

微波辐照下无皂阳离子聚(St-MMA)高分子纳米粒子的 制备和表征*

唐业仓 罗时忠 傅 中 邵明望 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,以丙酮/水为分散介质,利用阳离子型自由基引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)引发苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚,合成出表面带正电荷的P(St-MMA)共聚物纳米粒子,考察了丙酮用量、单体和引发剂浓度对纳米粒子粒径、粒径分布和乳液稳定性的影响.结果表明,丙酮/水的体积比由0增加到1.26:1时,粒子的平均水化半径从122.21 nm降低到24.68 nm,粒径分布变宽,乳液抗电解质稳定性逐渐增强;增加引发剂和共聚单体MMA的浓度,粒子的水化半径逐渐减小,粒径分散系数增大.

关键词 微波辐照,无皂乳液聚合,纳米粒子,聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)

纳米聚合物粒子具有微小体积,能穿过组织间隙并被细胞吸收,可通过人体最小的毛细血管,及血脑屏障,是作为药物、基因传递和释放的一种新型控释体系.同时纳米聚合物粒子在微电子领域、信息材料、高性能涂层材料和制备无机纳米材料等方面具有广泛的应用前景^[1].特别是阳离子胶乳粒子因表面带有正电荷,吸附能力强,在污水处理、提高纸张的抗拉伸强度、杀菌等方面更有其独特的作用^[2].通常制备纳米聚合物粒子采用微乳液聚合方法^[3-6],利用乳化剂的分散作用阻碍纳米粒子之间的团聚,制得稳定的纳米粒子.

采用无皂乳液聚合的方法可以制备出表面洁净、分散均匀的无皂高分子胶乳粒子,本研究室曾在微波辐照下合成出无皂PSt、PMMA高分子微球^[7-10],实验中发现,微波辐照大大地加快了聚合反应的速度,聚合物粒子大小均匀,但胶乳粒子的粒径大,稳定性较差.本文是在前文的基础上,在微波辐照条件下,采用无皂乳液聚合的方法,以丙酮/水为分散介质,利用阳离子型自由基引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐引发苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚,制得平均水化半径为24.68 nm的无皂阳离子胶乳粒子,讨论了反应条件对聚合反应的影响,这为制备功能高分子纳米粒子奠定了基础.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯为分析纯,用

NaOH洗涤3次,无水NaSO₄干燥,再经过减压蒸馏处理;偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)(98%, Wako Chemicals);丙酮、氯化钙、硫酸钠和氯化钾均为分析纯;实验所用水为二次蒸馏水.

1.2 纳米粒子的制备

微波反应器是本室对家用微波炉的改制,其最大输出功率为900 W,频率为2450 MHz.在一个250 mL、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,将St、MMA、水和丙酮按一定比例混合好,再加入一定量的AIBA,通氮气并搅拌10 min,开始用微波辐照,控制温度在65℃左右,反应8 h.改变水和丙酮的比例、MMA和引发剂的量重复以上实验.

1.3 聚合物的表征

透射电子显微镜(H-600型, Japan)用于观察纳米粒子形状和大小,拍摄电镜照片.激光散射仪(ALV-5000型, Germany)用于测定粒子的平均水化半径和粒径分布,光源为ADLAS DPY425 II型固体激光器,波长为532 nm,输出功率为400 mW.

转化率按重量法测定.聚合过程中每隔一定时间准确称取少量乳液,加入5%对苯二酚两滴,在红外干燥箱中烘干至恒重,转化率C按下式计算:

$$C\% = \frac{\frac{\text{烘干后样品重量}}{\text{乳液重量}} \times \text{投料总重量}}{\text{单体总量}} \times 100\%$$

稳定性测定.乳液的电解质稳定性是将乳液

稀释到固含量为 1.2% g/mL, 分别用 0.5 mol/L KCl、0.5 mol/L CaCl₂、0.25 mol/L Na₂SO₄ 滴定样品, 直到乳液刚好有凝聚物出现, 计算乳液的临界电解质聚沉浓度值(CCC 值)。

2 结果与讨论

2.1 St-MMA 共聚物胶乳粒子的形态

图 1 是在其它条件不变的情况下, 改变丙酮/水比例, St-MMA 共聚物胶乳粒子的电镜照片。可以看出在不加丙酮条件下, 粒子非常均匀, 但粒子粒径较大(图 1a); 随体系中丙酮用量的增加, 粒

子粒径逐渐减小, 粒子基本均匀(图 1c)。

2.2 助溶剂丙酮对聚合反应的影响

不同丙酮/水的体积比下, St-MMA 共聚物的平均水化半径($\langle Rh \rangle$)、粒径分散系数(PDI)和乳液抗电解质稳定性的数据见表 1, 相应的无皂乳液聚合动力学曲线如图 2 所示。当丙酮/水的体积比由 0 增加到 1.26:1 时, 粒子的平均水化半径由 122.21 nm 降低到 24.68 nm, 分散系数逐渐增大, 粒径分布变宽, 乳液的稳定性显著提高, 聚合反应的转化速率逐渐减小, 丙酮/水的体积比超过 1.26 时, 反应的转化率低。

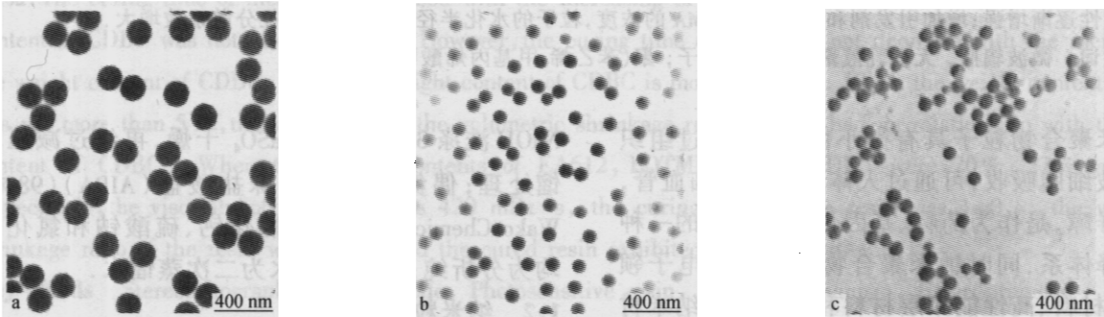


Fig. 1 Transmission electron micrograph of P(St-MMA)
Reaction condition: [St] = 0.34 mol/L; [MMA] = 0.19 mol/L; [AIBA] = 5.9 × 10⁻³ mol/L
a) V(acetone)/V(water) = 0; b) V(acetone)/V(water) = 1:2; c) V(acetone)/V(water) = 1:1

Table 1 Effect of acetone/water volume proportion on P(St-MMA) particle size and stability*

No	V(acetone)/V(water)	$\langle Rh \rangle$ (nm)	PDI	CCC value (mol/L)**		
				KCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄
A1	0	122.21	0.271	0.125	0.077	0.017
A2	1/3	83.16	0.283	0.172	0.103	0.017
A3	1/2	69.70	0.290	0.206	0.125	0.020
A4	1/1	40.72	0.323	0.274	0.167	0.023
A5	1.26/1	24.68	0.339	0.302	0.174	0.026

* The reaction condition: [St] = 0.34 mol/L; [MMA] = 0.19 mol/L; [AIBA] = 5.9 × 10⁻³ mol/L; Reaction temperature: 65℃

** CCC: Critical coagulation concentration

丙酮可与水、St 及 MMA 混溶, 随着丙酮含量的增加, 单体 St 和 MMA 的溶解度增大, 其聚合机理在丙酮/水溶液中属于“均相成核”机理^[8,11]。引发剂分解产生的自由基引发溶解的单体形成齐聚物自由基, 当齐聚物自由基的链长达到一定程度时从丙酮/水相析出形成初始粒子, 初始粒子因表面电荷密度低而发生聚结, 直至生成稳定的胶乳粒子, 成核阶段结束; 胶乳粒子依靠单体液滴的扩散、吸收齐聚物自由基或通过单体溶胀迅速增长, 直到单体液滴消失, 该过程粒子数目不变; 随后反应速率逐渐降低到终止。丙酮的加入使体系的表面张力、胶乳的粘度减小; 齐聚物溶解度增大而不

易沉积, 成核时间长; 成核形成的初始粒子稳定, 不易聚结, 也使最终的胶乳粒子更稳定, 粒子数增多。因此, 在其它条件一定下, 丙酮的加入可以制得粒径逐渐减小的聚合物粒子。同时, 形成均分散无皂胶乳粒子主要有两个原因, 一是成核时间短, 使形成的初级粒子不会相差太大; 二是不同尺寸乳胶粒子之间存在着吸附自由基和相互竞争, 较小的颗粒表面电荷密度比较低, 比大粒子更易吸附自由基, 也易彼此聚结, 从而使颗粒趋向均匀。也正是由于成核时间长, 形成的初级粒子稳定, 不易聚结, 合成出的胶乳粒子分散系数增大。

无皂乳液聚合中, 乳液的稳定性是乳液性能

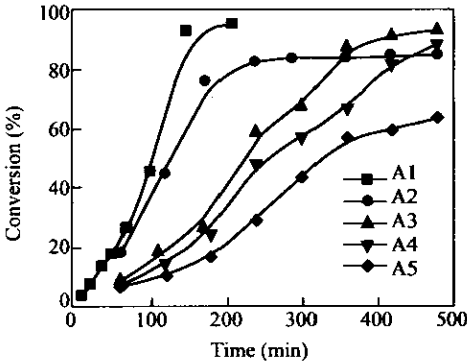


Fig. 2 Conversion versus time at different acetone/water volume proportions
The reaction condition: [St] = 0.34 mol/L; [MMA] = 0.19 mol/L; [AIBA] = 5.9×10^{-3} mol/L; Reaction temperature: 65℃

的重要参数之一,通常用乳液的贮存稳定性和抗电解质稳定性来衡量.影响乳液的稳定性的主要因素是粒子表面电荷密度和粒子表面的亲水性.随着丙酮/水体积比的增加,不论是用 Na_2SO_4 还是用 KCl 、 CaCl_2 ,乳液的 CCC 值都在逐渐增加,且得到的乳液静置存放 6 个月未分层沉淀,也无絮凝物.助溶剂丙酮的加入,胶乳粒子表面附着的基团亲溶剂能力增强,在粒子周围形成丙酮-水的溶剂化层,降低乳液的表面张力,减小了粒子之间、粒子与电解质离子之间的吸引力,使无皂乳液稳定性提高.同时从表 1 可以看出,相同的乳液用 NaSO_4 、 CaCl_2 和 KCl 电解质溶液分别滴定,用电解质 Na_2SO_4 时乳液的 CCC 值最小.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 CCC 值主要取决于与胶粒带相反电荷的电解质电离出的离子价数,电解质电离出的反号离子价数越高,溶胶的 CCC 值越小.据此可以看出胶粒表面带有正电荷,是无皂阳离子纳米粒子.

Okubo^[12]曾报道用 KPS 引发 St 的聚合,随助溶剂丙酮含量的增加,聚合反应速率增加,胶乳粒径变窄,但其是在 90℃、密闭容器中、反应 8 h,体系的压力较大.本实验是在微波辐照的条件下进行,随丙酮用量的提高,其反应的速率减慢和粒径分布变宽.水相成核的速度不仅与单体的水溶性有关,而且还随成核时齐聚物的临界链长的增加而迅速减小.尽管丙酮的加入使单体的溶解度大大提高,但形成的齐聚物也易溶于分散介质中,齐聚物临界链增长,成核时间延长.从图 2 可看出,转化率达到 10% 时约要 1 h,而不加丙酮只要 20 min.粒子的增长通过与单体进一步聚合、吸收齐聚物自由基和粒子的凝聚等,在丙酮/水体系中初级粒子稳定、不易聚集;胶乳粒子被丙酮溶胀,使胶粒内部单体浓度相对较低,增长反应缓慢.微波辐照是一种“体”加热^[8],在高频电场中,极性分子的偶极振动同微波振动频率偶合,极性分子吸收电磁能而高速振动,产生热能,体系温度迅速上升,形成猛烈反应的“热点”,这些“热点”以引发剂的分解物为中心,以分子链节在高频电场中的活动范围来决定其半径.由于水的介电常数比丙酮的介电常数大,水对微波的偶合作用更强,同样条件下水体系吸收微波的能量多,同时丙酮的挥发、冷凝和回流带走大量的热量,使微波下猛烈反应‘热点’难以形成,所以体系中随丙酮含量的提高反应速率降低.

Table 2 Effect of AIBA, MMA concentration on particle size and polydispersity index *

N.	[AIBA] ($\times 10^{-3}$ mol/L)	[MMA] (mol/L)	< R _h > (nm)	PDI	Conversion (%)
V1	3.1	0.19	41.80	0.296	65.5
V2	5.9	0.19	40.72	0.323	92.3
V3	7.4	0.19	33.79	0.335	88.9
V4	9.0	0.19	20.37	0.390	79.5
M1	5.9	0.11	50.14	0.282	79.4
M2	5.9	0.19	40.72	0.323	92.3
M3	5.9	0.30	38.22	0.328	88.1
M4	5.9	0.38	34.31	0.387	86.0

* The recipe is: [St] = 0.34 mol/L; V(acetone)/ V(water) = 1:1; Reaction temperature: 65℃

2.3 单体和引发剂浓度对粒子的粒径和分布的影响

引发剂和单体浓度对胶乳粒子的粒径、粒径分

布和转化率的影响如表 2 所示.可以看到,引发剂或共聚单体 MMA 浓度的增加,粒子的平均水化半径都减小,粒子分散系数逐渐增大.因为随引发剂

浓度增加,成核时键合在聚合物末端并位于粒子表面的引发剂端基数目增多,形成的粒子稳定而不易凝集,使纳米粒子的粒径降低,粒子数目增多,粒径分布变宽.引发剂浓度较低时聚合反应不完全,转化率只有 65.5%,而浓度高时粒径分布较宽,选择浓度在 $5.9 \sim 7.4 \times 10^{-3}$ mol/L 效果较好.

同样,由于 MMA 溶于水/丙酮分散介质,MMA 聚合物链也溶于丙酮中,反应得到的聚合物粒子

的表面富含更多的亲水基团,有利于形成更多稳定的初级粒子,在一定范围内,增加 MMA 的浓度,粒子的平均水化半径减小,这一变化规律与 Brouwer 等^[13]报道的相似.为了验证乳液中是否含有大量 PMMA 均聚物,我们用减压蒸馏的方法去除丙酮后测定发现粒子的粒径及分布和稳定性都不变,测量共聚物的玻璃化转变温度 70℃(M2 样品),表明体系中并没有很多的 PMMA 均聚物.

REFERENCES

- 1 Gan Zhihua, Tsz Fung Jim, Wu Chi. *Macromolecules*, 1999, 32: 590 ~ 594
- 2 Bataille P, Almassi M, Inoue M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67: 1711 ~ 1719
- 3 Markus Antonietti, Wolfgang Bremser, Dorothea Muschenborn. *Macromolecules*, 1991, 24: 6636 ~ 6643
- 4 Capek I, Potisk P. *Eur Polym J*, 1995, 12: 1269 ~ 1277
- 5 Yan F, Xue G, Zhou M S. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 135 ~ 140
- 6 Xu X L, Zhang Z C, Zhang M W. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62: 1179 ~ 1183
- 7 Zhang W M, Gao J, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30: 6388 ~ 6390
- 8 Tang Yecang(唐业仓), Luo Shizhong(罗时忠), Sun Yimin(孙益民), Wu Zhengcui(吴正翠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4): 443 ~ 446
- 9 You L S, Wu H Q, Z W M, Fu Z, Shen L J. *Chi J Chem*, 2001, 19: 814 ~ 816
- 10 Zhang Wenmin(张文敏), Tang Yecang(唐业仓), Zhang Hongtao(张洪涛), Gao Jun(高均), Wu Chi(吴奇). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 1996, 12(10): 943 ~ 945
- 11 Aslamazova T R. *Progress in Organic Coatings*, 1995, 25: 109 ~ 167
- 12 Okubo M, Yamada A, Shibao S, Nakamae K, Matsumoto T. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26: 1675 ~ 1679
- 13 Brouwer W M, Vegt M V, Haeren P V. *Eur Polym J*, 1990, 26: 35 ~ 39

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EMULSIFIER-FREE CATIONIC POLY(STYRENE-METHYLMETHACRYLATE) NANOPARTICLES UNDER MICROWAVE IRRADIATION

TANG Yecang, LUO Shizhong, FU Zhong, SHAO Mingwang, SUN Yimin

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

Abstract Emulsifier-free cationic poly(styrene-methylmethacrylate) (P(St-MMA)) copolymer nanoparticles were synthesized under microwave irradiation in the presence of cationic radical initiator 2, 2'-azaobisisobutyramidine dihydrochloride(AIBA). Several factors affecting the polymerization were discussed. The polymer conversion was followed gravimetrically at different time intervals during the reaction. The particles were characterized using TEM, LLS. The latex stability in electrolyte-resistance was determined by the critical coagulation concentration of electrolyte. The results indicated that in acetone-water medium, the average particle hydrodynamic radius of P(St-MMA) decreased from 122.21 nm to 24.68 nm with the addition of acetone/water volume proportion in the range of 0 ~ 1.26 : 1, and the stability of latex increased, but the polymerization rate was lowered and the particle distribution broadened. With increasing the concentration of methylmethacrylate or AIBA, the particle size dropped and the polydispersity index enlarged.

Key words Microwave irradiation, Emulsifier-free emulsion polymerization, Nanoparticle, Poly(styrene-methylmethacrylate)