

· 研究论文 ·

碱金属离子在无皂乳液聚合制备单分散聚丙烯腈基粒子过程中的作用机理

刘 霜^{1,2,3} 秦振宁^{1,2,3} 王兴旺^{1,2} 王鹏旭^{1,2} 李 伟^{1,2} 张会轩^{1,2,3*} 付中禹^{1,2,3,4*}

(长春工业大学 ¹化学工程学院 ²合成树脂及特种纤维教育部工程研究中心 ³吉林省碳纤维产业创新中心
长春 130012)

(⁴吉林大学 长白山实验室 长春 130012)

摘 要 通过在丙烯腈和丙烯酸甲酯为单体, 过硫酸铵为引发剂的无皂乳液聚合中加入碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、调节引发剂浓度以及引入离子型共聚单体, 系统研究了上述因素对丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物(P(AN-co-MA))粒子聚并行为及粒子表面电荷构建机制的影响. 采用扫描电子显微镜、动态光散射、X射线衍射等表征手段对P(AN-co-MA)粒子的形貌、粒径分布、Zeta电位和结晶度进行表征. 实验结果表明, 碱金属离子通过自身水化特性调控双电层结构, 削弱了粒子间静电排斥作用, 降低了P(AN-co-MA)粒子的稳定性导致聚并发生; 提高引发剂浓度可增加P(AN-co-MA)粒子表面电荷密度, 从而抑制聚并行为; 引入离子型共聚单体改变P(AN-co-MA)粒子表面电荷的构建方式、影响粒子在分散体系中的稳定性. 本研究明确了碱金属离子在无皂乳液聚合制备单分散P(AN-co-MA)粒子过程中的作用机理.

关键词 无皂乳液聚合; 碱金属离子; 丙烯腈; 丙烯酸甲酯

引用: 刘霜, 秦振宁, 王兴旺, 王鹏旭, 李伟, 张会轩, 付中禹. 碱金属离子在无皂乳液聚合制备单分散聚丙烯腈基粒子过程中的作用机理. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26141.

Citation: Liu, S.; Qin, Z. N.; Wang, X. W.; Wang, P. X.; Li, W.; Zhang, H. X.; Fu, Z. Y. The regulation mechanism of alkali metal ions on the preparation of monodisperse polyacrylonitrile particles via soap-free emulsion polymerization. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26141.

聚合物微球因其可调控的结构与功能, 在能量储存、催化载体、污水处理、空气净化以及气体吸附等诸多领域中展现出广泛的应用前景^[1~5]. 在众多合成材料中, 由于强极性氰基赋予了聚丙烯腈(PAN)优异的化学反应活性与结构可设计性, 因此对聚丙烯腈基微球的物理结构与界面性质进行深入探索, 包括形貌、尺寸、表面电荷及表面反应活性等^[6,7]. 其中, 表面电荷作为调控粒子间相互作用的重要因素, 在决定粒子分散稳定性及尺寸演化过程中起着核心作用^[8~11].

无皂乳液聚合是制备聚合物微球的重要方法

之一, 其优势在于无需引入表面活性剂, 即可获得高纯度产物. 无皂乳液聚合体系中, 粒子的稳定主要来源于引发剂分解后产生的离子型端基锚定在粒子表面, 这些带电基团在粒子之间产生静电排斥作用, 从而实现粒子分散稳定^[12~14]. 与依赖表面活性剂吸附层提供粒子稳定的传统乳液聚合不同, 无皂乳液聚合体系的稳定机制本质上来源于粒子自身表面电荷^[15~19].

围绕表面电荷调控, 已有研究主要集中于以下方面: 一是通过调节共聚单体组成(如引入极性单体)来改变粒子表面电荷密度, 从而调控粒

黄葆同/冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑; 2026-04-22收稿, 2026-06-09录用,
基金项目: 吉林省长白山实验室科技创新项目(项目号 CBS2025004-01).

* 通信联系人, E-mail: huixuanzhang@ccut.edu.cn; fuzhongyu@ccut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26141; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7660

网络出版.

子稳定性及粒径分布^[20,21]. 二是通过引入有机溶剂、共溶剂或稳定剂, 改变分散介质性质, 进而影响粒子形成过程及其最终结构^[12,22-27]. 然而对于碱金属离子在无皂乳液聚合中的作用机制, 尤其是对粒子稳定性及聚并行为的影响, 仍缺乏系统研究. 其中, 碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)的晶体离子半径大小为 Li^+ (76 pm) < Na^+ (102 pm) < K^+ (138 pm). 由于三者具有相同的电荷数, 离子体积越小, 其电荷密度越高, 对水分子的吸引作用越强, 因此 Li^+ 表现出更强的水化能力. 由此形成的水合半径顺序为 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. 由于 K^+ 具有较小的水合半径, 其在溶液中更容易接近粒子表面, 并对表面电荷产生更强的屏蔽作用, 从而更有效地压缩粒子表面的双电层, 削弱粒子间静电斥力, 最终促进粒子聚并并影响体系稳定性.

基于此, 本研究在以丙烯腈与丙烯酸甲酯为单体, 过硫酸铵为引发剂的无皂乳液聚合体系中, 通过在聚合体系中加入不同种类的碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+), 系统研究其对 P(AN-co-MA) 粒子的粒子尺寸、粒子数、Zeta 电位及聚合动力学行为的影响. 通过碱金属离子对无皂乳液聚合体系中粒子表面电荷的调控作用出发, 研究了碱金属离子影响无皂乳液聚合过程的内在机制, 为聚合物微球结构的可控构筑提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯腈(AN, 吉化集团公司, 纯度>99%),

丙烯酸甲酯(MA, 吉化集团公司, 纯度>99%), 过硫酸铵(APS, 上海麦克林生化科技有限公司, 纯度>99%), 溴化钾(KBr, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度>99.5%), 溴化钠(NaBr, 上海麦克林生化科技有限公司, 纯度>99%), 溴化锂(LiBr, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度>99.9%), 甲基丙烯磺酸钠(SMAS, 上海麦克林生化科技有限公司, 纯度>98%), 烯丙基磺酸钠(SAS, 上海麦克林生化科技有限公司, 纯度>90%), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 无水级, 纯度>99.8%), 去离子水为实验室自制.

1.2 实验过程

采用无皂乳液聚合制备 P(AN-co-MA), 首先将一定量的电解质和去离子水加入到带有磁力转子的 500 mL 平底三口烧瓶中, 待电解质溶解后, 将三口烧瓶放到特定温度的恒温水浴锅内, 通入 N_2 后开始搅拌(搅拌速度为 240 r/min), 预热 10 min 后加入一定量的 AN 和 MA, 继续预热等待 20 min 后, 加入一定量的 APS 水溶液引发反应. 在反应过程中, 在特定的时间间隔取样, 对样品进行淬灭处理以终止聚合反应. 将取得的样品放置在 60 °C 的烘箱中烘干 24 h 至恒重. 具体实验配方如表 1.

1.3 测试与表征

1.3.1 单体转化率

采用重量法测量反应的每个时间间隔的单体转化率(X , %), 具体公式如下:

Table 1 The polymerization recipes for the polymerization of AN and MA.

No.	Monomer molar ratio		Monomer concentration ^a (wt%)	Initiator concentration ^b (wt%)	Alkali Metal Ions concentration ^a (wt%)	Temperature (°C)
1	AN/MA	90/10	9	0.4	0.000	65
2			9	0.4	0.002	65
3			9	0.4	0.005	65
4			9	0.4	0.010	65
5			9	0.4	0.015	65
6			9	0.4	0.020	65
7			9	0.8	0.020	65
8			9	1.2	0.020	65
9	AN/MA/SMAS	80/10/10	12	1.0	0.000	65
10	AN/MA/SAS	85/10/5	12	1.0	0.000	67

^a The total weight is 200 g, monomer concentration and Alkali Metal Ions concentration is for total weight; ^b Initiator concentration is for monomer.

$$X = \frac{m_2}{m_1 \times C_M} \times 100\% \quad (1)$$

其中, m_2 (g)为每个时间间隔内实际聚合物的质量; m_1 (g)为每个时间间隔内取出样品的质量; C_M 为单体的百分比浓度.

1.3.2 P(AN-co-MA)粒子尺寸及粒径分布

粒子尺寸及粒径分布由动态光散射仪(DLS, Zetasizer-ZS90, Malvern, UK)测定. 具体的测试方法为: 每个时间间隔取出的样品用去离子水稀释至 1 g/1000mL, 然后用 DLS 测试稀释后的样品. 每个样品测试 3 次取平均值.

多分散指数(PDI)结果由 DLS 仪器软件根据动态光散射测得的粒径分布数据自动计算获得, 用于表征粒子粒径分布的宽窄程度, PDI 值越小表示粒径分布越集中、体系分散性越好.

1.3.3 P(AN-co-MA)粒子 Zeta 电位测量

Zeta 电位测量由动态光散射仪(DLS, Zetasizer-ZS90, Malvern, UK)测定. 具体的测试方法为: 每个时间间隔取出的样品用去离子水稀释至 1 g/1000mL, 然后用 DLS 测试稀释后的样品. 每个样品测试 3 次取平均值.

1.3.4 P(AN-co-MA)粒子数

P(AN-co-MA)的粒子数(N_p)按照以下公式计算得出:

$$N_p = \frac{6M_0 X}{\pi \rho_p D_v^3} \quad (2)$$

其中, M_0 (g)为单体的浓度, X 为单体转化率, ρ_p (g/cm³)为聚合物密度, D_v (cm)为 P(AN-co-MA)粒子的平均粒子半径.

1.3.5 P(AN-co-MA)粒子的结晶度

P(AN-co-MA)粒子的结晶度是由 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, SmartLab, Japan)测定. 其测试参数设置为: X 射线管管电压设定为 45 kV, X 射线管管电流设定为 200 mA, 辐射源为 CuK α (波长 $\lambda=0.154056$ nm). $2\theta=5^\circ\sim60^\circ$, 扫描速度为 $20^\circ/\text{min}$. 其结晶度采用峰面积法计算:

$$X_c = \frac{S_c}{S_c + S_a} \times 100\% \quad (3)$$

其中, X_c (%)为聚合物的结晶度, S_c 为 XRD 曲线对应结晶峰下的面积, S_a 为 XRD 曲线对应非晶峰下的面积. S_c 为衍射角 $2\theta=11^\circ\sim21^\circ$ 的衍射峰面积, S_i 为衍射角 $2\theta=11^\circ\sim32^\circ$ 的衍射峰面积.

1.3.6 P(AN-co-MA)粒子的表面形态

P(AN-co-MA)粒子的形态是由扫描电子显微

镜 SEM (JEOL JSM-7610F Plus, Japan)测定.

SEM 测试: 将稀释后的乳液滴到硅片上, 在室温下干燥后, 对样品进行喷金, 喷金时间为 120 s. 用 SEM 对样品进行测试, 工作电压为 5 KV, 所有电镜照片均是 2×10^4 倍率下获得.

1.3.7 P(AN-co-MA)粒子的玻璃化转变温度

P(AN-co-MA)粒子的玻璃化转变温度(T_g)是由示差扫描量热仪(DSC 3500 Sirius, NETZSCH)进行测试. 其测试参数设置为: N₂ 条件下, 其通入量为 60 mL/min, 升温速率为 $40^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $40\sim120^\circ\text{C}$. 为了消除热历史, 温度循环 1 次后, 再进行正常测试. 样品质量为 3~5 mg.

1.3.8 P(AN-co-MA)粒子的特性黏数

P(AN-co-MA)粒子的相对黏数($[\eta_r]$)是由乌氏黏度计(型号: HCT-4, 杭州卓祥科技有限公司)测得. 将 P(AN-co-MA)聚合物粉末溶于 DMAc 溶液中, 配制成浓度为 0.376 g/dL 的溶液. 测试温度为 $(25.0\pm0.1)^\circ\text{C}$. 其测试方法为: 起始浓度为 0.376 g/dL, 每次用 1 mL 的 DMAc 稀释该溶液, 稀释 3 次. P(AN-co-MA)的特性黏数($[\eta]$)是根据以下公式计算得出:

$$[\eta_r] = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

$$[\eta_{sp}] = [\eta_r] - 1 \quad (5)$$

$$\frac{[\eta_{sp}]}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (6)$$

其中, t (s)为溶液流出的时间; t_0 (s)为纯 DMAc 溶液流出的时间; c (g/dL)为溶液的浓度, $[\eta_{sp}]$ 为增比黏度; k 为 Huggins 常数.

2 结果与讨论

如图 1(a)、1(d)和 1(g)所示, 从转化率随时间的变化曲线可以看出, 所有碱金属离子体系均能顺利进行反应, 且最终转化率未出现显著差异. 这表明体系引入碱金属离子后仍保持良好的反应活性. 随着碱金属离子浓度的增加, P(AN-co-MA)粒子的粒径逐渐增大(图 1(b)、1(e)和 1(h)). 同时, 不同碱金属离子体系之间的最终 P(AN-co-MA)粒子的粒子尺寸存在明显差异: 从图 1(b)、1(e)和 1(h)中可以看出, 在相同碱金属离子浓度条件下, K⁺体系中 P(AN-co-MA)粒子的粒径最大(415~472 nm), 而 Li⁺体系的最小(406~466 nm). 对反应过程中不同时间 P(AN-co-MA)粒子的粒子数进行分析(图 1(c)、1(f)和 1(i))可以发现, 在反应初期

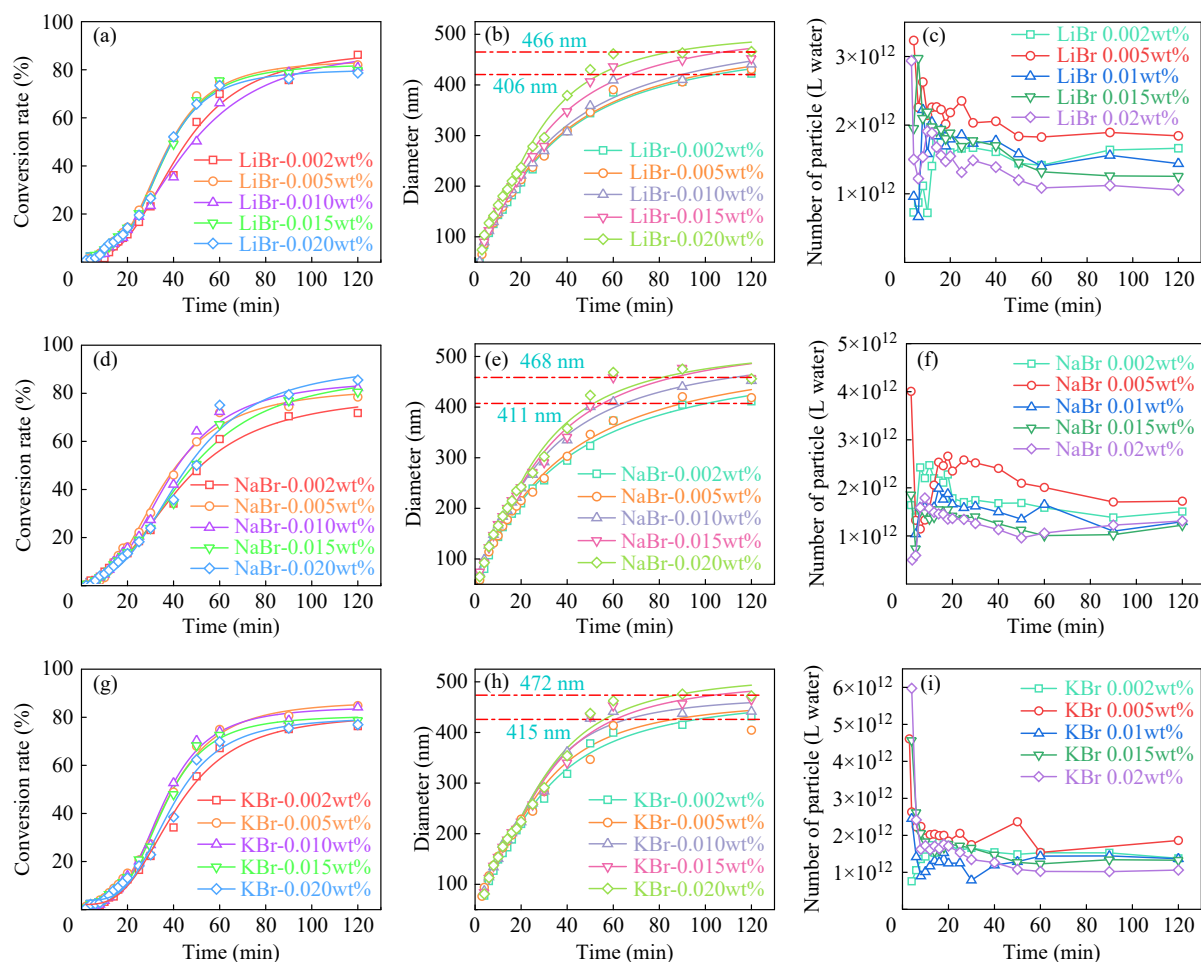


Fig.1 (a) Conversion-time curves for different concentrations of LiBr; (b) Particle size-time curves for different concentrations of LiBr; (c) Particle number-time curves for different concentrations of LiBr; (d) Conversion-time curves for different concentrations of NaBr; (e) Particle size-time curves for different concentrations of NaBr; (f) Particle number-time curves for different concentrations of NaBr; (g) Conversion-time curves for different concentrations of KBr; (h) Particle size-time curves for different concentrations of KBr; (i) Particle number-time curves for different concentrations of KBr.

(2~6 min), 粒子数随时间整体呈下降趋势, 表明体系中存在明显的粒子聚并行为。

进一步比较不同碱金属离子体系中的单体转化率、粒子尺寸和粒子数随时间的变化趋势, 如图2中, K^+ 体系中P(AN-co-MA)粒子的粒子数下降更为迅速, 说明其体系中初级粒子发生了更为剧烈的聚并; 而 Li^+ 体系中P(AN-co-MA)粒子的粒子数变化相对平缓, 表明粒子在反应前期具有更高的稳定性. 随着反应的进行, P(AN-co-MA)粒子的粒子数逐渐趋于稳定, 说明聚并主要发生在反应前期, 而在后续粒子增长阶段基本不再发生聚并. 值得注意的是, 从实验结果中发现仅当碱金属盐添加量达到约0.005 wt%时, 体系中才出现明显的聚并现象, 表明粒子聚并的发生具有一定的临界浓度特征. 在较低浓度下, P(AN-co-

MA)粒子表面双电层较厚, 粒子间静电斥力占主导作用, 能够有效降低粒子间相互碰撞的几率, 而当碱金属离子浓度提高至一定数值后, 双电层被显著压缩, 静电斥力的作用范围大幅降低, 使P(AN-co-MA)粒子之间的能垒作用被克服而相互碰撞, 进而引发聚并, 从而导致粒子数下降及粒径增大。

尽管P(AN-co-MA)粒子的粒子数随时间显著下降, 但DLS测试结果显示, 体系始终保持较低的多分散指数($PDI < 0.1$), 且未出现明显双峰分布(图3). 这表明体系中P(AN-co-MA)粒子的聚并主要发生在尺寸相近的初级粒子之间, 粒子在聚并过程中同步增大, 从而维持粒径分布的单分散性。

上述实验结果说明, 碱金属离子种类和浓度的差异, 显著影响P(AN-co-MA)粒子的聚并程度

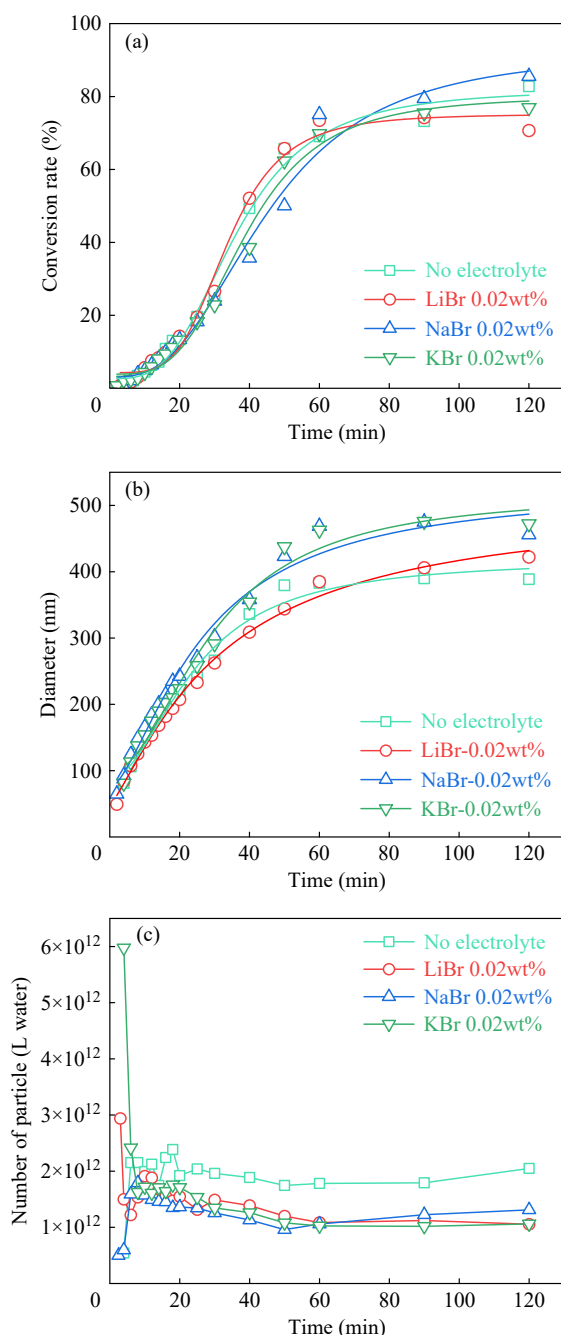


Fig.2 (a) Conversion-time curves for different Alkali Metal Ions; (b) Particle size-time curves for different alkali metal ions; (c) Particle number-time curves for different alkali metal ions.

及最终粒径大小. 根据双电层理论^[28,29]: 在相同离子强度条件下, 水化程度较低、水合半径较小的 K^+ 更易接近并富集于带负电的 P(AN-co-MA) 粒子界面区域, 从而在粒子界面附近形成更高的有效离子浓度. 由此, K^+ 对粒子表面电荷的屏蔽作用增强, 使双电层被进一步压缩, 并削弱粒子间的静电斥力, 从而使体系在反应初期更易发生

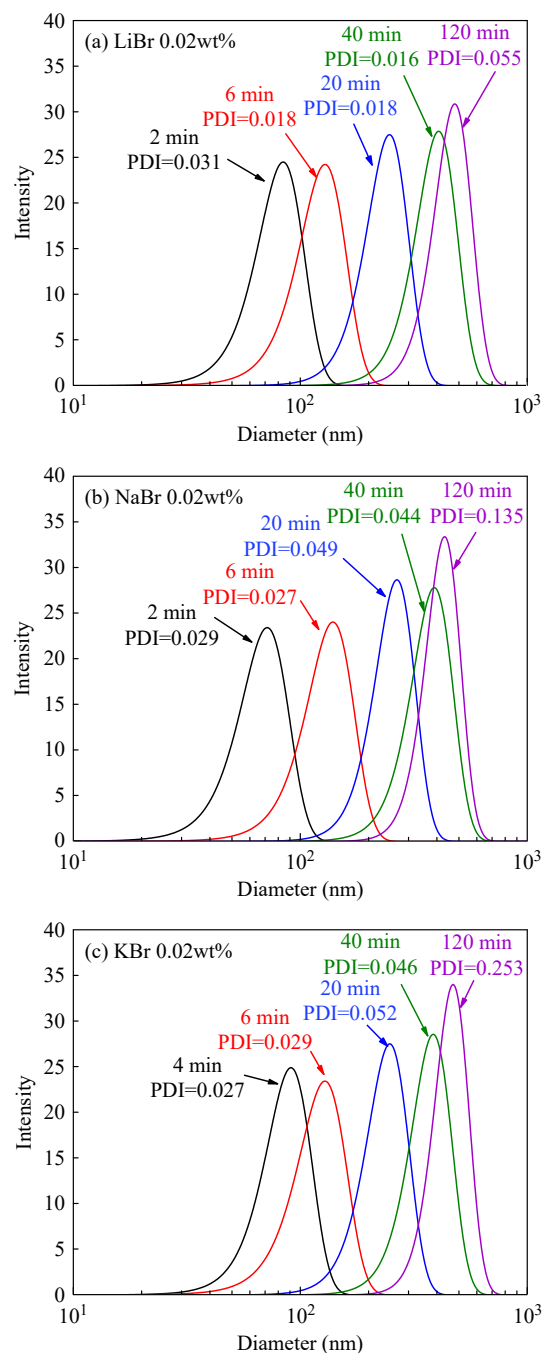


Fig.3 (a) The evolution of particle size distribution curves for alkali metal ions LiBr; (b) The evolution of particle size distribution curves for alkali metal ions NaBr; (c) The evolution of particle size distribution curves for alkali metal ions KBr.

粒子聚并. 与此同时, 降低了 P(AN-co-MA) 粒子间的静电斥力, 使体系在反应初期更倾向于发生聚并; 相比之下, Li^+ 由于具有较强的水化作用和较大的水合半径, 其水化层对 Li^+ 向粒子界面靠近形成一定阻碍, 导致其在界面区域的有效浓度较低, 对 P(AN-co-MA) 粒子表面电荷的屏蔽作

用较弱, 从而对双电层的压缩程度有限, 有利于维持P(AN-co-MA)粒子间较强的静电斥力并抑制聚并过程. 因此, 碱金属离子通过自身水化作用调控在P(AN-co-MA)粒子界面的分布行为及对表面电荷的屏蔽能力, 进而改变初级粒子的稳定性并促进聚并行为, 最终导致了P(AN-co-MA)粒径的影响呈现 $K^+ > Na^+ > Li^+$ 的规律.

此外, 初期P(AN-co-MA)粒子数的差异与成核行为密切相关. 如图2中所示, 在反应初期(约2 min), K^+ 体系的P(AN-co-MA)粒子数最高(约 6×10^{12} 个/L), 而 Li^+ 体系相对较低(约 3×10^{12} 个/L), 表明 K^+ 体系具有更高的初期成核速率. 这一现象可能与碱金属离子的盐析效应^[30]有关, 在相同阴离子条件下, 碱金属离子的盐析能力存在显著差异, 其大小规律为 $K^+ > Na^+ > Li^+$. 较强的盐析作用会降低单体及低聚物在水相中的溶解度, 从而促进其更早析出并形成初级粒子, 因此 K^+ 体系表现出更高的初期成核速率.

由图4可见, 不同碱金属离子体系的Zeta电位绝对值存在明显差异, 其中 Li^+ 体系的Zeta电位绝对值最大, K^+ 体系最小. 该结果表明, 不同碱金属离子对P(AN-co-MA)粒子表面的双电层结构具有不同的调控作用. 结合碱金属离子水化特性可以进一步推断, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 对双电层的压缩能力依次增强, 这一规律与其水化能力的大小规律一致, 即水合半径越小的离子, 其更易靠近P(AN-co-MA)粒子界面, 从而表现出更强的双电层压缩效应.

碱金属离子对双电层的压缩能力与P(AN-co-MA)粒子的Zeta电位绝对值密切相关. 碱金属离子对粒子表面电荷的屏蔽作用越强, 越容易导致

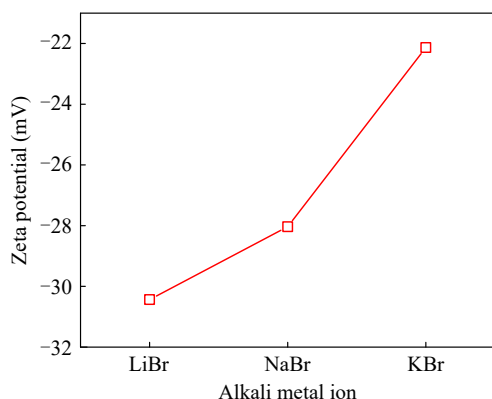


Fig. 4 Zeta potential curve for different alkali metal ions (electrolyte concentration is 0.01 wt%).

粒子界面双电层被压缩, 使滑移面处电位降低, 进而表现为Zeta电位绝对值减小; 反之, 双电层压缩作用较弱时, 界面电位衰减较缓, Zeta电位绝对值较高. 具体而言, K^+ 水合半径较小, 因此对粒子表面电荷具有更强的屏蔽作用, 并表现出更显著的双电层压缩效应, 从而使体系的Zeta电位绝对值最低. Na^+ 的水化能力介于 Li^+ 与 K^+ 之间, 其对双电层调控能力亦处于中间水平; 而 Li^+ 由于具有较强的水化作用, 其水化壳层对其向界面靠近形成一定阻碍, 使其对双电层的压缩作用相对较弱, 从而保持较高的Zeta电位绝对值.

综上所述, 碱金属离子对P(AN-co-MA)粒子的双电层的压缩能力遵循 $K^+ > Na^+ > Li^+$ 的顺序. 随着压缩能力的增强, 粒子间静电斥力逐渐减弱, 体系稳定性降低, 粒子更易发生聚并, 从而导致最终粒径增大.

图6为不同碱金属离子浓度下poly(AN-co-MA)的SEM图像. 从图6中可以看出, 随着碱金属离子浓度的增加, P(AN-co-MA)粒子的粒径分布逐渐变宽: Li^+ 体系的PDI从0.006增至0.055, Na^+ 体系的PDI从0.070增至0.135, K^+ 体系的PDI从0.044增至0.253. 与图5相比, 加入碱金属离子后体系的PDI显著增加, 同时P(AN-co-MA)粒子形貌变得不规整. 根据我们课题组先前提出的成核机理, 在AN与MA的无皂乳液聚合中, 成核过程为: MA优先参与反应, 形成软核, 随后AN在外层形成硬壳^[26]. 随着碱金属离子的加入及浓度的提高, P(AN-co-MA)粒子周围的双电层被压缩, 导致粒子发生聚并; 但由于外壳为AN富集区, 聚并后无法完全融合. 这是因为PAN的玻璃化转变温度较高, 聚合物链为刚性, 聚并后即定型, 从而造成P(AN-co-MA)粒子形貌不规则. 结合图1可知, 聚并主要发生在成核阶

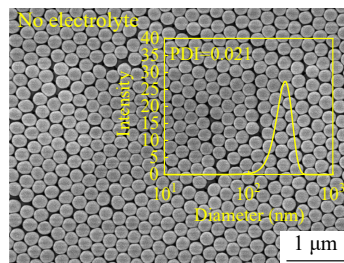


Fig. 5 SEM image of poly(AN-co-MA) without alkali metal ions^[26].

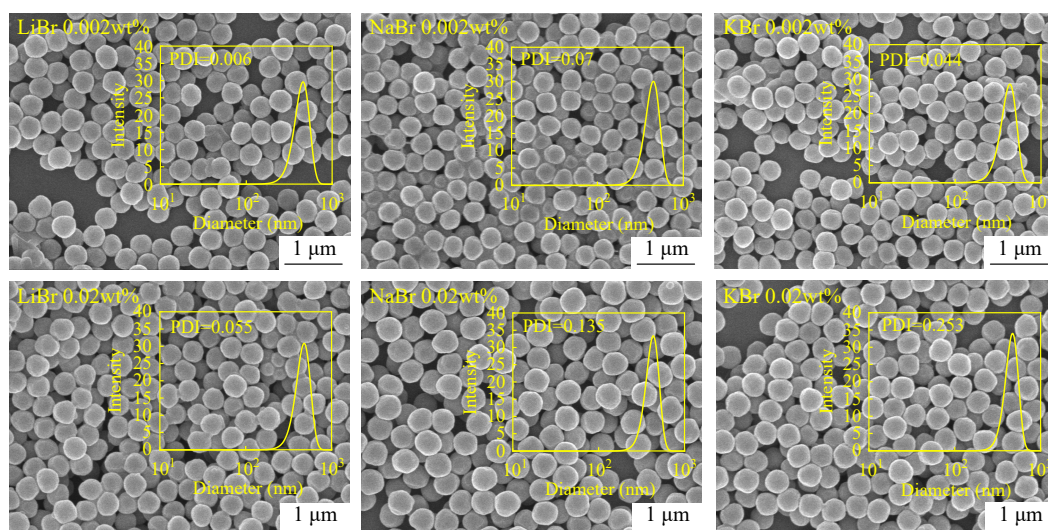


Fig. 6 SEM images of poly(AN-co-MA) with different alkali metal ions concentrations.

段,成核后期基本不再有新核生成,以粒子生长为主.即便加入碱金属离子,体系中的P(AN-co-MA)粒子仍由同一批核长大,因此粒径分布依然保持单峰、单分散.然而,碱金属离子的加入降低了临界成核浓度,使P(AN-co-MA)初级粒子数量增加,从而增大了初期P(AN-co-MA)粒子间的碰撞几率以及核聚并的几率;在聚并的同时又有新的核生成,进而导致粒径分布变宽.这种现象随着碱金属离子对P(AN-co-MA)粒子双电层的压缩强度的增大(碱金属离子对粒子双电层的压缩强度顺序为 $K^+ > Na^+ > Li^+$)而更为明显.

通过调控APS浓度可以改变分子链端硫酸根离子(SO_4^-)的数量,从而探究其对乳液稳定性、粒径及聚并行为的影响.我们先前的研究表明^[26],在无碱金属离子体系中,随着引发剂浓度的增加,粒径呈增大趋势.而在有碱金属离子体系中,如图7所示,1.2 wt% APS体系粒径最大,0.8 wt%其次,0.4 wt%最小,这与之前的实验结果相一致.其中,当APS浓度增加至1.2 wt%时,体系中出现明显聚并现象,这是因为APS浓度增加,导致P(AN-co-MA)初级粒子数量骤然增加(比0.4 wt%和0.8 wt%体系大了1个数量级),使得P(AN-co-MA)粒子碰撞几率变大,由于在NaBr存在的条件下, Na^+ 压缩双电层,使得P(AN-co-MA)粒子发生聚并更加剧烈.而APS浓度在0.4 wt%~0.8 wt%范围内,粒子聚并现象并不明显,这主要是由于在该引发剂浓度区间内,初级粒子数量的增加相对平缓,P(AN-co-MA)粒子主要通过后续生长过程逐步增大.此外,随着

APS浓度的提高,P(AN-co-MA)粒子表面引入的 SO_4^- 端基数量增加,使粒子表面负电荷密度提高,从而增强粒子间的静电斥力,有效抑制聚并行为.在该浓度范围内,体系稳定性提升所带来的抑制聚并作用占主导,因此粒径变化较为有限.

从图7(c)中可以看出,3个体系在反应20~40 min内,粒子数持续下降,结合图8可知,此反应阶段的粒径分布逐渐变宽.表明在P(AN-co-MA)粒子生长过程中仍持续发生聚并行为.P(AN-co-MA)粒子表面的 SO_4^- 端基所提供的静电斥力在碱金属离子存在条件下不足以完全维持体系稳定性.此过程中水相中的低聚物不断向P(AN-co-MA)粒子表面迁移并发生沉积,P(AN-co-MA)粒子生长.同时, Na^+ 的存在压缩双电层并削弱粒子间的静电斥力,在粒子生长与双电层压缩的共同作用下,粒子间的势垒持续降低,使得粒子间更易发生碰撞与聚并,从而导致粒径分布进一步变宽.

因此,该AN-MA无皂乳液聚合体系中粒径的演化并非单一由表面电荷或成核数量决定,而是由表面电荷增强效应与离子强度引起的双电层压缩效应之间的竞争所共同调控.表面电荷密度增加效应,是指随着引发剂浓度提高,聚合物链端引入的带电基团数量增加,从而提高粒子表面电荷密度并增强粒子间静电斥力.由于本体系中的APS兼具引发剂和电解质来源的作用,所以当引发剂分解引发聚合后,体系中残留的 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 直接决定了离子强度.当引发剂浓度较低时,体系中离子强度较低,双电层压缩作用有限,此时表面电荷密度增加对粒子稳定性的提升

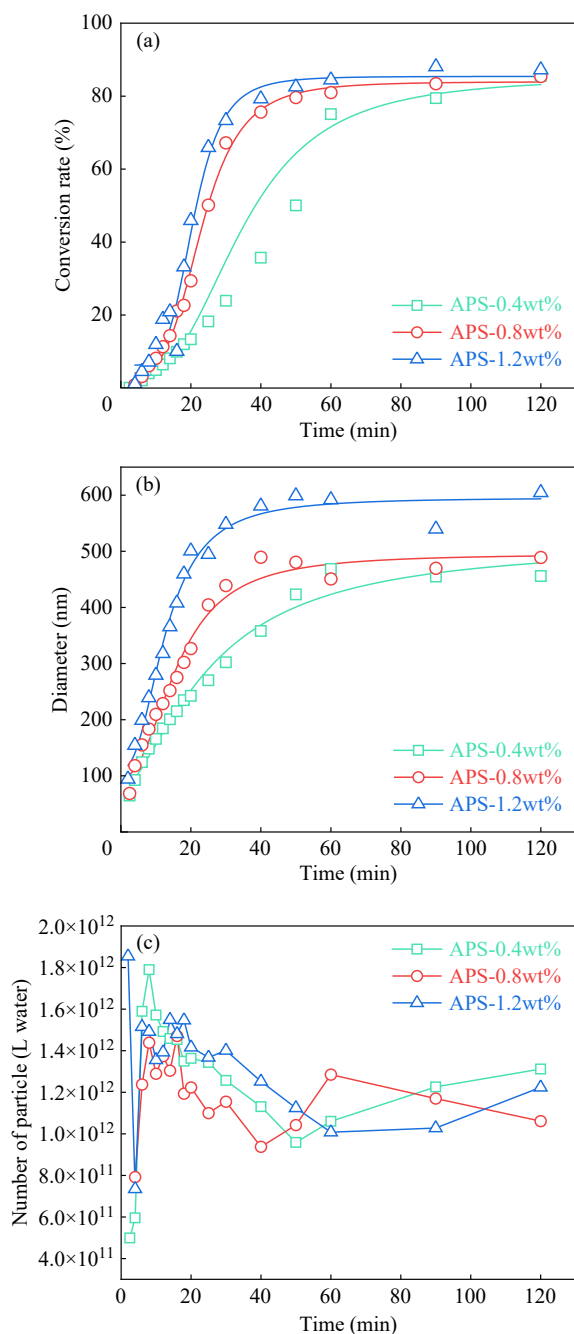


Fig. 7 (a) Conversion-time curves at different initiator concentrations; (b) Particle size-time curves at different initiator concentrations; (c) Particle number-time curves at different initiator concentrations (NaBr 0.02 wt%).

作用占主导, 从而有效抑制聚并行为; 然而, 随着引发剂浓度进一步提高, 一方面初级粒子数量显著增加, 提高了粒子间的碰撞几率; 另一方面, 引发剂分解产生的 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 离子以及体系中碱金属离子的共同作用使聚合体系中离子强度显著升高, 从而增强双电层压缩效应, 对粒子表面电荷产生屏蔽作用. 在此条件下, 离子强度

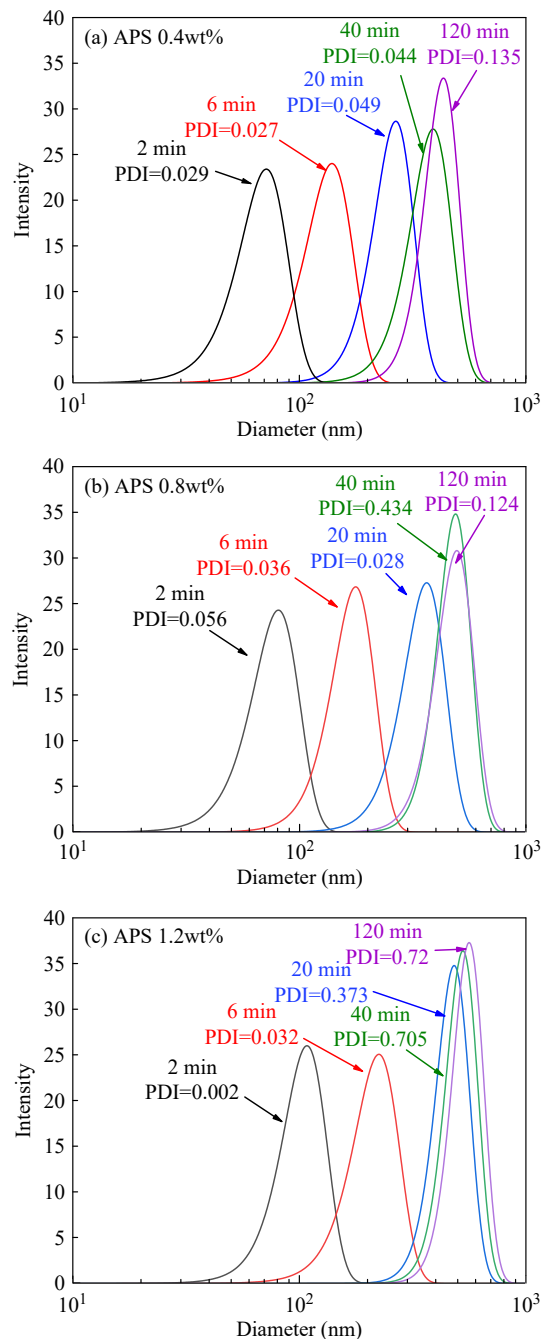


Fig. 8 (a) Evolution of particle size distribution curves at 0.4 wt% APS; (b) Evolution of particle size distribution curves at 0.8 wt% APS; (c) Evolution of particle size distribution curves at 1.2 wt% APS (NaBr 0.02 wt%).

效应逐渐占据主导, 导致聚并行为加剧并引起P(AN-co-MA)粒径显著增大.

上述结果进一步表明, 双电层压缩效应是影响无皂乳液聚合体系中对粒子稳定性与聚并行为的重要因素之一. 同时, 端基的电荷密度、成核行为与离子强度效应之间的协同与竞争作用共同调控粒径. 综上所述, 推测P(AN-co-MA)粒子发

生聚并过程如图9所示. AN和MA在无皂乳液聚合中, 在无碱金属离子存在时, 粒子间有足够的静电斥力来维持自身的稳定, 使得粒子在乳液中稳定分散. 当有碱金属离子存在时, 粒子周围

的双电层被其压缩, 粒子之间的静电斥力降低, 使得初级粒子间更容易发生碰撞, 进而发生聚并. 随着反应的进行, 聚并的粒子逐渐自锐化成球形.

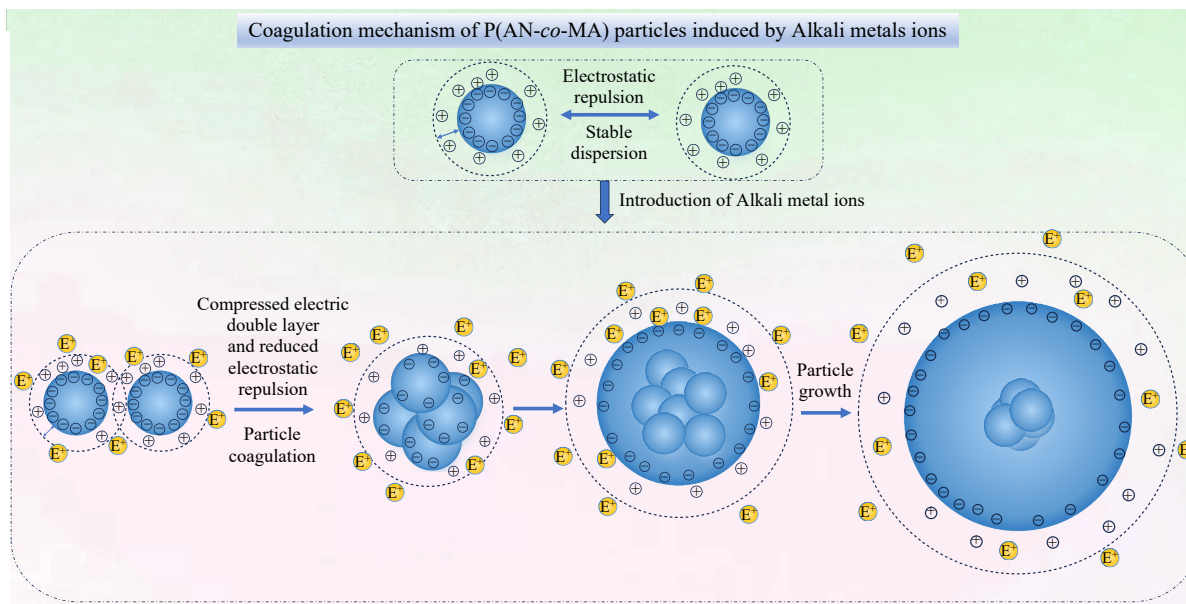


Fig. 9 The coagulation process of particles.

图10(a)为P(AN-co-MA)粒子的XRD谱图, 从图10(b)中看出, 在不同碱金属离子下聚合得到的P(AN-co-MA)粒子的结晶度基本保持一致. 表2中不同P(AN-co-MA)粒子的玻璃化转变温度(T_g)数据相近, 同样证明了结晶度相近. 表明了碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)对AN-MA无皂乳液聚合的影响主要体现在粒子的分散性与聚并行为上, 而对分子链的结晶过程影响较小. 同时也说明了结晶度不受碱金属离子类型及聚并程度的影响, 仅由体系自身的聚合条件与分子链结构决定.

通过上述讨论我们推测, 在AN-MA无皂乳液聚合体系中, 不同碱金属离子由于水合半径及水化能力的差异会改变粒子表面电荷的分布状态及传质过程, 从而对链增长动力学产生影响, 进而影响单体与自由基向粒子内部的扩散行为, 最终反应为P(AN-co-MA)分子量的变化. 实验结果验证了上述推测, 如表2所示, 不同P(AN-co-MA)的特性黏数呈现出逐渐降低的趋势, 即 $[\eta]_{\text{none}} > [\eta]_{\text{KBr}} > [\eta]_{\text{NaBr}} > [\eta]_{\text{LiBr}}$. Li^+ 具有较强的水化能力和较大的水化半径, 而 K^+ 水化作用较弱, 所以 Li^+ 在P(AN-co-MA)粒子表面形成更加稳定的水化层, 从而在界面区域构建出更高的传质阻

力, 在一定程度上限制单体与自由基向粒子内部的扩散, 更易在粒子表面附近形成滞留层^[30].

为进一步验证粒子间静电斥力在维持乳液稳定性中的作用, 在未引入小分子电解质的条件下, 通过将离子型磺酸基共聚单体引入AN-MA无皂聚合体系中实现对体系稳定性的调控. 图11展示了分别加入甲基丙烯磺酸钠(SMAS)与烯丙基磺酸钠(SAS)后所得P(AN-co-MA)粒子的SEM形貌. 实验结果表明, SMAS的引入显著提升了P(AN-co-MA)粒子的稳定性, 所得粒子分布均匀; 而在SAS体系中, 反应约4 min时, 即出现沉淀并发生明显破乳, 尽管仍可观察到部分球形粒子, 但整体分散性与稳定性已显著下降.

结合上述关于小分子电解质作用机制的讨论可以发现, 体系稳定性不仅取决于电荷的存在, 更依赖于电荷在粒子界面的有效构建与稳定维持. 与小分子电解质不同, SMAS作为电解质类单体能够有效参与自由基共聚反应, 使磺酸基团以共价形式引入P(AN-co-MA)分子链中, 并在聚合过程中与引发剂分解产生的硫酸根基团协同作用, 在粒子表面构建更加稳定的界面电荷层. 该界面电荷层可显著提高粒子表面电荷密度, 增强粒子间静

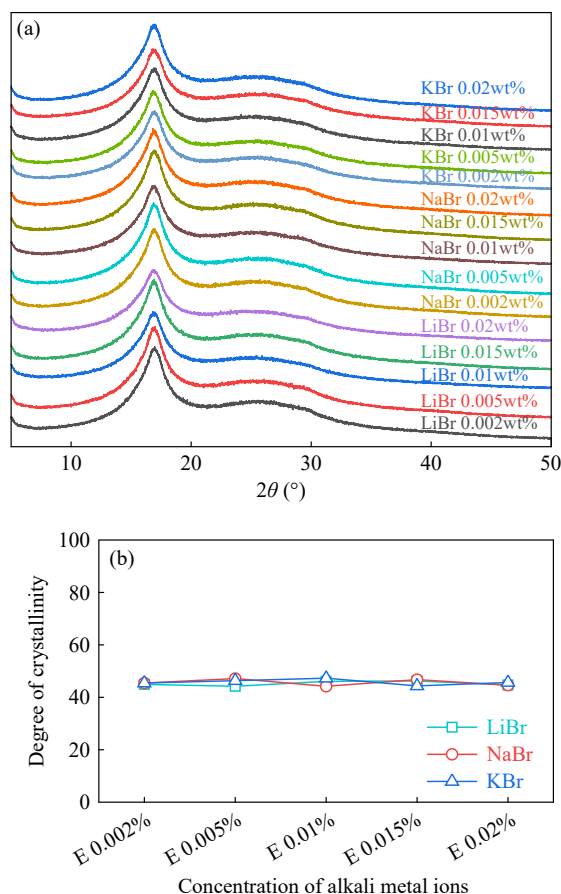


Fig. 10 (a) XRD patterns of P(AN-co-MA) particles for different alkali metal ions; (b) Degree of crystallinity of P(AN-co-MA) particles curves for different alkali metal ions.

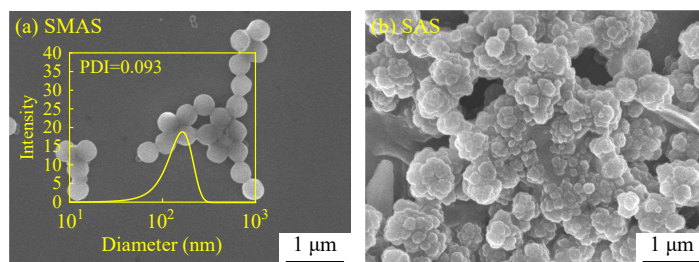


Fig. 11 SEM images of (a) poly(AN-MA-SMAS) particles and (b) poly(AN-MA-SAS) particles.

综上, 离子基团对乳液稳定性的影响不仅取决于其电荷性质, 更关键在于其在粒子界面的空间分布及固定方式. SMAS体系与SAS体系相比较, SMAS体系中仅存在于水相中的带电离子型低聚物, 能够通过共聚反应固定于粒子表面, 在构建稳定双电层结构的离子型单体在提高P(AN-co-MA)粒子稳定性中起主导作用. 该实验结果进一步表明, 从小分子电解质调控到共聚离子单体调控, 本质上均对P(AN-co-MA)粒子界面双电层结构及粒子间相互作用的调控.

Table 2 Intrinsic viscosities and glass transition temperatures of P(AN-co-MA) with different types of electrolytes.

Electrolytes	$[\eta]$	T_g (°C)
No electrolytes	4.73	93.4
LiBr	3.24	95.3
NaBr	3.47	95.2
KBr	4.59	95.0

电斥力, 有效抑制粒子聚并, 从而维持体系稳定性, 并最终获得粒径较小且分布均匀的PAN微球.

相比之下, SAS中的烯丙基在自由基聚合中表现出较低的反应活性^[31]. 由于烯丙基自由基具有共振稳定效应, 导致其增长速率常数较小, 且易发生链转移反应, 从而限制其有效参与链增长过程. 因此, 在本体系中, SAS难以通过共聚反应稳定地引入P(AN-co-MA)粒子表面, 导致磺酸基团无法形成有效的界面电荷层. 与此同时, SAS较强的亲水性使其更倾向于分布于水相, 并可能生成一定量的水溶性低聚物. 这些水相带电低聚物虽然会改变局部离子环境, 但由于未能固定于粒子表面, 难以提供有效的静电稳定作用, 反而对成核及粒子稳定过程产生扰动. 在界面电荷层缺失与溶液环境扰动的共同作用下, 粒子间静电斥力显著减弱, 体系易发生快速聚并并最终导致乳液失稳.

3 结论

研究了AN和MA无皂乳液聚合中碱金属离子对P(AN-co-MA)粒子成核与聚并机理的影响, 并得出以下结论:

(1) 随着碱金属离子水合半径的增加(水合半径大小: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$), 压缩双电层的能力逐渐提高, K^+ 压缩能力最强, Li^+ 最弱; 单体及自由基向P(AN-co-MA)粒子内扩散能力逐渐减弱, 在 K^+ 体系中分子量最高, Li^+ 最低.

(2) 双电层的压缩程度与粒子表面电荷密度密切相关, P(AN-co-MA)粒子表面电荷密度越高, 粒子间静电斥力越强. 在碱金属离子的作用下, 粒子表面电荷受到屏蔽, 双电层被压缩, 导致粒子间静电斥力减弱, 从而促进粒子聚并的发生. 聚并完成后, 随着粒子重新融合并形成新的稳定界面, 粒子表面的有效电荷密度重新建立, 粒子

间静电斥力逐渐恢复, 体系重新达到稳定状态.

(3) 引入离子型共聚单体, 对于SMAS体系, 磺酸基嵌入到 P(AN-co-MA)粒子表面, 使得 P(AN-co-MA)粒子的稳定性得到了提高. 而SAS与小分子电解质类似, 并未全部嵌入到粒子表面, 而是大部分形成了带电的低聚物, 对 P(AN-co-MA)粒子的双电层进行压缩, 导致乳液失稳.

REFERENCES

- Gong, H. X.; Ilavsky, J.; Kuzmenko, I.; Chen, S. C.; Yan, H. P.; Cooper, C. B.; Chen, G.; Chen, Y. L.; Chiong, J. A.; Jiang, Y. W.; Lai, J. C.; Zheng, Y.; Stone, K. H.; Huelsenbeck, L.; Giri, G.; Tok, J. B.; Bao, Z. N. Formation mechanism of flower-like polyacrylonitrile particles. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(38), 17576–17587.
- Li, X.; Qin, L.; Zhang, Y. F.; Xu, Z. H.; Tian, L.; Guo, X. W.; Zhang, G. L. Self-assembly of Mn(II)-amidoximated PAN polymeric beads complex as reusable catalysts for efficient and stable heterogeneous electro-Fenton oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(4), 3925–3936.
- To, J. W. F.; He, J. J.; Mei, J. G.; Haghpanah, R.; Chen, Z.; Kurosawa, T.; Chen, S. C.; Bae, W. G.; Pan, L. J.; Tok, J. B.; Wilcox, J.; Bao, Z. N. Hierarchical N-doped carbon as CO₂ adsorbent with high CO₂ selectivity from rationally designed polypyrrole precursor. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(3), 1001–1009.
- Santhosh, C.; Velmurugan, V.; Jacob, G.; Jeong, S. K.; Grace, A. N.; Bhatnagar, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 306, 1116–1137.
- Liang, J.; Sun, Z. H.; Li, F.; Cheng, H. M. Carbon materials for Li-S batteries: functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Mater.*, **2016**, 2, 76–106.
- Generalova, A. N.; Zubov, V. P. Design of polymer particle dispersions (latexes) in the course of radical heterophase polymerization for biomedical applications. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **2018**, 166, 303–322.
- Basinska, T. Hydrophilic core-shell microspheres: a suitable support for controlled attachment of proteins and biomedical diagnostics. *Macromol. Biosci.*, **2005**, 5(12), 1145–1168.
- Shibuya, K.; Nagao, D.; Ishii, H.; Konno, M. Advanced soap-free emulsion polymerization for highly pure, micron-sized, monodisperse polymer particles. *Polymer*, **2014**, 55(2), 535–539.
- Kang, B.; Schrade, A.; Xu, Y.; Chan, Y.; Ziener, U. Synthesis and characterization of dually labeled Pickering-type stabilized polymer nanoparticles in a downscaled miniemulsion system. *Langmuir*, **2012**, 28(25), 9347–9354.
- Wu, Y. F.; Zhang, Y.; Xu, J. X.; Chen, M.; Wu, L. M. One-step preparation of PS/TiO₂ nanocomposite particles via miniemulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, 343(1), 18–24.
- Zhang, Y. H.; Chen, H.; Shu, X. W.; Zou, Q. C.; Chen, M. Fabrication and characterization of raspberry-like PSt/SiO₂ composite microspheres via miniemulsion polymerization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2009**, 350(1–3), 26–32.
- Goodall, A. R.; Wilkinson, M. C.; Hearn, J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1977**, 15(9), 2193–2218.
- Song, Z. Q.; Poehlein, G. W. Particle formation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization of styrene. *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 128(2), 501–510.
- Yamazaki, T.; Ogawa, A.; Koizumi, H.; Tsuji, T. Controlled soap-free emulsion polymerization stability using a novel cationic azo radical initiator with chloride or triflate counter anion. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2021**, 609, 125614.
- Garay-Jimenez, J. C.; Gergeres, D.; Young, A.; Lim, D. V.; Turos, E. Physical properties and biological activity of poly(butyl acrylate-styrene) nanoparticle emulsions prepared with conventional and polymerizable surfactants. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.*, **2009**, 5(4), 443–451.
- Fan, X. L.; Jia, X. K.; Zhang, H. P.; Zhang, B. L.; Li, C. M.; Zhang, Q. Y. Synthesis of Raspberry-Like Poly(styrene-glycidyl methacrylate) Particles via a One-Step Soap-Free Emulsion Polymerization Process Accompanied by Phase Separation. *Langmuir*, **2013**, 29(37), 11730–11741.
- Boguslavsky, L.; Baruch, S.; Margel, S. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile nanoparticles by dispersion/emulsion polymerization process. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 289(1), 71–85.

- 18 Tang, C.; Zhang, C. L.; Liu, J. G.; Qu, X. Z.; Li, J. L.; Yang, Z. Z. Large scale synthesis of Janus submicrometer sized colloids by seeded emulsion polymerization. *Macromolecules*, **2010**, 43(11), 5114–5120.
- 19 Zhang, Y. W.; Zhuang, X.; Gu, W. J.; Zhao, J. X. Synthesis of polyacrylonitrile nanoparticles at high monomer concentrations by AIBN-initiated semi-continuous emulsion polymerization method. *Eur. Polym. J.*, **2015**, 67, 57–65.
- 20 Yamamoto, T.; Higashitani, K. Size control of polymeric particle in soap-free emulsion polymerization. *KONA Powder Part. J.*, **2018**, 35, 66–79.
- 21 Adelnia, H.; Pourmahdian, S. Soap-free emulsion polymerization of poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate): effects of anionic comonomers and methanol on the different characteristics of the latexes. *Colloid Polym. Sci.*, **2014**, 292(1), 197–205.
- 22 Han, S.; Lee, K.; Shim, S. E.; Saikia, P. J.; Choe, S.; Cheong, I. Electrolyte effect on the particle characteristics prepared by soap-free emulsion polymerization. *Macromol. Res.*, **2007**, 15(5), 403–411.
- 23 Liu, G. F.; Liu, P. Synthesis of monodispersed crosslinked nanoparticles decorated with surface carboxyl groups via soapless emulsion polymerization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2010**, 354(1-3), 377–381.
- 24 Zhang, F.; Bai, Y. W.; Ma, Y. H.; Yang, W. T. Preparing of monodisperse and cation-charged polystyrene particles stabilized with polymerizable quarternary ammonium by dispersion polymerization in a methanol-water medium. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 334(1), 13–21.
- 25 Liu, Z.; Xiao, H. Soap-free emulsion copolymerisation of styrene with cationic monomer: effect of ethanol as a cosolvent. *Polymer*, **2000**, 41(19), 7023–7031.
- 26 Qin, Z. N.; Liu, S.; Fu, Z. Y.; Zhang, H. X.; Meng, Q. X. Formation mechanism of monodisperse poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) particles by aqueous phase precipitation polymerization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2026**, 735, 139490.
- 27 Arai, M.; Arai, K.; Saito, S. Polymer particle formation in soapless emulsion polymerization. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1979**, 17(11), 3655–3665.
- 28 Hamaker, H. C. The London: van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, **1937**, 4(10), 1058–1072.
- 29 Liu, B. J.; Zhang, M. Y.; Zhou, C.; Ren, L.; Cheng, H. L.; Ao, Y. H.; Zhang, H. X. Synthesis of monodisperse, large scale and high solid content latexes of poly(*n*-butyl acrylate) by a one-step batch emulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.*, **2013**, 291(10), 2385–2398.
- 30 Can, S. D.; Tanrisever, T. A new investigation with the salting-out effect on emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103(4), 2494–2500.
- 31 Izumi, Z.; Kiuchi, H.; Watanabe, M. Effect of reaction medium on copolymerization of acrylonitrile and sodium allyl sulfonate. *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.*, **1965**, 3(8), 2965–2974.

Research Article

The Regulation Mechanism of Alkali Metal Ions on the Preparation of Monodisperse Polyacrylonitrile Particles *via* Soap-free Emulsion Polymerization

Shuang Liu^{1,2,3}, Zhen-ning Qin^{1,2,3}, Xing-wang Wang^{1,2}, Peng-xu Wang^{1,2}, Wei Li^{1,2},
Hui-xuan Zhang^{1,2,3*}, Zhong-yu Fu^{1,2,3,4*}

(¹School of Chemical Engineering, ²Engineering Research Center of Synthetic Resin and Special Fiber, Ministry of Education, ³Carbon Fiber Industry Innovation Center of Jilin Province, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

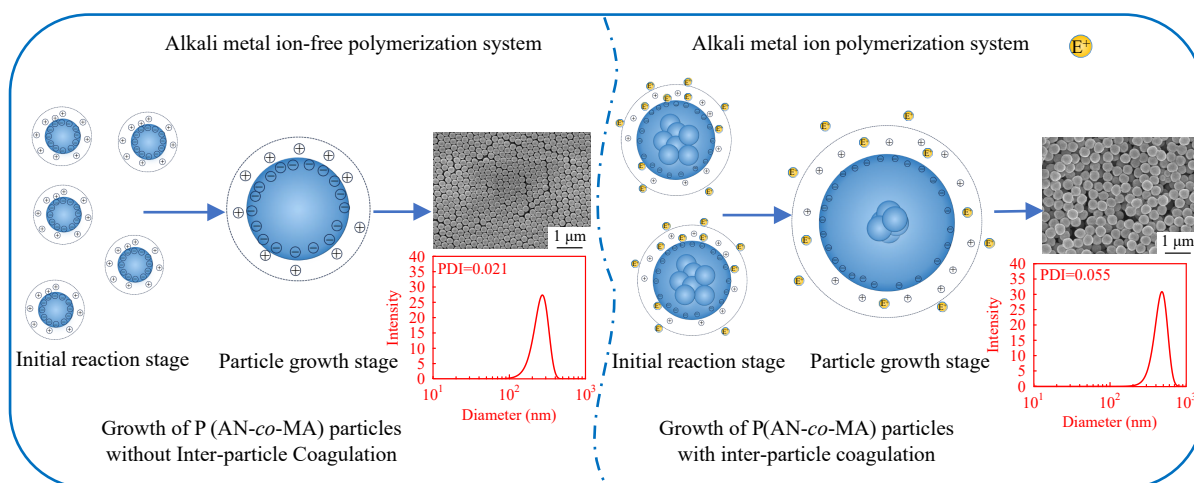
(⁴Changbaishan Laboratory, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract The effects of alkali metal ions (Li⁺, Na⁺, K⁺), initiator concentration and ionic comonomers on particle coalescence and surface charge construction were investigated in soap-free emulsion polymerization using acrylonitrile

* Corresponding authors: Hui-xuan Zhang, E-mail: huixuanzhang@ccut.edu.cn

Zhong-yu Fu, E-mail: fuzhongyu@ccut.edu.cn

(AN) and methyl acrylate (MA) as monomers and ammonium persulfate as the initiator. The morphology, particle size distribution, zeta potential, and crystallinity of the resulting P(AN-co-MA) particles were characterized by scanning electron microscopy, dynamic light scattering, and X-ray diffraction. The experimental results demonstrated that alkali metal ions reduced the stability of the P(AN-co-MA) particles. By virtue of their hydration properties, these ions compressed the electric double layer and weakened the electrostatic repulsion between particles, thereby inducing particle coalescence. Increasing the initiator concentration effectively raised the surface charge density of the particles, thus suppressing coalescence. The mechanism of surface charge formation on P(AN-co-MA) particles was modulated by ionic comonomers, which in turn affected particle stability. This study elucidates the regulatory role of alkali metal ions in the preparation of monodisperse P(AN-co-MA) particles *via* soap-free emulsion polymerization.



Keywords Soap-free emulsion polymerization; Alkali metal ions; Acrylonitrile; Methyl acrylate