

• 研究简报 •

## 硫酸钡粉末存在下无乳化剂的聚合研究<sup>\*</sup>

陈立 林静 林敏 黄海水

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

**关键词** 无皂乳液聚合、乳液聚合、苯乙烯、丙烯酸丁酯、硫酸钡

近年来,在无机粉末存在下进行无乳化剂或无皂乳液聚合作为制备复合材料的一种方法正日益引起兴趣. Hasegawa<sup>[1-3]</sup>等对不同的无机粉末存在下甲基丙烯酸甲酯(MMA)的无皂乳液聚合进行了研究. Arai<sup>[4]</sup>、Konno<sup>[5]</sup>则对无机粉末存在下 MMA 体系的无皂乳液聚合的动力学及聚合物粒子的成核过程进行探讨. 目前的工作主要集中在均聚方面. 而对于无机粉末存在下疏水性单体的无皂乳液共聚合,至今报道甚少.

本文报告了硫酸钡粉末存在下,苯乙烯(St)-丙烯酸丁酯(BA)-过硫酸钾(KPS)体系的无皂乳液共聚合. 探讨了硫酸钡含量,引发剂浓度及反应温度对转化率,反应速度,聚合物粒子浓度及粒径,乳液稳定性的影响.

### 1. 实验

St、BA(均为CP)用5%NaOH水溶液洗涤除去阻聚剂后水洗至中性. KPS(CP)配成水溶液后备用. 硫酸钡(AR)研磨后过220目筛. 实验用水均为去离子水. 反应前将硫酸钡粉末置于容有反应所需水量的三颈瓶中浸润十二小时以上. 聚合反应使用超级恒温槽进行恒温. 在预定温度及氮气保护下分别加入所需量之St、BA、KPS,反应至所需时间后,停止加热并滴入对苯二酚水溶液终止反应.

采用BET法测定的硫酸钡粉末的比表面积为 $0.909\text{m}^2/\text{g}$ . 聚合反应转化率用重量法测定. 使用日立S-520扫描电子显微镜摄像测定聚合物粒子的粒径. 聚合物粒子数由下式计算得出<sup>[6]</sup>:

$$N = 6[M_0]x/\pi\rho d^3$$

$d$ -聚合物粒子平均粒径,  $N$ -聚合物粒子数,  $\rho$ -聚合物密度,  $[M_0]$ -初始单体浓度,  $x$ -转化率.

### 2. 硫酸钡含量的影响

图1显示了不同硫酸钡含量下的转化率-时间曲线. 在硫酸钡含量为 $1.875\text{g}/1\text{H}_2\text{O}$ 附近,聚合反应的最终转化率出现了一个峰值. 这与Konno<sup>[5]</sup>等对在硫酸钡末存在下MMA的无皂乳液聚合研究中硫酸钡含量对聚合反应转化率的影响趋势相反. 由于

MMA 在水中的溶解度比 St 及 BA 高一到二个数量级(表 1),导致在无皂乳液聚合体系中 MMA 的聚合物粒子的形成过程与 St-BA 体系有所不同.因此,固体粉末的存在对其聚合物粒子的形成过程产生不同的影响可能是导致上述差异的原因.

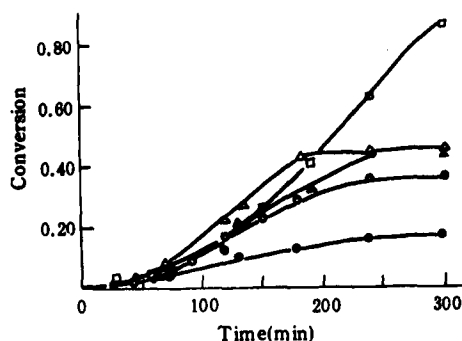


Fig. 1 Effect of  $\text{BaSO}_4$  quantity on time-conversion curves

$T: 75^\circ\text{C}$

$[\text{M}](\text{St}/\text{BA}=6/4)=250 \text{ g/l H}_2\text{O}$

$[\text{KPS}]=2.00 \text{ g/l H}_2\text{O}$

●-B-0 ○-B-1 ▲-B-2 □-B-3 △-B-4

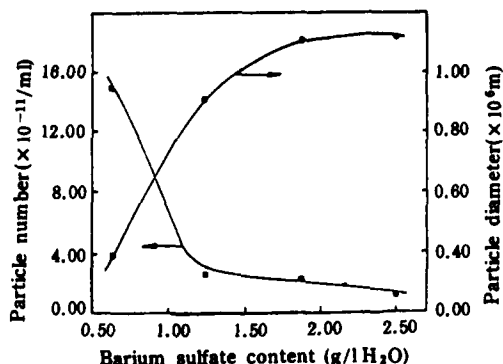


Fig. 2 Effect of  $\text{BaSO}_4$  quantity on the particle number and diameter of copolymer formed

$T: 75^\circ\text{C}; t: 5\text{h}$

$[\text{M}](\text{St}/\text{BA}=6/4)=250 \text{ g/l H}_2\text{O};$

$[\text{KPS}]=2.00 \text{ g/l H}_2\text{O}$

在相同的反应条件下,与空白实验(B-0)相比,添加硫酸钡粉末后,尽管其最终转化率不尽相同,但都明显提高了反应速度及转化率,且聚合反应的加速期起始点也相应提前.在实验中还发现,当硫酸钡含量较高时( $10\text{g/l H}_2\text{O}$ ),聚合反应速率急剧提高,反应 2 小时即出现了凝胶效应.当硫酸钡含量达到  $50 \text{ g/l H}_2\text{O}$  时,也出现了同样的现象.但在剧烈的搅拌下,产生的共聚物则包裹于硫酸钡粉末颗粒表面,静置沉积后水相澄清透明.表明所有的共聚物都在固体粉末表面上形成. Konno<sup>[5]</sup>、Hasegawa<sup>[2]</sup>等分别在硫酸钡,碳酸钙粉末存在下 MMA 的无皂乳液聚合的研究中也观察到类似的现象.这说明尽管硫酸钡在体系中是化学惰性的,但其存在对无皂乳液聚合的过程起着重要的作用.

Tab. 1 Solubility of monomer in water

Monomer	MMA	BA	St
Solubility wt% in $\text{H}_2\text{O}$ at $25^\circ\text{C}$	1.5	0.2	0.05

Reinder<sup>[7]</sup>的研究显示当固体粉末存在于油-水相界面时,可形成稳定的乳液.根据本实验中所观察到的现象,可以认为适量的硫酸钡粉末在适当的机械分散(搅拌)作用下,分散于单体(油)-水相界面,在粉末表面形成胶束,为反应初期聚合物粒子的形成提供了场所.而形成的聚合物粒子则随反应条件的不同,或分散于水相中,或吸附于固体粉末表面.在硫酸钡粉末含量较高时,扩散成为控制反应终止的重要因素.

硫酸钡粉末的含量对聚合物粒子的粒径及其数量影响显著(图 2).当其含量为  $0.625-2.50\text{g/l H}_2\text{O}$  时,聚合物粒子数随着硫酸钡含量的增加,先急剧后平缓地从  $10^{12}/\text{ml}$  减少至  $10^{11}/\text{ml}$ .在同样的 St-BA-KPS 体系中,该数值明显低于一般的有皂乳液聚合的粒子

数( $10^{14}/\text{ml}$ )<sup>[8]</sup>,而与无皂乳液聚合的粒子数( $10^{11}/\text{ml}$ )<sup>[9]</sup>相当.与无硫酸钡粉末存在下的实验(B—O)相比,低含量的硫酸钡粉末使聚合物粒子数增加,粒径减少.随着硫酸钡含量的提高,聚合物粒子的粒径逐渐接近并超过了无硫酸钡存在时的实验值.但其粒子数仍高于B—O的数值(表2).这显示硫酸钡粉末的存在有利于聚合物粒子的形成.

硫酸钡含量在0.6—5.0 g/l H<sub>2</sub>O的范围内能获得稳定性较好的乳液(见表2).但对高转化率下乳液稳定性的提高,仍需做进一步的探索.

Tab. 2 Effect of the quantity of barium sulfate on copolymerization

	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
BaSO <sub>4</sub> (g/l H <sub>2</sub> O)	0.00	0.62	1.25	1.88	2.50	3.75	5.00	10.0
Conversion (%)	17.0	24.6	44.9	86.6	44.1	25.0	24.9	*
Stability (Day)	* *	>60	15	15	>60	>60	>60	—
Particle Diameter ( $\times 10^6\text{m}$ )	0.98	0.39	0.91	1.12	1.16	—	—	—
Particle Number ( $\times 10^{-11}/\text{ml}$ )	0.66	14.8	2.15	2.19	1.02	—	—	—

\* -Gelation; \* \* -Lamination

[M](St/BA=6/4)=250 g/l H<sub>2</sub>O;

[I](KPS)=2.00 g/l H<sub>2</sub>O;

T:75°C; t: 5h

### 3. 反应温度的影响

聚合反应的转化率随着反应温度的提高而提高,且凝胶效应也明显增加,显示了热引发及引发剂分解速率随温度的提高而增大的叠加效果(表3).

Tab. 3 Effect of the reaction temperature

[I](KPS) (g/l H <sub>2</sub> O)	BaSO <sub>4</sub> (g/l H <sub>2</sub> O)	Reaction Conversion (%)		
		70.0(°C)	75.0(°C)	80.0(°C)
2.00	2.50	7.8	44.1	* 2.5h
2.00	10.50	12.7	* 2h	* 1h
1.50	2.50	5.2	22.7	* 3h

\* -Time of gelation

[M](St/BA=6/4)=250 g/l H<sub>2</sub>O; t: 5h

### 4. 引发剂浓度的影响

聚合反应的速率及最终转化率随引发剂浓度的增加而增加(见图3).这无异于自由基聚合反应规律.引发剂浓度对体系中的聚合物粒子数及其粒径有直接的影响(图4).为了避免较高温度下出现的凝胶效应,实验选择较低的反应温度(70°C)考察引发剂的影响.

随着引发剂浓度的增加,聚合物粒子数及粒径分别出现了最大值与最小值(见图4).这种现象不同于一般的乳液聚合.在本体系中,KPS既是自由基的来源,又是离子的唯一来源.尽管聚合物粒子数主要依赖于自由基的产生速率,但是,随着KPS浓度的提高,体系中离子强度也随之提高.水相中离子数增加所产生的屏蔽效应导致聚合物粒子表面的静电斥力下降.这种下降引起初始粒子凝聚形成较大的粒子以抵消其表面电荷密度的减少.另一方面,产生的自由基数目亦随着KPS浓度的增加而增加.因此,在一定的KPS的浓度范围内,屏蔽效应与自由基生成数目相互竞争的结果导致了聚合物粒子数及其粒径随引发剂浓度的变化而分别出现了最大值与最小值.

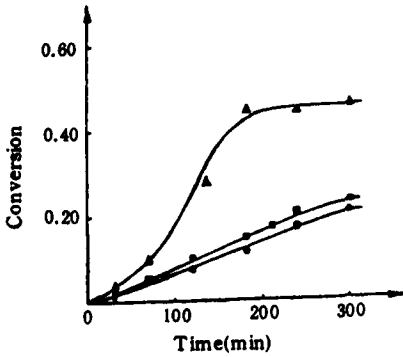


Fig. 3 Effect of the initiator concentration on time-conversion curves

$[M](St/BA=6/4)=250\text{ g/l H}_2\text{O}$   
 $[BaSO_4]=2.50\text{ g/l H}_2\text{O}$   $T:75\text{ }^\circ\text{C}$   
 $[KPS](\text{g/l H}_2\text{O})$ :  $\bullet-1.00$   
 $\blacksquare-1.50$   $\blacktriangle-2.00$

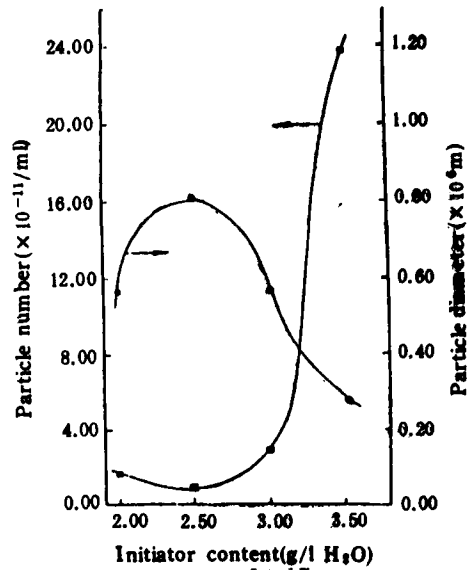


Fig. 4 Effect of the initiator concentration on the particle number and diameter

$[M](St/BA=6/4)=250\text{ g/l H}_2\text{O}$   
 $[BaSO_4]=2.50\text{ g/l H}_2\text{O}$   $T:70\text{ }^\circ\text{C}$   $t:5\text{h}$

### 参 考 文 献

- [1] Hasegawa H., Arai K., Saito S., *J. Polym. Sci. part A*, **1987**, 25, 3231
- [2] Hasegawa M., Arai K., Saito S., *J. Polym. Sci. part A*, **1987**, 25, 3117
- [3] Hasegawa M., Arai K., Saito S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 33, 411
- [4] Arai M., Arai K., Saito S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1982**, 20, 1021
- [5] Kanno M., Shimizu K., Arai K., Saito S., *J. Polym. Sci. part A*, **1987**, 25, 223
- [6] Chiu W. Y., Shih C. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 31, 2117—2128
- [7] Von Reinders W., *Kolloid-Z*, **1913**, 13, 235
- [8] Guillaume J. L., Pichot C., Guillot J., *J. Polym. Sci. Part A*, **1990**, 28, 137
- [9] Guillaume J. L., Pichot C., Guillot J., *J. Polym. Sci. Part A*, **1990**, 28, 119

## EMULSIFIER-FREE COPOLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF BARIUM SULFATE POWDER

CHEN Li, LIN Jing, LIN Min, HUANG Haishui

(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Post code: 361005*)

### ABSTRACT

To investigate emulsifier-free copolymerization in the presence of a solid phase, copolymerization experiments were carried out for the Styrene-Butyl Acrylate- $K_2S_2O_8$ -Water system by using barium sulfate powder, which is assumed to be chemically inert. Reactions were varied with respect to ranging barium sulfate powder quantity, initiator concentration and temperature. These factors were inquired into effect on reaction rate and conversion, polymer particle number and diameter, and latex stability.

**Key words** Emulsifier-free, Emulsion, Polymerization, Styrene, Butyl acrylate, Barium Sulfate