

浙江大学实验报告

专业：化学工程与工艺

姓名：虞

学号：320

日期：2023.3.31

地点：化2

课程名称：化工专业实验 实验名称：PVC 抗冲改性剂 ACR 的制备与性能

同组学生姓名：蒋、沈

一. 实验目的和要求

- 1.掌握丙烯酸酯类单体精制的基本方法。
- 2.掌握乳液聚合的基本实验技能，了解乳液聚合体系的组成的特点聚合原理，观察乳液聚合的实验现象。
- 3.掌握 ACR 改性 PVC 的原理和方法。

二. 实验内容和原理

1.乳液聚合

乳液聚合是指在机械搅拌下或者剧烈震荡下，用乳化剂使不溶或者微溶于水的单体分散在介质（如水）中，形成乳液，在水溶性引发剂的引发下进行的聚合反应。由于“隔离效应”作用，乳液聚合可以在不降低聚合速率的条件下，同时获得较高的分子量，并且具有散热容易、温度易控制、工艺简单、无污染、容易连续化生产、聚合产品可以直接使用等优点，在工业得到了广泛的应用。

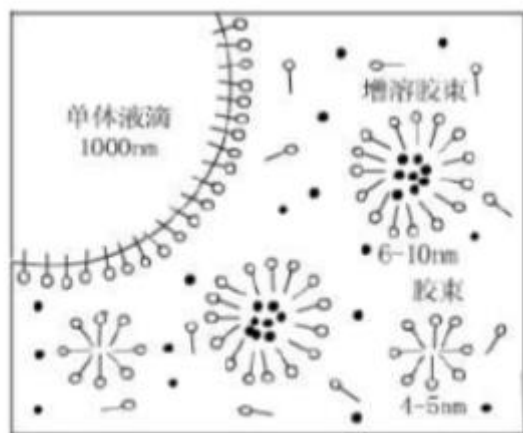


图-1 乳液聚合体系示意图

在乳液聚合中，单体是以较大的单体液滴和较小的增溶胶束的形式分散在水中，由于胶束的比表面积比液滴要大百倍，更有利于捕捉水相中的初级自由基和短链自由基，因而聚合反应不是发生在单体液滴中，而是主要发生在增溶胶束中，从而形成 M/P（单体/聚合物）乳胶粒。在每个 M/P 乳胶粒中仅含一个自由基，因此聚合反应速率主要取决于乳胶粒子的数目。乳液聚合分为三个阶段：（1）成核阶段：从聚合开始到胶束全部消失，随着乳胶粒数目的不断增加，聚合反应速率递增。（2）粒子成长阶段：从胶束消失开始到单体液滴消失为止，此阶段乳胶粒数目保持恒定，单体液滴不断向乳胶粒

提供单体以维持其单体浓度的稳定，聚合速率基本保持不变。（3）减速阶段：从单体液滴消失开始到聚合结束。

常规乳液聚合体系主要是由微溶于水或不溶于水的单体、水、水溶性引发剂、水溶性乳化剂四部分组成。

乳化剂是乳液聚合的重要组成部分，常用乳化剂是水溶性阴离子表面活性剂，其作用之一一是使单体乳化成微小液滴，成为稳定的乳液。更重要的是超过某一临界浓度（CMC）以后，乳化剂分子聚集成胶束，成为引发聚合的场所。乳化剂之所以能够起到乳化作用，是因为乳化剂分子由亲水的极性基团和疏水（亲油）的非极性基团组成。对同一乳化剂而言，乳化剂的浓度越大，粒径大小分布越窄，并且阴离子乳化剂与非离子型乳化剂配合使用可以使聚合

物乳胶粒子粒径分布更窄。

引发剂除单一的过硫酸盐外，许多场合还采用氧化还原引发体系，除了主还原剂外，还有副还原剂，有时另加络合剂。

因大多数乳胶体对氢离子浓度很敏感，为了使乳胶稳定，通常还需要加入一定量的 pH 调节剂。

2. 共混

共混是指共同混合，使几种材料均匀混合，以提高材料性能的物理方法，工业上典型的例子是用炼胶机将不同橡胶或橡胶与塑料均匀地混炼成胶料。通过共混可提高高分子材料的物理力学性能、加工性能，降低成本，扩大使用范围。共混是实现聚合物改性和生产高性能新材料的重要途径之一。共混产物按生产方法可分为机械共混物、化学共混物、胶乳共混物和溶液共混物。其中以机械共混物，即通过棍筒、挤出机或强力混合器将不同聚合物熔体进行混合得到的共混物占主要地位。

共混物一般是多组分多相体系，其性能取决于所含组分的性质、形态和相界面性质。选取共混体系适应考虑以下几点因素：

1) 相容性因素：

相容是共混的基本条件。两相之间良好的相容性，是两相体系共混产物具有良好性能（特别是力学性能）的前提。相容性影响共混过程的难易，相容性好的两相体系，共混过程中分散相较易分散。因此，一般应首选相容性较好的聚合物体系进行共混。

2) 结晶性因素

结晶性塑料与非结晶性塑料在性能上有明显的不同。采用不同结晶性能的聚合物进行共混，通常可以达到一些性能的互补。结晶性塑料通常具有较高的刚性和硬度，较好的耐化学药品性和耐磨性，加工流动性也相对好。结晶性塑料的缺点是较脆，且制品的成型收缩率高。非结晶性工程塑料则具有尺寸稳定性好而加工流动性较差的特点。

3) 性能的改善或引入新性能

性能因素主要是考虑共混组成之间的性能互补，或改善聚合物的某一方面性能，或者引入某种特殊的性能。

4) 价格因素

通过价格昂贵的聚合物品种与较为廉价的聚合物品种共混，在性能影响不大的前提下，使成本下降。

3. PVC 改性

聚氯乙烯（PVC）是当今世界上开发应用最早、能量消耗最低、成型方法多样和高强度、阻燃、耐候、耐化学腐蚀等性能优异的通用塑料品种之一。广泛的加工适应性赋予了 PVC 广阔的应用领域，然而 PVC 的熔体粘度大、流动性差、易热分解、成型温度范围窄、易在设备的死角处结焦分解、熔体强度低、树脂间的粘合力不高、易发生熔融破碎，而且一次加工特性以及二级加工特性也不理想、热稳定性和加工性差、不耐冲击是制约其加和应用的主要障碍。为了改善硬质 PVC 制品的这些缺点，必须添加一些加工助剂。ACR 抗冲改性剂一般是指以交联的低玻璃化温度（ T_g ）丙烯酸酯类单体聚合物为内核、以聚甲基丙烯酸甲酯等 T_g 的聚合物为壳层，具有两层或多层核—壳结构的复合聚合物。它可以有效地提高聚氯乙烯 PVC 的抗冲强度。

本实验是以丙烯酸丁酯（BA）为内核、甲基丙烯酸甲酯（MMA）为外壳、十二烷基硫酸钠和聚乙二醇辛基苯基醚（OP-10）组成的复合乳化剂、过硫酸钾（KPS）为引发剂进行乳液聚合制备出核/壳结构的聚合 ACR，并对 PVC 进行增韧改性。

三. 主要仪器设备

仪器：1000ml 分液漏斗，100ml 恒压漏斗，500ml 玻璃反应釜， $\Phi 19$ 蛇形冷凝管，60g 循环加热水浴， $\Phi 8 \times 14$ 橡胶管 2m，0-100℃ 温度计，100ml 量筒，10ml 注射器，1ml 注射器 3 支，500ml 烧杯，塑料滴管若干，10ml 菌种瓶若干，激光粒度仪 Zetasizer3000HSA，高速混合机 GHF-03A，双轴开炼机，实验室压片机 GT-7014-A50C，万能制样机，摆锤材料冲击仪 CEAST。

试剂：丙烯酸丁酯（分析纯），甲基丙烯酸甲酯（分析纯），过硫酸钾（已重结晶精制），碳酸氢钠（分析纯），十二烷基硫酸钠（分析纯），聚乙二醇辛基苯基醚（试剂级），去离子水，工业酒精，二甲基丙烯酸乙二醇酯（EGDMA），甲基丙烯酸烯丙酯（ALMA），对苯二酚/乙醇溶液 0.5%，氢氧化钠溶液 5%，PVCSG-5，有机锡稳定剂，另备去离子水、工业酒精、广泛 PH 试纸若干。

四. 实验步骤

1、丙烯酸丁酯的乳液聚合

（1）用清水洗釜、之后用去离子水进行润洗，之后检查搅拌桨是否竖直、检查温度计位置是否合适，开启水浴锅，设定目标温度为 73℃、不打开循环。

（2）称取 1.52g 十二烷基硫酸钠、0.8896g 碳酸氢钠、4.52g OP-10 加入 500ml 玻璃反应釜中，分别用 1ml 注射器取 0.6ml 的 EGDMA（交联剂）、0.3ml 的 ALMA（接枝剂）加入搅拌釜中，再量取 67ml 丙烯酸丁酯和 300ml 去离子水加入搅拌釜中，按要求在搅拌釜上口装上回流冷凝管和温度计等。

（3）开动机械搅拌，始终保持搅拌器示数为 40，在室温下预乳化 15 分钟，同时通入氮气进行保护；同时称取 0.4758g 重结晶后的过硫酸钾（KPS），用 8ml 去离子水溶解后待用。

（4）开启水浴锅的循环功能，将反应釜加热至 70℃ 并调节温度稳定后，用注射器将 KPS 水溶液注入。

（5）保持搅拌转速为 400rpm，70℃ 下反应 1 小时。

（6）量取 26ml MMA 加入恒压漏斗中，拔去氮气导管换为恒压漏斗，以 1d/1s 的速度缓慢滴加至反应釜中，同时称量 0.2138g KPS 并溶解于去离子水中待用，滴加完毕后将温度升高至 80℃，待温度稳定后补加 0.2g KPS，保持转速反应 1h，ACR 乳液聚合合成结束。

2、聚丙烯酸丁酯乳液的破乳

（1）取 50ml 乳液，冷却至 40-50℃ 加入 300ml 的工业酒精中，边加边用玻棒搅拌，聚丙烯酸丁酯将缓慢沉淀出来。

（2）将下层沉淀进行离心，之后用去离子水反复冲洗、洗去残余的乳化剂和少量单体，过滤后将得到柔软的白色固体。

3、ACR 共混改性 PMMA—抗冲（增韧）研究

（1）ACR 的破碎：将干燥后的 ACR 经液氮极冷后加入搅拌机粉碎。

（2）高速混匀：将 PVC、ACR 粉末、有机锡稳定剂按 100：16：3 比例称重，共 220g 物料加入高速混合机中于 75±2℃ 条件下，高速搅拌 30s 后备用。

（3）双轮混炼：将混合好的样品在 180℃ 下用双辊开炼机进行塑炼，轮距 0.5mm，于后轮重复滚料，得到片材。试验时佩戴石棉手套，重复将高速混匀的粉状物料缓慢地加入双轮之

间，直至物料可以覆后轮形成均匀的片层，此时将铲刀将片层刮下。再重复将刮下的片层继续加入双内间隙、铲刀刮下，直至刮下的片层没有明显的相分离（橘皮纹）。

注意事项：1.双轮温度加高以及轮的危险性，操作时一定要集中注意力，使用铲刀时反应要快，防止手套、铲刀以及手被卷入辐轮中。2、由于后轱右侧温度较左侧温度低，所以使用铲刀刮下片层时，先从左侧开始刮，防止右侧片层烧焦。

（4）冲击样条制备（压片）：将片材叠放在模具中，于 185℃实验室压片机中预热 3min，再加压至 15MPa 保压 5min，中间放气两次，取出至冷压机定型 3min，卸模得到冲击样条。

（5）冲击裁样：将放置 24h 之后的样条用万能制样机裁出 2mm 深的 V 型缺口

（6）冲击试验：冲击试验执行国家标准 GB/T1843-1996《塑料悬臂梁冲击试验方法》

4、单体精制

（1）将 500ml 丙烯酸丁酯（BA）加入 1000mL 的分液漏斗中，加入 200mL 的氢氧化钠（5%）溶液，充分振荡两分钟，静置 10min，分层，分出下层深棕色液体，保留上层有机相，然后再按照上述方法萃取有机相三次，直至下层水相变为无色透明。

（2）用 100mL 蒸馏水洗涤有机相若干次，直到下层水相 pH=7 为止，然后将有机相倒出，备用。

（3）以相同方法精制 MMA500mL，备用。

五. 实验现象与数据记录

第一次注射引发剂过硫酸钾后，反应液迅速升温，而后温度缓慢降回 70℃，第二次注射引发剂后水浴温度调至 80℃，实际釜内温度计显示温度为 79℃。由于一开始加入引发剂后快速反应放热，通过水浴换走的热量有限不足以控制反应液温度上升因而存在一个迅速升温的阶段。反应液为乳白色黏稠液体，取出加入乙醇中后立刻产生白色物质，通过离心后得到白色沉淀。

表 1-PMMA 冲击实验数据

Discard	N.Stepdata	Width[mm]	Thickness[mm]	Resilience[kJ/m2]	UninstrumentedResilience[kJ/m2]
[]	1	8	4	1.755	1.219
[]	2	8	4	1.867	1.219
[]	3	8	4	1.679	1.053
[]	4	8	4	1.702	1.219
[]	5	8	4	1.896	1.381
[]Min	---	8	4	1.679	1.053
[]Max	---	8	4	1.896	1.381
[]Avg	---	8	4	1.78	1.218
[]StdDev	---	0	0	0.098	0.116
[]Var	---	0	0	0.01	0.013

表 2-PMMA 冲击实验波峰数据

Discard	N.Stepdata	峰值力[N]	峰值能量[J]	总能量[J]	峰值位移[mm]	总位移[mm]	启动速度[m/s]
[]	1	209.21	0.02	0.056	0.183	0.567	3.458
[]	2	207.217	0.017	0.06	0.166	0.563	3.458

	3	212.531	0.018	0.054	0.169	0.566	3.458
	4	210.538	0.018	0.054	0.172	0.572	3.458
	5	211.645	0.018	0.061	0.167	0.556	3.458
	Min	---	0.017	0.054	0.166	0.556	3.458
	Max	---	0.02	0.061	0.183	0.572	3.458
	Avg	---	0.018	0.057	0.171	0.565	3.458
	StdDev	---	0.001	0.003	0.007	0.006	0
	Var	---	0	0	0	0	0

表 3-PMMA-ACR 冲击实验数据

Discard	Manual	N. Stepdata	Width[mm]	Thickness[mm]	Resilience[kJ/m2]	Uninstrumented Resilience[kJ/m2]
		1	8	4	2.141	1.547
		2	8	4	2.103	1.547
		3	8	4	2.178	1.547
		4	8	4	2.138	1.547
		5	8	4	2.094	1.881
	Min	---	8	4	2.094	1.547
	Max	---	8	4	2.178	1.881
	Avg	---	8	4	2.131	1.614
	StdDev	---	0	0	0.033	0.15
	Var	---	0	0	0.001	0.022

表 4-PMM-ACR 冲击实验波峰数据

Discard	N. Stepdata	峰值力[N]	峰值能量 [J]	总能量[J]	峰值位移 [mm]	总位移[mm]	启动速度 [m/s]
	1	189.728	0.015	0.068	0.163	1.193	3.458
	2	182.201	0.016	0.067	0.186	0.905	3.458
	3	181.094	0.015	0.07	0.182	0.908	3.458
	4	178.659	0.017	0.068	0.195	0.913	3.458
	5	183.308	0.015	0.067	0.185	1.218	3.458
	Min	---	0.015	0.067	0.163	0.905	3.458
	Max	---	0.017	0.07	0.195	1.218	3.458
	Avg	---	0.016	0.068	0.182	1.027	3.458
	StdDev	---	0.001	0.001	0.012	0.163	0
	Var	---	0	0	0	0.026	0

图 1PMMA 冲击实验图

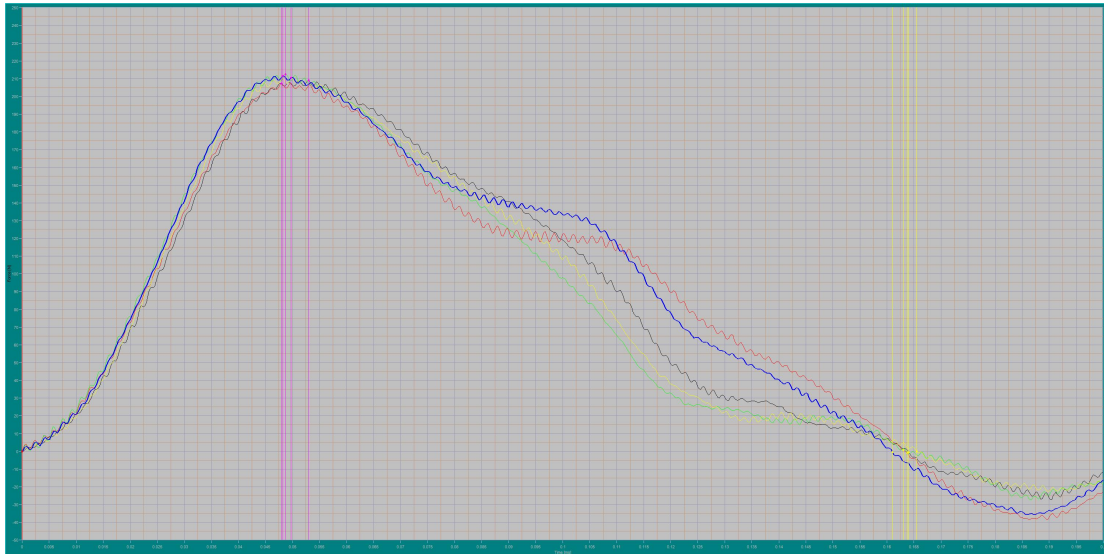
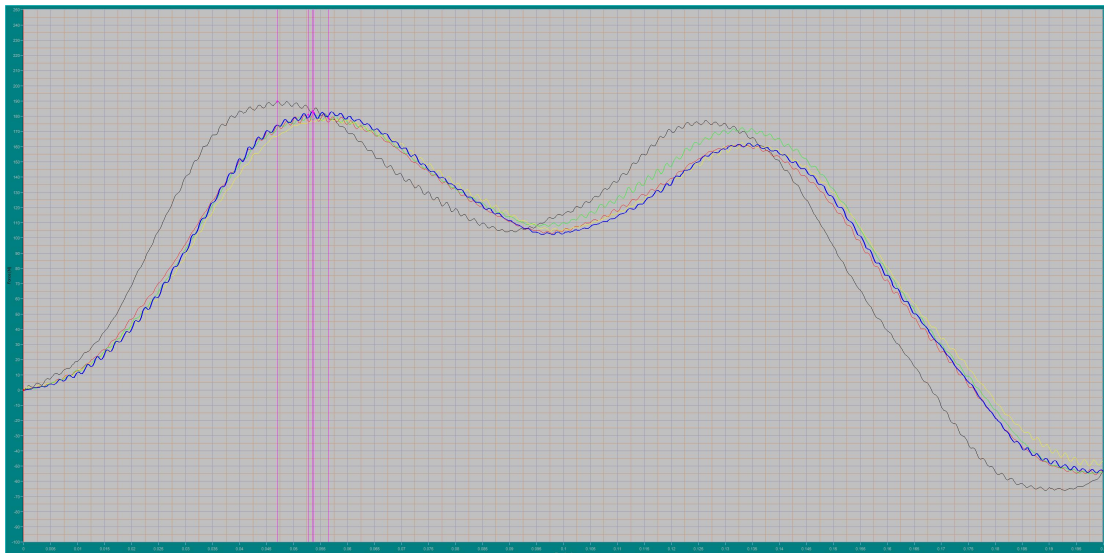


图 2PMMA-ACR 冲击实验图



六. 实验数据分析

通过两组实验的 Uninstrumented Resilience [kJ/m²], 即卸载弹性数据的平均值可以看出, 掺杂了 ACR 的 PMMA 有着较好的卸载弹性。这与 PMMA-ACR 相较于掺杂之前的峰值力减小相吻合。由于改性后的材料具有较好的韧性, 所以改性后的材料吸收的能量较多。由于掺杂之后聚合物的性质发生改变, 所以冲击试验的结果从一个峰变成两个峰, 峰位移和总体位移均变大, 这是由于较强的韧性导致受到冲击时会更迟发生断裂的原因。

本次实验的整体方差较小, 说明实验仪器和实验材料的性质比较稳定, 但仍然存在不同的地方, 并且与其他时间的数据存在区别。一方面, 聚合物的性质本身与其制备的条件相关, 一组材料的性质可能大致相同, 但也存在微小的差别, 而不同组的数据就很难保持性质类似。对于 PMMA-ACR 来讲, 不同的实验条件, 也很难确保改性的效果能够达到完全一致。另外一方面, 不同实验者的操作, 比如安装的位置, 固定的牢固与否, 以及实验仪器在多次实验中的表现, 也很做到完全一致。但作为工程测试, 能够保证仪器给出的数据在合理范围之内, 就可以说明实验过程的可靠性。

七. 思考题

1、为什么单体会常有阻聚剂？为什么要在低温下精制引发剂？

答：为避免单体在运输储存时发生自聚，自聚时放出的热量在单体储存量较大时还有可能造成安全事故。本实验中的引发剂过硫酸钾高温易分解，所以需要在低温下进行精制。单体往往含有阻聚剂和杂质，将会影响单体的聚合过程，使聚合物分子量降低和使诱导期缩短。绝大多数引发剂对热敏感，在温度较高时就会分解。低温还有利于降低晶体析出的饱和度上限加快产率，有利于非晶体分相。

2、什么是乳液聚合？比较乳液聚合和本体聚合的优劣？

乳液聚合是单体借助乳化剂和机械搅拌，使单体分散在水中形成乳液，再加入引发剂引发单体聚合。

乳液聚合的优点包括聚合速度快，产品分子量高；用水作分散介质，有利于传热控温；反应达高转化率后乳聚体系的粘度仍很低，分散体系稳定，较易控制和实现连续操作；胶乳可以直接用作最终产品。

乳液聚合的缺点包括聚合物分离析出过程繁杂，需加入破乳剂或凝聚剂；反应器壁及管道容易挂胶和堵塞；助剂品种多，用量大，因而产品中残留杂质多，如洗涤脱除不净会影响产品的物性。

本体聚合的优点包括产品纯净，可直接进行浇铸成型；生产设备利用率高，操作简单，不需要复杂的分离、提纯操作；投资较少，反应器有效反应容积大，生产能力大，易于连续化，生产成本低。

本体聚合的缺点包括热效应相对较大，自动加速效应造成产品有气泡、变色，严重时则温度失控，引起爆聚，使产品达标难度加大；产物分子量分布宽，未反应的单体难以除尽，制品机械性能变差等。

3、简述乳化剂的种类及其特点？反应体系中加入少量碳酸氢钠的作用是什么？

种类：阴离子乳化剂、阳离子乳化剂、两性乳化剂、非离子型乳化剂等

乳化剂的特点：能够降低表面张力，使单体分散成细小液滴；能在液滴或胶粒表面形成保护层，防止凝聚，使乳液稳定；能形成胶束，使单体增溶。

加入碳酸氢钠的作用：过硫酸盐易于分解生成硫酸导致体系 pH 过低而破坏乳液，加入碳酸氢钠可以调节 pH。

4、列举 5 种以上化工分离方法并简述其特点。

吸收：利用不同气体在液体中的溶解度不同，将混合气体通过液体吸收剂，从而把气相中的一种或多种组分分离出来。

精馏：利用液体沸点的不同，加热时混合液体中沸点较低的轻组分会首先气化，从而实现液体组分的分离。

萃取：利用溶质在萃取剂中的溶解度大于原溶剂，将溶质从原溶剂中转移到萃取剂中，从而实现溶质与原溶剂的分离。

干燥：利用空气中水的蒸气压小于饱和蒸汽压时液态水会气化的原理，使热干空气通过湿物料表面，从而实现物料中水分的分离去除。

膜分离：利用在各种推动力（压力差、浓度差、电位差等）下物质对膜的透过性的不同，实现组分的分离。

5、列举共混改性与原位改性的特点

共混改性：依靠物理作用，即不同组分间依靠分子间作用力（范德华力，偶极力，氢键等等）实现聚合物共混的物理共混法。实验所采用的是粉料共混法，具有设备简单，操作容易的优点，但同时存在物料不易流动，混合分散效果差，以致影响聚合物各组分间的相容性

的缺点，适用于某些难熔聚合物。

原位改性：通过化学反应将不同结构单体或聚合物结合到一起达到改性目的。

- 1.相似转变聚合度基本不变，侧基或端基变化
- 2.聚合度变大交联接枝，扩联，嵌段实现度
- 3.聚合度变小降解