

实验4 醋酸乙烯酯的乳液聚合

一、目的要求

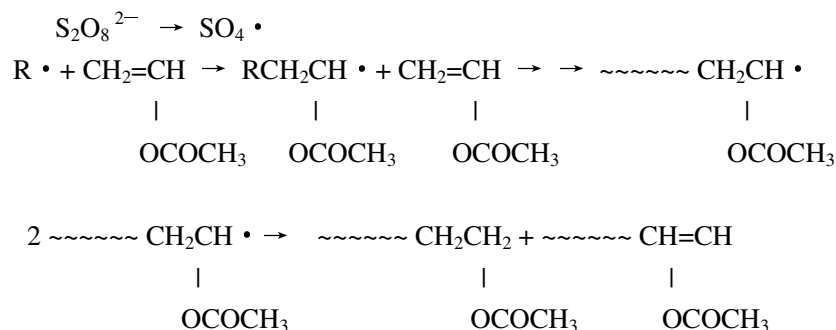
- 1、掌握实验室制备聚醋酸乙烯酯乳液的方法。
- 2、了解乳液聚合的配方及乳液聚合中各个组分的作用。
- 3、参照实验现象对乳液聚合各个过程的特点进行对比、认证。

二、基本原理

在乳液聚合中,有两种粒子成核过程,即胶束成核和均相成核。醋酸乙烯酯是水溶性较大的单体,28℃时在水中的溶解度为2.5%,因此它主要以均相成核形成乳胶粒。所谓均相成核即水相聚合生成的短链自由基在水相中沉淀出来,沉淀粒子从水相和单体液滴吸附乳化剂分子而稳定,接着又扩散入单体,形成乳胶粒的过程。

醋酸乙烯酯乳液聚合最常用的乳化剂是非离子型乳化剂聚乙烯醇。聚乙烯醇主要起保护胶体作用,防止粒子相互合并。由于其不带电荷,对环境和介质的PH值不敏感,但是形成的乳胶粒较大。而阴离子型乳化剂,如烷基磺酸钠 RSO_3Na ($\text{R}=\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$)或烷基苯磺酸钠 RPhSO_3Na ($\text{R}=\text{C}_7-\text{C}_{14}$),由于乳胶粒外负电荷的相互排斥作用,使乳液具有较大的稳定性,形成的乳胶粒子小,乳液粘度大。本实验将非离子型乳化剂和离子型乳化剂按一定比例混合使用,以提高乳化效果和乳液的稳定性。非离子型乳化剂使用聚乙烯醇和OP-10,主要起保护胶体作用;而离子型乳化剂选用十二烷基磺酸钠,可减小粒径,提高乳液的稳定性。

醋酸乙烯酯胶乳广泛应用于建材纺织涂料等领域,主要作为粘合剂使用,既要具有较好的粘接性,而且要求粘度低,固含量高,乳液稳定。聚合反应采用过硫酸盐为引发剂,按自由基聚合的反应历程进行聚合,主要的聚合反应式如下:



为使反应平稳进行,单体和引发剂均需分批加入。本实验分两步加料反应。第一步加入少许的单体、引发剂和乳化剂进行预聚合,可生成颗粒很小的乳胶粒子。第二步,继续滴加单体和引发剂,在一定的搅拌条件下使其在原来形成的乳胶粒子上继续长大。由此得到的乳胶粒子,不仅粒度较大,而且粒度分布均匀。这样保证了胶乳在高固含量的情况下,仍具有较低的粘度。

三、主要试剂和仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	醋酸乙烯酯	聚合级	64.2ml
乳化剂	聚乙烯醇	工业级(1788号)	5.0g
	十二烷基磺酸钠	AR	1.0g

	OP-10	工业级（20%水溶液）	5ml
引发剂	过硫酸铵	AR（20%水溶液）	5ml
邻苯二甲酸二丁酯	AR		5ml
去离子水			90ml

1、 主要仪器

四口瓶 250ml 一只、冷凝器一只、 温度计一支、搅拌器一套、滴液 漏斗 100ml 一只、加热水浴一套

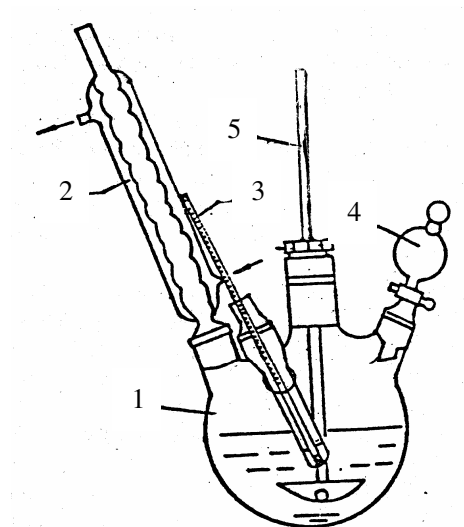


图 2-3 乳液聚合装置

- 1、四口瓶 2、球型冷凝管 3、温度计
4、漏斗 5、搅拌马达及搅拌器

四、实验步骤

1、实验装置如图，四口瓶中装好搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗和温度计。根据配方准确量取各种试剂。首先加入 5.0g 聚乙烯醇和 90ml 去离子水。开动搅拌，加热水浴，使温度升至 80℃，将聚乙烯醇完全溶解。

2、降温至 68-70℃，依次加入 1g 十二烷基磺酸钠、5ml 的 OP-10、2.5ml 引发剂和 21.4ml 醋酸乙烯。反应 30min 后，加入另一半引发剂，并开始滴加剩余单体 42.8ml。滴加速度控制在 30-40 滴/min，滴加时注意控制反应温度不变。

3、单体滴加完后，继续反应 0.5h，再加入 5.0ml 邻苯二甲酸二丁酯，搅拌 20min。

4、将反应体系降至室温，出料。

五、实验拓展

1、 固含量测定

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

$$\text{固含量} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0}$$

式中：W₀ 铝箔重； W₁ 干燥前试样重+铝箔重； W₂ 干燥后试样重+铝箔重；

2、 转化率的测定

$$\text{转化率} = \frac{W_c - S \times \frac{W_b}{W_a}}{G \times \frac{W_b}{W_a}} \times 100\%$$

式中： W_c 取样干固含量； S 实验中加入的乳化剂、引发剂、增塑剂总重量

W_a 四口瓶内乳液体系总重量； W_b 取样湿重量

G 实验中醋酸乙烯酯单体加入总重量

六、结果与讨论

- 1、醋酸乙烯乳液聚合体系与理想的乳液聚合体系有何不同
- 2、如何从聚合物乳液中分离出固体聚合物？
- 3、为什么要严格控制单体滴加速度和聚合反应温度？

七、背景知识

1、醋酸乙烯酯 无色液体。性易变。不溶于水。沸点 71-73℃。高度易燃，应远离火种存放。使用时应避免吸入蒸气。

2、醋酸乙烯酯的聚合可采用溶液、乳液、本体等聚合方法。采用何种方法决定于产物的用途。如果作为涂料或粘合剂，多采用乳液聚合方法。聚醋酸乙烯酯胶乳具有水基漆的优点，即粘度较小，而分子量较大，不用易燃的有机溶剂。作为粘合剂时（俗称白胶），无论木材纸张织物均可使用。如果要进一步醇解制备聚乙烯醇，则采用溶液聚合，这就是维尼纶合成纤维工业所采用的方法。

3、醋酸乙烯酯的均聚物，玻璃化温度约为 28℃，低温下发脆，为此，常采用外加增塑剂的方法改进使用性能，也可采用与具有柔性的单体共聚的方法，如与丙烯酸酯共聚。