛细管现象，从而产生压力，小球在压力的作用下变形形成连续膜。

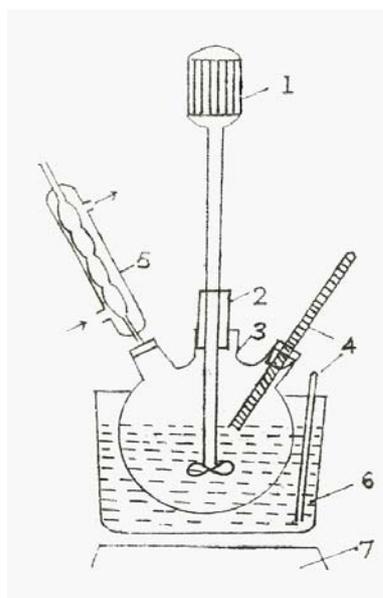
聚甲基丙烯酸酯与聚丙烯酸酯的均聚物性能上有较大差异，可根据性能及使用要求进行共聚合。本实验为甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸丁酯的乳液共聚合。反应条件不变，改变乳化剂用量，以反应一定时间后聚合物产率来简单地计算单体消失速率，考察乳液聚合中乳化剂用量对聚合速率的影响。

三、实验仪器设备及流程

| | | |
|-------|-------------------|-----|
| 三颈瓶 | 250ml | 一个 |
| 球形冷凝管 | | 一个 |
| 温度计 | 100 °C | 一支 |
| 量筒 | 10ml 100ml | 各一个 |
| 烧杯 | 50ml 600ml 1000ml | 各一个 |
| 电动搅拌器 | | 一台 |
| 调压变压器 | | 一台 |
| 电炉 | 600W | 一个 |

实验装置见图 1。

| 配方 | 重量(g) | |
|---------|-------|------|
| MMA | 14 | 10 |
| BA | 6 | 10 |
| 蒸馏水 | 80 | 80 |
| 过硫酸钾 | 0.2 | 0.2 |
| 十二烷基硫酸钠 | 0.35 | 0.35 |
| OP-10 | 0.5 | 0.5 |



1、搅拌器 2、汞封 3、三口烧瓶 4、温度计
5、冷凝管 6、水浴 7、电炉

图 1 试验装置图

四、实验操作步骤

1. 洗涤单体除去阻聚剂

2. 共聚胶乳的制备 反应在装有搅拌器、温度计、冷凝管的三口瓶中进行，先加入蒸馏水 60ml，再加乳化剂，在温水浴中搅拌，使乳化剂完全溶解，待冷却至室温后加入过硫酸钾搅拌使之完全溶解，并用剩余的 20mL 蒸馏水将附着在瓶壁的引发剂冲至瓶内。两单体混合后投入，开动搅拌。用水浴加热，升温至 80~85°C 反应，有单体回流，反应 3~4 小时。回流减弱后升温至 95°C 左右保持半小时，反应即完成。冷却至室温，取样测固含量。

3. 乳液的质量检验(根据需要选做)

制得的乳液，一般要进行固含量、pH 值、粘度、粒度、最低成膜温度及稳定性的检验。

- a. 固含量的测定 培养皿洗净，烘干至恒重 w_1 ，称重，在培养皿内取乳液 3g，并立即放入阻聚剂，放置烘箱中或在红外灯下烘至恒重 w_2 ，观察是否成膜，计算固含量，以实测固含量与理论固含量之比值可估算聚合转化率。
- b. 乳液中未反应单体的测定 溴值法测定乳液中未反应的单体，具体方法见实验讲义，根据未反应单体的含量也可估算聚合转化率。
- c. 稳定性的测定 离心管洗净、烘干、称重，取样品 1g 在离心管中稀释至 10ml，放在离心沉淀器中以 3500 转 / 分速度沉淀半小时，取出倒去溶液，用蒸馏水冲洗二次再放入烘箱内干燥，至水分完全挥发称重，干燥沉淀物占样品的百分率即为乳液对水的稳定性。

五、数据处理

$$\text{实测固含量} = \frac{w_2 - w_1}{3} \times 100\%$$

$$\text{转化率} = \frac{\text{实测固含量}}{\text{理论固含量 (20\%)}} \times 100\%$$

六、分析讨论题

- 1、讨论乳液聚合中乳化剂的作用，乳化剂的浓度对聚合速率和产物分子量有何影响？
- 2、保持乳液体系的稳定应采取哪些措施？
- 3、实验操作应注意哪些问题？
- 4、计算本实验所得乳液的固含量，并估算聚合转化率。

(执笔人：方显力)