

YQR-01

F15

# 阴离子型聚硅氧烷乳液 研制及扩大试验报告

(化工二厂出的含氢硅乳为非离子)

北京化工二厂

一九八〇年十二月

北京  
二厂

旋子

# 目 录

## 前 言:

### 一、因素选择试验及配方小试总结

#### (一) 对乳化剂因素的试验及探讨

##### 1、乳化剂HLB值的选择

##### 2、乳化剂用量的选择

##### (1) 乳化剂用量对乳液稳定性的影响

##### (2) 乳化剂用量对聚合速度的影响

##### (3) 十二烷基苯磺酸用量对聚硅氧烷分子量的影响,

##### (二) 聚合温度对聚硅氧烷分子量的影响

##### (三) 聚合时间对聚硅氧烷分子量的影响

##### (四) 纯四环体与混合环体的比较

##### (五) 乳液耐寒性试验

##### (六) 试验结果

#### 1、小试确定的配方

#### 2、确定的工艺条件

#### 3、乳液达到的指标

### 二、扩大试验的总结

#### (一) 扩大试验的依据

#### (二) 扩大试液的规模及目的:

#### (三) 扩大试验主要内容

#### 1、对小试配方, 工艺条件以及达到指标的验证

#### 2、搅拌对乳液稳定性的影响

#### 3、工艺控制条件试验及工艺控制条件的确定

#### 4、聚合釜材质对乳液的影响

#### 5、扩大试验乳液所达到的指标

#### (四) 为工业投产提供的基础数据,

#### 1、原料规格,

#### 2、生产配方

#### 3、工艺流程图

- 4、设备规格要求一览表
- 5、工艺操作程序及控制参数
- 6、消耗定额及原材料成本

结 束 语

# 前言

聚硅氧烷乳液用于织物后整理，以达到提高织物的拒水性及服用性从五十年代<sup>2</sup>开始研究。起初人们采用机械乳化的方法，将巨硅氧烷（一般为硅油或含氢硅油）制得具有一定浓度的水乳液。但这种水乳液的制备随着聚硅氧烷分子量的增大而变得困难。然而提高水乳液中聚硅氧烷分子量对于增进织物后整理的效果又是非常必要的。

在机械法制备聚硅氧烷乳液并以商品问世的时候，科学家们已开始研究用乳液聚合法直接制备高分子量的聚硅氧烷乳液。1959年美国首先公布了亥德（Hyed）的专利，尔后，美国、西德、西欧等国家相继开展了研究，至1976年美国道康宁（Dow Corning）公司正式以DC-1111商品出售，其分子量据介绍可达到100,000—200,000。〔1〕

采用乳液聚合法制备聚硅氧烷乳液，鉴于所使用乳化剂类型的不同，而分成阳离子型和阴离子型两种。阳离子型聚硅氧烷乳液，我厂与科学院化学所合作，于1975年开始研制，并于1977年进行鉴定，我厂在试生产的基础上，于1979年7月正式投产。

阳离子型聚硅氧烷乳液，因其乳化剂的特点，比较适合于织物防水整理；而用于织物柔软整理虽亦可，由于用于织物染色的染料大都为阴离子型染料，因此织物柔软整理必须采用阴离子型聚硅氧烷乳液与其匹配才能获得优异的效果。

我厂于1978年开始了阴离子型聚硅氧烷乳液的探索试验。1980年，北京市科委正式列入科研项目下达；国家科委、化工部二局、也将我厂这一研究列入规划。一年多来，我们开展了实验室试验和扩大试验，取得了可靠的数据，筛选了较为合理的配方和工艺条件。与此同时，与北京光华染织厂、沈阳第一印染厂等单位协作，开展了后整理应用试验，采用了我们试制的阴离子型巨硅氧烷乳液在织物后整理上颇为适用；并且具有优异的效果。

## 一、因素选择试验及配方小试总结：

### （一）对乳化剂因素的试验及探讨：

把不溶于水的物质（聚硅氧烷）均匀地分散到水相中，并且形成稳定的乳状液——不管是采用机械法，还是乳液聚合法，除去必要的水作为分散介质和一定的机械作用力外，更为主要的因素是表面活性剂的选择和添加。

表面活性剂分子，由亲油基和亲水基两部分组成。由于这种分子的特殊结构，当它溶于水时，通常降低了水的表面张力。〔2〕。水在20℃时其表面张力为72.75达因/厘米一般表面活性剂在水中的浓度为0.5%时，便可使水的表面张力降低到30~40达因/厘米〔3〕。本专题中所采用的表面活性剂，当其在水相中的浓度为0.5%~8%时，实际测得的表面张力为30.2~32.6达因/厘米，从而使其接近于油相物质的表面张力（甲基

硅油的表面张力为21达因/厘米)同时,也使得油相和水相的界面张力降低到很低的程度——可达到2~5达因/厘米(4)。在表面活性剂的亲油基和亲水基的作用下,使油相物质能稳定地分散在水相中。(本专题中,用于乳化作用的表面活性剂,称为乳化剂)。

下面就乳液聚合法制备阴离子型聚硅氧烷乳液所选择的阴离子乳化剂作一些讨论:

### 1、乳化剂HLB值的选择:

乳化剂在水相中,自然地形成无数微小胶束,组成胶束的乳化剂分子,其亲水基指向水相,而亲油基与水相排斥,自行相聚。在机械力的作用下,将油性单体或聚合生成的聚硅氧烷包在胶束中,形成稳定的水乳状液(此时为水包油型,即O/W型)。不同乳化剂分子中由于亲水基和亲油基不同,因而其亲水性和亲油性大小也不同,表示乳化剂分子中亲水性亲油性大小的数值,即亲水基和亲油基同水的亲和力和排斥力的平衡的数值称HLB值(Hydrophile-Lipophile Balance)。形成稳定的O/W型水乳液所要求的乳化剂其HLB值一般为8-18,硅油形成稳定的水乳液要求乳化剂具有的HLB值为10.5(3),在本专题试验中选用的乳化剂其HLB值在11-12之间。

### 2、乳化剂用量的选择:

乳化剂在水相中达到一定浓度才形成胶束,形成胶束的最低乳化剂浓度,称为临界胶束浓度。一般来说,乳化剂的临界胶束浓度是很小的(千分之几)。但欲使聚硅氧烷生成稳定的乳液,其乳化剂浓度是要远远大于临界浓度的。下面就乳化剂的用量对乳液稳定性以及对聚合反应的影响进行讨论:

(1) 乳化剂用量对乳液稳定性的影响: 见表一和表二

表一、

| (十二烷基苯磺酸钠+十二烷基苯磺酸) % | 乳 化 效 果          |
|----------------------|------------------|
| 4.3                  | 能形成较好的乳液, 离心有微漂油 |
| 8.3                  | 形 成 稳 定 乳 液      |
| 8.5                  | “                |
| 9.6                  | “                |
| 11.2                 | “                |

注一: 表中十二烷基苯磺酸钠和十二烷基苯磺酸的用量比介于1:1~2之间

注二: 除乳化剂的用量外, 其它试验条件相同

$D_4 : H_2O = 1 : 2$ ; 聚合温度:  $80^{\circ}C$

聚合时间: 7 小时, 中和剂:  $Na_2CO_3$

表二

| 十二烷基苯磺酸 % | 乳 化 效 果                  |
|-----------|--------------------------|
| 2         | 乳 液 不 稳 定 很 快 分 层        |
| 4.3       | 能 形 成 乳 液, 离 心 有 微 漂 油   |
| 6.5       | "                        |
| 7.0       | "                        |
| 7.5       | 形 成 稳 定 乳 液, 离 心 不 漂 不 分 |
| 8.5       | "                        |
| 9.0       | "                        |
| 12.0      | "                        |
| 15.0      | 形 成 乳 液, 离 心 有 微 漂 油     |
| 20.0      | 形 成 乳 液, 稳 定 性 差         |

注：除乳化剂用量外，其它试验条件相同：

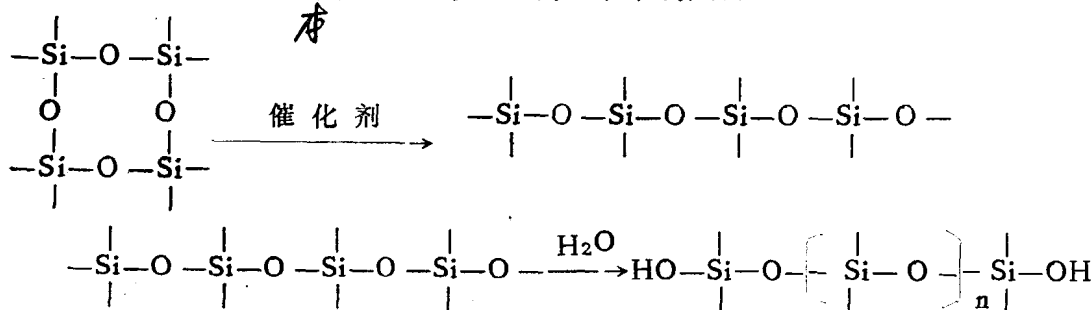
$D_4 : H_2O = 1 : 2$ ；巨合温度：80℃

巨合时间：7小时；中和剂： $Na_2CO_3$

从表一，表二可以看出，不论采用单一的十二烷基苯磺酸做乳化剂；或采用十二烷基苯磺酸与十二烷基苯磺酸钠的复合乳化剂，在一较宽的用量范围内（4%—12%）均能完成乳液聚合，并得到较好的乳液。试验证明，乳化剂用量控制在7—9%可得到稳定的乳液。乳化剂用量小于4%时形成的胶束过少，相比之下，胶束的粒子较大，对油相的保护力较弱，乳液不易稳定。而乳化剂用量过大，也会使胶束密集在水相中的分散不易均匀，也会造成乳液的不稳定。同时，乳化剂用量过大，也将给后整理工作液增添不稳定因素。

（2）乳化剂用量对聚合速率的影响；

在乳液聚合中，我们所采用的单体原料为环状硅氧烷中间体（一般多采用四环体，简称 $D_4$ ）它与有机硅的~~本~~体聚合的机理相同，即开环聚合；



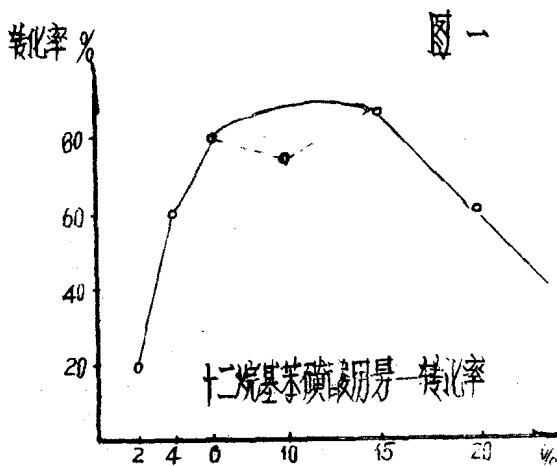
在上述聚合反应中，聚合速率取决于 $D_4$ 的开环速率，而 $D_4$ 的开环速率与聚合温度和催化剂有关（关于聚合温度对聚合速率的影响将在以后讨论）。

关于阴离子型硅氧烷乳液聚合分下面两种情况讨论：

①以十二烷基苯磺酸既作为乳化剂又为催化剂，其用量对聚合速率的影响：见表三和图一

表三：

| 十二烷基苯磺酸用量 % | 转化率 % |
|-------------|-------|
| 2           | 19.8  |
| 4           | 58.3  |
| 6           | 80.6  |
| 10          | 77.6  |
| 15          | 82.7  |
| 20          | 60    |



注：表三数据取自其它相同条件如下：

$D_4 : H_2O = 1 : 2$

聚合温度：80℃

聚合时间：1小时

中和剂： $Na_2CO_3$

十二烷基苯磺酸钠 5 %

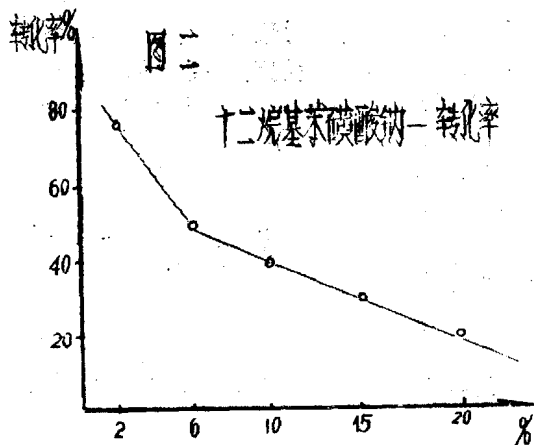
十二烷基苯磺酸带有活性基团-H对 $D_4$ 的开环与聚合起催化作用，从表三可以看出，当其用量低时，催化作用缓慢，因此，转化率低。用量增加到一定值时，已足以使 $D_4$ 开环与聚合顺利进行。转化率达到高点。再增加其用量也不会使转化率增加，用量过大反而因憎水基团的浓度过大阻碍了活性基团对 $D_4$ 的作用， $D_4$ 开环与聚合速率反而下降、转化率降低。

②、十二烷基苯磺酸钠用量对聚合速率的影响：

见表四和图二

表四：

| 十二烷基苯磺酸钠用量 % | 转化率 % |
|--------------|-------|
| 2            | 77.6  |
| 6            | 49.8  |
| 10           | 40.9  |
| 15           | 24.8  |
| 20           | 21.3  |



注：表四数据取自其它相同条件如下：

$D_4$ ：水 = 1：2

温度：80℃ 聚合时间：1小时

中和剂： $Na_2CO_3$

十二烷基苯磺酸用量：5 %

从表四可以看出随着十二烷基苯磺酸钠用量的增加， $D_4$  开环与聚合速率下降，转化率降低。这是因为在 $D_4$ 开环与聚合中起催化作用的仅是所加入固定量（5 %）的十二烷基苯磺酸。所添加的十二烷基苯磺酸钠，仅作为乳化剂，对 $D_4$ 开环与聚合无催化作用，并且随着其用量的增加反而阻碍着十二烷基苯磺酸中活性基团的催化作用。

③十二烷基苯磺酸用量对聚硅氧烷分子量的影响，上面我们已经讨论了十二烷基苯磺酸的用量与聚合速率的关系， $D_4$ 开环聚合是平衡反应，当聚合反应达到平衡时，其聚合物的分子量亦达到稳定值。在其它因素相同的条件下，聚合反应达到平衡的时间取决于聚合速率的大小。在一定的时间里，聚合速率小则聚合反应未能达到平衡，其巨合物的分子量低。见下面表五所列数据：

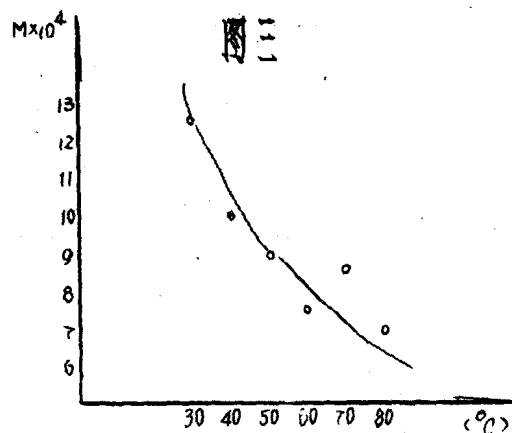
表五

| 十二烷基苯磺酸用量（%） | 巨合温度（℃） | 巨合时间（小时） | 分子量（万） |
|--------------|---------|----------|--------|
| 2            | 80      | 7        | 5.74   |
| 4.3          | "       | "        | 7.5    |
| 6.5          | "       | "        | 7.9    |
| 7            | "       | "        | 8.2    |
| 8.5          | "       | "        | 8.6    |

表五的数据与表三的数据是吻合的。当十二烷基苯磺酸加入量低时，巨合速率小，在7小时巨合反应未能达到平衡，因此，巨合物分子量低，当十二烷基苯磺酸用量增加时，巨合速率增大，在7小时巨合反应，分子量增高。十二烷基苯磺酸用量从4 %提高到8.5 %时，巨合速率增长不显著，在80℃ 7小时巨合反应以后再延长分子量的增长无显著变化。

（二）、巨合温度对乳液中巨硅氧烷分子量的影响；

在巨合反应中，温度是影响巨合物分子量的最主要因素，对硅氧烷乳液巨合来说，虽然它存在开环——巨合——平衡的过程，但温度对分子量的影响亦符合一般规律，即巨合物分子量随温度的升高而下降。见图三



注：图三，数据取自其它相同条件如下：

$D_4 : H_2O = 1 : 2$ ;

十二烷基苯磺酸：8%

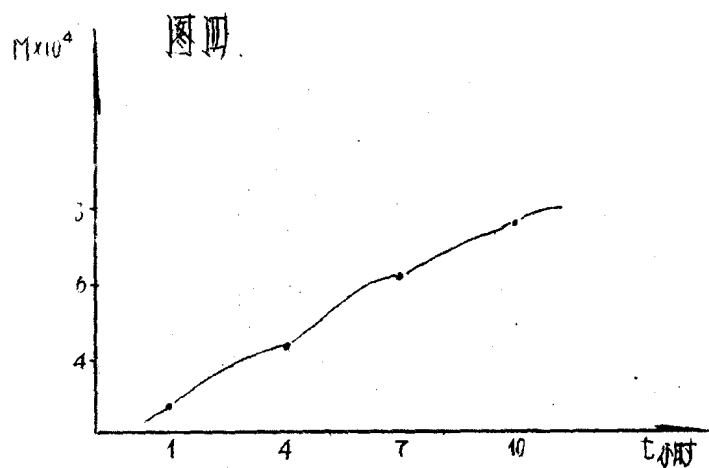
巨合时间：80℃ 7 小时，降温到各点后再巨合 5 小时

中和剂： $Na_2CO_3$

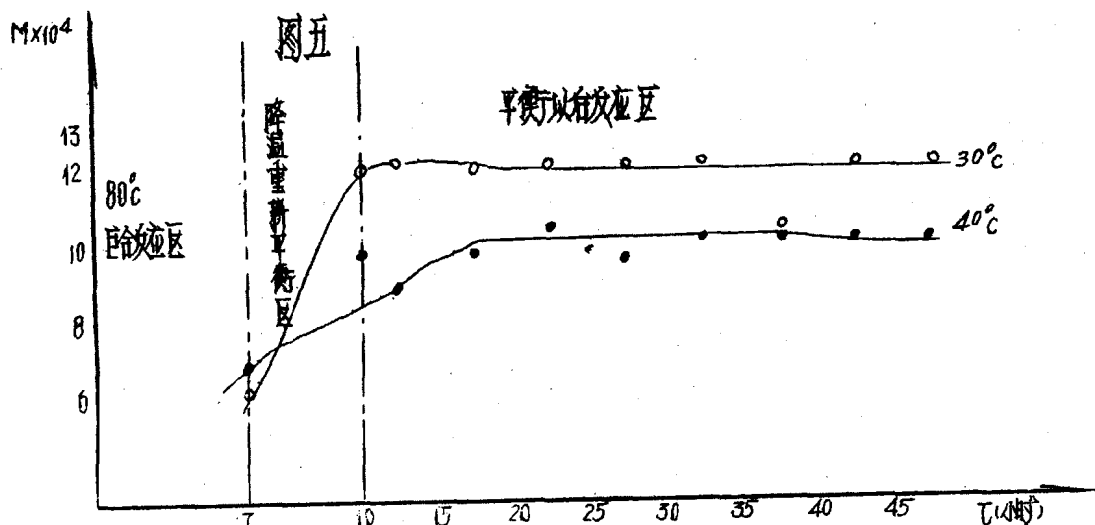
(三) 巨合时间对巨硅氧烷分子量的影响；

巨合时间的长短对巨硅氧烷分子量的影响，分为下述两种情况讨论；

1、在开环与巨合过程中，巨硅氧烷分子量随着巨合时间的延长而增长。见图四



2、当聚合反应达到平衡点时，聚合时间再继续延长，不会对聚硅氧烷分子量有所改变。见图五



从图四、图五、我们可以看到一个聚合的全过程，当80℃进行聚合反应时，随着聚合时间的延长，聚硅氧烷分子量的增长，当聚合时间达到7小时左右时，聚硅氧烷在此温度下达到平衡，其分子量不再改变。但当聚合温度下降时，平衡受到破坏，当温度降到图一某定值时，如40℃或30℃时，重新建立平衡，达到一个新的聚硅氧烷平衡分子量在此温度下，聚合时间继续延长，其分子量不再发生变化。

#### (四)、纯四环体与混合环体的比较。

在本专题试验过程中，均采用D<sub>4</sub>为原料（即环八甲基四硅氧烷，其含量在90%以上）以避免环体组份对试验的干扰。

混合环体即含有六甲基环三硅氧烷；八甲基环四硅氧烷；十甲基环五硅氧烷等。简称：D<sub>3</sub>、D<sub>4</sub>、D<sub>5</sub>、其组份是以D<sub>4</sub>为主，各个环体的聚合开环速率不同，一般为D<sub>3</sub>>D<sub>4</sub>>D<sub>5</sub>

在适宜的条件下，（如一定温度，一定催化剂）高环体也能够开环聚合。在阴离子型硅氧烷乳液聚合的条件下，使用混合环体其试验结果见表六

表六：

| 种类             | 结果 | 外观     | 分子量(万) | 离心稳定性 |
|----------------|----|--------|--------|-------|
| D <sub>4</sub> |    | 乳白色乳状液 | 12     | 不漂不分  |
| 混合环体           |    | 乳白色乳状液 | 11.8   | 微漂    |

注：数据取自相同配方条件，聚合温度为80℃，

聚合时间为7小时，降温到30℃保持5小时。

从实验结果看。用纯D<sub>4</sub>为原料制备聚硅氧烷乳液是理想的，乳液稳定性好。混合环体也可用于制备聚硅氧烷乳液的原料，但乳液稳定性稍差，在使用混合环体为原料时

应控制高环含量尽量低，以及对其中有机、无机杂质的含量更要严格控制。作为用于织物，特别是高档织物后整理的聚硅氧烷乳液，以采用纯 D<sub>4</sub> 原料为好。

#### (五)、乳液耐寒性试验；

由于乳液中含有70%的水，对乳液在低温下的耐寒性，我们进行了如下试验：

1、自然冷冻：即在冬季将数批乳液放于室外，测量记录自然温度，测乳液的结冻温度并将结冻乳液移入室内，自然解冻，观察测定解冻后乳液变化。

2、冰箱冷冻：即将数批乳液放入冰箱中，分别控制-10℃，-15℃，-20℃令其冻结24小时后取出，自然解冻观察并测定乳液的变化。

通过采集大量的试验数据，可归纳如下结论：

(1) 阴离子型聚硅氧烷乳液在-5℃以上不冻结长期存放乳液无明显变化。

(2) 温度低于-5℃开始冻结，但在-10℃以下冻结的乳液经室温自然解冻后，乳液不破乳，测离心稳定无明显变化，但介冻后乳液表面有少量油析出，除掉后，乳液可照常使用。

(3) 冷冻温度继续降低，解冻后的乳液上部析油量增加，温度低到-20℃左右，乳液在冻结时即被破坏。

(4) -10℃以上冻结的乳液，解冻后再进行冻结，析油量也逐渐增加。

#### (六) 试验结果：

##### 1、小试确定的配方：

通过上述各种因素的探讨，以及对乳液各项指标的要求，我们确定如下A、B两组配方：

配方A

| 组 成            | 用 量 ( 份 ) |
|----------------|-----------|
| D <sub>4</sub> | 100       |
| 十二烷基苯磺酸        | 7-8       |
| 软 水            | 200       |
| 碳 酸 钠          | 2.3~2.5   |

配方B

| 组 成            | 用 量 ( 份 ) |
|----------------|-----------|
| D <sub>4</sub> | 100       |
| 十二烷基苯磺酸钠       | 2.8       |
| 十二烷基苯磺酸        | 5.5       |
| 软 水            | 200       |
| 碳 酸 钠          | 1.8       |

2、确定的工艺条件：（在小试确定的工艺条件中未考虑低温聚合）。

将用水溶解好的乳化剂，催化剂按配方指定量加入三口反应瓶中，同时将油浴逐渐升温，开起搅拌，缓缓加入  $D_4$ ；打开迴流冷凝器冷却水，调节电炉控制电压逐渐提高油浴温度、半小时后将反应温度升到  $80^{\circ}\text{C}$  并稳定控制在  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$  反应7小时，撤去油浴锅，使反应瓶内温度降至  $50^{\circ}\text{C}$ ，加入按配方量称取的中和剂（碳酸钠），搅拌10~15分钟测乳液  $\text{PH}=7\sim 7.5$  停搅拌出料。

3、乳液达到的指标：

（1）外观：乳白色乳状液

（2）油含量： $30 \pm 1\%$

（3） $\text{PH}$ 值： $7\sim 7.5$

（4）分子量： $9\sim 14$ 万

（5）离心稳定性：3000转/分，经15分钟离心后，上不漂油（或微漂）下不分层

（6）热稳定性： $130 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，经半时烘焙不破乳。

（7）耐寒性：高于  $-5^{\circ}\text{C}$  不冻结高于  $-10^{\circ}\text{C}$  不破乳。

（8）放置稳定时间：半年以内

二扩大试验是总结：

（一）扩大试验的依据：

阴离子型巨硅氧烷乳液扩大试验是依据下述基础条件进行的：

1、在实验室中进行了大量的探索试验，及因素选择试验。

2、通过各种条件试验取得了对各主要因素的规律性认识。

3、在小试中取得了两组稳定的配方，该两组配方所得的乳液，基本达到了预想的指标。

4、开展了初步后整理应用试验，并取得一定效果。证明该两组配方所得的乳液是成功的。

5、确定了实验室巨合的工艺条件。

依据上述五点，我们认为已基本具备开展扩大试验的条件，因此先后进行了三个阶段的扩大试验，并于三次扩大试验的前后，为配合扩大试验又补充进行了多组实验室试验。使得试验数据完善。

（二）、扩大试验规模及目的：

第一阶段扩大试验是在50L搪瓷巨合釜内进行，这一阶段的试验目的，主要是初步试验小试配方的可靠性，并取得一定数量的乳液，为后整理应用试验提供原料，在试验中对配方中的乳化剂，催化剂用量做了小范围的选择性变动。

第二阶段扩大试验是在50L不锈钢巨合釜中进行。这一阶段试验目的，主要是进一步验证小试配方。在现有的条件下，改变搅拌观察影响及效果，并开展了配方工艺条件试验为工业生产提供必要的参数。

第三阶段扩大试验，是在500L搪瓷釜中进行。这一阶段的试验目的。主要是通过前

两阶段扩大试验所取得的配方及工艺条件。再进行放大验证。达到对配方及工艺条件确定的目的。

全部扩大试验，共进行三十余釜次，得到乳液近 3 吨，后两阶段扩大试验，由于十二烷基苯磺酸钠原料无货，因此只对小试的配方 A 进行试验。

### (三) 扩大试验主要内容：

上文已经谈到，扩大试验是在实验室小试较为成熟的基础上开展的，因此，扩大试验无须再从基础条件试验做起。只求对小试所筛选的较好配方进行验证。确立工艺条件，以及进行一些小试验所不易解决的试验。（如工艺条件选定，过程控制，搅拌等）。

#### 1、对小试配方和工艺条件以及达到的指标验证。见下表

| 内<br>容<br>模<br>式 | 配 方            |              |             |     |     | 聚 合 条 件     |            | 外 观 | 分 析 结 果    |      |    |
|------------------|----------------|--------------|-------------|-----|-----|-------------|------------|-----|------------|------|----|
|                  | D <sub>4</sub> | 十二烷基<br>苯磺酸钠 | 十二烷基<br>苯磺酸 | 水   | 碳酸钠 | 聚合温<br>度(℃) | 聚合(小<br>时) |     | 分子量<br>(万) | 离心   | 稳定 |
| 配<br>方<br>A      | 小试             | 100          | 0           | 8.5 | 200 | 2.3~2.5     | 80         | 7   | 乳白         | 8.6  | 不漂 |
|                  | 扩试             | 100          | 0           | 7.8 | 200 | 2.3~2.5     | 80         | 7   | 乳白         | 9.34 | 不漂 |
| 配<br>方<br>B      | 小试             | 100          | 2.8         | 5.5 | 200 | 2.3~2.5     | 80         | 7   | 乳白         | 7.43 | 不漂 |
|                  | 扩试             | 100          | 2.8         | 5.3 | 200 | 2.3~2.5     | 80         | 7   | 乳白         | 9.6  | 不漂 |

从上表所得数据可以看出，按照小试配方及聚合条件进行扩大试验，重复性是理想的，验证了小试验结果的可靠性。

#### 2、搅拌对乳液稳定性的影响：

影响乳液稳定性的因素较多，下面只就搅拌对乳液稳定性的影响，做一讨论。鉴于试验条件，测试手段等所限，没有可能开展大量的冷模试验以及从粒子分布，流体力学界面作用等方面进行探讨和测定，因此这方面讨论是很粗浅的。

前面我们已经讨论过，在乳液聚合过程中加入表面活性剂(乳化剂)是形成稳定胶束不可缺少的因素，但在聚合过程中，能使细小的胶束稳定，均匀的存在，搅拌的因素是不容忽视的，特别在聚合过程中，溶于胶束中的单体(D<sub>4</sub>)向胶束外扩散的速度是很快，只有采取适当的搅拌效率，才能抑制这种扩散，使整个聚合过程控制在胶束中进行(6)对于搅拌及釜内构件的设计应力求使体系达到均匀混合，不出现死区。同时，由于D<sub>4</sub>(或形成的聚硅氧烷)比重小于水，因此搅拌除具有一般混合作用外，还起到抑制油相上浮的作用。(这一点从冷模试验可以看出)。

下面就我们试验中的几种情况做一说明和讨论：

搅拌条件:

| 编 号 | 釜 型<br>(L/D) | 客 积<br>(L) | 搅 拌 形 式           | 转 速<br>转/分 | 备 注     |
|-----|--------------|------------|-------------------|------------|---------|
| A   | 1            | 50         | 锚 式               | 90         | 叶片倾斜30° |
| B   | 1            | 50         | 三叶平浆两层            | 200        |         |
| C   | 1            | 50         | 三叶平浆两层釜壁<br>加两块档板 | 200        |         |
| D   | 1            | 500        | 锚 式               | 90         |         |

试验结果及分析:

| 编号 | 观察釜内流体<br>流动现象       | 乳<br>外 | 液<br>观 | 离心<br>稳<br>定<br>性 | 粒 子 分 布    |                  |              |            |          |          |
|----|----------------------|--------|--------|-------------------|------------|------------------|--------------|------------|----------|----------|
|    |                      |        |        |                   | %          |                  |              |            | 最小 $\mu$ | 最大 $\mu$ |
|    |                      |        |        |                   | $<1.7 \mu$ | $1.7\sim3.4 \mu$ | $3.4\sim5.1$ | $\geq 5.1$ |          |          |
| A  | 流体流动慢<br>无明显旋涡       | 乳      | 白      | 不漂<br>不分          | 77         | 16               | 2            | 5          | $<1.7$   | 34(个别)   |
| B  | 流动快旋涡大               | 乳      | 白      | 微漂<br>不分          | /          | /                | /            | /          | /        | /        |
| C  | 流动快, 旋涡小<br>有径, 轴向混合 | 乳      | 白      | 不漂<br>不分          | 33         | 27               | 27           | 13         | $<1.7$   | 40(个别)   |
| D  | 流动较快, 旋涡<br>大        | 乳      | 白      | 微漂<br>不分          | 54         | 29               | 8            | 9          | $<1.7$   | 18(个别)   |

注: (1) “粒子分布数据由冶金部矿冶研究总院提供

(2) 上述试验的其它相同条件如下,

D<sub>4</sub>: 水=1:2 十二烷基苯磺酸用量7.8—8.5%

中和剂: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

聚合温度: 80℃ 聚合时间: 7小时

通过上述试验分析及观察可以看出:

- (1) 该体系乳液聚合, 对搅拌条件的适应性较强, 均能得到较稳定的乳液。
- (2) A情况、观察聚合过程液体流动性小, 聚合后有一定量的油漂出, 但乳液粒度小。
- (3) B情况。搅拌速度过快, 漂油较多,
- (4) C在B的基础上加两块档板, 有所改进, 但转速未做调整, 有油漂出, 粒度大。
- (5) D情况, 所得乳液稳定, 漂油量相对减少, 粒度较小, 初步证明: 采用锚式搅拌, 低转速(50L90转/分)并安装简单的上部档板, 可以得到较好效果。

3、工艺控制条件试验及工艺控制条件的确定:

板框式搅拌

60-100 rpm 好

在扩大试验中，配方、加料、顺序等条件均与小试相同，从生产的观点出发，选择怎样的工艺条件才能达到经济上合理，乳液稳定性好分子量高？为此我们依据小试结果进行了如下工艺控制条件试验。

(1)、升高温到80℃开环聚合，7小时后，将聚合温度降至40℃延长聚合时间至48小时。

(2) 升温到80℃开环聚合，7小时后将聚合温度降至30℃延长反应时间至48小时。

对以上两组试验，分段取样以观察分子量的变化、乳液的稳定性，以及过程控制的情况。见下表：

| 巨合金  | 聚合温度<br>(℃) | 分子量(万)<br>(低温5小时后) | 离心稳定<br>(低温5小时后) | 控制情况<br>(低温部分) |
|------|-------------|--------------------|------------------|----------------|
| 50L  | 40          | 10                 | 微漂不分             | 稍加蒸气加热         |
| 50L  | 30          | 12                 | 不漂不分             | 稍加蒸气加热         |
| 500L | 30          | 12.5               | 微漂不分             | 间断水冷却          |

注：其它配方条件相同。

从上表可以得出如下几点结论。

(1) 低温反应约5小时 分子量即达到平衡。

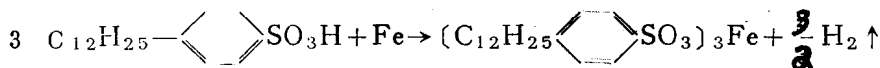
(2) 低温反应5小时后，乳液稳定性有所提高。

(3) 低温反应温度可以稳定控制。30℃聚合可得到分子量高，节省热能的效果。

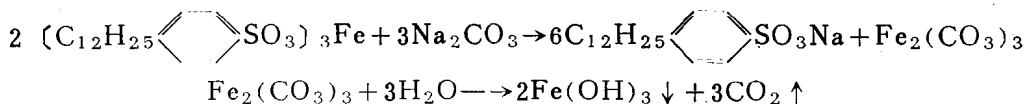
因此，通过扩大试验确定80℃开环聚合7小时，降温至30℃再聚合5小时的工艺控制条件较好理想，并且得到的乳液稳定性好，分子量高，节省热能。

4、聚合釜材质对乳液的影响：

在第二阶段扩大试验中，（是在50L不锈钢釜中进行的），发现乳液呈棕黄色、同时发现釜内壁有腐蚀现象，经分析产生这一颜色的原因是釜内壁被腐蚀所造成，而这种腐蚀是由于十二烷基苯磺酸作用产生的。



所生成的十二烷基苯磺酸铁是稳定的，因此在聚合过程中，并不影响乳液的外观及其他指标。但当聚合反应结束，加入的碳酸钠中和时生成褐色碱式碳酸铁沉淀，该沉淀悬浮于乳液中，使乳液变成棕黄色。



这一现象产生促使我们对所使用的全部原材料进行分析，从而判定乳液、变黄确系酸腐蚀设备所造成的。

下面数据系采用原子吸收分光法测定所得：

| 样品             | 铁离子含量                                     |
|----------------|-------------------------------------------|
| 软水             | 无                                         |
| D <sub>4</sub> | 无                                         |
| 十二烷基苯磺酸        | 无                                         |
| 22* 乳液         | 1.6微克/毫升(乳液呈乳白色)                          |
| 23* 乳液         | 微量(乳液呈棕黄色)                                |
| 24* 乳液         | 190~220 微克/毫升(乳液呈棕黄色)<br>含铬离子、60~74 微克/毫升 |
| 25* 乳液         | <1微克/毫升(乳液呈乳白色)<br>铬离子无                   |

由于铁离子的增多,使乳液颜色变黄的现象从小试验中亦可说明:

小试装置为1000ml三口瓶,当搅拌轴采用不锈钢材质,十二烷基苯磺酸用量增加到7.8%时,乳液变成黄色,而将搅拌轴换成玻璃棒时,十二烷基苯磺酸用量增加到20%乳液仍为乳白色。

结论:阴离子乳液聚合中,聚合釜及其构件应严格避免采取铁材质,各种原材料也应严格控制铁含量。

#### 5、扩大试验乳液所达到的指标:

|             |                                |
|-------------|--------------------------------|
| (1) 外观:     | 乳白色乳状液                         |
| (2) 油含量:    | 30±1 %                         |
| (3) PH值:    | 7—7.5                          |
| (4) 分子量:    | 9—14万                          |
| (5) 离心稳定性:  | 3000 转/分 经15分钟离心后上不漂油(或微漂)下不分层 |
| (6) 热稳定性:   | 130±2℃ 经半小时烘焙不破乳。              |
| (7) 耐寒性:    | 高于-5℃不冻结,高于-10℃不破乳。            |
| (8) 放置稳定时间: | 半年以内                           |

#### 四、为工业投产提供的基础数据:

##### 1 原材料规格:

##### (1) 八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)

分子式:  $((CH_3)_2SiO)_4$

外观: 无色透明液体

PH: 7

粘度: 1.69厘泊

含铁: 无

##### (2) 十二烷基苯磺酸钠:

分子式:  $C_{12}H_{25}-\langle \rangle-SO_3Na$

外观: 乳白色或微淡黄色膏状物

- |                  |                                                                         |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 有效成份:            | >60%                                                                    |
| 含铁:              | 无                                                                       |
| (3) 十二烷基苯磺酸      | $C_{12}H_{25}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{SO}_3\text{H}$ |
| 分子式:             |                                                                         |
| 外观:              | 黄褐色粘稠液体                                                                 |
| 有效成份:            | >96%                                                                    |
| 游离油:             | <2.5%                                                                   |
| 硫酸:              | <1.5%                                                                   |
| 水份:              | 1%                                                                      |
| 铁:               | 无                                                                       |
| (4) 水:           | 软水                                                                      |
| PH值:             | 7                                                                       |
| (5) 碳酸钠:         |                                                                         |
| 分子式:             | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                                                |
| 要求:              | 试剂三级                                                                    |
| 2、生产配方           | (从目前原料来源仅提供一种配方)                                                        |
| D <sub>4</sub> : | 100份                                                                    |
| 十二烷基苯磺酸          | 7—8份                                                                    |
| 软水               | 200份                                                                    |
| 碳酸钠              | 2.3~2.5份                                                                |
| 3、工艺流程图:         |                                                                         |