

MMA-EA-AA 无皂乳液聚合中粒径及粒径分布的控制\*

康 凯<sup>1</sup> 阚成友<sup>1\*\*</sup> 杜 奕<sup>1</sup> 李玉中<sup>2</sup> 刘德山<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>清华大学化工系 材料科学与工程学院 北京 100084)

(<sup>2</sup>中国农业科学院气象研究所 北京 100081)

**摘 要** 系统研究了 MMA-EA-AA 三元无皂乳液聚合体系中各种因素对乳胶粒大小及分布的影响,制得了单分散、粒径在 300~600 nm 可控聚合物乳胶粒。结果表明,在过硫酸铵用量一定的条件下,聚合初期加入大量引发剂可同时提高单体转化率和乳胶粒的单分散性;随着引发剂和 AA 用量的增加以及聚合温度的升高,胶粒粒径逐渐减小,转化率逐渐升高;随着  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  用量的增加,粒径逐渐增大,当  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  用量达到 0.5 g 以后,转化率逐渐降低;搅拌速率为 300 r/min 左右时,单体转化率最高,所得乳胶粒粒径最均一。

**关键词** 无皂乳液聚合,粒径及粒径分布,甲基丙烯酸甲酯

单分散聚合物乳胶粒在临床检验、诊断、抗体纯化、胶体模型、电子和光学仪器的校正等领域有着非常重要的应用。无皂乳液聚合是制备单分散聚合物乳胶粒的重要方法之一,但在通常的无皂乳液聚合中人们多采用反应性乳化剂<sup>[1]</sup>、表面活性引发剂<sup>[2]</sup>、两亲性单体<sup>[3]</sup>等来提高乳液体系的稳定性,实际上并没有达到真正去除乳化剂的目的。近年来,对以苯乙烯( $\text{St}$ )为主单体的无皂聚合体系研究得较多<sup>[4-6]</sup>,而用无皂乳液聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)乳胶粒的报道较少<sup>[7]</sup>。与  $\text{St}$  相比,MMA 是一种极性较大的单体,以 MMA 为主单体的乳胶粒表面亲水性较大,与生物体有良好的相容性,若在胶粒表面连上各种功能团,该类聚合物胶粒可在生物医学领域获得更广泛的应用。如何有效地控制乳胶粒的大小及分布,制备出表面洁净的单分散聚合物乳胶粒,是制备这类功能性乳液时必须首先解决的关键问题。本文在不加任何表面活性物质的条件下,对 MMA-EA-AA 三元乳液共聚体系进行了系统研究,探讨了配方、工艺和聚合条件对聚合反应、乳胶粒粒径及粒径分布的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市化学试剂一厂;丙烯酸乙酯(EA),化学纯,上海华东试剂公司;丙烯酸(AA),化学纯,北京益利精细化

学品有限公司;以上单体均经减压蒸馏后使用。过硫酸铵(APS),分析纯,上海爱建现代试剂厂,用去离子水重结晶两次后使用。碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ),分析纯,北京北化精细化学品有限公司;所用水均为去离子水。

1.2 无皂乳液聚合

在装有搅拌器、回流冷凝器、 $\text{N}_2$  导管、恒压滴液漏斗和温度计的 250 mL 反应瓶中,按照表 1 的配方先加入 100 mL 去离子水,通  $\text{N}_2$  5 min 后加入混合单体。然后将反应瓶移入水浴,开动搅拌并加热。将 APS 溶于 24 mL 水中,当体系温度升至预定聚合温度时,按不同方式加入 APS 溶液。聚合反应进行到 7.5 h 时,将体系温度升高 10℃后再反应 0.5 h,停止反应。

Table 1 Emulsion polymerization recipe (Unit:g)

| MMA | EA | AA       | APS      | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
|-----|----|----------|----------|---------------------------|----------------------|
| 19  | 1  | Variable | Variable | Variable                  | 124                  |

1.3 乳液性能测试

乳液固含量用重量法测定,然后计算单体转化率。乳胶粒形态用 H-800 型透射电子显微镜观察拍照,从照片上得到干态下乳胶粒的数均粒径( $D_p$ ),并用标准偏差( $\delta$ )与数均粒径之比( $\delta/D_p$ )作为乳胶粒的分散系数,该值越小,粒子越均一。乳液的胶粒数  $N_p(\text{L}^{-1})$  按下式计算<sup>[8]</sup>:

$$N_p(\text{L}^{-1}) = 6S/(\pi \times D_p^3 \times \rho) \times 10^{22}$$

\* 2003-07-02 收稿,2003-08-06 修稿;国家 863 计划资助课题(项目号 2001AA242041);\*\* 通讯联系人

式中,  $S$  为乳液固含量(%),  $D_p$  为胶粒的数均粒径(nm),  $\rho$  为乳胶粒的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\pi$  为圆周率.

胶粒的流体粒径  $D_{h,n}$ 、 $\zeta$  电位和多分散指数(Poly. Index)用激光粒度及 Zeta 电位分析仪(Malvern 3000HSA)测定.

2 结果与讨论

2.1 引发剂加入方式的影响

在本实验中,当引发剂采用一次投料法加入时(APS 用量为 0.285 g),在 75℃ 下 8 h 的单体转化率只有 87.36%.这主要是由于 APS 在 75℃ 时的半衰期较短,而无皂乳液聚合的反应时间又相对较长,致使反应后期没有足够的引发剂来引发单体进行聚合.为了提高单体转化率,采用了分批加入 APS 的方法(表 2).

Table 2 Addition modes of initiator

| Mode | Time(h) | Addition amount of APS (wt%) |      |      |      |
|------|---------|------------------------------|------|------|------|
|      |         | 0                            | 2    | 4    | 6    |
| A    |         | 33.3                         | 25.0 | 25.0 | 16.7 |
| B    |         | 66.6                         | -    | 16.7 | 16.7 |
| C    |         | 83.3                         | -    | -    | 16.7 |

方式 A、B、C 依次为分四次、三次和两次加料,实验结果见表 3.当反应开始便加入大部分的 APS 时(方式 B 和方式 C),在反应初期即可形成大量的成核中心,这些成核中心同时增长,使所得胶粒的粒径分布较窄,单体转化率也较高.相对而言,方式 B 所得乳液单分散性最好,胶粒粒径稍大,并且乳液的  $\zeta$  电位最低,体系稳定性较好.所以,在本研究中均按方式 B 将 APS 加入到聚合体系中.

Table 3 Effect of addition modes of initiator on monomer conversion and latex properties \*

| APS (g) | Mode | Conv. (wt%) | Poly. Index | $D_{h,n}$ (nm) | $\zeta$ (mV) |
|---------|------|-------------|-------------|----------------|--------------|
| 0.285   | A    | 82.94       | 0.0765      | 388.3          | -31.6        |
|         | B    | 89.74       | 0.0045      | 401.8          | -32.6        |
|         | C    | 91.79       | 0.0336      | 361.9          | -30.3        |
| 0.425   | A    | 83.86       | 0.0401      | 397.0          | -32.8        |
|         | B    | 93.57       | 0.0169      | 385.9          | -36.4        |
|         | C    | 94.39       | 0.0279      | 384.6          | -34.0        |

\* AA = 1.00 g;  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  = 0 g;  $T$  = 75℃

2.2 引发剂用量的影响

APS 用量对单体转化率和胶粒特性的影响结果列于表 4.可以看出,APS 用量为 0.102 g 时,最

终转化率仅为 61.8%,而且体系很不稳定.以后随着 APS 用量的增加,引发速率加快,单体转化率逐渐升高,当 APS 用量增加到 0.425 g 时,单体转化率达到最大值(99.65%),乳液也最稳定. APS 用量再增加时,瓶壁上即出现少量凝聚物,聚合稳定性变差.

随着 APS 用量的增加,水相中自由基有效生成速率增大,成核速率加快,所以  $D_p$  略有减小,这与传统乳液聚合中引发剂对胶粒大小的影响结果一致. APS 用量对乳胶粒分散系数  $\delta/D_p$  影响很小,从图 1 可以看出所得乳胶粒均为球形且比较均匀.另外,APS 用量增大时,键合在大分子链末端的一 $\text{SO}_4^-$ 增多,这些极性基团富集在乳胶粒表面,一方面使体系的  $\zeta$  电位降低,另一方面降低了乳胶粒表面与水之间的界面张力,从而使乳液的稳定性增加.

Table 4 Effect of amount of initiator on monomer conversion and latex properties \*

| APS (g)                                   | 0.102 | 0.208 | 0.285 | 0.320 | 0.425 | 0.528 |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Conv. (wt%)                               | 61.80 | 91.36 | 97.51 | 97.61 | 99.65 | 98.63 |
| $D_p$ (nm)                                | -     | 321   | 306   | 302   | 296   | 293   |
| $\delta/D_p$                              | -     | 0.014 | 0.012 | 0.009 | 0.010 | 0.011 |
| $N_p \times 10^{-15}$ ( $\text{L}^{-1}$ ) | -     | 7.44  | 9.80  | 9.92  | 10.85 | 11.04 |
| $\zeta$ (mV)                              | -     | -30.2 | -38.1 | -41.7 | -44.8 | -40.0 |

\* AA = 1.00 g;  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  = 0 g;  $T$  = 80℃

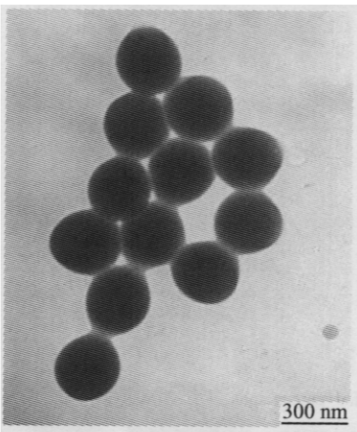


Fig. 1 TEM photograph of P(MMA-EA-AA) latex particles using 0.320 g APS

2.3 聚合温度的影响

不同聚合温度下的实验结果见表 5.当聚合温度为 65℃ 时,单体转化率只有 69.63%,乳液放置一周即发生分层.随着聚合温度的升高,APS 的

热分解速率加快,同时单体在水相中溶解度增大,水相中的链增长速率常数也增大,导致聚合速率加快,单体转化率升高,粒径逐渐减小.80℃时,转化率已达到 97.51%,胶粒的分散系数  $\delta/D_p$  也最小.另外,从图 2 中可以看出,80℃时所得乳胶粒较均一.

Table 5 Effect of temperature on monomer conversion and latex properties<sup>\*</sup>

| <i>T</i> (°C)                                               | 65    | 70    | 75    | 80    |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Conv. (wt%)                                                 | 69.63 | 90.24 | 93.57 | 97.51 |
| <i>D<sub>p</sub></i> (nm)                                   | —     | 353   | 334   | 306   |
| $\delta/D_p$                                                | —     | 0.026 | 0.028 | 0.009 |
| <i>N<sub>p</sub></i> × 10 <sup>-15</sup> (L <sup>-1</sup> ) | —     | 5.82  | 7.13  | 9.80  |
| $\zeta$ (mV)                                                | —     | -30.6 | -40.6 | -38.1 |

<sup>\*</sup> AA, 1.00 g; APS, 0.285 g; NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, 0 g

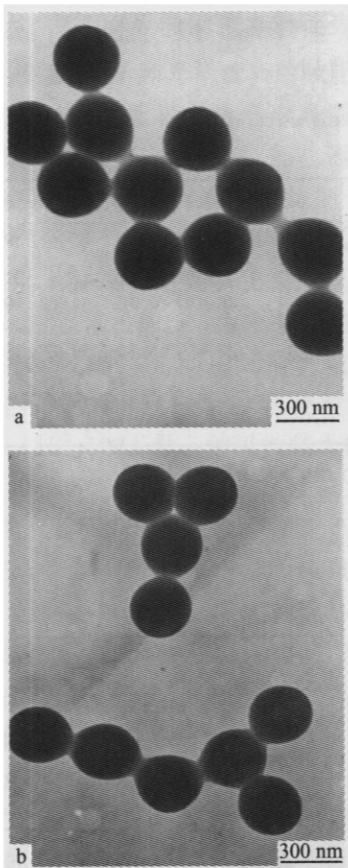


Fig. 2 TEM photographs of P(MMA-EA-AA) latex particles at different temperatures  
a) 70℃; b) 80℃

2.4 AA 的影响

我们曾对 St-MMA-AA 体系进行过研究<sup>[9]</sup>,发现增加 AA 的用量可以提高聚合反应速度和单体转化率,并可降低乳胶粒的粒径.我们对 MMA-EA-AA 体系的研究结果与上述结论基本一致.对

于 MMA-EA-AA 无皂乳液聚合体系,其成核过程主要是按水相成核机理进行.随着水溶性 AA 用量的增加,AA 被引发的几率增加,成核速率的增加必然导致聚合反应场所的增加,在其他条件一定的情况下,表现为单体转化率的升高和乳胶粒粒径的减小.

由表 6 可以看出,当 AA 用量小于 1.2 g 时,反应均可平稳进行,反应过程中没有凝聚物生成,随着 AA 用量的增加,单体转化率逐渐升高.当 AA 用量增加到 1.2 g 时,聚合过程中有少量凝聚物生成.随着 AA 用量的增加,胶粒粒径逐渐减小,且  $\delta/D_p$  值都很小,这与上述讨论分析结果以及 TEM 对胶粒形态表征的结果(图 3)一致.

Table 6 Effect of amount of AA on monomer conversion and latex properties

| AA(g)                                                       | 0.60  | 0.70  | 0.80  | 0.90  | 1.00  | 1.20  | 1.40  |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Conv. (wt%)                                                 | 93.79 | 94.89 | 95.35 | 96.48 | 97.51 | 96.85 | 96.81 |
| <i>D<sub>p</sub></i> (nm)                                   | 333   | 321   | 316   | 310   | 306   | 298   | 283   |
| $\delta/D_p$                                                | 0.010 | 0.011 | 0.009 | 0.011 | 0.009 | 0.013 | 0.016 |
| <i>N<sub>p</sub></i> × 10 <sup>-15</sup> (L <sup>-1</sup> ) | 7.19  | 8.13  | 8.67  | 9.15  | 9.80  | 10.50 | 12.02 |
| $\zeta$ (mV)                                                | -38.7 | -38.4 | -42.9 | -35.7 | -38.1 | -41.2 | -29.6 |

<sup>\*</sup> APS = 0.285 g; NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> = 0 g; *T* = 80℃

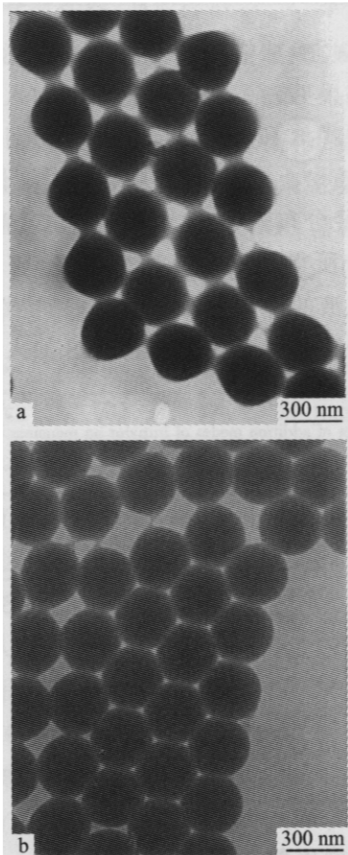


Fig. 3 TEM photographs of P(MMA-EA-AA) latex particles at different amount of AA  
a) 0.6 g; b) 1.2 g

2.5 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 的影响

NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 一方面可以和—COOH 反应,使体系 pH 值升高,同时也使体系的离子强度增加.理论上,随着 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 用量的增加,APS 的热分解速率会降低<sup>[10]</sup>,在反应温度和反应时间一定的条件下,表现为单体转化率的降低.实验结果与上述理论推测基本吻合.从表 7 数据可以看出,当 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 用量高于 0.4 g 以后,随着其用量的增加单体转化率逐渐降低.当其用量增加到 0.8 g 以后,单体转化率已低于 90%.

NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 用量对乳胶粒粒径有重要影响.从图 4 可以看出, D<sub>p</sub> 与 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 之间呈较好的线

性关系,随着 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 用量的增加, D<sub>p</sub> 依次升高.这是由于随着 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 用量的增大,体系中 —COOH 被中和成—COONH<sub>4</sub> 的数量增多,由于含 —COO<sup>-</sup> 的活性链自由基的亲水性比相应含—COOH 的活性链自由基的大,使得含—COO<sup>-</sup> 的活性链自由基从水相中沉析出来的临界链长增大,从而使水相成核速率降低,最终导致乳胶粒粒径增大;另外,由于 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 的加入会降低 APS 的热分解速率,同样会因水相成核速率的下降而使乳胶粒粒径增大.这为 P(MMA-EA-AA)乳胶粒大小的精确控制提供了一条有效的途径.

Table 7 Effect of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> on monomer conversion and latex properties<sup>\*</sup>

| NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (g)                  | 0     | 0.10  | 0.20  | 0.30  | 0.40  | 0.50  | 0.60  | 0.70  | 0.80  | 0.90  |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Conv. (wt%)                                           | 97.51 | 96.70 | 97.23 | 95.22 | 95.77 | 94.66 | 91.40 | 90.68 | 89.30 | 83.37 |
| D <sub>p</sub> (nm)                                   | 306   | 317   | 367   | 383   | 391   | 420   | 461   | 517   | 525   | 585   |
| δ/D <sub>p</sub>                                      | 0.009 | 0.011 | 0.014 | 0.015 | 0.008 | 0.006 | 0.017 | 0.012 | 0.017 | 0.019 |
| N <sub>p</sub> × 10 <sup>-15</sup> (L <sup>-1</sup> ) | 9.80  | 8.34  | 5.53  | 4.79  | 4.51  | 3.38  | 2.55  | 1.85  | 1.77  | 1.18  |
| ζ (mV)                                                | -38.1 | -31.3 | -36.5 | -38.7 | -44.4 | -49.5 | -39.4 | -40.6 | -40.6 | -40.9 |

<sup>\*</sup> AA = 1.00 g; APS = 0.285 g; T = 80℃

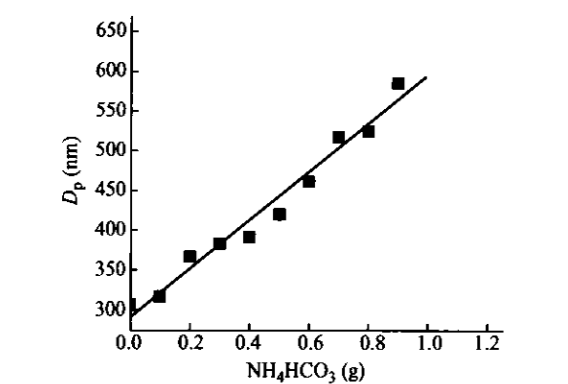


Fig. 4 The relationship between D<sub>p</sub> and amount of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>

Table 8 Effect of stirring rate on monomer conversion and latex properties<sup>\*</sup>

| Stirring rate (rpm)                                   | 200   | 300   | 400   | 500   |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Conv. (wt%)                                           | 96.61 | 97.51 | 94.67 | 90.93 |
| D <sub>p</sub> (nm)                                   | 294   | 306   | 318   | 325   |
| δ/D <sub>p</sub>                                      | 0.013 | 0.009 | 0.010 | 0.016 |
| N <sub>p</sub> × 10 <sup>-15</sup> (L <sup>-1</sup> ) | 10.73 | 9.80  | 8.07  | 7.84  |
| ζ (mV)                                                | -36.9 | -38.1 | -36.6 | -40.6 |

<sup>\*</sup> AA = 1.00 g; APS = 0.285 g; NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> = 0 g; T = 80℃

图 5 给出了不同 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 用量下所得乳胶粒的 TEM 照片,结合表 7 中胶粒分散系数 δ/D<sub>p</sub> 可以看出,在本研究范围内,所得乳液的胶粒粒径

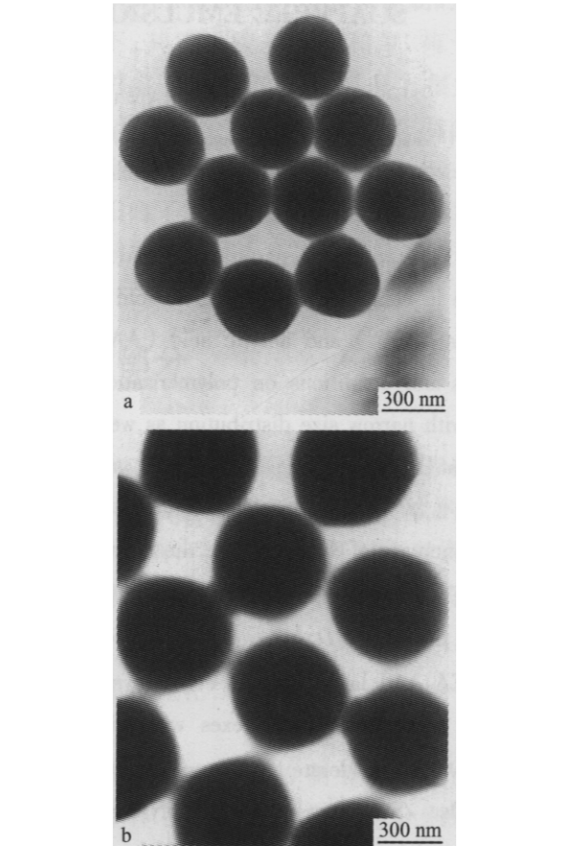


Fig. 5 TEM photographs of P(MMA-EA-AA) latex particles using different amount of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>  
a) 0.50 g; b) 0.90 g

分布都很均匀。

## 2.6 搅拌速率的影响

搅拌速率对聚合反应和乳液性质也有一定影响(表 8)。搅拌速度太高时,乳胶粒的碰撞几率增

大,一方面可使乳胶粒粒径增大,同时会使乳液产生凝胶,甚至造成破乳<sup>[10]</sup>。实验表明,当搅拌速率控制在 300 r/min 左右时,聚合反应的单体转化率最高,粒径分布也最均匀。

## REFERENCES

- 1 Guillaume J L, Pichot C, Guillot J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1990, 28: 137 ~ 152
- 2 Liu Zonghui(刘宗惠), Wang Kai(王凯), Wei Deqing(魏德卿). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1992, (5): 545 ~ 550
- 3 Zhang Maogen(张茂根), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhu ming(黄志明). *Chem J Chinese Univ* (高等学校化学学报), 2000, 21(7): 152 ~ 155
- 4 Yang B Z, Chen L W, Chiu W Y. *Polym J*, 1997, 29(9): 744 ~ 751
- 5 Yan C E, Cheng S Y, Feng L X. *Macromol Symp*, 2000, 150: 127 ~ 134
- 6 Kan Chengyou(阚成友), Li Huihui(李惠慧), Sun Jin(孙瑾), Yuan Qing(袁青), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, (2): 199 ~ 204
- 7 Fitch R M, Tsai C H. *J Polym Sci, Part B: Polym Lett*, 1970, 8(10): 703 ~ 710
- 8 Kan Chengyou(阚成友), Liu Manhong(刘漫红), Yuan Qing(袁青), Hong Manqing(洪曼青), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, (6): 687 ~ 691
- 9 Kan C Y, Li H H, Yuan Q, Kong X Z. *Korea Polym J*, 1997, 5(4): 221 ~ 227
- 10 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jingsheng(胡金生). *Synthetic Principle, Properties & Applications In Polymer Latexes* (聚合物乳液合成原理、性能及应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1997. 202; 206; 363

## CONTROL OF PARTICLE SIZE AND ITS DISTRIBUTION IN SOAPFREE EMULSION COPOLYMERIZATION OF MMA-EA-AA

KANG Kai<sup>1</sup>, KAN Chengyou<sup>1</sup>, DU Yi<sup>1</sup>, LI Yuzhong<sup>2</sup>, LIU Deshan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(<sup>2</sup> Agrometeorology Institute, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081)

**Abstract** The control of particle size and its distribution has become more and more important both in theory and in practice in emulsion polymerization field. In this study, emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA) and acrylic acid (AA) was carried out in the absence of emulsifier, and the influences of ingredients and conditions on polymerization, latex particle size and its distribution were investigated, and latex particles with narrow size distribution as well as with carboxyl groups on their surface were synthesized. The results showed that the high monomer conversion and narrow latex particle size distribution were obtained when large amount of initiator (APS) was introduced into the polymerization system at the beginning in three-step addition process. With the increase of APS and AA, the particle size decreased and the monomer conversion increased, and a similar result was also observed with the temperature increase. It was found that  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  is a key material for the control of particle diameter ( $D_p$ ).  $D_p$  increased with the increase of amount of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , and the  $D_p$  of monodispersed P(MMA-EA-AA) latex particles can be well controlled in the range from 300 to 600 nm by adjusting the amount of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  used. Moreover, latexes with high monomer conversion and narrow particle size distribution can be obtained when a moderate stirring rate of 300 r/min was selected.

**Key words** Soap-free emulsion polymerization, Particle size and its distribution, Particle size control, Methyl methacrylate based copolymer