

膨脹計測定乳液聚合反應速度的簡便方法

王秀崗 葛增蓀 胡亞東

(中國科學院化學研究所)

當單體轉化為聚合物時，由於二者的密度不同，體積將發生變化。根據體積的變化可以計算反應的轉化率。從此，可以測定聚合反應的速度。這種方法過去曾廣泛地被應用於研究本體聚合反應及溶液聚合反應的動力學工作中。乳液聚合反應因為體系比較複雜，用膨脹計法測定反應速度其裝置也須要特殊設計。T. И. Юрженко^[1]的設計比較適用，我們實驗室曾將這個設計加以簡化，在較長時期的應用中比較滿意。現在將這個實驗方法介紹如下，可供一般研究乳液聚合反應或教學實驗的參考。

膨脹計的構造 如圖 1。共分 A, B, C 三部分：

1. 帶刻度的毛細管部分 A。毛細管的長度及其直徑是根據實驗條件而決定的。一般用 1 毫升或 2 毫升帶刻度的移液管改造而成。與三角瓶 B 相聯的磨口係極細砂磨口，要求完全不透氣。最下部的彎鉤應伸入到三角瓶 B 的底部，距瓶底約 0.8 厘米至 1 厘米，以不影響磁鐵棒 C 的轉動為限。

2. 三角瓶 B。瓶底直徑約 4—5 厘米，瓶高約 5—6 厘米(磨口部分不計在內)，其體積一般為 20—60 毫升，主要由聚合體系的油相和水相比例來決定。一般油相與水相比例小於 4 時，常用 20—40 毫升的三角瓶。大於 4 時，常用 40—60 毫升的三角瓶。

3. 電磁攪拌棒 C。可用直徑 2 毫米長約 3 厘米的鐵絲封於玻璃管中製造而成。

聚合反應速度測定的手續及實例 在體積約 30 毫升已知重量的 B 中放入一大小適宜已知重量的攪拌棒 C。加入所需重量的水相(包括水，乳化劑，引發劑等)。在 10°C 以下減壓使溶在水相中的空氣抽出，或先將水相置燒杯中加熱至 90°C 左右趕去所溶空氣，然後倒入三角瓶 B 中，再行減壓抽去最後一部溶解的空氣。空氣排除的程度與聚合反應的誘導期成反比。我們一般可控制苯乙烯的聚合誘導期在 2 分鐘左右。抽氣裝置如圖 2，用真空

乾燥器或過濾器改裝而成。抽氣當無氣泡產生時，關閉抽氣活塞，然後把油相(如苯乙烯)經分液漏斗加到三角瓶 B 中至滿為止。此時將 B 自過濾器中取出，將盛有水的已知重量的毛細管 A 接到 B 上。將擠出的過量單體擦淨，磨口要連接緊密。為避免聚合後磨口不易打開可塗少量硅潤滑油於磨口處。稱重，至 0.01 克(或 0.001 克)，則所加入單體的重量可以得出。根據單體在聚合溫度時的密度可以求出單體在此溫度時的體積。把膨脹計放入底部有電磁攪拌器的小型玻璃(或銅)恆溫水槽中，水槽溫度變化範圍在 $\pm 0.02^\circ$ 左右。此時，毛細管 A 中的液面由於水槽溫度較高因而上升，到不再膨脹時開動電磁攪拌器。由於攪拌棒轉動使油相及水相相混合成乳狀液。由於單體的增溶溶解度不同，毛細管 A 中液面稍有下降，可用毛細管滴管加水到 A 中使液面達刻度

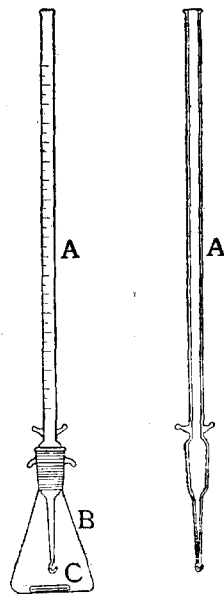


圖 1. 膨脹計詳圖
A—刻度毛細管；
B—三角瓶；
C—磁鐵攪拌棒。

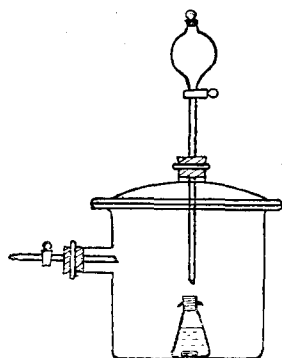


圖 2. 抽氣裝置

爲 0 處。此時可開始記錄體積收縮的情況。水面下降的體積可直接換算成轉化率，計算方法如下：

$$C\% = \frac{V'}{V} \times 100 \quad (1)$$

V' —反應不同時間體積的收縮，從膨脹中直接讀出。 V —單體 100% 轉化爲聚合物時收縮的體積。

$$V = V_M - V_M \frac{d_1}{d_2} \quad (2)$$

V_M —單體在一定溫度時的體積。 d_1 —單體密度。 d_2 —聚合體密度。

下面介紹苯乙烯乳液聚合的例子，反應情況如下*：

苯乙烯	油酸鈉	水	$K_2S_2O_8$	溫度
9.30 克	0.15 克	30.00 克	0.03 克	50°C

根據苯乙烯在 50°C 時的密度 $d_1 = 0.88$ 可計算 9.30 克苯乙烯的體積 $V_M = \frac{9.30}{0.88} = 10.57$ 毫升。聚苯乙烯的密度爲 $d_2 = 1.05$ 。根據方程式(2)即可計算 V ，

$$V = 10.57 - 10.57 \times \frac{0.88}{1.05} = 1.71$$

從 V 值及各反應時間從膨脹計讀得的體積收縮值可按(1)式計算轉化率。

圖 3 是根據表 1 的數據畫出的反應速度。

共聚合反應也可以用膨脹計法測定。但轉化率不能根據聚合物密度計算，因爲共聚物的密度因其組成變化而不同。轉化率是用聚合物重量來計算的。

表 1 苯乙烯聚合時體積收縮情況

反應時間 (分)	收縮體積 (毫升)	轉化率 (%)
0	0	0
2	0.03	1.8
4	0.16	9.4
7	0.37	21.6
10	0.57	33.3
15	0.81	47.4
20	0.97	56.7
25	1.08	63.8
31	1.17	68.4

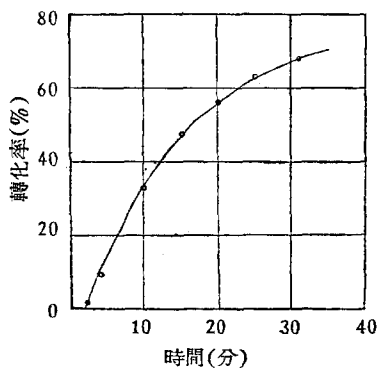


圖 3.

膨脹計法測量聚合反應速度是個比較簡便的方法，在要求不太高的情況下，所得數據供一般動力學處理是足夠的。

參 考 文 獻

[1] Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, Заводская лаб., 205, 1955.