

MMA/BA 种子半连续乳液聚合成核过程及机理研究*

张心亚** 孙志娟 江庆梅 陈焕钦

华南理工大学化学与化工学院 广州 510640)

摘 要 引入一种不溶于水的染色剂 (BL-S) 作示踪剂, 研究甲基丙烯酸甲酯 (MMA)/丙烯酸丁酯 (BA) 种子半连续乳液聚合中各变量对成核过程及成核机理的影响, 运用最终乳胶粒中染色剂的含量 (P_{dye})、最终乳胶粒子数 (N_p^c)、胶束成核和均相成核所形成的粒子数目 (N_m 和 N_h) 等参数对聚合过程中的成核情况进行定量分析. 结果发现, 当引发剂浓度 $[I]$ 增大时, P_{dye} 、 N_h 、 N_m 和 N_h/N_p^c 均随之增大, 同时 N_m/N_p^c 相应地减小, 且 $N_m/N_p^c = -0.0262 [I] + 0.8833$, 表明均相成核随 $[I]$ 的增大而增加, 但胶束成核的比例减小. 乳化剂浓度 $[E]$ 在不同范围内对成核机理的影响不同, 在 $[E] = 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系中胶束成核和均相成核比例相等, 各为 50%; 当 $[E] > 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随 $[E]$ 增大, 成核时间 $t_{1,2}$ 逐渐缩短, N_m/N_p^c 增加, N_h/N_p^c 减小, 胶束成核所占比例大于均相成核, 胶束成核逐渐上升为主要成核方式; 反之当 $[E] < 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系中胶束成核所占比例小于均相成核, 均相成核为主要成核方式. 当 MMA 的摩尔分率 f_{MMA} 由 0 增至 0.6 时, N_m/N_p^c 从 80.93% 下降至 50%, 体系中以胶束成核为主, 均相成核为辅; 当 f_{MMA} 由 0.6 增至 1 时, N_m/N_p^c 已降至 40%, 而 N_h/N_p^c 增至 60%, 体系中已转变成均相成核为主, 胶束成核为辅. 在常规和种子半连续乳液聚合中, $t_{1,2}$ 分别为 12 min 和 6 min, 而 P_{dye} 变化较小, 表明聚合方式只影响粒子的形成过程和成核时间的长短, 对成核方式影响甚微.

关键词 半连续乳液聚合, 成核机理, 粒径及其分布, 胶束成核, 均相成核

在乳液聚合理论研究中, 很难用直接的方法来确定体系中的成核方式, 如 Roe^[1] 表明当实验数据遵循 $N_p \propto [E]^{0.6} [I]^{0.4}$ 关系时也不一定能证明实验体系就符合 Smith-Eward 理论. 近年来随着科技进步, 乳液聚合及其成核机理的研究取得了长足的发展^[2-4], 在对成核机理进行定性分析的基础上已渐渐采用多种方法来对其进行定量分析, 如 Chern 等^[5,6] 曾尝试用一种极不溶于水的颜料作示踪剂来判断苯乙烯在半间歇式乳液聚合中的成核机理, 但其研究仅限于对均聚体系成核机理的分析.

本文在对种子半连续乳液聚合动力学研究的基础上^[7,8], 选用甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸丁酯 (BA) 作共聚单体, 引入一种不溶于水的染色剂 (BL-S) 来追踪粒子形成过程中胶束成核和均相成核的情况, 重点分析引发剂浓度 $[I]$ 、乳化剂浓度 $[E]$ 和单体配比 f_{MMA} 对成核过程中不同阶段的粒径分布及成核机理的影响, 并根据最终乳胶粒中 BL-S 的含量和不同成核方式所形成的粒子数目, 确定体系中不同成核机理与各影响因素之

间的变化规律和定量关系.

1 实验部分

1.1 实验配方

实验用共聚单体 MMA、BA 工业级, 日本进口分装, 使用前减压蒸馏提纯. 乳化剂十二烷基苯醚二磺酸钠 (sodium dodecyl diphenyl ether disulphonate, DSB), 工业级, 法国 Rhodia 公司; 引发剂过硫酸钾 (KPS)、pH 值缓冲剂碳酸氢钠 (NaHCO_3), 分析纯, 国产; 去离子水, 自制, 电导率 $< 0.057 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 染色剂 BL-S, 国产, 温州美尔诺化工有限公司. 实验的基本配方如表 1 所示.

1.2 聚合工艺

在装有数显搅拌器、回流冷凝器、恒温加热装置的反应釜中进行种子乳液聚合反应. 在反应釜中加入一定量的乳化剂、pH 缓冲剂, 去离子水和 2 g 溶有染色剂 (BL-S) 的单体混合物, 搅拌 30 min 使其混和均匀. 当温度为 80°C 时, 采用恒流泵滴加种子单体和初始引发剂, 控制滴加时间在 15 min 左右; 待继续反应 15 min 后开始滴加剩余的

* 2008-07-29 收稿, 2008-10-23 修稿. 国家自然科学基金 基金号 50803017) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cexyzh@scut.edu.cn

单体和引发剂,滴加时间约为 120 min;在整个聚合过程中,定时测定单体的转化率和粒子大小及其分布情况(跟踪粒子的形成过程),当转化率趋于恒定时升温至 90℃,熟化 45 min 后降温出料。

Table 1 Experimental formulation

	Materials	Mass /g
Kettle charge	H ₂ O	350
	DSB	2.5
	NaHCO ₃	0.3
Initial initiator feed (seeded stage)	H ₂ O	10
	KPS	0.5
Seeded monomers (seeded stage)	MMA	10
	BA	10
	BL-S	0.1
Initiator feed (reaction stage)	H ₂ O	40
	KPS	0.5
Monomer feed (reaction stage)	MMA	90
	BA	90

1.3 实验原理

选用的染色剂 BL-S 的结构式如图 1 所示,属于强憎水性的有机化合物,根据相似相溶原则, BL-S 可溶于有机溶剂和单体,但难溶于水。反应前将 BL-S 溶于少量单体添加到反应器之中,反应开始的瞬间大部分 BL-S 分布在单体液滴之中,也有部分溶解于单体增溶胶束之中。由于 BL-S 分子是非常憎水的,它不能从单体液滴和增溶胶束之中扩散到正在增长的粒子之中和水相之中。于是,在反应终结时确定最终形成的乳胶粒中所含 BL-S 的百分量(p_{dye})可为推断成核机理提供依据,如当聚合体系中只存有胶束成核和均相成核两种成核方式,根据 P_{dye} 就可推算出胶束成核的百分比,其他则为均相成核。

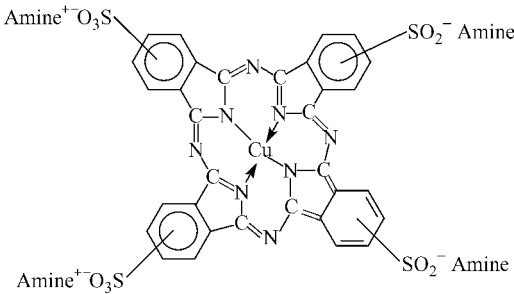


Fig. 1 Scheme of BL-S

1.4 参数选用及计算

1.4.1 乳胶粒子中 BL-S 百分含量 (p_{dye}) 的检测

BL-S 在不同乳液的乳胶粒子中的含量 (p_{dye}) 用 UV-Vis 分光光度计 (UNICAM) 来检测。首先取

定量的 BL-S 和干燥后的乳液聚合物样品 (无 BL-S) 溶于 20 mL 丙酮中,发现 BL-S 的紫外吸收峰出现在 670 nm,而单独的干燥乳液聚合物溶于 20 mL 的丙酮所配置的溶液在同样的波长下没有出现吸收,即样品中的乳液聚合物 (MMA 和 BA 的共聚物) 对 BL-S 在 670 nm 处出现的 UV 吸收不产生干扰。其次,用不同量的 BL-S 配制一系列不同浓度 (c_{dye}) 的标准样品,采用同样方法可得标准曲线并进行拟合得 $A = 32.7266 c_{\text{dye}} + 1.9883 \times 10^{-4}$ ($R = 0.9998$)^[1]。根据朗伯-比尔定律^[10]:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = Kbc_{\text{dye}} \tag{1}$$

式中 A 表示物质的吸光度, I_0 和 I 分别为入射光强和透射光强, K 为摩尔吸光系数, b 为液层厚度 (此实验中为 1 cm), 计算可得到校正直线的 K 是 $3.2727 \times 10^4 \text{ mL} / (\text{g} \cdot \text{cm})$ 。

在实验过程中,对聚合乳液而言,当采样时间超过 6 天后,采样时间对 c_{dye} 的影响已不灵敏,故乳液样品一般在室温下放置约 10 天左右后再进行测定。在此静置过程中,样品底部会有一层蓝色沉淀 (乳液样品中悬浮的 BL-S), 取样时从待测乳液的中间部分移取 1 g 样品,然后在烘箱中干燥,接着将干燥的聚合物溶于丙酮中 (10 mL) 来测 c_{dye} ,文中所提供的 c_{dye} 数据均是对 5 次样品测量的平均值。根据所得的 c_{dye} 来计算 P_{dye} 。

鉴于上述所测的 c_{dye} ,体系中需选用的基本参数的计算方法如下:

$$P_{\text{dye}} = \frac{m_{\text{dye}}^{\text{p}}}{m_0} \times 100\% = \frac{c_{\text{dye}}^{\text{a}} \times V_{\text{s}}}{m_0} \times 100\% \tag{2}$$

式 (2) 中, P_{dye} 指乳胶粒子中 BL-S 的百分含量; $m_{\text{dye}}^{\text{p}}$ 指 BL-S 在乳胶粒中的质量; m_0 指 BL-S 的总用量; V_{s} 指所测乳液样品体积。

$$P_{\text{dye,m}} = \frac{m_{\text{dye}}^{\text{m}}}{m_0} \times 100\% \tag{3}$$

式 (3) 中, $P_{\text{dye,m}}$ 指 BL-S 溶于胶束中的初始百分含量; $m_{\text{dye}}^{\text{m}}$ 指 BL-S 在胶束中的质量;其值不可测量,通常是按体系进行估算^[10]。

$$N_{\text{m}} = \frac{N_{\text{j}} \times (p_{\text{dye}} - P_{\text{dye,0}})}{P_{\text{dye,m}}} \tag{4}$$

式 (4) 中, N_{m} 指由胶束成核形成的乳胶粒子数; N_{j} 指体系中单位体积中的胶束个数; $P_{\text{dye,0}}$ 指在乳

化剂浓度小于 CMC 时最终乳胶粒中 BL-S 的百分含量.

$$N_h = N_p - N_m$$

式 (5) 中, N_h 指由均相成核形成的乳胶粒子数.

$$N_j = \frac{[E] - CMC}{m} \times N_A$$

式 (6) 中, CMC 为乳化剂 DSB 的临界胶束浓度, m 为乳化剂在每个胶束中的聚结数, N_A 为阿弗加德罗常数, 其值为 6.02×10^{23} (1/mol).

1.4.2 N_j 的计算 按式 (6) 可知, 每个体系中 $[E]$ 是已知的, 而 DSB 的 CMC 为 9.23×10^{-4} mol·L⁻¹, 对同一乳化剂而言, CMC 和 m 均是常数. 在 m 小于 100 的情况下, 一般采用稳态荧光猝灭方法测定^[1]. 通过在溶液中加入荧光探针 (苌), 考察不同猝灭剂 (苯甲酮) 浓度下的荧光强度, 求算聚集数. 根据实验中 DSB 浓度 $c = 1.815 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹, CMC = 0.923×10^{-3} mol·L⁻¹, 可计算出 $m = 30$, 具体的计算过程见文献 [4].

2 结果与讨论

2.1 引发体系的影响

2.1.1 引发剂对成核过程的影响 引发剂对半连续种子乳液聚合过程中的动力学影响非常明显, 通过对种子阶段和后期连续反应阶段乳液的粒径及其分布和粒子数 N_p 来考察 [I] 对乳液聚合成核过程的影响. 设定 $[I] = 4.6296 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹, $T = 80^\circ\text{C}$, $[E] = 1.2553 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹, 种子阶段的粒径 (D^s) 和粒子数 (N_p^s) 随时间的变化如图 2 所示. 从图 2 可见, 在半连续种子乳液聚合的种子阶段, 乳胶粒的粒径随反应时间逐渐增大, 在 0~6 min 粒径变化比较平缓, 但在 6 min 处有个突变过程, 即粒径由 14.8 nm 突增至 8 min 处的 23.6 nm, 而此后粒径的增加趋势又比较慢, 这表明 0~6 min 为成核阶段, 此阶段体系中的单体结合自由基在反应中心发生反应而形成初始粒子, 是产生新粒子的过程, 粒径变化不明显; 当成核基本结束后, 单体就以形成的初始粒子为基体发生聚合反应, 从而出现粒径突然增大的情况, 这属于粒子长大的恒速阶段. 鉴于粒径在 6 min 处发生突变, 可推断此体系的成核阶段为 0~6 min, 这一结论图中粒子数的变化也可证明.

图 2 中可见在 6 min 处有个明显的顶点, 即反应开始, 体系按一定的成核方式形成初级粒子使粒子数快速增加, 当这些初级粒子长大成稳定的

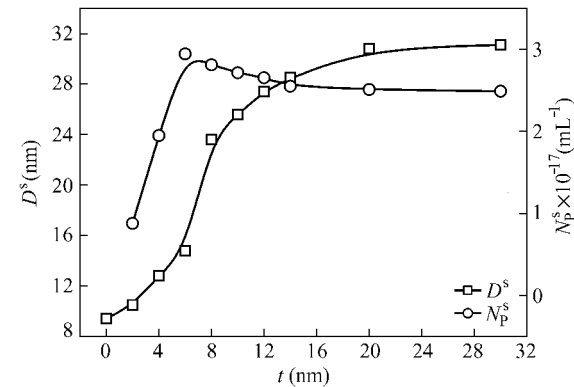


Fig. 2 Variation of particle size and N_p^s at seeded stage

乳胶粒子并无新粒子生产时, 粒子数就累积到一最大值, 此时标志着成核阶段的结束^[2], 故图中的粒子数在 6 min 时达到最大值可说明本体系的成核阶段为 0~6 min. 此外, 图中 6 min 后粒子数不再增加而稍有下降, 最终趋于稳定, 这是因为在成核结束后粒子处于增长阶段, 乳胶粒吸收单体和自由基进行聚合反应, 粒径随之增大, 其表面电荷密度降低而变得不稳定, 于是粒子在增长的同时也发生了聚并, 从而使粒子数有所下降, 但随反应的进行, 体系中乳胶粒的增长和聚并达到平衡时粒子数就趋于稳定.

按上述分析方法, 对不同的 [I] 进行成核过程的分析, 得到不同体系中种子阶段的成核时间 ($t_{1,2}$)、粒径大小 (D^s)、粒子数 (N_p^s) 和后期连续反应阶段的粒径大小 (D^c) 及其粒子数 (N_p^c), 结果如表 2 和表 3 所示, 其中 $[I]^s$ 、 $[I]^c$ 分别表示种子阶段和连续反应阶段引发剂的浓度.

Table 2 Effect of initiator on nucleation process at seeded polymerization

$[I]^s \times 10^3$ (mol·L ⁻¹)	$t_{1,2}$ (min)	D^s (nm)	$N_p^s \times 10^{-7}$ (mL ⁻¹)	$\lg N_p^s$	$\lg [I]^s$
6.4815	4	26.5	6.3289	17.8013	-2.1883
5.5556	6	27.3	5.0195	17.7007	-2.2553
4.6296	6	29.5	4.2890	17.6324	-2.3345
3.7037	8	31.1	3.0614	17.4859	-2.4314
2.7778	8	32.7	1.9391	17.2876	-2.5563

Table 3 Effect of initiator on polymerization process at continuous period

$[I]^c \times 10^3$ (mol·L ⁻¹)	D^c (nm)	$N_p^c \times 10^{-7}$ (mL ⁻¹)	$\lg N_p^c$	$\lg [I]^c$
12.9630	69.6	4.7865	17.6800	-1.8873
11.1111	71.2	3.4489	17.5377	-1.9542
9.2593	74.6	2.3975	17.3798	-2.0334
7.4074	76.1	1.7052	17.2318	-2.1303
5.5556	83.7	0.8675	16.9383	-2.2553

由表 2 和表 3 可见,随 $[I]^s$ 和 $[I]^c$ 的增大, D^s 和 D^c 均逐渐减小, N_p^s 和 N_p^c 逐渐增大,这是因为当 $[I]$ 增大时,种子阶段所形成的反应中心增多,体系中的粒子数增加,而对相同用量的单体而言,粒子数增多会使乳液粒径相应地减小.此外,在种子阶段, $t_{1,2}$ 随 $[I]^s$ 的增加而缩短,这是因为当引发剂用量增加时,在体系中分解成的自由基随之增加,单体结合自由基反应形成粒子的几率也增加,同时由于体系中反应中心和粒子数的增多,聚合反应速率加快,故而成核时间缩短.

对表 2 和表 3 中的 $\lg N_p^s - \lg [I]^s$ 和 $\lg N_p^c - \lg [I]^c$ 作图可得图 3 和图 4.

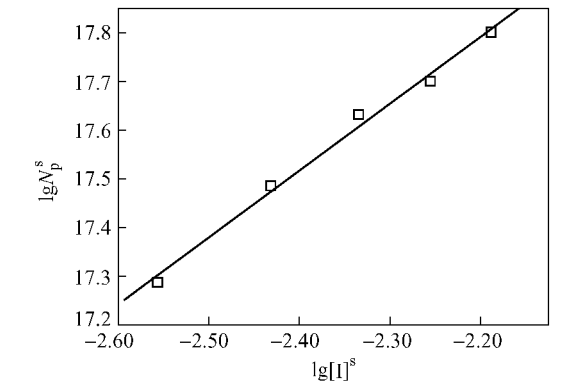


Fig. 3 Relationship of $\lg N_p^c$ with $\lg [I]^s$

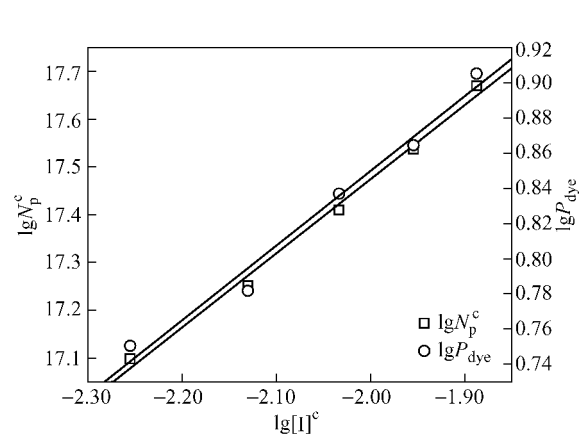


Fig. 4 Relationship of $\lg N_p^c$ and P_{dye} with $\lg [I]^c$

在图 3 中, $\lg N_p^s$ 和 $\lg [I]^s$ 可拟合得一直线,其斜率为 1.37 ($R = 0.9960$),即 $N_p^s \propto [I]^{1.37}$,表明在种子阶段中, $[I]$ 对 N_p^s 影响非常明显,这是因为在种子半连续乳液聚合过程中,前期种子阶段主要是生成乳胶粒子的集中时期,引发剂分解成自由基的情况是形成粒子的关键因素,引发剂用量的多少直接影响到形成粒子数目.

在图 4 中, $\lg N_p^c$ 和 $\lg [I]^c$ 可拟合得一直线,其斜率为 1.55 ($R = 0.9978$),即 $N_p^c \propto [I]^{1.55}$,与 $N_p^s \propto [I]^{1.37}$ 相比, $[I]$ 对 N_p^c 的影响要大于对 N_p^s 的影响,这是因为在种子半连续乳液聚合过程中,为在反应初期得到更多的乳胶粒子,一般在种子阶段的引发剂用量占总体用量的 50% 左右,但由于引发剂存在一定的半衰期,种子阶段中的引发剂有部分会在后期连续反应阶段中分解而发生聚合反应,即引发剂在后期的聚合反应中产生了累加效应,从而使 $[I]$ 对后期连续反应阶段的影响大于种子阶段.

2.1.2 引发剂对成核机理的影响 种子半连续乳液聚合是分两个阶段进行反应的,但在同一体系中两阶段的成核方式应该是一致的,对最终所得乳液进行分析即可反映整个聚合过程中的成核机理.不同 $[I]$ 时所得的 P_{dye} 、 N_h 和 N_m 等结果如表 4 所示.当 $[I]^c$ 增大时, P_{dye} 、 N_h 和 N_m 均随之增加,表明当 $[I]$ 增加时,由胶束成核和均相成核所形成的粒子数均有所增加.为进一步对成核机理进行定量分析,对 $\lg P_{dye} - \lg [I]^c$ 、 $N_m/N_p^c - [I]^c$ 及 $N_h/N_p^c - [I]^c$ 进行作图分析,如图 4 和图 5 所示.

Table 4 Effect of initiator on nucleation mechanism

$[I] \times 10^3$ (mol·L ⁻¹)	P_{dye} (%)	N_m $\times 10^{-17}$ (μL ⁻¹)	N_h $\times 10^{-17}$ (μL ⁻¹)	$\lg [I]^c$	$\lg P_{dye}$
12.9630	8.04	2.5619	2.2247	-1.8873	0.9053
11.1111	7.32	2.0700	1.3789	-1.9542	0.8645
9.2593	6.87	1.5408	0.8567	-2.0334	0.8367
7.4074	6.05	1.1880	0.5172	-2.1303	0.7818
5.5556	5.63	0.6328	0.2347	-2.2553	0.7505

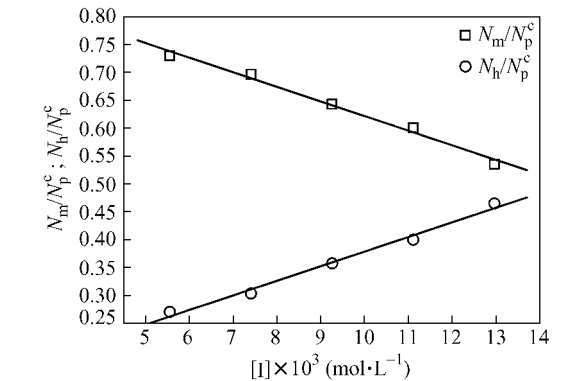


Fig. 5 Quantitative analysis of nucleation mechanism versus $[I]$

对图 4 中的数据进行线性回归得一直线,其斜率为 0.42 ($R = 0.9894$),即 $P_{dye} \propto [I]^{0.42}$,由于

P_{dye} 是反映体系中胶束成核方式在成核过程中的情况,当 $[\text{I}]$ 增加时, P_{dye} 随之增加,体系中由胶束成核所形成的乳胶粒增多,表明 $[\text{I}]$ 对胶束成核过程有着不可忽视的作用.在图5中却发现 $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ 随 $[\text{I}]$ 的增大而减小,在 $[\text{I}] = 5.5556 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ 为0.7295,当 $[\text{I}]$ 增至 $12.9630 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ 降至0.5352,且成线性关系,即 $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}} = -0.0262 [\text{I}] + 0.8833$ ($R = 0.9945$);反之 $N_{\text{h}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ 随 $[\text{I}]$ 的增加而增加.但从两直线的总体趋势来分析,在 $[\text{I}]$ 考察范围内 $N_{\text{h}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ 均比 $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ 小,表明此时体系中一直是胶束成核为主,均相成核为辅;但随 $[\text{I}]$ 的增大,胶束成核的比例逐渐减小,均相成核就相应地增加.综合两图可见, P_{dye} 随 $[\text{I}]$ 增加并不能表明胶束成核在整个成核方式中所占的比例一直增加,这是因为当 $[\text{I}]$ 增加时,整个体系中的粒子数也随之增加,即胶束成核和均相成核所形成的粒子数均增加, N_{m} 的增加导致了 P_{dye} 的增加,但究竟何种成核方式占主导地位就取决于 N_{m} 和 N_{h} 增加程度的大小,在图5中两直线不同的变化趋势表明均相成核随 $[\text{I}]$ 的增加而逐渐增加,而胶束成核却随着 $[\text{I}]$ 的增加而逐渐降低.

2.2 乳化体系的影响

2.2.1 乳化剂对成核过程的影响 设定 $T = 80^{\circ}\text{C}$, $[\text{I}]^{\text{c}} = 11.1111 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,MMA与BA质量比1:1,考察 $[\text{E}]$ 变化对成核过程的影响,具体结果如表5所示.

Table 5 Effect of emulsifier on nucleation process					
$[\text{E}] \times 10^2$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$t_{1,2}$ (min)	D^{s} (μm)	D^{c} (μm)	N_{p}^{s} $\times 10^{-17}$ (L^{-1})	N_{p}^{c} $\times 10^{-17}$ (L^{-1})
1.5064	4	26.2	70.4	7.6887	4.1955
1.2553	6	27.3	71.2	5.0195	3.4489
1.0043	6	32.3	79.6	3.5133	2.0124
0.7532	6	34	84.8	1.5550	1.0082
0.5021	6	41.9	101	0.9586	0.5971
0.2511	8	48.5	117	0.5374	0.3440
0.0502	8	62.2	139	0.2051	0.1110

在表5中,随着 $[\text{E}]$ 增大, $t_{1,2}$ 由8 min缩短至4 min, D^{s} 和 D^{c} 随之减小, N_{p}^{s} 和 N_{p}^{c} 却随之增加.对 $\lg N_{\text{p}}^{\text{s}} - \lg [\text{E}]$ 和 $\lg N_{\text{p}}^{\text{c}} - \lg [\text{E}]$ 分析可得图6.在图6中发现, $\lg N_{\text{p}}^{\text{s}}$ 与 $\lg [\text{E}]$ 的曲线存在一个拐点,即 N_{p}^{s} 随 $[\text{E}]$ 的变化非单向线性关系,故分别对拐点前后的数据进行拟合可得两直线,如图7(a)所示.在拐点前所得直线的斜率为0.66 ($R = 0.9969$),

即 $N_{\text{p}}^{\text{s}} \propto [\text{E}]^{0.66}$,而在拐点后所得直线的斜率为1.75 ($R = 0.9938$),即 $N_{\text{p}}^{\text{s}} \propto [\text{E}]^{1.75}$.这两条直线在图7(a)中相交于点 $\lg [\text{E}] = -2.2112$ 处,即 $[\text{E}] = 0.6149 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,表明在考察范围内当 $[\text{E}] > 0.6149 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $[\text{E}]$ 对 N_{p}^{s} 的影响非常明显,这是因为在种子半连续乳液聚合过程中,种子阶段的作用是生成初始粒子而作为种子,以成核时期为其重要部分,当乳化剂用量较大时体系以胶束成核为主,所形成的胶束数目多,在种子阶段极容易形成稳定的初始粒子,故乳化剂是种子阶段成核过程中的一个重要因素;而当 $[\text{E}] < 0.6149 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,体系中胶束成核不再为主要成核方式,且随 $[\text{E}]$ 的减小,均相成核逐渐上升成主要成核方式,尤其当 $[\text{E}]$ 低于CMC时,体系中已很难形成胶束,体系基本是均相成核为主,而在均相成核过程中,乳化剂是用来稳定新生成的乳胶粒子的,对乳胶粒子的生成和成长过程影响不大,故 $[\text{E}]$ 对成核过程的影响大大下降.

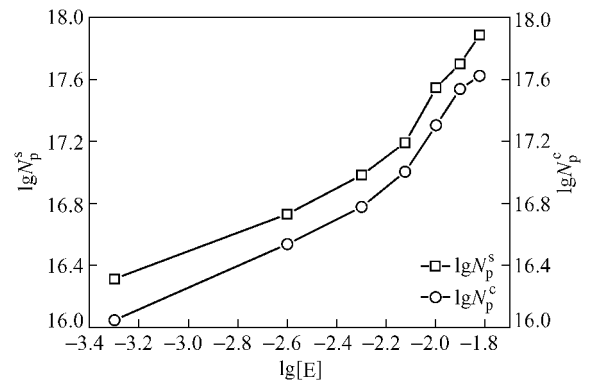


Fig. 6 Relationship of $\lg N_{\text{p}}^{\text{s}}$ and $\lg N_{\text{p}}^{\text{c}}$ with $\lg [\text{E}]$

图6中 $[\text{E}]$ 对后期连续反应阶段所得最终粒子数 N_{p}^{c} 的影响与 N_{p}^{s} 相似,也存在一个拐点,表明 $[\text{E}]$ 在不同的范围内对成核过程的影响不同,故分两阶段来讨论.对拐点前后的数据进行分析得图7(b),在拐点前的直线斜率为0.73 ($R = 0.9996$),即 $N_{\text{p}}^{\text{c}} \propto [\text{E}]^{0.73}$,而在拐点后直线的斜率为1.82 ($R = 0.9911$),表明 $N_{\text{p}}^{\text{c}} \propto [\text{E}]^{1.82}$.这两条直线在图中相交于点 $\lg [\text{E}] = -2.2155$ 处,与前述分析的 $[\text{E}]$ 对种子阶段 N_{p}^{s} 的影响所出现的拐点基本一致,这是由于 $[\text{E}]$ 在不同范围内时,体系中的成核方式不同,从而 $[\text{E}]$ 对体系中粒子数的影响会出现转折的情况,故可推断当 $[\text{E}] > 0.6149 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $[\text{E}]$ 对 N_{p}^{s} 和 N_{p}^{c} 的影响都非常明显,体系中以胶束成核为主;而当 $[\text{E}] < 0.6149 \times$

$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $[\text{E}]$ 对 N_{p}^{s} 和 N_{p}^{c} 的影响下降, 体系以均相成核为主.

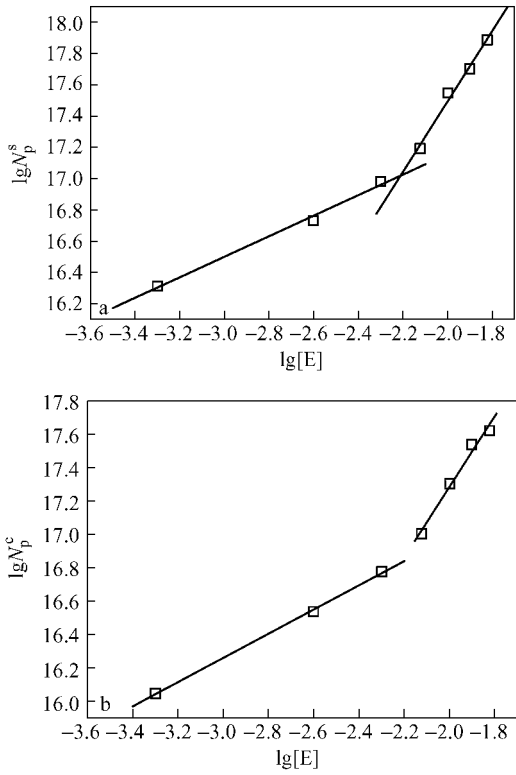


Fig. 7 Relationship of $\lg N_{\text{p}}^{\text{s}}$ with $\lg [\text{E}]$ (a) and $\lg N_{\text{p}}^{\text{c}}$ with $\lg [\text{E}]$ (b)

2.2.2 乳化剂对成核机理的影响 在讨论 $[\text{E}]$ 对成核过程影响的基础上, 对不同 $[\text{E}]$ 时所得的 P_{dye} 、 N_{h} 和 N_{m} 进行分析, 结果如表 6 所示. 随 $[\text{E}]$ 增加, N_{m} 和 N_{h} 都随之增加, 这是因为 $[\text{E}]$ 增大时, 由乳化剂形成的乳胶束的数目增多, 由胶束成核所形成的粒子数增多, 导致 P_{dye} 的增加; 同时由于体系中乳化剂的存在, 由均相成核所产生的初始粒子可吸附自由的乳化剂分子来形成更为稳定的乳胶粒子, 从而由均相成核形成的乳胶粒子数也增加. 为进一步对成核机理进行定量分析, 对 $\lg P_{\text{dye}} - \lg [\text{E}]$ 、 $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}} - [\text{E}]$ 和 $N_{\text{h}}/N_{\text{p}}^{\text{c}} - [\text{E}]$ 进行作图分析, 如图 8 和图 9 所示.

从图 8 中可见, 除 $[\text{E}]$ 为 $0.0502 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 外, $\lg P_{\text{dye}}$ 与 $\lg [\text{E}]$ 成线性变化, 所得直线的斜率为 1.41 ($R = 0.9974$), 即 $P_{\text{dye}} \propto [\text{E}]^{1.41}$, 这与前述所分析的 $[\text{E}]$ 对种子阶段和后期连续反应阶段粒子数的影响有所不同. $[\text{E}]$ 在考察范围内, 对粒子数的影响均呈两个不同的线性变化, 对 P_{dye} 而言, 由于 $[\text{E}] = 0.0502 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其值小于

CMC, 无法形成胶束, 此时所测得的 P_{dye} 为 0.66%, 这是由于 BL-S 粘附在乳胶粒子表面而引起的测量误差, 故此值定为 $P_{\text{dye},0}$, 即体系中的固定误差. 当 $[\text{E}] > \text{CMC}$ 时, 最终 P_{dye} 随 $[\text{E}]$ 增加而快速增加, 在整个反应体系中, $[\text{E}]$ 决定胶束个数从而直接影响胶束成核所占的比例, 而在反应结束是由 P_{dye} 来反映这样的变化关系.

Table 6 Effect of emulsifier on nucleation mechanism

$[\text{E}] \times 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	P_{dye} (%)	$N_{\text{m}} \times 10^{-17}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$N_{\text{h}} \times 10^{-17}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\lg [\text{E}]$	$\lg P_{\text{dye}}$
1.5064	10.68	2.9161	1.4194	-1.8220	1.0286
1.2553	7.32	2.0700	1.3789	-1.9012	0.8645
1.0043	6.15	1.1646	0.8478	-1.9981	0.7889
0.7532	4.17	0.5663	0.4419	-2.1231	0.6201
0.5021	2.03	0.2554	0.3417	-2.2992	0.3075
0.2511	0.84	0.1269	0.2171	-2.6001	-0.0757
0.0502	0.7	0	0.1110	-3.2993	-0.1549

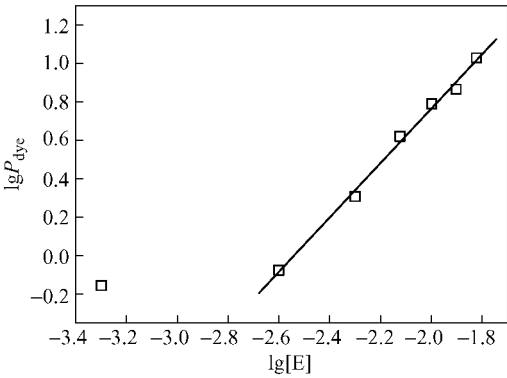


Fig. 8 Effect of $[\text{E}]$ on P_{dye}

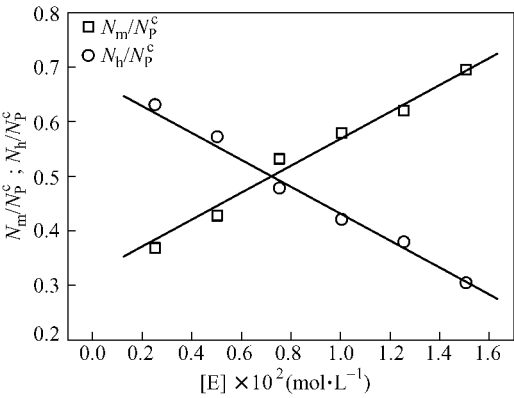


Fig. 9 Quantitative analysis of nucleation mechanism versus $[\text{E}]$

图 9 中 $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}} - [\text{E}]$ 和 $N_{\text{h}}/N_{\text{p}}^{\text{c}} - [\text{E}]$ 的变化关系都呈线性变化, 当 $[\text{E}] > \text{CMC}$ 时, $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ 随 $[\text{E}]$ 的增加而增加, $N_{\text{h}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ 减小, 由于变化趋势相反导致

两直线在中间处相交,即 $[E] = 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,胶束成核和均相成核均等,各为 50%。当 $[E] < 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系中胶束成核所占比例小于均相成核,均相成核为主要成核方式;当 $[E] > 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系中胶束成核所占比例大于均相成核,且一直上升。当 $[E] = 1.5064 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系中的胶束成核占 69%,均相成核仅有 31%,这表明 $[E]$ 的增加,体系中胶束成核的比例越来越大,最终的反应体系中以胶束成核为主,均相成核为辅。即 $[E]$ 在 $0.6149 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右对 N_p^s 和 N_p^c 的影响发生转折,进一步验证了乳化剂浓度在不同的范围内时体系中的成核方式不同,从而最终所形成的粒子数也不同。此外,当 $[E] = 0.0502 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,即当 $[E] < \text{CMC}$ 时,由于体系中不存在胶束,若忽略单液滴成核,体系以均相成核进行聚合反应,即 $N_m/N_p^c = 0$,而 $N_h/N_p^c = 1$ 。

2.3 单体配比的影响

2.3.1 单体比对成核过程的影响 设定 $T = 80^\circ\text{C}$, $[E] = 1.2553 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[I]^c = 11.1111 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,以 f_{MMA} 表示单体 MMA 在两种共聚单体中的摩尔分率,考察 MMA 与 BA 不同比对成核过程的影响,结果如表 7 所示。随 f_{MMA} 的增大, $t_{1,2}$ 由 10 min 缩短至 4 min, D^s 和 D^c 减小, N_p^s 和 N_p^c 却增加,这是因为体系中引入的 MMA 具有较好的亲水性,当 f_{MMA} 增大时,水相中单体浓度增加,由均相成核所形成的粒子数增多,在种子阶段所形成的反应活性中心也随之增多,其他条件一定时,成核阶段的时间缩短,且粒径变小;而在后期连续反应阶段中,随单体的连续滴加,以种子乳液为基础,聚合反应继续稳定进行,从而 N_p^c 和 N_p^s 保持一致的变化趋势。

Table 7 Effect of f_{MMA} on nucleation process

f_{MMA}	$t_{1,2}$ (min)	D^s (μm)	D^c (μm)	$N_p^s \times 10^{-17}$ (L^{-1})	$N_p^c \times 10^{-17}$ (L^{-1})
1	4	22.8	61.4	7.7498	6.0684
0.8366	4	24.3	64.2	7.0745	5.3246
0.6575	6	25.7	69.6	6.6244	4.6523
0.5614	6	27.3	71.2	5.0195	3.4489
0.4604	8	32.9	78.2	4.0327	2.2748
0.2424	8	34.4	82.8	3.1959	1.8264
0	10	40.6	84.6	2.1810	1.0363

2.3.2 单体比对成核机理的影响 为进一步分析 f_{MMA} 对成核机理的影响,对不同 f_{MMA} 时所

得的 P_{dye} 、 N_m 和 N_h 进行分析,结果如表 8 所示。

Table 8 Effect of f_{MMA} on nucleation mechanism

f_{MMA}	P_{dye} (%)	$N_m \times 10^{-17}$ (L^{-1})	$N_h \times 10^{-17}$ (L^{-1})
1	11.44	2.4290	3.6393
0.8366	10.85	2.2969	3.0276
0.6575	9.08	2.1146	2.5376
0.5614	7.32	2.0700	1.3789
0.4604	6.12	1.5595	0.7152
0.2424	4.74	1.3593	0.4671
0	3.58	0.8386	0.1976

从表 8 可看出,随 f_{MMA} 增大, P_{dye} 、 N_m 和 N_h 增加。当 $f_{\text{MMA}} = 0$ 时,体系中全是 BA 进行均聚反应, N_m 大于 N_h ,这是由于 BA 在水中的溶解度较小,在 $[E] > \text{CMC}$ 时,BA 以胶束成核为主,此时体系中由胶束成核所生成的粒子数大于均相成核所生成的粒子数;随 f_{MMA} 的增大,体系中 MMA 逐渐增多,由于 MMA 在水中的溶解度大于 BA,自由基在水相中进行反应而形成粒子的可能性逐渐增加,体系中均相成核和胶束成核并存,故 N_m 和 N_h 都随之增加;当 f_{MMA} 增至 1 时,即 MMA 均聚时, N_m 和 N_h 都达到一最大值,但 N_m 已小于 N_h ,表明体系已转化为以均相成核为主。但由于胶束成核一直存在于体系之中,且 MMA 除进行均相成核之外也以胶束成核方式进行聚合反应,当 f_{MMA} 增大时,体系中由胶束成核所形成的粒子数一直增加,故 P_{dye} 一直增加。为对 f_{MMA} 和 P_{dye} 之间的关系进一步分析,在不考虑 $f_{\text{MMA}} = 0$ 时对 $\lg P_{\text{dye}}$ - $\lg f_{\text{MMA}}$ 分析得图 10。

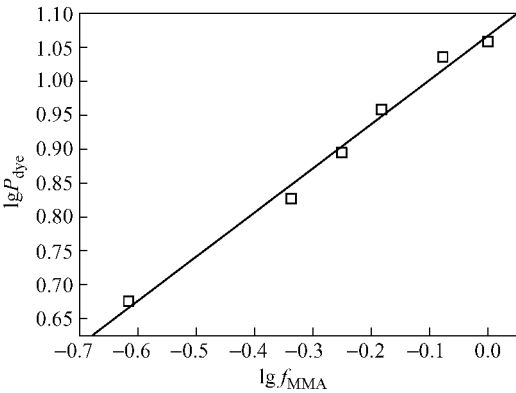
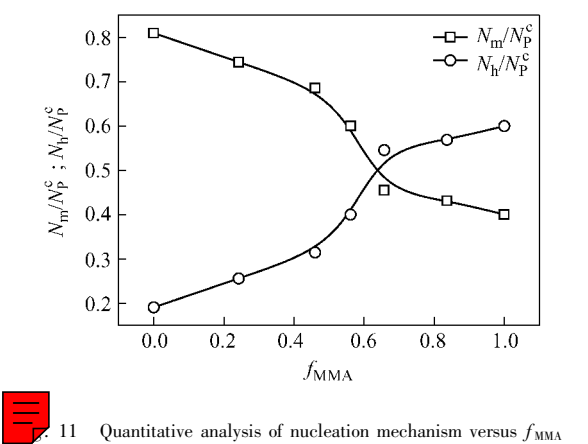


Fig. 10 Effect of f_{MMA} on P_{dye}

在图 10 中, $\lg P_{\text{dye}}$ 与 $\lg f_{\text{MMA}}$ 呈线性关系,直线斜率为 0.65 ($R = 0.9944$),表明 $P_{\text{dye}} \propto f_{\text{MMA}}^{0.65}$,这与前面实验结果一致。

此外,表 8 中的 N_m 和 N_h 数据表明,体系中胶束成核和均相成核的情况随 f_{MMA} 的变化而变化,两者在最终乳液的粒子数中所占的比例情况如图 11 所示. N_m/N_p^c 随着 f_{MMA} 的增加而下降,在 $f_{MMA} = 0$ 时, N_m/N_p^c 为 80.93%,表明 BA 均聚体系是以胶束成核为主,均相成核为辅;当 f_{MMA} 增至 1 时, N_m/N_p^c 已降低到 40%,而 N_h/N_p^c 增至到 60%,体系以均相成核为主,而胶束成核为辅.反之, N_h/N_p^c 随 f_{MMA} 的增加而增加,但他们的变化都呈非线性关系,且图中两变化曲线在 $f_{MMA} = 0.6$ 左右相交,此时 N_m/N_p^c 和 N_h/N_p^c 各为 50%,即在忽略单体液滴成核的情况下,均相成核和胶束成核所占的比例相等.综上所述,随 MMA 的增加,均相成核逐渐变为主要成核方式,但仍存在一定的胶束成核方式,故在 BA 和 MMA 的共聚体系中胶束成核和均相成核并存, f_{MMA} 对成核方式有重要的影响.



2.4 聚合方式对成核过程的影响

设定 $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[E] = 1.2553 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[I]^c = 11.1111 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $f_{MMA} = 0.5$,考察常规半连续乳液聚合和种子半连续乳液聚合两种不同的聚合方式对成核过程的影响,如表 9 所示.在常规半连续乳液聚合过程中,其 $t_{1,2}$ 为 12 min,而种子半连续乳液聚合时 $t_{1,2}$ 仅有 6 min,仅是前者的一半,这是因为对种子半连续乳液聚合而言,在反应前期有一个特定的种子制备阶段(6 ~ 15 min),一般是将少量的种子单体和较多的引发剂滴加到乳化剂分散液中,此过程中单体、引发剂和乳化剂量均较充分,特别是引发剂用量较大(实验中种子阶段所用的引发剂占引发剂总用量的 50%),在短时间内体系可形成大量的初始粒子,

这些初级粒子进一步进行聚合反应而快速成核,从而缩短了成核时间,并可得到稳定的种子乳液作为后期反应的基体.而在常规半连续乳液聚合中单体和引发剂是连续均匀滴加的,在反应初期引发剂用量相对较少,引发效果较缓慢,故成核过程变长.正是由于种子半连续乳液聚合可在短时间内形成大量的种子粒子,为后期的连续反应阶段提供了稳定的反应基体,最终可得到更多的乳胶粒.如表所示,种子乳液聚合所得的 N_p^c 比常规的几乎大 100 倍,相应地乳胶粒子的最终粒径减小,这表明采用种子乳液聚合时,成核过程加快,所得乳胶粒子数目多,且粒径较小.鉴于这些优点,它被广泛地应用于涂料工业中,尤其是用来制备具有特种性能的乳液,如合成核/壳结构乳液和微乳液等.

Table 9 Effect of polymerization manner on nucleation process				
Polymerization manner	$t_{1,2}$ (min)	$N_p^c \times 10^{-17}$ (mL ⁻¹)	D^c (nm)	P_{dye} (%)
Conventional	12	0.0392	95.4	7.06
Seeded	6	3.4489	71.2	7.32

此外,表 9 中 P_{dye} 变化较小,即当其他反应条件相同时,在常规和种子半连续乳液聚合方式中,其成核方式基本是一致的,这表明聚合方式只影响粒子的形成过程,即成核时间的长短,但对成核方式影响甚微,如对胶束成核和均相成核在体系中所占的比例几乎没有影响,故两种聚合方式所得的最终乳液中所含 BL-S 的含量相差较小.

3 结论

- (1) 随 $[I]^s$ 和 $[I]^c$ 增大, $t_{1,2}$ 、 D^s 和 D^c 均逐渐减小, N_p^s 和 N_p^c 逐渐增大,且 $N_p^s \propto [I]^{1.3733}$, $N_p^c \propto [I]^{1.5510}$,表明 $[I]$ 对连续反应阶段的影响大于种子阶段.当 $[I]$ 增加时, P_{dye} 、 N_h 和 N_m 均增加,且 $P_{dye} \propto [I]^{0.4241}$; N_h/N_p^c 增大, N_m/N_p^c 减小, $N_m/N_p^c = -0.0262 [I] + 0.8833$, N_h/N_p^c 比 N_m/N_p^c 小,表明体系以胶束成核为主;且 $[I]$ 增大使均相成核比例增加,胶束成核比例减小.
- (2) 当 $[E] > 0.6149 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $N_p^s \propto [E]^{1.75}$, $N_p^c \propto [E]^{1.81}$; 当 $[E] < 0.6149 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $N_p^s \propto [E]^{0.66}$, $N_p^c \propto [E]^{0.73}$; 当 $[E] = 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系中胶束成核和均相成核的比例均等.随 $[E]$ 增加, N_m/N_p^c 增加, N_h/N_p^c 减小,表明当 $[E] > 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,胶束成核

为主;当 $[E] < 0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,均相成核为主.

③随 f_{MMA} 增大, $t_{1,2}$ 、 D^s 和 D^c 减小, N_p^s 、 N_p^c 、 P_{dye} 、 N_m 和 N_h 均增加,而 N_m/N_p^c 下降.当 $0 < f_{\text{MMA}} < 0.6$ 时, N_m/N_p^c 从 80.93% 下降至 50%,体系以胶束成核为主;当 f_{MMA} 由 0.6 增至 1 时, N_m/N_p^c 已

降至 40%,而 N_h/N_p^c 增至 60%,体系已转变成均相成核为主.

④在常规和种子半连续乳液聚合中,后者的 $t_{1,2}$ 仅有 6 min,是前者的一半,而两者的 P_{dye} 变化较小,表明聚合方式只影响粒子的形成过程和成核时间的长短,但对成核方式影响甚微.

REFERENCES

1 Roe C P. Ind Eng Chem, 1968, 60 (1) 20 ~ 33

2 Meng Yong (孟勇), Weng Zhixue (翁志学), Shan Guorong (单国荣), Huang Zhiming (黄志明), Pan Zuren (潘祖仁). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (1) 367 ~ 372

3 Ito F, Ma G H, Nagai M, Omi S. Colloids Surf, A, 2002, 201 (3,5) 131 ~ 142

4 Ramkrishna D, Mahoney A W. Chem Eng Sci, 2002, 57 (4) 595 ~ 606

5 Chem C S, Lin C H. Polymer, 1998, 40 (1) 139 ~ 147

6 Chern C S, Lin J J, Lin Y L, Lai S Z. Eur Polym J, 2006, 42 (5) 1033 ~ 1042

7 Sun Zhijuan (孙志娟), Zhang Xinya (张心亚), Jiang Qinmei (江庆梅), Huang Hong (黄洪), Chen Huanqin (陈焕钦). Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2007, 21 (4) 614 ~ 620

8 Sun Zhijuan (孙志娟), Zhang Xinya (张心亚), Jiang Qinmei (江庆梅), Huang Hong (黄洪), Chen Huanqin (陈焕钦). Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报 自然科学版), 2007, 35 (5) 126 ~ 131

9 Sun Zhijuan (孙志娟). Study on Kinetics and Nucleation Mechanism of Semi-continuous Emulsion Polymerization (半连续乳液聚合动力学及成核机理的研究). Doctoral Dissertation of South China University of Technology (华南理工大学博士学位论文), 2007

10 Nagarajan R, Chaiko M A, Ruckenstein E. J Phys Chem, 1984, 88 (3) 2916 ~ 2920

11 Fang Yun (方云), Liu Xuefeng (刘雪峰), Xia Yongmei (夏咏梅), Yang Yang (杨扬), Cai Kun (蔡琨), Suh Jungmok (徐廷穆), Cho Heonyoung (赵宪英). Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2001, 17 (4) 828 ~ 831

12 Xu Yongshen (许涌深), Yuan Caideng (袁才登), Wang Yan (汪艳). Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2000, 16 (1) 46 ~ 50

NUCLEATION PROCESS AND NUCLEATION MECHANISM OF MMA/BA SEEDED SEMI-CONTINUOUS EMULSION POLYMERIZATION

ZHANG Xinya, SUN Zhijuan, JIANG Qingmei, CHEN Huanqin

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640

Abstract A water-insoluble dye (BL-S) was used as a probe to study the influence of some factors on the process of nucleation and nucleation mechanism in seeded semi-continuous emulsion polymerization. Some parameters were analysed for quantitative study on nucleation mechanisms, the parameters include the amount of dye incorporated into the resultant latex particles (P_{dye}), number of the resultant latex particles (N_p^c) and the different numbers of particles which are formed by micellar nucleation (N_m) and homogeneous nucleation (N_h). The results of the study and analysis show that P_{dye} , N_h , N_m and N_h/N_p^c all increase with increasing initiator concentration $[I]$, but N_m/N_p^c decreases as $N_m/N_p^c = -0.0262 [I] + 0.8833$, which can illuminate the proportion of homogeneous nucleation increases while micellar nucleation decreases with increasing $[I]$. The influence of the emulsifier concentration $[E]$ on nucleation mechanisms is different at different concentration range, when $[E]$ equals to $0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the proportion of homogeneous nucleation is equal to micellar nucleation, both of them are 50%. When $[E]$ is greater than $0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the nucleation time $t_{1,2}$ decreases and N_m/N_p^c increases with increasing $[E]$, N_h/N_p^c decreases accordingly, and the proportion of micellar nucleation is larger than homogeneous nucleation, so

that the micellar nucleation mechanism predominates gradually in the particle nucleation process ;when $[E]$ is less than $0.7216 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,the proportion of micellar nucleation is less than homogeneous nucleation ,the main nucleation mechanism becomes to homogeneous nucleation .In the system of MMA/BA copolymerization ,when f_{MMA} increases from zero to 0.6 ,the value of $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ decreases from 80.93 % to 50 % ,which means that the proportion of micellar nucleation is larger than that of homogeneous nucleation ,so that micellar nucleation plays a key role in the particle formation period .When f_{MMA} increases from 0.6 to 1 , $N_{\text{m}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ is reduced to 40 % and $N_{\text{h}}/N_{\text{p}}^{\text{c}}$ is raised to 60 % ,but homogeneous nucleation is more important than micellar nucleation in this system .In addition ,the $t_{1,2}$ is 12 min and 6 min for the conventional and seeded semi-continuous emulsion polymerization ,respectively ,but P_{dye} change is less . All these show that the both semi-continuous emulsion polymerization techniques only have some effect on the formation process of particles and the neculeation time ,but little effect on their specific nucleation .

Keywords Semi-continuous emulsion polymerization , Nucleation mechanism , Particles size and its ' distribution , Micellar nucleation , Homogeneous nucleation