

苯乙烯无乳辐射乳液聚合

张万喜 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文研究了各种因素对苯乙烯无乳辐射乳液聚合及胶乳粒子增长动力学的影响,发现水与单体体积比对聚合速率及胶乳稳定性影响很大,聚合速率 R_p 与剂量 I 成0.5次方关系。反应活化能为7.5 kcal/mol,产物分子量在 $10^4 \sim 10^5$ 范围内。胶乳的分子量分布比化学法的窄。在合适的聚合条件下,可以获得粒度单分散的“清洁”的胶乳。提出了这种聚合体系的反应机理。

关键词 苯乙烯;辐射乳液聚合;聚合物胶乳;聚合机理;胶乳粒子;胶乳粒子增长动力学。

引言

1965年 Matsumoto 和 Ochi^[1]在无乳化剂情况下制备出单分散的聚苯乙烯胶乳以后,很多人研究了化学引发的苯乙烯无乳乳液聚合,探讨了反应动力学及反应机理。Takashi^[2-5]等研究了乙烯及四氟乙烯等体系的辐射无乳乳液聚合,得到了分子量较高的产物。到目前为止,尚未见到有苯乙烯辐射无乳乳液聚合的报道。本文研究了影响苯乙烯无乳辐射乳液聚合的因素以及聚合反应机理。

实验方法

- (1) 辐照是在 60000 Ci 钴源中进行的。
- (2) 采用振荡搅拌法,频率为 100 次/min。
- (3) 用粘度法测定分子量,用透射电镜测定胶乳粒子直径。
- (4) 用凝胶渗透色谱仪测定聚合物的分子量分布。

结果与讨论

1. 影响聚合反应的因素

(1) 水与单体体积比(W/M)的影响 在辐射乳液聚合中水起着重要的作用,从水与单体体积比试验看到,水越多反应速率越大,聚合反应转化率及乳液转化率都随之增加;水越少单体浓度越大,则胶乳中沉淀物比例增加,不利于胶乳的稳定性。结果见图1~3和表1。

表1数据表明水用量对分子量影响不明显。从图3可以看出水用量越多,单位浓度越小,胶乳的单分散性越好。这可能是由于体系生成的 OH^- 较多,而胶粒直径较小,稳定胶粒表面的电荷相对的讲就多。因而胶乳较稳定,粒子间在反应后期凝聚也较少,单分散性就较好。但是,化学引发的苯乙烯无乳乳液聚合,总转化率及乳液转化率都随单体浓度增加而增加,但单体浓度较大时,单分散性不好,用这种方法所得胶乳的单分散性在固含量为10%以内尚好,不能获得高固含量的胶乳。

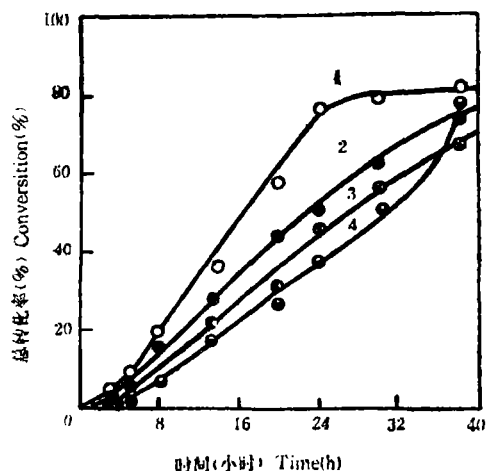


图1 不同 W/M(V/V)下转化率~时间曲线
聚合条件: 温度: 30℃; 剂量率: $I = 5.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$
1. W/M = 10; 2. W/M = 8; 3. W/M = 5; 4. W/M = 3

Fig. 1 The effect of W/M(V/V) on the polymerization rate
Polymerization condition: 30℃; $I = 5.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$

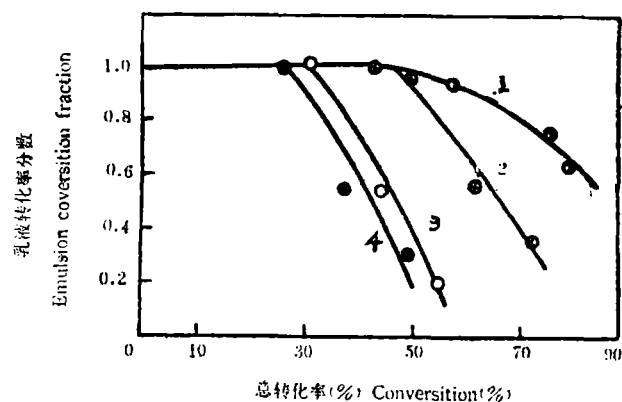
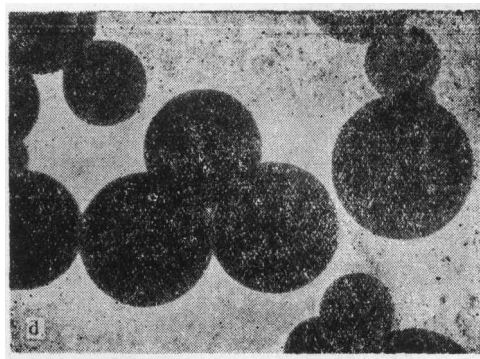
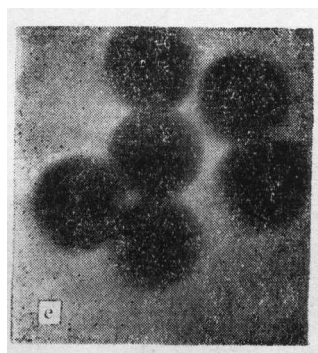


图2 水与单体体积比对胶乳稳定性的影响

聚合条件: 温度 30℃; 剂量率 $I = 5.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$
1. W/M = 10; 2. W/M = 8; 3. W/M = 5; 4. W/M = 3
Fig. 2 The effect of W/M(V/V) on emulsion stability
Polymerization condition: 30℃; $I = 5.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$



放大倍数 19400
Magnification ~19400; $[M] = 0.87 \text{ mol/l}$



放大倍数 19400
Magnification ~19400; $[M] = 0.22 \text{ mol/l}$

图3 在不同单体浓度下获得的胶乳的电镜照片
聚合条件: 温度 30℃; 剂量率
 $I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}$

Fig. 3 Electron micrograph of latex obtained with different monomer concentrations
Polymerization condition: 30℃;
 $I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}$

表1 W/M 对分子量的影响

Table 1 Effect of W/M on molecular weight

W/M	乳液转化率(%) Emulsion conversion(%)	分子量 Molecular weight	$\bar{M}_n (\times 10^{-4})$
10	36	1.70	
8	27.5	1.97	
5	31.5	1.90	
3	27.5	1.96	

聚合条件: 剂量率 $I = 5.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$, 温度: 30℃

(2) 剂量率的影响 在无乳辐射乳液聚合中聚合反应速率(R_p)与剂量率的关系是 $R_p \propto I^{0.5}$ 。如图4所示。这接近于苯乙烯辐射乳液聚合的 $R_p \propto I^{0.4}$ 的关系。由此可见, 剂量率对聚合速率的影响与有无乳化剂存在关系是不大的。剂量率对分子量的影响和一般情况相同, 剂量率越高分子量越小。由于剂量率高生成的 OH^- 多, 因而有利于获得稳定的胶乳, 结果见表2。

(3) 温度的影响 在不同温度下进行聚合反应, 结果见图5。我们求得无乳辐射乳液聚合的活化能为 7.5 kcal/mol, 和 Stannett^[6]在有乳时辐射乳液聚合所得的结果 7.9 kcal/mol 比较接近。化学引发苯乙烯无乳乳液聚合的活化能是 16.6 kcal/mol。Blackey^[7]在本体, 悬浮聚合求得的活化能为 25.5 kcal/mol。因此辐射体系活化能较低。

2 产物的性能

(1) 高分子的分子量分布 用辐射无乳乳液聚合制备出的聚苯乙烯胶乳的分子量分布比用化学法引发的无乳乳液聚合所制得的要窄, 见图6。这主要是由于无乳化剂存在时, 辐射引发后自

表2 剂量率对分子量的影响
Table 2 Effect of dose rate on molecular weight

I(rad/h)	乳液转化率(%) Emulsion conversion (%)	$\bar{M}(\times 10^{-4})$
5.5×10^5	53.6	1.72
3×10^5	51.8	2.17
9×10^4	50.0	4.14
8.6×10^4	46.0	4.30

水与单体体积比: $W/M=10$; 温度: 30°C

由基产生速度比较恒定。同时成核方式只有一种, 水相成核, 没有胶束成粒, 因而分子量分布窄。但化学引发时, 由于自由基产生速度不恒定, 自由基浓度在反应过程中有较大的变化, 这就使分子量分布变得更宽了。辐射无乳乳液聚合能得到粒度分布和分子量分布都较窄的产物是一个特点。

(2) 胶乳的电性能 由辐射无乳乳液聚合所得的单分散的胶乳的稳定性主要由体系中 H_2O 的辐解产物 OH^- 集团的数量所决定, 胶粒直径小, OH^- 数量多, 体系就稳定, 反之, 则稳定度较差。当单体浓度大, 转化率较高时, 由于体系产生的 OH^- 数量较少, 所以稳定性差, 单分散性亦变

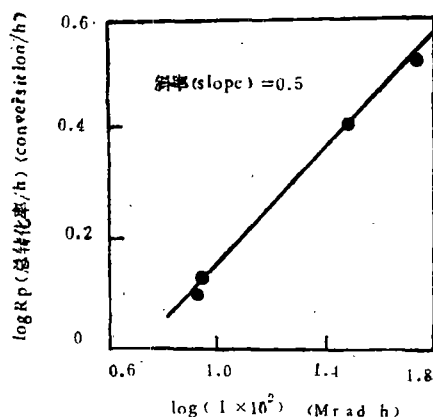


图4 剂量率对聚合速率的影响
Fig. 4 The effect of dose rate on Polymerization rate

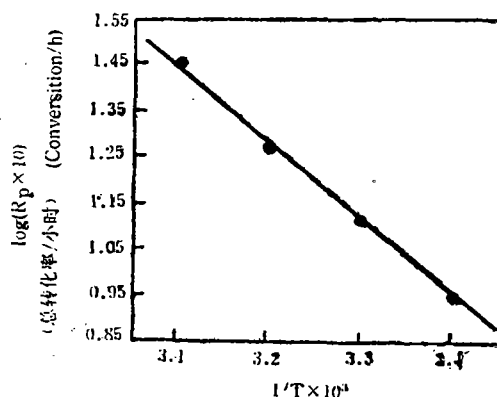
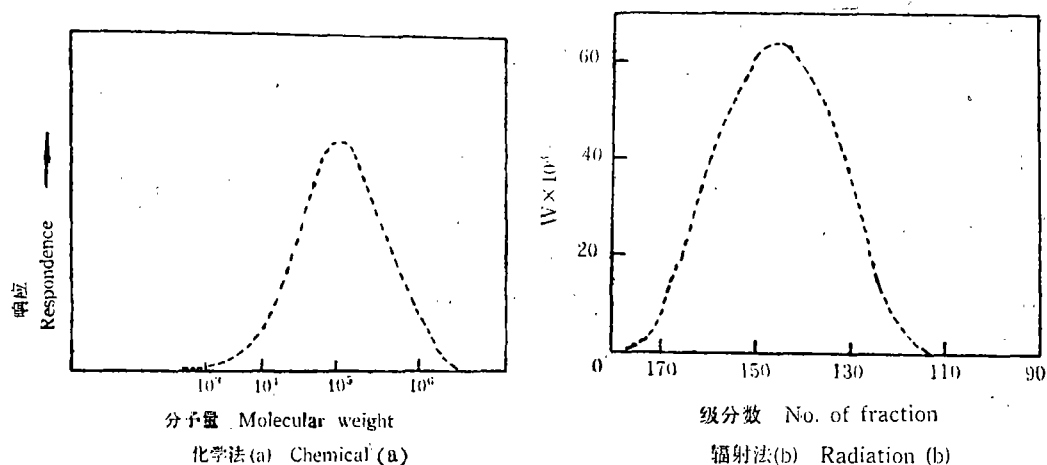


图5 温度对聚合速率的影响
 $E_a = 7.5 \text{ kcal/mol}$
Fig. 5 The effect of temperature on polymerization rate
 $E_a = 7.5 \text{ kcal/mol}$



聚合条件: $[M] = 0.87 \text{ mol/l}$; 引发剂浓度 = $37.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; 温度 70°C ; 反应时间: 1440 min; $\bar{M}_w = 1.99 \times 10^5$; $\bar{M}_n = 0.28 \times 10^5$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 7.1$

聚合条件: $I = 5.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$; $[M] = 0.87 \text{ mol/l}$; 温度: 30°C ; 反应时间: 1440 min; $\bar{M}_w = 0.485 \times 10^5$; $\bar{M}_n = 0.153 \times 10^5$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.17$

图 6 聚苯乙烯胶乳的分子量分布
Fig. 6 Mol. Wt. Distribution of polystyrene

坏,但是从电荷密度角度来看,这又是辐射引发的一个特点,胶乳并无由于化学引发而带来的很多阳离子。所以胶乳的电导率较低是一种比较“清洁”的单分散胶乳。结果见表 3。

3. 胶乳粒子增长动力学

聚合反应中观察到的胶粒大小增长随时间的变化有相似的关系,如图 7 所示。曲线可以用一个二次函数来描述:

$$r^2 = ct \quad (1)$$

r 为直径; c 为常数; t 为时间。在本实验条件下, (30°C ; $[M] = 0.87 \text{ mol/l}$; $I = 0.55 \text{ Mrad/h}$) $c = 400$ 。

Smith-Ewart 理论的情况 III 预计 $r^{1.5} \propto t$ 和我们的结果接近。但是和将 Smith-Ewart 理论和壳-核^[8]模型相结合而得到的 $r^2 \propto t$ 的关系比较一致。Goodall 在化学引发无乳乳液聚合中亦得到同样的结论。假设可以用 Fick 定律来描述增长过程则

$$dx/dt = k/x \quad (2)$$

表 3 胶乳的电导性能
Table 3 Electric conductivity of latex

辐 射 法 Radiation			化 学 法 Chemical		
W/M	I(Mrad/h)	电导率($\Omega^{-1} \times 10^6$) Conductivity($\Omega^{-1} \times 10^6$)	W/M	I(KPS) (g/ml $\times 10^4$)	电导率($\Omega^{-1} \times 10^6$) Conductivity($\Omega^{-1} \times 10^6$)
20	1.44×10^5	8.9	10	2	620
20	1.44×10^5	9.1	10	8	3000
40	1.44×10^5	10.0	20	2	590
40	1.44×10^5	11.0	40	2	820

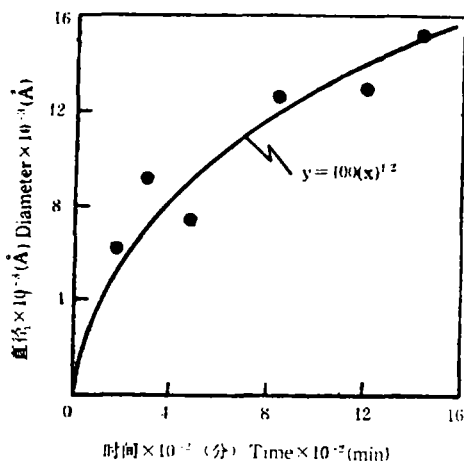


图 7 粒子直径随时间的变化

聚合条件: 温度 30°C , 剂量率

$I = 5.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$, $W/M = 10$

Fig. 7 Variation of diameter of particles with reaction time

Polymerization condition: 30°C ; $W/M = 10$; $I = 5.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$

式中 k 为常数与扩散系数 D 成正比, t 是时间, x 与胶乳大小有关, 由(1)式可得

$$dr^2/dt = k_1 \quad (3)$$

所以每个胶粒的聚合反应速率 R_P 可由下式给出:

$$R_P = \frac{d(r^3)}{dt} = \frac{3}{2} k_1 r \quad (4)$$

因

$$R_P = k_2 \bar{n} [M_P] \quad (5)$$

式中 $\bar{n}$ 是胶粒内的增长链自由基的平均数目, $[M_P]$ 是胶粒内单体浓度, 如 $[M_P]$ 保持不变则

$$k_2 \bar{n} [M_P] = \frac{3}{2} k_1 r \quad (6)$$

$$\text{令 } k_3 = \frac{3}{2} \frac{k_1}{k_2 [M_P]}, \text{ 则得}$$

$$\bar{n} = k_3 r \quad (7)$$

这表明胶粒内增长链自由基的平均数目不是常数, 而是随着胶粒大小的增加而增加, 我们的转化率~时间曲线实验结果表明, 当转化率 30% 之前是非线性的, 而在 30~60% 之间则是线性的。这可能是由于

在这个转化率范围内开始发生沉淀, 乳液中胶粒的平均直径达到了临界值。聚合反应速率不再与体系中的胶粒平均大小有关。因为 $dv/dt = k_1 r$ 所以我们从(4)式可得到

$$\frac{1}{r} \frac{dr}{dt} = \frac{2 k_1}{\pi} r^{-2} \quad (8)$$

$\frac{1}{r} \frac{dr}{dt}$ 是直径增长的相对速率, 式(8)说明小粒子更容易增长, 因此胶粒在发生沉淀前分布越来越窄, 如图 8 (a b c) 所示。从转化率 4.6% 到 19% 胶粒的单分散性逐步变窄。转化率继续增加, 则由于形成新的自由基, 胶粒以及体系发生凝聚反应, 单分散性又变坏了。

4. 聚合反应机理

根据我们的实验结果, 我们认为反应机理可能是: 在射线作用下, 水相产生的自由基(主要

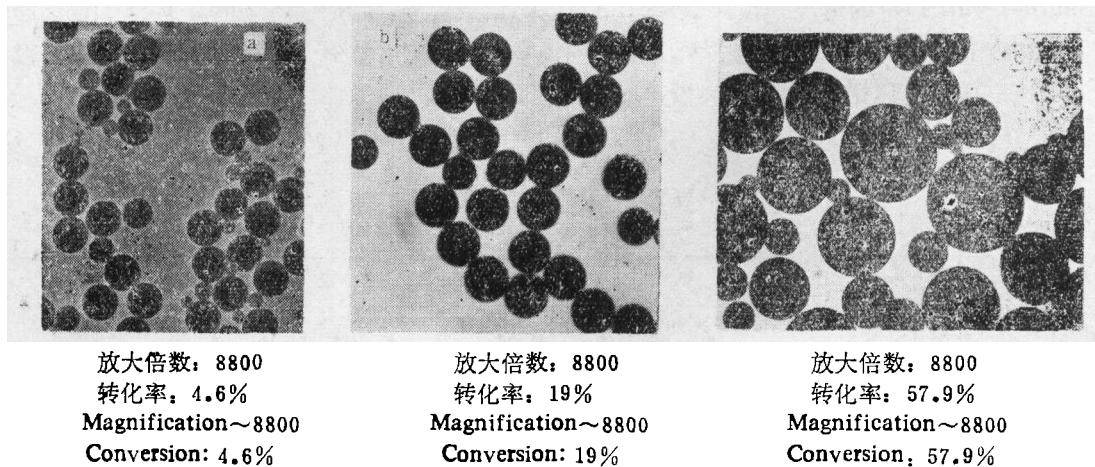


图 8 不同转化率下的胶乳的电镜照片

Fig. 8 Electron micrograph of latex with different conversion

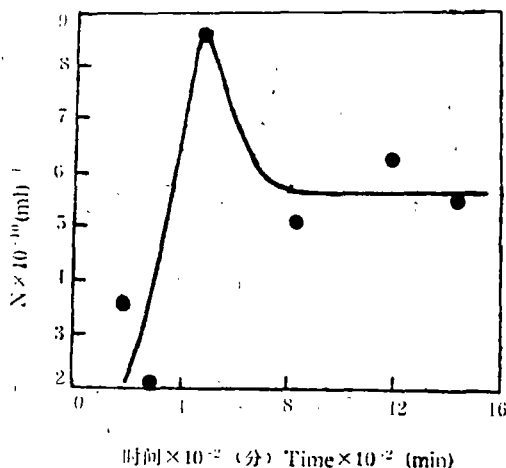


图9 粒子数随时间的变化

聚合条件: 温度 30°C ; 剂量率 $I = 5.5 \times 10^5 \text{rad/h}$

Fig. 9 Variation No. of particles with reaction time

Polymerization condition: 30°C ; $I = 5.5 \times 10^5 \text{rad/h}$

是 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$) 与单体形成活性低聚物自由基(即一般的活性聚合物链),当这些低聚物自由基增长到一定链长时,从水相中沉淀出来,每个链相当于一个表面活性剂分子,一面是带有电荷的亲水基团,一面是高分子链(憎水性),由这些分子组成胶粒,即所谓的核,单体可以溶胀在里面并开始增长反应。但从胶体化学角度来看,由于这些胶粒还不够稳定,就会发生小粒子结合成聚集体,这种过程一直进行到形成胶体化学上稳定的胶粒为止。

我们测定了反应过程中胶粒数和反应时间的关系,结果见图9。从图9可以看到在反应过程中,胶粒数有个极大值,然后随着反应的进行有所下降,这说明发生了凝聚作用,然后胶粒数稳定在一定范围内,它确证我们所设想的机理的可能性。

参 考 文 献

- [1] J. Matsumoto, A. Ochi, 高分子化学(日文), 22, 481(1965).
- [2] 北嶋山, JAERI-5207, 16, (1971).
- [3] S. Takashi, J. Polymer Sci., B, 13, 369(1975).
- [4] S. Takashi, J. Polymer Sci. Chem. ed., 17, 111(1979).
- [5] S. Takashi, J. Polymer Sci. Chem. ed., 17, 129(1979).
- [6] V. T. Stannett, H. Shiota, H. Garreau and J. L. Williams, J. Colloid Interface Sci., 71, 1(1979).
- [7] D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Applied Science Publishers, London, 1975.
- [8] J. Ugelstad and F. K. Hansen, NATO Advanced Study Institute, Trondheim, 1975. Rubber Chem. Technol., 49(3) (July-August 1976).

(1984年5月12日收到)

RADIATION INDUCED EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE IN SOAP-FREE SYSTEM

Zhang Wanxi Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The effects of various factors on the radiation -induced emulsion polymerization of styrene in soap-free system and the kinetics of growth of latex particles have been studied. It has been found that the monomer-water ratio influence on the rate of polymerization (R_p) and the stability of latices, and rate of polymerization is proportional to dose rate (I) to the 0.5 power, i. e., $R_p \propto I^{0.5}$. The activation of this polymerization system is 7.5 kcal/mole. The molecular weight of polymers are with in the range of $10^4 \sim 10^5$. The molecular weight distribution of polymer latices is narrower than that of polymer latices obtained in chemical-initiated emulsion systems.

On some specified condition, monodisperse particle size, "clean" latices can be obtained. The mechanism of emulsion polymerization in soap-free system have been suggested.

KEY WORDS Styrene; Radiation-induced emulsion polymerization; Polymer latex; Mechanism of emulsion polymerization; Latex particles; Growth kinetics of latex particles.