

氧化-还原低温引发甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯 超浓乳液聚合研究*

张洪涛 王岸林 操建华

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 以乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)和共乳化剂十六烷醇(HD)作为复合乳化体系,过氧化二苯甲酰(BPO)和 *N,N*-二甲基苯胺(DMA)作为氧化还原引发体系,甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(MMA/BA)作为混合单体,制备了分散相占83%以上的稳定的超浓乳液,然后在低温下引发聚合.探讨了引发剂浓度、氧化剂与还原剂的摩尔比、乳化剂的浓度、液膜增强剂的种类、聚合温度等因素对聚合稳定性和聚合速率的影响,测定并计算得到了聚合速率的公式;用激光散射粒度分布仪测定了聚合物乳胶粒子的大小及粒径分布,用透射电子显微镜观察了聚合物乳胶粒的形态,讨论了乳化剂浓度、聚合温度等对乳胶粒形态、大小的影响.

关键词 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯,超浓乳液聚合,氧化还原引发体系,聚合稳定性,聚合动力学

近年来,超浓乳液聚合作为一种新的聚合方法,其研究越来越受到人们的关注.它是采用一种特定的技术制成有固定大小分散液胞的超浓乳液,然后在各个液胞中引发,聚合,生成聚合物乳胶粒子.与本体聚合相比,超浓乳液聚合有较高的聚合速率和较大的聚合物分子量,能得到粉状聚合物树脂,而且其粒子形态和大小容易控制.国外是从80年代开始研究超浓乳液聚合的,Ruckenstein等在此领域作了许多有意义的工作^[1-5].但研究多集中于苯乙烯(St)、苯乙烯/丙烯酰胺(St-AM)等少数单体体系,且这些体系的聚合绝大多数采用偶氮化合物等热引发剂来引发聚合.国内90年代初至今,对超浓乳液聚合也进行了一些探索性的研究^[6-12].Ruckenstein采用氢过氧化枯烯-硫酸亚铁/重亚硫酸钠($\text{FeSO}_4/\text{SMBS}$)水性氧化还原引发剂引发过丙烯腈(AN)/偏二氯乙烯(VDC)超浓乳液聚合,聚合反应在较低温度下依靠引发剂的自加热来完成,这是氧化还原引发剂引发超浓乳液聚合的首次报道^[13].

为了提高超浓乳液聚合的稳定性,解决聚合体系糊状难以散热的问题,减少单体的逸失,实现大规模生产,根据超浓乳液外观像胶冻(糊状)的特点,用薄层聚合技术是行之有效的办法.这种方法不仅可解决上述的缺陷,而且还可实现连续化生产,提高设备利用率.但这种方法必须使用氧化

还原引发体系,降低聚合温度.50年代初,过氧化二苯甲酰(BPO)/*N,N*-二甲基苯胺(DMA)氧化还原体系首先被用来引发苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等常见单体的本体聚合^[14],探讨了引发机理.本文将这一油溶性氧化还原引发体系首次引入到甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的复合超浓乳液共聚合中,以十二烷基硫酸钠(SDS)和十六烷醇(HD)作为复合乳化剂,制得了分散相占83%以上的稳定性很好的超浓乳液,实现了超浓乳液的低温引发聚合.研究了引发剂浓度、液膜增强剂的种类等因素对聚合速率和聚合稳定性的影响,探讨了甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(MMA/BA)超浓乳液聚合动力学,建立了聚合动力学方程,并通过激光散射粒度分布仪测定了聚合物乳胶粒子的大小及粒径分布,用透射电子显微镜(TEM)观察了乳胶粒的形态,得到了氧化还原低温引发超浓乳液聚合的基本规律.

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(BA),天津市化学试剂六厂,均为分析纯,都经减压蒸馏处理,干燥贮藏于冰箱中备用;十二烷基硫酸钠(SDS),日本进口分装;十六醇(HD),广东西陇化工厂;过氧化二苯甲酰(BPO),湖北大学化工厂,

* 2002-01-28 收稿,2002-05-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 29974007)资助项目

经重结晶处理,减压干燥; *N,N*-二甲基苯胺(DMA),分析纯,湖北大学化工厂; 1,4-对苯二酚,分析纯,上海化学试剂厂; PVA-124(聚乙烯醇),日本产广州分装; 羟丙基纤维素(HPC); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_n = 40000$),上海化学试剂厂。

1.2 超浓乳液制备及聚合

在室温下,将含有乳化剂 SDS 和助乳化剂 HD 的复合乳化剂水溶液放入装有机械搅拌器的三颈烧瓶(250 mL)中,再将溶有 BPO/DMA 氧化还原体系的混合单体 MMA/BA 在搅拌下通过加料漏斗加入到复合乳化剂的水溶液中,通过控制搅拌速度和单体的滴加速度使其不发生相分离,滴加时间约持续 10 ~ 15 min. 后将制得的超浓乳液转入离心试管中,在缓和条件下离心,使其更加充实紧密,通入 N_2 , 塞封. 将试管置于烘箱或恒温水浴中,反应一般在 30℃ 下进行. 制备超浓乳液的典型配方如表 1. 分散相体积分数 ϕ 为 83.3%.

Table 1 The typical recipes used in the preparation of the concentrated emulsion

Component	Amount
Dispersed phase: MMA/BA(1/1)	50.00 g
Continuous phase: H_2O	0.01 L
Surfactant: SDS/HD(2/1)	1.50 g
Oxidant: BPO	1.86×10^3 mol
Reducer: DMA	0.743×10^3 mol

1.3 测试与表征

1.3.1 超浓乳液聚合稳定性 将试管中聚合后的超浓乳液上部析出的单体相移出,称重为 Ψ_1 ; 聚合用超浓乳液中单体实际投入量为 Ψ_0 , 聚合稳定性用 α (析出分离的单体相百分数)表示,则:

$$\alpha = \Psi_1 / \Psi_0 \times 100\%$$

1.3.2 转化率 超浓乳液聚合结束后,称取一定量的聚合反应物,加入少量 5% 的阻聚剂 1,4-对苯二酚水溶液,在 100℃ 左右烘干至恒重,称其聚合物重量为 W_1 (减除其它未挥发物); 聚合用单体的重量为 W_0 , 则:

$$\text{转化率} = W_1 / W_0 \times 100\%$$

1.3.3 聚合速率 单体量一定时,影响聚合速率(R_p 表示)的主要因素为乳化剂浓度 $[E]$ (超浓乳液中每升水所含的复合乳化剂的摩尔数,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、引发剂浓度 $[I]$ 为 $[BPO + DMA]$ (超浓乳液中每升水所含有的引发剂的总摩尔数,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氧化剂浓度 $[BPO]$, 对它们时间-

转化率(C 表示)曲线的恒速阶段(C 在 20% ~ 70%)进行线性回归,分别求出各时间-转化率曲线的斜率(dc/dt 表示)及 r (返回两组数值的相关系数,以函数 Correl 计算, $r = \text{Correl}(\text{Array1}, \text{Array2})$, 两组数值分别为曲线上恒速阶段的各点对应的横坐标和纵坐标值),然后通过下式^[15] 求出聚合反应速率 R_p ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$):

$$R_p = dc/dt \times 44.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

式中 44.5 为每升水中所含的单体摩尔量(固定值)。

同时计算出 $\lg R_p$ 、 $\lg [I]$ 等相关数值,并分别以 $\lg R_p$ 对 $\lg [E]$ 、 $\lg [I]$ 及 $\lg [BPO]$ 作图,求出直线斜率,由此得到聚合速率方程。

1.3.4 乳胶粒子的形态、大小及粒径分布的测定

用英国 Malvern Auto Sizer Loc-Fc963 粒度分布仪(PCS)测定粒子大小及粒径分布. 用 D (nm) 表示平均粒径,用“Poly”表示分散性.“Poly”值在 0 ~ 1 之间变动,越接近零,表示粒子分布越窄. 用 JEM-100XS 型透射电子显微镜拍照,观察乳胶粒子的形态。

2 结果与讨论

2.1 超浓乳液聚合稳定性影响因素

超浓乳液聚合和传统乳液聚合一样,聚合稳定性是一项十分重要的性质. 其稳定性有特殊的含义,是指超浓乳液在聚合过程中其“液胞”的稳定程度,即“液胞”薄膜的强度,影响单体的渗透性和析出的游离单体及逸失的量. 只有使超浓乳液在聚合过程中保持稳定,才能使聚合顺利进行. 许多因素对其都有影响,因而研究其稳定性的影响规律是十分重要的. 本文研究了引发剂浓度、氧化剂与还原剂摩尔比、液膜增强剂种类、复合乳化剂浓度、聚合环境等因素对聚合稳定性的影响规律。

2.1.1 引发剂对聚合稳定性影响 氧化剂与还原剂摩尔比 R 、引发剂浓度 $[I]$ 为 $[BPO + DMA]$ 对超浓乳液稳定性影响较为明显,如表 2 所示(α 表示分离的单体相百分比). 结果表明,在所研究的 R 和 $[I]$ 范围以内,聚合稳定性随 R 和 $[I]$ 的增大而降低. 这是因为, DMA 虽然可作为该体系的还原剂,但同时具有阻聚作用,在 R 小于 1 范围内,当 R 越大,即 DMA 用量较小时,其阻聚作用越弱,聚合反应越剧烈,而在 R 大于等于 1 范围内时,已无 DMA 剩余,聚合反应较前者相比更加剧烈,所以总的趋势是随 R 的增大,一定时期内

自加热温度升高,单体分离量增大,聚合稳定性越差; $[I]$ 越大,一方面聚合速度加快,局部温度升

高,引起稳定性降低,另一方面体系中该极性引发剂成分增大,聚合稳定性降低^[16,17].

Table 2 Effect of initiator on the polymerization stability ($\phi = 0.83, 30^{\circ}\text{C}, 5\text{ h}$)

$R(\text{BPO}:\text{DMA})$	$\alpha(\%)$	Others	$[I]$	$\alpha(\%)$	Others
1:2	0.58	$[E] = 0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.198	0.44	$[E] = 0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1:1.3	1.12	$m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$	0.296	2.56	$m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$
1:1	1.60	$[I] = 0.296\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.397	3.04	$m[\text{BPO}]/m[\text{DMA}] = 1:0.4$
1:0.4	2.56		0.592	4.31	

2.1.2 乳化剂浓度对聚合稳定性影响 用不同浓度的复合乳化剂制备了一系列较为稳定的超浓乳液,得到如图 1 所示的复合乳化剂浓度-单体分离相曲线.从图中可看出,在一定的复合乳化剂浓度范围内,分离的单体相随着乳化剂浓度的增加而减少,聚合稳定性增大.其原因是复合乳化剂浓度越大,水溶液粘度越大,界面膜强度增大,单体迁移性降低,聚合稳定性就越好.研究同时发现,复合乳化剂浓度不能过大,否则得不到稳定的超浓乳液;本体系聚合时较适宜的复合乳化剂浓度在 $0.55 \sim 0.77\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ 之间.

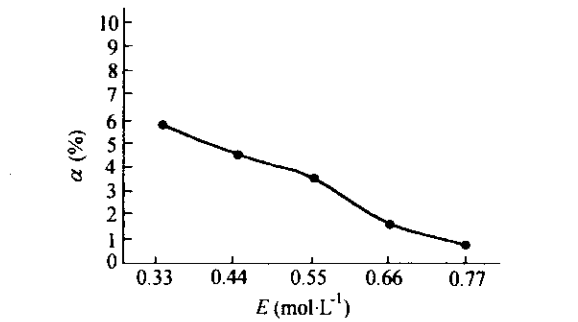


Fig. 1 Relationship between various concentrations of emulsifier and phase separated

$m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1, [I] = 0.296\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1},$
 $m[\text{BPO}]/m[\text{DMA}] = 1:0.4, \phi = 0.83, 30^{\circ}\text{C}, 5\text{ h}$

2.1.3 液膜增强剂种类和聚合环境对聚合稳定性影响 本实验探索了 3 种液膜增强剂(质量均为 0.1 g)和未加液膜增强剂(No 表示)以及在不同聚合环境下聚合后的单体分离量(α 表示),结果见表 3.从表中可以看出,液膜增强剂对

聚合稳定性 α 影响按从小到大依次排序为: $\text{PVA} < \text{PVP} < \text{HPC} < \text{No}$.由于 PVA 的羟基含量高,亲水性比 PVP 和 HPC 强,和乳化剂及共乳化剂的相容性更好,羟基之间因氢键缔合,能够在液泡间形成更加坚固的液膜以提高稳定性.表 3 还表明,聚合环境不同(如试管分别放在水浴和烘箱中聚合),聚合稳定性就不同;在水浴中比在烘箱中传热效率高,反应体系内部,反应热易于被排除,局部温度比在烘箱中要低,单体逸失量较少,因此,聚合稳定性更高.

2.2 超浓乳液聚合速率影响因素

2.2.1 引发剂浓度对聚合速率影响 图 2 为在不同引发剂浓度 $[I]$ 下, MMA/BA 超浓乳液的时间-转化率曲线.从图中看出,在一段时间内(大约 180 min 左右),聚合速率随引发剂浓度的增加而逐渐增大,而在反应的后期,较高浓度引发剂的曲线趋于平缓.这是因为引发剂浓度越大,产生的自由基越多,聚合速率越大,反应能在较短时间内达到较高的转化率.总的反应时间大约为 300 min ,与此前研究的采用热分解引发剂的超浓乳液聚合相比,达到同样转化率的时间大大缩短,这与 BPO-DMA 氧化还原体系低分解活化能和高引发效率有关.对图中各曲线的恒速阶段进行线性回归,所得参数如表 4 所示,以 $\lg R_p$ 对 $\lg [I]$ 作图,求得直线斜率为 0.94 ,相关系数为 0.9962 ,由此可得 $R_p \propto [I]^{0.24}$.

2.2.2 氧化剂浓度对聚合速率影响 从表 5 看出,当引发剂的浓度一定时($[I] = 0.296\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),氧化剂浓度对聚合速率的影响比较明显.研究还表

Table 3 Effect of categories of the reinforcers of liquid film and polymerization environment on polymerization stability($\phi = 0.83, 30^{\circ}\text{C}, 5\text{ h}$)

Reinforcer	$\alpha(\%)$	Others	Environment	$\alpha(\%)$	Others
PVA	1.06	$[E] = 0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Oven	2.56	$[E] = 0.55\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
PVP	1.36	$m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$			$m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$
HPC	1.76	$[I] = 0.296\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Water bath	1.21	$[I] = 0.296\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
No	2.56	$m[\text{BPO}]/m[\text{DMA}] = 1:0.4$			$m[\text{BPO}]/m[\text{DMA}] = 1:0.4$

Table 4 The effect of initiator concentration on R_p

$[I](\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$dc/dt(\text{min}^{-1})$	r	$R_p(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$\lg R_p$	$\lg[I]$
0.198	0.1867	0.9926	8.31	0.919	-0.703
0.296	0.2046	0.9998	9.10	0.959	-0.529
0.397	0.2185	0.9962	9.72	0.984	-0.401

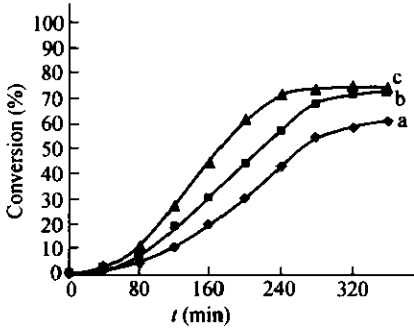


Fig. 2 Conversion versus time at various initiator concentrations
Water 10 mL, $m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$, $[E] = 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{mol}[\text{BPO}]/\text{mol}[\text{DMA}] = 1:1$, $\phi = 0.83$, 30°C ;
a) 0.198; b) 0.296; c) 0.397

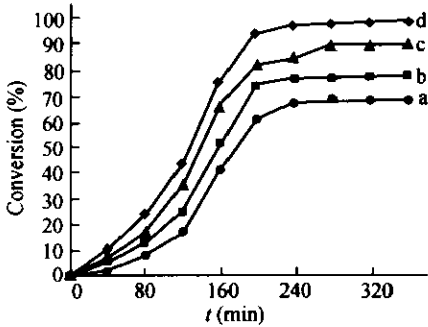


Fig. 3 Conversion versus time at various concentrations of oxidant
Water 10 mL, $m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$, $[E] = 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[I] = 0.296 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\phi = 0.83$, 30°C
a) 0.099; b) 0.1287; c) 0.148; d) 0.211

明,当 $[\text{BPO}] = 0.211 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 320 min 内转化率有一最大值 96.84% .而当 $[\text{BPO}] \leq 0.211 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,聚合速率变小或者根本不发生聚合反应.这是因为此时 DMA 浓度太低,在低温下不足以产生一定浓度的自由基引发聚合,因而转化率存在最佳值.在引发剂浓度、单体总量、乳化剂浓度一定时,改变 $[\text{BPO}]$,测定聚合反应时单体的转化率随 $[\text{BPO}]$ 的变化,如图 3 所示,对图中各曲线恒速阶段进行线性回归,所得数据如表 5 所示,以 $\lg R_p$

对 $\lg[\text{BPO}]$ 作图,求得直线斜率为 0.6,相关系数为 0.9900,由此可得 $R_p \propto [\text{BPO}]^{0.6}$.

Table 5 The effect of the concentration of oxidant on R_p

$[\text{BPO}]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	dc/dt (min^{-1})	R_p ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$\lg R_p$	$\lg[\text{BPO}]$
0.099	0.3073	13.67	1.14	-1.00
0.1287	0.3681	16.38	1.21	-0.89
0.148	0.4193	18.66	1.27	-0.83
0.211	0.4813	21.42	1.33	-0.67

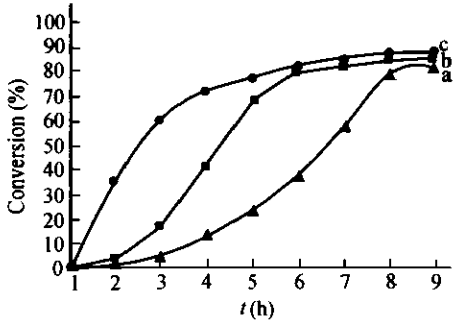


Fig. 4 Conversion versus time at various polymerization temperatures
Water 10 mL, $m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$, $[E] = 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[I] = 0.296 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{mol}[\text{BPO}]/\text{mol}[\text{DMA}] = 1:0.4$, $\phi = 0.83$
a) 20°C ; b) 30°C ; c) 40°C

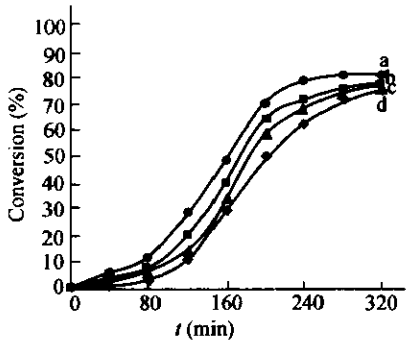


Fig. 5 Conversion versus time at various categories of reinforcers of liquid film
Water 10 mL, $m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$, $[E] = 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[I] = 0.296 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{mol}[\text{BPO}]/\text{mol}[\text{DMA}] = 1:0.4$, $\phi = 0.83$, 30°C
a) PVA; b) PVP; c) HPC; d) No

2.2.3 温度对聚合速率影响 图 4 为在不同温度下的 MMA/BA 超浓乳液的时间-转化率曲线. 从图 4 中可知,随着温度的升高,聚合速率增大;在达到最高转化率时,三者所用的时间不同,温度越高,所用时间越短.实验还发现,40℃及以上温度反应时容易出现爆聚,单体损失量大,聚合稳定性低,因而不适于氧化还原引发剂引发聚合;20℃和 30℃时的最终转化率相差不大,而后者所用时间大约仅为前者的一半,因此,30℃应为最佳反应温度.对各曲线恒速阶段进行线性回归,求出聚合速率常数,作 $\ln k-1/T$ 图,求出直线斜率 -3800 ,根据 Arrhenius 经验公式得出引发剂的分解活化能为 $E_d = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \times 3800 = 31.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2.4 液膜增强剂种类对聚合速率影响 羟甲基纤维素(HPC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)均可溶于乳化剂水溶液作为液膜增强剂(质量均为 0.1 g).图 5 将上述几种液膜增强剂与不加增强剂时的时间-转化率曲线作了比较,发现它们对聚合速率的影响大小不等,其中 PVA 最大,HPC 最小,但最终转化率相差甚微;由于它们具有较强的亲水性,与水结合在液胞周围形成一层坚固膜,减少了单体的逸失和相互间的迁移,双基终止频率减少,因而与不加时相比聚合速率增加.

2.2.5 复合乳化剂浓度对聚合速率影响 在 $[I]$ 、 R 和单体浓度一定下,改变复合乳化剂浓度

$[E]$,测定聚合转化率随乳化剂浓度的变化,结果见图 6,从图中可以看出,在适宜的乳化剂浓度范围内,随 $[E]$ 的增加,聚合速率增大.这主要是因为乳化剂浓度越大,“液胞”体积变小,数量增多,聚合点也增多,聚合速率增大;另外,液胞膜变厚,强度增大,减少了单体的迁移和逸失;同时也降低了双分子终止,增加了引发剂的引发效率和超浓乳液的稳定性,聚合速率就增大.对曲线恒速阶段进行线性回归,所得参数如表 6 所示.以 $\lg R_p$ 对 $\lg[E]$ 作图,求得直线斜率为 0.52,相关系数为 0.9818,由此得出 $R_p \propto [E]^{0.52}$.

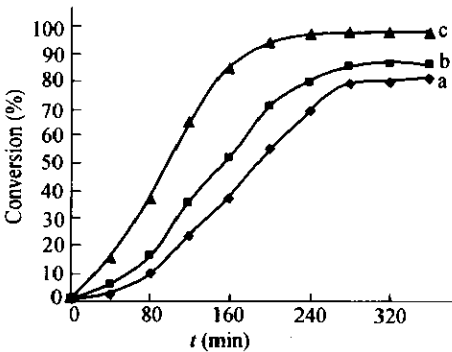


Fig. 6 Conversion versus time at various emulsifier concentrations
Water 10 mL, $m[\text{SDS}]/m[\text{HD}] = 2:1$, $[I] = 0.296 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{mol}[\text{BPO}]/\text{mol}[\text{DMA}] = 1:0.4$, $\phi = 0.83$, 30°C ;
a) 0.44; b) 0.55; c) 0.66

Table 6 The effect of emulsifier concentration on R_p

$[E](\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$dc/dt(\text{min}^{-1})$	r	$R_p(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$\lg R_p$	$\lg[E]$
0.44	0.3172	0.9796	14.113	1.15	-0.36
0.55	0.3557	0.9895	15.829	1.20	-0.26
0.66	0.3864	0.9763	17.195	1.24	-0.18

2.3 乳胶粒子形态、大小及分布影响因素

乳胶粒的大小、粒径分布及其形态是超浓乳液聚合中的几个重要参数,它们对聚合物使用性能有较大的影响.研究表明,在单体总浓度一定时,复合乳化剂浓度、SDS 与 HD 配比、引发剂浓度、聚合温度及环境对粒子大小及分布有较大的影响,结果如表 7 所示.

从表 7 中可以看出,随复合乳化剂浓度的增大,乳胶粒平均粒径逐渐减小,而粒子分散性在乳化剂浓度为 0.18 g/mL H_2O 时最小,这是因为乳胶粒大小受液胞大小控制,乳化剂浓度越高,两相间接触面积增大,而每个液胞尺寸相应减小,乳胶粒

径随之减小;而当乳化剂浓度过高时,连续相中反离子强度太大,掩盖了表面电场,使液胞膜上 ξ 电位反而下降,液胞界面斥力变小,液胞容易聚结,分散度变大.

随引发剂浓度的增大,平均粒径和分散度都增大,这可能是因为引发剂浓度越高,极性引发剂成分增加,且自加热温度变大,导致液胞聚结严重,粒径变大,分布变宽.

随聚合温度的升高,乳胶粒平均粒径和分散度均增大,这是由于温度越高,超浓乳液稳定性降低,液胞聚结加大所致,并以此为例来说明各因素对乳胶粒形态的影响,如图 7 所示,从图中可以

看出,温度越高,乳胶粒形态、分布越不规则,液胞聚结越严重,分散性越大.

Table 7 The latex particle size and distribution of particle size under different conditions[$m(\text{MMA})/m(\text{BA}) = 1/1$, $\text{H}_2\text{O} = 10 \text{ mL}$]

Condition	Variables	D (nm)	Poly	Others
[E] (mol·L ⁻¹)	0.44	164.7	0.497	$m(\text{SDS})/m(\text{HD}) = 2:1$
	0.55	142.0	0.352	[I] = 0.296 mol·L ⁻¹
	0.66	128.1	0.124	$\text{mol}(\text{BPO})/\text{mol}(\text{DMA}) = 1:0.4$
	0.77	119.1	0.192	$t = 30^\circ\text{C}$
[I] (mol·L ⁻¹)	0.198	110.6	0.240	$m(\text{SDS})/m(\text{HD}) = 2:1$
	0.296	142.0	0.352	$\text{mol}(\text{BPO})/\text{mol}(\text{DMA}) = 1:0.4$
	0.397	291.7	0.454	$t = 30^\circ\text{C}$
T (°C)	20	114.4	0.179	$m(\text{SDS})/m(\text{HD}) = 2:1$
	30	142.0	0.352	[I] = 0.296 mol·L ⁻¹
	40	164.1	0.471	$\text{mol}(\text{BPO})/\text{mol}(\text{DMA}) = 1:0.4$
$m(\text{SDS})/m(\text{HD})$	1:1	325.1	0.373	$m(\text{SDS})/m(\text{HD}) = 2:1$
	2:1	142.0	0.352	[E] = 0.55 mol·L ⁻¹
	3:1	132.0	0.315	$\text{mol}(\text{BPO})/\text{mol}(\text{DMA}) = 1:0.4$
	4:1	123.4	0.171	$t = 30^\circ\text{C}$
Environment	oven	142.0	0.352	$m(\text{SDS})/m(\text{HD}) = 2:1$
				[E] = 0.55 mol·L ⁻¹
				[I] = 0.296 mol·L ⁻¹
	Water bath	106.3	0.156	$\text{mol}(\text{BPO})/\text{mol}(\text{DMA}) = 1:0.4$
				$t = 30^\circ\text{C}$



Fig. 7 TEM photos at the different polymerization temperatures
a) 30 °C ; b) 40 °C

随 SDS/HD 摩尔比的增加,平均粒径和分散性随之减小,这是因为摩尔比越大,即 SDS 有效乳化剂成分越多,如前所述平均粒径就越小,而乳化剂浓度不变,所以分散性一直减小.

随聚合环境改变,乳胶粒平均粒径和分散性

有较明显变化,与在烘箱中聚合相比,在水浴中聚合反应后的聚合物粒子平均粒径和分散度都减小,这是因为水传热效率高,内部热量容易散失,温度较低,因而,超浓乳液较稳定,液胞不易聚结.

REFERENCES

1 Ruckenstein E, Kim K J. J Appl Polym Sci, 1998, 36: 907 ~ 913
2 Kim K J, Ruckenstein E. Markromol Chem, Rapid Commun, 1998, 9: 285 ~ 290
3 Ruckenstein E, Park J S. J Appl Polym Sci, 1998, 26: 529 ~ 536
4 Ruckenstein E, Kim K J. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 907 ~ 1006
5 Ruckenstein E, Sun F M. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 1271 ~ 1276
6 Tan Bi'en(谭必恩), Zhang Hongtao(张洪涛), Lin Liulan(林柳兰). Appl Chem(应用化学), 1998, 5: 53 ~ 55
7 Zhang Hongtao(张洪涛), Lin Liulan(林柳兰), Yin Zhaohui(尹朝辉). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2001, 1: 113 ~ 116
8 Zhang Hongtao(张洪涛), Lin Liulan(林柳兰), Yin Zhaohui(尹朝辉). Chemical Journal on Internet(网上化学学报), 2000, 2(5): 24 ~ 29
9 Zhang Hongtao(张洪涛), Lin Liulan(林柳兰), Yin Zhaohui(尹朝辉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2001, (2): 200 ~ 204

- 10 Zhang Hongtao(张洪涛), Lin Liulan(林柳兰), Yin Zhaohui(尹朝辉). Chinese Journal of Colloid & Polymer(胶体与聚合物), 1999, 4: 9 ~ 11
- 11 Liao Shiping(廖世平), Yang Yukun(杨玉昆). Chemistry and Adhere(化学与粘合), 1999, 2: 57 ~ 63
- 12 Yun Yang(云洋), Li Hangquan(励杭泉). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2001, 5: 144 ~ 148
- 13 Ruckenstein E, Li H Q. Polymer Bulletin, 1996, 37: 43 ~ 50
- 14 Walling C, Indictor N. J Am Chem Soc, 1958, 80: 5814 ~ 5818
- 15 Liu Jinhui(刘金辉), Li Xiaoyu(李效玉), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (4): 472 ~ 476
- 16 Chen H H, Ruckenstein E. J Colloid Interface Sci, 1990, 138: 473 ~ 478
- 17 Chen H H, Ruckenstein E. J Colloid Interface Sci, 1991, 145: 260 ~ 264

STUDY ON CONCENTRATED EMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE/BUTYL ACRYLATE INITIATED BY REDOX SYSTEM

ZHANG Hongtao, WANG Anlin, CAO Jianhua

(Department of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Stable concentrated emulsions of methyl methacrylate/butyl acrylate (MMA/BA) were prepared by using sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyl alcohol (CA) as the compound surfactant, polyvinyl alcohol (PVA) as the major reinforcer of liquid film. The concentrated emulsions polymerization was carried out with benzoyl peroxide/*N*, *N*'-dimethyl phenylamine (BPO/DMA) as redox initiators at low temperature. When the whole reaction time lasts about 300 min, as is expected, the conversion can be as large as over 96%, and which is higher in comparison with that in concentrated emulsion polymerization initiated by heat initiators. The kinetic behaviors of concentrated emulsion polymerization and time-conversion curves in constant rate range (conversions from 20% to 70%) were investigated. The size and distribution of particle diameter and morphology of latex particles were determined with PCS and TEM. The determination results revealed that concentrations of the compound surfactant and polymerization temperatures *etc.* affect the shape and size of polymer particles obviously. The experimental results show that with increasing the level of $[E]$, $[I]$ and T , polymerization rate increases. And with increasing the content of $[E]$ and the ratio of $[SDS]/[CA]$, the particle size of polymer latexes and the dispersion index of the particles size decrease; but with increasing the content of $[I]$ and temperature the particle size of the polymer latexes and also the dispersion index of the particles size increase.

Key words Methyl methacrylate/butyl acrylate, Concentrated emulsion polymerization, Redox initiators system, Polymerization stability, Polymerization kinetics