



半连续乳液聚合*

王文俊 李伯耿 于在璋 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所, 杭州, 310027)

提要 从聚合速率、粒径及粒径分布、粒子数、分子量及分子量分布、共聚物组成、胶乳稳定性及表面基团浓度、膜性能等方面介绍了半连续乳液聚合的特点, 并阐述水溶性较大单体对半连续乳液聚合及其产物性能的影响。

关键词 乳液聚合, 半连续聚合, 饥饿聚合, 半饥饿聚合

1 引言

乳液聚合有间歇、连续和半连续 3 种操作方式。半连续操作可通过调整进料组成与进料方式达到控制反应速率与反应放热, 合成组成均一或组成完全非均一、粒子呈核壳型结构的胶乳^[1~8], 合成不同粒径、粒径分布和粒子形态的胶乳以及高固含量胶乳^[9~11]等。半连续乳液聚合具有较宽的操作弹性, 但其操作周期较间歇法长, 反应效率较连续法低。

半连续乳液聚合可分为饥饿(Starved)和充溢(Flooded)两种状态。当单体加料速率(R_a)小于本征动力学速率时, 体系处于单体的饥饿状态, 无单体液滴存在, 宏观聚合速率(R_p)由 R_a 控制; 当进行共聚合时, 所得的共聚物组成均一, 但反应周期长。当 R_a 大于本征动力学速率时, 体系中单体过量, 宏观聚合速率 R_p 由动力学方程所决定, 体系处于充溢状态。半连续共聚合反应常采用半饥饿(Semi-starved)进料法, 即一种单体处于饥饿态, 而另一种单体处于充溢态。操作时先将所有反应活性低的单体和部分高活性的单体加入反应体系, 然后连续滴加剩余的高活性单体。该法可合成组成较均一的共聚物, 同时较全饥饿法节省时间 $2/3$ ^[12], 但操作较麻烦。

半连续操作的单体滴加方式可分为纯单体滴加(M Add)和单体乳液滴加(E Add)^[13]两

种。M Add 方式先将水、乳化剂、引发剂及部分单体加入反应体系, 然后再滴加单体。E Add 方式先将全部单体预乳化, 部分乳液及引发剂加入反应体系, 剩余单体乳液逐步滴加。单体滴加采用匀速或变速的方法, 其中变速加料法有控制组成加料法(Composition controlled)^[14~26]、幂级加料法(Power feed)^[1, 2, 7, 20]、阶段加料法(Staged feed)^[2, 7, 27]及半饥饿条件下的控制均一组成的变速加料法^[12, 28~33]等。

半连续乳液聚合研究工作较多, 除一些专利报道外, 文献[13]较早提及半连续乳液聚合。Li^[34]发表了有关这方面的综述文章。Vanderhoff 介绍了乳液共聚合反应中半连续法的一些特点^[35]以及半连续方法在合成核壳结构乳胶粒胶乳中的应用^[8]。Daniel^[20]则描述了控制共聚物组成的有关半连续方法。本文将介绍半连续乳液聚合条件下的聚合速率、粒径与粒径分布、粒子数、分子量与分子量分布、共聚物组成、胶乳稳定性及表面基团浓度和膜性



王文俊 博士研究生。1982~1986 年就读于浙江大学化工系聚合反应工程专业, 1986 年获工学学士学位。1986~1989 年在福建省化工研究所工作。1989~1992 年在浙江大学化工系攻读硕士学位。1992 年获工学硕士学位后直攻博士

学位。曾在《化工学报》、《合成橡胶工业》等杂志上发表论文。

* 国家自然科学基金资助项目。

能,同时阐述单体水溶性大小对半连续乳液聚合及最终产物性能的影响。

2 聚合动力学

E Add 与 M Add 的半连续乳液聚合的 R_p 差别不大^[38], R_p 都受 R_a 的影响,其最大值为相同操作条件下的间歇聚合速率($R_{p,max}$)^[36~40]。当 $R_a < R_{p,max}$ 时,体系处于饥饿状态, R_p 受 R_a 的控制,此时 R_p 不随时间变化。早期的工作多认为 $R_p = KR_a$, 这里 $0 < K < 1$ 。Gerrens^[41] 发现,对于苯乙烯(St)与丙烯酸甲酯(MA)的共聚,不论 E Add 还是 M Add,都得到 $K = 1$ 。Snuparek^[42,43]、Morgan^[44] 针对不同单体,同样得到 $K = 1$ 。但 Wessling 和 Gibbs^[45] 发现,对偏氯乙烯(VDC)和丙烯酸丁酯(BA)的共聚, $K = 0.91$ 。一般,较大水溶性单体的 K 小于较小水溶性单体,如对醋酸乙烯(VAc), $K = 0.82$, 而 BA 的 $K = 0.99$ ^[38]。因此, R_a 增加,较大水溶性单体在体系中的累积量增加^[10,29]。

Wessling^[46] 称 R_p 不随时间变化的状态为稳态,并导出如下关系:

$$1/R_p = G + 1/R_a \quad (1)$$

式中 G 为常数。Dimitratos 等^[38] 针对共聚反应,假定 R_p 的这种稳态存在,导出 R_p 与 R_a 关系如式(2)。

$$R_{pi} = R_{ai} / (1 + G_i R_{ai}) \quad (2)$$

式中 G_i 为常数,下标 i 分别指各单体。当自由基浓度一定时,式(2)可简化为 $R_{pi} = R_{ai}$; 又当种子与粒子数不变时,得出 $1/R_{pi} = G_i + 1/R_{ai}$, 上述动力学特征对易水溶性单体和难水溶性单体都适用。

3 粒径和粒径分布

半连续乳液聚合乳胶粒的粒径通常小于间歇乳液聚合,但粒径分布较宽^[15,16,36,39,40,47~49]; R_a 增加,粒径变大、分布变窄^[50,51]。这是因为间歇聚合体系中单体量充足,依据热力学规律小粒子更易被单体所溶胀,所以粒径分布窄,平均粒径大;而半连续乳液聚合体系,单体处于饥饿

态,滴加的单体几乎随机地扩散进入粒径大小不一的乳胶粒,所以粒径分布较间歇法宽,平均粒径小。此外,当采用无种子的单体滴加时,聚合反应的成核期长,这也使粒径分布变宽^[43]。对于 E Add 与 M Add,当无新粒子产生时, E Add 的粒径分布较 M Add 窄^[41],而当有新粒子产生时,则存在相反的结果^[36,41,52]。新粒子的产生取决于反应条件,如乳化剂(E)用量^[11]、引发剂用量^[53]、 R_a ^[41,52]、乳化剂在种子与滴加物中的分配 $[(R/E)_E]$ ^[43,54~56]、聚合物与水的体积比、水在种子与滴加物中的配比 $[(R/E)_w]$ ^[43~56]以及种子用量^[29,49,52]等。 $(R/E)_E$ 小时,新粒子生成的可能性较大^[43,54~56];种子量增加,新粒子数减少^[29,49,52], R_a 增加,趋近于间歇聚合,新粒子的生成减少^[52]。通常,纯单体滴加,新生粒子较少;乳液滴加,新生粒子较多^[52]。

半连续乳液聚合的操作条件对乳胶粒的粒径和粒径分布存在影响。总 E 用量不变, $(R/E)_E$ 增大,粒径分布变宽,粒径变小^[54,55,57,58]; $(R/E)_E$ 存在一极限,大于该极限, $(R/E)_E$ 增大对粒径影响不大^[54]。搅拌转速增加,粒径减少^[51,57~59];粒径减小到一极小值后,随转速提高粒径增大^[57~59]。

较大水溶性的单体存在,对粒径与粒径分布产生不同影响,通常使生成粒子的粒径变小、分布变窄,如丙烯酸酯类单体(ACR)的共聚^[43,56,60]、VDC 的共聚^[40]。但对于 VAc 与 BA 的共聚, VAc 用量增加,分布虽变窄,但粒径却变大^[15,48];含甲基丙烯酸(MAA)单体的共聚,随 MAA 用量增加,粒径增大^[61,62],而且当 MAA 用量大于 5% 时,半连续乳液聚合粒径大于间歇乳液聚合粒径,且用量对粒径无影响^[61]。

4 粒子数

由于半连续乳液聚合的乳胶粒径较间歇聚合小、粒径分布宽,因而其乳胶粒子数通常大于间歇乳液聚合^[16,36]。但粒子数随反应过程的变化,不同作者得出不同的结论。一些作者发现粒

子数随时间逐渐减少,如 VAc^[63,64]、ACR^[43,56] 的聚合。一些作者则发现粒子数随时间逐渐增加,如 St 与丙烯腈(AN)的共聚^[16]、St、AN 与丙烯酸甲酯(MA)的共聚^[18]、BA 与 St 的共聚^[65]、VAc 的均聚^[66]及 BA、MMA 与 VAc 的共聚^[10]等;也有一些作者发现粒子数不随时间发生变化,如 ACR 的聚合^[25,31,43,56,60]、AN 与 2EHA(丙烯酸 2-乙基己酯)的共聚^[67]及 MA 与 VAc 的共聚^[29]等。造成这些区别的主要原因在于不同体系的引发场所、粒子形态、乳化剂吸附量以及胶乳稳定性不同。

粒子数同样受到反应条件,如 $(R/E)_E$ 、 $(R/E)_w$ 、 R_a 及种子量的影响。Snparek^[43,56]对 ACR 体系研究表明, $(R/E)_E$ 越大粒子数越多,当 $(R/E)_E$ 较小时,时间增加粒子数几乎不变,而当 $(R/E)_E$ 较大时,粒子数随时间减少。 $(R/E)_w$ 增大粒子数增多,但时间对粒子数几乎无影响。种子量增加,粒子数几乎不随时间而变^[29]。水溶性大的单体存在,通常有利于增多粒子数^[40,56,60]。

5 分子量与分子量分布

半连续乳液聚合物的分子量较间歇乳液聚合小,分子量分布通常较间歇宽^[36,40,48,61,64],且可能存在双峰分布^[48],E Add 与 M Add 的分子量与分子量分布相近^[36]。这是由于间歇反应体系乳胶粒子中单体浓度接近饱和,而在半连续乳液聚合中乳胶粒子中单体浓度存在梯度。 R_a 的增加,使分子量增加^[40,68,69]。但 Rios 等^[68]对 MMA 与 St 的共聚研究表明,半连续乳液聚合物的分子量大于间歇乳液聚合。Omi^[37]指出 R_a 变化对累积链长影响小,而对瞬间链长影响大。Nishida 等^[61]发现,单体水溶性对分子量影响较小。

半连续乳液聚合生成聚合物的接枝率较间歇聚合高^[8,49,70]。 R_a 提高,接枝率降低^[51]。其他操作条件如 $(R/E)_E$ 对接枝率存在影响,Donescu 对 VAc 研究发现, $(R/E)_E$ 愈大,接枝率愈低^[57]。搅拌转速提高,接枝率下降^[51,57],但

搅拌转速进一步提高,接枝率又随之增加^[57]。

6 共聚物组成

半连续乳液聚合在饥饿条件下,共聚物组成较间歇聚合均匀,成分分布受共聚单体组成的影响较小^[10,27,39,44,47,61,71],主要是由于此时 R_p 受 R_a 控制而非反应动力学控制。当单体组成接近恒比共聚点时, R_a 对共聚物组成的影响小^[65,71]。 R_a 增加,水溶性弱的单体在共聚物中先富集^[10,29,33,67,69]。易水溶性单体存在时,共聚单体组成对共聚物成分分布的影响大于 R_a 的影响^[37,72]。

饥饿条件下聚合,除滴加速率非常慢外,通常共聚物组成还未完全均一,Van Doremaele 等^[33]用梯度高效液相色谱(Gradient HPLC)证明了这一点。为在短操作周期内得到均一组成的共聚物,许多作者^[14~26]利用 GC(气相色谱)在线检测组成进而控制单体滴加速率的进料法,其中包括不同控制方法;也有许多作者^[12,21,28~33]提出半饥饿变速滴加法,通过计算确定单体的变速滴加策略,使共聚物组成均一,且缩短反应周期,同时文献还给出滴加策略的实施方法及其数学模型。

半连续乳液聚合还用于合成某些非均相乳胶粒,如核壳结构^[3~8]的乳胶粒。核壳的形成受半连续操作条件的影响。此外,幕级加料技术^[1,2,7,20]也用于合成组成完全非均一的乳胶粒。

7 表面的基团浓度及胶乳稳定性

半连续乳液聚合生成的乳胶粒的基团总浓度较间歇聚合大,但每个乳胶粒表面的基团浓度则较间歇聚合小^[15,48,61]。这是因为半连续法合成的聚合物分子量低,且乳胶粒中聚合物的分率极高,端基基团不易扩散,多包埋和均匀分布在乳胶粒子中;而间歇乳液聚合,乳胶粒中聚合物的分率相对较低,基团易扩散,且因相斥而富集在粒子表面。

影响乳胶粒稳定性的因素很多,除粒子表

面的乳化剂覆盖程度、表面的基团浓度、粒子的玻璃化温度(T_g)外,半连续乳液聚合的操作条件也对粒子稳定性存在影响。 $(R/E)_E$ 增加,粒子聚并的可能性增大^[43,54,60]; $(R/E)_w$ 增大,粒子聚并可能性减少^[56]。搅拌转速也影响粒子聚并,存在一最佳转速,使粒子聚并最小^[73]。间歇聚合,单体水溶性大,易引起粒子聚并;而对于半连续聚合,单体水溶性大易使体系稳定^[43],水溶性增加,表面的基团浓度增大,粒子难聚并^[55,74]。

8 膜性能

由于半连续聚合所得的共聚物组成较均一,使得半连续乳液共聚物的 T_g 较间歇共聚物低且 ΔT_g 狭^[7,75,76],同时共聚物膜性能与间歇聚合相比存在较大差别,如膜硬度、抗张强度、杨氏模量较低,断裂伸长率、断裂能大^[27,39,68,75,76]。半连续聚合的操作条件对膜性能也存在影响,如 $(R/E)_E$ 增大, T_g 下降^[57]。

此外,许多作者根据反应机理,利用质量衡算、能量衡算及热力学平衡提出数学模型用于预测转化率、共聚物组成、粒径与粒径分布、粒子数以及分子量与分子量分布等,限于篇幅,本文不再赘述,详见文献[21,28,29,37,38,46,77~81]。

9 结语

半连续乳液聚合用途广泛,如用于制备核壳包覆、核壳接枝或多层结构的聚合物微粒和多分散性微粒,合成组成均一的共聚物和高固含量聚合物胶乳等。近年来,我国丙烯酸酯类聚合物胶乳无论是何品种,目前通常采用延时滴加工工艺,即半连续乳液聚合^[82]。半连续乳液聚合操作方式可多变,相应反应机理也复杂,许多研究者甚至得到相反的结论,因此需进一步了解半连续乳液聚合机理,了解不同水溶性单体、不同反应活性单体、滴加方式以及其他条件如高固含量体系对反应结果的影响,以便获得准确的反应规律,为工业实施提供正确指导。其次

要加强数模的研究工作,使其完善,更具系统性,以适应工业设计和应用的要求。

10 参考文献

- Bassett D R, Hoy K L. ACS Symposium Ser, 1981, (165): 371
- Johnston J E, Bassett D R, MacRury T B. ACS Symposium Ser, 1981, (165): 389
- Lee D I. ACS Symposium Ser, 1981, (165): 405
- Erickson J R, Seidewand R J. ACS Symposium Ser, 1981, (165): 483
- Min T I, Klein A, El-Aasser M S, et al. J Polymer Sci: Polymer Chem, 1983, 21: 2845
- Schlund B, Pith T, Lambla M. Makromol Chem, Suppl, 1985, 10/11: 419
- Lambla M, Schlund B, Lazarus E, et al. Makromol Chem, Suppl, 1985, 10/11: 463
- Vanderhoff J W. NATO ASI Ser: Ser E, Applied Science, 1987, (138): 23
- Fram P, Stewart G T, Szlachtun A J. Ind Eng Chem, 1955, 47(5): 1000
- Unzue M J, Asua J M. J Applied Polymer Sci, 1993, 49: 81
- Masa J A, Forcada J, Asua J M. Polymer, 1993, 34(13): 2853
- Arzamendi G, Asua J M. J Applied Polymer Sci, 1989, 38: 2019
- Naidus H. Ind Eng Chem, 1953, 45(4): 712
- Guillot J. Acta Polymerica, 1981, 32(10): 593
- Makawinata T, El-Aasser M S, Vanderhoff J W, et al. Acta Polymerica, 1981, 32(10): 583
- Guyot A, Guillot J, Pichot C, et al. ACS Symposium Ser, 1981, (165): 415
- Rios L, Guillot J. Makromol Chem, 1982, 183: 531
- Guillot J, Rios L. Makromol Chem, 1982, 183: 1979
- Guyot A, Guillot J, Graillat C, et al. J Macromol Sci Chem, 1984, A21(6/7): 683
- Daniel J C. Makromol Chem, Suppl, 1985, 10/11: 359
- Dimitratos J, Georgakis C, El-Aasser M S, et al. Computers Chem Eng, 1989, 13(1/2): 21
- Dimitratos J, Georgakis C, El-Aasser M, et al. Chem Eng Sci, 1991, 46(12): 3203
- Kozub D J, Macgregor J F. Chem Eng Sci, 1992, 47(4): 929
- Kozub D J, Macgregor J F. Chem Eng Sci, 1992, 47(5): 1047

- 25 Leiza J R, Arzamendi G, Asua J M. *Polymer International*, 1993, 30: 455/International Symp on Polymeric Microspheres, Fukui, 23—26, October, 1991
- 26 Leiza J R, de la Cal J C, Meira G R, et al. *Polymer Reaction Eng*, 1992—93, 1(4): 461
- 27 Chujo K, Harada Y, Tokuhara S, et al. *J Polymer Sci, Part C*, 1969, 27: 321
- 28 Broadhead T O, Hamielec A E, MacGregor J F. *Makromol Chem, Suppl*, 1985, 10/11: 105
- 29 Urquiola B, Arzamendi G, Leiza J R, et al. *J Polymer Sci, Part A, Polymer Chem*, 1991, 29: 169
- 30 Arzamendi G, Asua J M. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(6): 1342
- 31 Arzamendi G, Leiza J R, Asua J M. *J Polymer Sci, Part A, Polymer Chem*, 1991, 29(11): 1549
- 32 Arzamendi G, de la Cal J C, Asua J M. *Angew Makromole Chem*, 1992, 194: 47
- 33 Van Doremaele G H J, Schoonbrood H A S, Kuria J, et al. *J Applied Polymer Sci*, 1992, 45: 957
- 34 Li B, Brooks B W. *Polymer International*, 1992, 29: 41
- 35 Vanderhoff J W. *NATO ASI Ser, Ser E, Applied Sci*, 1983, (67): 1
- 36 Krackeler J J, Naidus H. *J Polymer Sci, Part C*, 1969, 27: 207
- 37 Omi S, Negishi M, Kushibiki K, et al. *Makromol Chem, Suppl*, 1985, 10/11: 149
- 38 Dimitratos J, El - Aasser M S, Georgakis C, et al. *J Applied Polymer Sci*, 1990, 40: 1005
- 39 Lee K C, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Applied Polymer Sci*, 1991, 42: 3133
- 40 Lee K C, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Applied Polymer Sci*, 1992, 45: 2207
- 41 Gerrens H. *J Polymer Sci, Part C*, 1969, 27: 77
- 42 Snuparek J. *Angew Makromole Chem*, 1972, 25: 113
- 43 Snuparek J. *Makromol Chem, Suppl*, 1985, 10/11: 129
- 44 Morgan L W, Jensen D P. *Makromol Chem, Suppl*, 1985, 10/11: 59
- 45 Wessling R A, Gibbs D S. *J Macromol Sci Chem*, 1973, A7(3): 647
- 46 Wessling R A. *J Applied Polymer Sci*, 1968, 12: 309
- 47 Misra S C, Pichot C, El - Aasser M S, et al. *J Polymer Sci, Polymer Letters*, 1979, 17: 567
- 48 El - Aasser M S, Makgawinata T, Vanderhoff J W. *J Polymer Sci, Polymer Chem*, 1983, 21: 2363
- 49 Huo B P, Hamielec A E, Macgregor J F. *J Applied Polymer Sci*, 1988, 35: 1409
- 50 林贞男, 松下俊彦, 北条舒正. *工业化学杂志*, 1971, 74(6): 1233
- 51 Donescu D, Gosa K, Languri J. *Acta Polymerica*, 1989, 40(1): 49
- 52 Tang P L, Sudol E D, Adams M. *J Applied Polymer Sci*, 1991, 42: 2019
- 53 林贞男, 柳沢多惠子, 北条舒正. *日本化学会志*, 1973, (2): 402
- 54 Snuparek J. *Angew Makromole Chem*, 1974, 37: 1
- 55 Snuparek J. *J Applied Polymer Sci*, 1979, 24: 909
- 56 Snuparek J, Kleckova Z. *J Applied Polymer Sci*, 1984, 29: 1
- 57 Donescu D, Gosa K, Ciupituiu A, et al. *J Macromol Sci Chem*, 1985, A22(5/7): 931
- 58 Donescu D, Gosa K, Languri J, et al. *J Macromol Sci Chem*, 1985, A22(5/7): 941
- 59 Donescu D, Gosa K, Languri J. *Acta Polymerica*, 1990, 41(4): 210
- 60 Snuparek J. *Acta Polymerica*, 1981, 32(7): 368
- 61 Nishida S, El - Aasser M S, Klein A, et al. *ACS Symposium Ser*, 1981, (165): 291
- 62 El - Aasser M S, Loncar F V, Vanderhoff J W. *Makromol Chem, Suppl*, 1985, 10/11: 335
- 63 Elgood B G, Gulbekian E V, Kinsler D. *J Polymer Sci, Polymer Letters*, 1964, 2: 257
- 64 Bataille P, Van B T, Pham Q B. *J Applied Polymer Sci*, 1978, 22: 3145
- 65 Garcia - Rejon A, Guzman C, Mendez J C, et al. *Chem Eng Commun*, 1983, 24: 71
- 66 Gilmore C M, Poehlein G W, Schork F J. *J Applied Polymer Sci*, 1993, 48: 1461
- 67 Guillot J, Guyot A, Rocchetti B. *Makromol Chem, Suppl*, 1985, 10/11: 489
- 68 Rios L, Cruz M A, Palacios J, et al. *Makromol Chem, Suppl*, 1985, 10/11: 477
- 69 Palacios J, Osorno G, Rios L. *Polym Mater Sci Eng*, 1986, 54: 608
- 70 Vanderhoff J W, Dimonie V, El - Aasser M S, et al. *Makromol Chem, Suppl*, 1985, 10/11: 391
- 71 Snuparek J, Krska F. *J Applied Polymer Sci*, 1976, 20: 1753
- 72 Snuparek J, Krska F. *J Applied Polymer Sci*, 1977, 21: 2253
- 73 Matejcek A, Pivonkova A, Kaska J, et al. *J Applied Polymer Sci*, 1988, 35: 583
- 74 Snuparek J, Tutalkova A. *J Applied Polymer Sci*, 1979,

- 24:915
- 75 Misra S C, Pichot C, El - Aasser M S, et al. J Polymer Sci; Polymer Chem, 1983, 21: 2383
- 76 Lee K C, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. J Applied Polymer Sci, 1992, 45: 2221
- 77 Min K W, Gostin H I. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1979, 18(4): 272
- 78 Makgawinate T, El - Aasser M S, Klein A, et al. J Dispersion Sci Tech, 1984, 5(3/4): 301
- 79 Gilmore C M, Poehlein G W, Schork F J. Applied Polymer Sci, 1993, 48: 1449
- 80 Li B, Brooks B W. J Applied Polymer Sci, 1993, 48: 1811
- 81 Omi S, Negishi M, Tanaka J, et al. J Chem Eng Japan, 1983, 16(3): 248
- 82 邱光鸿. 涂料工业, 1994, (1): 20

Semicontinuous Emulsion Polymerization

Wang Wenjun, Li Bogeng, Yu Zaizhang, Pan Zuren

(Institute for Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary The review with 82 refs. discussed the polymerization reaction rates, particle sizes, particle size distributions, particle numbers, molecule weights, molecule weight distributions, copolymer composition, latex stability and concentration of surface groups and film properties in the semicontinuous emulsion polymerization. The effect of water soluble monomers on the semicontinuous emulsion polymerization and products were emphasized here.

Key words Emulsion polymerization, Semicontinuous polymerization, Starved polymerization, Semi - starved polymerization

(上接第 43 页)

- 23 朱诚身, 李修道, 李华光等. 高分子学报, 1992(4): 449
- 24 朱诚身, 李修道, 李华光等. 高等学校化学学报, 1991, 12(12): 1677
- 25 吴法祥, 蔡宝连, 艾德才. 南开大学学报(自然科学), 1989(2): 78
- 26 朱诚身, 李修道, 王经武等. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(6): 61
- 27 朱诚身, 王经武等. 高分子学报, 1991(6): 728
- 28 朱诚身, 王经武等. 应用化学, 1992, 9(1): 32
- 29 Bassett D C. Principles of Polymer Morphology. Cambridge University Press, 1981, 16
- 30 Zhu Chengshen, Wang Jingwu, et al. 34'IUPAC Congress, Beijing: 1993, 603
- 31 朱诚身, 钟素娜. 郑州大学学报(自然科学版), 1994, 26(1): 73
- 32 朱诚身, 钟素娜, 王经武等. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1): 123
- 33 Zhu Chengshen, Zhong Suna, Wang Jingwu, et al. 2'International Modern Chemistry Symposium. Zhengzhou: 1993, 170
- 34 张光华, 傅树人等. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(4): 129
- 35 傅树人, 张光华等. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(1): 102