

单分散磁性 P(St/BA/MAA)微球的制备*

谢 钢 张秋禹 罗正平 吴 旻 张军平

(西北工业大学化学工程系 西安 710072)

摘 要 在共沉淀法合成超细磁流体的基础上,以苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸(MAA)为共聚单体,在不同的介质体系中采用无皂乳液聚合法制备了单分散,粒径范围为 80 ~ 230 nm 的磁性 P(St/BA/MAA)微球.详细探讨了介质极性、磁流体中表面活性剂含量对磁性高分子微球粒径和单分散性的影响.实验结果表明,在一定范围内随介质极性降低,磁性高分子微球的单分散性提高,随表面活性剂用量增加,单分散性变差.总体来看,磁性高分子微球的单分散性与其表面静电斥力密切相关,过大或过小的静电斥力均会导致磁性高分子微球单分散性的降低.

关键词 无皂乳液聚合,单分散性,磁性高分子微球,介质极性,表面活性剂,静电斥力

磁性高分子微球兼具磁响应性和普通高分子微球的表面功能性,在医学、生物化学、分子生物学及工业应用等诸多领域显示出广泛的应用前景^[1-4],受到国内外学者的普遍关注.目前,制备磁性高分子微球的主要方法有包埋法、悬浮聚合法、乳液聚合法、无皂乳液聚合法及分散聚合法等多种,这些方法各具特点,各国学者针对不同的应用领域对这些方法展开了研究^[5-8].磁性高分子微球的单分散性是衡量其性能的一个主要指标,尤其是当其用于细胞分离、蛋白质纯化等领域时,对其单分散性的要求很高.但采用包埋法、悬浮聚合法及乳液聚合法往往难以制备单分散的磁性高分子微球.

本文在制备超细磁流体的基础上,在不同的介质体系中采用无皂乳液聚合法制备了单分散性好的磁性 P(St/BA/MAA)微球,并详细探讨了聚合体系中有有机介质极性和磁流体中表面活性剂对磁性高分子微球粒径及单分散性的影响.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基磺酸钠、NaOH、过硫酸钾(KPS)、丙酮皆为分析纯试剂,未经处理,直接使用.苯乙烯(St,化学纯)、丙烯酸丁酯(BA,分析纯)、甲基丙烯酸(MAA,化学纯),单体用前经减压蒸馏,并放入冰箱中储存备用.所用水为二次蒸馏水.

1.2 磁流体的合成

参考文献[9]方法,并对其加以适当改进,得到了固含量 10% 的磁流体.方法如下:将 FeCl_3 溶液和 FeSO_4 溶液按 2:1 的摩尔比加入三口烧瓶, N_2 保护下升温至 55℃,再加入摩尔比为 10:1 ($\text{NaOH}:\text{FeSO}_4$) 的 NaOH 溶液,并升温至 65℃ 搅拌反应 0.5 h.然后加入摩尔比为 0.4:1 (十二烷基磺酸钠: FeSO_4) 的十二烷基磺酸钠溶液,并继续升温至 90℃ 反应 0.5 h.停止反应,搅拌下冷却至室温.磁板吸附下水洗至中性,然后调固含量至 10%,制得粒径小于 10 nm 的磁性 Fe_3O_4 微粒.

1.3 磁性高分子微球的合成

5 g 磁流体、0.04 g KPS、60 mL 水和丙酮(或乙醇、甲醇)组成的混合介质构成水相,7.5 mL 苯乙烯(St)、2.5 mL 丙烯酸丁酯(BA)和 0.1 mL 甲基丙烯酸(MAA)构成油相.在室温下先将水相超声分散 3 min,然后将油相以分批加入水相的方式超声分散 5 min.所得均一体系倒入 250 mL 四颈烧瓶, N_2 保护下升温至 70℃ (未经注明,反应温度均为 70℃) 反应 10 h,停止反应.冷却,滤去凝胶,贮存于广口瓶中.

1.4 平均粒径及粒径分布系数的测定

取一滴胶乳,用水稀释数 10 倍,滴于铜网上,干燥,用日立 H-600 型透射电镜观测.选取 100 个微球,用下列两式计算其平均粒径(D)及粒径分散系数(f).

* 2001-07-02 收稿,2001-09-18 修稿;航空基金(基金号 99G53074)和西北工业大学博士论文创新基金资助项目

$$D = \sum D_i / n$$

$$f = (\sqrt{\sum D(D_i - D)^2 / (n - 1)}) / D$$

其中, D_i 表示单个微球的粒径, n 表示所测微球的个数。

1.5 磁流体中表面活性剂含量的测量

磁流体经水洗至中性后,其中的表面活性剂含量根据 GB5173-1995 用直接两相滴定法测定。

2 结果与讨论

2.1 有机介质种类的影响

据报道,在常规无皂乳液聚合体系中,加入一种对单体而言为溶剂但对聚合物而言为非溶剂的有机溶剂,如丙酮、甲醇等,不但能明显地提高反应速度,还能提高最终乳胶粒的单分散性^[10]。我们将此方法用于磁性高分子微球的制备。

首先,我们以丙酮、乙醇和甲醇为有机溶剂,分别与水组成体积比为 0.1/0.9 和 0.2/0.8 的介质体系,考察了在这两种不同比例的介质体系中,有机介质种类对最终磁性高分子微球的影响,结果见表 1。

Table 1 Effect of reaction medium on particle diameter (D) and dispersion coefficient (f)

Reaction medium	0.1/0.9 System		0.2/0.8 System	
	D (nm)	f (%)	D (nm)	f (%)
Methanol/H ₂ O	206	38.5	188	8.4
Ethanol/H ₂ O	128	16.5	117	10.4
Acetone/H ₂ O	119	7.3	120	4.1

由表 1 我们可以发现,在 0.1/0.9 体系中,以甲醇/水、乙醇/水和丙酮水为介质制备的磁性高分子微球,其粒径依次减小。对于同一种介质体系,随介质极性降低,甲醇/水、乙醇/水和丙酮/水体系粒径减小的幅度呈下降的趋势。

我们认为,在本体系中,有机介质对磁性高分子微球粒径的影响是两方面的。

一方面,有机介质的加入,使整个介质体系的极性降低,这使主单体 St 和次单体 BA 在水相中的溶解性增加,有利于生成数目更多的齐聚物自由基。同时,有机介质的加入也使引发剂 KPS 的分解速率加快^[10]。这两者均有利于产生较多的引发中心,从而使最终磁性高分子微球的粒径减小。

另一方面,有机介质的加入,使 St 和 BA 在水相中的溶解性增加,MAA 的溶解性降低,这改变了齐聚物自由基链段的化学组成,使其亲水性链

段的比例减少,电荷密度下降。同时,有机介质的加入使介质体系的极性变小,导致了 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_4^-$ 的电离度变小。这两者使齐聚物自由基及微球彼此间的静电斥力减弱,该结果会使磁性高分子微球的粒径增大。

表 1 所示即为上述两方面作用相互竞争的结果。当体系中有有机介质浓度低(0.1/0.9)时,以第一种作用为主,且推测引发剂 KPS 在甲醇、乙醇和丙酮中的分解速率依次加快,因此在甲醇/水、乙醇/水和丙酮/水介质体系中所获得磁性高分子微球的粒径呈逐渐减小的趋势。当体系中有有机介质浓度升高(0.2/0.8)时,对于甲醇/水、乙醇/水和丙酮/水三种介质体系而言,由于介质极性降低的幅度依次增大,使第二种作用逐渐占据了优势地位,因此粒径减小的趋势降低。

从表 1 中所列数据我们还可以看到,对于 0.1/0.9 和 0.2/0.8 两种不同比例的同种介质体系而言,后者的单分散性明显优于前者。对于 0.1/0.9 体系而言,不同介质体系分散性差别较大,从甲醇、乙醇到丙酮,分散性依次降低。对于 0.2/0.8 体系,除乙醇/水体系外,分散性也是随介质极性降低而减小。这可能是因为随介质极性的降低,齐聚物自由基和微球的表面电荷密度下降,从而使相互间的静电斥力减弱,能够产生稳定的聚并或吸收,有利于最终磁性高分子微球单分散性的提高。因此,可以认为,介质极性的降低,有利于磁性高分子微球单分散性的提高。至于 0.2/0.8 体系中的乙醇/水体系的反常性,还有待于进一步研究。

2.2 丙酮含量的影响

由表 1 中结果可见,以丙酮为有机介质得到的磁性高分子微球单分散性最佳,因此,我们进一步考察了丙酮含量对聚合反应的影响。结果如图 1 所示,相应的 TEM 照片见图 2。

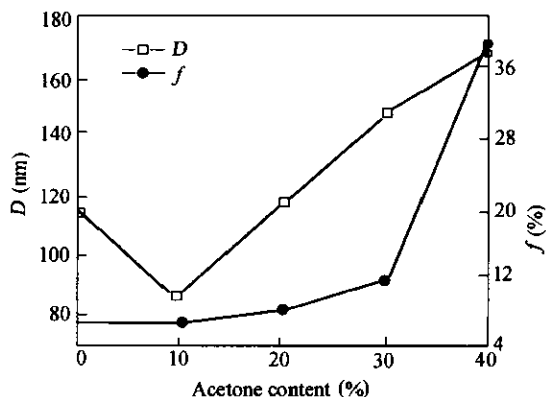


Fig. 1 Effect of acetone content on particle diameter (D) and dispersion coefficient (f), $T = 80^\circ\text{C}$

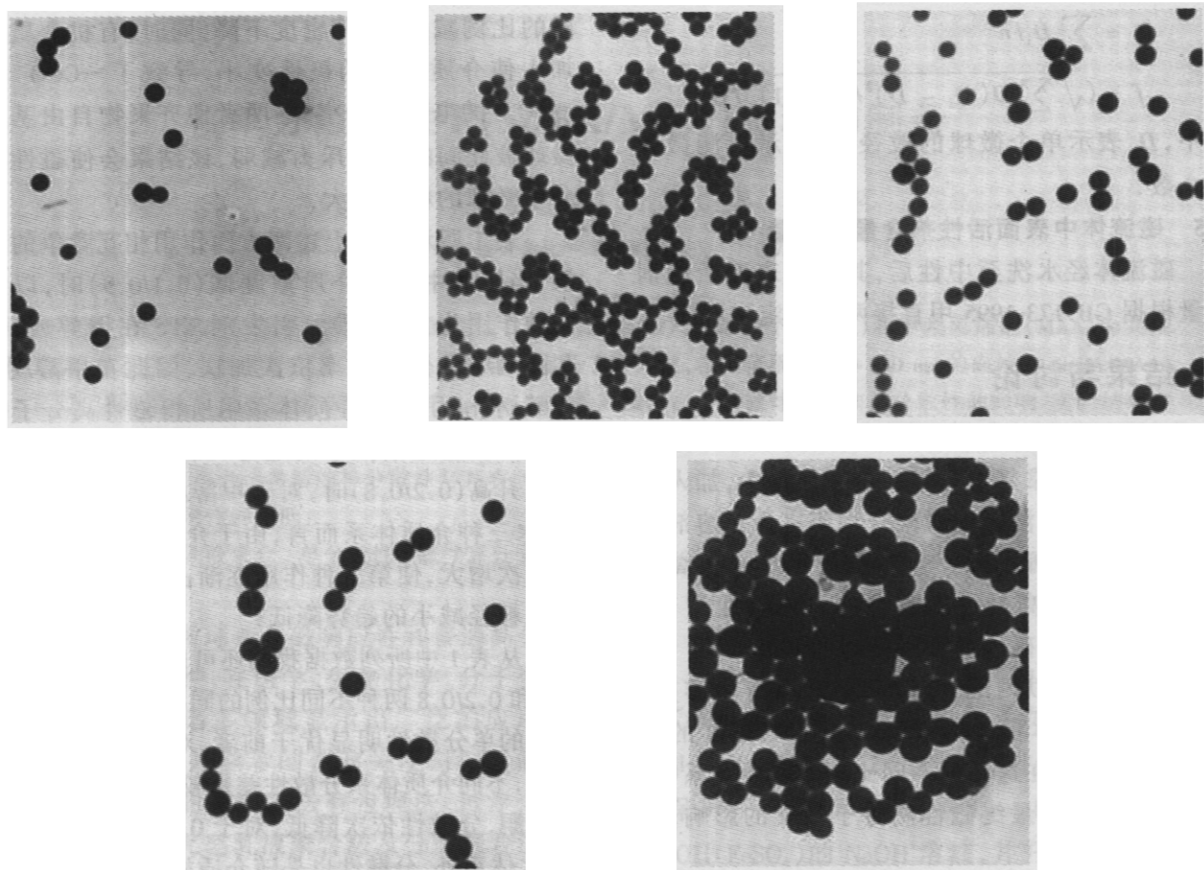


Fig. 2 TEM micrographs of magnetic microspheres for different acetone contents ($\times 30000$)

a) Acetone/ $H_2O = 0$; b) 10%; c) 20%; d) 30%; e) 40%

从图 1 可见,随丙酮/水介质中丙酮含量的增加,所得磁性高分子微球的平均粒径先减小,然后逐渐增大.我们认为,磁性高分子微球的这种随介质极性的降低,其粒径先减小后增大的现象同样还是上述两种作用机制相互竞争的结果.

分散系数先随丙酮比例的增加缓慢增大,当丙酮比例大于 30 V% 时,分散系数明显增大.从这一点上来看,前面有机介质极性的讨论中得出的“介质极性的降低,有利于磁性高分子微球单分散性的提高”的结论是有条件的,并不是反应介质的极性可以无限制地降低.这是因为,当介质极性降低到一定的程度后,齐聚物自由基及微球间的静电斥力变得很弱,在这种情况下,聚并及吸收的稳定性变差,从而导致单分散性变差,如图 2 中的 (e) 所示.因此,我们认为,“介质极性的降低,有利于磁性高分子微球单分散性的提高”是有限度的,过大或过小的静电斥力均会导致磁性高分子微球的单分散性降低.

2.3 磁流体中表面活性剂用量的影响

在磁流体的制备过程中加入表面活性剂,不

但可以增加磁性 Fe_3O_4 微粒的稳定性,使其不发生凝聚,而且还能改善其表面亲油特性.然而,在采用无皂乳液聚合法制备磁性高分子微球时,磁流体的加入,实际上是向无皂体系中引入了表面活性剂,而表面活性剂的存在,必定会对聚合反应造成影响.我们探讨了这种影响.

Kondo 等认为,在无皂乳液聚合体系中增加磁流体含量,可减小最终磁性高分子微球的粒径^[7],我们的实验结果也证实了该结论,如表 2 所示.由此,我们初步认为,磁流体中的表面活性剂起到了减小磁性高分子微球粒径的作用.

Table 2 Effect of ferrofluid content on particle diameter (D)^{*}

No	Ferrofluid content (g)	D (nm)
a	4	120
b	5	101
c	8	79

* Acetone/ $H_2O = 0.2/0.8$ (V/V)

然而,磁流体用量的改变,不但改变了体系中的表面活性含量,同时还使体系中磁性 Fe_3O_4 微

粒的数量也发生了变化,因而我们还不能以此断定微球粒径的这种变化完全是由表面活性剂的变化引起的.为此,我们设计了一组实验来探讨表面活性剂在无皂乳液聚合法制备磁性高分子微球中所起的作用.实验数据及结果见表3.

由表3中的a、b和c可见,随体系中外加表面活性剂用量的增加,所得磁性高分子微球的平均粒径减小.因此,我们认为,表面活性剂在无皂乳液聚合法制备磁性高分子微球的过程中确实起到了减小磁性高分子微球粒径的作用.当向含磁流体聚合体系中外加表面活性剂时,体系中游离的表面活性剂增多,这些游离的表面活性剂吸附在齐聚物自由基和微球的表面,使其表面电荷密度增加,其结果表现为体系中粒子数的增加和平均粒径的减小.

Table 3 Effect of surfactant content on particle diameter (D) and dispersion coefficient (f)^{*}

No	Ferrofluid content (g)	Surfactant content (g)		D (nm)	f (%)
		In ferrofluid	Additional		
a	5.7	0.092	0	233	-
b	5.7	0.092	0.02	142	6.7
c	5.7	0.092	0.04	94	18.7
d	0	0	0.092	117	4.2
e	0	0	0	401	2.7

^{*} Acetone/H₂O = 0.2/0.8 (V/V)

由表3中b、c可见,随聚合体系中表面活性剂总含量的提高,所得磁性高分子微球的单分散性变差.从理论上分析,这种表面活性剂的增加使微球的单分散性变差的现象,类似于介质极性对单分散性的影响,也是由静电斥力的变化引起的.

即,微球表面电荷密度的增加,使其吸收负电荷齐聚物自由基的阻力增大.因此,这些齐聚物自由基就易于凝聚成为新的微球,从而使分散系数增大.

需要强调的是,在本组实验中,表面活性剂含量最大的c体系,其表面活性剂总含量仍小于十二烷基磺酸钠的临界胶束浓度CMC.因此,即使是分散系数最大的c体系也不是按乳液聚合胶束成核机理进行的.从不加任何磁流体的聚合体系d和e可见,表面活性剂的加入明显减小了磁性高分子微球的粒径,这和常规无皂乳液聚合的机理一致.结合前面在介质极性和表面活性剂含量的讨论中,静电斥力对磁性高分子微球粒径和单分散性的影响,我们认为,磁流体存在下的无皂乳液聚合和常规无皂乳液聚合存在相似之处.

作为对比,由a和b可见,虽然两个体系的表面活性剂含量相等,但由于a中Fe₃O₄微粒吸附了部分表面活性剂,导致体系中的游离表面活性剂浓度较d小,因此所得磁性高分子微球的粒径比d大.b中虽然外加了0.02g表面活性剂,但其粒径仍比d大,由此推测其中的游离表面活性剂浓度仍比后者小.如果从上面表面活性剂的减少有利于磁性高分子微球单分散性提高的结论来看,b的分散系数应该小于d,但实际情况恰好相反.我们认为,这是因为体系中磁性Fe₃O₄微粒的存在使体系的稳定性下降,从而导致了分散系数的增大.这是磁流体存在下的无皂乳液聚合和常规无皂乳液聚合的一点不同之处.两者的更多不同之处以及磁流体存在下的无皂乳液聚合机理正在研究过程中.

REFERENCES

1 Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R, Nilsenet T N, Mork P C, Stenstad P, Hormes E, Olsvik O. Prog Polym Sci, 1992, 17: 87 ~ 161

2 Wang Yanmei(王延梅), Feng Linxian(封麟先). Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程), 1998, 14(5): 6 ~ 8, 14

3 Levison P R, Badger S E, Dennis J, Hathi P, Davies M J, Bruce I J, Schimkat D. Journal of Chromatography A, 1998, 816: 107 ~ 111

4 Yu H. Anal Chem Acta, 1998, 376: 77 ~ 81

5 Daniel J C, Schuppiser J L, Tricot M. US patent 4358388. 1982-11-09

6 Yanase N, Noguchi H, Asakura H, Suzuta T. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 765 ~ 776

7 Kondo A, Kamura H, Higashitani K. Appl Microbiol Biotechnol, 1994, 41: 99 ~ 105

8 Ding Xisobin(丁小斌), Sun Zonghua(孙宗华), Wan Guoxiang(万国祥), Jiang Yingyan(江英彦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (5): 628 ~ 631

9 Li Xuehui(李学慧), Wu Ye(吴业), Liu Zongming(刘宗明). Chemical World(化学世界), 1998, (1): 15 ~ 17

10 Okubo M, Yamada A, Shibao S, Nakamae K and Matsumoto T. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 1675 ~ 1679

PREPARATION OF MONODISPERSE MAGNETIC P(ST/BA/MAA) MICROSPHERES

XIE Gang, ZHANG Qiuyu, LUO Zhengping, WU Min, ZHANG Junping

(*Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Abstract Monodispersity is one of the important characteristics of magnetic polymer microspheres. In this paper, monodisperse magnetic poly(styrene/butyl acrylate/methacrylic acid) [P(ST/BA/MAA)] microspheres with the size ranging from 80 to 230 nm, were prepared by emulsifier-free emulsion polymerization in the mixture of water and polar solvent, such as acetone, ethanol or methanol, in the presence of ferrofluid prepared by a co-precipitation method. The effects of the medium polarity and the surfactant content in ferrofluid on the particle size and monodispersity of magnetic P(ST/BA/MAA) microspheres were discussed in detail. The results showed that the electrostatic repulsion between microspheres and radicals had a great effect on the monodispersity of magnetic microspheres. Proper repulsion benefited the monodispersity, but the higher or lower repulsion would lead to the decrease in monodispersity. Moreover, the results revealed that some features of emulsifier-free emulsion polymerization in the presence of ferrofluid was analogous to that of conventional emulsifier-free emulsion polymerization.

Key words Emulsifier-free emulsion polymerization, Monodispersity, Magnetic polymer microsphere, Medium polarity, Surfactant, Electrostatic repulsion