

乳液聚合阶段Ⅱ动力学研究的进展

骆 德 莘 府 寿 宽

(复旦大学材料科学系, 上海)

提要 本文简述了乳液聚合动力学研究的进展, 着重于澳大利亚Sydney大学Gilbert等在乳液聚合阶段Ⅱ动力学方面的研究概况。介绍了不同水溶性单体的小尺寸种子乳液体系的Smith-Ewart递推方程的求解方法及其解析解形式和乳液聚合动力学数据的处理。同时讨论了该研究的局限性。

关键词 乳液聚合、小尺寸种子乳液、动力学研究、Smith-Ewart递推方程

乳液聚合反应动力学的研究, 始于40年代末, Harkins定性地阐明了在水中溶解度很小的单体的乳液聚合反应机理^[1~3]。稍后, Smith和Ewart在Harkins研究的基础上提出了定量的理论, 并将聚合反应按平均每个乳胶粒中的自由基数 $\bar{n}$ 的大小分成三种情况。即 $\bar{n} \ll 1$, $\bar{n} = 1/2$ 和 $\bar{n} > 1$ 以及将聚合过程分成三个阶段, 即(Ⅰ) 乳胶粒生成阶段;

(Ⅱ) 乳胶粒生长阶段; (Ⅲ) 乳液聚合完成阶段^[4~6]。Smith和Ewart建立的这一理论为乳液聚合发展奠定了基础, 被后人视为经典。其后Gardon^[7,8]根据(Ⅱ)阶段的聚合反应转化率和时间的关系及乳液胶粒中的 $\bar{n}$ 的大小, 提出了快速终止和慢性终止的概念。并表明在快速终止时转化率和时间呈线性关系, 而在慢速终止时呈抛物线性关系。与Gardon不一样, Ugelstad用稳定态假定同样研究了慢速终止问题^[9]。此外, Stockmayer^[10]、O'Toole^[11]等从阶段(Ⅱ)的数学模型得到了完整的解析解形式。

70年代中期Min和Ray提出了一个包罗万象的描写乳液聚合动力学行为的数学模型^[12~14]。在这个模型中, 几乎所有可能影响乳液聚合动力学行为的因素都得到了应有的考虑, 并在部分单体取得了理论预计和实

验相一致的结果。然而, 终因引入参数过多, 使其有效性和可靠性受到了损害。

在同一时期, 澳大利亚Sydney大学以Gilbert和Napper为首的乳液聚合动力学研究小组(简称Gilbert组)集中致力于研究不同引发源(化学引发剂或 γ 辐照)引发的种子乳液体系的转化率和时间关系, 并根据实验事实提出一些适当的假设, 得到了Smith-Ewart递推方程的简洁的解析解形式, 进而直接得到了不同单体在一定条件下的动力学参数^[15~18]。80年代以来, Gilbert组的研究工作十分活跃, 引起了高分子科学界的注目。由于其研究方法简便、结果具有较好的可靠性, 因此, 这个组的工作已在乳液聚合反应动力学的领域中独树一帜。本文将集中介绍这个组在乳液聚合阶段(Ⅱ)动力学方面的研究工作。

一, 种子乳液的制备和阶段(Ⅱ)时反应转化率的测定

种子乳液制备的配方一般为^[15~17]: 100份单体, 200份水, 3.5份Aerosol MA (丁二酸二辛酯- α -磺酸钠盐), 适量的NaHCO₃,

和引发剂过硫酸钾。在氮气氛下使单体完全反应,然后用渗析法除去多余的乳化剂及水溶性杂质即可。种子乳液的尺寸分布,可用电子显微镜或超速离心法测得。阶段(I)的反应转化率用膨胀计法测定^[15,19];在已制备好的种子乳液中加入一定量的同一单体、水和乳化剂十二烷基硫酸钠后溶胀过夜,然后在某一待测温度时加入引发剂或放入辐照腔内。按时测定体积变化即可换算成某一时刻反应体系的转化率。

二, Smith-Ewart递推方

程的解和动力学参数

众所周知,乳胶粒子尺寸大小对聚合反应的动力学行为特别是终止机理有较大的影响。一般认为小尺寸乳胶体系,由于间隔(Compartmentalization)效应,乳胶粒内的双基终止速率与自由基在乳胶粒中的扩散速度无关。因此,本文中所介绍的体系均为小尺寸(未溶胀乳胶粒子的平均半径 $\bar{R} < 50\text{nm}$)乳液体系。

1. 水溶性较差的苯乙烯体系的动力学行为

有关苯乙烯的乳液聚合动力学行为已有不少报道,大多认为其在阶段(I)中符合Smith-Ewart经典理论中的第二种情况,即每个乳胶粒内的平均自由基数 $\bar{n}$ 为 $1/2$ ^[20~23]。尤其是Gardon,曾在忽略自由基从乳胶粒中脱附的假定下对该体系进行过深入的研究,得到了同样结论^[24]。

Gilbert组对苯乙烯体系的研究采用了小尺寸种子乳液,巧妙地避开了阶段(I),直接测定阶段(II)的动力学参数。从Smith-Ewart递推方程可直接求得转化率的表达式^[15]:

$$\begin{aligned} dN_i/dt = & \rho[N_{i-1} - N_i] + K[(i+1)N_{i+1} \\ & - iN_i] + C[(i+2)(i+1)N_{i+2} \\ & - i(i-1)N_i] \quad i=0, 1, 2, \dots \quad (1) \end{aligned}$$

式中 $\rho = \rho'/N_c$, ρ' 自由基进入乳胶粒的速率常数, N_c 单位体积中的乳胶粒子数; $K = K_{ex}/N_A v^s$, K_{ex} 自由基从乳胶粒中脱附的速率常数, N_A 阿佛伽德罗常数, v^s 溶胀后乳胶粒子的体积; $C = K_e/N_A v^s$, K_e 乳胶粒中双基终止的速率常数; N_i 为具有 i 个自由基的乳胶粒子的集居数, 且有 $\sum_{i=0}^{\infty} N_i = 1$ 。

由方程(1)和条件 $N_i(i \geq 3) = 0$, $dN_2/dt = 0$, 可得到:

$$\begin{aligned} dN_0/dt = & -\rho N_0 + KN_1 + 2\rho CN_1 \\ & \times (\rho + 2K + 2C)^{-1} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dN_1/dt = & \rho N_0 - (\rho + K)N_1 + 2\rho KN_1 \\ & \times (\rho + 2K + 2C)^{-1} \quad (3) \end{aligned}$$

考虑到间隔效应, 即在同一乳胶粒中的两个自由基的碰撞可在瞬间完成, 则可假定 $\rho \ll C$, $K \ll C$, 由此得:

$$dN_0/dt = -\rho N_0 + (\rho + K)N_1 \quad (4)$$

$$dN_1/dt = \rho N_0 - (\rho + K)N_1 \quad (5)$$

从方程(4)、(5)及初始条件 $N_1(t=0) = 0$, $N_0(t=0) = 1$, 可得到 N_0 , N_1 的表达式:

$$\begin{aligned} N_0(t) = & [1/(K + 2\rho)]\{(\rho + K) \\ & + \rho \exp[-(K + 2\rho)t]\} \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_1(t) = & [\rho/(K + 2\rho)]\{1 \\ & - \exp[-(K + 2\rho)t]\} \quad (7) \end{aligned}$$

在阶段(II), 转化率和时间的关系为^[25,26]:

$$dP/dt = \frac{K_p N_c C_M M_0 \bar{n}(t)}{N_A n_M^0} = A \bar{n}(t) \quad (8)$$

式中 K_p 自由基增长速率常数, n_M^0 单体的初始量, M_0 单体分子量, C_M 乳胶粒内的单体浓度。

$$\therefore \quad \bar{n}(t) = \sum_{i=0}^{\infty} i N_i(t) = N_1(t) \quad (9)$$

$$\therefore \quad P(t) = A \int_0^t \bar{n}(t) dt = A \int_0^t N_1(t) dt \quad (10)$$

$$\therefore \quad P(t) = [A\rho/(K + 2\rho)^2]\{(K + 2\rho)t$$

$$+ \exp[-(K+2\rho)t] - 1\} \quad (11)$$

在 t 较大时, $\exp[-(K+2\rho)t] \rightarrow 0$, 则

$$P(t) = \frac{A\rho}{K+2\rho} t - \frac{A\rho}{(K+2\rho)^2} \quad (12)$$

式 (12) 可写成

$$P(t) = at + b \quad (13)$$

$$\therefore \rho = -a^2/Ab, K = -a(A-2a)/Ab,$$

$$\bar{n}_{\text{稳态}} = a/A \quad (14)$$

式 (11)、(12) 可定量描述阶段 (I) 苯乙烯单体在反应进程中转化率和时间的关系。

值得指出的是当 t 较大时, 实验所得到的转化率与时间确呈线性关系, 与式 (13) 相符 (图1)。

在式 (8) 中常数项 A 中各参数均为已知, 可从实验所测得的 $P(t)$ 值直接用最小二乘法得到曲线线性部分的截距 b 和斜率 a , 进而得到动力学参数 ρ 、 K 和 $\bar{n}_{\text{稳态}}$ (表1)。很明显, 对于苯乙烯体系 (小尺寸乳胶粒子体系), 只有 $[I]$ 足够大时成立 $\rho \gg K$, 则 $\bar{n}_{\text{稳态}} = 1/2$ 或者接近 $1/2$; 而当必须考虑到 K 值大小即 $[I]$ 低于 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

时, 体系的动力学行为不再属于 Smith-Ewart 的 Case (II) (即 $\bar{n}_{\text{稳态}} = 1/2$), 而是归属于 Case (I) ($\bar{n}_{\text{稳态}} \ll 1$) (图2)。因此, 这个首次见诸于报道的 K 值的测定具有相当重要的意义, 它不仅表明即便是在苯乙烯这样水溶性小的单体的聚合中仍然存在自由基的脱附现象, 而且其数值大小直接影响到体系的动力学行为的归属。

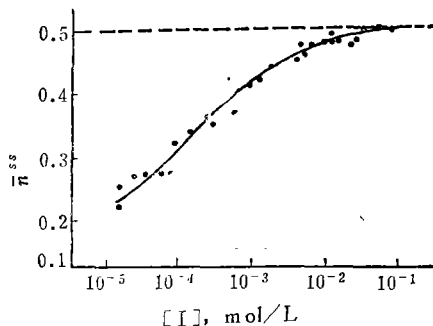


图2 $\bar{n}_{\text{稳态}}$ 和 $[I]$ 关系

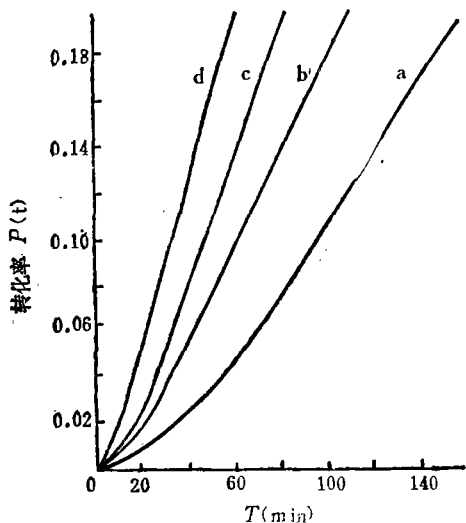


图1 转化率和时间关系

(a) $[I] = 0$; (b) $[I] = 2 \times 10^{-5}$; (c) $[I] = 6 \times 10^{-5}$; (d) $[I] = 3 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$

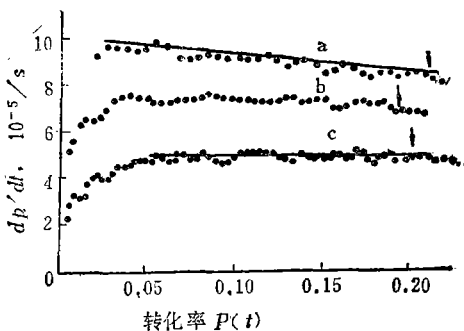


图3 dP/dt 和 $P(t)$ 关系

(a) $[I] = 8.3 \times 10^{-5}$; (b) $[I] = 9.5 \times 10^{-4}$; (c) $[I] = 5.4 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$; 箭头指处为阶段 (II) 的结束点

根据 Smith-Ewart 理论, 在阶段 (II) 快速终止时 dP/dt 应为常数 (式8), 因此, 很容易从 $dP/dt \sim P$ 图中得出第三阶段的起始点 (图3) 在 $P = 20\%$ 左右。

表 1 50℃时苯乙烯种子乳液聚合阶段

(II)动力学参数 ($N_c = 4.9 \times 10^{15}$ 个/L)

编号	[I] (mol/L)	稳态速率* (分子数/每个粒子·秒)	$\bar{n}$ 稳态	$\rho \times 10^4$ (秒 ⁻¹)	$K \times 10^3$ (秒 ⁻¹)	自由基捕获效率 (%)
1	8.33×10^{-2}	737	0.50	383	—	1
5	2.2×10^{-2}	710	0.48	112	—	2
10	6.9×10^{-3}	719	0.48	117	—	4
15	1.3×10^{-3}	631	0.42	32	1.47	8
20	2.4×10^{-4}	545	0.37	16	1.34	15
25	3.7×10^{-5}	403	0.27	7.1	—	31
29	0	233	0.16	2.6	—	—

* 单位为分子数/每个粒子·秒。

此外,由于存在自由基脱附现象,所以引入命运(fate)参数 α : $\alpha = +1$ 表示脱附自由基将全部重新进入乳胶粒子; $\alpha = -1$ 表示脱附自由基不再进入乳胶粒子。就苯乙烯体系而言, $\alpha = -1$ 时 K 值与松弛法(γ -辐照)最相接近^[19,27]。作为化学引发体系的佐证, γ -辐照数据进一步证实了数据的可靠性(表2)^[19]。从 γ -辐照实验数据可得到 K_p 的表达式:

$$K_p(\text{L/mol} \cdot \text{s}) = 10^{7.1 \pm 0.5}$$

$$\times \exp[-(29 \pm 3 \text{ kJ/mol})/RT] \quad (15)$$

其活化能和经典报道值25~50 kJ/mol^[28]基本相符。

表 2 不同引发源所测 K 、 ρ 值比较*

(50℃)

参 数	化学引发源	γ -辐照
$K(10^{-3}/\text{s})$	1.1 ± 0.3	1.2 ± 0.1
$\rho_0(10^{-4}/\text{s})$	2.7 ± 0.6	2.3 ± 0.5

* 均为同一种子乳液; $N_c = 4.9 \times 10^{16}$ 个/L。

由此,我们可以认为对苯乙烯体系作 $\rho \ll C$ 、 $K \ll C$ 是合理的,它不仅使繁杂的数学处理变得简便、得到与实验相符的表达式(式12、13与图1),而且结果与经典值偏差不大。因此,上述假定被认为是一合理的简

化手段。

2. 水溶性较大的甲基丙烯酸甲酯体系的动力学行为

对甲基丙烯酸甲酯(MMA)体系的研究和对苯乙烯体系一样是一个相当活跃且结论不尽相同的领域,主要是Trommsdorff效应和乳胶粒子尺寸间关系^[29~31]。考虑到MMA单体较大的水溶性以及阶段(II)中可能出现的 Trommsdorff 效应,上节中所用的简化方法已不能适用,必须另辟捷径。从 Smith-Ewart 递推方程(式1)出发,很容易得到递推方程的另一形式^[32,33]:

$$d\bar{n}/dt = \rho - K\bar{n} - 2C(\bar{n}^2 - \bar{n}) \quad (16)$$

当 $\bar{n}$ 较大时(图4), $\bar{n}^2 - \bar{n} \cong \bar{n}^2$, 成立

$$d\bar{n}/dt = \rho - K\bar{n} - 2C\bar{n}^2 \quad (17)$$

代入 $\rho = \rho_A + \alpha K\bar{n}$ 和令 $\alpha = +1$ 则式(17)可写为:

$$d\bar{n}/dt = \rho_A - 2C\bar{n}^2 \quad (18)$$

式(18)、(8)结合,代入初始条件后很容易求得 $P(t)$ 的表达式:

$$P(t) = A \left(\frac{\rho_A}{2C} \right)^{1/2} t - \frac{A}{2C} \ln 2 \quad (t \text{ 较大时}) \quad (19)$$

当 t 不是很大时, $P(t)$ 的另一形式为:

$$P(t) = at + b + \hat{C}t^2 \quad (20)$$

如果 α 并非为+1,则式(18)应为:

$$d\bar{n}/dt = \rho_A - (1 - \alpha)K\bar{n} - 2C\bar{n}^2 \quad (21)$$

同样也可与式(8)结合,得到 $P(t)$ 的解析解形式。

将实验数据按式(20)可得到MMA体系的部分动力学参数(表3)。为了验证命运参数 α 是否为+1,又按式(21)的解析解形式求得了MMA体系的动力学参数(表4)。所得结果证明 α 并非为+1,而是趋近于+1,用 γ -辐照松弛法则得到 $\alpha_R = 0.87 \pm 0.11$ ^[16]。 α 不等于+1是因为MMA较大的水溶性致使 K 值较大($K > C$),同时也由于Trommsdorff效应的存在使 C 值变小,这样使得脱附的自由基有可能异相终止,所以 α_c 只是趋向+1。

表 3 50℃时MMA种子乳液体系阶段
(Ⅱ) 动力学参数(SL003)

编号	[I] (mol/L)	$a(\times 10^2 \text{g})$	$b(\times 10^2 \text{g/min})$	$\hat{C}(\times 10^4 \text{g/min}^2)$	$\rho_0(\times 10^3/\text{s})$	自由基捕获效率(%)
R9	1.01×10^{-2}	-8.94	8.65	16.5	101	35
R10	4.61×10^{-3}	-2.10	6.64	8.68	46	35
R5	1.40×10^{-3}	-4.67	3.78	3.75	21	50

表 4 50℃时MMA种子聚合乳液体系
动力学参数(SL015, $K=0.033\text{cm/s}$)

编 号	时 间 (min)	ρ_0 ($\times 10^4 \text{s}^{-1}$)	$C(\times 10^3 \text{s}^{-1})$	K_t ($\times 10^4 \text{L/mol}\cdot\text{s}$)	$(1-\alpha)K$ ($\times 10^4/\text{s}$)
RG5	10.5-30.5	3.77	7.38	3.66	13.2
	40.5-60.5	4.31	6.30	3.65	0
	70.5-80	0	0.551	0.308	0
RG7	10.5-20.5	2.41	11.5	5.49	0
	30.5-40.5	3.26	7.74	4.52	0.88
	50.5-60.5	3.66	4.27	2.46	0
RG8	10.3-20.5	2.90	7.81	3.77	0
	30.5-40.5	4.28	6.15	3.58	0
	50.5-60.5	1.28	2.56	1.47	2.96
RG9	10.5-20.5	7.29	12.9	6.18	0
	30.5-40.5	7.80	7.16	4.17	0
RG10	7.5-20.5	2.00	6.63	3.03	16.1
	27.5-40.5	2.71	9.17	5.02	0
	47.5-60.5	22.3	0.988	0.573	10.3
	67.5-80.5	10.2	2.78	1.59	18.5
RG11	7.5-20.5	1.01	5.43	2.47	16.3
	27.5-40.5	2.39	7.43	4.09	0
	47.5-60.5	1.88	4.90	2.84	1.60
	67.5-80.5	6.50	2.68	1.53	2.79
RG12	7.5-20.5	1.21	3.03	1.38	24.9
	27.5-40.5	11.3	0.110	0.060	83.4
	47.5-60.5	20.5	0.028	0.016	104
	67.5-80.5	2.16	2.45	1.42	0.73
RG13	7.5-20.5	3.68	7.40	3.40	7.60
	27.5-40.5	3.85	5.87	3.27	0.03
	47.5-60.5	5.06	4.86	2.82	4.60
	67.5-80.5	5.00	2.70	1.54	3.90

从 α 值的测定(尽管未得到确定的 α_c 值)可以说明, 由于实际聚合体系与理想体系或者

说是假想体系间的区别, 所谓命运参数的选择, 不能局限于+1、-1、0这样几个极限值。当然, 从得到的动力学参数 K_p 值来看, 对MMA体系来说 α_c 定为+1, 还是可行的(表5)。

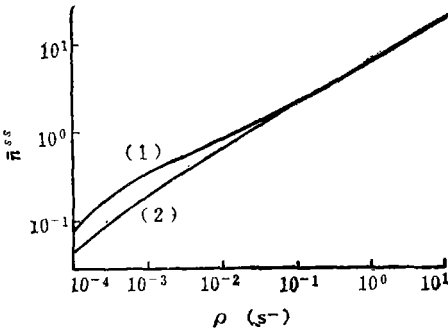


图 4 R_p 随 ρ 变化关系图
 ρ 变化范围 $10^{-4} \sim 10(\text{s}^{-1})$; (1)式(16)完整
计算值; (2)式(17)计算值

表 5 K_p 值的比较

Gilbert组(L/mol·s)	文献值(L/mol·s)
$790 \pm 190^{[34]}$	$580 \pm 60^{[35]}$
	550 ^[36]
	515 ^[37]

3. 水溶性较小的丙烯酸丁酯的动力学行为

在上二节中, 我们可看到, 不同性质的单体要用不同的方法来求得 Smith-Ewart 递推方程解析解, 进而从实验数据得到能较好地描述该体系的动力学行为的参数。由于同一体系不同编号的实验可能产生的偶然误差, 所以得到的参数都存在着一个较大的变化范围(表2、5、6)。由此可见对同体系的动力学参数进行适当的数学处理(如迭代法), 以尽量减小获得参数过程中带来的各种偶然误差。近年来, Gilbert组在丙烯酸

丁酯(BA)的动力学参数的获得中首次报道了这方面的工作,其数学处理过程如下^[17]:

(1) 用最小二乘法对实验数据处理得到式(19)中的斜率 a 和截距 b 。

(2) 设立在物理、化学概念上合理的 K_p 数值范围,如设其范围在100~1200 mol/L·s取12个值,因 a 可取 ± 1 、0三个值,故可得到36组 $K_p(i)$ 、 $a(i)$ 。

(3) 对高浓度引发剂的实验数据,通过表达式:

$$C = -\frac{A}{2b} \ln 2, \rho_A = 2C(a/A) \quad (22)$$

求得对应 $K_p(i)$ 、 $a(i)$ 的 $\overline{C_1}$ 和 $\overline{\rho_{A1}[I]}$ 。

(4) 将上述 $\overline{C_1}$ 代入低浓度引发剂的同一体系不同编号的实验数据组,求得 $K(i)$ 和 $\rho_A(i)$ 进而得到 $\overline{K_1}$ 。

(5) $\overline{K_1}$ 反代回高浓度引发剂的实验数据组重新得到 $\overline{C_2}$ 。

(6) 将 $\overline{C_2}$ 代到所有不同引发剂浓度的数据组,得到新的 $\overline{K}$ 值。然后反复进行迭代运算,直到无明显偏差的 $\overline{K}$ 、 $\overline{C}$ 值找到为止。

(7) 重复(3)~(6),可得到所有 $K_p(i)$ 、 $a(i)$ 的对应 K 、 C 和 $\rho_A[I]$ 值。

(8) 对 γ -辐照松弛法实验得到的实验数据代入上述得到的 K 、 C 值,通过对式(1)的稳态处理,由

$$\overline{n}_{\text{稳态}} = \overline{n}_{\text{计算}}(\rho_i, K, C) \quad (23)$$

得到 ρ_i 、 K 、 C 值^[32]。

(9) 将(8)得到的不同 $K_p(i)$ 、 $a(i)$ 组的 ρ_i 、 K 、 C 值代入 $P(t)$ 的完整解析解函数,得到 $P(t) \sim t$ 曲线中最符合实验曲线(指松弛法得到的 $P(t)$ 曲线)的动力学参数视为该体系的 K_p 、 a 、 ρ_i 、 K 和 C 值(见图5)。

以上述数学处理法对丙烯酸丁酯的实验数据进行迭代运算,得到较为准确的动力学数据(表6)。同时对甲基丙烯酸丁酯(mBA)的实验数据^[38]进行了重新处理,同样得到了令人满意的结果(表6)。

三、方法的局限性

从上述Smith-Ewart递推方程的解和动力学参数的获得中可以看到,在小尺寸乳液体系(未溶胀粒子平均半径 $\overline{R} < 50\text{nm}$)中,由于间隔效应,对苯乙烯体系可令 $\rho \ll C$ 、 $K \ll C$,从而很快就能得到简洁的 $P(t)$ 函数式(式11);对 $\overline{n}_{\text{稳态}}$ 较大的(大于1)MMA体系,则可从另一形式的Smith-Ewart方程(式16)求得 $P(t)$ 解析解形式;

表6 经数学处理后得到的动力学参数及其对比(50℃)

参 数	BA	mBA*(未统一处理)	mBA(统一处理)
乳胶粒径 $\overline{R}(\text{nm})$	70	39.5	39.5
$[I]$ 范围(mol/L)	$10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$
$\overline{n}_{\text{稳态}}$ 范围	3~9	0.3~1.7	0.3~1.7
$K_p(\text{L/mol}\cdot\text{s})$	450	600 ± 100	600
$K(1/\text{s})$	3×10^{-3}	$(7 \pm 4) \times 10^{-3}$	7×10^{-3}
$C_M(\text{mol/L})$	3.2	3.75 ± 0.1	3.8
转化率 $P_w(\%)$	60	60	60
$C(1/\text{s})$	5×10^{-4}	$(3.3 \pm 2.0) \times 10^{-3}$	3×10^{-3}
$K_t(\text{L/mol}\cdot\text{s})$	0.75×10^{-3}	1×10^{-3}	1.0×10^{-3}
a_c	0.5~1	0.5~1	0.5~1
$\rho(1/\text{s})$	3×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}
$[M]_{\text{水相}}(\text{mol/L})$	6×10^{-3}		3×10^{-3}

* 本栏参数出自文献[38]。

为了减小误差,又可在上述二者的基础上引入迭代法,提高所得动力学参数的可靠性。很明显,后者是一种值得推广的数据处理方法。使人不解的是在运用迭代法得到较为准确的动力学参数时,忽略了命运参数 α_c (表6)。Gilbert等在解释MMA体系中 α_c 只是趋近1时认为此是异相终止存在的缘故^[16],既然如此,那么作为表征脱附自由基异相终止命运的参数 α_c 值的测定势必有助于MMA单体的动力学行为的解释。由此,可靠地获得 α_c 值应该是十分必要的。在同一篇报道中,作者还在 $P(t) \sim t$ 关系式中引入了二次项(式20)以充分地实验数据相拟合,但却未给出二次项系数 $\hat{C}$ 的物理意义,似乎给最后动力学参数的获得蒙上了一层面纱。近来,我们通过严格的求解方式和适当的合理近似相结合,导出了二次项系数 $\hat{C}$ 的表达式,使其有了明确的物理意义,并通过适当的数学处理方法得到了MMA体系的 α_c 值,合理解释了脱附自由基的动力学行为^[39]。

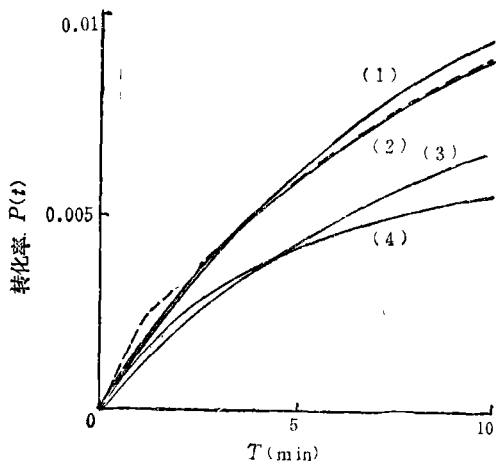


图5 γ -辐照松弛数据模拟图

- (1) $\alpha = -1$, $K_p = 320 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, 计算曲线;
 (2) $\alpha = +1$, $K_p = 440 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, 计算曲线;
 (3) $\alpha = -1$, $K_p = 300 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, 计算曲线;
 (4) $\alpha = +1$, $K_p = 400 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, 计算曲线;
实验曲线

从Gilbert组的研究工作者,第(II)阶段的动力学研究还仅仅在小尺寸乳液体系内的文章。众所周知,当乳胶粒子尺寸增大后(如 $\bar{R} > 100 \sim 150 \text{ nm}$),无疑会在一定程度上使双基终止速率常数 C 受到影响,因此,就必须考虑原本在小尺寸体系不用考虑的自由基在乳胶粒中扩散速度的影响,同时由于乳胶粒子尺寸的增大,乳胶粒子总表面积减小,对 ρ 的影响也必须加以考虑;此外,脱附速率 K 也应重新加以考察。因此,在这种情况下同一苯乙烯体系恐怕就不能成立 $K \ll C$ 和 $\rho \ll C$ 的假设,其求解方法也得重新研究以找出一种新的符合实验事实的简化手段。由此而论,大尺寸的乳液聚合的Smith-Ewart递推方程的简法求解法和动力学数据的直接获得,还有待于探索。

尽管乳液聚合动力学研究已持续了40年,但其深度和广度都远远跟不上工业生产需要,因此,这方面研究将无疑会促进乳液聚合工业的发展。

参 考 文 献

- [1] Harkins W. D., *J. Chem. Phys.*, 1945, 13, 381.
- [2] Harkins W. D., *J. Chem. Phys.*, 1946, 14, 47.
- [3] Harkins W. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1428.
- [4] Smith W. V. and Ewart R. H., *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 592.
- [5] Smith W. V., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3695.
- [6] Smith W. V., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 4077.
- [7] Gardon J. L., *J. Polym. Sci., part A-1*, 1968, 6, 665.
- [8] Gardon J. L., *J. Polym. Sci., part A-1*, 1968, 6, 637.
- [9] Ugelstad J., Mork P. C. and Aasen J. O., *J. Polym. Sci., part A-1*, 1967, 5, 2281.
- [10] Stockmayer W. H., *J. Polym. Sci.*, 1957, 24, 314.
- [11] O'Toole J. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 1291.
- [12] Min K. W. and Ray W. H., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 1974, c11, 177.
- [13] Kin K. W. and Ray W. H., *ACS Symp.*

- Sci.*, 1978, 24, 369.
- [14] Min K. W. and Ray W. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 89.
- [15] Hawket B. S., Napper D. H. and Gilbert R. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1980, 76, 1323.
- [16] Ballard M. J., Napper D. H. and Gilbert R. G., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 3225.
- [17] Maxwell I. A., Napper D. H. and Gilbert R. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1987, 83, 1449.
- [18] Gilbert R. G. and Napper D. H., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1983, c23, 127.
- [19] Lansdowne S. W., Gilbert R. G., Napper D. H. and Sangster D. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1980, 76, 1344.
- [20] Blackley D. C., "Emulsion Polymerization", Applied Science, London, 1975.
- [21] Vanderhoff J. W., in "Vinyl Polymerization", Ed. G. E. Hamm, New York, part 2, Chap. 1, 1969, 1.
- [22] Ugelstad J. L. and Nansen F. K., *Rubber Chem. Technol.*, 1976, 46, 536.
- [23] Gardon J. L., in "High Polymers", Ed. Schildknecht C. E. and Skeist I., Wiley, New York, Chap. 6, 1977, 29.
- [24] Gardon J. L., *J. Polym. Sci., part A-1*, 1968, 6, 2859.
- [25] Hawket B. S., Napper D. H. and Gilbert R. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1975, 71, 2288.
- [26] Hawket B. S., Napper D. H. and Gilbert R. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1977, 73, 690.
- [27] Whang B. C. Y., Napper D. H., Ballard M. J. and Gilbert R. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1982, 78, 1117.
- [28] Brandrup J. and Immergut E. H., "Polymer Handbook", Wiley, New York, 2nd Edn., 1975, II-50, 51.
- [29] Trommsdorff E., Köhle H. and Lagally P., *Makromol. Chem.*, 1948, 1, 169.
- [30] Zimmit W. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, 1, 323.
- [31] Friis N. and Hamielec A. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 251.
- [32] Ballard M. J., Gilbert R. G. and Napper D. H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1981, 19, 533.
- [33] Birtwistle D. T. and Blackley D. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1981, 77, 413.
- [34] Ballard M. J., Gilbert R. G., Napper D. H., Pomery P. J. and O'Donnell J. M., *Macromolecules*, 1984, 17, 504.
- [35] Mackay M. H. and Melville, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 45, 323.
- [36] Bresler S. E., Kazbekov E. M. and Shadrin V. N., *Makromol. Chem.*, 1974, 175, 2875.
- [37] Schulz G. V., Henrici-Olive G. and Olive S., *Z. Phys. Chem., (Frankfurt am Mainz)*, 1960, 27, 1.
- [38] Halnan L. F., Napper D. H. and Gilbert R. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, 80, 2851.
- [39] 万洪和等,《高分子合成—聚合反应与机理学术论文报告会》预印集,南京,1988,73~78.

Advances in the Kinetic Study on Emulsion

Polymerization Interval II

Luo Dexin and Fu Shoukuan

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

Summary This paper reviewed the advances in the kinetic study on emulsion polymerization, mainly the research works on Interval II done by Gilbert. It also introduced in this paper the kinetic treatments and solutions of the Smith-Ewart generalized equation for the small particle size latex systems with monomers of various water solubilities. The limitations of the treatment were discussed.

Key words Emulsion polymerization, Small particle size seeded latex, Kinetic study, Smith-Ewart generalized equation