

聚合物胶乳的立体稳定性

余 钢* 张 开

(成都科技大学高分子研究所, 成都, 610065)

摘要 本文首先叙述了影响聚合物胶乳稳定性的各种效应, 然后着重介绍了立体稳定的基本原理。

关键词 聚合物胶乳、稳定、立体

一、前 言

在乳液聚合体系中, 胶乳粒子能否稳定地分布在介质中形成处于热力学亚稳状态的聚合物乳液, 决定于它们所处的条件。聚合物乳液承受外界因素对其破坏的能力称作聚合物乳液的稳定性^[1]。

在聚合物乳液体系中, 每个胶乳粒子都含有许多条大分子链, 其分子量大约在 $10^5 \sim 10^7$ 范围之内。粒子尺寸范围一般在 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间, 这个尺寸刚好落在胶体颗粒粒度范围之内, 故又常称为“高聚物胶体”。从胶体意义上讲, 稳定的聚合物乳液应当理解为无数聚合物乳胶粒各自作布朗运动的一个单元, 能够长期悬浮在介质中的胶体体系。胶乳分散体系的胶体行为与粒子的表面性质有直接的关系, 而粒子的表面性质又依赖于合成方法:

(1) 在水基聚合、皂化或无皂化的情况下, 由引发剂引入的离子基团位于粒子的表面。当使用混合引发剂时, 可以形成两性的表面。

(2) 加入的乳化剂可以吸附在粒子的表面, 在某些情况下, 可以直接接枝到粒子表面。

(3) 非离子型聚合物和聚电解质也可以吸附或接枝到粒子表面。

当胶乳粒子分散在相对介电常数较高的介质(例如水)中, 粒子表面的酸碱基因以离子形式存在, 离子化程度取决于表面基团的 PK_a 和 PK_b 值以及分散介质的pH值。显然, 我们可以制备各种各样的胶乳粒子, 如图1所示^[2]。

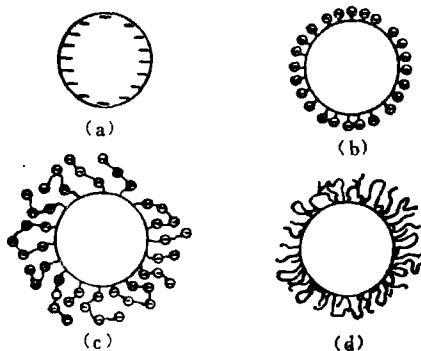


图 1 几种胶乳粒子示意图

(a)光滑; (b)短离子键; (c)长离子键;
(d)长非离子键



学研究院工作。

余 钢 生于1965年。1986年毕业于天津大学应用化学系高分子化工专业, 获工学学士学位。同年考入成都科技大学高分子研究所, 从事高分子界面化学方面的研究, 1989年毕业并获工学硕士学位。现在四川省林业科

* 现在四川省林业科学研究院(成都)工作。

根据胶乳粒子的表面性质,可以归纳出支配胶乳粒子稳定性的五种效应:

(1) 静电效应 (electrostatic effect): 产生于游离的表面基团——通常为斥力,但是当粒子具有相反的电荷时,则产生静电引力,这种效应依赖于电解质浓度。

(2) 立体效应 (steric effect): 产生于粒子表面吸附或接枝的大分子链的几何形状和构型——也可包括聚电解质的电荷效应 (charge effect)。这样,效应可以是斥力或引力,一般依赖于温度和电解质浓度。

(3) 引力效应 (attractive effect): 产生于运程分散力,即范德华引力,实际上是由于构成粒子的大分子的密度和极性与分散介质不同所致。一般与温度和电解质无关。

(4) 溶剂化效应 (solvation effect): 产生于溶剂分子在界面或大分子附近的排列,即在粒子的表面形成了具有一定厚度的溶剂化层。

(5) 界面效应 (interface effect): 产生于粒子与介质间的界面能,它是粒子聚集的推动力。界面张力越大,乳液越不稳定。

本文将着重讨论上述第二种效应。

二、立体稳定的 聚合物胶乳

水溶性聚合物,特别是吸附在固-液界面上的聚合物和非离子型表面活性剂,可以以许多不同的方式影响胶乳的稳定性。吸附物质的加入,会对粒子产生立体稳定作用 (steric stabilization) 或架桥絮凝 (bridging flocculation), 这取决于一些参数,如添加的量和方法、添加剂的分子量。如果改变吸附的大分子链所在的分散介质的亲合力,或加入自由的可溶性聚合物,则立体稳定的胶乳会发生反向凝聚 (reversibly flocculated)。

1. 立体稳定性与静电稳定性的比较^[2,3]

在非水介质中,静电稳定作用起不到什么效果,而在水介质中,也有一定的局限性——对多价离子的敏感性,即著名的限制效应 (restrictive effect)。至今还没有完全弄清楚,为什么在高体积分数下失去稳定性。立体稳定性对各种介质都是有效的,在水介质中,立体稳定的胶乳,其粘度及对电解质的敏感性一般比静电稳定体系要低,在很高的体积分数下也能保持较好的稳定性,并且冷冻-融化稳定性和机械稳定性也要更好些。因此,立体稳定作用广泛用于涂料、粘合剂、油墨工业以及食物、水处理等工程,也应用于生物材料^[4]。

2. 立体稳定作用的机理^[2,3,5~8]

立体稳定的聚合物胶乳是靠加入可溶性的长链非离子型聚合物分子来达到的,在这些长链大分子中,只有少数链段可以吸附或锚结到粒子的表面,其余的分子溶于介质中,形成被溶剂溶胀的无规线团 (见图2)。稳定性是由于聚合物链段与溶剂的混合自由能发生了改变,当两个界面层靠近时,外层分子链开始重叠 (这种现象与浓度增加是等效的), 在良溶剂中相互作用的熵和焓对体系的自由能贡献都是正值。体系的自由能可认为是发生凝聚的能垒,这种影响也被称为渗透效应 (osmotic effect)。另一方面,随着粒子间距越来越小,体系自由能增加,则大分子在空间的排列受到限制,空间构象要减少,这种影响称为体积限制效应 (volume restriction effect)。通常,渗透效应更重要,但是,在 θ 条件下,渗透效应很小,体积限制效应占优势,所以,立体稳定作用在一定条件下可以消除静电稳定作用中的第一最小值,从而阻止粒子的聚集 (见图3)。

对于良好的立体稳定作用,应具备两个基本的条件:(1) 粒子之间存在完整的界面层,以致于稳定剂不能从粒子相互作用的侧面流出。(2) 稳定剂分子在粒子表面的吸附作用是强烈的,以致于在相互作用区内不

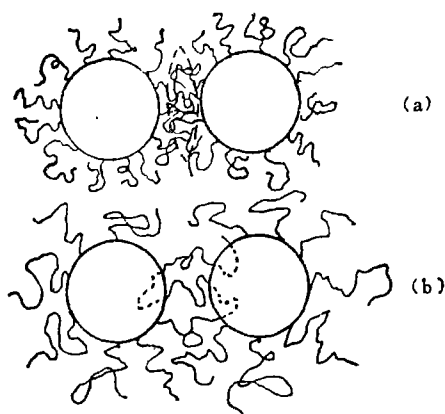


图 2 被长链分子包围的
胶乳粒子示意图

- (a) 虚线区内高浓度生产渗透效应
(b) ——链太长产生体积限制效应

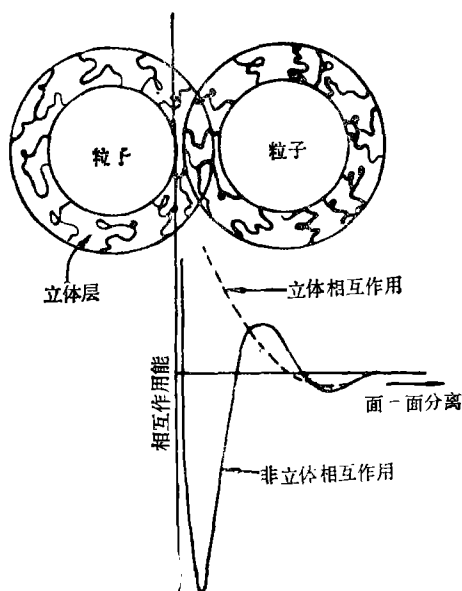


图 3 立体相互作用定性示意图

能发生解吸。另外，粒子表面吸附层的分子链密度不足以屏蔽基本胶乳粒子之间的范德华引力，所以，一个附加的条件就是吸附层的厚度要大于范德华引力的有效作用范围。

3. 具有立体稳定作用的大分子类型

可溶性均聚物有时可作胶乳的稳定剂，

但是不具有良好的稳定性所必须的强烈的不可逆吸附作用。含有巯液基团的无定型分子，对于促进吸附作用更有效。例如无定型稳定剂一般是烷基醇和烷基苯、环氧乙酯表面活性剂，以及嵌段或接枝共聚物（见图 4）^[2]。

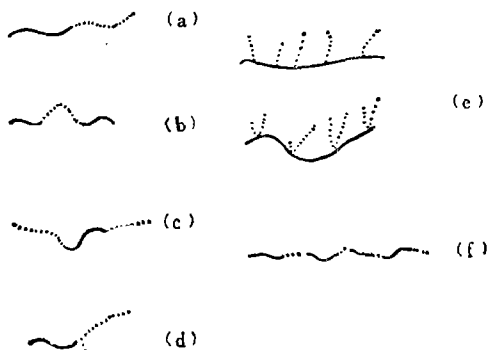


图 4 共聚物稳定剂类型

- (a) AB 共聚物；(b) ABA 嵌段共聚物；(c) BAB 嵌段共聚物；(d) 简单接枝共聚物；(e) 半接枝共聚物；(f) 无规共聚物
——锚结链；.....稳定剂

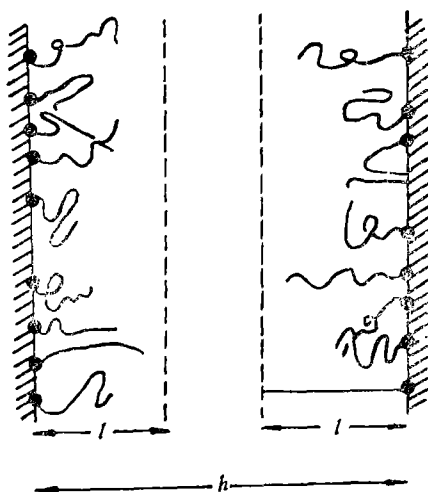


图 5 含有端基锚结的聚合物
链的表面相互作用示意图

Barrett^[9]详细讨论了用于非水介质中的无定型聚合物稳定剂的设计与合成。Schrick^[10]则讨论了用于水介质中的非离子型表

面活性剂。理想的聚合物稳定剂,其锚结组分的所有链段是可以吸附的,并能透入分散介质中,半接枝的大分子可以接近这种条件,且发现在实际应用中很有效,共聚物和表面活性剂具有类似的锚结-稳定剂平衡,对水介质也是有效的^[11]。

4. 立体稳定性理论

(1) 引言

粒子间相互作用能:

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (1)$$

式中, V_T ——相互作用能;

V_A ——范德华引力;

V_R ——静电斥力;

V_S ——立体作用力(引力或斥力)。

胶乳的稳定性取决于静电斥力和立体斥力与范德华引力之间的平衡^[12]。当介质的离子强度很高时,或介质的介电常数不能维持离子化作用时, V_R 可以忽略。如果表面层足够厚, V_A 也可省去。这样,在一定条件下,粒子的稳定性只受 V_S 控制。 V_S 可以是粒子间的斥力或引力,这取决于分散介质对吸附的分子链的亲合力。 V_A , V_R 得到DLVO理论^[13,14]的定量描述,构成静电稳定性理论的基础,立体稳定性理论就是试图用表面层的近似统计-力学模型来计算 V_S 。

(2) V_S 的计算——近似统计-力学模型^[2]

图5描绘了两个带有端基锚结的柔性聚合物链的刚性平面的相互作用。当表面间距 $h < 2L$ 时,则两界面层会产生一定程度的干扰,导致互相贯穿或齿合,或综合这两种情况。无论如何,相互作用区的链段密度会增加,从而引起渗透压的改变。伴随的自由能变化可以用Flory-Krigbaum理论^[15~17]近似计算:

$$\delta(\Delta G_m) \approx \frac{KT}{V_1} [(\chi - 1)\phi_2 + (1/2 - \chi)\phi_2^2] \quad (2)$$

式中, ϕ_2 —— δV 中链段的体积分数;

V_1 ——溶剂分子的体积;

χ ——Flory链段与链段相互作用参数。

$$\chi = -Z\Delta\epsilon_{12}/KT \quad (3)$$

式中, $\Delta\epsilon_{12}$ ——代表浸入溶剂中的两个链段相互作用网络与温度无关的接触势能;

Z ——数目分数(胶乳配位数)。

通常把 χ 看作是温度、压力、链段浓度的函数。立体相互作用有两个分量:一个是混合分量,可以是引力或斥力,取决于 χ 的值;另一个是弹性分量,属于纯斥力。在 $\chi < 0.5$ 时^[19~21], V_S 可以分解成两个独立的分量。单独计算这两个分量有许多近似逼近方法。

Napper等人^[22~24]对立体稳定性做了系统的工作,采用两种链段密度分布函数:

(1) 均匀分布:

$$\begin{aligned} \phi_2(Z) &= \bar{\phi}_2; & 0 < Z < L \\ &= 0; & Z > L \end{aligned} \quad (4)$$

(2) 指数分布:

$$\phi_2(Z) = \bar{\phi}_2 \beta L \frac{\exp(-\beta Z)}{[1 - \exp(-\beta L)]} \quad (5)$$

式中, Z ——表面间垂直距离;

$\bar{\phi}_2$ ——链段在吸附层中的平均体积分数;

β ——常数,表征链段密度下降的梯度。

这两个分布属于极限情况,真实的分布介于二者之间。均匀分布是对相同分子量的、短的端基锚结的尾状物(如吸附的纯非离子型表面活性剂或低分子量、多分散性接枝物的混合物)的极限逼近;指数分布是对线团以及吸附的均聚物和BAB嵌段共聚物的简单逼近(这里A是起稳定作用的分子链)。于是,对于自由贯穿模型:

$$\begin{aligned} V_S(h) &= \Delta G_m^{\text{FI}}; & L < h < 2L \\ &= \Delta G_m^{\text{FI}} + \Delta G_{\text{EL}}^{\text{FI}}; & h < L \end{aligned} \quad (6)$$

对于球形粒子:

$$V_s = \frac{2\pi aKT}{V_1} \bar{\phi}_2(1/2 - \chi)S_M; \quad L < h < 2L \quad (7)$$

$$= \frac{2\pi aKT}{V_1} \bar{\phi}_2(1/2 - \chi)S_M^* + \frac{2\pi aKT}{V_2} \bar{\phi}_2 S_{FL} \quad h < L$$

这里, S_M , S_M^* 和 S_{FL} 是 h 的几何函数。

等式中的混合项在 $\chi=0.5$ 处变号, 对于给定的聚合物及溶剂, χ 依赖于温度和压力。温度对 χ 的影响可写成^[18]:

$$1/2 - \chi = \psi_2(1 - \Theta/T) \quad (8)$$

式中, Θ ——Flory θ 温度;

ψ_2 ——混合熵参数。

一般, ψ_2 取决于温度, 在温度 $T \rightarrow \Theta$ 时, ψ_2 为常数。 $(1/2 - \chi)$ 的符号就取决于 ψ_2 的符号和 Θ/T 的值。当稳定剂分子链高于临界溶解温度(UCST)时, $\psi_2(T \approx \Theta)$ 是正的, 所以混合项随着温度降低, 通过 Θ , 从正的(斥力)变到负的(引力)。当分子链低于临界溶解温度(LCST)时, ψ_2 在 $T = \Theta$ 区域为负的, 所以发生相反的转变。随着温度升高通过 Θ , 混合项变成引力。根据自由贯穿模型, 当 $L < h < 2L$ 时, 只有混合项对 V_s 有贡献, 所以 V_s 本身随着温度升高(LCST)或降低(UCST)通过 Θ 温度而改变符号。当表面间距更接近时, $h < L$, 弹性项占优势。从式(7)可以看出, 混合项具有数量级 $\bar{\phi}_2/V_1$, 而弹性项具有数量级 $\bar{\phi}_2/V_2(V_1, V_2)$ 一般都很小, $\bar{\phi}_2$ 一般比 ϕ_1 要小得多, 在劣溶剂中 $h > L$ 时, V_s 是引力, 而当间距接近时变成斥力。所以, 当 $\chi > 0.5$ 时, V_s 可以出现一个第二最小值。

在劣溶解能力的条件下, 立体稳定的分散体系将会发生絮凝(flocculation)。初始絮凝(incipient flocculation)是可逆的, 因为使温度向相反的方向变化, 可以消除第二最小点, 在所有间距内, 使 V_s 转变成斥

力。

用指数分布代替均匀分布, 齿合模型代替自由贯穿模型, 不会改变上述结论。各种模型只是预测的最小点不同。

上述讨论指出, 在劣溶剂条件下, 体系会失去稳定性。但是, 当接近相应的 Θ 点时, 是否会从稳定变到不稳定, 这一点还不完全清楚。因为这个问题对吸附层的结构, ψ_2 以及立体相互作用的特征很敏感。进一步, 如果吸附层的厚度很薄($L < 10\text{nm}$), 则范德华引力将产生一定的影响。在纯溶剂中, Θ -温度只是依赖于压力。但是, 对于混合溶剂或溶剂中含有外加的溶质, 溶剂的组成也应考虑进去。在水体系中, 溶解的电解质具有特殊的重要性。因此立体稳定的胶乳的稳定性与温度、压力、分散介质中加入的溶质以及影响介质对稳定剂分子链的溶解能力的各种因素都有关系。

最近, Witten^[25]研究了长链接枝聚合物对胶乳的立体稳定作用, 并考虑到范德华引力的影响, 则体系的稳定性是由主体斥力与范德华引力之间的平衡决定的

范德华引力:

$$V(r) = -A(b/r)^6 \quad (9)$$

式中, A ——Hamaker常数;

r ——球形粒子之间的距离;

b ——粒子半径。

他们利用一个多发球模型计算立体斥力(见图6):

$$U(r) = \nu\theta(f)T\ln(R/r) \quad (10)$$

式中, ν ——flory指数($\approx 3/5$);

f ——每个粒子上的接枝点数目;

$$\theta(f) \approx f^{3/2};$$

R ——粒子的平均旋转半径。

纯有效势能: $E(r) = V(r) + U(r)$

$$(11)$$

(3)立体稳定性理论的实验证据——立体作用力的直接测量

直接测量吸附着聚合物的胶乳粒子表面

之间的立体作用力是很困难的。Homola^[26]首先利用浓缩细胞技术测量了含有各种PEO基非离子型表面活性剂吸附层的PS胶乳粒子之间相互作用力与距离之间的关系。Cairns^[27]等通过测量立体稳定的聚合物胶乳的渗透压来间接分析立体作用。一种更直接、更有效地测量原子级光滑云母表面作用力的方法是由Tabor^[28]发现的,以后Israe-lachvili等^[29~31]进行了改进,klein^[32~34]利用这种技术测量了被聚合物覆盖的云母片

之间的相互作用能,并将计算值与实验值进行了比较(参见图7)。

5. 聚电解质稳定作用

在高离子强度的介质中,聚电解质可以作为立体稳定剂,(图8)表示被溶剂化的聚电解质分子链包围的胶乳粒子。结合在胶乳粒子表面上的聚电解质会加厚胶乳粒子周围的双电层,产生静电与立体稳定作用。

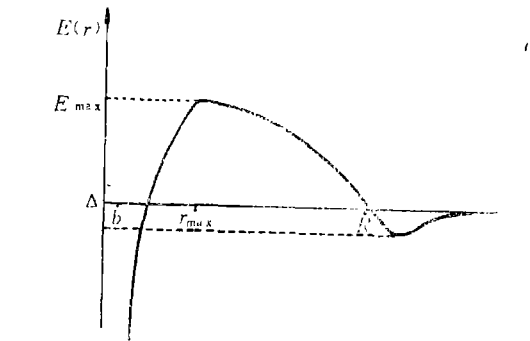


图 6 被长接枝聚合物链稳定的胶乳粒子纯相互作用能示意图

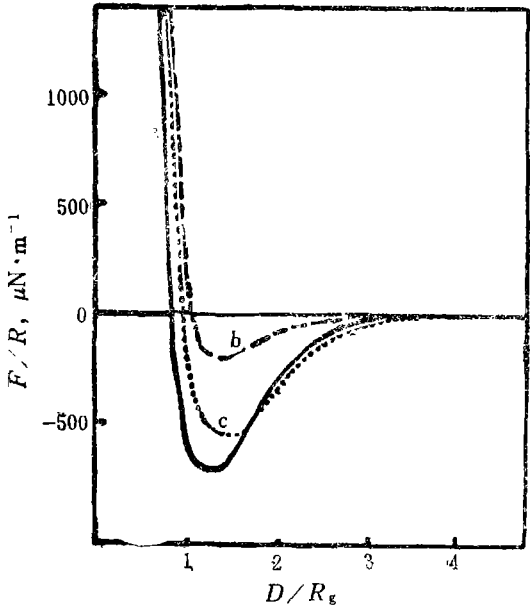


图 7 吸附着PS的云母片之间的相互作用能——距离分布曲线

(a) PS, $M=6 \times 10^5$ (24°C), 实验值;
(b) 同(a), 计算值;
(c) PS, $M=10^5$ (21°C), 实验值

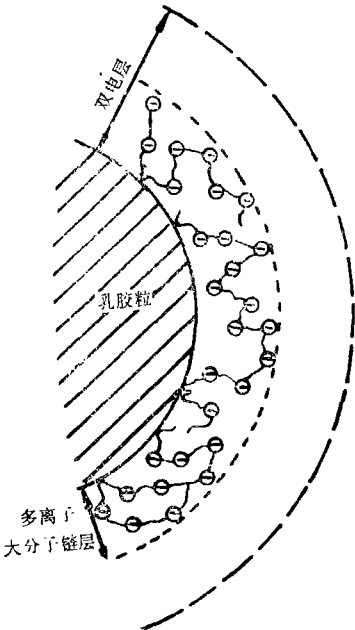


图 8 多离子大分子链在乳胶粒表面上吸附或接枝示意图

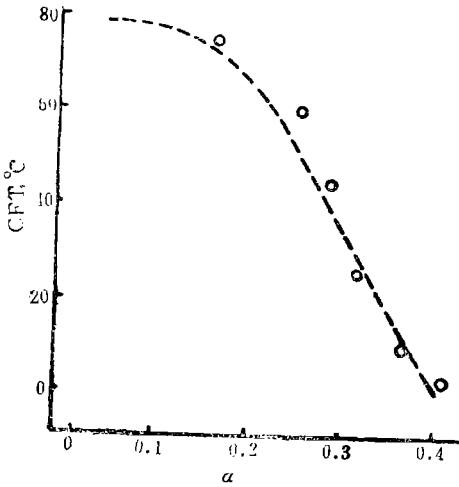


图 9 临界絮凝温度CFT与 α 的关系曲线

○—CFT; ———— θ -温度

聚电解质的稳定作用可用参数 χ 来描述。只有分子内的作用才对 χ 有贡献。链段的静电斥力对 χ 的贡献是负的,所以可以抗分离现象,如溶液相分离、胶乳初始絮凝等。人们发现^[35~37]聚电解质存在UCST或LCST。聚电解质的 θ -温度依赖于溶液中离子的类型和浓度。Buscall^[38,39]研究了外加盐和 α ($\alpha = [\text{NaOH}]/[\text{COOH}]$)对PS胶乳絮凝的影响(见图9)。一般,简单阳离子对被阴离子聚电解质稳定的胶乳的凝聚能力的影响次序是:

$$M_1^{3+} \gg M^{2+} \approx M^+$$

(下标ic表示形成不溶性螯合物)

对于一般的带电的胶乳,其次序为:

$$M_1^{3+} \leq M^{2+} \gg M^+$$

对于被非离子型聚合物稳定的胶乳:

$$M^+ \leq M^{2+}$$

聚电解质稳定的胶乳可以通过半接枝聚电解质的吸附、乙烯基单体(如苯乙烯)的分散聚合^[36]或水溶性离子性单体(如丙烯酸)的乳液聚合^[40,41]制得。此外,人们还制备了两性(Amphipathic)阳离子共聚物,发现它是良好的稳定剂和分散剂^[42,43]。以蛋白质形式存在的两性聚电解质的稳定和絮凝行为也得到了研究^[44]。

参 考 文 献

- [1] 胡金生、曹同玉、刘庆普编著,《乳液聚合》,化学工业出版社,1979,第九章。
- [2] Buscall, R., Corner, T. and Stagement, J. F., ed., *Polymer Colloids*, New York, 1985 chap. 5.
- [3] Hirtzel, C. S. and Rajagepalan, B., *Colloidal Phenomena Advanced Topics*, Noyes, 1985, chap. 4.
- [4] Tamai, H., Fujii, A. and Suzawa, T., *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 118, 176.
- [5] Winnik, M. A., *Pure. Appl. Chem.*, 1984, 56, 1281.
- [6] Schentijens, J. M. H. M. and Fleer, G. J., *Macromol.*, 1985, 18, 1882.
- [7] Theodoor, J. and Overbeek, G., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1982, 16, 17.
- [8] Lowry, V., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W. and Klein, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 3925.

- [9] Barrett, K. E. J., ed., *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley, New York, 1975.
- [10] Schick, M. J., ed., *Non-ionic Surfactants*, Edward Arnold Publishers, London, 1967.
- [11] Corner, T. and Gerrard, J., *Colloids and Surfaces*, 1982, 5, 187.
- [12] Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1985, 72, 16.
- [13] Deryaguin, B. V. and Landan, L. D., *Acta Physicochim. USSR*, 1941, 14, 633.
- [14] Verway, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 1948.
- [15] Hesselink, F. Th., Vrij, A. and Overbeek, J. Th. G., *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 2094.
- [16] Ottewill, R. H. and Walker, T., *Kolloid Z. U. Z. Polymere*, 1968, 227, 108.
- [17] Napper, D. H., *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, 58, 390.
- [18] Flory, P., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1971.
- [19] Dolan, A. K. and Edwards, S. F., *Proc. R. Soc. Lond.*, 1975, A343, 427.
- [20] Levine, S., Thomlinson, B. B. and Robinson, K., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 1978, 65, 202.
- [21] Gerber, P. R. and Moore, M. A., *Macromol.*, 1977, 10, 476.
- [22] Napper, D. H., in *Colloidal Dispersion*, Goodwin, J. W., ed., The Royal Soc. Chem., London, 1982, 99~128.
- [23] Smitham, J. B., Evans, R. and Napper, D. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1975, 71, 285.
- [24] Smitham, J. B. and Napper, D. H., *Colloid and Polymer Sci.*, 1979, 257, 748.
- [25] Witten, T. A. and Pincus, P. A., *Macromol.*, 1986, 19, 2509.
- [26] Homola, A. and Robertson, A. A., *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, 54, 286.
- [27] Cairns, R. J. R., Ottewill, R. H., Osmond, D. W. J. and Wagstaff, I., *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, 54, 45.
- [28] Tabor, D. and Winterton, R. H. S., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1969, 312, 435.
- [29] Israelachvili, J. N. and Adams, G. E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1978, 74, 975.
- [30] Horn, K. G. and Israelachvili, J. N., *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 1400.
- [31] Christenson, H. K., Horn, K. G. and Israelachvili, J. N., *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 88, 79.
- [32] Klein, J., *Nature*, 1980, 288, 248.
- [33] Klein, J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1982, 16, 101.

- [34] Inkham, P. F. and Klein, J., *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 117, 149.
- [35] Buscall, R. and Corner, T., *Colloids and Surfaces*, 1982, 5, 333.
- [36] Corner, T., *Colloids and Surfaces*, 1981, 3, 119.
- [37] Buscall, R. and Corner, T., *ACS Symp. Ser.* 165, 1981, 157.
- [38] Buscall, R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1981, 77, 909.
- [39] Buscall, R. and Corner, T., *Eur. Polym. J.*, 1982, 18, 967.
- [40] Hoy, K. L., *J. Cont. Tech.*, 1979, 51, 27.
- [41] Bassett, D. R. and Hoy, K. L., in *Polymer Colloids 2*, Fitch, R. M., ed., Plenum Press, New York, 1980, 1~25.
- [42] Wessling, R. A. and Pickelman, D. A., *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1981, 2, 281.
- [43] Macie, P., Hervenschmidt, Y.-I.e. and Gallot, Y., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 2773.
- [44] Van der sheer, A., Tanke, M. A. and Smolders, C. A., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 1978, 65, 264.

Steric Stability of Polymer Latexes

Yu Gang* and Zhang Kai

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu)

Summary In this paper, according to the surface properties of latex particles, the effects of influence the stability behaviour of polymer latexes are summarised as: electrostatic effect, steric effect, attractive effect, solvation effect and interface effect. Then the basic principles of steric stability are introduced, in which, the methods to estimate the steric interaction potential V_s are discussed emphatically.

Key words polymer latexes, stability, steric

* Present Address: Sichuan Academy of Forestry, Chengdu.

(上接第204页)

- [36] 刘亚东、唐学明, 合成橡胶工业, 1983, (5), 369.
- [37] 户谷义弘, 日本コゝㇿ协会第48回总会研究发表讲演要旨集, 1971, 129.
- [38] Yager, T. J., Rubber World, 1974, 33.
- [39] 特许公报, 昭51-44511.
- [40] 特许公报, 昭48-11047.

Study on Synthesis of 1,2-Polybutadiene with Molybdenum Initiator System

Yang Yuwei and Tang Xueming

(Department of Polymer Engineering, Qingdao Institute of Chemical Engineering)

Summary The paper is concerned with the progress made in the study of high vinyl -containing polybutadiene—the kinetics and mechanism of polymerization, the microstructure, molecular weight and its adjustment of product, as well as the tendency of future study.

Key words Polybutadiene, Ziegler-Natta initiator, Kinetics, Microstructure