

微波辐照制备无皂阳离子 PMMA 胶乳粒子*

唐业仓 罗时忠 吴正翠 孙益民**

(安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)

摘 要 在微波辐照条件下,用偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)引发甲基丙烯酸甲酯的均聚,制得窄分散的无皂阳离子胶乳粒子.讨论了引发剂的浓度、单体的浓度、离子强度等对粒子大小、分散性和乳液稳定性的影响.对微波辐照和水浴加热进行比较,发现微波辐照反应速度快、反应无恒速阶段,所得粒子的粒径小,粒子数目多,这为通过改变反应条件制备适宜的窄分散的胶乳粒子提供了一条途径.

关键词 无皂乳液聚合,微波辐照,聚甲基丙烯酸甲酯,窄分散粒子

无乳化剂制备的胶乳粒子表面洁净,分散均匀,有着很好的抗水性和粒结性,避免了乳化剂带来的污染,可作为蛋白质的抗体、药物的固定载体及医学诊断用;作为光散射、气溶胶计数等测量或校正的标准^[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].目前无皂阴离子胶乳粒子的研究已广为报道,而无皂阳离子胶乳粒子的研究报道较少^[3-4],大都限于苯乙烯体系.

微波辐照对于许多有机化学反应有着明显的加速作用.与传统的加热方式相比具有高效、节能、无环境污染等特点.我们曾用微波辐照的方法制备了无皂 PSt 均分散纳米粒子^[5,6].本文是在微波辐照下,用偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)阳离子型自由基引发剂引发甲基丙烯酸甲酯的均聚,制得窄分散的无皂阳离子 PMMA 胶乳粒子.讨论了引发剂的浓度、单体的量、离子强度、加热方式等对粒子粒径的大小、分散性和稳定性的影响.结果发现微波辐照比水浴加热反应速度快、反应无恒速阶段,所得粒子的粒径小,粒子数目多,这为改变反应条件制备适宜的窄分散的胶乳粒子提供了一条途径.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)为化学纯,使用前经减压蒸馏进行提纯,氯化钠为分析纯,偶氮二异丁

基脒盐酸盐(AIBA)美国进口,实验所用水为二次蒸馏水.

1.2 胶乳粒子的制备

微波反应器为本实验室自己研制,其最大输出功率为 800 W,微波源频率 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,将甲基丙烯酸甲酯和水按一定比例混合好、再加入一定量的偶氮二异丁基脒盐酸盐作引发剂,体系总体积为 125 mL,通氮气并搅拌 10 min 开始用微波辐照,控制温度在 70℃左右,反应 1 h,改变单体浓度、引发剂的量、离子强度重复以上实验.按照同样方法在 70℃用水浴加热制得胶乳粒子.

1.3 粒子的表征

取少许样品于渗析袋中渗析,以去除样品中的电解质离子,将样品稀释滴在铜网上,干燥后用透射电镜(Hitachi H600 型)观察微球的形状,拍摄电镜照片,测定粒子的直径 D_i ,按文献[7]方法计算数均粒径 D_n 、质均粒径 D_w 和分散系数 U ,计算公式分别为 $D_n = (\sum N_i D_i) / (\sum N_i)$, $D_w = (\sum N_i D_i^3) / (\sum N_i D_i^2)$, $U = D_w / D_n$, U 值越接近 1,粒子分布越窄,粒子的分散性越好.转化率按重量法测定.每毫升水中粒子数 N_p ^[7] 根据公式 $N_p = 6xW_w / D_w^3 \rho_p W_w$ 来计算, x 是转化率, W_w 是单体的质量, D_w 是平均胶乳粒径, $\rho_p = 1.179$ 为聚合物密度, W_w 是水的质量.将乳液在室温下静置,观察乳液分层,记录开始分层的时间,分层越快稳定

* 2001-07-25 收稿,2001-09-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 29773001)和安徽省教育厅基金(基金号 2001KJ095)资助项目;

** 通讯联系人

性越差。

2 结果与讨论

2.1 粒子的形状和粒径分布

微波辐照制得的 PMMA 微球的典型电镜照片见图 1, 粒子大小均匀, 表面光洁, 平均粒径 $D_n = (240 \pm 5) \text{ nm}$, $U = 1.005$ 单分散性好, 用统计的方法得到该样品的粒径分布图如图 2 所示, 呈明显的单峰分布, 其中 235 nm 到 245 nm 的乳液粒子占比例约为 85%, 表明在微波辐照下可制得窄分散的 PMMA 胶乳粒子。

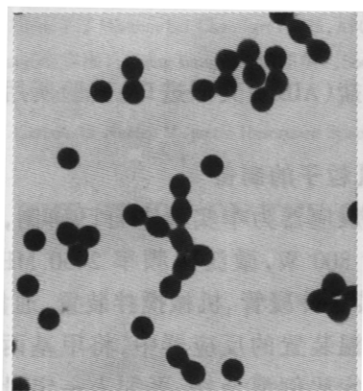


Fig. 1 Transmission electron micrograph of PMMA

$[\text{MMA}] = 0.75 \text{ mol/L}$; $[\text{AIBA}] = 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{NaCl}] = 1.03 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

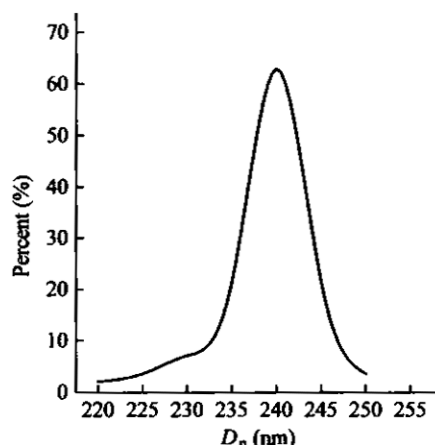


Fig. 2 Particle size distribution of PMMA emulsifier-free latex

2.2 影响粒子大小和乳液稳定性的因素

无皂乳液聚合的机理、粒子的稳定性和传统的乳液聚合有许多不相同的地方, 象 PMMA 粒子主要是靠引发剂分解产生的离子基团而稳定, 其聚合机理在水溶液中属于“均相成核”机理^[8], 引

发剂分解产生的自由基引发水相中的 MMA 单体形成齐聚物自由基, 其增长速度很快, 当齐聚物自由基的链长达到一定程度时从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凝聚, 直到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, 聚合反应速率相当快且保持不变, 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。由此可见, 成核结束时粒子的数目将最终决定粒子的大小, 影响成核结束时粒子数目的因素也是影响粒子粒径大小的因素。

由图 3 可见, 随 AIBA 浓度的增加, 粒径是先减小, 后增加。主要原因是在该体系中 AIBA 起着稳定和絮凝的双重作用; 一方面引发剂分解产生的碎片是胶粒表面电荷的来源, 对胶粒起稳定作用, 随 AIBA 浓度的增加, 形成的初始粒子较多, 另一方面它又增加了体系的离子强度, 使粒子间相互斥力减小, 粒子变得不稳定, 促进初始粒子的聚集。当引发剂的浓度较低时, 随其浓度的增加, 前者起主要作用, 结果使粒子减小; 而当浓度较大时后者起主要作用, 初始粒子易聚集, 使粒径增大。乳液的稳定性也经过先增加后减小的变化, 引发剂浓度最大和最小的样品静置一个月有分层, 而引发剂浓度为 $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的样品静置 6 个月未沉淀。

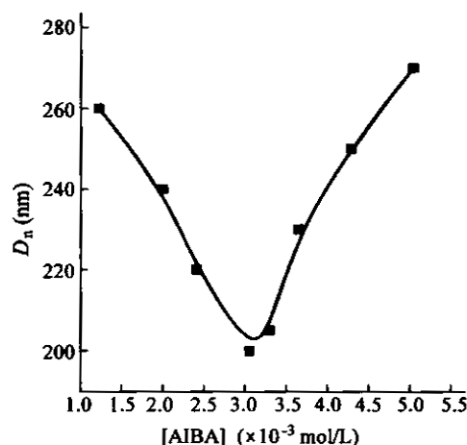


Fig. 3 Effect of initiator concentration on particle size
 $[\text{MMA}] = 0.75 \text{ mol/L}$

图 4 所示, 随单体浓度的增加, 粒子的粒径增加。我们认为单体浓度增加, 体系中单体液滴的数目增加, 使更多的齐聚物自由基被捕获, 降低粒子

数目,根据粒子的质均粒径 D_w ,算得每毫升粒子数分别为 10.14、3.99、2.95、2.45、2.39、1.76 ($\times 10^{12}$),表明随单体浓度的增加,粒子数目确实减少;同时浓度增加,液滴消失较慢,也使粒径增大. 所得的乳液稳定性都很好,静置 6 个月均未发现分层.

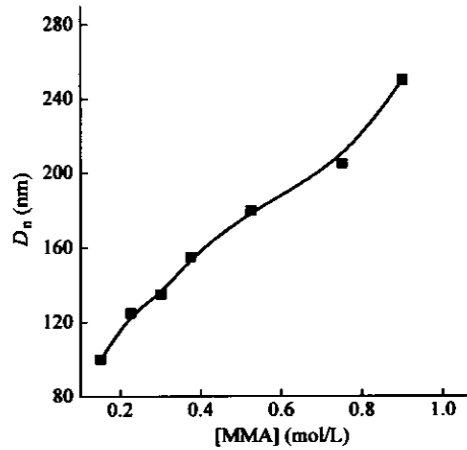


Fig. 4 Effect of monomer concentration on particle size
[AIBA] = 3.1×10^{-3} mol/L

图 5 所示其它条件一定时,随离子强度增加,粒径是逐渐增加的,因为随着离子强度的增加,引起粒子的不稳定而相互容易聚集,使粒子数减少,粒径增加. 实验发现,当引发剂浓度较大或离子强度较大时,粒子间容易发生粘连形变. 由于电解质离子破坏了乳液的双电层,使得胶乳的稳定性较差,静置一个月都有分层现象,个别样品还出现粒子的凝集沉淀.

2.3 微波辐照对粒子的影响

由图 6 可以看出,在其它条件相同的情况下微波辐照比水浴加热反应速率要快,反应仅

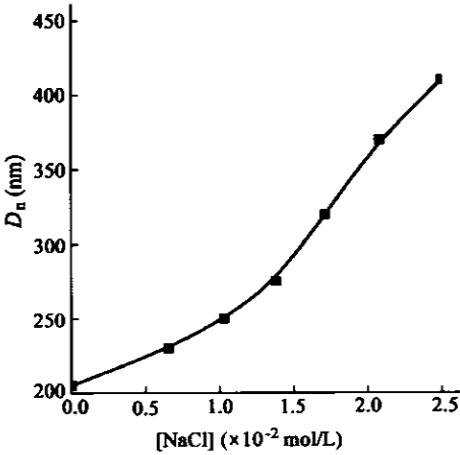


Fig. 5 Effect of ionic strength on particle size
[MMA] = 0.75 mol/L; [AIBA] = 3.1×10^{-3} mol/L

20 min 转化率已达到 90%,反应无恒速阶段. 与水浴加热方式相比,微波辐照是一种“体”加热^[5],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

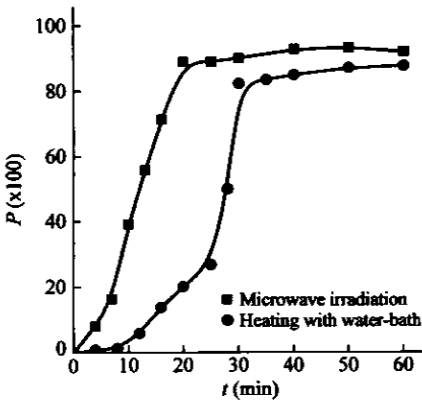


Fig. 6 Conversion curve of polymerization of MMA
[MMA] = 0.75 mol/L; [AIBA] = 3.1×10^{-3} mol/L

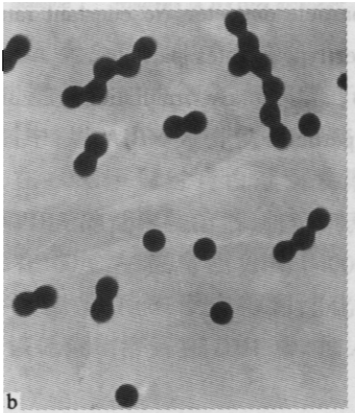
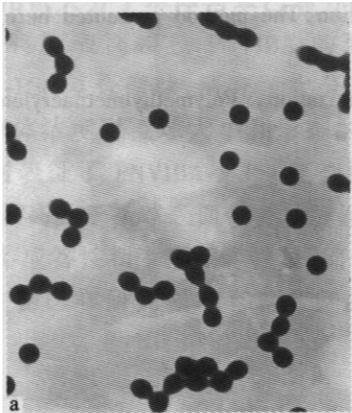


Fig. 7 Transmission electron micrograph of PMMA
a) Microwave method; b) Conventional method

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,它们不仅是聚合的活性点,而且象一个“高级笼”为均分散微球的形成提供了有利条件.微波辐照使反应速率大大加快,成核速度提高,成核时间缩短,成核结束时粒子数比水浴加热所得粒子数多,因

此微波辐照制得的粒子粒径应该较小,且大小均匀,从图 7 的电镜照片可以看出在图 6 的实验条件下微波辐照所得的粒子粒径为 $D_n = (200 \pm 5)$ nm,而水浴加热所得的粒子粒径为 $D_n = (240 \pm 5)$ nm,说明上述解释的合理性.总之,微波辐照可加速聚合反应,与水浴加热相比,制得的粒子粒径小,均分散性和实验重现性好.

REFERENCES

- 1 Aslamazova T R. *Progress in Organic Coatings*, 1995, 25: 109 ~ 167
- 2 Bataille P, Almassi M, Inoue M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67: 1711 ~ 1719
- 3 Goodwin J W, Ottewill R H, Pelton R. *Colloid Polym Sci*, 1979, 257: 61 ~ 72
- 4 Xu Jianjun, Li Pei, Wu Chi. *J Polym Sci: Part A: Polym Chemistry*, 1999, 37: 2069 ~ 2074
- 5 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, (10): 943 ~ 945
- 6 Zhang Wenmin, Wu Chi. *Macromolecules*, 1997, 30: 6388 ~ 6390
- 7 Chen Show'an, Chang Hemgshow. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1985, 23: 2615 ~ 2630
- 8 Fitch R F, Prenoel M P, Sprick K J. *J Polym Sci Part C*, 1969, 27: 96 ~ 118

MICROWAVE PREPARATION OF EMULSIFIER-FREE CATIONIC PMMA LATEX PARTICLE

TANG Yecang, LUO Shizhong, WU Zhengcui, SUN Yimin

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

Abstract Narrowly distributed emulsifier-free cationic polymethylmethacrylate latex particles were prepared by using microwave irradiation in the presence of initiator 2,2'-azobis isobutyramidine dihydrochloride. The effects of initiator concentration, monomer concentration, ionic strength and heating method on the size, shape and stability of latex particles were discussed. Results showed that the average particle size increased with increasing the monomer concentration and ionic strength. The stability of latex had similar tendency of change. However, it initially decreased with the increase of the initiator concentration, passed through a minimum, and then increased. In comparison with the conventional heating method, using microwave irradiation increased reaction rate and number of particles, and decreased particle diameter. No constant rate stage existed in the reaction. The method presented here is useful to prepare other type of latex particles

Key words Microwave irradiation, Emulsifier-free emulsion polymerization, Polymethylmethacrylate, Narrowly distributed particles