

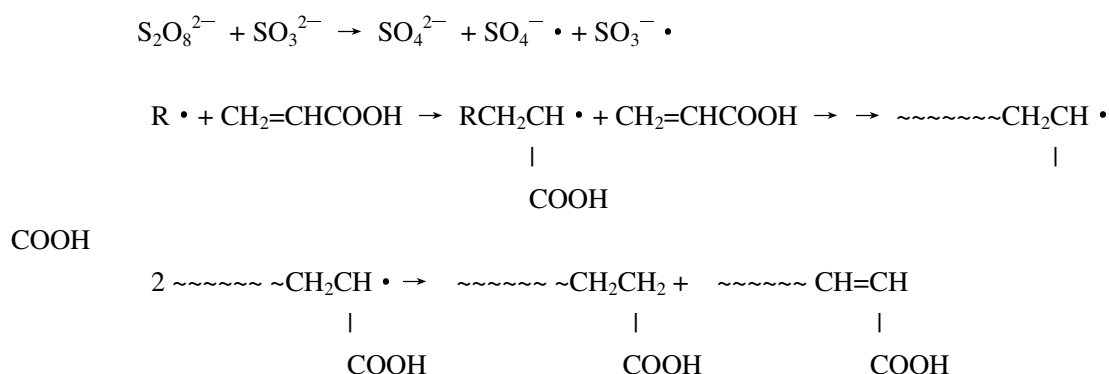
实验3 丙烯酸的反相悬浮聚合

一、目的要求

- 1、了解丙烯酸自由基聚合的基本原理。
- 2、了解反相悬浮聚合的机理、体系组成及作用。
- 3、了解反相悬浮聚合的工艺特点、掌握反相悬浮聚合的基本实验操作方法。

二、基本原理

本实验采用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaHSO}_3$ 氧化-还原引发体系进行丙烯酸的自由基聚合。主要反应式为：



本实验采用反相悬浮聚合。关于油溶性单体的悬浮聚合原理,在实验2中已有详尽论述。很明显,对于像丙烯酸这样的水溶性单体,如要采用悬浮聚合法合成,则不宜再用水做分散介质,而要选用与水溶性单体不互溶的油溶性溶剂做分散介质。相应地,引发剂也应选用水溶性的,以保证在水溶性单体小液滴内引发剂与单体进行均相聚合反应。与实验2中常规的悬浮聚合体系相对应,人们习惯上将上述聚合方法称为反相悬浮聚合。除上述体系组成的不同外,在悬浮剂的选择上亦有一定的差别。对于正常的悬浮聚合体系,一般选择非离子型的水溶性高分子化合物,如聚乙烯醇、明胶等,或非水溶性无机粉末为悬浮剂。对于油包水型的反相悬浮聚合体系,上述悬浮剂对水溶性液滴的保护则要弱的多,为此,反相悬浮聚合多采用复合型悬浮剂,即加入一些保护作用更强的HLB值为3~6的油包水型乳化剂组成复合型悬浮剂或只用上述乳化剂做悬浮剂。总体看,反相悬浮聚合的基本特点与正常的悬浮聚合相似,可参照正常悬浮聚合进行配方设计、反应条件确定和聚合工艺控制。

三、主要试剂和仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体:	丙烯酸	聚合级	12.6 g
水溶性引发剂:	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaHSO}_3$	AR	0.02 mol – 0.01 mol
悬浮剂:	Span60	CP	1.75 g
分散介质:	环己烷	CP	85 ml

2、主要仪器

三口瓶 (250 ml)、球型冷凝管、恒温水浴、搅拌马达及搅拌器、温度计 (0~100°C)、

锥形瓶（50ml）、移液管（15ml）。

四、实验步骤

1、按图 2-2（见实验 2）安装好聚合反应装置，要求安装规范、搅拌器转动自如。

2、用分析天平准确称取 1.75g Span60，放入三口瓶中。加入 50ml 环己烷，通冷凝水，开动搅拌，升温至 40℃，直至 Span60 完全溶解。

3、用分析天平准确称取 $K_2S_2O_8$ 5.4g， $NaHSO_3$ 1.2g 放于 50ml 锥形瓶中，用移液管移取丙烯酸 12ml，加入到锥形瓶中，轻轻摇动，待引发剂完全溶解于丙烯酸中后将溶液倒入三口瓶，再用 35ml 环己烷冲洗三口瓶后，将环己烷倒入三口瓶。

4、通冷凝水，维持搅拌转速恒定，升温至 45℃，开始聚合反应。

与正常的悬浮聚合相同，在整个聚合反应过程中，既要控制好反应温度，又要控制好搅拌速度。反应进行一个多小时后，体系中分散的颗粒由于转化度的增加而变得发粘，这时搅拌度的微小变化（忽快忽慢或停止）都会导致颗粒粘在一起，或自结成块、或粘在搅拌上，致使反应失败。

反应 2.5h 后，升温至 55℃ 继续反应 0.5h，结束反应。

5、维持搅拌原有转速，停止加热，将恒温水浴中热水换为冷水，将反应体系冷却至室温后停止搅拌。

6、产品用布氏漏斗滤干，再用环己烷洗涤数次，洗去颗粒表面的分散剂，在通风情况下干燥，称重并计算产率。

7、回收布氏漏斗中的环己烷。

五、实验拓展

1、一点法测定聚合物粘均分子量

原理 对于线型柔性链高聚物，在良溶剂中如果存在 $\kappa = 1/3$ 且 $\kappa + \beta = 1/2$ ，则：

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{\frac{1}{2}}}{C}$$

$$[\eta] = 3.38 \times 10^{-3} M^{0.43}$$

试样配制 准确称取 0.02 克干燥后的聚丙烯酸于 50ml 容量瓶中，加蒸馏水溶解并稀释至刻度。将聚丙烯酸水溶液和 4N 的 NaOH 溶液各取 25ml 混合均匀，放置 10min 后置于恒温水浴中（30℃±0.05℃）备用待测。

流出时间测定 选用 1.00 mol/L 的氯化钠溶液在 30℃ 的流经时间为 100~130s 范围内的乌氏粘度计，用待测的聚丙烯酸试样溶液 10ml 左右润洗乌氏粘度计 3 次，倒掉润洗液。取 10ml 左右聚丙烯酸试样溶液加入乌氏粘度计，将乌氏粘度计放入 30℃（±0.05℃）的恒温水浴中，恒温 15min，分别测定试样的流经时间（t，s）和 1.00 mol/L 的氯化钠溶液的流经时间（ t_0 ，s）。则试样溶液的相对粘度为：

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

2、应用实验

聚丙烯酸可用作絮凝剂。其作用的一般性原理是，溶解于水中的高分子链可同时吸附多个悬浮在水中的微粒表面，通过“架桥”方式将两个或多个微粒联在一起，从而导致微粒聚

沉，即絮凝。

准确称取 0.02 克干燥后的聚丙烯酸溶解在 50ml 无离子水中；

称取 25g 泥土，在 250ml 量筒内配制成 240ml 的自来水溶液，搅拌后迅速加入聚丙烯酸水溶液 6ml，补充自来水到 250ml 刻度处摇匀静置。

记录开始静置至溶液分层所需时间 t_1 和溶液澄清所需时间 t_2 。

与不加聚丙烯酸水溶液泥土水溶液静置至溶液分层所需时间 t_1' 和溶液澄清所需时间 t_2' 对比，分析絮凝效果。

3、如将丙烯酸（或聚丙烯酸）与氢氧化钠反应，则可制成聚丙烯酸盐，同样为一种性能优异的凝聚剂。

六、结果与讨论

- 1、对比反相悬浮聚合与正常悬浮聚合的体系组成、作用原理。
- 2、根据实验现象与纪录，讨论反相悬浮聚合的机理与工艺控制特点。
- 3、参比此体系，再设计一个采用反相悬浮聚合法合成聚丙烯酸的体系。
- 4、参照本实验设计两个合成聚丙烯酸钠的实验。

七、背景知识

1、丙烯酸 无色液体，有刺激气味。比重 1.05，熔点 12.1°C ，沸点 140.9°C 。酸性较强，有腐蚀性。溶于水、乙醇和乙醚，化学性质活泼。

2、丙烯酸类聚合物主要包括聚丙烯酸（盐）、聚甲基丙烯酸（盐）及其共聚物，是一类很重要的水溶性高分子。这类聚合物不管是酸的形式、盐的形式、还是含有酯基的聚合物，都是很有价值的化学品或助剂。

丙烯酸聚合物由于可以溶于水，因此可作为增稠剂广泛用于需要提高水溶液粘度的场合，如加入水-乙二醇混合物，可增大液体粘度以代替石油润滑剂；加入涂料以调节乳胶漆的粘度等。丙烯酸类聚合物的另一大用途是做絮凝剂，用于污水处理、食品添加剂等。丙烯酸-丙烯酰胺类共聚物作为悬浮分散剂可广泛用于采油，如配制钻探用泥浆、注入油层以提高采油率等。利用丙烯酸聚合物有很好成膜性的特点，可用于纺织、皮革、印刷等领域。此外，低分子量的丙烯酸聚合物可作为助洗剂制备无磷洗衣粉，交联后做高吸水树脂等。

3、丙烯酸聚合物可通过多种方法制备。除本实验采用的反相悬浮聚合法外，工业上多采用水溶液聚合法，最简单的配方是 10 份单体、90 份水、0.2 份水溶性引发剂（如制备低分子量的可加 1.5 份水溶性引发剂）。此外，也可通过聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈等聚合物的水解来制备。