

# 醋酸乙烯酯的辐射乳液聚合\*

程纪渝\*\* 孙家珍 张自成

(中国科学院长春应用化学研究所)

## 摘 要

本文研究了各种因素对醋酸乙烯酯 (VAc) 辐射乳液聚合反应速度、胶乳粒子数、分子量、分子量分布及支化度的影响,在 Friis 导出的 VAc 化学引发乳液聚合的动力学和分子量公式的基础上,修改了  $K'_a$  等参数表达式,对 VAc 辐射乳液聚合曲线、分子量等随转化率变化的曲线作了理论计算,与实验结果较吻合。

Allen<sup>[1]</sup>、Stannett<sup>[2]</sup> 等人曾研究了醋酸乙烯酯 (VAc) 的辐射乳液聚合,发现该反应具有速度快、分子量较高等特点,然而对于该反应的聚合动力学以及分子量随转化率变化的定量描述、产物的支化度和分子量分布有待进一步研究。本文在研究了该聚合反应及其产物分子量的基础上,对上述关系进行初步的探索。

## 实 验 部 分

### 1. 聚合反应速度的测定

VAc 单体使用前蒸馏三次。用十二烷基硫酸钠 (SLS) 作乳化剂。将配制的乳液冷冻抽真空除气三次,装入已抽空的自动记录膨胀计中,在 20000 居里  $^{60}\text{Co}$  源中恒温下辐射聚合。

### 2. 胶乳粒子数目的测定

在聚合后的胶乳中加入少量苯乙烯,经总剂量为  $1 \times 10^6$  拉德的辐照,使胶乳粒子硬化,然后用电子显微镜测定粒子直径,计算出胶乳粒子数<sup>[3]</sup>。

### 3. 分子量及分子量分布的测定

PVAc 的分子量用粘度法按文献[4]方法测定。分子量分布用 Waters-200 型 GPC 仪测定, THF 为溶剂,温度为 25°C。

### 4. 支化度测定

VAc 自由基聚合存在三种支化方式,其中 70% 支链在 PVAc 水解时被切断<sup>[5]</sup>。本文根据樱田提出的公式(1)测定支化度  $K^{[6]}$ ,总支化度用式(2)和(3)表示

$$\bar{P}_{\text{VAc}} / \bar{P}_{\text{VA}} = 1 + K \bar{P}_{\text{VAc}} \quad (1)$$

\* 1982 年 11 月 1 日收到。

\*\* 现在中国科学院成都有机化学研究所工作。

$$B_n = K/0.7 \quad (\text{平均每个链节的支化点}) \quad (2)$$

$$B'_n = B_n \bar{P}_{VAc} \quad (\text{平均每个大分子链的支化点}) \quad (3)$$

## 结 果 与 讨 论

### 1. 聚合反应动力学

首先考察了各种反应条件对胶乳粒子数( $N$ )和聚合反应速度( $R_p$ )的影响。各种反应条件变化范围如下: 剂量率( $\dot{D}$ ):  $1 \times 10^3 - 1 \times 10^5$  拉德/小时、乳化剂浓度  $[SLS]$ : 0.1—1%、单体体积/水体积 ( $V_M/V_H$ ): 1/10—1/2、温度 ( $T$ ): 2—70°C。实验结果表明, 剂量率等条件对  $N$  无明显影响, 乳化剂浓度对  $N$  的影响较明显(见表1)。图1为不同转化率下测定的  $N$  值, 同时与化学法聚合的结果<sup>[3]</sup>作了比较。由图可见, 当转化率( $x$ ) 低于10%时,  $N$  值随  $x$  上升而迅速增大, 以后基本恒定。与化学法相比,  $N$  值略大, 即胶乳粒子要细些。在上述条件下, 测得的  $R_p$  与  $\dot{D}$ 、 $[SLS]$ 、 $V_M/V_H$ 、 $N$  和  $T$  的关系, 均为直线。图2为  $R_p$  对  $T$  的依赖关系, 由此计算出的活化能为 5.7 千卡/克分子, 它比一般化学引发聚合的活化能小, 因此辐射聚合能在较低温度下进行。计算出的  $R_p$  与  $\dot{D}$ 、 $[SLS]$ 、 $V_M/V_H$ 、 $N$  的关系指数见表1。可以看出  $R_p$  同各因素的依赖关系与化学法相似。可以设想, 它们可用相同的动力学方程描述。

表1 各种因素对 VAc 乳液聚合的影响规律

$$R_p \propto \dot{D}^{a_1} [SLS]^{a_2} N^{a_3} [V_M/V_H]^{a_4}; N \propto [SLS]^{a_5}$$

| 聚合方法 | 聚合温度(°C) | $a_1$ | $a_2$ | $a_3$ | $a_4$ | $a_5$ | 文献  |
|------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 辐射法  | 30       | 0.58  | 0.16  | —     | 0.05  | —     |     |
|      | 50       | 0.5   | 0.12  | 0.24  | 0.03  | 0.48  |     |
| 化学法  | 50       | 0.5   | 0.0   | 0.25  | —     | 0.5   | [7] |
|      | 50       | 0.6   | 0.25  | —     | —     | 0.2   | [8] |
|      | 50       | 0.5   | 0.15  | —     | 0.0   | 0.5   | [3] |

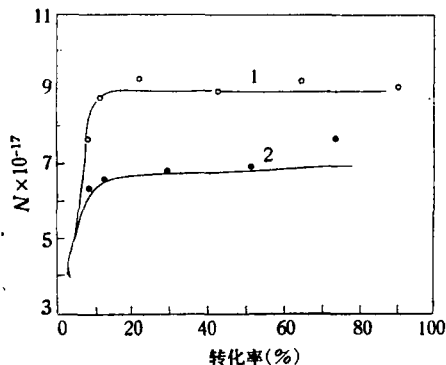


图1 不同转化率时的胶乳粒子数  
1. 辐射法; 2. 化学法

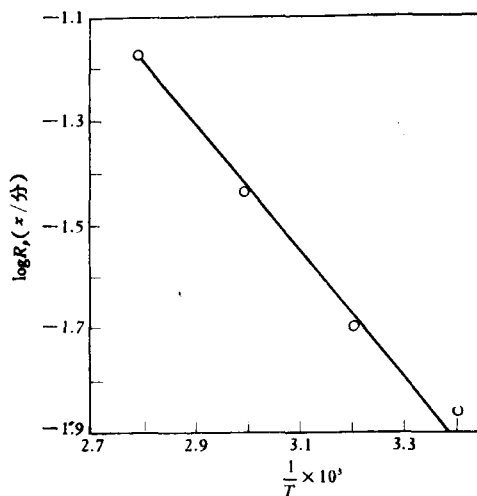


图2 温度对聚合反应速度的影响  
 $\dot{D}: 2 \times 10^4$  拉德/小时;  $[SLS]: 1\%$ ;  $V_M/V_H: 1/5$

VAc 单体与苯乙烯类单体相比,具有较大的水溶性,因此胶乳粒子中的自由基能够扩散到水相中。这一特点使其动力学背离通常的 Smith-Errart 理论。对于 VAc 化学引发乳液聚合,有几种不同的动力学公式。本文选用适合于大多数作者实验结果的 Friis 的公式进行验证<sup>[9]</sup>,其公式如下:

$$R_p = (K_p[M]_p/N_A)R_i^{1/2} \left( \frac{V_p N_A^2}{2K_{tp}} + \frac{N^{1/3} V_p^{2/3}}{2K'_d} \right)^{1/2} \quad (4)$$

因为辐射聚合与化学聚合在链增长、链终止反应是相似的,故本文计算仍然采用 Friis 给出的  $K_p$ 、 $K_{tp}$  表达式。总的引发速度可表示为

$$R_i = (\dot{D}/N_A)([H_2O]G_R^H + [M]G_R^M + [P]G_R^P) \quad (5)$$

其中,  $\dot{D}$  为吸收剂量率 ( $100\text{eV/s} \cdot \text{g}$ ),  $N_A$  为阿佛加德罗常数,  $[P]$  为聚合物重量浓度,  $G_R$  为每吸收  $100\text{eV}$  辐射线所产生的自由基个数,文献报道的  $G_R^H$  值为  $6.7^{[10]}$ ,  $G_R^M$  值为  $10^{[11]}$ ,  $G_R^P$  值采用 PVAc 的交联  $G$  值的 2 倍(每次交联消耗两个自由基),文献报道  $G$  值为  $0.28^{[12]}$ ,故  $G_R^P$  值为  $0.56$ 。

Friis<sup>[4]</sup> 未给出粒子相体积分数  $V_p$  的一般表达式,本文定义为

$$V_p = [m([M]_0 - [M])/d_p] + [V_p[M]_p m/dm] \quad (6)$$

或

$$V_p = Ax \quad (7)$$

$$A = dmm[M]_0/d_p(dm - m[M]_p) \quad (8)$$

实验测得聚合反应过程中体积收缩为  $19\%$ ,当  $x \geq x_c$  (独立单体相消失时的转化率,实验测得为  $23\%$ ),所有单体均在粒子相中,所以能近似得到  $V_p$  的实验值:  $V_p = [V_M - (V_M \cdot x \cdot 0.19)]/V_M$ 。由此求得的  $V_p$  值与式(6)的计算值接近。因此证明式(6)  $V_p$  的定义是合理的。

式(4)中的参数  $K'_d$  表征自由基从粒子中扩散出来的能力。Friis 由实验结果得到经验式(9)。本文由辐射聚合体系得到经验式(10)。两式相比,本文给出的  $K'_d$  不仅与转化率有关,而且与  $A$  有关,因而与  $[M]_p$  亦有关。实际上,能从粒子中

$$K'_d = 4.55 \times 10^{-13} \left[ \left( \frac{1-x}{1-0.19x} \right)^2 + 0.0017x \right] / N_A \quad (1\text{-mol-dm/s}) \quad (9)$$

$$K'_d = 3.38 \times 10^{-13} A^{2/3} \left[ \left( \frac{1-x}{1-0.19x} \right)^2 + 0.0017x \right] / N_A \quad (1\text{-mol-dm/s}) \quad (10)$$

扩散出来的自由基主要是单体或低聚体自由基<sup>[9]</sup>。而辐射聚合中,单体在辐照下可以产生自由基,所以  $K'_d$  与  $[M]_p$  有关。对于式(10)所得  $K'_d$  值的正确性还可由实验得到旁证。Ugelstad<sup>[13]</sup> 导出平均每个粒子中自由基数 ( $\bar{n}_{\text{理论}}$ ) 的表达式如式(11),由乳液聚合的一般表达式可得到式(12)。因此可由  $R_p$  和  $N$  计算出  $\bar{n}_{\text{实验}}$ ,二者比较见图 3。

$$\bar{n}_{\text{理论}} = (R_i/2K_d N)^{1/2}, \text{ 其中 } K_d = K'_d(N/V_p)^{2/3} \quad (11)$$

$$\bar{n}_{\text{实验}} = R_p N_A / K_p [M]_p N \quad (12)$$

由图可见,两者较为接近,表明(10)式是合理的。理论聚合曲线与实验结果的比较见图 4。可以看出,两者较吻合,即 Friis 公式(式(4))经修正后,可以正确地描述出 VAc 辐射乳液聚合曲线的形状和斜率。

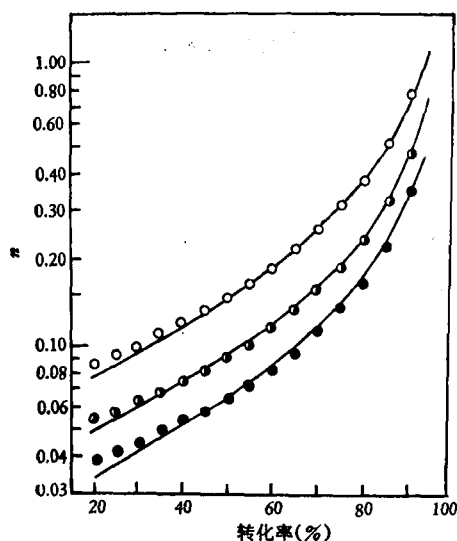


图3 不同剂量率聚合时的  $n-x$  曲线  
[SLS]:1%;  $V_M/V_H$ : 1/5; 50°C.  
理论值: —; 实验值: ○  $\dot{D} = 5 \times 10^3$ ; ●  $\dot{D} = 2 \times 10^3$ ; ●  $\dot{D} = 1 \times 10^3$  拉德/小时。

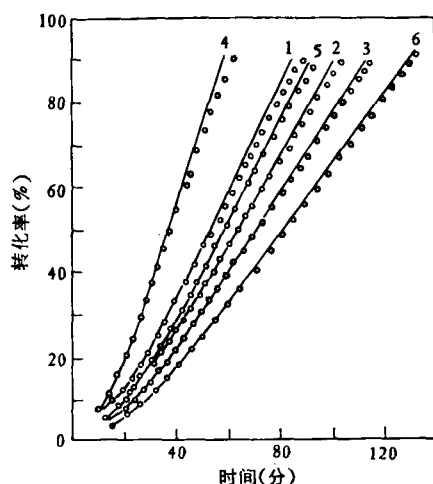


图4 VAc 乳液辐射聚合曲线  
理论值——; ○实验值; 50°C; 曲线1—3:  $N = 9 \times 10^{17}$ ; 1.  $\dot{D} = 5 \times 10^3$ ; 2.  $\dot{D} = 2 \times 10^3$ ; 3.  $\dot{D} = 1 \times 10^3$  拉德/小时  
曲线4—6:  $\dot{D} = 2 \times 10^3$  拉德/小时; 4.  $N = 13 \times 10^{17}$ ; 5.  $N = 5 \times 10^{17}$ ; 6.  $N = 2.5 \times 10^{17}$

## 2. 分子量、分子量分布及支化度

在上述反应条件下考察各因素对 VAc 辐射乳液聚合产物的分子量、分子量分布及支化度的影响,发现  $\dot{D}$ 、[SLS]、 $V_M/V_H$  等因素的影响不明显。转化率的影响较显著,特别

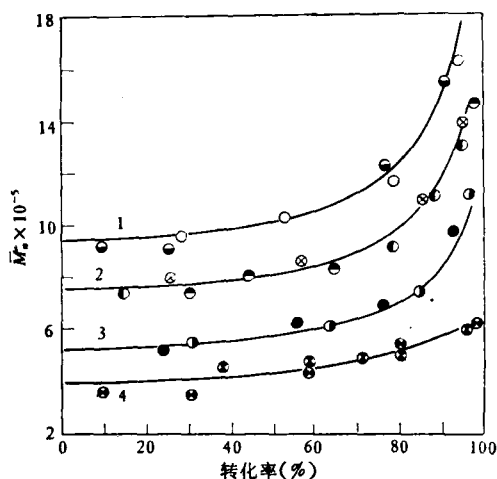


图5 转化率和温度对 PVAc 分子量的影响

○ 实测值; — 理论值; ⊗ ⊗ 化学法<sup>[14]</sup>  
符号: ○ ● ⊗ ● ● ● ●  
 $\dot{D} \times 10^{-4}$  (拉德/小时) 4 4 4 4 10 4 2  
[SLS] (%) 0.5 1.0 0.5 0.1 0.5 0.5 1.0  
 $V_M/V_H$  1/3 1/4 1/3 1/3 1/3 1/3 1/2  
 $T(^{\circ}\text{C})$  2 2 20 20 20 50 50

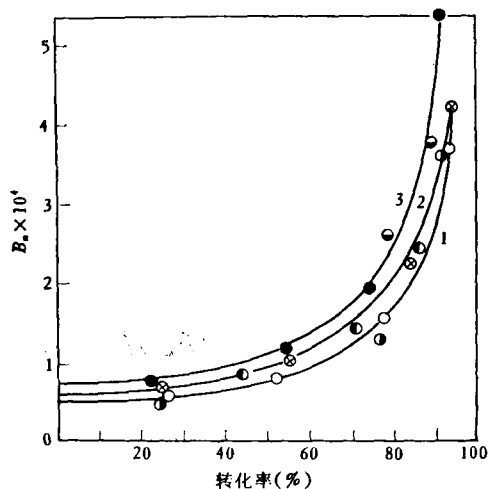


图6 转化率和温度对 PVAc 支化度的影响

○ 实测值; — 理论值: 1. 2°C; 2. 20°C; 3. 50°C  
 符号 ○ ● ⊗ ● ● ●  
 $\bar{D} \times 10^{-4}$  (拉德/小时) 4 2 4 4 4 8  
 [SLS] (%) 0.5 1.0 0.5 1.0 0.5 0.1  
 $V_M/V_H$  1/3 1/3 1/3 1/4 1/3 1/3  
 $T(^{\circ}\text{C})$  2 2 20 20 50 50

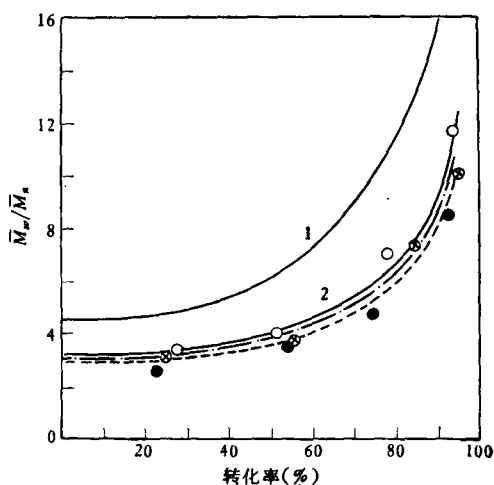


图7 转化率和温度对 PVAc 多分散比的影响

实测值: ● 2°C; ⊗ 20°C; ○ 50°C  
 理论值: 曲线 1: 化学法, 50°C;  
 曲线 2: 辐射法, — 2°C; - - - 20°C  
 ---- 50°C

是在较高转化率时,随转化率上升,分子量和支化度都迅速增大(图 5、6)。分子量分布和多分散比随转化率上升,增大的速度也较快(图 7、8)。另外,温度对分子量和支化度也有一定影响,温度越低,分子量越高、支化度越小(图 5、6),但对分子量分布和多分散比的影响较小(图 7、9)。图 5、7 还列出了 VAc 化学法聚合的结果,可以看出,辐射法产物的分

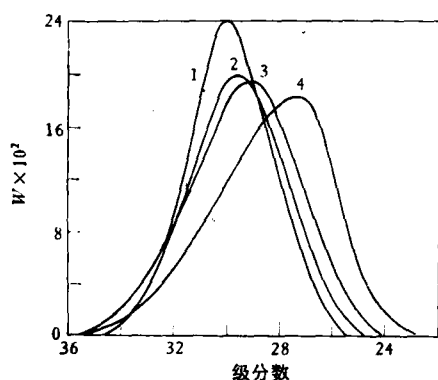


图8 不同转化率的 PVAc 的分子量分布

$T: 50^{\circ}\text{C};$   
 转化率: 1. 23%; 2. 55%; 3. 75%; 4. 92%

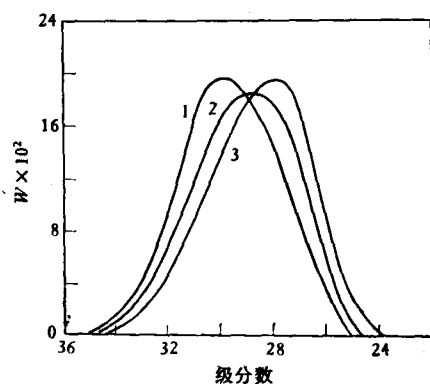


图9 不同温度的 PVAc 的分子量分布

曲线: 1. 50°C、转化率 55%; 2. 20°C、转化率 56%; 3. 2°C、转化率 52%

子量要高些,分子量分布窄。但两种方法所得产物的分子量等随转化率变化的规律则很相似。

Friis<sup>[24]</sup> 曾导出下述公式计算化学引发乳液聚合 PVAc 的分子量和支化度

$$\bar{M}_n = m_0(K_p[M]_p + K_{tr,m}[M]_p + K_p^*Q_1)/t_{tr,m}[M]_p \quad (13)$$

$$\bar{M}_w = m_0 \frac{2(K_p[M]_p + K_p^* Q_1)^2 + K_p[M]_p(K_{tr,m}[M]_p + K_{tr,p} Q_1)}{K_p[M]_p(K_{tr,m}[M]_p + K_{tr,p} Q_1) - 2K_{tr,p} Q_1(K_p[M]_p + K_p^* Q_1)} \quad (14)$$

$$B'_n = \frac{K_{tr,p} Q_1^2 / Q_0 + K_p^* Q_1}{[M]_p(K_p + K_{tr,m})} \quad (15)$$

这些方程可用龙格-库塔数值积分法解出。根据本文的结果,在电子计算机上调整各参数表达式,得到

$$K_p = 1.89 \times 10^7 \exp(-5650/RT) \quad (1/\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (16)$$

$$K_{tr,p} = 1.89 \times 10^4 \exp(-6850/RT) \quad (1/\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (17)$$

$$K_{tr,m} = 0.7 \times 10^3 \exp(-7650/RT) \quad (1/\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (18)$$

$$K_p^* = 0.5 \times 10^7 \exp(-5650/RT) \quad (1/\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (19)$$

由上述方程计算出的分子量、支化度和多分散比随转化率变化的理论曲线见图 5—7。它表明,虽然引发方式不同,但对产物分子量无显著影响,因此可用相同的理论公式描述。乳液聚合 PVAc 的分子量和支化度主要受链转移反应的控制<sup>[14]</sup>,由于链转移反应活化能较高,所以  $K_{tr,p}$  和  $K_{tr,m}$  随温度的变化较大(表 2),因而分子量等也随温度而改变。化学法一般需在较高温度下进行,而辐射法聚合则所需温度较低,而且产物分子量较高、支化度较小、多分散性较低。

表 2 VAc 乳液聚合的链转移常数\*

| 聚合温度<br>(°C) | $K_{tr,p}$ |       | $K_{tr,m}$ |       |
|--------------|------------|-------|------------|-------|
|              | 辐 射 法      | 化 学 法 | 辐 射 法      | 化 学 法 |
| 2            | 0.07       | 0.10  | 0.06       | 0.04  |
| 20           | 0.15       | 0.27  | 0.14       | 0.13  |
| 50           | 0.44       | 1.13  | 0.47       | 0.66  |
| 60           | 0.61       | 1.72  | 0.67       | 1.05  |
| 70           | 0.82       | 2.56  | 0.94       | 1.62  |

\* 辐射法按式(17)、(18)计算;化学法按 Friis 的公式计算<sup>[14]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] Allen, P. E. M., *Makromol. Chem.*, **1960**, 38, 72; **1963**, 67, 157.
- [2] Stannett, V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, 13, 1175.
- [3] Nomura, M., *ACS Symp. Ser.*, **1976**, 24, 102.
- [4] 松本昌一, 高分子化学, **1960**, 17, 1.
- [5] Graessley, W., *J. Polym. Sci., A-2*, **1969**, 7, 1919.
- [6] 櫻田一郎, 工業化學雜誌, **1944**, 47, 137.
- [7] Friis, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 17, 2311.
- [8] Gershberg, D., Paper Presented at Joint Meeting of A. I. Ch. E. and I. Ch. E (England) London, **1965**, June, 14.
- [9] Friis, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1975**, 19, 97.
- [10] Chapiro, A., "Radiation Chemistry of Polymeric System", **1962**.
- [11] Brandup, J., "Polymerization Handbook", II, **1975**, p. 481.
- [12] Charlesby, A., *Proc. Roy. Soc., London, A*, **1959**, 249367.
- [13] Ugelstad, J., *J. Polym. Sci., C*, **1969**, 27, 49.
- [14] Friis, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1974**, 18, 247.

## RADIATION INDUCED EMULSION POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

Cheng Jiyu, Sun Jiazhen and Zhang Zicheng  
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

Various factors which influence the reaction rate of radiation induced emulsion polymerization of vinyl acetate and number of latex particles, molecular weight, molecular weight distribution and degree of branching of the polymer has been studied. The polymerization curves and the curves of  $M_n-X$ ,  $B_n-X$ ,  $M_n/M_w-X$  were calculated theoretically on the basis of Frii's model found for chemically induced emulsion polymerization of vinyl acetate; and different expressions for  $K'_d$ ,  $K_{tr-p}$  and  $K_{tr-m}$  from those obtained by Friis were used. The theoretical curves agree well with those obtained from our experiments.