

研究论文及 科研成果报告

苯乙烯辐射乳液聚合—II. 聚合反应动力学

张万喜 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文在前文所设想的成核模型基础上,建立了聚合反应动力学模型公式,其聚合反应第II阶段总转化率表达式如下:

$$X = AX_m + BX_w$$

A和B分别为胶束成核和水相成核分数。

用本文的动力学模型公式计算出的转化率~时间曲线,粒子数,聚合度与实验结果相符。

关键词 苯乙烯;辐射乳液聚合;聚合反应动力学。

前言

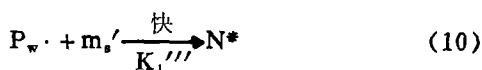
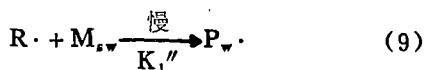
通常,人们都用 Smith-Ewart 的动力学公式^[1]来处理难溶于水的单体的乳液聚合动力学问题,但是 Smith-Ewart 的动力学模型公式与某些实验事实不符。例如,用该模型公式计算出的粒子数是实验值的2~3倍,本文目的是根据前文的成核模型——既有水相成核又有胶囊成核,建立动力学模型公式。

理论分析

根据提出的苯乙烯辐射乳液聚合的成核模型,并考虑到苯乙烯单体(S_1)是比较耐辐照的,可以忽略单体自由基参与引发,其聚合基本反应方程式及其速率如下:

反 应	反 应 式	速 率
引发反应:	$H_2O \xrightarrow{\text{辐解}} R\cdot$	$r_i = k_r I$ (1)
粒子形成:	$R\cdot + m_s \rightarrow N^*$	$K_1 m_s R\cdot$ (2)
	胶囊成核	
	$R\cdot + m_s^* \rightarrow N^*$	$K_1' m_s^* R\cdot$ (3)
	水相成核	
引发(粒子内):	$N + R\cdot \rightarrow N^*$	$K_2 N R\cdot$ (4)
终止:	$N^* + R\cdot \rightarrow N$	$K_2 N^* R\cdot$ (5)
增长:	$P_j\cdot + M \rightarrow P_{j+1}\cdot$	$K_p M_p N^*$ (6)
向单体转移:	$P_j\cdot + M \rightarrow M\cdot + P_j$	$K_{tm} M_p N^*$ (7)
向链转移试剂转移:	$P_j + T \rightarrow T\cdot + P_j$	$K_{tT} M_p N^*$ (8)

严格说, 水相成核应该用下列方程式表示:



其中: M_{sw} 是溶在水相中的单体浓度, 它是恒定的, 应用稳定态方法进行处理得:

$$\frac{dp_w \cdot}{dt} = 0, \quad K_1'' R \cdot M_{sw} = K_1''' P_w \cdot m_s', \quad R_w \cdot = \frac{K_1'' R \cdot M_{sw}}{K_1''' m_s'} = \frac{KR \cdot}{m_s'} \quad (11)$$

水相形成粒子的速率用方程(10)表示为 $K_1''' P_w \cdot m_s'$, 而 $P_w \cdot$ 只和 $R \cdot$, m_s' 的变化有关, 因此可以用 $R \cdot + m_s' \rightarrow N^*$ 来表示粒子形成的反应。

为了便于理论推导, 我们先不考虑水相成核部分, 假设粒子形成只有胶囊成核的贡献, 则可以获得如下方程:

$$dR \cdot / dt = r_i - K_1 m_s R \cdot - K_2 N_T R \cdot \quad (2-1)$$

因为在辐射引发的体系里, r_i 是恒定的, 所以可用稳定态方法来计算引发自由基的浓度。

$$R \cdot = \frac{r_i}{K_1 m_s + K_2 N_T} \quad (2-2)$$

$$\text{粒子总数:} \quad dN_T / dt = K_1 m_s R \cdot \quad (2-3)$$

将方程 2-2 代入方程 2-3 中得:

$$\frac{dN_T}{dt} = \frac{r_i}{1 + K_2 N_T / K_1 m_s} = \frac{r_i}{1 + \epsilon_m N_T / S} \quad (2-4)$$

式中: $\epsilon_m = K_2 M_m / K_1$, $S = M_m \cdot m_s$, M_m 是构成一个胶囊所需肥皂分子数目, $K_2 N_T / K_1 m_s$ 实际上是自由基进入胶囊和聚合物胶粒里的比率, 因此 ϵ_m 是一种几率因子, 它的大小表明胶囊和聚合物胶粒捕获自由基能力的差别。

具有一个含 j 个链的聚合物自由基的活性聚合物胶粒的数目 N_j^* 由下式给出:

$$\begin{aligned} dN_1^* / dt = & K_1 m_s R \cdot - K_p M_p N_1^* + K_2 N R \cdot - K_2 N_1^* R \cdot + K_{tm} M_p N^* \\ & - K_{tm} M_p N_1^* + K_{tr} T_p N^* - K_{tr} T_p N_1^* \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$dN_j^* / dt = K_p M_p N_{j-1}^* - K_p M_p N_j^* - K_2 N_j^* R \cdot - (K_{tm} M_p + K_{tr} T_p) N_j^* \quad (2-6)$$

总的活性聚合物胶粒为:

$$\frac{dN^*}{dt} = K_1 m_s R \cdot + K_2 (N_T - 2 N^*) R \cdot = r_i \left(1 - \frac{2 N^*}{N_T + S / \epsilon_m} \right) \quad (2-7)$$

$$\text{其中:} \quad N^* = \sum_{j=1}^{\infty} N_j^* \quad (2-8) \quad N_T = N + N^* \quad (2-9)$$

非活性聚合物:

$$dp_j / dt = K_2 N_j^* R \cdot + (K_{tm} M_p + K_{tr} T_p) N_j^* \quad (2-10)$$

聚合速率将由下式给出:

$$\frac{dx_m}{dt} = \left(\frac{K_p M_p M_w}{M_0 N_A} \right) N^* = \left(K \frac{M_p}{M_{pc}} \right) N^* \quad (2-11)$$

其中:

$$K = \frac{K_p M_{pc} M_w}{M_0 N_A} \quad (2-12)$$

由于胶囊的消失以及乳化剂分子被增大着的聚合物胶粒表面所吸附,因而随着反应的进行,它将被逐步消耗,假定在胶粒表面上吸附是单分子层的,则由于胶囊的消失和肥皂分子的吸附与其它过程相比其速率是非常迅速的,那末获得如下方程式^[2]:

$$S = S_0 - K_v (M_0 X_m)^{2/3} N_T^{1/3} \quad (2-13)$$

式中,

$$K_v = [36 \pi / (1 - \phi_c)^2 a_s^3 \rho^2]^{1/3} \quad (2-14)$$

S_0 为形成胶囊的有效乳化剂浓度,即 $S_0 = S_i - S_{CMC}$ 。 S_i 为初始乳化剂浓度。 S_{CMC} 为临界胶囊浓度(文献值^[3] $[SLS]_{CMC} = 0.17 \text{ g/100 ml 水}$)。

考虑到胶粒形成过程受 ϵ_m 值的影响,而且很难搞清楚,所以我们仅仅考虑 $\epsilon_m N_T / S \gg 1$ 的情况,这种情况对应于 Smith-Ewart 理论的第二种理想情况,它假设不管粒子大小如何,一定的界面积捕获的自由基能力均相同,因胶囊直径很小这意味着含水相中产生的自由基几乎都被存在的胶粒所捕获,从反应初到结束,体系的活性粒子数 N^* :

$$N^* = N = \frac{1}{2} N_T \quad (2-15)$$

在 t 时,含水相里以胶囊形式存在的乳化剂的量:

$$S = S_0 \left(1 - \frac{t}{t_{mc1}} \right) \quad (2-16)$$

由方程(2-4)和(2-16),可以得到胶粒的形成速率:

$$\frac{dN_T}{dt} = \left(\frac{r_i S_0}{\epsilon_m N_T} \right) \left(1 - \frac{t}{t_{mc1}} \right) \quad (2-17)$$

将方程(2-17)积分得:

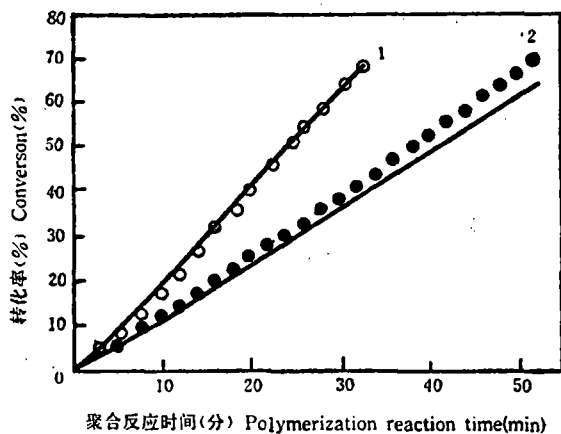


图 1-a 聚合条件(Polymerization condition):
 $I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}$; 30°C ; $W/M = 3.4$;
 1. $E = 1.52\%$; 2. $E = 0.76\%$ 。

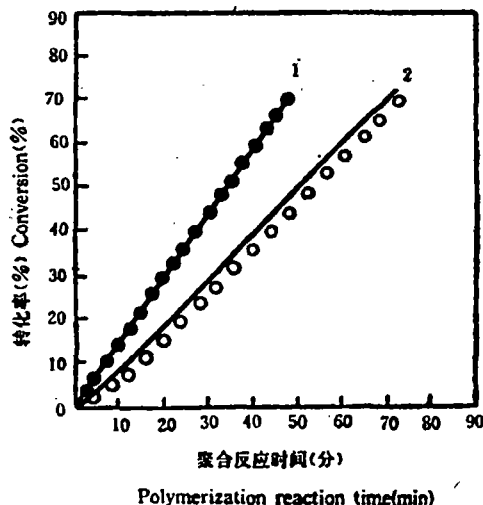


图 1-b 聚合条件(Polymerization condition):
 30°C ; $E = 0.76\%$; $W/M = 3.4$;
 1. $I = 3 \times 10^5 \text{ rad/h}$; 2. $I = 8 \times 10^4 \text{ rad/h}$ 。

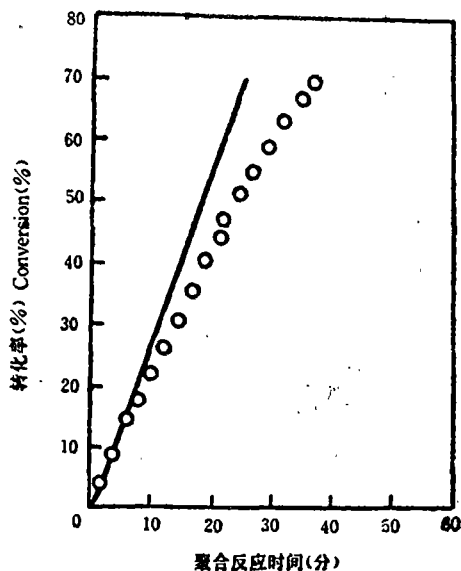


图 1-c 聚合条件(Polymerization condition):

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

$E = 0.63\%$; $W/M = 10$

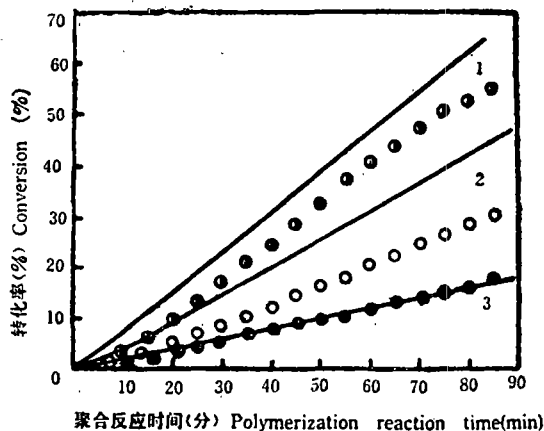


图 1-d 聚合条件(Polymerization condition):

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

1. $E = 0.15\%$, $W/M = 10$; 2. $E = 0.09\%$,

$W/M = 10$; 3. $E = 0.1\%$, $W/M = 3.4$

图 1 实验与理论转化率~时间曲线比较

Fig. 1 Comparison of calculated conversion time curves with experimental data.

注: — 理论值(Theoretical); O: 实验值(Experimental); I : 剂量率(Dose rate); E : 乳化剂浓度(克/100 毫升水)(Emulsifier concentrations)(g/100 ml. Water); W/M : 单体与水体积比(Monomer-to-water)(V/V).

$$N_T = \left(\frac{r_i S_0}{\epsilon_m} \right)^{1/2} \left(2t - \frac{t^2}{t_{mc1}} \right)^{1/2} \quad (2-18)$$

从方程(2-11)(2-15)及(2-18)可以得到在第 I 阶段时, 单体转化率 X_m 表达式

$$X_m = \frac{K}{4} t_{mc1}^{3/2} \left(\frac{r_i S_0}{\epsilon_m} \right)^{1/2} \left[\cos^{-1} \left(1 - \frac{t}{t_{mc1}} \right) - \left(1 - \frac{t}{t_{mc1}} \right) \left\{ 1 - \left(1 - \frac{t}{t_{mc1}} \right)^2 \right\}^{1/2} \right] \quad (2-19)$$

由方程(2-13), (2-18), (2-19), 可获得临界值 t_{mc1} 和 X_{mc1}

$$t_{mc1} = K_v^{-6/7} \left(\frac{\pi K M_0}{8} \right)^{-4/7} \left(\frac{S_0 \epsilon_m}{r_i} \right)^{3/7} \quad (2-20)$$

$$X_{mc1} = K_v^{-9/7} \left(\frac{\pi K M_0}{8} \right)^{1/7} \left(\frac{\epsilon_m}{r_i} \right)^{1/7} S_0^{8/7} M_0^{-1} \quad (2-21)$$

将方程(2-20)代入方程(2-18)中, 得:

$$N_{mc} = K_v^{-3/7} \left(\frac{\pi K M_0}{8} \right)^{-2/7} \left(\frac{r_i}{\epsilon_m} \right)^{2/7} S_0^{6/7} \quad (2-22)$$

在阶段 II 的单体转化率

$$X_m = \frac{1}{2} K N_{mc} (t - t_{mc1}) + X_{mc1} \quad (2-23)$$

在阶段 III, 由于粒子密度是变化的, 动力学较复杂, 这里不予讨论。在上述的推导中, 本文没有

考虑链转移试剂问题, 由方程(2-5)和(2-6), 并考虑到方程(2-15)和 $\in_m N_T/S \gg 1$ 之间的关系则

$$N_j^* = \left(\frac{2K_1 m_s R \cdot + K_{mf} M_p N_T}{2K_p M_p} \right) \exp \left\{ - \frac{\frac{r_i}{N_T} + K_{mf} M_p}{K_p M_p} (j-2) \right\} \quad (2-24)$$

将方程(2-24)代入方程(2-10)中, 得:

$$\frac{dp_j}{dt} = \left(\frac{2K_1 m_s R \cdot + r_i K_{mf} M_p N_T}{2K_p M_p} \right) \exp \left\{ - \frac{\frac{r_i}{N_T} + K_{mf} M_p}{K_p M_p} (j-2) \right\} \quad (2-25)$$

式中 N_T 仅在第 I 阶段是 t 的函数, M_p 仅在第 III 阶段与 t (时间) 有关, 解方程(2-25)可以获得平均聚合度及分子量分布。根据粘均分子量的定义:

$$\bar{P}_\mu = \left[\frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^{1+a} (P_j + N_j^*)}{\sum_{j=1}^{\infty} j (P_j + N_j^*)} \right] \frac{1}{a} \quad (2-26)$$

其中: a 是 Mark-Houwink 方程的指数。

在阶段 II, 根据方程(2-17), (2-26)若 $t \gg t_{mcl}$, 则可导出 $\bar{P}_{m\mu c}$ 的近似公式

$$\bar{P}_{m\mu c} = \Gamma(a+2)^{1/a} \frac{K_p M_{pc}}{\frac{r_i}{N_{mc}} + K_{mf} M_{pc}} \quad (2-27)$$

而且,

$$\bar{P}_{mNC} = \frac{K_p M_{pc}}{\frac{r_i}{N_{mc}} + K_{mf} M_{pc}} \quad (2-28)$$

在苯乙烯辐射乳液聚合中, 活性链向单体的转移是可以忽略不计的, 因此方程(2-28)可简化成

$$\bar{P}_{mNC} = \frac{K_p M_{pc}}{\frac{r_i}{N_{mc}}} \quad (2-29)$$

同样, 如果我们不考虑胶囊成核, 假设体系成核方式完全是水相成核, 并且定义 m'_s 为“乳化剂集团”数目。乳化剂集团是形成一个粒子的肥皂分子的聚集体。令 $\in_w = K_2 M'_m / K'_1$, 其中 M'_m 是构成乳化剂集团所需的肥皂分子数目。

在水相成核中, 构成乳化剂集团 m'_s 的数目与临界胶囊浓度 S_{cmc} 无关, 仅与初始乳化剂浓度有关, 所以, S_i 相当于胶囊成核时的 S_0 , 按上述的推导过程进行推导, 可以获得下列方程:

$$\text{I 阶段: } X_w = \frac{K}{4} t_{wcl}^{3/2} \left(\frac{r_i S_i}{\in_w} \right)^{1/2} \left[\cos^{-1} \left(1 - \frac{t}{t_{wcl}} \right) - \left(1 - \frac{t}{t_{wcl}} \right) \left\{ 1 - \left(1 - \frac{t}{t_{wcl}} \right)^2 \right\}^{1/2} \right] \quad (2-30)$$

$$\text{II 阶段: } X_w = \frac{1}{2} K N_{wc} (t - t_{wcl}) + X_{wcl} \quad (2-31)$$

$$N_{wc} = K_p^{-3/7} \left(\frac{\pi K M_0}{8} \right)^{-2/7} \left(\frac{r_i}{\in_w} \right)^{2/7} S_i^{5/7} \quad (2-32)$$

$$X_{wcl} = K_v^{-8/7} \left(\frac{\pi K M_0}{8} \right)^{1/7} \left(\frac{\epsilon_w}{r_i} \right)^{1/7} (S_i)^{8/7} M_0^{-1} \quad (2-33)$$

$$t_{wcl} = K_v^{-8/7} \left(\frac{\pi K M_0}{8} \right)^{-4/7} \left(\frac{S_i t_w}{r_i} \right)^{3/7} \quad (2-34)$$

$$\bar{P}_{WNC} = \frac{K_p M_{pc} N_{wc}}{r_i} \quad (2-35)$$

事实上, 体系中两种成核方式都存在, 因此粒子的形成以及高聚物分子的形成是两种成核方式共同贡献的, 各自贡献的程度取决于参数 A 和 B。A 和 B 定义如下:

$$A = \frac{K_1 m_s R}{K_1' m_s' R + K_1 m_s R} = \frac{K_1 m_s}{K_1' m_s' + K_1 m_s} \quad (2-36)$$

$$B = \frac{K_1' m_s' R}{K_1' m_s' R + K_1 m_s R} = \frac{K_1' m_s'}{K_1' m_s' + K_1 m_s} \quad (2-37)$$

$$\text{其中,} \quad A + B = 1 \quad (2-38)$$

A 和 B 实际上是一种几率因子, 它们的大小表明水相和胶囊成核所占的分数, 所以如果按零级近似处理则总的粒子数 N。以及总的转化率 X 和聚合度 $\bar{P}_{NC}$ 可由下列表达式给出:

$$N_c = AN_{mc} + BN_{wc} \quad (2-39)$$

$$X = AX_m + BX_w \quad (2-40) \quad \bar{P}_{NC} = \frac{K_p M_{pc} N_c}{r_i} \quad (2-41)$$

在临界胶囊浓度以下进行聚合时, $A = 0$, $B = 1$, 在这种情况下, 只有水相成核。

$$N_c = N_{wc} \quad (2-42), \quad X = X_w \quad (2-43), \quad \bar{P}_{NC} = \bar{P}_{WNC} \quad (2-44)$$

当乳化剂浓度较高时, A 近似等于 1, B 近似等于 0, 则完全可以按只有胶囊成核来处理动力学问题。

实验与理论计算结果比较

实验结果与理论计算结果的比较见图 1 及表 1。由图可知在正常的单体浓度下所获得的实验结果与理论计算结果是比较符合的, 当单体浓度较低时, 实验结果与理论计算出的结果偏差较大, 这可能是单体浓度较低时, 聚合不符 Smith-Ewart 理论的“第二种情况”, 表 1 表明用本文的模型计算公式计算出的粒子数和聚合度与实际测得的数值非常接近而用 Smith-Ewart 理论计算出的粒子数比实验值大 2 ~ 3 倍, 用本文的模型计算公式计算出的 N 值与 Stannett 的实验结果的比较列于表 2 中, 可以看到我们计算出的结果与他们的实验结果也是很接近的。图 1-d 还表明本文的模型计算公式也比较符合在临界胶囊浓度以下所进行的聚合反应。实验结果说明本文所设想的成核模型及其模型计算公式是比较合理的, 在理论计算中我们使用了下列常数: $\epsilon_m = 5.84 \times 10^4$; $\epsilon_w = 4.1 \times 10^5$; $M_{ok} = 4.5 \times 10^{-20}$; $K_p = 19 \times 10^{14}$ 。关于这些数值的合理性将在下面讨论。

表 1 实验结果与理论计算结果的比较
Table 1 Comparision of experimental results with calculated results.

乳化剂浓度 Emulsifier concentration (g/100 ml. Water)	$\frac{W}{M}(V/V)$	实验上测得的 数均聚合度 Experimental degree of polymerization $N \times 10^{-4}$	理论上计算出的 数均聚合度 Caculated degree of polymerization $N \times 10^{-4}$	实验上测得的 粒子数 (粒子/毫升水) Experimental number of polymer particles (parti- cles/ml. Water) $N \times 10^{-15}$	用本文的模型公式 计算出的粒子数 (粒子/毫升水) Number of poly- mer particles cal- culated by our model equations (particles/ml. Water) $N \times 10^{-15}$	用 Smith-Ewart 理论计算出的粒子 数(粒子/毫升水) Number of poly- mer particles calculated by Sm- ith-Ewart theory (particles/ml. Water) $N \times 10^{-15}$
0.62	3.3	0.45	0.41	2.10	2.0	6.38
1	3.3	0.78	0.63	2.77	3.05	8.45
1.52	3.3	1.40	0.9	4.52	4.3	10.93
0.62	10	0.53	0.41	1.67	2.0	6.38

聚合条件(Polymerization condition): $I = 1.44 \times 10^5$ rad/h, 30°C .

表 2 理论计算结果与 Stannett 的实验结果的比较^[4]
Table 2 Comparision of calculated results with Stannett's experimental results

乳 化 剂 浓 度 Emulsifier concentration (Wt%)	Stannett 的实验结果 (粒子/毫升水) Stannett's experimental result(particles/ml. Water) $N \times 10^{-15}$	用 Smith-Ewart 理论计算 出的粒子粒(粒子/毫升水) Number of polymer parti- cles calculated by Smith- Ewart theory (particles/ml. Water) $N \times 10^{-15}$	用本文的模型公式计算 出的粒子数(粒子/毫升水) Number of polymer particles calculated by our model equation (particles/ml. Water) $N \times 10^{-15}$
0.67	2.12	5.02	1.84
1.30	3.27	7.25	3.43
2.0	3.42	9.55	4.88

N-粒子数(Number of polymer particles).

聚合条件(Polymerization condition): $I = 0.93 \times 10^5$ rad/h, 30°C .

讨 论

1. 关于 ϵ_m 和 ϵ_w

在第一种理想情况里, $\epsilon_m = (K_2/K_1)M_m = 0$, 在第二种情况下, 假定聚合物胶粒和胶囊表面有同样的捕获自由基的能力, 因此

$$\epsilon_m = (K_2/K_1)M_m = \left(\frac{d_p}{d_m}\right)^2 M_m \quad (2-45)$$

式中: d_m 和 d_p 分别表示胶囊和胶粒的平均直径, 而实际情况是介于两种情况之间更接近后者, 由方程(2-45)所予期的 ϵ_m 值是 10^4 数量级, 因为通常对于十二烷基硫酸钠而言, 在电解质溶液里, M_m 是 10^2 数量级, $(d_p/d_m)^2$ 也是 10^2 数量级。我们所使用的 ϵ_m 值是从实验上所获得的,

N_0 由方程(2-22)计算出的, 因此是实验值, 但是 $\epsilon_m = 5.84 \times 10^4$ 是接近理论上所予期的数值, 所以我们在理论计算中, 使用的 ϵ_m 的数值是比较合理的。

就水相成核的 ϵ_w 值而言, 还不能从理论上精确地计算出来, 但是显然 ϵ_w 比 ϵ_m 值大, 因为 $M_m^* > M_m$ 根据从临界胶囊浓度以下进行的聚合反应所获得的胶粒数, 由式(2-32)计算出 ϵ_w 值是 4.1×10^5 , 按这个 ϵ_w 值算出的理论曲线和临界胶囊浓度以下所得到的实验结果相符合的事实, 表明我们所使用的 ϵ_w 的数值亦是合理的。

2. 关于 K_p 和 K_t

分别按照 Smith-Ewart 理论和核-壳模型的计算公式计算了 K_p 值, 计算结果见表 3。在理论计算中我们使用了平均值 $K_p = 30$ 升/摩尔·秒, 按 Stockmayer 方程^[4]:

$$K_t = \left(\frac{ZK_p[M]}{P_N} \right)^2 \frac{1}{fR_i} \quad (2-46)$$

计算 K_t 常数。式中: $Z = 1.11$ ^[5]; R_i 为自由基产生速率; $[M]$ 为反应位置的单体浓度。计算出的 K_t 值和文献^[7]值相符, 这表明计算中所使用的 K_p 值是合理的。

表 3 计算出的 K_p 常数
Table 3 Calculated values of the propagation constants (K_p)

乳化剂浓度 (克/100 毫升水) Emulsifier concentration (g/100 ml. Water)	$\frac{W}{M}$ (V/V)	按 Smith-Ewart 理论计算出的 K_p (升/摩尔·秒) K_p value calculated by Smith-Ewart theory $K_p(1/\text{mol} \cdot \text{s})$	按核-壳模型计算出的 K_p (升/摩尔·秒) ^[6] K_p value calculated by core-shell model $K_p(1/\text{mol} \cdot \text{s})$
0.62	3.3	40.4	24.7
1	3.3	42.2	26.0
1.52	3.3	54	33.68
0.62	10	54.2	33.77
平均值 Average		48	30

表 4 计算出的 K_t 值
Table 4 Calculated values of the termination constants (K_t)

乳化剂浓度 (克/100 毫升水) Emulsifier concentration (g/100 ml. Water)	$\frac{W}{M}$ (V/V)	按 Smith-Ewart 理论计算 出的 K_t (升/摩尔·秒) K_t value calculated by Smith-Ewart theory (1/mol. s)	按核-壳模型计算出的 K_t (升/摩尔·秒) K_t value calculated by core-shell model (1/mol. s)
0.62	3.3	11×10^3	3.7×10^3
1	3.3	4.1×10^3	1.4×10^3
1.52	3.3	1.7×10^3	0.71×10^3
0.62	10	6.4×10^3	1.7×10^3

3. 关于 K 值

K 值与 M_0 有关, 与乳化剂浓度无关, 我们从实验上获得 K_p 值计算出 KM_0 值为 4.5×10^{-20} ,

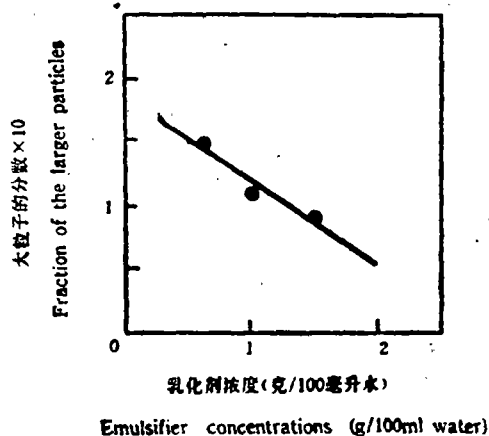
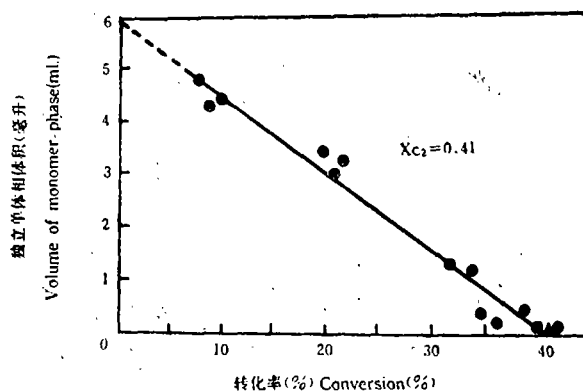


图2 大粒子的分数与乳化剂浓度的关系
Fig.2 Variation of fraction of the larger particles with emulsifier concentrations



聚合条件(Polymerization condition):
 $I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}$, 30°C , $W/M = 3.3$, $E = 1.52\%$
图3 独立单体相体积随转化率的变化
Fig.3 Variation of volume of monomer phase with conversion.

因为无论是水相成核还是胶囊成核,其粒子增长情况都一样(在有乳化剂存在下)所以, K_p 值近似相等,故在水相成核和胶囊成核部分都使用了同一个 $M_0 K_p$ 值。

4. 关于 B 值

B 值的定义见方程(2-37),很难从理论上精确地计算出,但是考虑到在反应初期两种成核方式所形成的粒子的大小是不同的,因此,假定在反应过程中没有粒子的凝聚发生,则在反应初期,由实验上测得的大粒子数目的百分数近似地等于 B 值,在不同乳化剂浓度下测得的大粒子的百分数表示在图 2 里。B 值只与乳化剂浓度有关。在理论计算中,我们使用了实验上测得的大粒子百分数作为 B 值,当乳化剂浓度较高时, B 值接近于 0,即水相成核可以忽略不计。

5. 关于第 II 阶段结束时的转化率 X'_{c2}

我们以 $X'_{c2} = 0.7$ (见图 1-a 和 b) 作为第 II 阶段结束时的转化率,当然这只是一个从实验中获得的近似值。目前还很难从理论上精确地计算出 X'_{c2} 的数值及其对应的时间 t'_{c2} 。

6. 关于 K_p 值

在计算 K_p 中使用了 $\phi_c = 0.61$ 和 $\rho = 0.96$, 它们是根据我们从实验上测得 $X_{c2} = 0.41$ (图 3) 和文献上报导的 X_{c2} 值 ($0.45^{[8]}$, $0.3^{[9]}$) 的平均值计算出的。

本工作曾得到张余庆同志,吉林大学沈家聪同志的指教,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] W. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3695(1948).
- [2] M. L. Corrin and W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc., 69, 683(1947).
- [3] M. Harada, M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi and S. Nagata, J. Polymer Sci., 16, 811(1972).
- [4] V. Stannett, H. Shiota, H. Garreau and J. L. Williams, J. Colloid Interface Sci., 71, 1, 130(1979).
- [5] J. W. Vanderhoff, J. Polymer Sci., 71, 1, 130(1979).
- [6] D. Williams, J. Polymer Sci., Part A-1, 8, 2617(1970).
- [7] D. Hummel, Angew. Chem., 75, 330 (1963).
- [8] B. M. E. Vanderhoff, R. F. Gould, POLYMERIZATION AND POLYCONDENSATION PROCESSES, Advances in Chem. Ser., 34, 18, Amer. Chem. Soc. Applied Publications, Washington, 1962,

[9] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, and E. J. Meehan, EMULSION POLYMERIZATION, 175, Interscience Publishers, INC., New York, 1955.

(1984年5月28日收到)

RADIATION-INDUCED EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE-II. KINETICS OF POLYMERIZATION REACTION

Zhang Wanxi Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The kinetic model equations of radiation-induced emulsion polymerization of styrene have been established, according to the nucleation model suggested in above paper. The monomer conversion in stage of region II for the polymerization reaction is given as follows:

$$X = AX_m + BX_w$$

Where A—fraction of micellar nucleation;

B—fraction of aqueous nucleation.

The curve of monomer conversion against polymerrization time, number of polymer particles and degree of polymerization calculated by these model equations are in agreement with the experimental results.

KEYWORDS Styrene; Radiation-induced emulsion polymerization; Kinetics of polymerization reaction.

附录 符号说明

[a] Mark-Houwink 方程指数 $[a_s]$ 一个肥皂分子占据的表面积, 厘米²/分子 $[A]$ 胶囊成核分数, $A = \frac{K_1 m_s}{K_1 m_s + K_1' m_s'}$ $[B]$ 水相成核分数, $B = \frac{K_1' m_s'}{K_1 m_s + K_1' m_s'}$ $[d_p]$ 粒子直径, 厘米 $[d_m]$ 胶囊直径, 厘米 $[f]$ 引发效率 $[K_v]$ $[36\pi/(1-\phi_c)^2 a_s^3 \rho^2]^{1/3}$ $[K_1]$ 由方程(2)定义的粒子形成速率常数, 毫升水/分子·秒 $[K_1']$ 由方程(3)定义的粒子形成速率常数, 毫升水/分子·秒 $[K_2]$ 由方程(4)(5)定义的速率常数, 毫升水/分子·秒 $[K_{tm}]$ 向单体转移的速率常数, 升/摩尔·秒 $[K_{tt}]$ 向链转移试剂转移的速率常数, 升/摩尔·秒 $[K_p]$ 增长速率常数, 升/摩尔·秒 $[K_t]$ 终止速率常数, 升/摩尔·秒 $[K_1'']$ 由方程(9)定义的速率常数 $[K_1''']$ 由方程(10)定义的速率常数 $[M]$ 单体浓度, 摩尔/升 $[M_0]$ 初如单体浓度, 克/毫升·水 $[M_p]$ 粒子内的单体浓度, 摩尔/升 $[M_m]$ 构成一个胶囊所需肥皂分子的数目 $[M_w]$ 单体分子量, 克/摩尔 $[M_{sw}]$ 溶解在水中的单体浓度, 摩尔/升 $[M_m']$ 构成一个“乳化剂集团”所需肥皂分子的数目 $[m_s']$ “乳化剂集团”浓度, 分子/毫升·水 $[N]$ 非活性聚合物粒子数, 粒子/毫升·水 $[N_1^*]$ 含有一个具有一个单体单元的聚合物自由基的胶粒数, 粒子/毫升水 $[N^*]$ 活性聚合物粒子总数 $[N_j^*]$ 含有一个具有 j 个单体单元的聚合物自由基的胶粒数, 粒子/毫升水 $[N_T]$ 聚合物粒子总数, 粒子/毫升水 $[N_A]$ Avogadro 常数, 分子/摩尔 $[P_w]$ 溶解在水中的活性聚合物浓度 $[P_j]$ 含有 j 个单体单元的非活性聚合物浓度, 分子/毫升水 $[P_N]$ 数均聚合度 $[P_w]$ 粘均聚合度 $[R_i]$ 自由基产生速率, 分子/毫升 $[r_i]$ 水相中自由基产生速率, 分子/毫升水 $[R \cdot]$ 水相中的自由基浓度, 分子/毫升水 $[S]$ 胶囊形成的有效乳化剂浓度, 分子/毫升水 $[S_{CMC}]$ 乳化剂的临界胶囊浓度, 分子/毫升水 $[S_i]$ 初始乳化剂浓度, 分子/毫升水 $[S_0]$ $S_i - S_{CMC}$ $[T_p]$ 胶粒内的链转移试剂浓度, 摩尔/升 $[\phi_c]$ 粒子内的单体重分数 $[\rho]$ 粒子密度, 克/厘米³ $[t]$ 时间 $[X]$ 总转化率 $[X_{c_2}]$ 单体相消失时的转化率 $[X_{c_2}']$ 反应第 II 阶段结束时的转化率 $[t_{c_2}']$ 反应第 II 阶段结束时的时间 $[Z]$ 细分系数。 $[\epsilon_m]$ $K_2 M_m / K_1$ $[\epsilon_w]$ $K_2 M_m' / K_1'$

角标 $[C]$ 临界值或恒定值 $[W]$ 水相成核部分 $[m]$ 胶囊成核部分