

四川大学高分子学院本科专业试验

苯-丙乳液的合成

1.1磺酸型阳离子交换树脂聚苯乙烯的制备

实验目的：

通过本实验掌握乳液聚合的实验方法和乳液聚合特点；

外墙涂料的制备和质量检测。

1.2 实验原理

- 乳液聚合大体分为三个阶段：
- 第一阶段——聚合物微粒生成期。反应体系中的水溶性引发剂分子受热分解生成自由基。由于反应体系中胶束微粒的数目，包括单体增溶的胶束。仅为单体液滴数目的一百万倍左右，而且比表面积非常大，所以引发剂自由基立即被胶束所吸附而进入。此阶段中聚合物微粒不断增大的数目未增加。到单体转化率入胶束之内。当自由基扩散入单体的增溶胶束时，在胶束内引发单体分子进行聚合反应，而消耗的单体不断由单体液滴经过水相扩散进入胶体进行补充。使聚合链不断增长，而胶束则为生成的聚合物所膨胀，形成了单体溶胀的聚合物活性粒子，继续进行反应。直至第二个自由基扩散进入此胶束时而至链终止。
- 第二阶段——恒速期。聚合物微粒数目保持恒定，而单体继续由单体液滴进入微粒之中进行补充，聚合反应恒速进行。
- 第三阶段——降速达到60~70%时，单体液滴全部消失。剩余的单体存在于聚合物微粒之中，为聚合物所吸附或溶胀，聚合物反应速度开始逐渐下降。

1.3 试验原料

	名称	用量 ml
单体	丙烯酸丁酯	50g
	苯乙烯	30g
	甲基丙烯酸甲酯	8g
	丙烯酸	2g
引发剂	过硫酸钾	0.5g
	去离子水	30g
缓冲剂	碳酸氢钠	0.3g
	去离子水	10g
乳化剂	MS-1	4g
	OP~10	4g
	去离子水	100ml
PH值调节	氨水	适量

1.4 实验仪器

序号	名称	规格	数量
1	24#磨口三颈瓶	500ml	1个
2	Y型管		1个
3	搅拌电机及搅拌器		1台
4	滴液漏斗		2个
5	温度计	0~150°C	1支
6	综合控温仪		1台
7	水浴锅		1个
10	烧杯 量筒	400ml 100ml	各 1个

1.5 实验步骤

称取100g无离子水及配方量的复合乳化剂, 倒入三颈瓶中, 搅拌器并升温到40℃, 保持15分钟。再将各单体混合均匀后倒入三颈瓶中进行预乳化20分钟。从三颈瓶中取出100ml预乳化液. 倒入滴液漏斗中备用。然加热, 升温到50℃时, 加入2ml缓冲液, 8ml引发剂溶液, 继续升温到75℃左右, 待“兰相”出现后, 保持15分钟, 然后再升温到84-86℃并保持, 开始滴加预乳化液. 控制在80分钟左右滴完, 在滴加过程中每隔20分钟补加引发剂液4ml及缓冲液2ml。滴完预乳化液后升温到88~90℃再加入剩余的引发剂液和缓冲剂液, 在此温度下保温3小时, 最后降温到40℃, 用氨水调PH到7.5左右, 出料过滤。

1.6 主要影响因素

浮化剂

液态单体在引发剂作用下经乳液聚合转变为呈胶体分散高聚物的过程, 关键是水相中存在有乳化剂。乳化剂多数用阴离子型乳化剂和非离子型乳化剂. 实践中有时把二者合并使用, 乳化效果和稳定性比用单独一种好。

反应介质

通常采用水作乳化介质, 水中的Ca、Mg可能与乳化剂作用生成不溶于水的盐, 从而降低乳化剂的效能而影响反应速度, 一般使用的无离子水要求导电在80以下。

引发剂

乳液聚合通常使用水溶性过氧化物, 过硫酸盐和过硼酸盐或氧化-还原引发体系, 本实验使用水溶性过硫酸铵作引发剂。为使反应平稳进行, 单体与引发剂按比例滴加。

搅拌速度

乳液遭受强烈搅拌时，由于粒子的碰撞速度加快，使乳化剂的电动位不足以克服碰撞时的结合力，即其效率降低，因而破乳。实验证明，随着搅拌速度加快，反应温度下降，而阻化期增长，大多数情况下，聚合过程在搅拌强度尽可能小些时进行得比较好，因为体系中保持相同的温度，又要求有足够的搅拌速度。

聚合温度

反应温度严格控制在 $86 \pm 2^\circ\text{C}$ 若高则乳液粘度高，而导致Ca稳定性所下降，反应温度不稳定，将导致乳液粘度不稳定，化学稳定性变差。

1.7 结果处理

1. 化学稳定性和机械稳定性。
2. 将苯-丙乳液用作外墙涂料成膜剂。

2. 1苯-丙乳液性能测定

1. 残余单体含量的测定:

试剂

溴化钾-溴酸钾溶液, 0.1N

6N盐酸溶液

10%碘化钾溶液

1%淀粉指示剂

0.05N标准硫代硫酸钠溶液

精确称取1~3克样品，放入已有15ml十二烷基硫酸钠溶液（0.4%）的250ml碘价瓶中（注），摇匀，加入10ml 0.1N溴酸钾溶液，然后迅速加入5ml 6N盐酸，盖上盖，摇匀后用蒸馏水封瓶口，于暗处入30分钟，取出加入10ml碘化钾溶液，立即用标准的硫代硫酸钠溶液滴定至将近终点（稻草色），加入1ml淀粉指示剂，继续滴至兰色刚消失即为终点，并作一空白试验。

残余单体X（%）按下式计算：

$$x = (V_0 - V)C * 79.9 / (1000M)$$

式中：V₀——空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积（ml）；

V₁——滴定试样所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积（ml）；

C——硫代硫酸钠标准溶液浓度（mol/L）；

M——试样重量（g）；

79.9——每摩尔1/2 (Br₂) 相当之克数。

3.1 乳液粘度测定-4号杯法

材料和仪器设备

温度计：温度范围0-50℃，分度为0.1℃

秒表：分度为0.2秒

量杯：150-200ML

深-4号杯

3.2 测定方法

试验前须用软布将4号杯内部擦拭干净，在空气中干燥或用冷风吹干，对光观察粘度计漏嘴应清洁。调整水平螺钉，使粘度计处于水平位置，在粘度计漏嘴下面放置150ml烧杯，用手堵住漏嘴孔，将试样倒满杯内，用玻棒将气泡和多余的试样刮掉。然后松开手指，使试样流出。同时立即开动秒表，当试样流完停止秒表，试样从杯中流出的全部时间(秒)即为试样的条件粘度，重测一次，两次测定值之差不应大于平均值的3%。测定时试样温度可按不同产品的标准规定，如 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

4.1 乳液粘度测定-旋转粘度计测定粘度法

(1) 仪器

ND3-1型旋转粘度计

(2) 测试方法

选择适当的量筒，装一定的乳液，将转子完全浸入量筒的乳液中，开启电动搅拌带动转子，使转子在乳液中旋转20-30秒，待指针趋于稳定时，按下指针控制杆，关闭电机，直接在读数窗读数，再从粘度计上方标有的特定系数，即为试样的粘度。

试验中，试样温度控制在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

平行试验二次，二次误差不大于5%，其结果取其算术平均值。