



Y1864076

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：余宽亮

日期：2008 年 12 月 25 日

东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：余宽亮

日期：2008年12月25日

指导教师签名：

日期：2009年1月8日



耐酸性超细 CaCO_3 微胶囊的制备与研究

摘要

珍珠纤维是一种将纳米珍珠粉与粘胶纤维经共混纺丝制备的具有抗紫外性能的功能纤维,由于粘胶纺丝液中的纳米珍珠粉在通过浓硫酸凝固浴成形时会酸解,因此需要制备一种耐酸性珍珠粉以满足珍珠纤维制备工艺的要求。由于珍珠粉的主要成分是 CaCO_3 , 因此, 本论文拟采用 CaCO_3 为模拟物, 研究 CaCO_3 的纳米化以及耐酸性包覆。

首先, 本论文以苯乙烯、马来酸酐为单体采用均相溶液共聚法制备出共聚物聚苯乙烯-马来酸酐 (SMA), 水解后生成具有两亲性的高分子分散剂SMH。研究了单体比对共聚组成中马来酸酐含量的影响以及单体配比、聚合温度和引发剂用量等因素对共聚物SMA特性粘度的影响。研究结果表明: 制备的共聚物组成中马来酸酐含量随着原料组成中马来酸酐含量的增大而增大, 但增大较缓慢, 且共聚物组成中马来酸酐含量 F_{MAN} 都小于50%, 并随着聚合温度及引发剂用量的增大, 共聚物SMA的特性粘度均大幅度降低。

其次, 利用砂磨分散机的作用, 研究自制的高分子分散剂 SMH 对 CaCO_3 颗粒的研磨分散作用以及研磨分散工艺参数对粒子粒径和分散稳定性的影响。研究表明, 当浆液浓度为 60%, 分散剂用量为 4%, 磨介 $\Phi 2\text{mm}$ 的氧化锆珠用量为 40mL, 砂磨分散机转速为 $1500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, CaCO_3 颗粒在共聚物组成中马来酸酐含量 $F_{\text{MAN}}=33\%$ 的高分子分散剂 SMH 的作用下, 研磨 4 小时能获得数均粒径在 $0.2\mu\text{m}$ 左右且具有良好分散稳定性的超细 CaCO_3 粉体。

本文还以自制的超细 CaCO_3 粉体为核, 以单体苯乙烯、丙烯酸对其表面进行原位乳液聚合的方法, 在其表面包覆一层高分子聚合物形成超细 CaCO_3 微胶囊。研究加料方式、单体浓度、单体和超细 CaCO_3 粉体的配比、引发剂浓度、反应温度等因素对制备的微胶囊耐酸性和数均粒径的影响。结果表明, 通过原位乳液聚合方法在先加引发剂再加单体的滴加方式中, 能制备出在 $\text{pH}=2$ 的强酸性环境中其耐酸率可达到 65%左右, 数均粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右的超细 CaCO_3/SAA 微胶



囊。其工艺条件为：单体总质量对 CaCO_3 的质量比为 0.7，单体丙烯酸对苯乙烯的质量比 $m(\text{AA})/m(\text{St})=0.5$ ，引发剂过硫酸铵对 CaCO_3 的相对质量分数为 0.6%，聚合反应温度 90°C ，聚合反应时间 12h。

关键词: SMH, 超细 CaCO_3 , SAA, 原位乳液聚合, 微胶囊, 耐酸率



MICROENCAPSULATION OF ULTRA-FINE ACID RESISTANT CALCIUM CARBONATE

ABSTRACT

Pearl fiber is an excellent anti-ultraviolet functional fibers filled with nano-meter pearl power by blend spinning. But the pearl powder distributed in the fibers will be easily acidolysis when go through the coagulation bath which composed of sulfuric acid and its salts solution. So a kind of acid resistant pearl powder is essential to meet the requirements of pearl fiber preparation.

In this thesis, firstly, a series amphiphilic polymer dispersant SMH hydrolyzed from SMA which was synthesized from styrene (St) and maleic anhydride (MAN) by homogeneous solution polymerization. Influencing factors of SMA intrinsic viscosity and the content of MAN in the copolymer including the molar ratio of St to MAN, dosage of initiator and polymerization temperature were researched. The results showed that the content of MAN in the copolymer increased with the MAN monomer increased, but the increasing trends slowly. And the content of MAN in copolymer is less than 50%. The intrinsic viscosity of SMA significantly reduced with the polymerization temperature and initiator concentration increased.

The main component of pearl powder is CaCO_3 , so use ultra-fine CaCO_3 to simulate pearl powder in this research. The ultra-fine CaCO_3 was prepared with the sanding dispersant machine, the effect of the polymer dispersant SMH on the ultra-fine CaCO_3 was studied, and the grinding process parameters on particle size and scattered stability was also studied. The results showed that it can obtain ultra-fine CaCO_3 powders from sanding dispersant. The ultra-fine CaCO_3 powders have good dispersion stability and the average diameter is about $0.2\mu\text{m}$. The optimum conditions were determined: concentration of slurry was 60 %, the dosage of dispersant SMH was 4 %, which hydrolyzed from copolymer SMA in which the maleic anhydride



content was 33%, the amount of $\Phi 2\text{mm}$ zirconia beads was 40mL, sanding machines rotating speed was $1500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, grinding 4 hours.

In this thesis, the microencapsulation of self-made ultra-fine CaCO_3 was prepared from St and acrylate acid (AA) by polymerization method. The effect on acid-resistant and average size of the ultra-fine CaCO_3 was researched, including the monomer adding methods, concentration of monomer, qualities ratio of monomers to ultra-fine CaCO_3 powders, initiator concentration, reaction temperature and reaction time. It was found that the better monomer adding method was adding initiator to the CaCO_3 slurry before dropping monomer. Under the following conditions: total mass of monomer to the quality of CaCO_3 was 0.7, $m(\text{AA})/m(\text{St})$ was 0.5, the relative quality percent of APS to CaCO_3 was 0.6 %, the polymerization temperature was 90°C and polymerization reaction time was 12 h, the acid-resistant of ultra-fine CaCO_3 was up to 65 % at $\text{pH}=2$, and its average size was about $1\text{ }\mu\text{m}$.

KEY WORDS: SMH, ultra-fine calcium carbonate, SAA, In-situ emulsion polymerization, microencapsulate, acid resistance



目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 课题的研究背景及现状	1
1.1.1 课题的研究背景	1
1.1.2 目前国内外对耐酸性 CaCO_3 的研究现状	1
1.2 研究思路	3
1.3 本论文的研究内容	3
1.3.1 高分子分散剂苯乙烯-马来酸酐水解产物 (SMH) 的合成及测试	3
1.3.2 超细 CaCO_3 的研磨及分散研究	4
1.3.3 耐酸性超细 CaCO_3 微胶囊的制备与性能表征	4
参考文献	5
第二章 高分子分散剂 SMH 的合成及测试	6
2.1 前言	6
2.1.1 SMA 共聚物的分类及应用	6
2.1.2 SMA 的合成原理及方法	7
2.1.3 高分子分散剂 SMH 的分散作用及其主要影响因素	10
2.2 实验部分	11
2.2.1 实验药品及主要仪器	11
2.2.2 SMA 的合成及其水解	11
2.2.3 SMA 的结构表征及项目测试	13
2.3 结果与讨论	15
2.3.1 共聚物的表征	15
2.3.2 聚合条件对聚合物特性粘度的影响	18
2.4 结论	19
参考文献	20
第三章 超细重质 CaCO_3 的制备和分散研究	22
3.1 前言	22
3.1.1 超细重钙的制备方法	22
3.1.2 分散砂磨机的工作原理	23
3.2 实验部分	24
3.2.1 实验用原料 CaCO_3 颗粒的粒度测定	24



3.2.2 原料表观密度测定	25
3.2.3 实验药品及仪器	25
3.2.4 碳酸钙固体颗粒的研磨分散改性	25
3.2.5 测试项目及方法	26
3.3 结果与讨论	27
3.3.1 分散剂试验	27
3.3.2 砂磨分散工艺参数试验	30
3.4 结论	37
参考文献:	38
第四章 耐酸性超细 CaCO_3 微胶囊的制备与性能表征	39
4.1 前言	39
4.1.1 微胶囊技术的发展	39
4.1.2 微胶囊技术的应用	40
4.1.3 微胶囊技术的分类及制备方法	40
4.2 实验部分	44
4.2.1 实验药品及仪器	44
4.2.2 实验方法	45
4.2.3 测试项目及方法	46
4.3 反应原理	47
4.4 结果与讨论	49
4.4.1 单体的滴加方式对耐酸率及数均粒径的影响	49
4.4.2 探讨聚合过程中各单因素对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响	49
4.4.3 扫描电子显微镜 (SEM) 对包裹前后超细 CaCO_3 的形貌分析	55
4.4.4 胶囊化前后 CaCO_3 固体颗粒的抗紫外线性能测试	56
4.5 结论	56
参考文献:	57
第五章 结论	58
5.1 高分子分散剂 SMH 的合成及结构以性能表征	58
5.2 超细 CaCO_3 的制备与分散研究	58
5.3 耐酸性超细 CaCO_3 微胶囊的制备与表征	58



第一章 绪论

1.1 课题的研究背景及现状

1.1.1 课题的研究背景

近几年来,随着科技进步和人们对纺织品功能性要求的提高,国内外涌现出许多新型纤维材料,如将珍珠粉均匀分散在粘胶纤维的纺丝溶液中,经共混方法可制备出具有抗紫外、养颜护肤等功能的珍珠粘胶纤维。然而分散有珍珠粉的粘胶纤维在纺丝后需要经过强酸性的浓硫酸及其盐类溶液组成的凝固浴中凝固成形,以及在纺丝后处理过程中为了防止纤维逐渐被氧化,性能受到破坏,也常用盐酸或硫酸除去浆料中的杂质和残留在纤维上的少量活性氯漂白剂^[1]。在工业生产中发现,在经过这些酸性环境时裸露在粘胶纤维表面及少量分散在粘胶纤维中的珍珠粉很容易被强酸酸解。因此我们需要对珍珠粉进行表面改性使其在一定的酸性环境中能保持稳定,并具有良好的分散稳定性。

由于珍珠粉的主要成分是 CaCO_3 , 含量>90 %^[2], 因此本课题采用对酸敏感的超细 CaCO_3 为珍珠粉的模拟物, 对其进行表面改性使其具有一定耐酸性, 并具有一定的颗粒粒径使其满足纺丝中的粒径要求。

1.1.2 目前国内外对耐酸性 CaCO_3 的研究现状

从近年国内外相关专利看,耐酸 CaCO_3 的制备方法,大体可分磷酸盐类处理、铝盐或铝酸盐类处理以及硅酸盐或钡盐处理三大类。

1.1.2.1 采用磷酸盐类的处理

对碳酸钙进行耐酸性处理,最先用磷酸盐类来处理。Shibazaki 等揭示了超细碳酸钙颗粒用酸性气体如加热磷酸所得酸气处理,获得的碳酸钙不但粒度均匀,且由于表面被酸性钙盐覆盖而具有耐酸性^[3]。并进一步指出,当酸性气体是 HF 、 SO_2 、 P_2O_5 或钛、铝、硅等的氯化物或氟化物时,所得碳酸钙颗粒在酸溶液中的溶解度降低。Passaretti 也提出了在碳酸钙浆料中加入钙螯合剂和共轭碱,继而用弱酸处理以制备耐酸碳酸钙的方法^[4]。



1.1.2.2 用铝盐或铝酸盐的处理

Wu Kuan-Ting 指出, 碳酸钙用铝盐包括硫酸铝、硫酸铵铝、硫酸钾铝、羟基氯化铝、氯化聚铝及其水化物和混合物处理, 并充分搅拌混合, 制得的碳酸钙产品, 可在中性或酸性纸制造中用作填料^[5]。例如在固体含量为 19.7 % 的轻质碳酸钙水浆中, 加入碳酸钙干重之 2 % 的硫酸铝, 混合 5min 后 pH 为 6.71, 陈化 24h 后, 其 pH 为 6.75。又如在固体含量为 20 % 的碳酸钙浆料中, 加入碳酸钙干重之 4% 的硫酸铝, 搅拌 5min 后 pH 为 5.89, 陈化 7d 后 pH 为 6.59。由此结果说明, 所得产品在弱酸性介质中是稳定的。而且, 在加“阳离子盐”硫酸铝的同时, 加入“阴离子盐”六偏磷酸钠, 可以进一步改善碳酸钙产品的耐酸性。

此外 ECC 国际有限公司^[6]也提供了一种用铝酸钠和一种或多种弱酸的混合物进行改性的碳酸钙, 用于生产中性至弱酸性纸张填料。郭奋等^[7]采用溶胶-凝胶法制备出表面包覆 SiO_2 的纳米 CaCO_3 , 可用于 pH 值等于 6.0-6.4 的弱酸性阳极电泳漆。

1.1.2.3 用硅酸盐或钡盐处理

Chapnerkar 等^[8]曾提出碳化法使碳酸钙表面形成耐酸保护层的方法, 具体制备方法为: 先制备出含氢氧化钙的碳酸钙浆料, 调节浆料 pH 达到 11~12, 加热到 75~80℃, 缓慢加入硅酸钠溶液, 并强烈搅拌, 硅酸钠用量为碳酸钙干重的 5%~10%。通 CO_2 碳化, 使浆料 pH 达到 10.4~10.6, 再将浆料冷却至 25~30℃, 加入氯化锌使 pH 达 7.5~8.0, 氯化锌的加入量为碳酸钙干重之 1.8%~2.1%。试验结果表明: 通过此方法制备的产品具有很好的耐酸性, 可适用于酸法造纸。浆料经干燥处理后, 可作其它用途的耐酸填料。Rodriguez^[9]则通过在碳酸钙浆料中加入适当量的硅酸钠, 与弱酸混合的方法, 制得适用于酸法造纸的 CaCO_3 填料。经过试验发现该弱酸可以是磷酸、甲酸、氟硼酸、聚丙烯酸、或明矾、或磷酸与聚丙烯酸的混合物等。

另外, Fujiwara Toshiio 等^[10-11]采用钡盐处理法也制备出具有一定耐酸性的 CaCO_3 造纸填料, 即: 搅拌质量分数为 50~60 %、粘度 0.2Pa·s 的 CaCO_3 浆料, 先加入质量分数小于等于 20% 的 BaCl_2 水溶液, 再逐步加入 Na_2SO_4 水溶液, 以此在碳酸钙表面形成耐酸性硫酸钡覆盖层。

通过以上介绍的耐酸性 CaCO_3 制备方法, 可以简略地概括出耐酸碳酸钙制备的基本理论依据。大致说来有两个方面: 一是使碳酸钙颗粒表面形成诸如硅酸钙、硅胶、硫酸钡、磷酸钙等的耐酸保护膜; 二是碳酸钙浆料中形成较为稳定的弱酸盐-弱酸缓冲体系。但根据以上方法制备出的所谓耐酸性 CaCO_3 一般只能在



pH=6-7 的弱酸性条件下才能表现出良好的耐酸性, 在稍强的酸性环境下其耐酸性就表现不明显或者几乎没有, 因此在应用上大都是作为弱酸性的酸性造纸填料。然而这样制备的耐酸性 CaCO_3 在加入到粘胶纤维的纺丝溶液中, 遇到强酸性的凝固浴仍然会被大量酸解掉, 因此我们需要制备出一种耐酸性更好的耐酸性超细 CaCO_3 。

本研究旨在以有机聚合物聚苯乙烯-丙烯酸为囊材, 采用原位乳液聚合法在已经过处理的超细 CaCO_3 粒子表面包覆一层高分子聚合物形成一层致密的膜, 使制备的超细 CaCO_3 具有一定的耐酸性。理论上用此方法制备的超细 CaCO_3 微胶囊在较强酸性环境下能具有一定的耐酸性。

1.2 研究思路

本研究的基本思路将是: 首先从苯乙烯/马来酸酐的共聚出发, 通过均相溶液聚合法合成低分子量的 SMA 共聚物, 并将其在碱性条件下水解生成高分子分散剂 SMH, 将其作用于超细 CaCO_3 的研磨分散, 由于 SMH 具有两亲性, 类似于表面活性剂, 因此在砂磨机高速剪切力的作用下, 容易吸附在超细 CaCO_3 颗粒表面, 使其表面产生点或线的缺陷, 从而降低了 CaCO_3 颗粒的强度和硬度; 同时, 分散剂 SMH 分子在新生表面的吸附还可以减少裂纹扩展所需的外应力, 阻止新生裂纹的重新闭合, 促进裂纹的扩展, 达到制备超细分散体的作用。通过对研磨分散工艺参数的研究获得粒径小, 分散稳定性良好的超细 CaCO_3 ; 另外, 由于两亲性分散剂 SMH 的吸附, 改善了超细 CaCO_3 表面的亲水亲油性能, 因此通过原位乳液聚合法在经过 SMH 预处理的超细 CaCO_3 颗粒表面包覆一层致密的高分子聚合物聚苯乙烯-丙烯酸膜, 制备出具有核-壳结构的耐酸性超细 CaCO_3 微胶囊, 通过对工艺参数的优化, 调节产品的粒径和耐酸率, 使其达到珍珠纤维制备工艺中的生产要求。

1.3 本论文的研究内容

1.3.1 高分子分散剂苯乙烯-马来酸酐水解产物 (SMH) 的合成及测试

苯乙烯与马来酸酐的竞聚率都较小, 是易于进行自由基共聚反应的一对单体。发生二元共聚时, 由于两单体的活性或竞聚率不同, 除了恒比共聚外, 共聚物组成不等于单体组成, 两者随转化率的变化而变化。在室温下, 苯乙烯的竞聚率 $r_1=0.04$, 马来酸酐的竞聚率 $r_2=0.0015$, $r_1 \cdot r_2=0.0006 \rightarrow 0^{[12]}$, 因此从理论上说, 两种单体的交替倾向很大, 易形成交替型高分子共聚物。此外马来酸酐单体



结构对称难以自聚、吸电子基使双键带有部分正电荷；苯乙烯则带有能使电子共轭的苯环，双键经诱导可获得部分负电荷，这两种活性相近但极性相反的单体易于发生交替共聚。

由于苯乙烯-马来酸酐共聚物水解后生成的水解产物 SMH 具有疏水性的链节苯乙烯，以及亲水性的羧酸根，因此在对表面亲水的超细 CaCO_3 作用时，可起到类似表面活性剂作用，改善超细 CaCO_3 粒子表面的亲油性能，使超细 CaCO_3 粒子容易在水相中分散稳定。

本实验采用溶液聚合法合成一系列的 SMH 分散剂，通过对共聚物中马来酸酐含量的测定和红外光谱分析对 SMH 结构进行表征，并分析了引发剂的用量和聚合温度对共聚物特性粘度的影响。

1.3.2 超细 CaCO_3 的研磨及分散研究

本实验采用机械砂磨法，以砂磨分散机为研磨设备，自制的高分子分散剂 SMH 为研磨分散助剂，分别讨论了分散剂的组成、用量以及浆液浓度、磨介用量等工艺参数对产品的粒径和分散稳定性的影响。

1.3.3 耐酸性超细 CaCO_3 微胶囊的制备与性能表征

由于目前国内外制备的耐酸性 CaCO_3 大都只在 $\text{pH}=6\sim7$ 的弱酸性环境下具有良好的耐酸率，无法解决在珍珠纤维制备过程中大量的珍珠粉（主要成分为 CaCO_3 ）在强酸性环境中被酸解的问题，因此本课题采用原位乳液聚合法在自制的超细 CaCO_3 表面包覆上一层致密的聚苯乙烯-丙烯酸聚合物膜，其中单体丙烯酸的主要作用是调节聚合物膜的亲水亲油性。为了制备出颗粒粒径小，且在较强酸性条件下能具备一定耐酸性的微胶囊粒子，分别分析了单体的滴加方式、聚合反应温度、时间以及材芯质量比等工艺因素对制备的超细 CaCO_3 微胶囊的粒径和耐酸率的效果影响。



参考文献:

- [1] A.T 谢尔柯夫.粘胶纤维[M].北京: 纺织工业出版社,1985.
- [2] 沈玉华, 谢安建.珍珠中碳酸钙与有机基质之间相互作用的研究[J].东南大学学报, 1998, 28 (6) :182-185
- [3] 张素芳, 徐灿校. 国外耐酸碳酸钙之开发[J].化工矿物与加工,2002(2):25-27
- [4] Shibazaki; Hiroji,Edagawa;Yoshinaga. Method for improving calcium carbonate[P] US 4219590
- [5] Wu Kuanting. Acid resistant calcium carbonate composition and uses therefor [P].US, 5593488. 1997
- [6] 吴冠霆. 耐酸碳酸钙组合物及其应用[P].CN,1216032.1999
- [7] 郭奋, 吴海霞, 陈建峰. 耐酸性纳米 CaCO_3 的制备与研究[J].化工矿物与工,2003(5):5-7
- [8] Chapnerkar; Vasant D. Lasmarias; Vicente B.Mathur; Vijay K. Method for preparing acid resistant calcium carbonate pigments[P].US 5164006
- [9] Rodriguez,Jose,M.stabilized calcium carbonate composition using sodium silicate and one or more weak acids or alum[P].WO 9820079.1996
- [10]Fujiwara Toshio.Surface-treated calcium carbonate and production therefor[P].JP 5043815. 1993
- [11] Saito Tadashi, Umeda Kenta ,Fujiwara Toshio. Surface treated calcium carbonate for water - based coating. [P].JP 113727.1996
- [12] Cowie, J.M.G. Ed., Alternating Copolymers, Plenum: New York::1985



第二章 高分子分散剂 SMH 的合成及测试

2.1 前言

高分子分散剂 SMH 是苯乙烯-顺丁烯二酸酐(俗称马来酸酐(MAn))共聚物(SMA)的水解产物, 共聚物 SMA 的研究起始于 20 世纪 30 年代初, 目前已成为一种多用途的聚合物。

2.1.1 SMA 共聚物的分类及应用

2.1.1.1 SMA 的分类

苯乙烯和马来酸酐的共聚物是被广泛深入研究的共聚物体系之一, 按其结构可分为两类:交替型和无规型, 化学结构如图 2-1。

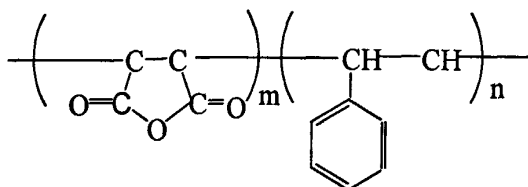


图 2-1 共聚物 SMA 的化学结构式 ($m=n$ 交替型)

苯乙烯与顺丁烯二酸酐等摩尔比、交替共聚的产物为交替型 SMA; 非等摩尔比共聚的产物为无规型 SMA。也有以分子量高低或者应用来划分 SMA。但高分子量 SMA 主要是指无规 SMA; 低分子量主要是交替型的。

2.1.1.2 SMA 共聚物的应用

SMA 共聚物的结构不同, 其应用领域有很大的差异:

1 低分子量的交替共聚物

低分子量的 SMA 共聚物通常是采用传统的溶液、本体和悬浮聚合方法对苯乙烯和马来酸酐进行共聚制得。由于分子量太低, 这类共聚物不能用作结构材料。同时 SMA 交替共聚物由于含有强极性酸酐基和弱极性苯乙烯单元, 因此具有一定的两亲性质, 表现出优良的分散和乳化性能。此外, 无论是对于疏水材料还是亲水材料, SMA 共聚物均表现出很好的相容性, 可以增溶共混体系。因此, 这



种低分子量的 SMA 交替共聚物及其衍生物在涂料、粘合剂、造纸、纺织、石油钻井和输送、水处理、印刷、印染和化妆品等行业得到广泛的重视和研究开发^[1]，但在其制备工艺、结构表征、结构与性能间相关性的研究方面，目前仍存在着许多理论和实际应用问题尚待解决，其中共聚物的分子量和结构对于其应用性能的影响非常大。表 2-1 总结了低分子量 SMA 的应用。

表 2-1 低分子量 SMA 共聚物的应用总结

作者	SMA 共聚物		应用领域	参考文献
	结构	分子量		
王荣伟等	交替、酯化		乳化、分散、稳定	[2-3]
沈一丁等	无规	11000	皮革家脂、复鞣、助染	[4]
张友恭等	交替	2300-2800	乳化、分散	[5]
周煜等	部分酯化	1000-3000	分散、着色	[6]
靳光秀等			造纸施胶剂	[7]
李伟等	部分水解	9759	颜料分散	[8]
张群正等	酯化	$5 \cdot 10^4$	乳化、分散	[9]
席正平等			PC/PS 共混体系增容	[10]
Nzudie 等	交替	1000-3000	乳液共聚/表面活性剂	[11]

2 高分子量的无规 SMA 共聚物

高分子质量无规苯乙烯-马来酸酐共聚物是 20 世纪 70 年代后期才发展起来的一种新型的热塑性工程材料，美国 Kosstoff 咨询公司^[12]将其归属为高性能专用树脂，它具有良好的耐热性，较低的熔体粘度、优异的加工性能、能与多种高分子材料进行共混。同时其发泡性能、化学稳定性、透明性和硬度等性能也较好。主要用于汽车制造、家用电器、建筑材料和办公用品等方面。目前，市场主要有 Arco 化学公司的 Dylark 系列产品，其中 MAn 的含量为 5-20 %；Dow 化学公司的 XP5272 系列；Monsanto 公司的 Cadon 的系列产品，它是无规 SMA 与 ABS 的塑料合金；另外，国外还有许多生产商，如美国 GE 公司、德国 BASF 公司等也在积极从事无规 SMA 共聚物类产品的开发和研究^[13]。

2.1.2 SMA 的合成原理及方法

苯乙烯和马来酸酐的共聚体系是为数不多的几个被广泛深入研究的共聚体系之一。就共聚方法而言，虽然也有人尝试用配位聚合(如稀土和铁系催化体系)进行，但是研究工作仅仅是浅尝而止，没有深入下去^[14-15]。因此，苯乙烯和马来酸酐的共聚方法主要还是自由基共聚。而且，随着自由基共聚技术的发展，苯乙烯和马来酸酐的共聚方法也发生了一些变化。从引发体系来分，苯乙烯和马来酸



酐的共聚方法主要分为传统自由基共聚和活性自由基共聚。

2.1.2.1 传统自由基共聚

对于传统的苯乙烯和马来酸酐共聚，通常以偶氮类化合物(如 AIBN)和过氧化物(如 BPO 等)为引发剂，共聚可以采用溶液法、本体法、乳液法、分散法和悬浮法等，尤以溶液法和本体法为主。苯乙烯是带推电子基团的单体($Q_1=-0.8$, $e_1=1.0$, Q 为单体的共轭效应参数, e 为单体及其自由基的电子效应参数), 马来酸酐是带强吸电子基团的单体($Q_2=0.23$, $e_2=2.23$), 在室温下, $r_1=0.04$, $r_2=0.0015$, $r_1 \cdot r_2=0.0006 \rightarrow 0$ (r 为竞聚率), 由此可见, 苯乙烯和马来酸酐的共聚具有明显的交替倾向^[16]。对于这种现象, 存在多种解释, 但比较流行的主要有 charge-transfer complex model (CTC) 和极性过渡态理论两种。前者认为苯乙烯和马来酸酐单体首先发生、转移形成、转移络合物(CTC), 然后由 CTC 完成引发和增长^[17]。如图 2-2 所示:

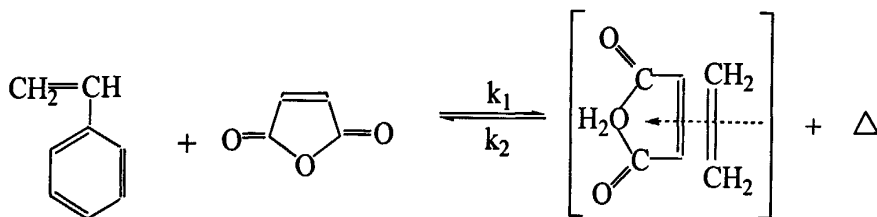


图 2-2 苯乙烯-马来酸酐电荷转移模型

后者认为是由两种自由单体交替加成完成聚合过程, 由于单体极性不同, 聚合过程中, 在活性链末端形成了两种不同的极性过渡态, 它们对于苯乙烯和马来酸酐单体的选择性不同, 导致交替聚合物形成^[18], 如图 2-3 所示:

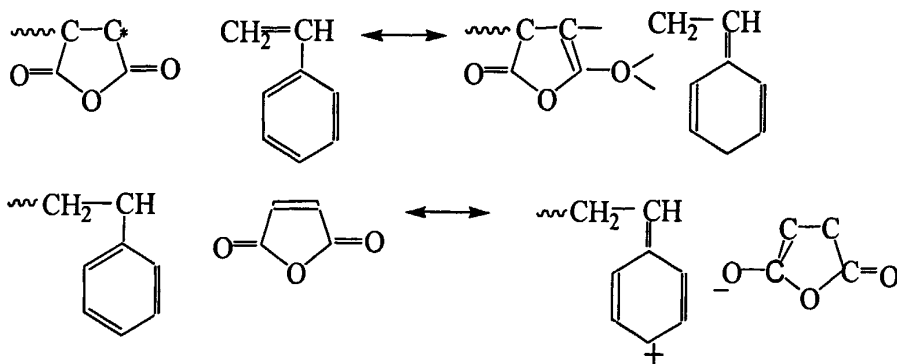


图 2-3 苯乙烯-马来酸酐共聚的过渡态

两种机理均可以解释交替共聚现象, 分别有一定的实验支持, 迄今为止, 尚无定论。但是, 前者似乎为更多人所接受。无论是哪种机理, 其重点在于解释苯



乙烯和马来酸酐强烈的交替共聚倾向。

目前苯乙烯与马来酸酐的交替共聚反应大多采用的是溶液共聚法。溶液共聚通常是以过氧化物和偶氮化合物为引发剂,以芳香烃或酮等强极性溶剂为溶剂,于40-100℃的范围内进行。根据反应介质的不同,溶液共聚体系又可分为均相和非均相两种。

均相法以酮类如丙酮、丁酮等作反应介质,反应单体、引发剂、产物全部溶于介质中,聚合产物通过沉淀离析法分离;非均相法是以甲苯为反应介质,要点是单体能溶解在甲苯中,而聚合产物不能溶解在甲苯中,因此产物在反应过程中直接沉淀出来,后处理工艺简单方便。

本体聚合是将马来酸酐的苯乙烯溶液加入含有引发剂的苯乙烯中进行聚合的一种方法,此工艺一般只用于非等摩尔、无规SMA的合成。其反应转化率控制在40-60%。但早期的聚合工艺因其反应热的排除困难和产品均一性较差等问题而未能得到广泛应用。经过多年的探索和改进,目前通过采用特别构型的反应器与搅拌装置,可大大增加其传热传质能力,通过改进工艺流程,基本上解决了散热调控及单体残留等问题。

为得到共聚物组成均匀且无规分布的SMA,我国的沈一丁等^[19]采用连续本体聚合方法,即将溶有马来酸酐的苯乙烯溶液缓慢加到含或不含引发剂的苯乙烯中,在一定的温度下聚合,然后除去过量苯乙烯,得到无规共聚物。聚合温度在110-130℃左右,流程要点是补加马来酸酐、控制体系中MAn浓度、滴加速度等。而且由于聚合是剧烈的放热反应,放热量为63-75 kJ/mol,难以达到反应比较平稳及有良好的传热、传质条件。因此用本体法合成高相对分子质量且其分布窄的无规SMA有较大的难度。综上所述,对于无规SMA的合成,还是以本体聚合为宜。

2.1.2.2 活性自由基共聚

自由基聚合是高分子工业生产上最方便使用的合成方法,这是因为大多数乙烯基单体进行自由基聚合的条件较为简单。慢引发、快增长、速终止含链转移的聚合机理决定了传统自由基聚合的不可控性,即无法控制分子量及分布,难以合成具有特殊结构的聚合物。为解决这一矛盾,从上世纪60年代起,世界各地的高分子合成化学家们就对“活性”自由基聚合进行了探索,他们试图通过用化学或物理的方法来稳定自由基聚合过程中的自由基活性种,抑制自由基的副反应,达到活性自由基聚合的目的^[20]。虽然不同的活性自由基聚合采用的引发体系不同,但基本特征都是由活性种与某种媒介物可逆反应,使之钝化,生成比较稳定的休眠种。活性种与休眠种之间存在动态平衡,此平衡必须大大倾向于休眠种一



端,使自由基平衡浓度很低,大大抑制了双基终止反应。活性种和休眠种相互转变速率和增长速率之比是控制分子量分布的重要因素,这一比值越高,分子量分布越窄。

近年来,利用给电子单体和受电子单体的“活性”可控自由基共聚获得分子量分布窄、结构和分子量可控聚合物,取得一些有意义的进展。一些研究组也尝试将这些活性聚合技术应用到苯乙烯和马来酸酐的共聚体系中。如 Hawker 等报道通过氮氧自由基聚合在 120°C 的高温下一步法合成马来酸酐与苯乙烯的特殊嵌段共聚物,但其中一个链段为马来酸酐与苯乙烯的无规共聚物^[21]。

2.1.3 高分子分散剂 SMH 的分散作用及其主要影响因素

2.1.3.1 SMH 的分散机理

SMH 分子结构中既含有亲油性链节苯乙烯,又含有亲水性基团羧酸基,因此具有类似于表面活性剂的性质,因此很容易吸附在颗粒表面。

在研磨分散过程中,由于物料颗粒表面由于存在不饱和键能,必然要吸附周围物质使之得到补偿以降低表面能,由于能量降低是一个自发过程,故物料颗粒表面发生化学药剂的吸附亦是自发进行的过程,在粉磨过程中,磨机内被磨物料受到不同应力作用,导致形成裂纹并扩展,分散剂分子自发地吸附在新生表面,从而减少裂纹扩展所需的外应力,导致形成裂纹并扩展,物料被粉碎。

2.1.3.2 影响 SMH 分散性能的因素^[22]

影响SMH分散性能的主要因素为单体的配比以及共聚物的分子量或特性粘度。

分散性能是随着两种链节比例而异,适当调节共聚物分子中苯乙烯和马来酸酐的链节比可适应不同物质处理的要求:马来酸酐链节增加,则水溶性增强;苯乙烯链节增加,水溶性变差。一般来说聚合物中亲水部分的适宜比例是20-40%。亲油基比例太高, CaCO_3 颗粒与共聚物分散剂之间的结合力就会显著降低,分散剂很容易脱落下来,分散稳定性变差;亲油基比例太低,聚合物水溶性变差,静电斥力减弱聚合物缠结而导致絮凝。

起分散作用的高分子分散剂分子量一般要求在 1000-3000 之间,分子量过大或太小都不利于分散作用。



2.2 实验部分

2.2.1 实验药品及主要仪器

2.2.1.1 实验药品

表 2-2 实验所用主要化学药品

名称	规格	生产厂商
苯乙烯	分析纯 (CP)	天津市东丽区东大化工厂
马来酸酐	分析纯 (CP)	上海埃彼化学试剂公司
过氧化二苯甲酰	分析纯 (CP)	无锡精细化学品公司
丙酮	分析纯 (CP)	青岛化学试剂厂
氢氧化钠	分析纯 (CP)	国药集团化学试剂有限公司
三氯甲烷	分析纯 (CP)	国药集团化学试剂有限公司
无水碳酸钠	分析纯 (CP)	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯 (CP)	上海试剂四厂昆山分厂
甲苯	分析纯 (CP)	国药集团化学试剂有限公司

2.2.1.2 实验主要设备

表 2-3 主要实验仪器设备

名称	型号及主要参数	生产厂商
无极恒速搅拌器	型号: DW-1 转速范围: 0-3000r/min	巩义市予华仪器有限公司
红外-拉曼光谱仪	型号: NEXUS670 波长范围: 300-4000 cm^{-1}	美国尼高力公司

2.2.2 SMA 的合成及其水解

2.2.2.1 试剂的精制提纯

(1) 单体苯乙烯的提纯^[23]

苯乙烯为无色(或略带浅黄色)的透明液体。沸点 145.2°C , 熔点 -30.6°C , $n_{\text{D}}^{20}=1.5468$, 纯品比重 $0.9060(20/4^{\circ}\text{C})$ 。

在 500mL 分液漏斗中装入 250mL 苯乙烯, 每次用约 50mL 5 %NaOH 水溶



液洗涤数次,此时苯乙烯单体变为黄色,至无色后,后用蒸馏水洗至中性,以除去酚类阻聚剂。然后用无水硫酸钠或硫酸镁干燥处理后减压蒸馏,在真空度为 0.086MPa,蒸汽温度为 24.5°C 时开始滴出苯乙烯单体并且黄色消失,蒸馏后的得反应的苯乙烯单体。使用前储藏在冰箱中待用。

(2) 马来酸酐的提纯

马来酸酐,即顺丁烯二酸酐,为无色结晶粉末,有强烈刺激气味。沸点 200°C ,熔点 52.8°C ,密度 1.48。

在氯仿中重结晶两次,然后在 40°C 下真空干燥 48h。使用前储存于冰箱中。

(3) 引发剂过氧化苯甲酰的提纯

过氧化苯甲酰,又名过氧化二苯甲酰,为白色或淡黄色细粉,微有苦杏仁气味。易爆炸分解,熔点 103°C (分解),相对密度 1.33。

将 12 g BPO 在室温下溶解在 50 mL 氯仿中,滤去其中不溶物。滤液倒入 150mL 甲醇中,将白色针状结晶用布氏漏斗抽滤,结晶用甲醇少量洗涤三次。必要时可重复结晶一次,晶体自然晾干后再放入真空干燥箱中,在室温下真空干燥。产品放在棕色瓶中、保存于干燥器内。

2.2.2.2 SMA 的合成与水解

(1) 共聚物 SMA 的合成

将称量好的马来酸酐固体溶解于适量的丙酮中,加入至装有搅拌装置、回流冷凝装置、温度计和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中,在恒压漏斗中按一定配比加入苯乙烯单体、引发剂过氧化苯甲酰(BPO)。在水浴中边加热边搅拌,搅拌器转速 500r/min 左右,加热至温度为 50°C ,当马来酸酐溶解后,开始滴加苯乙烯溶液,缓慢滴加约 30min 内完成,等苯乙烯滴加完毕后,保持恒温在设计的反应温度下继续搅拌反应 2.5h 后,得透明粘性产物,冷却至室温。

(2) 共聚物的处理

在上述产物的丙酮溶液中缓慢加入适量甲醇溶液,在加入甲醇溶液过程中缓慢搅拌,使其充分沉淀,静置 12h 以上,过滤除去未反应的单体及丙酮,真空干燥,得白色粉末状 SMA 产物。

(3) 高分子分散剂 SMH 的制备

在装有回流冷凝管的圆底烧瓶中,加入适量的共聚物 SMA 和一定量浓度的 NaOH 溶液,加热至粉状的 SMA 溶解为透明溶液后,继续回流 1h,使共聚物 SMA 充分水解。冷却至室温后,加入一定浓度的盐酸溶液,使水解产物沉淀充分析出。然后过滤、洗涤、干燥,得到 SMA 的水解产物 SMH。



2.2.3 SMA 的结构表征及项目测试

2.2.3.1 共聚物中马来酸酐的含量测定^[24]

(1) 滴定法测定 SMA 共聚物中马来酸酐的含量

用分析天平精确称取 0.1-0.2g SMA 于锥形瓶中, 用适量丙酮溶解, 加入过量的浓度为 0.1 mol/L (已精确标定) 的氢氧化钠溶液, 回流 1h, 冷却后用 0.1 mol/L (已精确标定) 的盐酸标准溶液滴定未反应的氢氧化钠, 以酚酞为指示剂, 酚酞由红色变为无色时为滴定终点。并作空白平行实验。滴定结束后按以下公式 (2-1) 计算共聚物中马来酸酐的含量。

$$F_{MAA} = \frac{104C_{NaOH}(V-V_0)}{2000W + 6C_{NaOH}(V-V_0)} \quad (2-1)$$

式中: C_{NaOH} ——氢氧化钠标准溶液的浓度 (mol/L);

C_{HCl} ——盐酸标准溶液浓度 (mol/L);

V ——反应中消耗的盐酸标准溶液体积 (mL);

V_0 ——空白实验反应中消耗的盐酸标准溶液体积 (mL);

W ——SMA 的质量 (g);

F_{MAA} ——共聚物中马来酸酐的摩尔分数。

(2) 标准溶液的标定

① NaOH 标准溶液浓度的标定

分析天平上准确称取三份已经在 105-110℃ 下干燥 1h 以上的分析纯邻苯二甲酸氢钾, 放入 250ml 锥形瓶中, 用 50 mL 煮沸后刚刚冷却的水使之溶解, 冷却后加入二滴酚酞指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定至微红色半分钟内不退为终点。

② 盐酸标准溶液浓度的标定

准确称取已烘干的无水碳酸钠三份(其重量按消耗 20-40ml HCl 溶液计), 置于 3 只 250ml 的锥形瓶中, 加水约 30ml, 温热, 摇动使之溶解, 以甲基橙为指示剂, 以 0.1 mol/L 的 HCl 标准溶液的耗用量, 并计算出 HCl 标准溶液的浓度 C_{HCl} 。

2.2.3.2 SMA 共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 的测定

(1) 原理: 采用一点法测定聚合物的特性粘度^[25-26]

采用乌氏粘度计测定特性粘度。

我们定义:



$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

式中: η_r 为聚合物溶液的相对粘度, η_{sp} 为聚合物溶液的增比粘度

η 为聚合物溶液的粘度; η_0 为纯溶剂的粘度。

当测定的溶液很稀(一般在0.01克/毫升以下)时, 可以看作

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

式中: t 为聚合物溶液流经毛细管a、b线的时间;

t_0 为纯溶剂流经毛细管a、b线的时间。

对于该聚合物计算式为:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (2-2)$$

式中: $[\eta]$ -特性粘度; η_r -相对粘度; η_{sp} -增比粘度;

c -试样溶液的浓度单位为g/100m;

因液体的粘度受温度影响很大, 粘度随温度升高而降低, 故必须在恒温下测定, 并尽量将搅拌器、加热器放在一起, 而乌氏粘度计放在较远的地方, 以减少温度波动对粘度的影响。本文数据均在30℃下测定。此外, 使用的毛细管粘度计、仪器及待测液体的清洁程度、共聚物溶液的浓度及称量液的移放、混合均匀与否对实验都有较大影响。

(2) 试样溶液的配制

称取1gSMA样品, 搅拌溶于分析纯丙酮溶液, 然后将溶液转移到100mL容量瓶中, 配制成100mL待用。

(3) 测定粘度

a.调节恒温槽的温度, 恒定在30℃。

b.测定样品溶液在30℃时流经乌氏粘度计毛细管的时间, 每一种样品溶液重复测三次, 最后取平均值。

c.根据流出时间计算特性粘度 $[\eta]$ 。

2.2.3.3 共聚物 SMA 及其水解产物 SMH 的红外 (FT-IR) 光谱分析

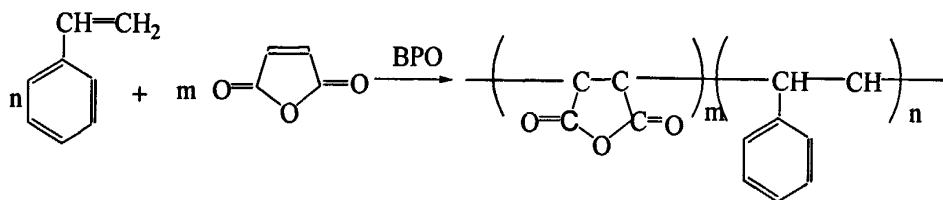
将经过后处理的SMA共聚物和水解产物SMH在真空干燥干燥至恒重后, 采用KBr压片法制样, 进行红外分析。该过程使用美国尼高力NEXUS670红外-拉曼光谱分析测试仪进行红外光谱分析。



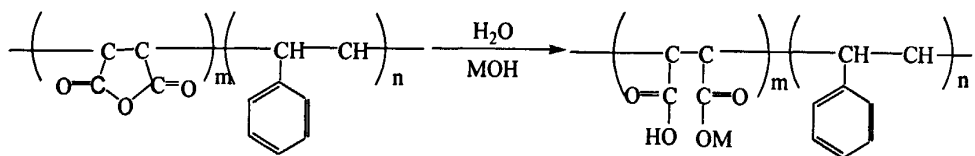
2.3 结果与讨论

苯乙烯与马来酸酐的竞聚率都较小，是易于进行自由基共聚反应的一对单体。苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成方法有均相法和非均相法两种。均相法一般以酮类如丙酮、丁酮等为反应介质，反应单体、引发剂、反应产物全部溶于介质中，产物通过沉淀离析法进行分离。用此种方法反应，形成粘稠的共聚物溶液，需要大量的溶剂使产物沉淀离析。这一方法反应速率较慢，转化率较低。

非均相合成一般采用芳烃类为反应介质，该方法的特点是反应产物在反应过程中沉淀析出，后处理工艺简便，易于调整共聚物的组成。本实验采用丙酮为溶剂，进行非均相聚合。同时，由于苯乙烯与马来酸酐的共聚反应强烈放热，为了防止爆聚，采用将苯乙烯与引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)的丙酮溶液逐滴加入到马来酸酐和丙酮的混合物中进行共聚。所得到的苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)在碱性条件下水解，得到水溶性的水解产物 SMH。共聚及水解反应的方程如下：
共聚反应：



水解反应：



$\text{M}=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ 等

图 2-4 苯乙烯-马来酸酐共聚及水解反应

2.3.1 共聚物的表征

2.3.1.1 共聚物 SMA 及其水解产物 SMH 的 FT-IR 红外光谱分析

(1) 共聚物SMA的红外光谱如图2-5所示：

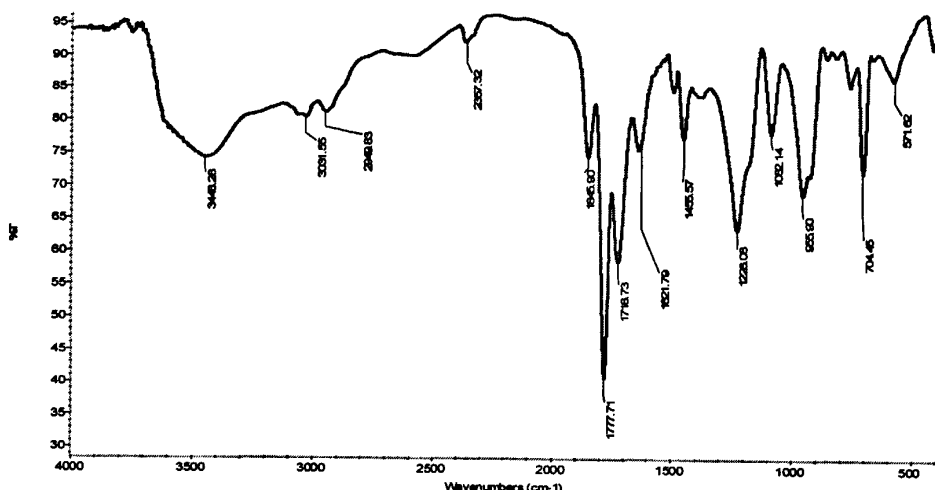
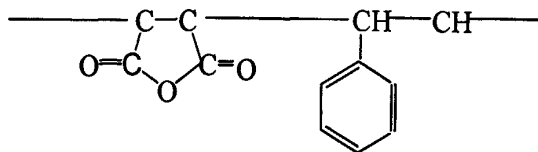


图2-5 苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)红外光谱图

由图2-5可以看出 1455cm^{-1} 、 1490cm^{-1} 、 1621cm^{-1} 处有吸收峰，这些吸收峰是苯环上的C=C键面内伸缩振动吸收峰，在 704cm^{-1} 、 1082cm^{-1} 上的吸收峰分别为苯环上C-H键面内与面外弯曲振动吸收峰， 3031cm^{-1} 处吸收峰为苯环上C-H伸缩振动吸收峰， 2949cm^{-1} 处吸收峰为苯环上 CH_2 键伸缩振动吸收峰。而在 1718cm^{-1} - 1621cm^{-1} 范围内无吸收峰，说明苯环上的乙烯基双键被打开，与马来酸酐顺利发生反应。

1777 cm^{-1} 、1845 cm^{-1} 处的吸收峰分别为马来酸酐中C=O键的对称和反对称伸缩振动的吸收峰,且低频带吸收峰(1777 cm^{-1})比高频带吸收峰(1845 cm^{-1})强,这是五元环酸酐的显著特征之一。聚合物SMA分子中含有五元环状酸酐。在1226 cm^{-1} 处有一个吸收峰是环状酸酐中的C-O伸缩振动的特征吸收峰,再次证明聚合物中含有环状酸酐。

由以上分析可得，反应得到了苯乙烯和马来酸酐的聚合物SMA，产物的结构式可能如下图所示：



(2) SMH的红外光谱如图2-6

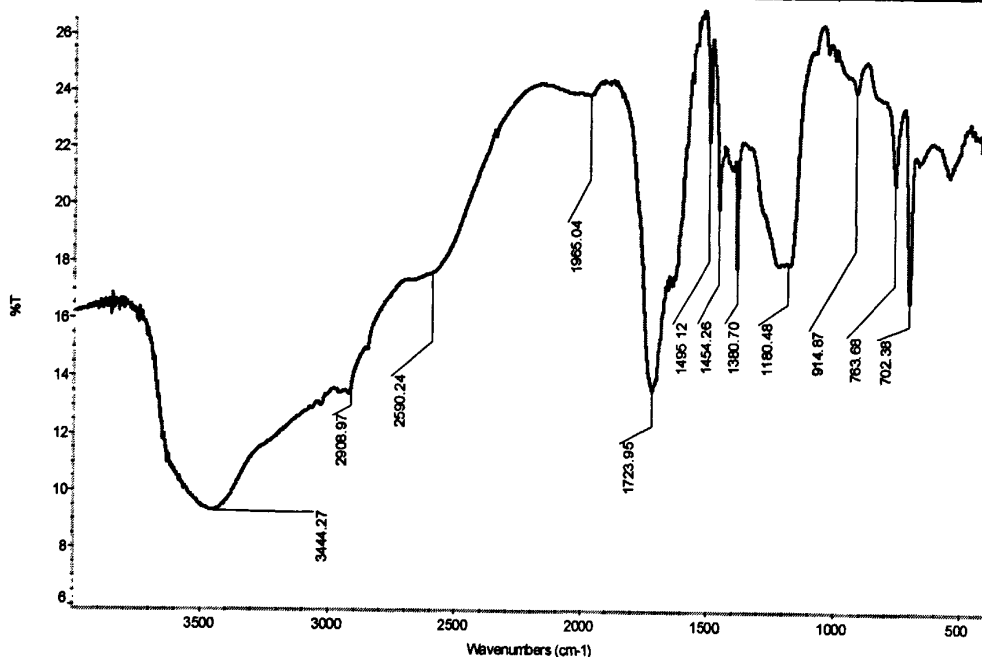


图2-6 SMA的水解产物SMH红外光谱图

从图2-6中可以看出，在 1723cm^{-1} 处有一个大的吸收峰，这是羧酸羰基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征峰，充分证明产物中含有羧酸基。在 1454cm^{-1} 处有一个弱的吸收峰，为羧酸的 $\gamma_{\text{C}=\text{O}}$ 特征峰。

2.3.1.2 SMA 共聚物组成 F_{MAn} 与单体配比的关系及特性粘度的测定

不同单体配比对应的共聚物中马来酸酐含量 F_{MAn} 结果见表2-4。根据式2-1和式2-2分别测定1#-5#SMA系列共聚物的MAn摩尔分数及特性粘度。

表2-4 SMA分散剂中MAn摩尔分数及特性粘度

编号	MAn: St (摩尔比) ^a	^b $F_{\text{MAn}}(\%)$	^c $F_{\text{MAn}}(\%)$	特性粘度 (dL/g)
1#	4:1	80	38	0.1758
2#	3:1	75	35	0.1814
3#	2:1	66	33	0.2246
4#	1:1	50	32	0.2318
5#	1:2	33	22	0.3260

注：

a: St, MAn分别代表苯乙烯和马来酸酐单体；反应在 80°C ，引发剂BPO用量1%条件下进行。

b: ^b F_{MAn} 是原料组成中马来酸酐所占的摩尔百分数；

c: ^c F_{MAn} 是共聚物组成中马来酸酐所占的摩尔百分数。

由表2-4可以看出，共聚物组成中马来酸酐含量 F_{MAn} 都小于50%，说明实验

所得的共聚物SMA不是简单的交替共聚物。 F_{MAN} 随着单体组成中马来酸酐含量 F_{MAN} 的增大而增大,但当 F_{MAN} 大于0.5后,单体组成中马来酸酐的含量继续增大时,共聚组成中 F_{MAN} 基本上保持在36%左右。

这可能是由于发生二元共聚时,苯乙烯(S)的竞聚率($r_1=0.01$)比马来酸酐(M)的竞聚率($r_2=0.0015$)大^[29],即苯乙烯的自聚能力比马来酸酐的自聚能力强,则当-SM·进行链增长反应时,生成-SMS·的几率比生成SMM·的几率大;当-SMS·继续链增长时,同样生成-SMSS·的几率较大,但又因为前末端效应的作用(位阻力),使生成-SMS·与M反应的机率也增大。因此分子链中不仅存在-SMSS-链段,或-SMSSS链段,也存在-SMSM-链段。从而使聚合物中M的摩尔含量小于50%而在36%左右。 F_{MAN} 为22%的结果偏离理论值较远,可能是反应的转化率太低。

2.3.2 聚合条件对聚合物特性粘度的影响

共聚物的分子量对其应用性能有重要的影响。要使分散剂具有良好的分散效果,需要控制其分子量稳定在所需的范围内。对于较高分子量的苯乙烯-马来酸酐共聚物,C.D.Chow 已经研究得出分子量与特性粘度之间有确切的函数关系式。而对于较低分子量的共聚物,还没有类似的关系式。由于分子量的不同会使其特性粘度发生变化,故用共聚物的特性粘度变化情况来反映其分子量的变化。

根据聚合理论,影响分子量的主要因素包括聚合温度、引发剂用量和链转移剂用量等。因此对聚合温度及引发剂用量对聚合物特性粘度的影响作了探讨。

2.3.2.1 聚合温度对特性粘度 $[\eta]$ 的影响

当聚合反应的单体比例为 1:1,引发剂 BPO 的用量为 1%(质量比),改变聚合温度,合成一系列具有不同特性粘度的 SMA 聚合物。由于引发剂 BPO 是一种中温引发剂,引发适用温度范围为 50-100℃^[28],因此本文只考虑 50-90℃温度范围内的聚合温度与特性粘度的关系。实验结果如表 2-5 所示。

表 2-5 聚合温度与特性粘度的关系

聚合温度 (°C)	50	60	70	80	90
特性粘度 (dL/g)	0.4015	0.3214	0.2749	0.2318	0.1623

由表 2-5 可看出,温度对 SMA 的特性粘度影响较大,温度从 50℃升高到 90℃时,共聚物的特性粘度从 0.4015dL/g 降低到 0.1623dL/g。随着温度的升高,特性粘度大幅度降低。这说明温度升高使共聚物的分子量降低。

在温度升高时,引发剂的分解速率增大,活性中心增多,使聚合总速率升高。在单体浓度不变的情况下,可以与每个活性中心反应的单体数目减少,聚合度下降,从而导致分子量下降,特性粘度降低。同时,在反应过程中温度过高会使共聚产物粘结成团,部分未反应的单体包在粘结物中,使反应难以正常平稳地进行。因此反应过程中不宜选用较高的反应温度。

2.3.2.2 引发剂用量对特性粘度($[\eta]$)的影响

改变引发剂 BPO 的用量,合成一系列具有不同特性粘度的 SMA 聚合物。实验结果如表 2-6 所示。由于引发剂的用量在大于 0.5% 时才会起引发作用^[29],故讨论引发剂用量在 0.6-2.0% 时对特性粘度的关系。

表 2-6 引发剂 BPO 用量与特性粘度的关系

BPO 用量 (%)	0.6	0.8	1	1.5	2.0
特性粘度 (dL/g)	0.3346	0.2913	0.2318	0.2174	0.2067

注:聚合反应均为单体比 $\text{St:MAN}=1:1$,反应温度 80°C 。

由表 2-6 可以看出,引发剂用量增加使共聚物的特性粘度减小,即引发剂用量增大使聚合物的分子量降低。在增加引发剂的用量时,使反应体系中初级自由基的浓度相应增加。这样,每个自由基在链增长过程中能获得的单体数目下降,因而特性粘度降低,平均分子量下降。

2.4 结论

- (1) 在共聚反应中,随着单体中马来酸酐含量的增加,共聚物中马来酸酐的含量也在增加,但 F_{MAN} 均小于 50%,维持在 36% 左右;
- (2) 在共聚反应体系中,当单体的总质量不变时,提高单体马来酸酐含量,体系特性粘度逐渐降低;
- (3) 随着聚合温度和引发剂用量的增大,生成的共聚物 SMA 特性粘度均呈现下降趋势。



参考文献:

- [1] Hall, D.M; Peppin, A; Bannish, M.Modern Plastics Encyclopedia [M].New York :Breskin publication,1984-1985, 98
- [2] 王荣伟.交替型 SMA 共聚物的合成及其应用[J].化学与粘合,1993,2:75.
- [3] 乐赣文.苯乙烯-顺丁烯二酸酐交替共聚物的研制[J].石油化工,1992,21(4):232.
- [4] 李小瑞, 沈一丁.SMA 共聚反应及改性的研究[J].高分子材料科学与工程,2000,16(3): 56-60
- [5] 张友恭, 须国华.苯乙烯和马来酸酐的交替共聚合反应[J].西北轻工业学院学报, 1995, 1: 20-22
- [6] 周煜, 陈水林, 陆大年.苯乙烯-马来酸酐(SMA)共聚物对颜料的分散及基在喷墨印花中的应用[J].印染助剂, 2002,19(5):21-23
- [7] 靳光秀, 沈一丁.苯乙烯马来酸单酯共聚物乳液表面施胶剂的合成与应用[J].中国造纸,2004,23(3):5-7
- [8] 李伟, 房宽俊, 张霞.颜料水性分散体系用高分子分散剂的合成与表征[J].印染助剂, 2004, 21(5):25-31
- [9] 张群正,蒲春生.马来酸酐/苯乙烯/丙烯酸高碳醇酯共聚物的制备及对稠油的降粘性能[J].油田化学, 2004,21(2): 128-130
- [10] 席世平, 李春荣, 刘振兴等.P(St-MAH)的合成及其对 PC / PS 共混体系相容性的影响[J].石油化工, 1997, 26(8):524-528.
- [11] Nzudie, D.T.; Dimone, V.L.; Sudol, E.D.; El-Aasser, M.S.Use of styrene-malefic anhydride copolymers (SMA resins) in emulsion copolymerization [J]. Appl. Polym. Sci., 1998, 70: 2729-2747.
- [12] Riley y, M.W. Sensors, monitors, controls for temperature only.: product lines reviewed[J]. Plastics Technology 1990, 36(7), 101-105
- [13] 石正金, 王荣伟, 陈智强等.高分子量苯乙烯-马来酸酐共聚物[J].上海化工, 2001,15:18-22
- [14] 房江华, 黄士力, 葛从辛等.Fe-Al 络合催化苯乙烯-马来酸酐交替共聚[J].高分子学报, 1999, 4 : 465-469
- [15] 杨慕杰, 郑豪, 沈之荃, 稀土络合催化苯乙烯-马来酸酐配位共聚[J].中国科学, 1991 ,10:1017-1022
- [16] Cowie, J.M..G Ed.Alternating Copolymers[M], Plenum: New York, 1985
- [17] Brown, P.G; Fujimori, K. The comppen model: A combined complex -participation /penultimate effect model for free-radical copolymerization[J]. Polym. Sci. 1994, A32: 2971
- [18] Hall, H. K.; Padias, A.B.“Charge transfer” polymerization and the absence thereof [J]. Polym. Sci. Part A:Polym. Chem.2001,39,2069-2077
- [19] 沈一丁, 李小瑞.苯乙烯-马来酸酐无规共聚物的制备及性能[J].高分子材料科学与工程



程,1997,13(3):32-35

[20]Tanka, H. Recent developments in radical stabilization in polymers and in polymerization Prog[J]. Polym Sci, 1992, 17: 1107-1152

[21] Benoit, D.; Hawker, C. J.; Huang, E. E.; Lin, Z.; Russell, T. P. One-Step Formation of Functionalized Block Copolymers[J], Micromolecules, 2000. 33. 1505-1507

[22] 肖翠玲,丁伟,李洋.低分子量苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)的合成[J].黑龙江石油化工, 2000,(11):15-17

[23] 赫秀文, 张永强.甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物的制备及最佳实验方案的确定[J].包头钢铁学院学报,2002,21 (1):46-49

[24] 张天永, 周春隆, 栗淑梅等.水介质中颜料用聚合物分散剂合成的研究[J] 染料工业, 1998,3:14-15

[25] 刘成凯,周卫华.苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成[J].北京服装学院学报, 1997,17(2): 13-18

[26] 北京大学化学系高分子化学教研室编.高分子物理实验[M].北京: 北京大学出版社, 1983: 290-296

[27] 余木火.高分子化学(第二版)[M].北京: 中国纺织出版社, 1999:157-197

[28] 大津隆行著.陈九顺, 方向东译.高分子合成化学.黑龙江: 黑龙江科学技术出版社, 1981: 68

[29] 潘祖仁 自由基聚合[M].北京: 化学工业出版社, 1983



第三章 超细重质 CaCO_3 的制备和分散研究

3.1 前言

碳酸钙作为现代工业中一种重要的无机填料,广泛应用于建材、橡胶、塑料、涂料、造纸、油墨、食品、医药等行业。根据制备方法可分为活性碳酸钙、轻质碳酸钙以及重质碳酸钙。活性碳酸钙又称改性碳酸钙、表面处理碳酸钙、胶质碳酸钙或白艳华,简称活钙,是用表面改性剂对轻质碳酸钙或重钙碳酸钙进行表面改性而制得。由于经表面改性剂改性后的碳酸钙一般都具有补强作用,即所谓的“活性”,所以习惯上把改性碳酸钙都称为活性碳酸钙。轻质 CaCO_3 (简称轻钙,也称沉淀碳酸钙)主要是指那些通过化学反应制备的 CaCO_3 ,如目前常用的碳化法:即将石灰石等原料煅烧生成石灰(主要成分为 CaO)和 CO_2 ,再加水消化石灰生成石灰乳(主要成分为 CaCO_3),然后再通入 CO_2 碳化石灰乳生成碳酸钙沉淀,最后经脱水、干燥和粉碎而制得。而超细重质碳酸钙(简称重钙,也称研磨碳酸钙)主要是通过天然碳酸盐矿物如方解石、大理石、石灰石和白垩等,经机械粉碎至一定细度获得^[1]。

由于珍珠粉的主要成分为重质碳酸钙,因此本课题研究的主要是超细重质碳酸钙的制备与分散。

3.1.1 超细重钙的制备方法

超细重质碳酸钙粉体是一种颗粒形状不规则,粒径分布较宽的多分散粉体,其生产方法按物料的状态分类可分为干法和湿法两种。干法生产超细重钙在技术上是可行的,但是能耗高、成本高,在经济上是不可行的。因此目前主要是以湿法研磨法制备超细重钙^[2]。按分散方式湿法研磨法主要分为机械分散法、超声波分散法、振动磨分散法以及气流磨分散法四种^[3-6],如表 3-1 所示。

振动磨分散方法为间歇操作,不但工作强度大,磨损大,而且对物料品质也有一定影响;气流磨分散方法生产能耗大、产量低、不能规模化生产;超声波分散法虽然分散效率较高,但超声产生的声音分贝过高,容易对操作人员听力产生伤害。虽然机械分散法分散效率低,能耗浪费很严重,但是设备简单,技术成熟,综合成本低,且能连续大规模生产,因此本实验就选用此法,采用分散砂磨机作为分散设备,使碳酸钙在介质水中利用磨介与物料在罐内急速旋转、翻动产生的

强烈拉剪和冲击作用，来达到试料研磨、分散成超细颗粒。

表 3-1 超细重质 CaCO_3 的制备方法

名称	制备方法
机械分散法	利用高速分散机，对分散体系施加机械力，在强剪切力作用下引起体系内物质的物理、化学性质变化以及伴随的一系列化学反应来达到颗粒达到有效的分散。机械搅拌分散的具体形式有研磨分散、胶体磨分散、球磨分散、高速搅拌等。
超声波分散法	把所需处理的超细碳酸钙颗粒悬浮液直接置于超声场中，控制恰当的超声频率及作用时间，利用超声空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等，弱化微粒间的微粒作用能，致使颗粒充分分散。超声分散是一种强度很高的分散手段。
振动磨分散法	通过带有偏心块的振动电机，在弹性支撑系统的支撑下做高频率低振幅的连续振动，通过研磨介质强烈的冲击、剪切、研磨下细化，从而达到良好的分散。
气流磨分散法	将高压气体通过超音速加速成超音速的气流，使物料颗粒在高速气流作用下被加速，在喷嘴射流的交汇点发生相互冲击碰撞，达到物料的粉碎和分散的目的。

3.1.2 分散砂磨机的工作原理

分散砂磨机是二十世纪三十年代出现的新型高效研磨分散设备。从原理来说，砂磨机是由球磨机演变而来。球磨机是通过研磨介质的粒径大小确定研磨界限，研磨介质粒径愈小，研磨的成品粒径愈细。但是研磨介质的大小有一定限制，因为研磨介质愈小，结合在一起的浆料粘着力愈大，使球磨机的研磨介质和浆料停止翻动。为了解决这个问题，人们通过搅拌装置产生相应的翻动方法，使之重新翻动起来，这种搅拌的研磨机（筒体不转动）称为砂磨机。

砂磨机的研磨原理是：通过中间轴的旋转，带动搅拌棒作高速圆周运动来实现颗粒的粉碎作用。分散器高速旋转产生离心力，使与转动轴距离不同的研磨介质获得不同的运动速度，由于砂磨机的研磨筒体是静止的，所以靠近筒壁的研磨介质相对于研磨转子运动范围内的研磨介质的运动速度来说要小得多，产生较大的速度梯度，使筒体中的介质在整个筒内做不规则的旋转，造成非群体的不规则运动。这种不规则运动可产生三种作用力^[7]。

- (1)由于研磨介质之间的相互撞击而产生的冲击力；
- (2)因研磨介质的转动产生的剪切力；
- (3)由于研磨介质填入搅拌棒留下的空间，产生冲击力和摩擦力。

因此，当分散砂磨机工作时，浆料包围着研磨介质粒子，或在研磨介质粒子之间通过，浆料中的固体颗粒由于受到上述高频率的摩擦、冲击、剪切等作用力的综合作用下而被研磨、分散、混合和微粒化，达到高效率研磨物料的目的。

3.2 实验部分

3.2.1 实验用原料 CaCO_3 颗粒的粒度测定

使用美国贝克曼库尔特公司 LS13320 型激光粒度测试仪对原料进行粒度测定。用自制的高分子分散剂 SMH（1:1 型）作为 CaCO_3 的研磨分散助剂：在待测试样水分散液中加入 2% 的分散剂，并在超声波分散清洗机中超声分散 30min 后测量粒径。经测定，其粒度参数如表 3-2 所示，其粒度累积分布曲线如图 3-1 所示。

表 3-2 原料 CaCO_3 粒径参数

项目	数均粒径/ μm		体均粒径/ μm		分布指数
	平均值	最大值(d_{90})	平均值	最大值(d_{90})	
数值	1.303	2.065	33.76	60.77	25.91

- 注：a：数均粒径是指粒径对颗粒个数的加权平均值；
 b：体均粒径是指粒径对体积的加权平均值；
 c：分布指数是指体均粒径的平均值对数均粒径的平均值的比值。

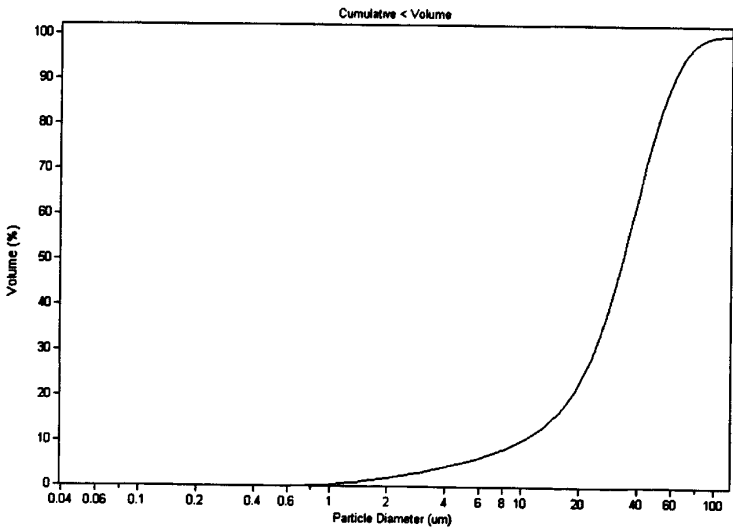


图 3-1 原料 CaCO_3 颗粒的粒径累积分布曲线



3.2.2 原料表观密度测定

原料的表观密度经测定为 893.03 kg/m^3 。

测定方法：采用 100 mL 的量筒作容器，然后装满原料 CaCO_3 ，振动摇匀，测出矿样重量，分别测得两次矿样重量为 87.521 g，91.085 g，所得重量除以容积，即得矿样的表观密度。测出原矿表观密度分别为 875.21 kg/m^3 ， 910.85 kg/m^3 ，取平均值为 893.03 kg/m^3 。

3.2.3 实验药品及仪器

实验药品为重质 CaCO_3 固体颗粒（由南京欧米亚精细化工有限公司提供），以及第二章自制的高分子分散剂 SMH 系列产物。

试验设备如表 3-3 所示：

表 3-3 试验设备及仪器

名称	型号及主要参数	生产厂商
激光粒度分析仪	型号：LS13320 测量范围：0.04-2000 μm	美国贝克曼库尔特公司
实验分散砂磨机	型号：SDF400 转速范围：0-8000r/min	广东阜康化工机械有限公司
分析天平	型号：FA2004 精度：0.0001g	上海精科天平仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	型号：DHG-101 温度范围：室温-10 $^{\circ}\text{C}$ -250 $^{\circ}\text{C}$	巩义市予华仪器有限公司
增力无级衡速搅拌器	型号：DW-1 转速范围：0-3000r/min	巩义市予华仪器有限公司
扫描电子显微镜(SEM)	型号：JSM-5600 LV	日本电子株式会社

3.2.4 碳酸钙固体颗粒的研磨分散改性

称取一定量的原料碳酸钙固体颗粒，按图 3-2 所示实验步骤对 CaCO_3 固体颗粒进行研磨分散，研磨完成后分离出磨介铁珠，抽虑，并将研磨过的碳酸钙粉饼置于烘箱中，于 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重，称量。

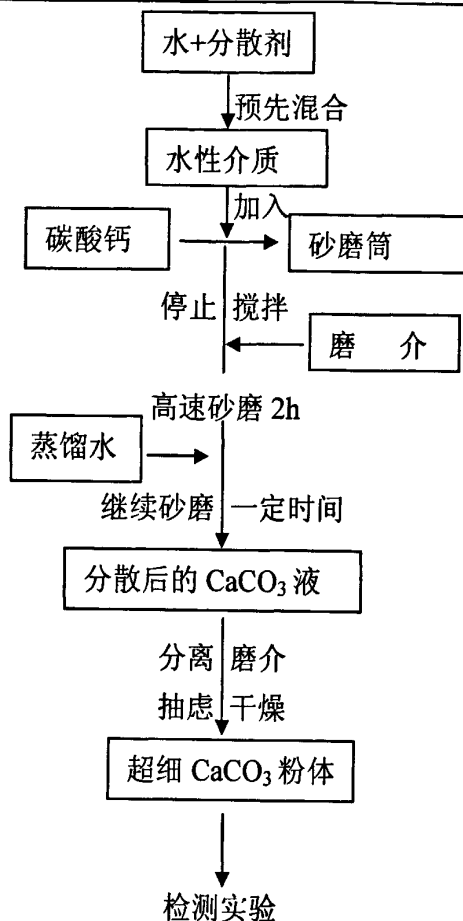


图 3-2 分散实验步骤简图

3.2.5 测试项目及方法

3.2.5.1 粒径测试

取适量经过研磨分散好的超细 CaCO_3 粉体制成质量分数为 10% 的 CaCO_3 水分散液，采用 LS13320 型激光粒度分析仪对其粒径分布进行测定，溶液中颗粒的粒度分布反映了粉体的研磨效果以及分散稳定性，粒径越小，分散稳定性越好，研磨分散效果就越好。

3.2.5.2 分散稳定性测试

若粒子在液体中分散性好，则液体对粒子的润湿性必然好，因此粒子间不易聚集和粘结，在沉降时粒子易于排列紧密，故粒子粒径变化小，并且分散好的悬浮液沉降速度较慢，悬浮液的颗粒由上而下呈逐渐增浓的弥散分布，相反，若粒子的分散性不好，则粒子之间互不规则地接触依附着，粒子间因桥联而留有较多



空隙,当沉降时易形成较松的沉聚物,故粒子粒径变化较大。基于沉降行为上的这种差别,我们可以取若干相同的刻度试管或比色管,各装以相同体积,相同浓度的悬浮液,放置一定时间后测定粒子的平均粒径。在相同时间内平均粒径变化小说明悬浮液稳定性好;否则认为悬浮液的分散稳定性较差。

采用静置实验法测量研磨分散后超细 CaCO_3 的分散稳定性。具体测试方法如下:称取2.0g干燥的样品试样,置于20mL的具塞刻度试管中,加入蒸馏水至20mL,加上胶塞,在室温下用超声波清洗机分散30min,放入室温环境中静置,每隔一段时间通过粒度分析仪测量一次悬浮液的粒径,通过平均粒径的变化来表征体系的分散稳定性。

3.3 结果与讨论

3.3.1 分散剂试验

分散剂是靠吸附在颗粒表面,产生静电斥力和空间位阻,从而使得颗粒以悬浮态稳定地存在。碳酸钙研磨中有了分散剂的帮助,才能得到高固含量、低粘度的碳酸钙浆料,研磨效率也得以提高,并能节约研磨所需耗费的能量,通用的分散剂有三大类,即无机类、有机类、高分子类,而目前普遍采用的是高分子类分散剂。相比之下,高分子类分散剂具有以下优点^[8]:

(1) 无机分散剂对导电率、介电常数带来不良影响,在某些领域内受到限制,而高分子类分散剂不受这个限制;

(2) 与有机类分散剂不一样,高分子类分散剂在生产时具有可控的分子量,而较高的分子量有较好的分散稳定性;

(3) 高分子类分散剂分散能力强,稳定效果好,对分散体系中离子、pH 值、温度等因素敏感程度小;

(4) 高分子类分散剂可显著降低分散体系的粘度,改善分散体系的流变性,能节省机械操作时所需的能源。

基于以上优点,无论是在碳酸钙的研磨中,还是在纸张填料的制备中,都广泛采用了高分子类分散剂。

SMH 作为一种高分子分散剂,也是一种具有两亲性的高分子聚合物,相当于一种高分子型的表面活性剂。用其对 CaCO_3 颗粒进行表面处理时,在强烈搅拌过程中产生的机械力、剪切力等作用下易吸附在超细 CaCO_3 颗粒表面,从而影响了 CaCO_3 颗粒之间的紧密接触,当粒子表面涂层含有聚合物分子时,在一定的程度上使粒子失去了自由活性并相应地降低了粒子的熵值,另外立体效应也增加了粒子之间的相互作用(排斥力),依据其立体障碍作用使分散粒子的接触受



到空间的障碍，从而保持了体系的稳定性。

3.3.1.1 分散剂组成对研磨分散效果的影响

为满足对 CaCO_3 研磨分散处理的需要，要适当调节分散剂 SMH 分子中苯乙烯与羧基的含量（即调节共聚物 SMA 分子中的苯乙烯与马来酸酐含量），分散剂的性能随这两种链节比例的不同而不同。苯乙烯是疏水部分，其链节增加则共聚物水溶性变差，马来酸酐是 SMA 共聚物的亲水部分，其链节增加则水解产物 SMH 中的羧基含量增大，水溶性增强，但是对 CaCO_3 粒子的吸附力增大。

采用不同马来酸酐含量的分散剂 SMH，按照图 3-2 的研磨分散步骤进行实验，将制备的样品配成 10% 的水分散液并超声分散 30min。就共聚物组成中马来酸酐含量对 CaCO_3 研磨分散效果的影响作了对比，表 3-4 所示为共聚物组成中马来酸酐含量对研磨分散效果的影响，对分散稳定性的影响见图 3-3。

表 3-4 共聚组成中马来酸酐含量对研磨分散效果的影响

$^aF_{\text{MAAn}}(\%)$	38	35	33	32	22
数均粒径/ μm	0.762	0.349	0.173	0.210	0.237
最大粒径/ μm	1.699	1.189	0.892	0.303	0.478

注： $^aF_{\text{MAAn}}$ 是指共聚物组成中马来酸酐的摩尔分数。

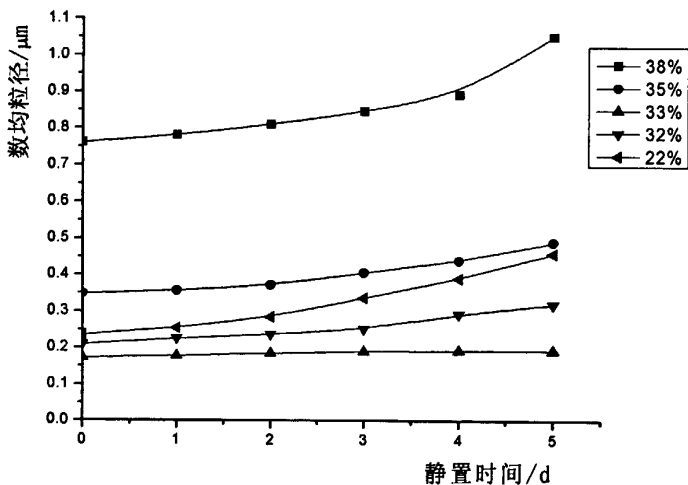


图3-3 共聚组成中马来酸酐含量对分散稳定性的影响

由表3-4可以看出，共聚物组成中马来酸酐含量 F_{MAAn} 的变化对分散剂的分散性能影响很明显。在 F_{MAAn} 为38%和22%的共聚物作分散剂时，对超细 CaCO_3 的研磨分散效果以及分散稳定性都比较差。当 F_{MAAn} 为33%时，制备出的超细 CaCO_3 颗粒的最大粒径和数均粒径都达到最小值，且静置一定时间后数均粒径变化不明显，说明分散稳定性良好。

从各分散剂对超细 CaCO_3 的研磨分散结果可以看出, 随着共聚物组成中 F_{MAN} 的降低, 制备的超细 CaCO_3 颗粒的粒径有先减小后增大的趋势, 分散液静置 2d 后测得的数均粒径数值变化表明, 当 F_{MAN} 从 22% 增大到 38% 时, 分散液的数均粒径变化不明显。在静置 5d 后发现: 各分散液的数均粒径均有不同程度增大趋势, 从图 3-3 可看出, 共聚物中马来酸酐含量 F_{MAN} 为 22% 和 38% 的分散液变化很明显, 而 F_{MAN} 为 33% 的分散液数均粒径几乎无变化, 在图 3-3 中显示为近似一条水平线, 说明 F_{MAN} 为 33% 时的高分子分散剂能有效地阻止 CaCO_3 微小粒子重新团聚, 能起到稳定分散的作用。同时由于超细 CaCO_3 颗粒越小则表面积越大, 相应的表面能越大, 不利于分散体系的稳定性, 但是用合成的高分子分散剂分散时也获得了较高的分散性, 表明该分散剂能在其表面形成完整的吸附层, 吸附层的位阻效应及超细 CaCO_3 本身重力沉降作用较小使 CaCO_3 稳定分散在水介质中。

从以上数据可以看出, 当聚合物中马来酸酐的摩尔百分含量在 33% 时, 所得水解物 SMH 用作分散剂, 分散液的研磨效果最好, 分散性随静置时间的变化也最小。

3.3.1.2 分散剂浓度试验

各种分散剂对于特定的分散体系都有其适宜的用量, 超过这一用量不但造成分散剂浪费, 还可能影响到分散体系的稳定性。为此本课题考察了分散剂 SMH 的用量对超细 CaCO_3 颗粒的研磨分散性能的影响。选用 3.3.1.1 确定的研磨分散效果最佳的共聚组成中马来酸酐含量 $F_{\text{MAN}}=33\%$ 的 3# 分散剂 SMH, 通过测定研磨后的碳酸钙颗粒数均粒径和稳定性, 评价其分散效果。结果如图 3-4 所示。

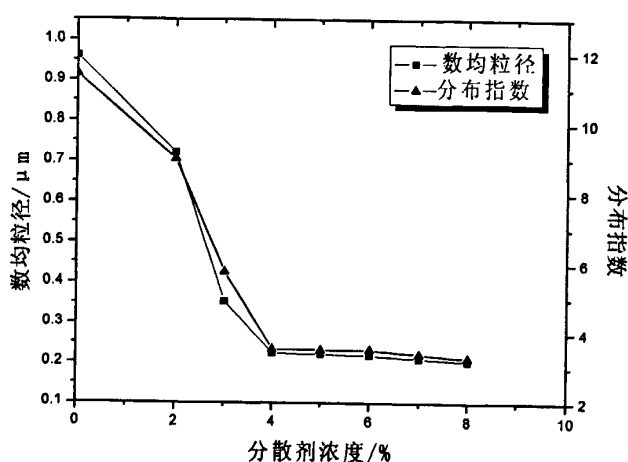


图 3-4 分散剂浓度对数均粒径的影响

图 3-4 可以看出, 随着高分子分散剂 SMH 的加入, 碳酸钙颗粒的数均粒径趋于减小, 由研磨前的 $0.811\mu\text{m}$ 减小到 $0.2\mu\text{m}$ 左右, 此时分散剂浓度为 4%。

随着SMH的加入, 由于SMH的两亲作用, 逐渐吸附在超细 CaCO_3 颗粒表面并形成一层带电较强的聚羧酸盐分子层, 该分子层通过本身所带电荷排斥周围的粒子、又利用较长的分子链产生空间位阻效应, 防止以布朗运动方式运动的超细 CaCO_3 粒子靠近, 产生静电排斥-空间位阻的复合稳定作用^[9-10]。因而在研磨过程中更易分散, 不易聚集。但当分散剂的浓度达到一定用量后, 对粒子的吸附达到饱和, 从而继续增加分散剂的用量, 对粒子的研磨分散作用不明显。

3.3.2 砂磨分散工艺参数试验

砂磨分散是通过机械作用(剪切力、压碾等)将粒子及其聚集体研磨分散。同时随着聚集体分散为更小的粒子, 更大的表面积暴露在分散介质中, 周围分散介质的数量将减少, 分散体系的粘度增加, 导致剪应力增大。当团聚体受到机械力作用(如搅拌等), 会产生微缝, 但它很容易通过自身分子力的作用而愈合。当分散介质中有分散剂存在时, 分散剂分子自动地渗入到微细裂缝中、吸附在粉体表面上, 如同在裂缝中打入一个“楔子”, 起着一种劈裂作用, 使微裂缝无法愈合, 并且在外力作用下加大裂缝或分裂成更小的碎块。

3.3.2.1 CaCO_3 浆液浓度试验

在超细颗粒粉碎过程中, 浆液浓度是一个很重要的工艺参数, 直接影响到粉体产品的粒度及粒度组成^[11]。为了确定最佳的浆液浓度, 进行了浆液浓度条件试验。

在表 3-5 的实验条件下进行浆液浓度条件试验。分别以浆液浓度为 10-100% 进行十次研磨试验。取样对产品进行粒度分析, 试验结果如图 3-5 所示。

表 3-5 CaCO_3 浆液浓度实验条件

分散剂	分散剂用量 (%)	磨剂用量/mL	磨机转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	研磨时间/h
3#	4	35	1500	6

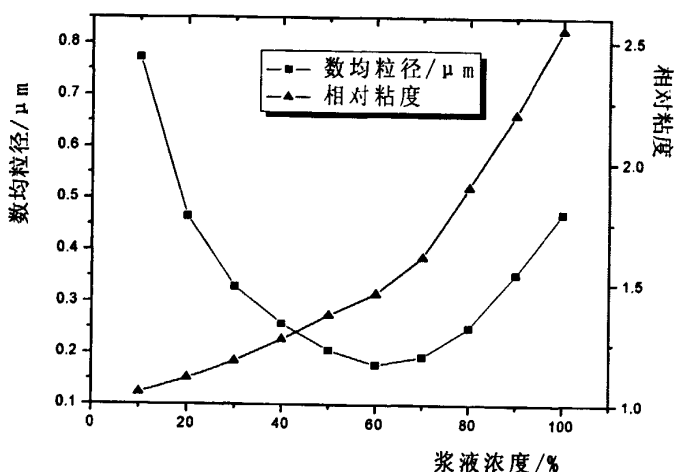


图 3-5 浆液浓度对产品数均粒径及相对粘度的影响

由图 3-5 可见, 随着浆液浓度的增加, 产品粒度变细, 当浓度增大到 60% 以后, 浆液浓度越大, 磨矿效率越低, 产品粒度越粗。

可从浆液的流变学理论获得解释, 浆液的流变学理论认为: 在复杂的砂磨分散过程中, 浆液中分散固体浓度、形状、颗粒的粒度和他们的矿粒组成, 以及颗粒间有无吸引力等都影响到浆液的流变特性。浆液的流变特性随着固体浓度的变化规律, 如图 3-5 所示, 浆液的浓度很低时, 粘度增加甚微, 几乎为一条直线, 当浓度低于 60% 时, 相对粘度随浓度的变化而缓慢递增, 但浓度高于 60-70% 时, 它将随浓度的增加而急剧增大。

在湿法研磨过程中, 浆液的粘度直接影响砂磨机的处理能力和产物的粒度特性。根据流变学理论^[12], 浆液粘度随着浆液体积浓度的增大而增大, 而且粘度随浓度的增加有一个临界值, 超过此临界值, 粘度将随着浓度的增加迅速增大。

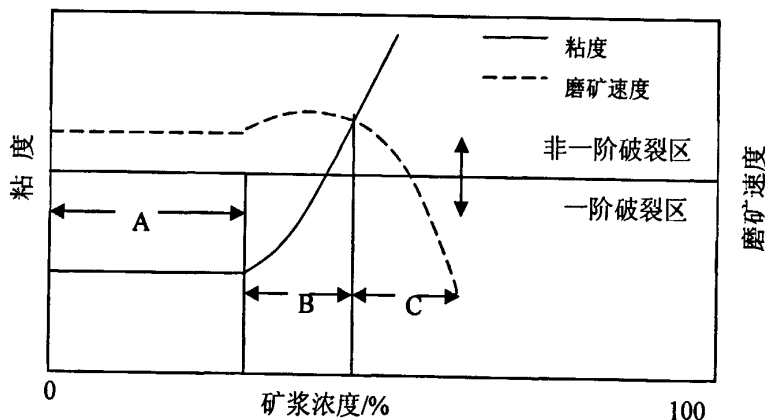


图 3-6 浆液浓度和粘度与磨矿速率的关系

图 3-6 是浆液浓度和粘度与磨矿速度的关系。图中将浆液浓度分为 A.B.C 三

个区域：在 A 区，浓度较低，因而粘度也较小，流变特性属膨胀型，速度为一阶动力学磨矿过程，磨矿效率较低，产品的粒度也较粗；在 B 区，浓度较高，容积浓度约为 60-70%，粘度也较高，浆液的流变特性属无屈服应力的假塑性体，磨矿速度仍是一阶动力学过程，但比低粘度时的磨矿速率较快，磨矿效率较高，产品粒度也较细；C 区为过高粘度区，随着浓度的增加，粘度迅速增加，屈服应力迅速提高，其流变特性属高屈服应力的假塑性体，该区域的磨矿速率较低，为非一阶动力学过程，磨矿能力明显降低，磨矿效果差，产品粒度较粗。因此，在其它条件不变时，调节浆液流变特性使砂磨机稳定在 B 区工作，是保证高效率研磨分散、获得较细粒度产品的必要条件。

研磨分散动力学指出^[13]：处于磨矿介质之间的矿粒，是受磨矿介质（锆珠）的冲击和研磨作用而被磨碎的。在给矿性质一定的前提下，浆液浓度主要通过磨矿机的给水量来调节，浆液浓度过大和过小都将产生不良的影响。浆液愈浓，磨介受到的浮力大，它的有效密度就小，打击效果就差，但浓度高的浆液中含有固体颗粒较多，被磨介碰撞的几率大，所以生产率高。稀浆液的情况恰好相反。浓度过高时浆液流动速度慢，同时磨矿介质的冲击作用变弱。只有当浆液浓度适当时，生产率才会最高，砂磨分散效果最好。

3.3.2.2 磨介的选择及用量试验

常用研磨介质有玻璃珠、天然砂、氧化铝珠、氧化锆珠、钢珠等。对研磨介质的要求除按物料性质有特殊要求外，一般要求是中性、比重大、耐磨又抗冲击。

一般认为，研磨介质（简称磨介）在湿法磨矿中的粉碎作用主要缘于其相互撞击产生的冲击力，相互接触产生的挤压力、转动产生的剪切力和摩擦力以及三者对物料作用程度的强弱等。其中前两者更多地决定物料的初期粉碎效果，主要与介质的密度有关；后者主要依赖于介质间接触的面积和几率，决定细磨效率^[14]。

研磨介质的密度、硬度对研磨效率起重要作用：介质密度愈大，研磨效率愈高；硬度越高，磨耗越小，产品的纯度越易得到保证；但是在浆液浓度和粘度一定的条件下，研磨介质的密度和硬度也并非越高越好，追求过高的密度和硬度，不仅会带来高成本，而且将产生如下不良作用。

1) 当浆液浓度和粘度一定时，过高密度的磨介将大部分沉于磨桶的底部，造成磨介在桶内的分布不均，且密度差异越大，分布越不合理。正常工作时，在重力和离心力的共同作用下，主机底层研磨介质之间行程减小，冲击强度减弱，磨介相互间挤压的几率增大，轻则磨介磨耗增大，粉碎研磨效率降低；重则磨介被挤碎碎裂，大量的磨介碎屑进入产品，造成产品最大粒径失控。

2)在漿液比重和磨介密度相差過大時，大量的磨介沉於底部，不僅影響研磨介質在桶內的合理分布，而且使主機再次起動困難。

3)硬度大則韌性會較差，耐衝擊性能也差。在磨介高速衝擊碰撞被磨物料的同時，也容易造成自身的破碎，增加自身和與其它磨介被擊碎的可能性。

研磨介質粒徑大小對研磨效率和研磨成品粒徑也有直接影響。研磨成品粒徑與研磨介質粒徑成正比，研磨介質粒徑愈大，研磨成品的粒徑也愈大，產量愈高；研磨介質粒徑愈小，研磨成品粒徑愈細，產量愈低。但是研磨介質過小反而影響研磨效率。一般，研磨介質粒徑大小視原漿料中固體顆粒大小和對成品粒徑大小的要求來決定。研磨介質的粒徑必須大於 10 倍的漿料原始平均顆粒粒徑^[15]。如果對成品粒徑要求不高時，使用較大直徑的研磨介質，可以縮短研磨時間，提高成品產量。研磨介質粒徑通常採用 0.6-1.5mm（適用於要求成品粒徑小於 1-5 μm ）及 2-3mm（適用於要求成品粒徑小於 5-25 μm ）。

因此，根據上述理論以及被磨物料 CaCO_3 顆粒的粒徑參數及表觀密度等性質，選用 $\Phi 2\text{mm}$ 的氧化鋯球為磨介，在下述條件下進行磨介用量試驗，確定最佳的磨介用量。

表 3-6 磨介用量實驗條件

漿液濃度（%）	3#分散劑用量	磨介用量（mL）	磨機轉速/ $\text{r}.\text{min}^{-1}$	研磨時間/h
60	4%	——	1500	6

注：3#分散劑是指共聚組成中 $F_{\text{MAAn}}=33\%$ 的分散劑 SMH

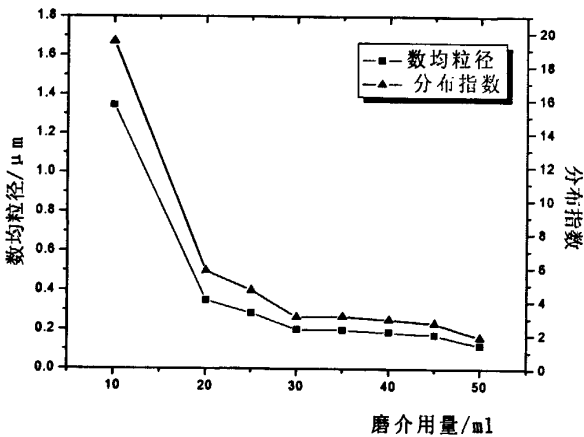


圖 3-7 磨介用量對數均粒徑的影響

由圖 3-7 可以看出隨著磨介用量的逐漸增加，顆粒的數均粒徑先由 1.4 μm 迅速減小到 0.2 μm 左右，而後逐漸減小達到一個穩定值，趨於 0.15 μm 左右。

研磨分散主要依靠衝擊、剪切和拉伸等作用來實現分散。磨介銼珠用量的增多，加大了碳酸鈣顆粒與磨介間的摩擦幾率，增加銼珠用量，粒子的粒徑逐漸減

小。但减小到一定细度后，由于表面能效应，粒子容易聚集，分散和聚集达到平衡导致，粒径减小变缓。

通过以上分析，取磨介用量为 40mL 时可获得最佳研磨分散效果。

3.3.2.3 磨机转速试验

机械分散的必要条件是机械力（指流体的剪切力及压应力）应大于颗粒间的粘着力。改变机械力的方式除了改变磨介的用量外，还可通过调节砂磨机的转速来改变机械力。

在表 3-7 的实验条件下改变磨机转速，观察磨机转速对 CaCO₃ 固体颗粒粒径的影响：

表 3-7 磨机转速实验条件

浆液浓度（%）	3#分散剂用量	磨介用量（mL）	磨机转速/r.min ⁻¹	研磨时间/h
60	4%	40	—	6

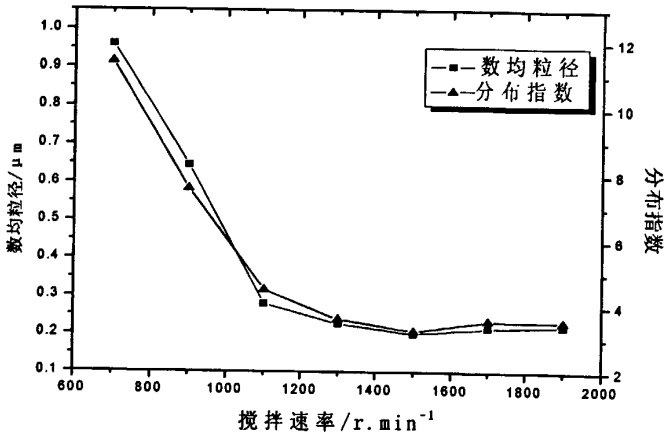


图 3-8 砂磨机的转速对粒径大小的影响

砂磨机的转速越大，研磨时铅珠运动的速度越大，产生的剪切力和压应力也随之增大，碳酸钙固体颗粒的研磨效果越好。转速提高到一定值 1500 r.min⁻¹ 后，粒径变化幅度不大，除了前面提到过的界面能效应外，还有可能是因为转速加大后，铅珠、器壁、碳酸钙颗粒以及砂磨轮之间的撞击、研磨，使器壁、砂磨轮被磨损，磨损的物质成为杂质混入碳酸钙颗粒中，不可避免的产生一定影响。

3.3.2.4 研磨时间对研磨分散效果的试验

在表 3-8 的试验条件下按图 3-2 的实验步骤进行研磨时间对 CaCO₃ 颗粒粒径的影响实验，实验结果如图 3-9 所示：

表 3-8 研磨时间的实验条件

浆液浓度 (%)	3#分散剂用量	磨介用量 (mL)	磨机转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	研磨时间/h
60	4%	40	1500	—

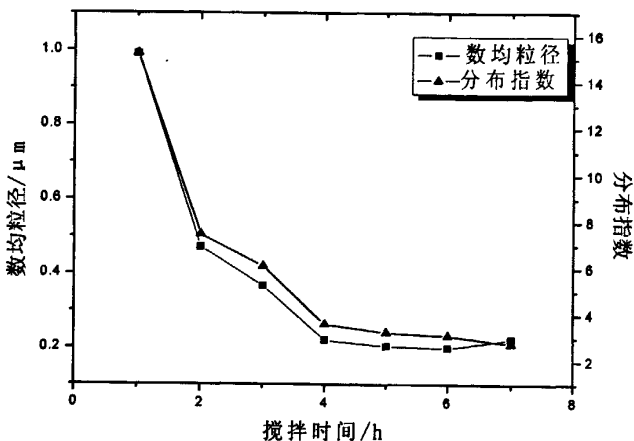


图 3-9 研磨时间对粒径大小的影响

由图 3-9 可以看出，研磨后的 CaCO_3 固体颗粒的数均粒径先是迅速下降，由 $1.0\mu\text{m}$ 降到 $0.2\mu\text{m}$ 左右。随着研磨时间的延长，数均粒径继续减小，但是减小趋势逐渐趋缓，4 小时后粒径变化趋近于不变。

研磨时，锆珠与 CaCO_3 粒子之间摩擦，由于氧化锆珠的硬度比碳酸钙大很多，随着研磨时间的增加，不断有粒径较大的固体颗粒被研磨成小颗粒，粒子的数均粒径不断减小。但颗粒磨细到一定程度，再延长研磨时间，粉体粒径变化不明显。这是由于超细颗粒具有巨大的表面能，颗粒间的范德华力较强，随着颗粒粒径的降低，颗粒间自动聚集的趋势变大，分散作用与聚集作用达到平衡，粒径不再变化。

通过以上分析取 4h 作为研磨分散的时间。

3.3.2.5 最佳工艺参数下碳酸钙颗粒粒度及分散稳定性分析

经过工艺参数条件试验，确定了砂磨分散机生产超细 CaCO_3 的最佳工艺参数如表 3-9 所示，最终 CaCO_3 粉磨产品取样进行粒度测定，分散稳定性如图 3-10。

表 3-9 最佳工艺参数

浆液浓度 (%)	3#分散剂用量	磨介用量 (mL)	磨机转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	研磨时间/h
60	4%	40	1500	4

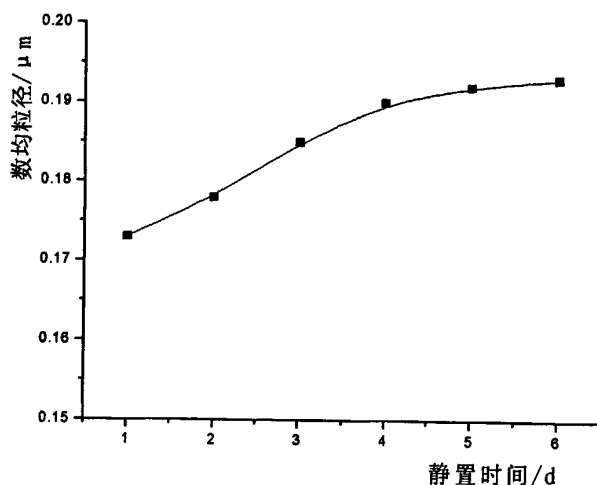


图 3-10 静置时间对颗粒数均粒径的影响

随着静置时间的增加,数均粒径有所增加,这可能是因为粒子在放置后有部分聚集。但是数均粒径增加速率先快后慢,在静置 5d 后数均粒径仅增加了 $0.02\mu\text{m}$ 左右,说明分散后的颗粒还是较为稳定的。这可能是因为分散剂在碳酸钙表面结合较为牢固,在水溶液中,马来酸酐水解后的羧酸根朝外,增加了颗粒表面的电势垒,导致颗粒难以聚集。

由于超细粒子的粒径近似于胶体粒子,所以可以用胶体的稳定理论来近似探讨超细粒子的分散性。胶体的稳定或聚沉取决于胶粒之间的排斥力和吸引力。前者是稳定的主要因素,而后者则为聚沉的主要因素。根据这二种力产生的原因及其相互作用的情况,常用的胶体的三大稳定机理^[16-18]: (1)DLVO 理论; (2)空间位阻稳定理论; (3)静电位阻稳定理论。其中, DLVO 理论主要是通过粒子的双电层理论来解释分散体系稳定的机理及影响稳定性的因素; 空间位阻稳定是通过添加高分子聚合物, 聚合物分子的锚固基团吸附在固体颗粒表面, 其溶剂化链在介质中充分伸展, 形成位阻层, 充当稳定部分, 阻碍颗粒的碰撞聚集和重力沉降。聚合物作为分散剂在不同分散体系中的稳定作用, 在理论和实践中都已得到验证, 但产生空间位阻稳定效应必需满足两个条件: ①锚固基团在颗粒表面覆盖率较高且发生强吸附, 这种吸附可以是物理吸附也可以是化学吸附; ②溶剂化链充分伸展, 形成一定厚度的吸附位阻层, 一般认为, 应保持颗粒间距大于 $10\text{-}20\text{nm}$ 。静电稳定结合空间位阻效应可获得更佳的稳定效果。通常, 固体颗粒表面吸附了一层离解较强的聚合物分子层, 已电离的聚合物分子层既通过本身所带电荷排斥周围粒子, 又由于位阻效应防止布朗运动的粒子靠近, 产生复合稳定作用。



3.4 结论

(1) 共聚物组成中 $F_{\text{MAH}}=33\%$ 的高分子分散剂 SMH 在浓度为 4% (对固体颗粒质量百分比) 时, 对 CaCO_3 的研磨分散效果最佳, 此时制备的超细 CaCO_3 数均粒径在 $0.2\mu\text{m}$ 左右, 并具有良好的分散稳定性, 在静置 5d 后数均粒径仅增加了 $0.02\mu\text{m}$ 左右;

(2) 在以下工艺参数条件可获得数均粒径在 $0.2\mu\text{m}$ 左右, 分散稳定性良好的超细 CaCO_3 水分散液。工艺参数为: 浆液浓度 60% , 磨介用量 40mL , 在转速为 $1500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的分散砂磨机的作用下研磨 4h 。



参考文献:

- [1] 胡庆福, 胡晓波. 碳酸钙工业发展之浅析[J]. 无机盐工业. 1999(5): 18-21
- [2] 蒋家华, 陈小英. 碳酸钙超细深加工技术与系列产品开发[J]. 无机盐工业 1998(1): 25-26
- [3] Hamaker H C. Londonder Waals attraction between sphericles spherical[J]. Physica, 1997, 12(4): 26-28
- [4] 邓祥义, 胡海平. 纳米粉体材料的团聚问题及解决措施[J]. 化工进展, 2002, 21 (10): 761-763
- [5] 张龙力, 杨国华, 孙在春等. 超声波对沥青质分散作用的研究进展[J]. 应用声学, 2002, 21(2): 30-34
- [6] 陈贤树, 盖国胜, 李化建等. 轻质碳酸钙分散、改性装置的研究[J]. 化工矿物与加工, 2004, (3): 18-20
- [7] 祖庸, 王训, 郭晓英等. 超细二氧化钛分散性研究[J]. 涂料工业. 1999 (6) : 6-8
- [8] 张成祥, 蒋永波, 黄曙等. 助磨剂原理及应用[J]. 新世纪水泥导报, 2002, (1): 11~12
- [9] 德鲁. 迈尔斯. 表面-界面和胶体原理及应用[M]. 北京: 化工出版社, 2005, 176-178
- [10] 马文有. 纳米颗粒分散技术研究进展-分散方法与机理(1)[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 28-31
- [11] J. Theuerkauf; J. Schwedes. Theoretical and experimental investigation on particle and fluid motion in stirred media mills[J]. Powder Technology, 1999, (105): 406-412
- [12] 曾春水. 关于浓度对磨矿效果的影响[J]. 国外金属矿选矿, 1998, (6): 12-14
- [13] 曾春水. 浅谈磨矿浓度对磨矿效果的影响[J]. 中国钨业, 1998, (2): 25-27
- [14] 谭超兵. 新疆云母超细磨矿及磨矿机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003
- [15] 陈礼永, 袁继祖. 陶瓷浆料稳定机理的研究[J]. 中国陶瓷. 1995(3): 1-3
- [16] 郑忠, 胡纪华. 表面活性剂的物理化学原理[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1995
- [17] 聂福德, 李凤生, 宋洪吕等. 超细粉体在液相中的分散性研究进展[J]. 化工进展. 1996(4): 24-28
- [18] 佐藤 T, 鲁赫 R T. 江龙等译. 聚合物吸附对胶态分散体稳定性的影响[M]. 北京: 科学出版社, 1988

第四章 耐酸性超细 CaCO_3 微胶囊的制备与性能表征

4.1 前言

微胶囊技术是一种用成膜材料把固体或液体包覆形成微小粒子的技术。由微胶囊技术得到的微小粒子称之为微胶囊，一般粒子大小在微米或毫米范围。现在随着纳米技术的发展，已经有人成功制备出纳米级的微胶囊。微胶囊由两部分组成，把包在微胶囊内部的物质称为囊心（有的称为芯材，内核等）。囊心可以是固体，也可以是液体或气体。微胶囊外部由成膜材料形成的包覆膜称为壁材（有的称为囊壁，包膜等）。壁材通常是由高分子材料形成，也可能是无机化合物^[1]。

4.1.1 微胶囊技术的发展

胶囊技术的历史可以追述到 19 世纪，由当时的制药工业通过机械包裹技术开发出的明胶胶囊为代表^[2]。但由于当时的科学技术的发展限制，制备的胶囊粒径很大，真正的微胶囊技术大约开始于上世纪 30 年代，由当时的美国国家现金出纳公司^[3]通过对微胶囊技术的研究，在上世纪 50 年代取得重大成果——无碳复写纸的成功应用为代表。在微胶囊技术的发展历史过程中，美国对它的研究一直处于领先地位，在 1950 年，美国 southwest Research Institute^[4]成功地开发出一系列具有一定规模的微胶囊包埋设备，并将其成功地应用到食品领域，研制出微胶囊化桔油，后来这一技术演变成现在大量使用的流化床制粒系统，广泛应用于食品的微胶囊化加工。在 70 年代中期微胶囊技术得到了迅猛的发展，无论在学术界，还是在工业领域，人们对于微胶囊的制备、性质和应用开始产生了浓厚的兴趣，我国也开始了对微胶囊技术的广泛研究，在此期间出现了许多微胶囊化产品和工艺。目前，关于微胶囊方面的文献每年以数以千计的速度增长。微胶囊化的方法已经在几个不同的技术领域得到了发展：(1)沃斯法，可认为是一种机械的过程；(2)NCR 公司开发的相分离法可看作是一种物理化学过程；(3)锐孔法是将特殊装置与固化作用相结合的过程；(4)界面聚合和原位聚合法。这几种主要的方法构成了许多新的微胶囊化方法的基础。

4.1.2 微胶囊技术的应用

无论物质是具有亲水性还是具有亲油性,大多数气体,液体,固体均可以被包覆。可以根据芯材的物理性质和胶囊的应用来选择壳材料,一般可以选用天然或合成高分子材料。

由于在制备微胶囊过程中,囊心被囊壁包覆而与外界环境隔离,因此通过微胶囊技术不但可以改善和提高物质外观及其性质的能力,还使囊心的性质能被毫无影响的保留下来,因此最近几年有越来越多的学者对其进行了不同研究^[5]。

(1) 改善物质的物理性质

①液态转变成固态:当液态物质微胶囊化后,可得到细粉状产物,称之为拟固体。虽然在使用上它具有固体特征,但其内部仍然是液体,因而可良好地保持液相的反应性,微胶囊化可以使液态物质变得“易于使用”,并可在特定的条件下使微胶囊破裂,从而导致被包裹的液态芯材料发生化学变化。

②良好的分离状态:微胶囊的细分特性有利于它的各种应用。在涂层工艺中,微胶囊的优点之一是在等量浓度下,其粘度较低;另一优点是它能以粉末状态使用。所用的微胶囊的囊芯内仅含有一种活性成分,其他的活性成分则被置于胶壳之外。非常细的粉末可以降低絮集问题,当微胶囊与乳液相结合后,其外观粘度比等量固体浓度的乳液的表现粘度大大降低。

(2) 控制释放

在可以控制的条件下,微胶囊所含的芯材可即刻释放出来,亦可经过一段时间逐渐地释放出来。如果要使所有的囊芯物质立刻释放,可以采用机械方法(如:加压、揉破、毁形、摩擦,以及在加热下燃烧或熔化等方法),或者采用化学方法(如:酶的作用、溶剂及水的溶解、萃取等方法)。在芯材中渗入膨胀剂,或应用放电或磁力的电磁方法、微波法、超声波法等物理场的方法,也可使芯材物质立刻释放。

(3) 用于特殊目的的不相容物质的分离

由于微胶囊化后隔离了各成分,故能阻止两种活性成分之间的化学反应。两种能发生反应的活性成分若其中之一被微胶囊化,再与另一种成分相混合时,直到在要求它们发生反应之前,它们是不发生反应的。但是,当微胶囊被损坏时,会使两种活性成分相互接触,于是反应即可发生。

4.1.3 微胶囊技术的分类及制备方法

微胶囊技术从原理上主要分为三大类:即利用化学反应生成壁材的化学方法、利用物理化学原理进行相分离使壁材凝聚包覆的物理化学方法以及利用机械



或其它物理作用形成微胶囊的物理方法^[6]。目前常见的微胶囊制备方法见表 4-1^[7]。

表 4-1 微胶囊制备方法及应用领域

分类	具体方法	壁 材	应 用 领 域
化学 法 物 理 化 学 法 物 理 法	界面聚合法	聚酯 聚氨酯 聚酰胺 聚脲等	记录材料、胶粘剂等
	原位聚合法	聚苯乙烯、脲醛树脂、聚氨酯等	压敏纸 胶粘剂等
	锐空-凝固浴法	聚乙烯醇、海藻酸钠、明胶等	医药 香料 饲料等
	化学镀膜法	铜、镍、钯、卤化物等	储氢合金等
	水相分离法	明胶、阿拉伯胶	记录材料、香料等
	油相分离法	聚乙烯、聚苯乙烯、乙基纤维素、硝基纤维素等	记录材料、农药等
	干燥浴法	聚苯乙烯、纤维素衍生物等	医药、感光材料等
	溶化分散法	聚乙烯 石蜡等	医药 食品
	粉末床法	纤维素 醋酸钛酸酯 明胶等	医药
	空气悬浮成膜法	纤维素衍生物 植物胶 石蜡等	医药 农药 化肥等
理 法	喷雾干燥法	甲基纤维素、聚苯乙烯、明胶、淀粉等	食品 医药 农药 香精 洗涤剂 化妆品等
	真空蒸发沉积法	铝 镍 铜 蜡等	塑料 储氢金属
	静电结合法	尼龙 邻苯二甲酸二丁酯等	医药等

4.1.3.1 应用化学原理制备微胶囊的技术

建立在化学反应基础上的微胶囊制备技术,主要是利用单体小分子发生聚合反应生成高分子成膜材料并将囊心包覆。许多合成高分子的聚合反应都可利用到微胶囊制备上,通常使用的主要方法是界面聚合、原位聚合、锐孔凝固浴法以及其它一些高分子化合物的反应^[8]。

制备微胶囊的界面聚合法是建立在合成高聚物的界面缩聚反应基础上,反应原理是将两种活性单体分别溶解互不相溶的溶剂中,当一种溶液被分散在另一种溶液中时,两种溶剂中的单体在相界面发生聚合反应而成囊。利用这种方法既可制备含水溶性囊芯^[9-10],也可以制备含油溶性囊芯^[11]的微胶囊。目前利用界面聚合法已成功地制备了有微孔,半透性良好的微胶囊^[12]。

原位聚合法与界面聚合法的区别在于:界面聚合法中参加聚合反应的是两种互不相溶且溶解性能也不同的单体,两种单体分别位于囊心液滴的内部和外部,并在囊心液滴的表面上反应形成聚一合物薄膜。而原位聚合法中单体和引发剂全部位于囊心的内部或外部,而且要求单体是可溶的,而生成的聚合物是不可溶的,

聚合物沉积在囊心表面包覆形成微胶囊。

原位聚合法制备微胶囊所用的分散介质有气体、水、有机溶剂。使用的单体既可以是疏水的油溶性单体，也可以是水溶性单体。在用油溶性单体进行原位聚合时，单体是溶在囊芯溶液中的。当使用水溶性单体如丙烯腈、醋酸乙烯酯或水溶性预聚体作形成高聚物的原料时，也是首先将油溶性囊芯分散在水中，通过搅拌形成均匀细粒的分散油滴。如果使用水溶性单体，则先要加入加聚反应的引发剂使其包覆在油滴表面，然后再向水中加入单体引发反应；而使用水溶性预聚体时，则不需要加入引发剂，而要加入酸或碱作反应催化剂，并把预先制好的预聚体加入水中。

锐孔凝固浴法是一种利用锐孔装置和凝固浴制备微胶囊的方法。与界面聚合法和原位聚合法所依据的化学反应不同，这种方法不是以单体为原料通过聚合反应生成膜材料的，一般是以可溶性高聚物作原料包覆囊心，而在凝固浴中固化形成微胶囊的，固化的过程可以是化学反应，也可以是物理变化。

微乳液聚合是在乳化剂存在的条件下，利用机械搅拌或剧烈振荡把不溶性单体分散到溶剂中形成微乳液，引发聚合反应形成纳米微胶囊^[3]。由于单体分散到溶剂中形成细小液滴，因此在聚合时产生的热量能很快被溶剂吸收，不会使体系温度骤然升高，是一种常用的聚合反应方式。

层层自组装技术（LBL 法）是一种制备微胶囊的最新技术，是将带正负电荷的物质通过静电引力层层交替沉积在单体表面，从而形成微胶囊。

4.1.3.2 利用物理和机械原理制备微胶囊的方法

利用物理和机械原理的方法制备微胶囊有设备简单、成本低、易于推广、有利于大规模连续生产等优点，在商业领域特别是药品、食品工业，经常利用这种方法来制备微胶囊。主要有锅包法、空气悬浮成膜法、喷雾法、包结络合法、多孔离心法、旋转悬浮分离法、挤压法、静电结合法等。其中较为常用的是锅包法和喷雾法^[13]。

锅包法是利用糖衣锅对囊心进行滚制，用壁材包覆形成微胶囊的方法。糖衣锅是国内外至今仍在广泛使用的，在医药界制备片剂，微丸的包衣设备。它可以使制剂在恒速翻动的情况下，被包衣液雾滴均匀润湿，干燥成衣，是一种设备简单，价廉，易于推广的方法。锅包法的缺点是热风局限于被包覆物表面，干燥效率底，造成能源浪费，生产过程中粉尘飞扬，而进出糖衣锅的气流难以平衡^[14]。

喷雾法^[15]包括喷雾干燥，喷雾冷冻，喷雾包覆和喷雾缩聚四种情况，都是利用喷雾装置把液体分散成细小液滴形式，再形成微胶囊的。喷雾技术制备的微胶囊的粒径较均匀且为纳米级；产品颗粒高度均匀，单分散性好；设备简单，节



省费用;过程便于控制;能够完成总体厚度很小却具有明显分界面的多层薄膜等,因而展现了良好的工业应用前景。

4.1.3.3 应用物理化学原理制备微胶囊的技术

应用物理化学原理制备微胶囊的技术主要有水相分离法、油相分离法、干燥浴法、熔化分散冷凝法、粉末床法等,这些技术的共同特点是改变条件使溶解状态的成膜材料从溶液中聚沉出来,并将囊心包覆形成微胶囊。其中最有代表性的是凝聚相分离技术,即利用改变温度或在溶液中加入无机盐电解质,成膜材料的非溶剂,或创造条件诱发两种成膜材料间相互结合等方法,使壁材溶液产生相分离,形成两个新相,一个是含壁材浓度很高的聚合物丰富相,另一个是含壁材很少的聚合物缺乏相。形成的聚合物丰富相是可以充分流动的,并能够稳定地逐步环绕在囊心微粒周围。这一相分离步骤是制备微胶囊获得成功的关键。

(1) 水相分离法

水相分离法的生产不需特殊设备,以水为介质,是日前对油溶性固体或液体进行微胶囊化的一种常用方法。即由胶体间电荷的中和以及亲水胶粒周围水相溶剂层的消失而成囊的方法。在该法中,形成微胶囊囊壁的起始原料为水溶性的聚合物,聚合物的凝聚相自水溶液中分离出来,形成了微胶囊壁。水相体系中的相分离法又可分为复凝聚法、单凝聚法、盐凝聚法以及调节 pH 值聚合物沉淀法等。

复凝聚法^[16]是一种具有高产率和高产量的使用方法,即指在壁材分散相中含有两种以上的亲水胶体,通过调节介质 pH 值等,使带异性电荷的两种胶体之间因电荷中和而溶解度降低,引起相分离而产生凝聚。其特点是使用两种带相反电荷的水溶性高分子电解质作成膜材料,当两种胶体溶液混合时,由于电荷互相中和而引起成膜材料从溶液中凝聚产生凝聚相。

单凝聚法与复凝聚法的区别在于从水相分离的凝胶中只含有一种水溶性高分子,这种水溶性高分子化合物既可能是高分子电解质,也可能是高分子非电解质。它是以一种高分子材料为胶囊囊壁材料,将囊芯物分散到囊壁材料中,然后加入凝聚剂,由于水与凝聚剂结合,致使囊壁材料的溶解度降低而凝聚出来,形成微胶囊^[17]。

盐凝聚法是指把一种电解质加到聚合物的水溶液中,因引起相分离而微胶囊化;调节 pH 聚合物沉积法是利用在碱性或酸性条件下,某些聚合物变得不溶解的性质来实现微胶囊化的。

(2) 油相分离法

其原理是向囊壁材料的聚合物的有机溶剂溶液中,加入一种对该聚合物为非溶剂的液体,引发相分离形成微胶囊。

以水为介质的水相分离法用于以疏水性囊心分散成水包油乳液并用水溶性壁材进行包覆形成微胶囊。而水溶性固体或液体囊心不能用水作介质进行分散,只能用有机溶剂把它们分散成油包水的乳液,再用油溶性壁材进行包覆形成微胶囊。为使溶解在有机溶剂中的壁材发生相分离则需要加入非溶剂。所谓非溶剂是一种可溶解在溶剂介质中而具有使壁材不再溶解在溶剂介质中发生凝聚作用的溶剂。要利用这种方法制备微胶囊,必须控制好壁材高聚物在有机溶剂中的浓度、加入非溶剂的数量和温度^[18]。

(3) 干燥浴法(又称复相乳化法)

该法的基本原理是将壁材和芯材的混合物以液滴状态分散到介质中,随后挥发性的分散介质快速从液滴中蒸除,形成囊壁,在经过加热,减压,搅拌,溶液萃取,冷却或冻结的手段将囊壁中的溶剂除去从而实现微胶囊化^[19]。

此法的不足之处在于反应时间长,不易控制。产品的产量低,目前应用较少。

本课题通过原位乳液聚合法,以聚苯乙烯-丙烯酸共聚物为囊材制备出一种具有一定耐酸性的超细 CaCO_3 微胶囊,通过实验分析各工艺因素对其耐酸性及粒径的影响,并在此基础上找出具有较强的耐酸性和较小粒径的超细 CaCO_3 微胶囊的最佳工艺。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品及仪器

4.2.1.1 实验原料

表 4.2 原材料名称、规格及生产厂商

药品	规格	生产厂商
超细 CaCO_3	数均粒径:0.2-0.4 μm	自制
苯乙烯	化学纯 CP	上海凌峰化学试剂有限公司
丙烯酸	分析纯 AR	上海化学试剂采购经销商
过硫酸铵	分析纯 AR	中国爱建试剂厂
盐酸	分析纯 AR	上海试剂四厂昆山分厂
氢氧化钠	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
氨水	分析纯 AR	上海波尔化学试剂有限公司
乙二醇四乙酸二钠	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
铬黑 T	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司

4.2.1.2 实验仪器

表 4.3 试验设备及仪器

名称	型号及主要参数	生产厂商
激光粒度分析仪	型号: LS13320 测量范围: 0.04-2000 μm	美国贝克曼库尔特公司
分析天平	型号: FA2004 精度: 0.0001g	上海精科天平
鼓风干燥箱	型号: YLD.2000 温度范围: 室温-10 $^{\circ}\text{C}$ -250 $^{\circ}\text{C}$	巩义市予华仪器有限公司
增力无级衡速搅拌机	型号: DW-1 转速范围: 0-3000r/min	巩义市予华仪器有限公司
超级恒温槽	型号: SYP 型 温度范围: 0-99 $^{\circ}\text{C}$	巩义市予华仪器有限公司
扫描电子显微镜	型号: JSM-5600 LV	日本株式会社

4.2.2 实验方法

(1) 单体的精制

为了防止单体在储运过程中自动聚合,常在单体中加入少量的阻聚剂,这些阻聚剂的存在对聚合反应以及聚合物分子量都有很大影响,因此,在聚合反应前都需要对化学药品进行提纯精制。

① 苯乙烯的提纯

方法同第二章 2.2.2.1 节苯乙烯的提纯。

② 丙烯酸的精制

在丙烯酸溶液中加入 0.5%的活性炭以吸附其中的阻聚剂对甲氧基苯酚,提纯丙烯酸。

(2) 超细 CaCO_3 的预处理

将超细 CaCO_3 粒子分散在一定浓度的 SMH 水溶液中,并在超声波中超声震荡 15min。然后加入到四口烧瓶中,搅拌 60min,使 SMH 在超细 CaCO_3 粒子表面达到吸附平衡。

(3) 原位乳液聚合反应

称取适量经过预处理的超细 CaCO_3 ,加入装有搅拌装置、回流冷凝装置、温度计和分液漏斗的四口烧瓶中,加入适量处理过的苯乙烯单体,在恒温水浴槽中升温至设定温度,恒温 10min,用恒压滴液漏斗滴加已溶解好的过硫酸铵水溶液,

回流冷凝一定时间后自然冷却至室温。将反应物倒入洗净干燥的烧杯中，自然沉降一段时间，观察沉淀分层情况，减压抽滤，洗涤，将滤饼置于烘箱中，于 80°C 恒温下烘干至恒重，称量，过筛得改性包裹化超细 CaCO_3 粉末。置于干燥器中保存备用。

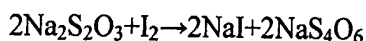
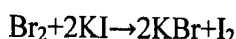
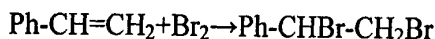
4.2.3 测试项目及方法

4.2.3.1 激光粒度分析

参照第三章 3.2.5.1 粒径测试。

4.2.3.2 单体苯乙烯的转化率^[20]

采用三溴络合物的溴加成法测定在聚合反应过程苯乙烯浓度。三溴络合物分解释出溴，与烯烃(如苯乙烯)的双键反应，但其活性不足以发生多大的取代反应，在过量的三溴络合物中，加入碘化钾进行反应而释出碘，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 标准溶液滴定释放出的碘，从而计算双键的数目(C)，并由此计算出体系中单体苯乙烯的含量。



$$C = \frac{2V_{\text{Br}_2} C_{\text{Br}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6}}{2V'} \quad (4-1)$$

式中： V' -试样的体积。

4.2.3.3 EDTA 络合滴定法测定耐酸率

取适量已包裹化的超细 CaCO_3 于锥形瓶中，加入过量的 $\text{pH}=2$ 的 HCl 标准溶液，并开始精确计时，酸化一定时间，摇匀，让没有被包裹的 CaCO_3 粒子充分与 HCl 反应，释放出钙离子，然后用 $\text{pH}=10$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液调节溶液在 $\text{pH}=10$ 左右，以铬黑 T 为指示剂，用 0.01mol/L 的 EDTA 溶液标定至溶液为蓝色即为滴定终点。记录消耗的 EDTA 体积，测量 3 次，计算平均值。通过式 (4-2) 计算出耐酸率，评价胶囊化 CaCO_3 固体颗粒的耐酸性。

$$\text{耐酸率}(\%) = \frac{\text{包裹样品消耗的 EDTA 体积}}{\text{未包裹样品消耗的 EDTA 体积}} \times 100 \quad (4-2)$$

注：为了保证包裹样品在取样时 CaCO_3 含量与未包裹化样品一致，因此对包裹样品取样按式 (4-3) 计算：

$$\text{包裹化样品取样质量 (g)} = \frac{\text{烘干后样品总质量}}{\text{反应中加入CaCO}_3\text{总质量}} \times \text{未包裹化样品取样质量} \quad (4-3)$$

4.2.3.4 分散稳定性分析

采用静置沉降法表征分散稳定性效果：称取2.0g干燥的样品试样，置于20mL的具塞刻度试管中，加入蒸馏水至20mL，加上胶塞，在室温下用超声波清洗机分散15min，放入室温环境中静置，每隔一段时间通过粒度分析仪测量一次悬浮液的粒径，通过平均粒径的变化来表征体系的分散稳定性。

4.2.3.5 扫描电镜 (SEM) 分析

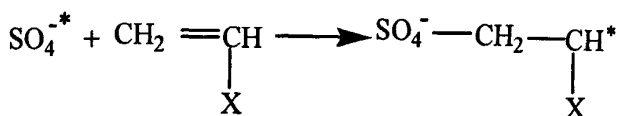
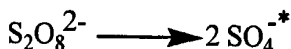
电镜可以清楚地表征固体颗粒的大小和颗粒分散的均匀程度以及固体颗粒的形貌特征，是能直观、有效地表征分散性能好坏的工具。

采用日本电子 JSM-5600LV 型 Scanning Microscope Electrical (SEM) 扫描电子显微镜对包裹化超细 CaCO_3 的表面形貌进行分析。

4.3 反应原理

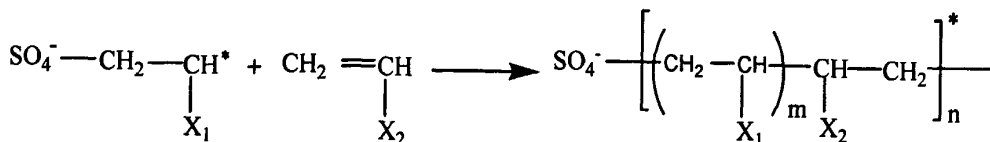
自制的超细 CaCO_3 在研磨分散过程中由于剪切力的作用，使得表面吸附了一层具有两亲性表面活性剂功能的高分子分散剂 SMH，使其亲水亲油性能得到改善。然后单体苯乙烯、丙烯酸和引发剂过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进入表面活性剂吸附层，在一定条件下进行聚合反应。其反应过程如下：

(1) 链引发



X 表示 $-\text{COOH}$ 或苯环 $(-\text{C}_6\text{H}_5)$

(2) 链增长

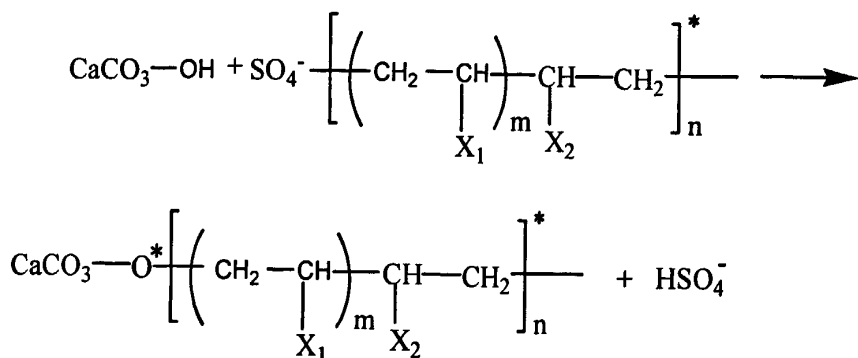




X_1 与 X_2 分别表示 $-\text{COOH}$ 与 苯环 $-\text{C}_6\text{H}_5$

(3) 表面接枝

超细 CaCO_3 粒子本身带有部分羟基, 而且还能在水中与水分子发生水化作用, 产生羟基, 所以 CaCO_3 粒子表面存在大量的羟基, 这是表面接枝反应的基础。



苯乙烯-丙烯酸共聚物在超细 CaCO_3 粒子表面进行接枝聚合反应, 接枝链靠氧桥结合在超细 CaCO_3 粒子的表面, 由此形成了以超细 CaCO_3 为核, 苯乙烯-丙烯酸共聚物 (SAA) 为壳的微胶囊化粒子。

反应机理如图 4-1 所示:

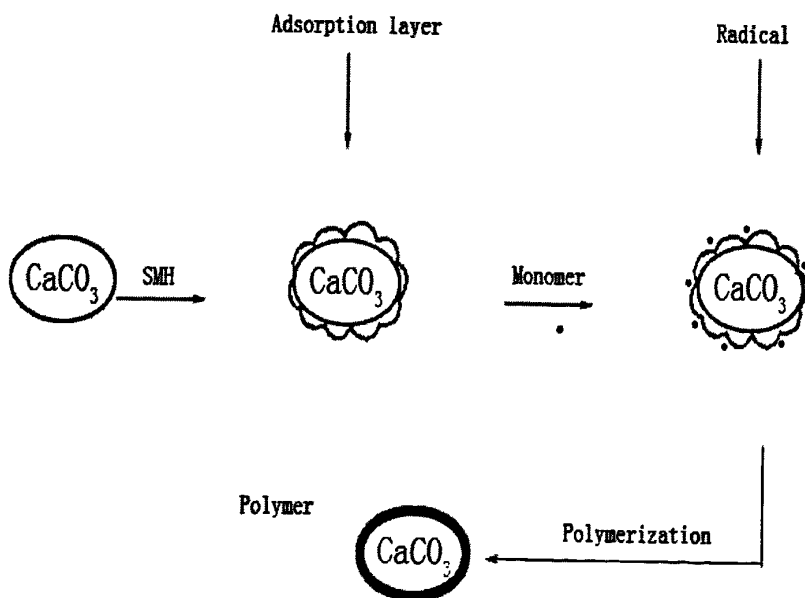


图 4-1 超细 CaCO_3 粒子表面微胶囊化示意图

4.4 结果与讨论

按照 4.2.4 的合成方法对超细 CaCO_3 颗粒采用原位乳液聚合法进行表面胶囊化时,影响胶囊化效果的因素主要有单体的用量、引发剂用量、反应温度、反应时间等,因此本课题通过一系列实验对这些主要影响因素进行了分析与讨论。

4.4.1 单体的滴加方式对耐酸率及数均粒径的影响

分别按下述配方依次在 250mL 四口烧瓶中加入处理过的超细 CaCO_3 5.0g,根据表 4-4 的实验条件和 4.2.4 的实验步骤进行以下三种不同的滴加方式实验,试验结果如表 4-5 所示:

表 4-4 滴加方式对微胶囊耐酸率和粒径效果影响的实验条件

引发剂用量/%	材芯质量比	搅拌速度/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h
1	0.6	1200	80	12

注:材芯质量比是指单体(苯乙烯+丙烯酸)总质量/超细 CaCO_3 粉体质量

表 4-5 单体的滴加方式对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响

项目	A	B	C
分散性能	缓慢分层	快速分层	缓慢分层
单体的转化率/%	58.0	61.3	60.7
耐酸率/%	30.5	59.7	28.2
数均粒径/ μm	0.784	1.249	0.863

附:A:先将全部的单体苯乙烯加入到反应容器中,然后滴加用 100mL 蒸馏水溶解的过硫酸铵;

B:先将 100mL 蒸馏水溶解的引发剂过硫酸铵全部加入到反应容器中,然后滴加全部的单体苯乙烯;

C:先将 100mL 蒸馏水全部加入到反应容器中,然后滴加已溶解的苯乙烯-过硫酸铵混合溶液。

结果表明滴定方式 B 较 A、C 两种方式好,这均可从数均粒径的大小以及分散情况印证,这可能是因为,在滴定方式 B 中,加入的引发剂水溶液在 CaCO_3 颗粒表面产生反应活性点,从而随聚合时间的推进,苯乙烯逐渐在 CaCO_3 颗粒表面发生聚合反应并逐渐对其形成包覆作用,因此生成的颗粒粒径相对较大,静止后很容易分层沉淀。

4.4.2 探讨聚合过程中各单因素对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响

4.4.2.1 聚合温度对耐酸率及数均粒径的影响

取适量经过处理的超细 CaCO_3 ,按表 4-6 的实验条件采用滴加方式 B 进行实

验，分析胶囊化温度对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响。

表 4-6 聚合温度对微胶囊耐酸率和粒径效果影响的实验条件

引发剂用量/%	材芯质量比	搅拌速度/r.min ⁻¹	反应温度/℃	反应时间/h
1	0.6	1200	—	12

注：材芯质量比是指单体（苯乙烯+丙烯酸）的总质量与超细 CaCO₃ 粉体的干重比值，以下皆同。

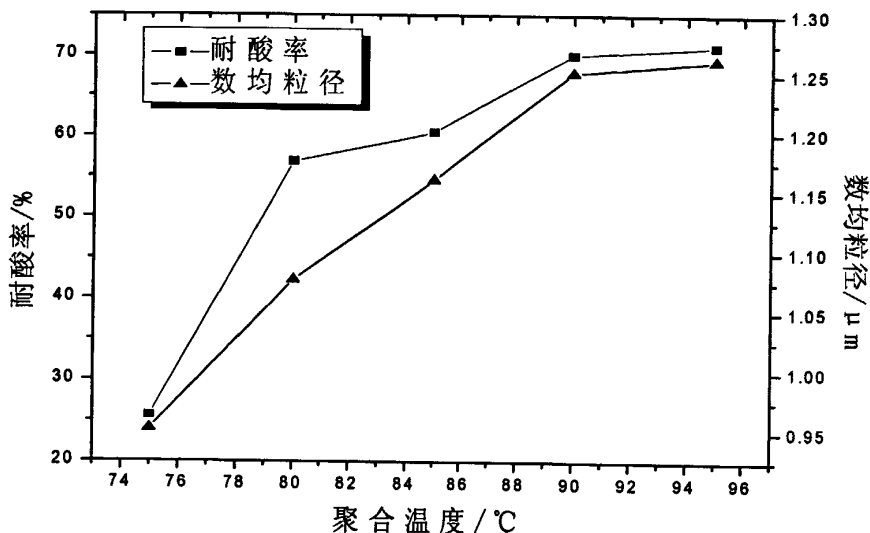


图 4-2 聚合温度对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响

图 4-2 是不同温度下苯乙烯原位聚合对超细 CaCO₃ 颗粒的耐酸率和数均粒径的影响。随着反应温度升高，CaCO₃ 颗粒的数均粒径随之增大，其耐酸率也随之升高。可能是因为随着反应温度的升高加快了单体的扩散速度，随着反应的进行，生成的大分子自由基逐渐分散聚合在 CaCO₃ 粒子表面，逐渐形成一层聚合物包覆层，提高了其耐酸率。由于过硫酸铵是一种中温引发剂，一般是在 100℃ 以下作用，当温度较高时，引发剂作用逐渐失效。因此综合以上因素考虑，在 90℃ 时的微胶囊耐酸率和粒径效果最佳。

4.4.2.2 聚合时间对耐酸率及数均粒径的影响

根据表 4-7 的实验条件，改变聚合时间，按照 4.2.3 的方法进行胶囊化反应。通过测量耐酸率和粒径，评价实验效果。

表 4-7 聚合时间对微胶囊耐酸率和粒径效果影响的实验条件

引发剂用量/%	材芯质量比	搅拌速度/r.min ⁻¹	反应温度/℃	反应时间/h
1	0.6	1200	90	—

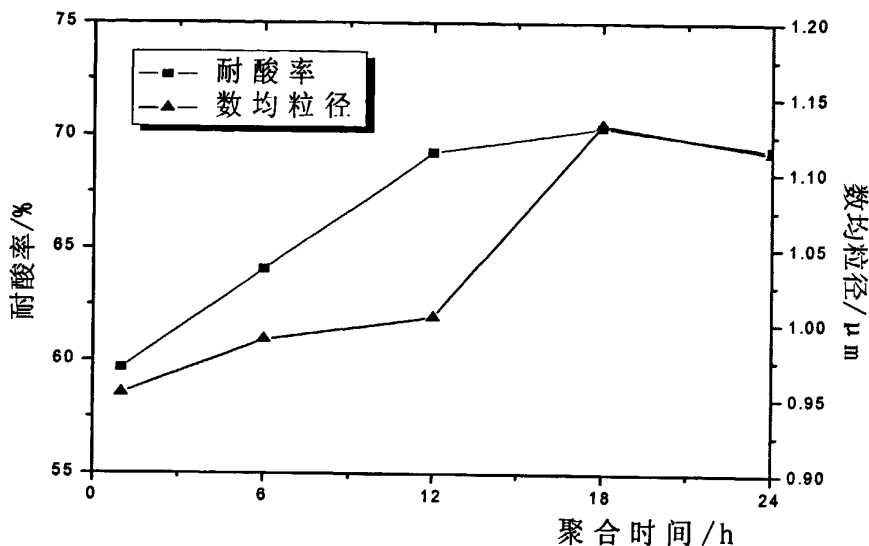


图 4-3 聚合胶囊化时间对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响

图 4-3 显示随着聚合时间的增加，胶囊粒径逐渐增大。胶囊化 12h 左右，耐酸率相对得到很大提高，颗粒粒径增高较小，而 12h 后，颗粒粒径提高很大，反而耐酸率变化不明显。这可能是由于反应初期生成的自由基一方面逐渐聚合在 CaCO_3 粒子表面，使包覆在 CaCO_3 表面的聚合物膜膜层厚度变大，另一方面在粒子相中分散的单体自由基也不断吸收单体、引发剂生成聚苯乙烯颗粒。

4.4.2.3 引发剂用量对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响

引发剂用量对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响实验条件如表 4-8，改变引发剂过硫酸铵的用量，按照 4.2.3 的方法进行胶囊化反应。通过测量耐酸率和粒径，评价实验效果。

表 4-8 引发剂用量对微胶囊耐酸率和粒径效果影响的实验条件

引发剂用量/%	材芯质量比	搅拌速度/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h
—	0.6	1200	90	12

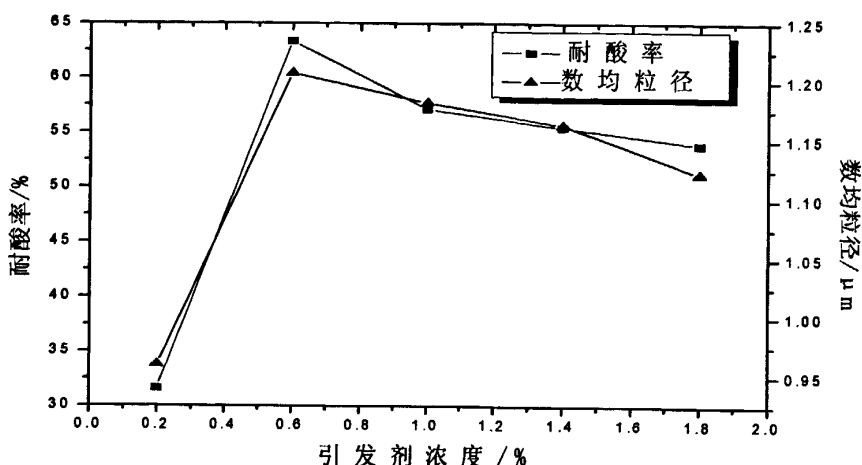


图 4-4 引发剂用量（对 CaCO₃）对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响

当引发剂用量过低时，单体的转化率很低，生成的聚合物对 CaCO₃ 粒子的包覆率较低，表现为 CaCO₃ 粒子的耐酸率也较低；随着引发剂浓度增加，CaCO₃ 粒子的数均粒径增大，耐酸率升高。可能是因为引发剂浓度增加，自由基生成速率相应增大，数目增多，粒子碰撞几率增多，转化率增大，当增大到一定的时候，转化率变化不大，另外由于生成的自由基增多，从而导致生成的聚合物分子量迅速下降，包覆后的 CaCO₃ 颗粒耐酸率有所降低。

因此引发剂的用量不能过低也不能过高，从图 4-4 可看出当引发剂过硫酸铵的浓度为 0.6% 时微胶囊耐酸率和粒径效果最佳。

4.4.2.4 材芯质量比对微胶囊耐酸率和粒径效果的影响

取 5.0g 已经过预处理的 CaCO₃，根据表 4-9 的实验条件，改变单体的用量，按照 4.2.3 的方法进行胶囊化反应。通过测量粒径和耐酸率，评价胶囊化效果。

表 4-9 材芯质量比对微胶囊耐酸率和粒径效果影响的实验条件

引发剂用量/%	材芯质量比	搅拌速度/r.min ⁻¹	反应温度/℃	反应时间/h
0.6	—	1200	90	12

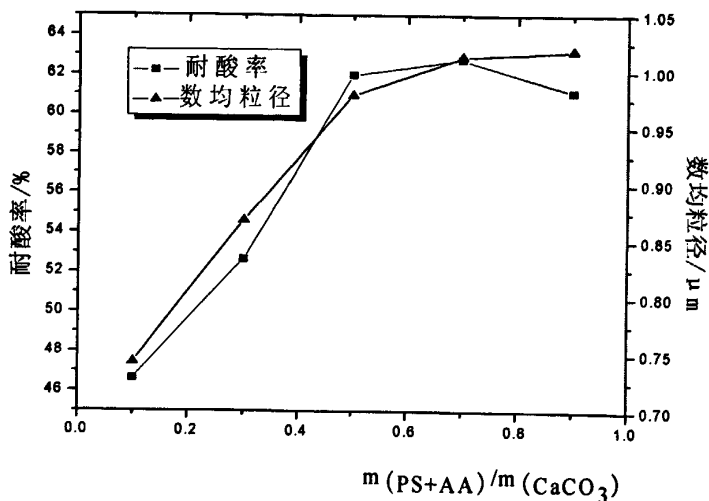


图 4-5 材芯质量比 $m(\text{Ps+AA})/m(\text{CaCO}_3)$ 对微胶囊耐酸率和粒径的影响

随着 $m(\text{St+AA})/m(\text{CaCO}_3)$ 的增加, CaCO_3 颗粒的耐酸率逐渐提高, 而当 $m(\text{St+AA})/m(\text{CaCO}_3)$ 接近 1 时, 耐酸率有所下降。这可能是因为, 当单体用量较少时, 主要的聚合场所位于经苯乙烯-马来酸酐共聚物预处理的超细 CaCO_3 颗粒表面。随着单体用量的逐渐增大, 在搅拌作用下, 单体与超细 CaCO_3 的碰撞几率增大, 更易扩散至超细 CaCO_3 表面并产生吸附, 在 CaCO_3 表面不断发生聚合反应, 对 CaCO_3 颗粒的包覆率逐渐上升, 引起耐酸率的提高。当单体量增大至接近超细 CaCO_3 用量时, 体系中单体量过多, 使体系中由低聚物自由基形成的胶束也可以得到单体的增溶并形成胶粒进而成为另一个主要的聚合场所, 从而导致对 CaCO_3 的包覆率有所下降, 导致耐酸性下降。只有二者的比例适当才不会导致因囊材过多生成细小的纯树脂颗粒或囊芯不能完全包覆导致包覆率下降。

因此综合考虑粒子的数均粒径和耐酸率, 选择质量比为 0.7 时较佳。

4.4.2.5 单体丙烯酸 (AA) 与苯乙烯 (St) 的质量比对亲水亲油性的影响

在单体总质量不变的前提下, 改变丙烯酸/苯乙烯的质量比。称取适量已包裹化的超细 CaCO_3 按表 4-10 的实验条件进行聚合反应, 通过产物在水中的分散状态比较其亲水亲油效果, 实验结果如表 4-11。

表 4-10 单体质量比 $m(\text{AA})/m(\text{St})$ 对微胶囊耐酸率和粒径影响的实验条件

引发剂用量/%	壁芯质量比	搅拌速度/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h
0.6	0.7	1200	90	12

当 $m(\text{AA})/m(\text{St})=0.4$ 时, 改性后的超细 CaCO_3 粉末在水相中形成悬浮分散液, 均匀分散于水相中。这可能是因为单体丙烯酸具有亲水性的羧基, 而苯乙烯是一

个疏水性单体，在聚合过程中两种单体的质量比不同，生成聚合物的亲水性羧基含量发生对应改变，随着丙烯酸单体含量的提高，聚合物的亲水性随之有所提高。在 $m(\text{AA})/m(\text{St})$ 比值处于 0.4-0.6 之间时，改性后的 CaCO_3 悬浮分散在水相中，出现分层现象但不明显，说明此时苯乙烯-丙烯酸共聚物的亲水亲油性处于相对平衡状态，当 $m(\text{AA})/m(\text{St})$ 大于 0.6 时，在包覆层表面完全被水润湿，提高了颗粒的润湿性，从而分散现象很明显。

另外，从图 4-6 得知，不同的单体质量比对微胶囊的耐酸率及粒径也有一定的影响，从图中发现在 $m(\text{AA})/m(\text{St})=0.5$ 时，数均粒径达到最小，此时的耐酸率在 56% 左右，相对于 $m(\text{AA})/m(\text{St})=0.1$ 时减少了 13% 左右，这进一步印证了在制备微胶囊囊壁过程中，单体苯乙烯的用量是影响耐酸率的主要因素，在单体总质量固定时， $m(\text{AA})/m(\text{St})$ 比值增大，则苯乙烯用量减小，生成的膜厚度也变薄，耐酸率随之降低；而丙烯酸的用量将影响着微胶囊的亲水亲油效果， $m(\text{AA})/m(\text{St})$ 增大，聚合物中亲水性集团羧基含量增大，导致聚合物的亲水性效果好，易于在水溶液中分散稳定。

表 4-11 不同单体质量比对亲水亲油性效果的影响

$m(\text{AA})/m(\text{St})$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
亲水亲油性	C	C	C	B	B	B	A	A

注：A-分散明显、B-分散不明显、C-漂浮于液面。

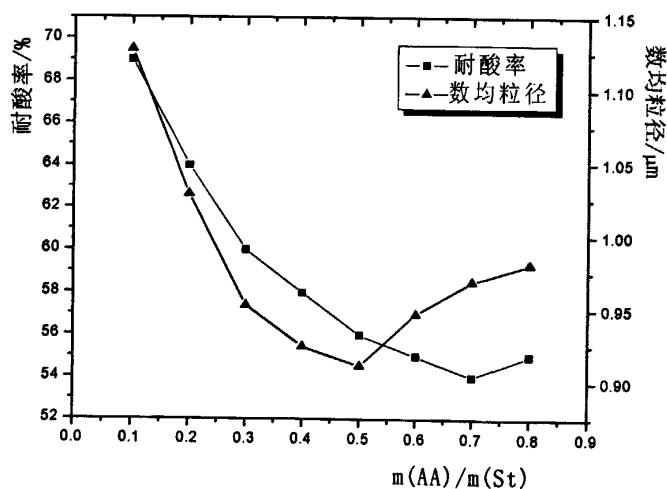


图 4-6 单体质量比($m(\text{AA})/m(\text{St})$)对微胶囊耐酸率及粒径的影响

综合以上工艺条件分析，在以下最佳条件下可获得粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右，耐酸率达到 65% 的 CaCO_3 胶囊化产品。最佳工艺条件：理论壁芯质量比 $m(\text{St}+\text{AA})/m(\text{CaCO}_3)=0.7$ ， $m(\text{AA})/m(\text{St})=0.5$ ，引发剂过硫酸铵对 CaCO_3 的相对质量分数为 0.6%，聚合反应温度 90°C ，聚合反应时间 12h。

4.4.2.6 分散穩定性實驗

對耐酸率效果較好的樣品進行分散穩定效果實驗，顆粒粒徑累積分布曲線如圖 4-7，分散穩定性結果如圖 4-8 所示。

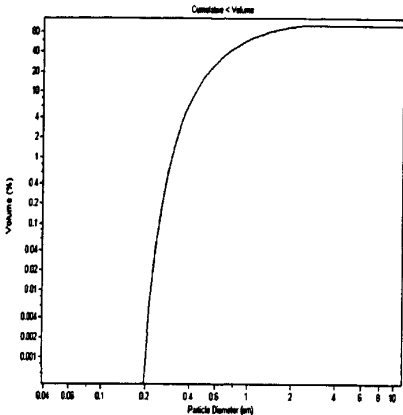


圖 4-7 最佳工藝條件下的粒徑累積分布曲線

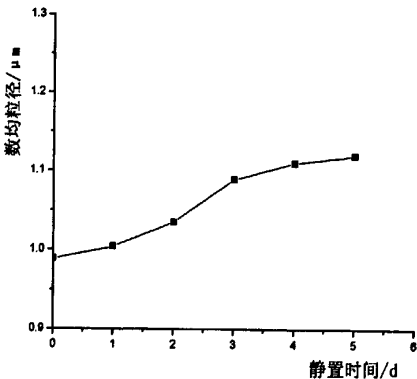
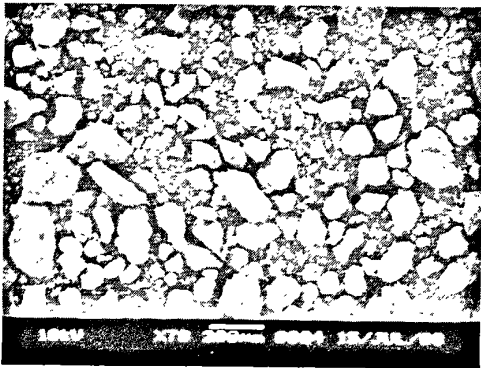


圖 4-8 分散穩定性測試

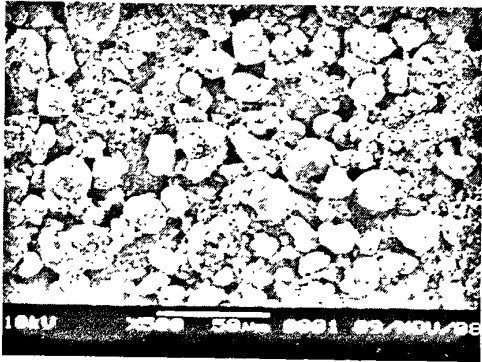
圖 4-8 所示為包裹化 CaCO_3 粉體分別在水體系中的分散穩定性隨時間變化的關係。可看出，包裹化 CaCO_3 粉體在水體系中的分散穩定性隨時間的變化，幾乎不明顯，反映出體系一直處於一種很好的穩定狀態。

4.4.3 掃描電子顯微鏡（SEM）對包裹前後超細 CaCO_3 的形貌分析

為了觀察 CaCO_3 顆粒表面膜層的包覆情況,對樣品及未包覆的原料 CaCO_3 顆粒進行SEM分析，結果如圖2-5所示。由圖可以看到，原料 CaCO_3 顆粒表面既不透明也很粗糙，而包裹化後的樣品表面上有一層薄薄的半透明的膜，而且表面比原料 CaCO_3 顆粒表面光滑，說明通過原位乳液共聚包覆後，在 CaCO_3 顆粒表面確實有聚合物的存在。



(a) 原料 CaCO_3 顆粒SEM圖像



(b) 包裹化後的 CaCO_3 樣品SEM圖像

圖4-9 原料 CaCO_3 及包裹化樣品的SEM圖像

4.4.4 胶囊化前后 CaCO_3 固体颗粒的抗紫外线性能测试

对胶囊化的 CaCO_3 粒子进行了抗紫外线测试,效果如图 4-10 所示。UPF 值越高,抗紫外线效果越好。

由图 4-10 可以看出,含有 CaCO_3 固体颗粒的布样的 UPF 值比空白布样得到显著提高,胶囊化 CaCO_3 布样相对于分析纯 CaCO_3 布样的 UPF 值降低了 0.5 左右。这说明胶囊化后的 CaCO_3 固体颗粒表面的聚苯乙烯-丙烯酸包覆层对涂层布样抗紫外性能影响不大。

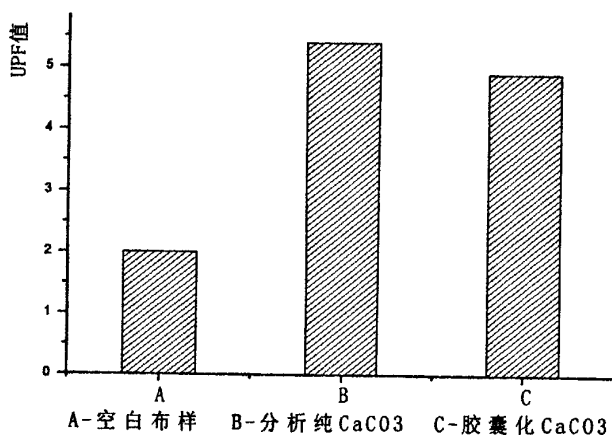


图 4-10 胶囊化前后超细 CaCO_3 涂层织物的抗紫外性能

4.5 结论

(1) 在进行聚苯乙烯对 CaCO_3 的包覆实验中,为了获得最佳的微胶囊耐酸率和粒径效果,需采用的最佳方式为:先将引发剂的水溶液加入到装有 CaCO_3 颗粒的四口烧瓶中,充分搅拌,再用分液漏斗缓慢滴加苯乙烯单体。

(2) 最佳工艺条件为:单体(St+AA)总质量对 CaCO_3 的质量比为 0.7,单体丙烯酸与苯乙烯的质量比 $m(\text{AA})/m(\text{St})=0.5$,引发剂过硫酸铵对 CaCO_3 的相对质量分数为 0.6%,聚合反应温度 90°C ,聚合反应时间 12h。实验结果表明:在此工艺条件下制备的 CaCO_3 微胶囊在 $\text{pH}=2$ 的强酸性环境中其耐酸率达到 65% 左右,数均粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右。



参考文献:

- [1] 梁冶平.微胶囊技术及其应用[M].北京:中国轻工业出版社, 1999
- [2] 宋健, 陈磊, 李效军.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社, 2001. 9
- [3] 叶琳, 肖作兵.纳米微胶囊技术及其应用[M].北京:化学工业出版社: 2000. 208-212
- [4] 周本新.农药新剂型[M].北京:化学工业出版社, 1994
- [5] 宋健, 陈磊, 李效军等.胶囊化技术及应用[M].北京: 化学工业出版社, 2001
- [6] 姚辉.磷脂微胶囊制备技术的研究[D].大连:大连理工大学硕士学位论文 2004
- [7] 怀国模.最新国防科技词典[M].北京:解放军出版社, 1993
- [8] K. Hong S. Park. Polyurea Microcapsules with Different Structures: Preparation and Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science.2000,78:894-898;
- [9] Yuki Matsunami, Kimio Ichikawa. Characterization of the structures of poly(urea-urethane) microcapsules[J]. International journal of Pharmaceutics.2002, 242:147-153
- [10] M Soto-Portas, J Argillier, F Mechin. Preparation of oily core Polyamide microcapsule via interfacial Polycondensation[J]. Polymer International. 2003: 522-527
- [11] A. Toubeli, C. Kiparissides. Synthesis and characterization. Polytere-Phthalamide membrane for encapsulation use: effect of the amine type and composition on the membrane Permeability[J] Membr.Sci.1998, 146: 15-19
- [12] 毛培坤.新机能化妆品和[M].北京:中国轻工业出版社, 1993
- [13] 获炳毅.化妆品化学与工艺技术大全[M].北京: 化学工业出版社, 1997
- [14] 夏纪鼎, 倪永全主编.表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学[M].北京: 中国轻工业出版社, 1999
- [15] 耿耀宗, 曹同玉主编.合成聚合物乳液制造与应用技术[M].北京: 中国轻工业出版社, 1999
- [16] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生.聚合物乳液合成原理性能及应用[M].北京: 化学工业出版社, 1997
- [17] 胡余生, 曹同玉.乳液聚合[M].北京: 化学工业出版社, 1987
- [18] 孔国祥.高分子混合炸药[M].北京: 国防工业出版社, 1985
- [19] 刘程主编.表面活性剂应用大全[M].北京: 北京工业大学出版社, 1992
- [20] 赫秀文, 张永强等.甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物的制备及最佳实验方案的确定[J].包头钢铁学院学报,2002,21(1):46-49

第五章 结论

5.1 高分子分散剂 SMH 的合成及结构以性能表征

1 通过对不同单体比值的苯乙烯-马来酸酐共聚物中马来酸酐含量测定, 结果表明马来酸酐含量均低于 50%;

2 聚合物的特性粘度随着引发剂用量的增大而减小, 说明生成的聚合物的分子量也在减小;

3 聚合物的特性粘度与聚合温度的关系为: 聚合温度升高, 聚合物的特性粘度下降, 聚合物的分子量降低。

5.2 超细 CaCO_3 的制备与分散研究

1 采用砂磨分散机对 CaCO_3 进行研磨分散时, 共聚物组成中 F_{MAN} 为 33% 的高分子分散剂 SMH 对 CaCO_3 的研磨分散效果最佳;

2 最佳工艺条件为: 在浆液浓度为 60%, 分散剂用量为 4%, 磨介 $\Phi 2\text{mm}$ 的氧化锆珠用量为 40mL, 在转速 $1500\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 砂磨分散机的作用下研磨 4h 能获得数均粒径在 $0.2\mu\text{m}$ 左右且具有良好分散稳定性的超细 CaCO_3 粉体。

5.3 耐酸性超细 CaCO_3 微胶囊的制备与表征

1 在进行聚苯乙烯对 CaCO_3 的包覆实验中, 为了获得最佳的微胶囊耐酸率和粒径效果, 需采用的最佳方式为: 先将引发剂的水溶液加入到装有 CaCO_3 颗粒的三口烧瓶中, 充分搅拌, 再用分液漏斗缓慢滴加单体。

2 最佳工艺条件为: 单体总质量对 CaCO_3 的质量比为 0.7, 单体丙烯酸与苯乙烯的质量比 $m(\text{AA})/m(\text{St})=0.5$, 引发剂过硫酸铵对 CaCO_3 的相对质量分数为 0.6%, 聚合反应温度 90°C , 聚合反应时间 12h。实验结果表明: 在此工艺条件下制备的 CaCO_3 微胶囊在 $\text{pH}=2$ 的强酸性环境中其耐酸率达到 65% 左右, 数均粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右。

研究生期间发表论文情况

1. 余宽亮, 陆大年. 耐酸性超细 CaCO_3 粉末包覆的制备与研究, 印染助剂, 待发表。



致谢

本论文顺利完成之际，百感交集。一个篱笆三个桩，一个好汉三个帮。回想近三年来感受到的来自师长与同学的关爱，一股感激之情油然而生。

首先感谢我的导师陆大年教授，本论文是在陆老师的悉心指导下完成的。从论文的选题、实验方案的制定、实施及论文的定稿都凝聚了陆老师辛勤的汗水。陆老师渊博的知识、敏锐的思维、旺盛的工作热情和丰富的社会知识使我受益匪浅。正是在他的谆谆教诲之下，我不但学会了科研的方法，锻炼了独立工作的能力，还学会了许多做人的道理。在此，特向陆老师表示衷心的感谢！

在本论文的完成过程中还得到了其他许许多多关心和爱护我的师长、师兄妹与同学的热心帮助。感谢董绍伟博士、杨群博士对我实验中遇到的问题给予无私的帮助，并提出了许多宝贵的意见。其他未能提及的师长和同学，在此一并致以衷心的感谢！

最后，感谢我的父母及家人多年来对我的养育，是他们的理解和支持让我体验了收获的喜悦并获得了战胜困难、勇往直前的勇气！

余宽亮

2008 年 11 月于镜月湖