

甲基丙烯酸甲酯乳液聚合中自由基解吸 及解吸速率常数的分析与计算*

曹同玉 赵汉英** 王艳君 袁才登 刘 丽**

(天津大学应用化学系 天津 300072)

摘 要 在甲基丙烯酸甲酯(MMA)乳液聚合动力学研究的基础上,建立了计算自由基解吸速率常数 k_0 的多元方程式,研究了在MMA乳液聚合过程中 k_0 的变化规律,分析了各种因素对自由基解吸的影响.计算结果表明, k_0 不仅与单体转化率有关,而且与引发剂浓度、乳化剂浓度、反应温度及相比有关.

关键词 甲基丙烯酸甲酯,乳液聚合,自由基解吸,乳胶粒

在乳液聚合过程中,不仅存在着自由基从水相向乳胶粒内的扩散,而且存在着乳胶粒内的自由基不断向水相的解吸.自由基解吸会导致聚合反应速率下降,并会加重反应后期的自动加速效应.对于象苯乙烯(ST)、丁二烯之类的疏水性单体,自由基解吸速率很小,在进行乳液聚合动力学研究或对其进行数学模型化时,若忽略了自由基解吸,仍然可以得到较好的计算结果^[1~3];但是对于丙烯腈、丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯(VAC)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)等较大亲水性单体的乳液聚合来说,自由基解吸问题就不容忽视.不少人对自由基解吸进行了研究,他们大都认为在乳液聚合过程中自由基解吸速率常数 k_0 保持定值^[4~9].事实上,自由基解吸是一个扩散过程,随着单体转化率 X_p 的提高,乳胶粒内部粘度逐渐增大,自由基扩散阻力增大,故 k_0 随 X_p 增大而降低,因此 k_0 不应当为常数.有人^[10]曾考虑到了 k_0 随 X_p 的变化,认为 k_0 只与单体的种类有关,而与反应条件无关.

本工作从MMA乳液聚合动力学研究出发,建立了计算 k_0 的多元方程式,研究了在MMA乳液聚合过程中 k_0 的变化规律,分析了各种因素对 k_0 的影响,并较深入地讨论了发生这些变化和产生这些影响的内在原因.

1 实验部分

乳液聚合试验在一容积为70 cm³的膨胀计内、在氮气保护下进行.膨胀计反应器装有恒温水浴、冷凝器、电磁搅拌器、参比管和毛细管.通过在不同时刻测量毛细管内液柱高度,即可求得相应的单体转化率.单体MMA和分散介质水用前进行真空蒸馏,所用的乳化剂十二烷基硫酸钠和引发剂过硫酸钾均为分析纯的,不加处理直接使用.乳胶

* 1994-03-14 收稿; 1995-01-13 修稿; 国家自然科学基金资助项目;

** 现在中国科学院长春应用化学研究所, 邮编 130022

粒直径在 751G 分光光度计上进行测定, 所用波长范围为 320 ~ 650 nm. 每 cm^3 水中的乳胶粒数目 N_p ($1/\text{cm}^3$ 水) 可根据下式计算:

$$N_p = \frac{M_0}{\pi D_p^3 \rho_p / 6} \quad (1)$$

式中 M_0 为相比, 即在初始加料中单体与水的重量比 (g 单体/ g 水); D_p 为单体转化率 100% 时所测定的乳胶粒直径 (cm); ρ_p 为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的密度 (g/cm^3).

2 建立计算解吸速率常数的多元方程式

2.1 基本公式

对于在乳液聚合体系中含 q 个自由基的乳胶粒稳态总体平衡方程式^[1]可表示为:

$$K_a [\text{R}]_w (N_{q-1} - N_q) + k_0 \frac{a_p}{v_p} [N_{q+1}(q+1) - N_q q] + \frac{k_t}{v_p N_A} [N_{q+2}(q+2)(q+1) - N_q q(q-1)] = 0 \quad (2)$$

式中 K_a 为自由基从水相向乳胶粒中的扩散速率常数 (cm^3/min); $[\text{R}]_w$ 为水相中的自由基浓度 ($1/\text{cm}^3$ 水); k_0 为自由基从乳胶粒向水相解吸速率常数 (cm/min); a_p 为平均一个乳胶粒的表面积 (cm^2); v_p 为平均一个乳胶粒的体积 (cm^3); k_t 为链终止速率常数 ($\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{min}$); N_A 为 Avogadro 常数. 式 (2) 中第 1、2 及 3 项分别为由于自由基从水相向乳胶粒中扩散、自由基从乳胶粒向水相解吸及在乳胶粒内部自由基的链终止反应而引起的每 cm^3 水中含 q 个自由基的乳胶粒数目 N_q ($1/\text{cm}^3$ 水) 增加的速率.

对于象 MMA 这样的具有较大亲水性单体 (在 20°C 时, 在水中的溶解度为 1.59%) 的乳液聚合来说, 乳胶粒中的自由基倾向于向水相扩散, 致使平均一个乳胶粒中的自由基数 Q 显著减小, 在反应初期, Q 值可减小至 10^{-2} 数量级^[5], 即 90 ~ 99% 以上的乳胶粒不含自由基, 只有 1 ~ 10% 的乳胶粒才含有自由基, 对于含有自由基的那部分乳胶粒来说, 绝大多数仅含一个自由基, 含有两个以上自由基的乳胶粒已微乎其微, 故可认为:

$$N_p = N_0 + N_1 + N_2 \quad (3)$$

$$Q = (N_1 + 2N_2) / N_p \quad (4)$$

若忽略水相中的终止反应, 则水相中自由基的平衡可由下式表示:

$$r_i + k_0 \frac{a_p}{v_p} (N_1 + 2N_2) = K_a [\text{R}]_w N_p \quad (5)$$

式中 r_i 为水相中引发剂分解生成自由基的速率 ($1/\text{min} \cdot \text{cm}^3$ 水). 若令 $\gamma = r_i v_p / k_0 a_p N_p$, $\beta = 2k_t / k_0 a_p N_A$, 根据式 (2) 则有:

$$(Q + \gamma) N_0 - N_1 - \beta N_2 = 0 \quad (6)$$

$$(Q + \gamma) N_0 - (1 + Q + \gamma) N_1 + 2N_2 + 3\beta N_3 = 0 \quad (7)$$

$$(Q+\gamma)N_1-(2+Q+\gamma+\beta)N_2=0 \quad (8)$$

求解式(3)~(8)则可得:

$$2Q^2+2Q^2\beta+(2\gamma+2\beta+4Q-3)Q\gamma=3\gamma^2+\beta\gamma+2\gamma \quad (9)$$

对于在通常条件下进行的较大亲水性单体的乳液聚合来说, $\beta>1$, $Q<1$, 而 $\gamma\ll 1$. 一般来讲, 参数 Q 落在 10^{-2} — 10^{-1} 数量级, 而参数 γ 落在 10^{-3} 数量级, 故可近似认为 $\gamma^2\rightarrow 0$, $Q\gamma\rightarrow 0$ 及 $Q^3\rightarrow 0$, 则有

$$2Q^2\beta=\beta\gamma+2\gamma \quad (10)$$

经过整理可以得到

$$k_0=\frac{v_p/a_p}{2N_pQ^2/r_i-v_pN_A/k_t} \quad (11)$$

一个乳胶粒的平均体积 v_p 可用下式计算:

$$v_p=\frac{M_0X_p}{N_p\rho_p(1-\varphi_m)} \quad (12)$$

对球形粒子来说, v_p/a_p 可用下式计算:

$$\frac{v_p}{a_p}=\left[\frac{M_0X_p}{36\pi N_p\rho_p(1-\varphi_m)}\right]^{1/3} \quad (13)$$

式中 φ_m 为乳胶粒中单体所占的体积分数, 符合如下关系:

$$\varphi_m=\frac{1-w}{1-(1-\rho_m/\rho_p)w} \quad (14)$$

当 $X_p\leq X_c$ 时, $w=X_c$; 而当 $X_p>X_c$ 时, $w=X_p$. 式中 w 为在乳胶粒中单体所占的重量分数; X_c 为乳液聚合阶段 II 与阶段 III 交界处的单体转化率, 对 MMA 乳液聚合来说, $X_c=0.324$.

引发剂分解生成自由基的速率 r_i 为:

$$r_i=2fk_d[I]N_A/M_1 \quad (15)$$

式中 $[I]$ 为水相中引发剂浓度 (g/cm^3 水); M_1 为引发剂分子量; f 为引发剂分解效率; k_d 为引发剂分解速率常数 ($1/\text{min}$), 不同温度下的 k_d 值可由文献[12]查取.

单体密度 ρ_m 和聚合物密度 ρ_p 均是温度的函数, 可由文献数据[13]拟合而得; 链终止速率常数 k_t 和单体转化率及反应温度之间的函数关系参见 Friis 的工作[14].

2.2 试验确定 N_p

在不同 $[I]$ 、 $[S]$ 和 T 条件下进行 MMA 乳液聚合, 将所得聚合物乳液再经 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 反应 3h, 使 X_p 达 99.5% 以上, 分别测定所得乳液的 N_p 值, 将测定结果分别绘于图 1 至图 3 中.

把图 1 至图 3 中所列出的实验数据进行多元指数回归, 即可得到计算乳胶粒数 N_p 的如下关联式:

$$N_p=(9.8149\times 10^{15}T-3.0031\times 10^{18})[S]^{0.7441}[I]^{0.3901} \quad (16)$$

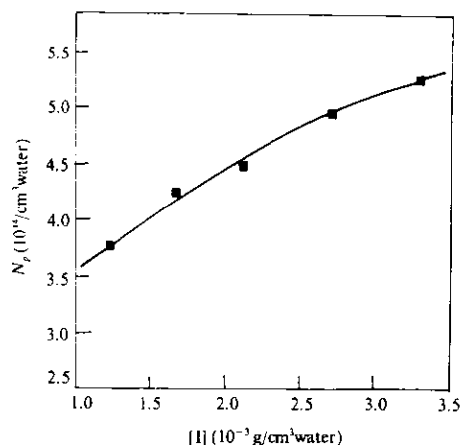


Fig.1 The plot of particle number vs. initiator concentration

$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[S] = 0.00918\text{ g/cm}^3\text{ water}$, $M_0 = 0.255$

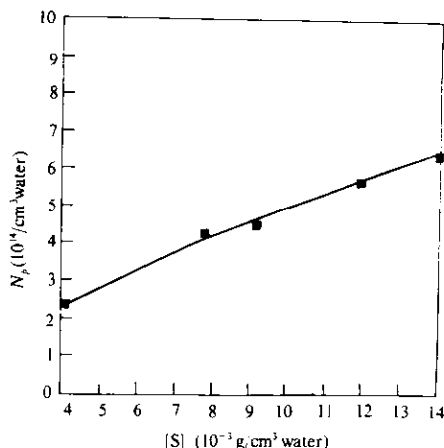


Fig.2 The plot of particle number vs. emulsifier concentration

$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[I] = 0.0021\text{ g/cm}^3\text{ water}$, $M_0 = 0.255$

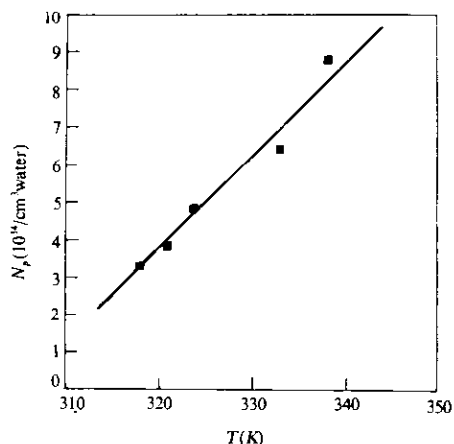


Fig.3 The plot of particle number vs. reaction temperature

$M_0 = 0.255$, $[I] = 0.0021\text{ g/cm}^3\text{ water}$,
 $[S] = 0.00918\text{ g/cm}^3\text{ water}$

2.3 试验确定 Q 值

乳液聚合转化速率 r_p ($1/\text{cm}^3\text{ min}$) 与平均一个乳胶粒中自由基 Q 的函数关系^[11] 为:

$$Q = \frac{r_p N_A M_0}{k_p \rho_m \phi_m N_p} \quad (17)$$

为了求取 r_p , 分别在不同 $[I]$ 、 $[S]$ 、 T 和 M_0 条件下, 在膨胀计反应器中进行 MMA 乳液聚合, 并测定不同时刻 t 单体转化率 X_p 值, 把实测的 $t-X_p$ 数据可以拟合成如下计算 r_p 的公式:

$$r_p = 1.08 \times 10^{13} \exp(-18354/1.987T) \times [I]^{0.7247} [S]^{0.2354} M_0^{-0.6543} \times \{1 - 6.779 \times 10^{-15} \times \exp(37.28 X_p) [1 - H(0.75 - X_p)]\} \quad (18)$$

式中 $H(0.75 - X_p)$ 为开关函数, 即当 $X_p \leq 0.75$ 时, $H(0.75 - X_p) = 1$; 而当 $X_p > 0.75$ 时, $H(0.75 - X_p) = 0$

2.4 建立计算 k_0 的多元方程式

利用式 (2) 及式 (12)~(18) 分别计算出 k_0 与 X_p 、 $[I]$ 、 $[S]$ 、 T 及 M_0 各参数之间的对应数据, 然后利用回归分析法将这些数据拟合成如下计算 k_0 的多元方程式:

$$k_0 = 1.2050 \times 10^{15} (2.8125 - 5.0816 M_0 + 4.5416 M_0^2) \exp(-13939/1.987T) \times (3.0011 \times 10^{-6} - 9.9464 \times 10^{-4} [I] + 0.3343 [I]^2 - 42.8850 [I]^3)$$

$$\times (1.8491 \times 10^{-6} + 4.4610 \times 10^{-5}[S] - 4.3854 \times 10^{-3}[S]^2 + 0.1464[S]^3) \exp(1.0998 - 4.8806w + 7.0664w^2 - 7.6159w^3) \quad (19)$$

当 $X_p \leq X_c (=0.324)$ 时, $w = X_c$; 而当 $X_p > X_c$ 时, $w = X_p$. 利用该方程式可以很方便地计算在任意反应条件下进行的 MMA 乳液聚合过程的 k_0 值.

3 结果与讨论

利用式 (19) 分别计算出在不同 [I]、[S]、 T 及 M_0 条件下进行的 MMA 乳液聚合过程中 k_0 与 X_p 之间的对应数据, 并将其分别标绘于图 4 中.

由图 4 可以看出, 对于在任意条件下进行的 MMA 乳液聚合来说, 在阶段 I 和阶段 II, 即 $X_p \leq X_c$ 时, k_0 几乎不随 X_p 发生变化, 这是因为在阶段 I 和阶段 II 乳胶粒内聚合物浓度为定值; 而在阶段 III k_0 随 X_p 增大而减小, 这是由于在该阶段乳胶粒内聚合物浓度随 X_p 增大而增大, 内部粘度增大, 而使自由基扩散阻力增大所致.

比较曲线 1 和曲线 3 可以看出, k_0 随 T 的上升而增大. 这一方面是因为乳胶粒内部粘度随 T 升高而减小; 另一方面由于 T 升高时聚合物分子量降低, 这又进一步减小了乳胶粒内部粘度; 同时当 T 升高时自由基本身扩散能量增大所致.

把曲线 5 和曲线 3 进行比较发现, M_0 增大时, k_0 降低. 因为当 [I]、[S] 及 T 一定时, N_p 为定值, 若增大 M_0 , 必然使乳胶粒平均直径增大, 自由基从乳胶粒内部向水相扩散的平均路径变长, 所以 k_0 随 M_0 增大而减小.

把图 4 中曲线 4 及曲线 2 和曲线 3 进行比较发现, 对 MMA 乳液聚合来说, k_0 随 [S] 的增大而增大, 但却随 [I] 增大而减小; 但在我们的工作中发现对 VAC 来说, k_0 随 [S] 和 [I] 二者增大而增大; 而对 ST 来说, k_0 却随 [S] 增大而减小, 但却随 [I] 的增大而增大. 为说明为什么会出现这样的矛盾需对 k_0 的本质作如下分析.

大量计算表明, 式 (11) 的分母中 $v_p N_A / k_t$ 和 $2N_p Q^2 / r_i$ 相比, 前者很小, 可以忽略,

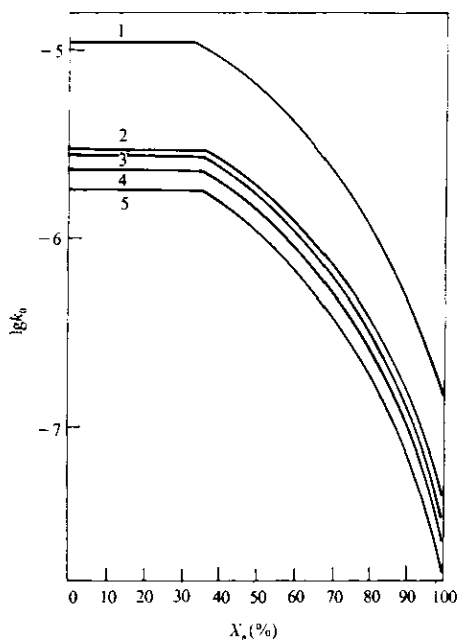


Fig.4 The plots of $\log k_0$ vs monomer conversion under different conditions

Curve	[I] (g/cm ³ water)	[S] (g/cm ³ water)	T (K)	M_0 (g/g water)
1	0.0015	0.004	338	0.15
2	0.0015	0.014	318	0.15
3	0.0015	0.004	318	0.15
4	0.0035	0.004	318	0.15
5	0.0015	0.004	318	0.50

则式 (11) 变为:

$$k_0 \approx \frac{v_p r_i}{2Q^2 N_p a_p} \quad (20)$$

根据式 (13) 并令 $P_1 = [M_0 X_p / 36\pi\rho_p(1-\varphi_m)]^{1/3}$, 则有:

$$v_p / a_p = P_1 N_p^{-1/3} \quad (21)$$

根据式 (17) 并令 $P_2 = N_A M_0 / k_p \rho_m \varphi_m$, 则有:

$$Q = P_2 r_p N_p^{-1} \quad (22)$$

根据式 (20) — (22) 及式 (15) 并令 $P_3 = P_1 f k_d N_A / P_2^2$, 则有:

$$k_0 = P_3 r_p^{-2} N_p^{-2/3} [I] \quad (23)$$

由式 (23) 可以看出, k_0 随 N_p 增大而增大, 而随 r_p 增大而减小. N_p 反映了乳胶粒的几何性质, N_p 大时, 乳胶粒比表面积大, 且自由基从乳胶粒内部向其表面扩散的路径变短, 故其解吸速率加快; 而 r_p 反映了自由基解吸的阻力, 若 r_p 大, 说明没有解吸出去而滞留在乳胶粒内部的自由基多, 这是由于自由基遇到较大的扩散阻力而使解吸速率降低所致. 乳液聚合动力学研究表明, N_p 及 r_p 均与 $[I]$ 和 $[S]$ 有关, k_0 究竟是随 $[S]$ 或 $[I]$ 增大还是减小, 取决于 $[I]$ 和 $[S]$ 对 r_p 及 N_p 各自影响的程度. 由乳液聚合动力学分析知:

$$r_p = K_1 [I]^a [S]^b \quad (24)$$

$$N_p = K_2 [I]^m [S]^n \quad (25)$$

由式 (23) ~ (25), 并令 $P_4 = P_3 K_1^{-2} K_2^{-2/3}$, $\alpha = 2m/3 - 2a + 1$, $\theta = 2n/3 - 2b$, 则有:

$$k_0 = P_4 [I]^\alpha [S]^\theta \quad (26)$$

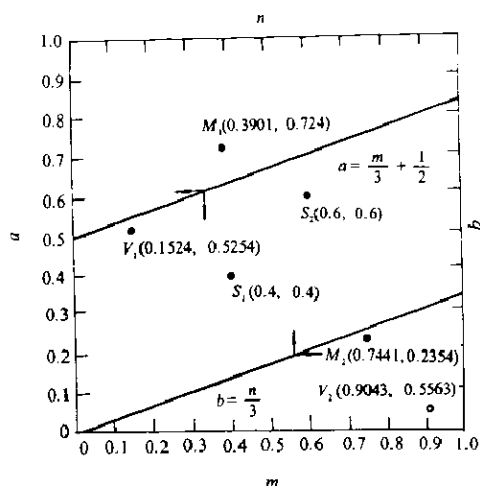
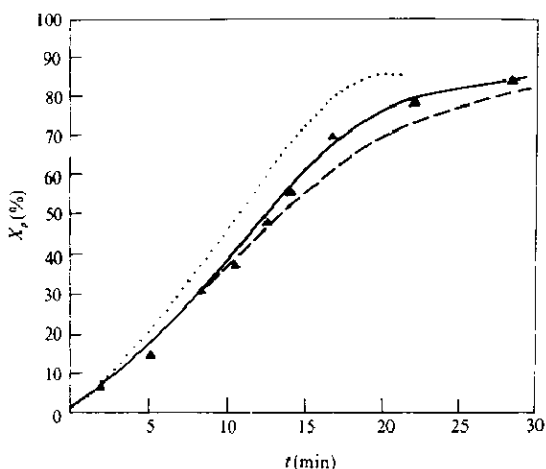
如前所述, 对 MMA 乳液聚合来说, $r_p \propto [I]^{0.7347} [S]^{0.2354}$, 而 $N_p \propto [I]^{0.3901} [S]^{0.7441}$. 则 $\alpha = -0.1893 < 0$, 故 k_0 随 $[I]$ 增大而降低; 而 $\theta = 0.02527 > 0$, 故 k_0 随 $[S]$ 增大而增大.

根据我们对 VAC 乳液聚合动力学研究, $r_p \propto [I]^{0.5254} [S]^{0.05563}$, $N_p \propto [I]^{0.1521} [S]^{0.9403}$, $\alpha = 0.0506$, 而 $\theta = 0.5156$, 二者均大于 0, 故 k_0 随 $[I]$ 和 $[S]$ 二者增大而增大.

对 ST 来说^[15], $r_p \propto [I]^{0.4} [S]^{0.6}$, $N_p \propto [I]^{0.4} [S]^{0.6}$. $\alpha = 0.4667$, $\theta = -0.8$, 故 k_0 随 $[I]$ 的增大而增大, 而随 $[S]$ 增大而减小.

若将 $m \sim a$ 与 $n \sim b$ 关系标绘于图 5 中, 则可得到两条直线, 即 $a = m/3 + 1/2$ 及 $b = n/3$. 该图可以用来判定 $[I]$ 及 $[S]$ 对 k_0 是正的影响, 还是负的影响. 如果点 (m, a) (或点 (n, b)) 落在 $a = m/3 + 1/2$ 线 (或 $b = n/3$ 线) 之上方, 那么 k_0 将随 $[I]$ (或 $[S]$) 增大而减小; 如果点 (m, a) (或点 (n, b)) 落在 $a = m/3 + 1/2$ 线 (或 $b = n/3$ 线) 之下方, 那么 k_0 将随 $[I]$ (或 $[S]$) 增大而增大; 如果点 (m, a) (或点 (n, b)) 刚好落在相应直线上, 那么 k_0 将与 $[I]$ (或 $[S]$) 无关. 例如对于 MMA 来说, 点 $M_1(m, a)$ 落在直线 $a = m/3 + 1/2$ 之上方, 而点 $M_2(n, b)$ 落在直线 $b = n/3$ 之下方, 故 k_0 随 $[I]$ 增大而减小, 而随 $[S]$ 增大而增大. 同样利用该图也可以判定 VAC (点 $V_1(m, a)$ 及点 $V_2(n, b)$) 和 ST (点 $S_1(m, a)$ 及点 $S_2(n, b)$) 及其它单体乳液聚合中 k_0 随 $[I]$ 及 $[S]$ 的变化规律.

由于 MMA 具有一定的亲水性, 故自由基解吸不容忽视, k_0 值及其变化对乳液聚

Fig.5 The plots of $m \sim a$ and $n \sim b$ Fig.6 Comparison between theoretical X_p vs. time plots and experimental data

$T = 50^\circ\text{C}$, $[S] = 0.008 \text{ g/cm}^3$ water, $M_0 = 0.255$ $[I] = 0.0021 \text{ g/cm}^3$ water. — Predicted results considering the change in k_0 ; ---- Predicted results if $k_0 = \text{constant}$; ... Predicted results if $k_0 = 0$; ▲ Experimental data

合过程有明显的影响。在我们的工作中充分证明, 在进行 MMA 乳液聚合动力学研究或在建立其数学模型时, 若考虑到了这个影响就会取得很好的模拟结果, 不然其预计结果就会偏离实际, 如图 6 所示。

参 考 文 献

- [1] Gardon J L. *J Polym Sci, Part-1*, 1968, **6**: 665
- [2] 曹同玉, Merry A J, Wilson M P. 化工学报, 1982, **1**: 14
- [3] Chen S A, Wu K W. *J Polym Sci, Part-A, Polym Chem*, 1990, **28**: 2857
- [4] Brooks B W, Makanjuola B O. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1981, **1** (77): 2659
- [5] Perlidis A, Macgregor J F, Hamielec A E. *Polym Proc Eng*, 1985, **3** (3): 185
- [6] Lu Y Y, Lin C C. *Polym Eng and Sci*, 1986, **26** (2): 127
- [7] Dougherty E P. *J Appl Polym Sci*, 1986, **32**: 3079
- [8] Lee C H, Mallinson R G. *AIChE J*, 1988, **34** (5): 840
- [9] Forcada J, Asua J M. *J Polym Sci, Part-A, Polym Chem*, 1991, **29**: 1231
- [10] Ugelstad J, Hansen F K. *Rub Chem Tech*, 1976, **49**: 536
- [11] 胡金生, 曹同玉, 刘庆普. 乳液聚合. 北京: 化学工业出版社, 1987
- [12] Bendrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*, Second edition, New York: John Wiley & Sons, 1975
- [13] 珊瑚化工厂. 有机玻璃. 上海: 上海科学技术出版社, 1979
- [14] Friis N, Goosney D, Wright J D, Hamielec A E. *J Appl Polym Sci*, 1974, **18**: 1247
- [15] Smith W V. *J Amer Chem Soc*, 1949, **71**: 471

ANALYSIS AND CALCULATION OF RADICAL DESORPTION AND ITS RATE CONSTANT FOR EMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

CAO Tongyu, ZHAO Hanying, WANG Yanjun, YUAN Caideng, LIU Li

(Applied Chemistry Department, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Because methyl methacrylate (MMA) is of some hydrophilicity, the radical desorption must be taken into account in the case of kinetic calculation and modeling of emulsion polymerization. In the present paper, based on kinetic study on emulsion polymerization of MMA, a multivariate equation for calculating radical desorption rate constant, k_0 , was derived. The variation in k_0 along with the process of emulsion polymerization of MMA was studied. The effect of various factors on radical desorption was analyzed. The calculation results denote that k_0 is a function of not only monomer conversion, but also the concentration of initiator, concentration of emulsifier, reaction temperature and phase ratio. Besides, the inherent reasons for these factors and variation were discussed.

Key words Methyl methacrylate, Emulsion polymerization, Radical desorption, Latex particle