

研究论文与
科研成果报告

苯乙烯辐射乳液聚合-I, 成核模型

张万喜 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文通过测定聚合反应初期的胶乳粒子直径分布, 在临界胶束浓度以上的聚合反应速率与乳化剂浓度的关系以及聚合物胶乳的分子量分布, 研究了苯乙烯辐射乳液聚合的成核方式。从实验上证实了其成核方式是既有水相成核又有胶束成核。

关键词 辐射乳液聚合; 苯乙烯; 胶束成核; 水相成核。

前言

许多研究者已经怀疑 Smith-Ewart 的胶束成核模型^[1]对溶于水的单体, 例如醋酸乙烯酯^[2]的化学法引发的乳液聚合的有效性。认为在这些溶于水的单体的体系里, 成核的方式很可能是均相成核即水相成核。通常, 人们都认为, 象苯乙烯这类难溶于水的单体的乳液聚合, 其成核方式是胶束成核。但对于成核方式的研究报导至今尚少。本文拟对此进行研究。

实验方法

1. 单体: 苯乙烯, 使用前减压分馏三次, 乳化剂, 十二烷基硫酸钠(SLS), 化学纯。
2. 辐射是在 60000 Ci 钴源中进行的。用膨胀计法^[3]记录转化率~时间曲线。
3. 用透射电子显微镜测定胶乳粒子直径。用凝胶渗透色谱仪测定分子量分布。

结果和讨论

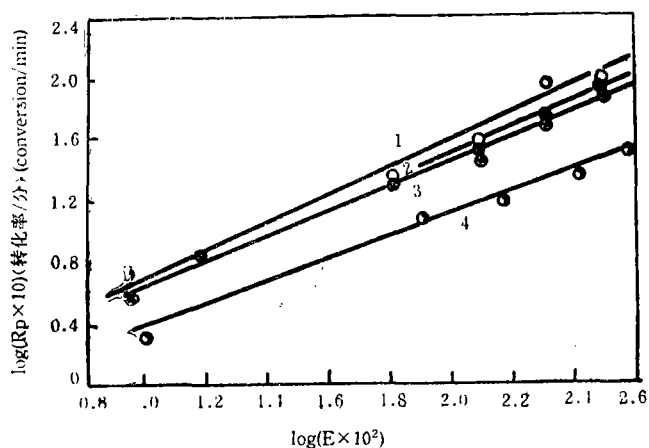
对于苯乙烯辐射乳液聚合, 特别是临界胶束浓度以下的辐射乳液聚合而言, 胶束成核方式很难满意地解释我们所获得的下列实验结果:

(1) 在乳化剂的临界胶束浓度($[SLS]_{CMC} = 0.17 \text{ g}/100 \text{ ml 水}$)^[4]以下苯乙烯的聚合速率仍然满足在临界胶束浓度以上所获得的聚合速率与乳化剂浓度的关系, 即乳化剂临界胶束浓度在聚合里并不是一个临界点(见图1)。

(2) 胶乳的粒子直径分布随乳化剂浓度降低到临界胶束浓度以下时而发生明显的变化。在临界胶束浓度以下, 获得的胶乳的粒子直径分布已接近单分散(见图2)。

(3) 在临界胶束浓度以下所获得的高聚物分子量分布比在临界胶束浓度以上的要窄得多(见图3)。

我们认为, 在辐射引发的情况下, 自由基是由水的辐解而产生的。虽然溶在水中的苯乙烯单体分子体积(苯乙烯在水中的溶解度^[5]为 0.21×10^{19} 分子/毫升)与胶束体积相比要小得多, 但是,



1. $\frac{W}{M} = 17.5$ 2. $\frac{W}{M} = 14$ 3. $\frac{W}{M} = 10$ 4. $\frac{W}{M} = 3.4$

$I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}$, 30°C

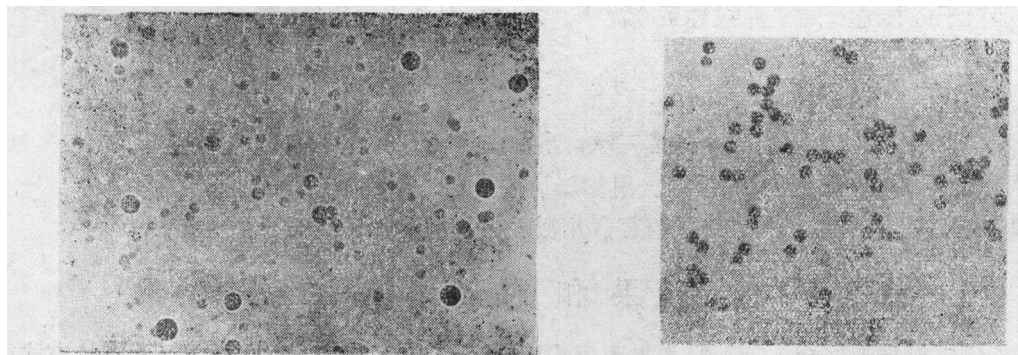
图 1 乳化剂浓度对聚合速率的影响

Fig. 1 The effects of emulsifier concentrations on the polymerization rate.

I : 剂量率(Dose rate); $\frac{W}{M}$: 水与单体体积比 (Monomer-to-water ratio(V/V)); E : 乳化剂浓度(克/100 毫升水) (Emulsifier concentrations (g/100 ml)).

这些单体分子被大量的水分子包围, 因此与自由基碰撞的机会却是很大的。水相中产生的自由基同溶在水中的单体分子加成, 成为一个增长高聚物链, 它悬浮在水中, 当这个增长链达到临界链长时, 这些溶于水的活性低聚物就相互进行链终止并从水相中沉析出来, 立刻被体系中的肥皂分子所稳定, 形成一个粒子。故水相成核在苯乙烯的辐射乳液聚合中是不能忽略的一种成核方式。

在反应初期所拍摄的胶乳电子显微镜照片(见图 4)表明有直径相差很大的两种粒子。图 5 给出了从不同乳化剂浓度下聚合反应初期所拍摄的胶乳电镜照片里计算出的粒子直径分布, 可以看到有大小相差很多的两种粒度分布。这表明两种成核方式都存在着可能性。



(a) 放大倍数(Magnification), 43000;
 $E = 1.52\%$; 转化率(Conversion) = 32%

(b) 放大倍数(Magnification), 12000;
 $E = 0.05\%$; 转化率(Conversion) = 32%

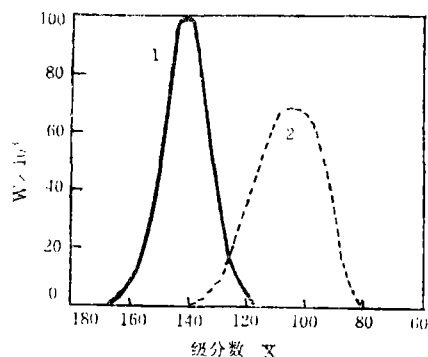
聚合条件(Polymerization condition); $I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}$, 30°C ; $\frac{W}{M} = 3.3$

图 2 在不同乳化剂浓度下获得的胶乳的电镜照片

Fig.2 Electron micrograph of polymer latex obtained with different emulsifier concentrations

对于苯乙烯辐射无乳乳液聚合^[6]的研究结果表明, 水相成核所形成的粒子比在乳化剂存在下胶束成核所形成的粒子直径大得多。这是因为由水相成核所形成的初级粒子是靠低聚物从水相中的沉析而形成的, 粒子内增长反应和胶束成核所形成的粒子内的增长反应情况相同。

当聚合反应进行到一定程度时, 由于竞争因素, 大粒子增长速度比小粒子的慢, 两种成核方式所形成的粒子直径的差别逐渐变小, 这就是为什么通常在转化率较高时所拍摄的胶乳电镜照片



(a) 聚合条件(Polymerization condition),

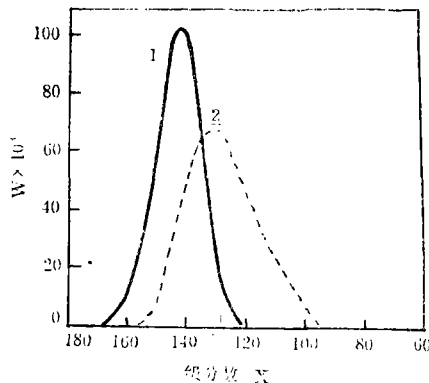
$$I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}; 30^\circ\text{C}; \frac{W}{M} = 3.4$$

1. $E = 0.1\%$; 转化率(Conversion) = 35%;

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1.93$$

2. $E = 1.52\%$; 转化率(Conversion) = 58%;

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 5.27$$



(b) 聚合条件(Polymerization condition),

$$I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}; 30^\circ\text{C}; \frac{W}{M} = 17.5$$

1. $E = 0.09\%$; 转化率(Conversion) = 60%;

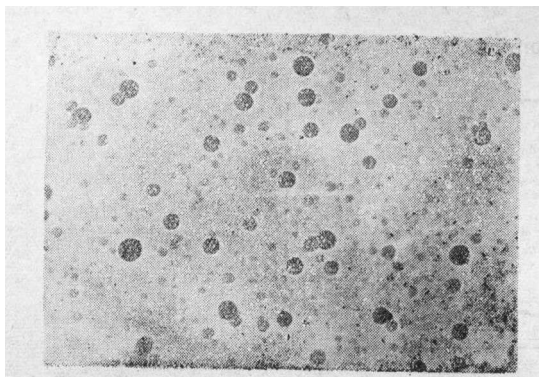
$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1.75$$

2. $E = 0.63\%$; 转化率(Conversion) = 57%;

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 4.54$$

图3 聚苯乙烯胶乳的分子量分布

Fig. 3 Molecular weight distribution of polystyrene latex



放大倍数(Magnification); 43000

聚合条件(Polymerization condition);

$$I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}; 30^\circ\text{C}; E = 1.52\% \quad \frac{W}{M} = 3.3;$$

转化率(Conversion) = 10%

图4 聚苯乙烯胶乳的电镜照片

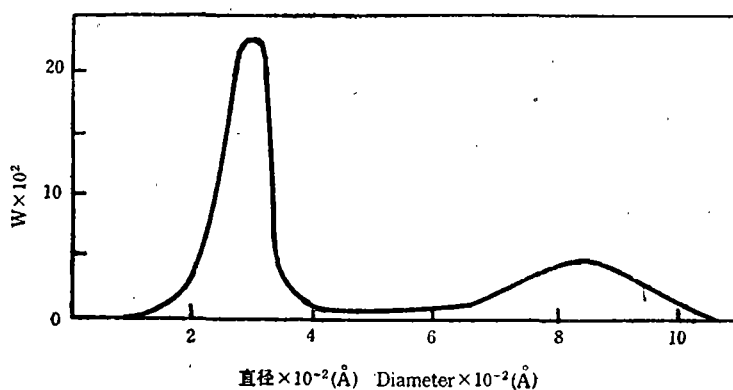
Fig. 4 Electron micrograph of polystyrene latex

乳化剂分子, 水相形成的自由基低聚物从水相中沉析出来后, 立刻被肥皂分子所包围, 构成一个稳定的反应中心。在反应中心中, 增长反应和在临界胶束浓度以上时的增长反应情况相同, 因此, 在临界胶束浓度以上所得到的聚合反应速率与乳化剂浓度的指数关系仍然适用。就聚合速率而言, 这意味着临界胶束浓度并不是一个临界点。假设苯乙烯辐射乳液聚合成核方式仅仅是胶束成核, 那么, 就很难解释这个实验事实。

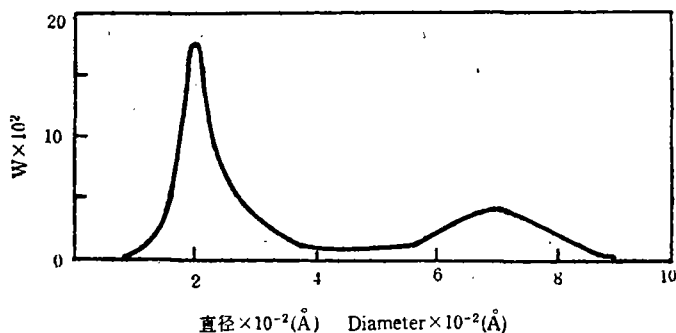
中, 看不到两种粒度分布的缘故。

水相成核在整个成核中所占的比例取决于聚合时所使用的乳化剂浓度。体系中乳化剂浓度越低, 水相成核所占的比例就越大, 在临界胶束浓度以上进行乳液聚合, 存在着两种成核方式。所以获得的胶乳粒子直径分布比较宽, 分子量分布也较宽, 而在临界胶束浓度以下进行聚合时, 乳化剂不能形成胶束, 故体系中只有一种成核方式——水相成核。所以, 获得的胶粒子直径分布是单分散的(见图5)。聚合物胶乳的分子量分布也比较窄(见图3)。

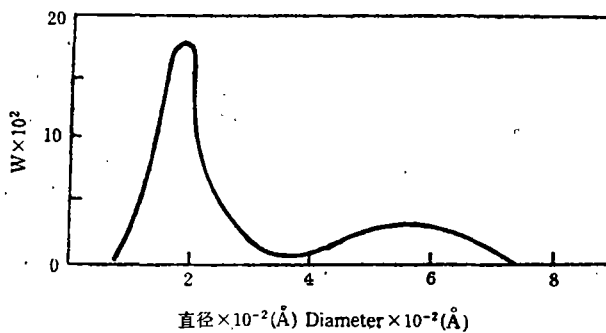
可以认为, 聚合速率仅与被乳化剂分子所稳定的表面积有关^[7]。在乳化剂的临界胶束浓度以下聚合时, 尽管体系无胶束, 但还存在着



(a) $E = 0.62\%$; 转化率(Conversion) = 12%



(b) $E = 1\%$; 转化率(Conversion) = 6%



(c) $E = 1.52\%$; 转化率(Conversion) = 10%
聚合条件(Polymerization condition):

$$30^{\circ}\text{C}, I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}, \frac{W}{M} = 3.3$$

图5 聚苯乙烯胶乳粒子直径分布

Fig. 5 Diameter distribution of polystyrene latex particles

综上所述, 我们所提出的成核模型比较满意地解释了实验结果。根据本文的成核模型所建立的动力学模型计算公式计算出的结果与实验结果也相符合。我们在下一篇文章中将详细报告这一结果。

周里乐同志给予实验帮助, 冯之榴同志对讨论提出了宝贵的意见, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] W. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 3695(1948).
- [2] W. J. Priest, *J. Phys. Chem.*, 56, 1077(1952).
- [3] D. Hummel, *Polymerization and Polycondensation Processes*, 34, 60(1962).
- [4] M. Harada, M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi and S. Nagata, *J. Polymer Sci.*, 16, 811(1972).
- [5] D. C. Blackley, *Emulsion Polymerization*, Applied Science Publishers, London 1975.
- [6] W. X. Chang and J. Z. Sun, *Collective Paper of China-Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry*, p. 104(1983).
- [7] D. Williams, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, 8, 2617(1970).

(1984年5月28日收到)

RADIATION-INDUCED EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE - I , NUCLEATION MODEL

Zhang Wanxi Sun Jiazhen

(Chagchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The nucleation model for radiation-induced emulsion polymerization of styrene has been studied by measurement of diameter distribution of latex particles during primary stage of polymerization reaction and by the relationship between polymerization rate and emulsifier concentration, and the molecular weight distribution below the critical micelle concentration.

It is shown that the nucleation model is both aqueous nucleation and micellar nucleation from the experiment.

KEY WORDS Radiation-induced emulsion polymerization; Styrene; Micellar nucleation; Aqueous nucleation,