

分类号 \_\_\_\_\_

学校代码: 10561

UDC \_\_\_\_\_

密级 机密

学 号: \_\_\_\_\_

# 华南理工大学学位论文

PVC透明抗冲改性剂MBS接枝共聚及  
凝聚过程的研究

陈 林

指导教师姓名 沈家瑞 教授

华南理互大学高分子系

申请学位级别 博士 专业名称 高分子材料专业

论文提交日期 1994, 5 论文答辩日期 1994, 6

学位授予单位和日期 华南理互大学

答辩委员会主席 徐国风 教授

论文评阅人 \_\_\_\_\_

1994 年 6 月 4 日

## 摘 要

本文研究了以水溶性过硫酸钾为引发剂, 苯乙烯和甲基丙烯酸甲脂在 QIM-02 牌号丁苯橡胶胶乳种子上进行二阶段乳液聚合合成 MBS 树脂的反应体系。同油溶性引发剂相比, 采用水溶性引发剂过硫酸钾可获得核-壳结构较为完善的 MBS 胶乳粒子。从动力学角度探讨了多个聚合反应的工艺参数, 诸如引发剂浓度、聚合温度、分子量调节剂十二烷基硫醇的用量、乳化剂用量、单体的加料方式、单体/聚合物比率、固含量等, 对 MBS 树脂性能的影响。并由此而确立了最佳聚合工艺参数: 聚合温度  $55 \pm 1^\circ\text{C}$ , 补加过硫酸钾浓度为  $2\text{mmol/l}$ , 采用间歇加料方式, 单体/聚合物比率为 40/60, 固含量为 25%, 不加乳化剂及分子量调节剂。由此而合成的 MBS 树脂, 其乳胶粒子具有完美的核-壳结构, 具有高的 B 含量, 其片材外表光滑, 材质透明, 低温区玻璃化转变温度为  $-47.5^\circ\text{C}$ , 高温区玻璃化转变温度为  $118^\circ\text{C}$ , 其与 PVC 共混, 在具有良好的抗冲性能同时, 还保持了 PVC 优越的透明性。综合性能指标已达到日本 B-31, B-51 树脂的水平。

采用电势与电导滴定法, 确定了 MBS 胶乳粒子表面电荷密度。通过外推法, 求得了 MBS 胶乳粒子表面弱酸基团  $-\text{COOH}$  的离解平衡常数  $\text{PKa}=4.9-5.3$ , 由此计算了不同的 MBS 胶乳在不同的 PH 值下的表面电位。当  $\text{PH}>6$  时,  $\Psi_s>60\text{mv}$ , 胶乳体系可处于动力学稳定状态; 当  $\text{PH}<5$  时,  $\Psi_s<35\text{mv}$ , 胶乳体系处于缓慢的聚沉状态; 当  $\text{PH}<4$  时,  $\Psi_s\approx 0$ , 此时体系处于快速聚沉阶段, 这与动力学实验结果有较好的一致性。通过 MBS 胶乳凝聚动力学实验研究, 结合理论, 求得了胶乳的 Hamaker 常数为  $7.1 \cdot 10^{-20}\text{J}$ 。强酸与阳离子表面活性剂凝聚 MBS 胶乳的机理为表面电荷中和, 并且阳离子表面活性剂加入量过大, 则使 MBS 胶乳表面重新荷电而稳定。

通过大量的筛选工作, 确立了用硫酸作凝聚剂的反凝聚工艺对 MBS 胶乳进行凝聚, 凝聚工艺参数, 如凝聚温度、凝聚剂用量、搅拌转速及胶乳浓度

等对MBS粉末性质有很大的影响。高的凝聚温度、胶乳浓度、凝聚剂用量及低的搅拌转速使得粉末粒径变大,而粉末的松密度则仅与胶乳浓度有关,胶乳浓度愈大,则粉末体松密度愈大,在一定的浓度范围内,两者成线性关系。本文认为体系的整个凝聚过程是由三个过程:即Smoluchowsky的无规凝聚过程、液滴凝聚过程、凝胶及其破碎过程所组成,并由此解释了各个操作因素对粉末体性质的影响。确立了最优化凝聚工艺参数,由此而获得的粉末体性能指标已达到‘八·五’攻关合同要求。

关键词: 乳液接枝聚合 核-壳结构 表面电荷  
凝聚动力学 凝聚过程 MBS

# 目 录

## 中文摘要

## 第一章 绪论

|                        |      |
|------------------------|------|
| 第一节 文献综述               | (1)  |
| 第二节 本文的目的与意义           | (14) |
| 第二章 St与MMA在SBR上接枝聚合的研究 |      |
| 第一节 历史的回顾              | (15) |
| 第二节 阶枝聚合引发剂的选择         | (15) |
| 第三节 实验                 | (16) |
| 第四节 结果与讨论              | (20) |
| 第五节 重复性实验及其结果          | (35) |
| 小结                     | (45) |

## 第三章 MBS胶乳表面电荷的表征及其凝聚动力学的研究

|                   |      |
|-------------------|------|
| 第一节 MBS 胶乳表面电荷的表征 | (46) |
| 第二节 MBS胶乳凝聚动力学的研究 | (55) |
| 小结                | (63) |

## 第四章 MBS胶乳凝聚过程的研究

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 第一节 前言                | (64) |
| 第二节 凝聚剂的选则及实验方案的设计    | (64) |
| 第三节 实验结果与讨论           | (66) |
| 第四节 最佳凝聚工艺参数的确立及重复性实验 | (75) |
| 小结                    | (77) |

## 致谢

## 参考文献

## 英文摘要

# 第一章 绪 论

## 第一节 文献综述

乳液聚合起源于1927年Dinsmore的研究,1933年被确立为一种常用的合成高聚物的方法,广泛应用于许多高聚物的合成,尤其是合成橡胶。到目前为止,关于乳液聚合成核机理主要有三种:胶束成核机理,均相成核机理,凝聚成核机理。

乳液聚合最早期的理论认为聚合是在单体液滴中进行的,但很快被由乳液聚合体系最终所获得的粒子通常比乳液液滴小得多的事实所否定。在1938年,Fikentscher<sup>[1]</sup>提出了乳液聚合的成核场所在水相的观点,但并未给出强有力的证据而中途夭折了。是Harkins于1947年在总结其工作的基础上,提出了乳液聚合的一般性理论<sup>[2]</sup>:对于水不溶性单体的乳液聚合体系如苯乙烯/丁二烯类单体的乳液聚合体系,在水相中的引发剂分解成自由基后,进入被单体溶胀了的乳化剂束中,引发聚合反应,形成高分子粒子核—此谓成核反应。单体扩散到这些核中,形成高分子—单体粒子。这些粒子不断地吸收单体(比胶束吸收单体快很多)和捕获自由基,从而粒子就不断生长。乳液液滴仅起着储存单体之仓库的作用,并不是聚合发生的场所。除非在水相中不存在乳化剂或乳化剂的浓度低于其临界胶束浓度CMC,否则水相作为成核的场所是微不足道的。成核的结束期是在水相中胶束消失了的时候,即游离在水相中乳化剂的浓度低于其CMC时成核过程结束,此时,体系中粒子数恒定,粒子进入稳定生长时期,直到体系中单体液滴消失。1948年,Smith-Ewart依据Harkins乳液聚合机理的理论学说,对于乳液聚合反应给出了动力学处理<sup>[3]</sup>。在分析了乳液聚合反应的一般特征之后,推导出了反应速率关系式。关于体系的胶乳粒子数,Smith-Ewart假定了两种极限情况,推导出了体系乳胶粒子数方程:

$$N=K(p_i/\mu)^{2/5}(a_n S)^{3/5} \quad (1)$$

其中 $0.37$  (下限)  $< K < 0.53$  (上限),  $P_i$  为自由基产生速率,  $\mu$  为粒子体积增长速率, 为一恒定值,  $S$  为乳化剂总量,  $a_s$  为每克胶束乳化剂和吸附在粒子表面的乳化剂所占界面面积 (假定两者相等)。上限是指: 只要体系中存在胶束, 所有的自由基均被胶束所捕获, 显然这将给出比实际所产生的粒子数目大很多的胶乳粒子数; 下限则是指: 无论粒子的大小, 其一定界面面积捕获自由基的能力相同。

在Smith后来的工作中<sup>[4]</sup>, 按 $(1)$ 式估算的乳胶粒子数和实验结果在数量级上颇为吻合, Morton等人<sup>[6]</sup>的工作亦证实了 $N$ 与 $S$ 的关系, 从而引起了人们对胶束成核理论的广泛注意。

Gardon<sup>[6]</sup>进一步发展了Smith-Ewart的理论, 依据Harkins理论学说的基本要点, 明确划分了乳液聚合的三个阶段。对于乳液聚合的初期—亦即成核阶段, 运用碰撞理论, 在更广泛的范围内, 重新估算了Smith-Ewart之理论, 求出了在成核结束时, 体系乳胶粒子数目、粒子的均方根平均粒径和单体转化率。

在Smith-Ewart及Gardon的理论中, 在成核期间, 所有的粒子均处于稳定增长的状态, 这意味着, 每个粒子的平均自由基数目 $\bar{n}=1$ , 即每个粒子中存在着一个活性的增长中心, 这导致在成核结束时, 聚合速率将出现一个最大值, 而这从未得到证实<sup>[7]</sup>; 并且, 这从物理过程来说, 也是不可能的。其假定粒子吸收自由基的速率与粒子的面积成正比, 这是由碰撞理论而得出的结果<sup>[6]</sup>。而事实证明, 应该用扩散理论来处理粒子吸收自由基的速度问题<sup>[8, 9]</sup>。对于在聚合体系中加入电解质盐能强烈地影响体系的乳胶粒子数目及大小, 不能给予充分的解释和预测。体系的粒子数先是随时间的增加而增加, 在某一时刻呈现最大值, 然后下降呈现一恒定值, 这是胶束成核理论无法解释的<sup>[10]</sup>。对于在水相中有一定溶解度的单体, 如MMA等, Smith-Ewart的关系式则失效<sup>[11]</sup>了, 至于对无皂或低于临界胶束的乳液聚合更不适用。种子乳液聚合的实验表明<sup>[12]</sup>, 成核同胶束存在与否似无关系。

在1952年, Priest<sup>[13]</sup>指出了在水相中有一定溶解度的单体如乙酸乙烯酯的乳液聚合在水相中成核的重要性, 这得到了Fitch<sup>[14]</sup>及Napper<sup>[15, 16]</sup>

的支持。Dunn强调了表面电荷因素对乳液聚合体系粒子数的决定性作用<sup>[17]</sup>。1963年Pecgion对氯乙烯单体的聚合表明了Ewart-Smith理论的不适用性<sup>[18]</sup>。Roe<sup>[19]</sup>及Robb<sup>[20]</sup>认为在水相中成核对于水不溶性单体亦是有效。特别值得一提的是Roe的工作, Roe认为对于象苯乙烯这样的水不溶性单体体系的乳液聚合, 在水相中的自由和水相中不溶解的单体分子相互作用形成初级自由基, 然后继续和溶解在水相中的单体分子反应而生长成核, 此核悬浮在水相中不断吸收单体和自由基而得到不断的生长, 吸附一层乳化剂防止彼此间的凝聚而得到稳定。Roe假定在水相中乳化剂浓度低于其CMC 时成核过程结束, 新粒子不再生成, 推导出了Smith-Ewart关系式<sup>[1]</sup>。这确实表明, 胶束成核机理并不是Smith-Ewart关系式存在的唯一前提, 均相成核对于水不溶性单体的乳液聚合体系同胶束成核同样有效, 并且比胶束成核理论可应用于更广泛的乳液聚合体系中。

Fitch等<sup>[10]</sup>按Priest<sup>[18]</sup>的观点在1970年首次提出了均相成核理论模型用以预测体系所形成的粒子数。翌后进一步完善了其理论模型<sup>[8, 9]</sup>。但是, 该理论的难点在于水相中齐聚物自由基的浓度是未知的, 且难以从数学方程中求解, 这个问题最终由Ugelstad所解决<sup>[7]</sup>。

Hansen和Ugelstad广泛地发展了均相成核理论<sup>[21]</sup>。在其一系列假设条件下推导出了体系形成的乳液粒子数同体系反应条件之间的关系式, 并且考虑了扩散、粒子之间双电层之相斥作用等因素的影响。称之为有限凝聚均相成核理论。其方程式十分复杂, 在一定条件下, 可得到相应的简化<sup>[22]</sup>。Ugelstad将其均相成核理论应用于苯乙烯的乳液聚合体系中<sup>[12, 23, 24]</sup>。对于乳化剂浓度低于CMC的体系, 取得了较为满意的结果, 但是对于乳化剂浓度大于CMC的体系, 则不尽如人意。

随着实验观测技术的发展, 在成核期间发现了更多的现象。Fitch<sup>[26]</sup>通过光散射法对于苯乙烯这样的乳聚体系, 确定在初期成核时, 粒子之间发生凝聚。而凝聚的重要性早为Goodwin等人所强调<sup>[26, 27]</sup>。Lichti<sup>[28]</sup>发现在聚合的过程中, 体系的乳胶粒子数作为时间的函数在某一时刻呈极大值, 并且, 早期的粒子大小分布(PSD)作为粒子体积的函数作图, 曲线呈正弯曲。

这些事实均是胶束成核理论与均相成核理论所不能解释的。Lichti等<sup>[28]</sup>提出了两步的絮凝成核理论模型来解释之,在其模型中,第一步形成'先驱粒子'(precursor particle);第二步,由先驱粒子经凝聚而成'真正'的乳胶粒子。所谓先驱粒子是经引发剂自由基穿入胶束或在水相中引发聚合而成,它不溶于水,相当于均相成核理论中的初级粒子。这也就是说,先驱粒子可以通过胶束成核或均相成核而生成,然后凝聚成真正的乳胶粒子,先驱粒子至少在两个方面不同于真正的乳胶粒子:首先,由于其粒子极小及伴生的双电层也极小,故其具有胶体的不稳定性,彼此之间相互絮凝或与成熟的胶乳粒子絮凝;第二,由于其极小且与成熟的乳胶粒子相比具有较大的亲水性,故被单体溶胀小,且能迅速排出任何自由基,因此聚合速率慢。这两点导致先驱粒子主要经历絮凝,尽管其中有部分粒子会通过聚合而生长。

Feeney等<sup>[29, 30]</sup>采用Muler的絮凝理论和DLVO理论,按照两步的絮凝成核理论模型,进行了定量的处理。对于特定体系,选择合适的数据,就能较为满意地解答在成核期间乳胶粒子呈现最大值的现象,与实验结果颇为一致。进一步地,再经一系列的演算推导,亦能较为满意地解答 PSD对时间的关系,值得提出的是,凝聚成核理论得出的最终乳胶粒子数对引发剂浓度 $[I]$ 和乳化剂的浓度 $[S]$ 的依赖性不同于Smith-Ewart的关系式。对 $[I]$ 确实近似有 $N_0(t=\infty) \propto [I]^{0.4}$ ,与经典的Smith-Ewart理论预示相一致;但对 $[S]$ ,随 $[S]$ 的增加,其指数项减小,其范围在0.4-1.2之间,并且在 $[S]$ 很高时, $N_0$ 趋于常数,这就能完全解释了Roe及Sutter所观察到的实验事实。

在絮凝成核理论中,先驱粒子既能由自由基在水中均相生成,亦能由自由基穿入胶束中生成,因此,并未能将胶束成核排除在外,在Fitch<sup>[26]</sup>的实验中,初级粒子间的稳定率 $W$ 和表面活性剂浓度成正比,这表明胶束成核可能性极小,否则,按DLVO理论,初级粒子间的稳定率不可能同乳化剂浓度成正比。近来,Schluete<sup>[31]</sup>采用催化凝聚(catalysed cogulation)的实验方法,经实验研究,将胶束成核机理排除在外。此催化剂( $PEO_{0.2}$ )具有两种基本性质:如果在胶束成核的情况下,则此催化剂对粒子絮凝无效;在均相成核的情况下,此催化剂仅对不稳定的先驱粒子发生有效的作用。据称,这种催化剂的

性质被其作者本人详细研究过。

凝聚成核的理论和有限絮凝的均相成核理论的真正区别在于:凝聚成核理论将粒子分为三类,真正的乳胶粒子则不发生自凝聚。而有限凝聚均相成核理论则未加区别,所有的粒子间均能发生凝聚。

从凝聚理论在处理苯乙烯的乳液聚合体系所取得的成功看来,有可能建立较为精致的乳液聚合模型,从而为控制乳液聚合体系提供有力的手段。

异相种子乳液聚合是由Hughes最早进行研究的<sup>[32]</sup>。由于其性质迥异于一共的共聚物,故而引起了人们的强烈兴趣<sup>[33-43]</sup>,人们认识到,差别的起源在于由不同的合成条件下制备出的乳胶具有不同的结构形态。近十几年来,人们对异相种子乳液聚合(亦即核-壳乳液聚合)的研究有长足的进步。从文献的结果来看<sup>[44-74]</sup>,对于聚合物种子I(均聚物或共聚物)与单体II(可以是混合物)进行乳液聚合,那么,乳胶粒子可能具有的形态包括:1°:洋葱皮结构,2°:核-壳结构,3°:反向核-壳结构,4°:IPN结构(即网络互穿结构),5°:草莓结构,6°:半月或哑铃结构,7°:夹心面包结构,8°空穴结构。形成何种结构,与聚合物I、聚合物II及单体II的性质有关,亦与合成条件有关如:1°:聚合物I同单体II的比率,2°:单体II的加料方式,3°:聚合温度,4°:乳化剂的种类及其浓度,5°:投料次序,6°:介质的PH值,7°:是否溶胀及溶胀的时间,8°是否加交联剂,9°:胶乳老化时间等因素有关。如果聚合物I不能被单体II所溶胀,则聚合物II在聚合物I上形成洋葱皮似的结构。如果聚合物II同聚合物I是混溶的,并且它们的亲水性相同,则形成聚合物I为核聚合物II为壳的核壳结构。如果单体II能溶胀聚合物I,但聚合物II与聚合物I又不能混溶,则发生相分离,可形成多种结构,诸如夹心面包结构、半月结构等;如若高分子I的亲水性比II强,则有可能形成反向核壳结构;如若高聚物I是交联的,则有可能形成IPN结构,其中包括semi-IPN结构。聚合物I同单体II的比率愈小,则愈有可能形成核壳结构。使用 $S_2O_8^{2-}$ 作引发剂, $-SO_4^-$ 有锚定(anchor)作用,使得聚合物II的亲水性增强,有利于聚合物II在壳层富集。乳化剂的不同亦可改变聚合物I或II的亲水性,因此也具有很大的作用。加料方式主要有三种:溶胀法、间歇法及滴加法。不同的加料方式往往有不同的

结果,其中所谓连续滴加法在制备核-壳结构的乳液聚合中受到相当的重视。乳胶粒子结构的表征方法有1°:测定胶乳铸膜的力学性能法,2°:最小成膜温度法,3°:碱溶胀法,4°:皂滴定法,5°:电子轰击电镜观察法,6°:染色电镜观察法等。作为表征手段,只有电镜观察的方法是最直接的,其它的方法是间接的。染色电镜观察法可谓是阐明两相结构的一个里程碑,它是由日本学者K. Kato所建立的<sup>75, 76</sup>。其后美国学者Trent<sup>77, 78</sup>采用 $\text{RuO}_4$ 代替 $\text{OsO}_4$ 作染色剂,从而使更多体系的相结构能得到鉴定,因此,染色电镜观察法现成为表征乳胶粒子结构形态的一个常用方法。

尽管核-壳乳液聚合得到了广泛的应用,但是,对于什么因素才是决定乳胶粒子的最终相结构,直至最近才由Berg及Sundberg<sup>79, 80</sup>等人解决,这就是界面张力决定论。对于*i, j*两种高分子,其同水相界面张力为 $\gamma_i, \gamma_j$ ,它们之间的界面张力为 $\gamma_{ij}$ ,则处于热力学平衡状态时,乳胶粒子所取的形态应使体系的自由能*G*为极小,即处在 $G = \gamma_i A_i + \gamma_j A_j + \gamma_{ij} A_{ij}$ 为极小值状态(其中*A*为面积),这就将界面张力及物质的量考虑进去了。对于模型系统PS/PMMA,在Y. C. Chen<sup>73, 74</sup>的研究中,理论预测结果同实验结果保持一致。但不幸的是,界面张力数据极难测定,面对如此广泛的体系和繁多的合成条件,应用理论去预测胶乳粒子的结构形态,至少在当前存在着难以克服的困难。界面张力论仅考虑到热力学问题,没有考虑到动力学问题,有些乳胶粒子结构形态虽然处于非热力学平衡状态,但是在动力学上却变化相当缓慢甚至有可能是稳定的。S. Lee在最近的研究中<sup>76</sup>则显示界面张力决定论不尽适用。

核-壳乳液聚合体是一个相当复杂的体系,一些结论只是原则性的,对具体的实际体系只能作一定程度的预测,至于结果如何,只有经实验来确证。

胶乳粒子溶胀(swelling)的问题是由Morton<sup>81</sup>于1953年所解决的。之后,Ugelstad<sup>82-88</sup>在其一系列的文章中继续讨论了这个问题。乳胶粒子被溶胀的问题包含两个方面:一是溶胀率的问题,这是热力学平衡的问题;二是溶胀速率的问题,这是动力学问题,对于溶胀的体系,速率是一个值得关心的问题。在Liang<sup>87</sup>的工作中,证实了Ugelstad的理论基本上是正确的,

一般地,溶胀速率很大,达到平衡的时间很快,当溶胀度达到90%时需要时间二十分钟左右。虽然在Chung等人的研究工作中显示溶胀速率较慢<sup>[88]</sup>,但这是由于其苯乙烯种子粒径大( $>2\mu\text{m}$ ),浓度稀( $<1\%$ ),聚合物分子量较大的缘故。

在乳液聚合过程中,首先是乳胶粒子成核过程,即阶段I;成核过程结束后,乳胶粒子进入生长阶段,即阶段II。那么,乳胶粒子是按照何种方式进行生长的呢?首先,是Williams等人<sup>[88, 89]</sup>依据自己的动力学实验数据提出了‘核-壳生长模型’,大意是被单体溶胀了的高分子乳胶粒子其结构并不均一,高分子富集在乳胶粒子之芯而单体富集在乳胶粒子之壳上的核-壳结构,其主要依据是在第II阶段(甚至可超出第二阶段)的聚合速率为常数。后来他又给出了核壳结构的证据以支持其理论<sup>[91]</sup>,然而仍然存在许多未解决的事实。Napper认为<sup>[92]</sup>,单体在粒子内扩散很快的事实决定了溶胀了的高分子乳胶粒子不可能具有非均匀的结构,Gardon<sup>[93, 94]</sup>赞同Napper的观点,更进一步指出,Williams工作中聚合速率为常数的结果有可能归因于单体浓度(粒子内)减少引起的聚合速率减慢可由每个粒子内平均自由基的数目增加所补偿,Chern<sup>[95]</sup>进一步发展了这个思想,认为在乳胶粒子内的自由基非均一分布引起了Williams的核-壳结构的结果。Goodwin等人<sup>[96]</sup>用小角中子散射技术(SANS)分析单体溶胀了的聚苯乙烯粒子( $D_p=0.42\mu\text{m}$ )发现在溶胀的过程中粒子的结构是均一的,并不存在所谓的核-壳结构。但在Fisher<sup>[97]</sup>的研究工作中,其采用SANS技术分析聚甲基丙烯酸甲酯种子具有乳液聚合最终的乳胶粒子( $D_p=0.06\mu\text{m}$ )却发现胶乳粒子具有核壳结构。Chen等人<sup>[98, 99]</sup>在其种子乳液聚合中,发现聚苯乙烯的分子量存在着双分布现象,并且发现转化率曲线受粒子大小的影响很大,提出了所谓壳生长机理,其基本理由是:对于大粒子( $D_p>0.15-0.20\mu\text{m}$ ),由于每个生长着的自由基其末端带有硫酸基亲水基团,而亲水基团具有锚定作用,其必定飘浮在粒子的表面,故而自由基的增长端位于粒子的壳层中。壳层的厚度等于自由基的长度( $0.01-0.04\mu\text{m}$ );对于大粒径的乳胶粒子,其含有较高的平均自由基数( $n$ ),较高的自由基数导致自由基在低分子量时即被中止,而这也意味着自

由基没有机会增长到其足以达到粒子中心的长度;因此, 其认为无论单体在乳胶粒子中的分布是否均匀, 聚合主要发生在壳层区域内。Yang<sup>[101]</sup>等采用SANS技术研究的结果表明, 单体在乳胶粒子中的分布情况与 $M_w/D^3$ 的比值强相关( $M_w$ 为聚合物重均分子量,  $D_w$ 为乳胶粒子的重均直径), 当其比值小于0.01或大于10时, 单体在乳胶粒子内的分布趋于均匀, 而在0.01-10的范围内则存在所谓的核-壳结构, 尤其是当其比值为0.1时, 核-壳结构最为明显。Yang等还研究了Williams与Gardon的工作, 结果发现Williams工作中 $M_w/D^3$ 的比值为0.3, Gardon工作中 $M_w/D^3$ 的比值为11, 从而较为圆满地解决了乳胶粒子生长的问题。虽然溶胀了的乳胶粒子可能具有不均匀的结构, 但是, 这从热力学上如何证明仍然是一个悬而未决的事情。

对于乳液共聚接枝, 有大量的文献发表, 其中以专利文献居多。在聚丁二烯胶乳(PBR)及丁苯胶乳(SBR)上进行接枝, 人们进行了极其大量的研究, 因为在PBR或PSBR上进行接枝, 可以制备各种性能产品, 如使PVC提高抗冲强度的ABS/MBS加工改性剂。从文献<sup>[102-110]</sup>看来, 在PBR及PSBR上进行接枝, 其机理主要是齐聚物自由基进攻丁二烯链上烯丙基上 $\alpha$ -氢而产生接枝活性点, 接枝活性点与接枝单体进行加成而生成接枝链段。影响接枝反应的因素主要有: 引发剂的种类及其用量, 接枝反应温度, 乳化剂用量, 分子量调节剂十二碳硫醇的用量, 单体的添加方式, 单体/聚合物比率, 橡胶胶乳的粒径大小等。一般地采用氧化还原体系引发剂比水溶性引发剂 $K_2S_2O_8$ 所获得的接枝率高, 采用油溶性引发剂亦如此, 在油溶性引发剂及其与 $F^{2+}$ 组成的氧化-还原引发剂体系, 采用BPO所获得的接枝率最高, CHP次之, AIBN最小, 接枝率与引发剂的用量也有很大关系, 首先, 接枝率首先随引发剂的用量增加而增加, 增加到极大值后, 则随引发剂用量的增加而减小; 由于接枝反应的控制步骤主要为丁二烯链段大自由基产生这一步, 而这一步的活化能较高, 因此, 升高温度, 有利于接枝反应, 接枝率升高, 但是, 接枝链却变短; 乳化剂用量的增加, 接枝率变小, 这是由于有新的粒子生成, 因此建议乳化剂用量应维持乳液的稳定而不产生新的胶束为准; 十二碳硫醇在接枝聚合中常用来调节接枝率及接枝链的长短, 其用量增加, 导致接枝率降低, 接枝链变短, 反应速率

降低。单体的添加方式主要有三种：溶胀法，间歇法与连续滴加法，其中以滴加法所获得的接枝率最高；单体/聚合物比率愈高，则接枝率愈高，但接枝效率却降低，这是由于随着转化率的增加，接枝层增厚，欲产生新的接枝点，齐聚物需穿过接枝层，接枝层愈厚则阻力愈大，因此，引起接枝效率降低；采用水溶性引发剂 $K_2S_2O_8$ 或氧化还原体系引发剂，由于是在水相中产生自由基，使得接枝反应为表面接枝控制过程，因此，橡胶胶乳粒径变小，比表面增加，接枝率增加，并且接枝率同比表面成线性关系。

MBS作为PVC的抗冲改性剂，得到了愈来愈大量的应用。MBS 是一种粒子分散性的PVC抗冲改性剂，主要是通过银纹的引发与裂纹终止的机理来吸收冲击能量而达到抗冲效能的，其中M起着与PVC的界面粘合的作用，而B起着抗冲作用，S则起着M与B之间的桥梁联系作用。当MBS的各组成物配比恰当使得MBS折光指数与PVC相差甚微时，可以在提高PVC 制品的抗冲性能同时而又对其透明性损害极小——这就是PVC的透明抗冲改性剂。目前，在众多的PVC抗冲改性剂中，MBS能达到这一目的。为了使此目的较好实现，一般地控制丁苯橡胶乳粒径在 $0.1\mu m$ 左右，这样能使可见光在遇到丁苯橡胶分散相时，光线产生绕射，从而使PVC制品的透明性损害减小，MBS的制造多见于专利文献<sup>[111-122]</sup>，在其它文献少有报导<sup>[123, 124]</sup>。从文献看来，MBS的制造，均采用丁苯橡胶胶乳种子为核，与苯乙烯及甲基丙烯酸甲脂进行乳液接枝聚合而成。一般地是采用先接枝苯乙烯单体然后再接枝甲基丙烯酸甲脂单体的流程。一般地，当丁苯橡胶乳粒径在 $0.1-0.2\mu m$ 之间，抗冲性能甚好，并且，对丁苯橡胶种子核来说，适当的交联，可进一步提高抗冲性能，对于由一般配方合成的丁苯橡胶胶乳，因其粒径较小( $0.05\mu m$ )，故采用粒径增大剂使其发生有限度的凝聚而使其增大到恰当的粒径范围；现一般使用特定的专用于MBS 合成的丁苯橡胶胶乳，在接枝共聚物中，S和M的比例一般为50-90/50-10。最适宜的范围为55-75/45-25，有利于提高PVC/MBS共混物的抗冲性能，当S 低于50%时，PVC/MBS共混物的加工流动性和耐热性差；S高于90%时，PVC与MBS的相容性变差。在接枝过程中，主要依控制引发剂和分子量调节剂的用量来控制接枝率与接枝链的长短，从而达到最佳效果，在接枝的过程中，多选用油溶性

引发剂,也有采用氧化—还原体系引发剂,或者对采用何种引发剂避而不谈。对MBS的结构极少报导<sup>[125]</sup>。

目前,世界上有很多公司在生产MBS的产品,如美国的 Rohm-Hass 公司, Alle公司,日本的钟渊及吴羽化学公司,甚至台湾亦在生产。其中,以钟渊公司的产品性能最好。MBS的制造技术均属保密,尤其是应用于PVC的透明抗冲改性系列MBS树脂的制造技术。齐鲁石化总公司,华南理工大学,浙江大学联合研究开发中国自己的MBS制造技术,目前已取得不小的成绩,其与日本的产品差距正在进一步缩小。

胶体粒子的形为同其表面荷电有很大关系,对于表面电荷的起源、双电层及其处理在文献<sup>[126]</sup>中有详细的介绍,这里就不赘述了。将表面电荷同胶体稳定性联系起来的理论称为DLVO理论。它是由苏联学者 Derjaguin 及 Landau<sup>[127]</sup>、荷兰学者Verwey及Overbeek<sup>[128]</sup> 分别独自于二战期间提出的,现已成为起因于表面电荷的经典胶体稳定理论基础。这在一般的胶体化学书籍中均有介绍<sup>[129, 130]</sup>。根据DLVO理论,稳定性是通过Van der waals吸引势能 $V_A$ 与双电层之间斥力势能 $V_R$ 的平衡来测定的,对于双颗粒系统,两粒子间的总势能 $V_T$ 由下式给出:

$$V_T = V_A + V_R$$

对于粒径为 $R$ 的两球形粒子来说有:

$$V_R = 64 \pi R n^0 kT \gamma_0^2 \exp(-\kappa H_0) / \kappa^2$$

$$V_A = -A/6 [2R^3 / (S_2^3 - 4R^3) + 2R^3 / S_2^3 + \ln(1 - 4R^3 / S_2^3)]$$

其中 $\kappa$ 为双电层厚度的倒数,与电解质浓度及价数有关, $A$ 为Hamaker常数, $H_0$ 为两球间最短距离, $S_2$ 为两球心间距离, $n^0$ 为溶液中离子密度, $\gamma_0$ 是与表面电位有关的一个常数。

根据DLVO理论,两颗粒间的相互作用势能曲线有两个极小值。在第二极小值处,一般只有几个 $kT$ 的深度,一般仅使体系处在完全可以逆转的絮凝状态,只有第一极小值处才能使体系处在不可逆转的凝聚状态。势能曲线的形状表明了两种使体系失稳的途径,一是通过 $\kappa$ 值来影响,即电解质的浓度,二是通过 $\gamma_0$ 来影响,即表面电位。加大电解质浓度及降低表面电位均能使

胶体体系失稳。

关于Hamaker常数, 假如色散力是相互吸引作用中的主要成份, 那么其数量级为 $10^{-19}\text{J}$ 到 $10^{-20}\text{J}$ <sup>[131]</sup>。关于Hamaker常数的测定计算最新进展可参阅评述<sup>[132]</sup>。

吸附有聚合物吸附层的两颗粒彼此接近时, 当颗粒表面间的距离小于吸附层厚度的两倍时, 两个吸附层就产生相互作用--即位阻稳定作用机理。已经提出了许多解释位阻稳定作用机理的理论, 如Mackor理论<sup>[133]</sup>, Clayfield-Lumb理论<sup>[134]</sup>, Bagchi-Vold理论<sup>[135]</sup>, Fischer理论<sup>[136]</sup>, Ottewill理论<sup>[137]</sup>, Meier理论<sup>[138]</sup>, HVO理论<sup>[139]</sup>及Sato理论<sup>[140]</sup>等。其中以HVO理论被认为是最精确的理论。对各种理论的详细介绍可参阅文献<sup>[141]</sup>。

高聚物一方面对胶体分散体系有稳定作用, 另一方面具有絮凝作用, 即使胶体体系失稳。关于高聚物的凝聚机理, 一般由两种理论来解释, 一种理论归因于颗粒之间的桥联(bridging)作用, 而另一理论则认为是表面电荷中和所致。电荷中和机理是在加入具有相反电荷高聚物于胶体体系中才能出现的情况, Gregory的工作<sup>[142]</sup>表明低分子量聚电解质引起絮凝过程中主要是电荷中和机理。桥联机理是由Lamer于五十年代中期提出来的, 曾受到怀疑, 1974年Fleer与Lyklema<sup>[143]</sup>进一步做了细微实验, 取得了令人信服的数据, 从而使桥联理论广为人们接受。桥联理论认为: 高聚物在胶体颗粒表面上的吸附, 必须是有效的, 其次, 要有一定的吸附量, 且链环或链尾要足够长; 再次, 胶体颗粒上还应保有足够的空白位置, 以供另一胶体颗粒的链环或链尾来搭桥, 因此, 表面覆盖率 $\theta = 0.5$ 时, 絮凝效率最高,  $\theta >$ 或 $< 0.5$ 时, 效率皆降低。

由DLVO理论知, 胶乳粒子的表面电荷大小对胶乳体系的稳定性有决定性影响, 因此, 测知胶体表面电荷密度是一件十分有意义的事情。由于粒子表面物质量占整个乳胶粒子的极小部分, 因此, 就必须用极灵敏的方法来测定。这些方法有: <1> X-Ray fluorescence测定 $\text{SO}_4^-$ 基团<sup>[144]</sup>, <2> 中子活化法测定氧或硫原子<sup>[145]</sup>, <3> 红外光谱法<sup>[146, 147]</sup>, <4> 染料分配及染料反应法

<148-153>, <5>皂滴定及平衡吸附法<154-156>, <6>微电泳法<157, 158>, <7>电势滴定法<159-161>, <8>电导滴定法<162-166>。其中以电势及电导滴定法最为常用, 其对强酸及弱酸性基团均有足够的灵敏度。但是, 其实验结果有时较为难以令人满意地得到解释。虽然如此, 其作为一个有效的方法广泛为人们所采用<167>, 相较于其它方法, 其结果往往比其它的结果更为可靠<168, 169>。电势滴定法及电导滴定法的基本特征是, 通过酸碱的加入与表面基团进行反应, 监测此滴定过程PH值变化或电导值的变化, 确定滴定反应的终点, 并且由滴定曲线可求得表面基团的离解常数, 表面电荷密度及表面电位。

胶体体系凝聚动力学理论是 Smoluchowsky < 170- 172> 所建立的。Smoluchowsky将扩散理论应用于快速凝聚体系中, 分别讨论了形成双颗粒及多颗粒的凝聚动力学行为。对于形成双颗粒体系, 凝聚速率为:

$$dN/dt = - (16 \pi R D) N^2 = -K_{快} N^2$$

其中N为体系颗粒数,  $k_{快}$ 为快速聚沉常数, R为胶粒的半径, D为胶粒扩散系数, t为时间。Fuchs依据Smoluchowsky 的基本思想对缓慢聚沉动力学进行了处理<176>, 对于形成双颗粒系统缓慢聚沉速率为:

$$dN/dt = -8 \pi D N^2 \int_0^\infty \exp(V_T/kT) H^{-3} dH_0 = k_{慢}/W$$

式中, W称为稳定率(stability ratio)。

$W = 2R \int_0^\infty \exp(V_T/kT) H^{-3} dH_0$  W是一个很重要的函数, 它表征胶体体系的稳定性。W的物理意义比较明确, 它是快速聚沉速率和缓慢聚沉速率之比, 也是代表相互作用的势能函数。当W=1时,  $V_{Tmax}=0$  体系即从缓慢聚沉进入快速聚沉阶段。

研究聚沉动力学的方法有: 直接计数的方法, 包括在显微镜下计数方法<174, 175>, 以及用计数器计数的方法<176, 177>, 动态光散射法<178, 179>, 截流光谱法<180>, 及浊度法<181-186>等。其中较常用的方法为Ottewill所建立的浊度法, 通过测量体系光密度的变化值, 可以算得各种条件下的稳定率W, 并且结合DLVO理论, 可以估算胶粒的Hamaker常数。

由上面的叙述可以看出, 凝聚机理主要有三, 一是加入电解质盐压缩双

电层,从而引起胶体体系发生非特性凝聚;二是电荷中和,表面电位减小,从而引起胶体体系发生特性聚沉作用;三是加入聚合物溶液,因桥联作用而发生絮凝。凝聚剂种类繁多,文献是有极其大量的报导,不胜枚举,它包括各种盐、酸及水溶性高聚物。目前,研究得较多的是橡胶胶乳粉末化的问题,如丁苯、丁腈,研究的主要方向集中在开发高效的凝聚剂以及凝聚设备。一般地,凝聚的方法有:正凝聚法,反凝聚法<sup>[186-195]</sup>,喷雾凝聚法<sup>[196-197]</sup>和种子凝聚法<sup>[198]</sup>。喷雾凝聚法需要极为复杂的设备,种子凝聚法不易制得粒径小于1mm的粉末粒子,正凝聚法所获得的粉末粒子较为粗大,且易包浆,反凝聚法所得的粉末粒子较小,且不易包浆,目前,国内丁苯胶乳技术的开发研究均选用反凝聚法,对凝聚过程本身则研究较少。

## 第二节 本文的目的和意义

目前,以日本生产的B-31, B-51牌号的MBS树脂代表世界最先进水平,我国曾同日本商议过MBS生产技术转让引进问题,但日方拒不同意<sup>[199]</sup>。为了拥有自己的MBS生产技术,MBS树脂的开发列入了国家的“七·五”、“八·五”攻关项目。“七·五”期间,由华南理工大学和齐鲁石化总公司联合开发的QIM-01牌号MBS树脂已投入中试生产,然其性能仍存在诸如粉尘大,晶点多,耐热及加工性能差等缺点。由华南理工大学研制开发的QIM-02牌号MBS树脂其性能比QIM-01 MBS树脂改进甚多,但在某些方面的性能仍有待改进。用电镜观察MBS胶乳粒子核-壳结构,发现其核壳结构不太完善,这是影响MBS性能的最主要因素。因此,欲使MBS性能进一步提高应从完善MBS核-壳结构入手。通过文献的大量查阅,结合以前的大量工作<sup>[200]</sup>,本文拟采用水溶性离子型 $K_2S_2O_8$ 作接枝聚合引发剂,以期能合成出核-壳结构较为完善的MBS树脂,并且通过研究诸如引发剂的浓度,接枝聚合温度,乳化剂用量,分子量调节剂十二碳硫醇用量,加料方式,单体/聚合物比率,固体含量等聚合工艺参数对MBS树脂性能的影响,得到最佳聚合配方,以期提高MBS树脂的性能。