

# 无皂阳离子 MMA/HEMA 胶乳粒子的制备及表征\*

唐业仓\*\*, 傅中, 刘光明, 孙益民

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖 241000)

**摘要:** 讨论了微波辐照下带正电荷的自由基引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)共聚,用透射电子显微镜、红外光谱仪、差热分析仪等对聚合物进行表征.结果表明:两种单体发生了共聚反应,制得均分散、表面洁净的无皂阳离子胶乳粒子,粒子的粒径随着单体 HEMA 浓度的增加先减小后增加.在微波辐照下共聚反应的速率非常快,几乎所有的反应在 20 min 之内就能完成.随着单体 HEMA 浓度的增加,乳液抗电解质稳定性提高.

**关键词:** 微波辐照;无皂乳液聚合;甲基丙烯酸甲酯;甲基丙烯酸 2-羟乙酯

中图分类号:O634, TQ330 文献标识码:A

## Preparation and Characterization of Emulsifier-free Cationic MMA/HEMA Copolymer Latex Particle\*

Tang Yecang\*\*, Fu Zhong, Liu Guangming, Sun Yimin

(The College of Chemistry and Material Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

**Abstract** Using 2,2'-azobis isobutyramidine dihydrochloride(AIBA) as the initiator, hydrophilic monomer methylmethacrylate(MMA) and methacrylic acid 2-hydroxyethyl ester(HEMA) copolymerized under microwave irradiation. The particles were characterized by using Transmission electron microscopy(TEM), Infrared spectroscopy(IR) and Differential thermal analysis(DTA). The results indicated that monodisperse copolymer particles were synthesized and their surfaces were clear. Increasing the concentration of HEMA, the particle size was decreased and then increased. The rate of copolymerization was very fast. All reactions finished within 20 min, which was the advantage of microwave irradiation. The electrolyte-resistance of latex stability was determined by critical coagulation concentration of electrolyte. The result was that the particles were emulsifier-free cationic particles and the latex stability was much better with the increase of the concentration of HEMA.

**Key words** Microwave irradiation, Emulsifier-free emulsion polymerization, Methylmethacrylate, Methacrylic acid 2-hydroxyethyl ester

### 1 引言

无皂乳液聚合合成纳米级及微米级的单分散、表面带有功能基团的高分子微球在临床检验和诊断、免疫技术、细胞学研究以及血液循环等生物医学

领域发挥了极大的作用,可以作为胶体和聚合物的理论研究模型,同时,无皂乳液聚合克服了传统乳液聚合因使用乳化剂而使最终产品应用性能(如电性能、光学性能、表面性能及耐水性能等)受到影响的弊端,对环境的污染特别小,因而受到越来越多的关

\* 安徽省教育厅基金资助(2001kj095). \*\* 通讯联系人, E-mail: tangyecang@yahoo.com.cn

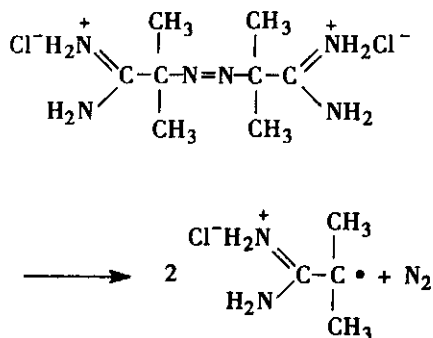
收稿日期:2002-07-09;修回日期:2002-11-08.

注<sup>[1,2]</sup>. 有关无皂阴离子胶乳粒子的研究已广为报道, 而无皂阳离子乳液的研究并不多<sup>[3-5]</sup>. 阳离子胶乳粒子对污水中各种带负电荷微粒杂质及悬浮物等有很强的结合能力, 在污水处理方面具有阴离子或非离子型絮凝剂无可比拟的功能<sup>[6]</sup>; 在提高纸张的抗拉伸强度、杀菌等方面都有独特的作用<sup>[3]</sup>. 因而, 应用范围日益扩大. 我们曾在微波辐射条件下, 采用无皂乳液聚合法合成出均分散的无皂 PSt、PMMA 等阴离子胶乳粒子<sup>[7-9]</sup>, 与通常的水浴加热相比, 反应时间大大缩短, 后处理方便, 环境污染小. 本工作选用带正电荷的自由基引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐引发甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 2-羟乙酯共聚, 制得表面带有功能基团的无皂阳离子共聚物胶乳粒子, 并对结果进行分析讨论.

## 2 实 验

### 2.1 试 剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA, 分析纯, 上海化学试剂公司)用 5% NaOH 洗涤三次, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 再经过减压蒸馏处理; 甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA, 分析纯, 东高化成工业株式会社)经过减压蒸馏处理, 水为二次重蒸水; 其它试剂为分析纯. 偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA, 98%, Wako chemicals)其分解成自由基的反应式为:



### 2.2 胶乳粒子的制备

微波反应器为本实验室自制, 微波源频率为 2450 MHz, 最大输出功率为 800 W. 在装有冷凝管、机械搅拌装置、通氮气管、取样口和测温装置的反应器中, 加入 10 mL MMA、0.1 g AIBA 和适量的水, 改变 HEMA 的用量, 保持体系总体积为 125 mL, 通氮气并充分搅拌约 10 min, 用微波高火加热约 1 min, 使温度迅速上升到 60℃ 左右, 然后用低火继续加热, 最终保持在 70℃ 左右.

### 2.3 胶乳粒子的表征

2.3.1 粒子的形状和大小的表征: 取少许样品稀释, 滴在铜网上, 干燥后用透射电子显微镜(H-600 型, Hitachi Ltd. Japan)观察胶乳粒子形状, 拍摄电镜照片, 测量粒子的粒径.

2.3.2 聚合物的红外光谱及差热分析: 乳液中加适量电解质, 高速离心沉淀, 甲醇/水洗三次, 除去未反应的单体和可能的均聚物, 得纯化共聚物, 在红外干燥箱中干燥. 傅立叶变换红外光谱仪(FTS-40 型, 美国伯乐公司)测定聚合物的红外光谱. 用差热分析仪(CRT-2 型, 上海精密科学仪器有限公司)测量聚合物的玻璃化转变温度.

2.3.3 转化率测定: 聚合过程中每隔一定时间准确称取少量乳液, 在红外干燥箱中烘干至恒重, 转化率  $P$  按下式计算:

$$P = \frac{\text{总投料量} \times \text{固含量} - \text{不挥发组分}}{\text{单体总量}} \times 100\%$$

2.3.4 乳液稳定性的测定: 将乳液稀释到固含量为 0.92%, 分别用 0.5 mol/L CaCl<sub>2</sub>、0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 滴定样品, 直到乳液刚好有凝集物出现, 计算乳液的临界电解质聚沉浓度值(C.C.C 值).

## 3 结果与讨论

### 3.1 谱图分析

图 1 为 MMA/HEMA 聚合物的红外光谱图. 在图中可见, 3444.0 cm<sup>-1</sup> 为 HEMA 聚合物 O-H 的伸缩振动峰, 1724.4 cm<sup>-1</sup> 为酯键中羰基(C=O)的伸缩振动特征吸收峰, 1150.5 cm<sup>-1</sup> 吸收峰是由 MMA 聚合物中 C-C-O-C 的对称伸缩产生的, 但是在谱图中却没有发现烯烃双键(C=C)的伸缩振动吸收峰, 这表明两种单体都参与了共聚反应.

聚合物的 DTA 曲线见图 2, 不同浓度 HEMA 的共聚物的 DTA 曲线上都只有一个玻璃化转变区域, 而 PMMA 的  $T_g$  为 105℃<sup>[10]</sup>, 在 DTA 曲线上却无此转变, 可认为不存在 PMMA 均聚物. PHEMA 的均聚物易溶于水, 若有此均聚物存在, 在净化处理时已被除去. 综合红外光谱和 DTA 曲线可以判断所得到的产物为共聚物.

### 3.2 胶乳粒子的形状与大小

图 3 为 MMA/HEMA 共聚物胶乳粒子的电镜照片. 可以看出粒子的大小均匀, 表面洁净光滑, 粒径大约 170 nm. 测定 100 个粒子的粒径, 用统计的方法得到胶乳粒子的粒径分布见图 4, 可以看出, 粒子

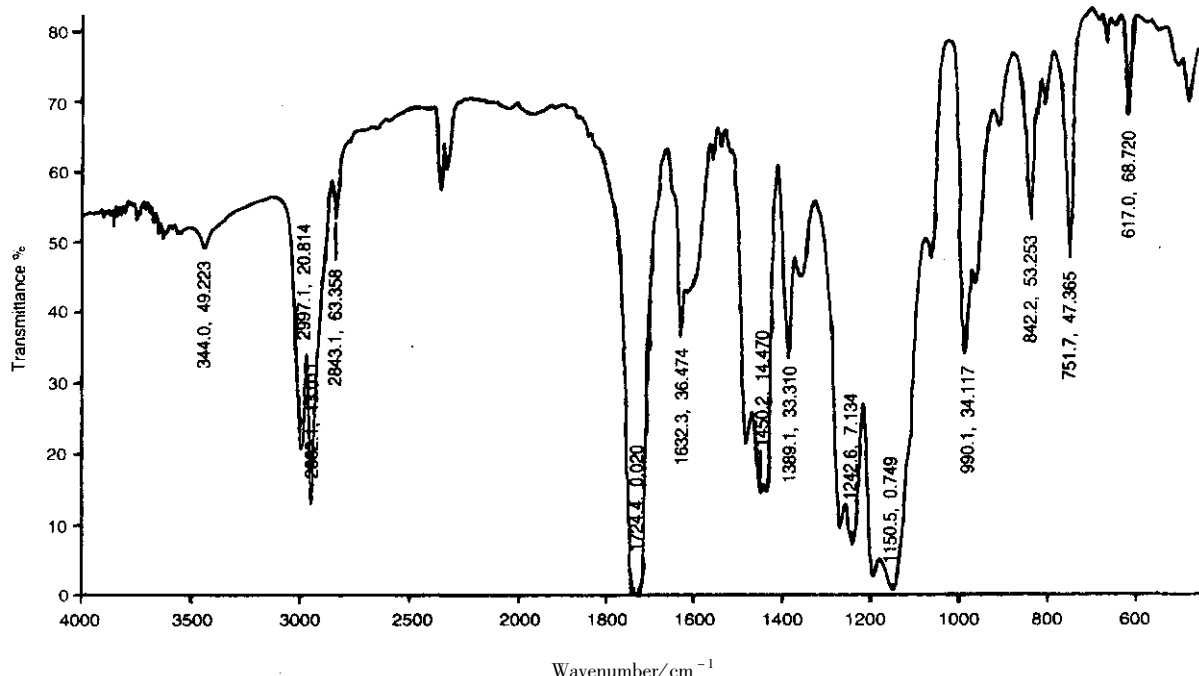


图 1 MMA/HEMA 共聚物的 IR 图

Fig. 1 IR of MMA/HEMA copolymers

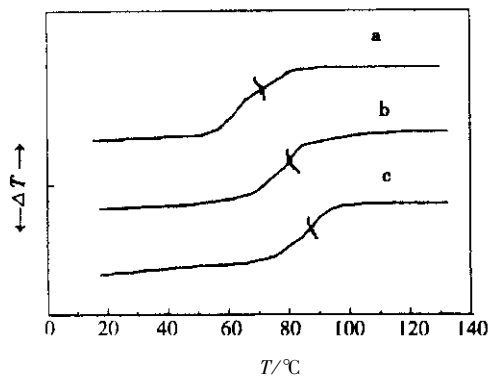


图 2 MMA/HEMA 共聚物 DTA 线

[ HEMA ] : a. 32.9 mmol/L , b. 65.8 mmol/L , c. 98.8 mmol/L ,

Fig. 2 DTA curve of MMA/HEMA copolymers

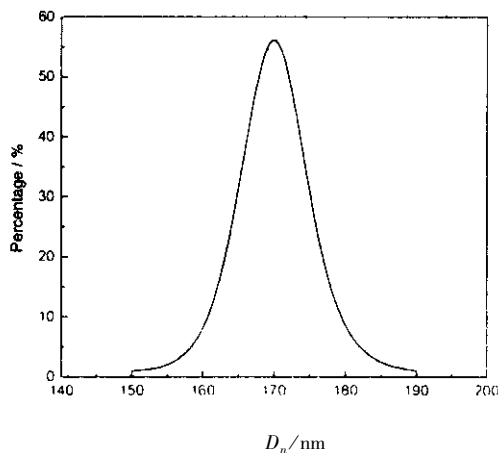


图 4 MMA/HEMA 胶乳粒子的粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of MMA/HEMA latex particles

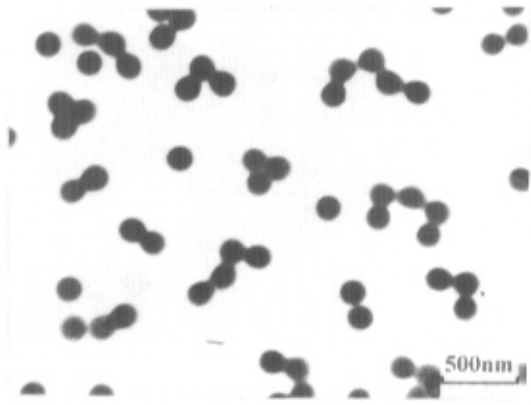


图 3 MMA/HEMA 胶乳粒子的电镜照片

[MMA] = 0.75 mol/L , [AIBA] = 3.0 mmol/L [HEMA] = 32.9 mmol/L

Fig. 3 TEM of MMA/HEMA latex particles

的粒径分布很窄,绝大部分集中在 160 ~ 180 nm,是均分散的胶乳粒子。

### 3.3 单体浓度对粒径的影响

HEMA 浓度对胶乳粒子粒径的影响见图 5,可以看出在其它条件不变的情况下,粒子的粒径随着共聚单体 HEMA 浓度的增加先减小后增加。这一现象可以解释如下:HEMA 和 MMA 均是水溶性单体,其成核机理属于均相成核<sup>[11]</sup>。引发剂 AIBA 首先分解成自由基和单体发生反应生成齐聚物,链短时可溶于水,当达到临界链长时相互聚合,从水相中析

出,形成初始粒子,初始粒子不稳定,彼此之间易凝集,变成较为稳定的初级粒子,成核阶段结束;初级粒子通过单体溶胀、吸收齐聚物自由基和聚并增长,聚合反应的速率快,该过程的粒子数目基本不变.成核结束时粒子的数目将最终决定粒子的大小,影响初级粒子数目的因素也是影响粒子粒径大小的因素. PMMA 均聚物胶乳粒子主要靠吸附引发剂碎片稳定,初级粒子的稳定性差,易凝集使 PMMA 胶乳粒子粒径较大;当加入少量 HEMA 共聚单体时,亲水性基团附着在初级粒子表面,初级粒子较稳定,不易凝集,使初级粒子数目增加,胶乳粒子的粒径减小.随着共聚单体浓度的进一步增加,其对初级粒子的稳定性的影响逐渐减小,粒子数基本不变,而共聚单体浓度的增加使粒径逐渐增大.

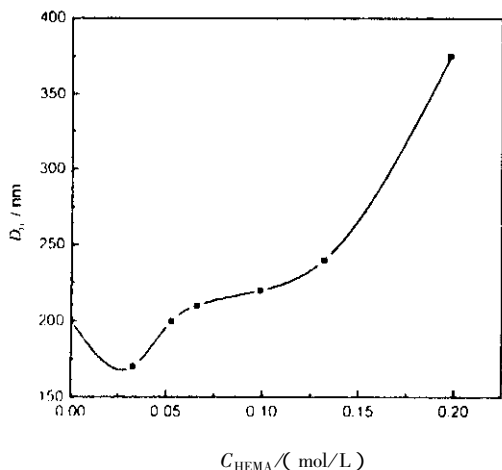


图5 HEMA 浓度对胶乳粒子粒径的影响

Fig. 5 Effect of HEMA concentration on the latex particle size

### 3.4 聚合反应的转化率

不同浓度的单体 HEMA 与 MMA 共聚反应时,转化率随时间变化的曲线如图 6 所示.可以看出,在反应的初始阶段体系发生爆炸性的反应,反应速率极快,以至反应时间还不足 20 min 时,转化率超过 90%.究其原因主要有:微波加热是“体加热”方式,即是从物质分子角度考虑的.在高频电场中,极性分子要发生定向极化和转向运动,但是,由于分子间相互作用和分子的热运动,使得分子的转向运动受阻而产生“内摩擦”,结果温度迅速升高,形成猛烈反应的“热点”<sup>[7]</sup>,使反应速率大大加快.

### 3.5 乳液稳定性

无皂乳液聚合中,乳液的稳定性是乳液性能的重要参数之一,通常乳液的贮存稳定性和抗电解

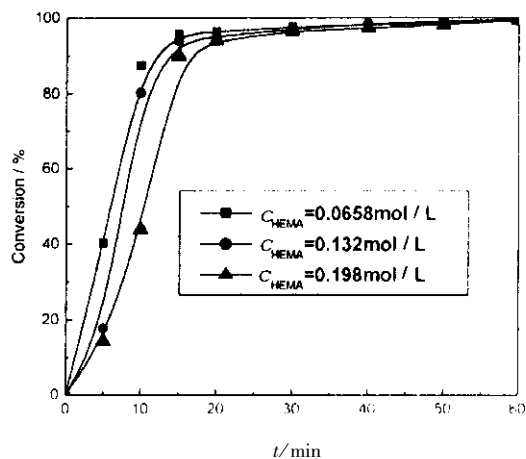


图6 不同浓度 HEMA 下共聚反应转化率-时间曲线

Fig. 6 Copolymerization conversion versus time at various concentrations of HEMA

质稳定性来衡量.乳液的贮存稳定性实际上是一种定性的方法,有时根本无法区分两种乳液的稳定性,而抗电解质稳定性却是一种定量的且比较精确的方法.表 1 是共聚单体浓度对乳液抗电解质稳定性的影响,可以看出,随着单体 HEMA 浓度的增加,不论是用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  还是用  $\text{CaCl}_2$  乳液的  $C. C. C.$  值都在逐渐增加.因为 HEMA 是水溶性单体,共聚时趋向于排列在胶乳粒子的表面,降低表面张力,HEMA 含量越高,胶乳粒子表面附着的亲水基团越多,乳液变得更加稳定.同时可以看出相同的乳液用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaCl}_2$  溶液分别滴定,用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  时乳液的  $C. C. C.$  值小.根据溶胶稳定性的原理,在乳液浓度、温度一定的条件下,溶胶的  $C. C. C.$  值主要取决于与胶粒带相反电荷的离子价数,相反电荷的离子价数越高,溶胶的  $C. C. C.$  值越小.据此可以看出胶粒表面带有正电荷,是无皂阳离子胶乳粒子.

表 1 电解质对乳液稳定性的影响 (mmol/L)

Table 1 Effect of electrolyte on latex stability (mmol/L)

HEMA	$C. C. C. (\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$C. C. C. (\text{CaCl}_2)$
0	3.29	8.20
32.9	7.28	31.3
52.7	8.06	38.5
65.8	9.62	52.2
98.8	11.9	58.8
132	14.9	65.2
198	15.6	71.4

## 4 结 论

1. 在微波辐照下,用无皂乳液聚合的方法制得均分散、表面带正电荷的 MMA/HEMA 共聚物胶乳粒子. 聚合反应的速率非常快,几乎所有的反应在 20 min 之内就能完成.

2. 随着共聚单体 HEMA 浓度的增加,胶乳粒子的粒径先减小后增加,乳液抗电解质稳定性逐渐升高.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Aslamawra T R. *Progress in Organic Coatings*, 1995, **25**: 109
- [ 2 ] Zhao Jianxi (赵剑曦), Dai Minguang (戴闽光). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 500
- [ 3 ] Bataille P, Almassi M, Inoue M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **67**: 1711
- [ 4 ] Goodwin J W, Ottewill R H, Pelton R. *Colloid. Polym. Sci.*, 1979, **257**: 61
- [ 5 ] Jianjun Xu, Pei Li, Chi Wu. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chemistry*, 1999, **37**: 2069
- [ 6 ] Fitch R F, Prenosil M P, Sprick K J. *J. Polym. Sci. C*, 1969, **27**: 95
- [ 7 ] Tang Yongzheng (汤勇铮), Tang Yecang (唐业仓), Luo Shizhong (罗世忠), Fu Zhong (傅中), Zhang Wenmin (张文敏). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1998, **14**: 620
- [ 8 ] Zhang Wenmin (张文敏), Tang Yecang (唐业仓), Zhang Hongtao (张洪涛), Gao Jun (高均), Wu Qi (吴奇). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1996, **5**: 943
- [ 9 ] You Lisha (尤丽莎), Fu Zhong (傅中), Wu Huaqiang (吴华强), Zhang Wenming (张文敏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 474
- [ 10 ] He Manjun (何曼君), Chen Weicao (陈维孝), Dong Xiia (董西侠). *Macromolecule Physics* (高分子物理), Fudan University Press (复旦大学出版社), Shanghai (上海), 1990. 250
- [ 11 ] Fitch R M Br. *Polym J.*, 1973, **5**: 467