

微米级单分散共聚物微球的制备*

张 凯 雷 毅 王宇光 江璐霞**

(四川大学高分子材料科学与工程系 成都 610065)

摘 要 用分散聚合法制备了苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯微米级单分散共聚物微球,粒径为 $5.4\mu\text{m}$.将分散聚合体系与乳液聚合体系进行了比较,并对共聚物微球的形貌、粒径分布及共聚情况进行了表征研究.

关键词 分散聚合,单分散,St-MMA 共聚物微球

微米级粒径呈单分散的聚合物微球,在标准计量、生物医学、情报信息、分析化学、胶体科学及色谱分离等领域中具有十分广泛的应用^[1,2].但是微米级单分散聚合物微球的制备却十分困难.制备聚合物微球的传统方法是乳液聚合法和悬浮聚合法.前者只能制备小于 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒,而后者制成的聚合物微球则在 $100\sim 1000\mu\text{m}$ 之间,且均为多分散性的.采用无皂乳液聚合法虽然能得到单分散性较好的聚合物微球,但其粒径通常在 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 之间,难于达到 $1\mu\text{m}$ 以上.目前,分散聚合法和种子聚合法被认为是制备微米级单分散聚合物微球的两种有效的方法,但种子聚合法反应条件苛刻,不易实施,而采用分散聚合法则可一步获得微米级单分散聚合物微球,且适用于多种单体^[3-5].

近年来,在单分散聚合物微球上引入各类功能基团后,使这种功能性微球在如生物工程、免疫检验、电子和微电子技术、信息产业、高效液相色谱等许多高新技术领域显示出了良好的应用前景^[6,7].目前,国内在微米级单分散聚合物微球的制备技术上的研究还很薄弱,复旦大学的胡建华、府寿宽等人和天津大学的曹同玉等曾用分散聚合法制备了单分散聚苯乙烯微球,并对其影响因素作了相关研究,但是有关制备微米级单分散共聚物微球的研究报道不多^[8,9].本文以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散稳定剂,无水乙醇为分散介质,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用分散聚合法合成了苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯微米级单分散共聚物微球,将分散聚合反应体系与乳液聚合反应体系进行了比较,并对共聚物微球的形貌、粒径分

布及共聚情况进行了表征研究.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯(St),用5% NaOH溶液去除阻聚剂,含量>99%,分析纯,北京福星化工厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA),用5% NaOH溶液去除阻聚剂,含量>99%,分析纯,天津市津宇精细化工厂;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,北京化工厂;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯,天津市津宇精细化工厂;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,如皋市金陵试剂厂;无水乙醇,分析纯,沈阳化学试剂厂.

1.2 共聚物微球的制备

1.2.1 分散聚合法制备共聚物微球 将配方量(表1)的PVP和无水乙醇加入到四颈瓶中,搅拌形成均相体系后,通入 N_2 排空,并开始缓慢滴加溶有AIBN的单体.单体滴加完毕后,保持氮气气氛和一定搅拌速度,在 70°C 下聚合反应24h,即得乳液样品.

Table 1 Basic recipe of dispersion polymerization*

Material	Amount(wt %)
St	25.0
EtOH	75.0
MMA ^b	3.0(Based on St)
AIBN ^c	1.0(Based on monomer)
PVP ^d	3.0(Based on monomer)

* Polymerization in absolute ethanol at 70°C for 24 h; ^b 3.0 wt% MMA (based on St); ^c 1.0 wt% AIBN (based on monomer); ^d 3.0 wt% PVP (based on monomer)

将乳液样品用超速离心机离心沉降,弃去上层清液,用乙醇洗涤下层微球,再离心,再洗涤,如

此重复 5 次。

Table 2 Basic recipe of emulsion polymerization^a

Material	Amount(wt%)
St	25.0
Water	75.0
MMA ^b	3.0(Based on St)
AIBN ^c	1.0(Based on monomer)
SDBS ^d	3.0(Based on monomer)

^a Polymerization in water at 70°C for 24 h; ^b 3.0 wt% MMA (based on St); ^c 1.0 wt% AIBN (based on monomer); ^d 3.0 wt% PVP (based on monomer)

将洗涤后的微球倒入培养皿中,在 60°C 真空干燥箱中干燥 24h,即得共聚物微球。

1.2.2 乳液聚合法制备共聚物微球 将配方量(表 2)的 SDBS 和去离子水加入到四颈瓶中,搅拌形成均相体系后,通入 N₂ 排空,并开始缓慢滴加溶有 AIBN 的单体.单体滴加完毕后,保持氮气气氛和一定搅拌速度,在 70°C 下聚合反应 10 h,即得乳液样品。

将乳液样品破乳后用超速离心机离心沉降,弃去上层清液,用乙醇洗涤下层微球,再离心,再洗涤,如此重复 5 次。

将洗涤后的微球倒入培养皿中,在 60°C 真空干燥箱中干燥 24 h,即得共聚物微球。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 单体转化率测定 用重量分析法进行测定。

1.3.2 微球形貌及粒径的表征 将已制得的聚合物微球样品均匀地覆盖在载玻片上,用乙醇稀释后,喷金,在扫描电镜(日立 S-450 型)上拍摄照片,并用粒子分布仪测定粒径和粒径分布。

1.3.3 微球粒径的标准偏差 δ 和分散系数 ϵ 的计算

$$\delta = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D)^2}{n - 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\delta}{D} \quad (2)$$

式(1)、(2)中, δ 为标准偏差, D_i 为单个粒子的直径, D 为粒子的平均直径, n 为粒子数目, ϵ 为分散系数。

1.3.4 共聚物微球的表征 用 FTIR 红外光谱分析其共聚情况。

2 结果与讨论

2.1 乳液聚合法和分散聚合法所得共聚物微球的比较

图 1 和图 2 分别为用乳液聚合法和用分散聚合法制得的苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球的扫描电镜照片。

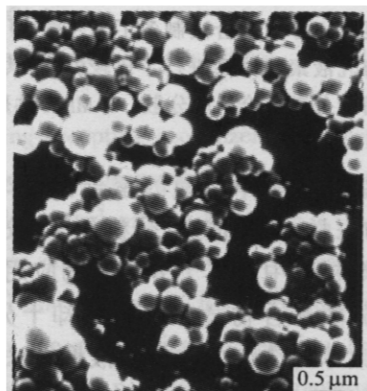


Fig. 1 SEM photo of polymer microspheres (by emulsion polymerization)

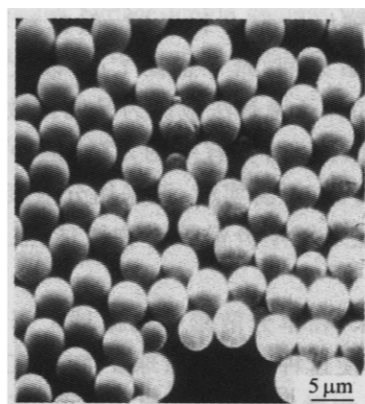


Fig. 2 SEM photo of polymer microspheres (by dispersion polymerization)

由图 1 和图 2 可见,用乳液聚合法制得的共聚物微球,粒径为 0.1 ~ 0.5 μm ,呈宽分布.由于乳液聚合法的后处理过程比较复杂,乳化剂很难除尽,因此造成了共聚物微球相互粘连,无法均匀分散.而用分散聚合法所得的共聚物微球,球形度相当规整,粒径为 5 μm 左右,呈单分散,且很容易形成均匀分散.因此,分散聚合法是制备微米级单分散共聚物微球的有效方法。

2.2 乳液聚合体系和分散聚合体系单体转化率的比较

由图 3 可以看出,乳液聚合体系的单体转化率与一般的自由基聚合反应的规律一致,即在很

短的时间里(1 h),单体转化率即达到很高(76%),随着时间的继续延长,单体转化率缓慢增大.而分散聚合体系则与此不同,在反应初始的2 h,单体转化率较高,体系由透明变成乳白色,说明体系正由均相向非均相转变.这一转变虽然持续时间不长,但却决定了整个体系中所形成聚合物的微球数目,而且微球数目在随后的反应中应当保持不变,才能最终获得粒度均匀的微球.随后,体系中的单体转化率以均匀的速度增长,直到9 h左右,单体转化率的变化开始逐渐减小.正是由于部分自由基与分散稳定剂发生了共聚,更好地稳定了微球的生长过程,随着聚合反应时间的延长,最终导致了聚合物微球粒径的逐渐增大.

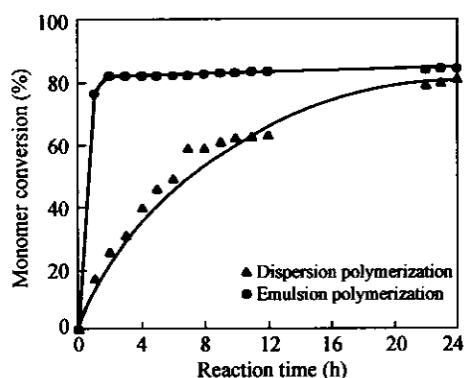


Fig. 3 The relation between monomer conversion and time

2.3 共聚物微球的形貌及粒径分布

图4和图5分别为共聚物微球的扫描电镜照片和粒径分布图.

由图4可以看出,共聚物微球的球形度很好,表面光滑,无缺陷,且分散均匀.由图5可知,共聚物微球的粒径分布均匀,约为 $5.4\ \mu\text{m}$,呈正态分布.

通过对共聚物微球粒径的统计计算可知,共聚物微球的平均直径为 $5.4\ \mu\text{m}$,标准偏差 $\delta = 0.16$,分散系数 $\epsilon = 0.02$ ($\epsilon < 5\%$ 即为聚合物微球粒径单分散).

2.4 共聚物微球的红外光谱表征

图6为苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球的红外光谱图.

图6中, $3442\ \text{cm}^{-1}$ 为O—H键的伸缩振动峰(反应和洗涤中均使用的乙醇带入的), $2922\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3025\ \text{cm}^{-1}$ 为甲基或亚甲基中C—H键的伸缩振动峰, 1452 、 1493 和 $1601\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环的振动峰, $698\ \text{cm}^{-1}$ 和 $755\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环上C—H键的伸缩振

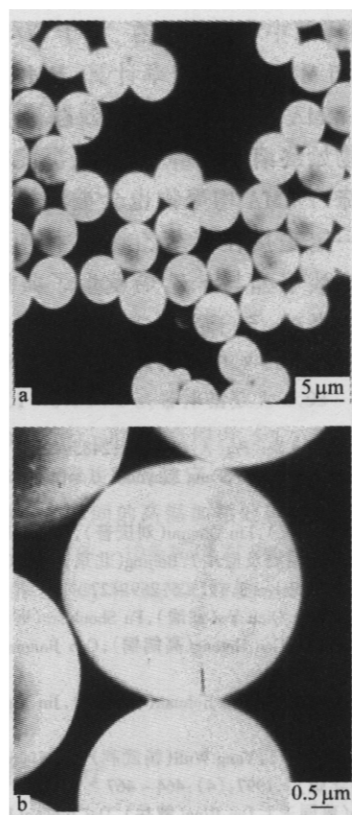


Fig. 4 SEM photo of copolymer microspheres

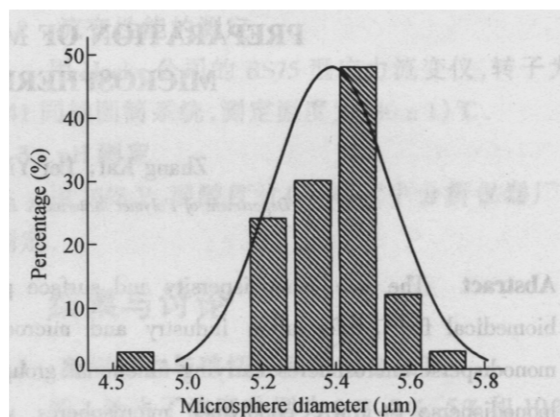


Fig. 5 The size distribution histogram of copolymer microspheres

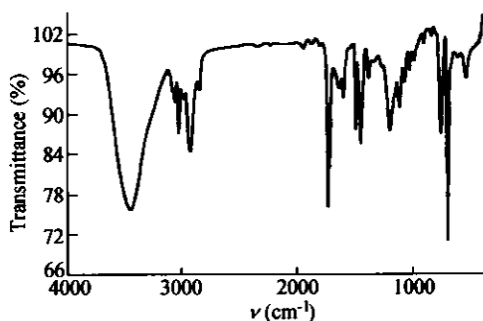


Fig. 6 FTIR spectrum of (St-MMA) copolymer microspheres

动峰.而图中出现了 $1729\ \text{cm}^{-1}$ C=O基的伸缩振动峰和 $1116\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1200\ \text{cm}^{-1}$ 的C—O键伸缩振

动峰,说明样品中有酯基存在.由于 $St/MMA = 33:1$,根据 St 和 MMA 的竞聚率计算, MMA 均聚的可能性很小. MMA 在乙醇中进行分散聚合时,所生成的均聚物始终溶于乙醇中,无法沉淀析出,且经过多次洗涤, $PMMA$ 均聚物也会被洗掉,所以样品中的酯基一定是接在聚苯乙烯的主链上的,这表明甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯发生了共聚反应,形成了共聚物微球,至于究竟采用何种方式共聚,将

在以后的研究中继续深入.

综上所述,通过乳液聚合体系与分散聚合体系的比较可知,分散聚合过程较平稳,微球粒径分布均匀,是制备微米级单分散聚合物微球的有效方法.用分散聚合的工艺,制得了苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球,其平均粒径为 $5.4 \mu m$,标准偏差 $\delta = 0.16$,分散系数 $\epsilon = 0.02$,具有单分散性.

REFERENCES

- 1 Paine A J. J Polym Sci, Part A, 1990, 28: 2485 ~ 2500
- 2 Yan Changhong(严昌虹), Fang Xinyuan(方新元), Li Xiongwei(李雄伟). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1991, (4): 25 ~ 29
- 3 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). The Synthetic Theory, Property and Application of Polymer Emulsion(聚合物乳液合成原理、性能及应用). Beijing(北京): The Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 1997. 434 ~ 438
- 4 Barrett K E J. Br Polym J, 1973, 5: 259 ~ 271
- 5 Wang Qun(王群), Qian Yu(钱瑜), Fu Shoukuan(府寿宽), Tong Kejin(童克锦). Functional Polymer(功能高分子学报), 1993, (1): 12 ~ 19
- 6 Wang Wei(王为), Gao Hetong(高鹤桐), Gao Jianping(高建平), Yu Jiugao(于九皋). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1998, (6): 628 ~ 631
- 7 Zhu Shixiong(朱世雄), Du Jinhuan(杜金环), Jin Xigao(金熹高), Chen Liusheng(陈柳生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (1): 118 ~ 123
- 8 Hu Jianhua(胡建华), Yang Wuli(杨武利), Xu Xiaojun(徐小军), Fu Shoukuan(府寿宽). Journal of Fudan University (Nature Science)[复旦学报(自然科学版)], 1997, (4): 464 ~ 467
- 9 Cao Tongyu(曹同玉), Dai Bing(戴兵), Dai Junyan(戴俊燕), Wang Yanjun(王艳君), Yuan Caideng(袁才登). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (2): 158 ~ 165

PREPARATION OF MONODISPERSE COPOLYMER MICROSPHERES WITH MICRON SIZE

Zhang Kai, Lei Yi, Wang Yuguang, Jiang Luxia

(Department of Polymer Material & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The size, monodispersity and surface properties of polymer microspheres are especially important in biomedical field, information industry and microelectronics applications. The aim of the study is to obtain monodisperse microspheres carrying functional group in the micron size range by copolymerization. In this study, monodisperse St - MMA copolymer microspheres with a diameter of $5.4 \mu m$ were prepared by dispersion polymerization in absolute ethanol media using polyvinylpyrrolidone K-30 (PVP) as a steric stabilizer and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. The comparison of dispersion polymerization and emulsion polymerization indicated that their reaction mechanism were different. The copolymer microspheres prepared by emulsion polymerization were in the size range of $0.1 \sim 0.5 \mu m$ and the size distribution was broad. The kind of copolymer microspheres can coagulate easily and disperse hardly because of the residual emulsifier. The copolymer microspheres prepared by dispersion polymerization were spherical, monodisperse and were able to disperse easily. The statistical results showed that the size distribution of copolymer microspheres conform to normal distribution. The average size was $5.4 \mu m$. The standard deviation (δ) was 0.16 and the dispersion parameter (ϵ) was 0.02. The SEM photographs showed that the copolymer microspheres had smooth surface and good sphericity. The FTIR results showed that the functional group (MMA) had been successfully incorporated onto the microspheres by copolymerization.

Key words Dispersion polymerization, Monodisperse, St - MMA copolymer microspheres