

乙醇-水介质中单分散聚甲基丙烯酸甲酯微球的制备*

胡 杰** 刘百玲 汪地强
(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 与一般的以非极性脂肪烃或甲醇-水作为分散介质不同,采用乙醇-水混合溶剂作为分散介质进行了聚甲基丙烯酸甲酯的分散聚合,讨论了醇-水比例对聚合的影响.在反应中,采用了一种新的加热反应方式,先高温反应一段时间以利于成核,然后降温到一较低温度反应至结束.这种反应方式取得了明显的效果,大大降低了粒度分布.此外,还研究了引发剂种类对粒径大小及分布的影响,发现混合引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)和过硫酸钾(KPS)中即使只含有少量的 KPS,也会明显使粒径减小,分布变宽.

关键词 分散聚合, 单分散, 聚甲基丙烯酸甲酯微球

微米级、单分散的功能性聚合物微球由于具有比表面积大、吸附性强、凝聚作用大以及表面带有可反应基团等特性能,在标准计量、情报信息、涂料、液晶材料及色谱填料等诸多领域具有广泛的用途^[1,2].因此,制备粒径在 1~10 μm 的单分散聚合物微球近年来引起了人们的极大关注.目前,用以制备微米级、单分散聚合物微球的方法主要有种子聚合^[3]、多步溶胀聚合^[4]、及改进的悬浮聚合^[5].但是,上述的这些方法都很烦琐费时.相比之下,分散聚合不失为一种有效的简便方法.

分散聚合体系在聚合反应之前通常为一均相体系,反应开始后,单体聚合成不溶的粒子在稳定剂的存在下分散于介质中.因此,分散聚合其实是一种特殊的沉淀聚合^[6].目前大多数工作都集中在单分散的聚苯乙烯微球的制备上^[7-9].仅有少数几篇文献报道了聚甲基丙烯酸甲酯的制备^[10-14].在这些研究中,都毫无例外的采用了甲醇或甲醇/水的混合溶剂作为制备聚甲基丙烯酸甲酯的分散介质.众所周知,甲醇对环境及操作人员的健康都有极大的危害,特别是工业化生产时,其不利影响更是不容忽视.因此,本文在研究中采用了乙醇/水混合溶剂作为分散介质,考察了醇/水比例,反应温度及引发剂种类对粒径和粒径分布的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯,天津市博迪

化工有限公司);丙烯酸(MAA,分析纯,天津市化学试剂研究所);偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯,上海四赫维化工有限公司);聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30,进口分装);过硫酸钾(KPS,分析纯,天津市东方化工厂);无水乙醇(分析纯,成都化学试剂厂);实验用水为 3 次重蒸水;其中甲基丙烯酸甲酯经减压蒸馏后使用,其他试剂直接使用.

1.2 实验方法

将 PVP 溶于乙醇和水组成的混合溶剂,投入装有温度计、搅拌器及回流冷凝器的四口烧瓶中,通 N₂ 保护预分散 30 min,然后在一定温度下反应 10 h.反应结束后降温收集分散液并测定数据.表 1 为分散聚合反应基本配方,除特别指明外,其他组分均按表中所列用量.

Table 1 Basic recipe of dispersion polymerization

Ingredient	Ethanol	Water	MMA	MAA	PVP	AIBN
Content(g)	25	35	10	1	2.1	0.15

1.3 分析测试

用激光衍射粒度分析仪(Mastersizer 2000 型,英国马尔文仪器有限公司)对微球的粒径及粒度分布进行检测.与其它文献中以随机抽样法计算粒径分布不同,我们利用激光衍射粒度分析仪以下式对所有范围内的粒径分布作了完整计算:

$$D_n = \sum n_i D_i / \sum n_i$$
$$D_w = \sum n_i D_i^4 / \sum n_i D_i^3$$
$$\mu = D_w / D_n$$

* 2002-09-17 收稿,2002-11-16 修稿; ** 通讯联系人

式中, D_i 为微球粒径; n_i 为粒径为 D_i 的微球数目; μ 为粒度分布系数。

2 结果与讨论

分散聚合过程基本上可以分为如下几个阶段:反应开始,引发剂产生自由基,引发单体聚合;当反应生成的齐聚物链长达到临界值后,就独立或相互聚结成核,从介质中析出。而这些核又可能相互聚结成更大聚合物粒子。与此同时,粒子吸附稳定剂使自身稳定下来。在颗粒成长期间,粒子依靠吸附介质中的单体,捕获游离的齐聚物自由基而使粒径逐渐增长。

2.1 反应介质的影响

分散聚合要求所用的分散介质要能溶解单体,引发剂和分散剂等各种组分,而不能溶解聚合物,体系中介质的粘度应小于 $2 \sim 3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,以利于反应期间物质的扩散。早期的分散聚合大多在非

极性的脂肪烃中进行。近年来人们更多的研究在极性介质中进行的分散聚合。对甲基丙烯酸甲酯而言,几乎所有的研究都集中在甲醇/水体系上。但由于甲醇的毒性,对环境卫生及操作人员的健康都易造成很大的危害。因此,我们采用了更为安全的乙醇/水体系作为反应介质。

制备苯乙烯聚合物微粒,可选用的聚合方式与介质极性的关系如图 1 所示^[15]。选用极性很大的溶剂时,由于单体和溶剂会发生相分离,只能进行乳液或悬浮聚合;当介质极性降低时,用分散聚合可以制得尺寸很小的粒子;介质的极性继续降低,直到聚合物发生溶解以前,生成的粒子尺寸增大,粒度分布变宽;随着介质极性的进一步降低,聚合物会溶于其中,只能进行溶液聚合;最后,当介质的极性很小,不能再溶解聚合物时,又可进行分散聚合,且粒子尺寸变小。虽然甲基丙烯酸甲酯的亲水性比苯乙烯稍强,但也有类似的规律。

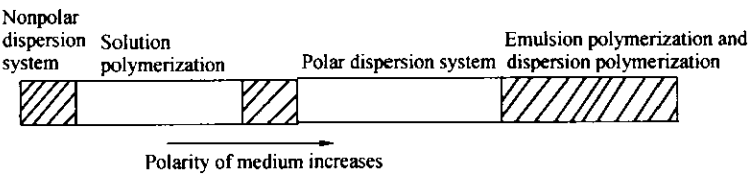


Fig. 1 Relationship between polymerization ways and polarity of medium in preparation of polymer particles

表 2 反映了反应介质中乙醇,水的质量比对聚合反应的影响。可以看出,当乙醇/水比例小于 1/2 时,单体不能完全溶解于介质中,体系在反应前就已不是均相体系了,此时的反应实际上变成了悬浮聚合,反应结束后粒子的粒径分布很宽。随着分散介质中乙醇含量的增加,介质对单体和聚合物的溶解性均增大,体系在反应开始前为均相。反应发生后,引发剂引发单体聚合形成粒子析出。而随着乙醇含量的进一步增大,粒子析出所需的时间逐渐增长,粒径增大,粒径分布变宽,凝胶现象也逐渐严重。这主要是因为当乙醇含量增加时,成核的临界链长增加,同时由于 PVP 及 PMMA 在乙醇中的溶解度比其在水中的溶解度要更大一些,随着分散介质中乙醇含量的增加,接枝共聚物 PVP-*g*-PMMA 从介质中迁移到粒子表面的速度变慢,粒子不容易稳定下来;另外聚合物粒子也更容易被溶胀,粒子表面粘度增加。这些因素都会使粒径增大,粒度分布变宽,若乙醇/水比例超过一定

限度就会导致凝胶严重。当乙醇/水的比例达到 1.4/1 时,已不能有效产生聚合物微球,反应结束后冷却至室温后析出大块凝胶。若继续增大乙醇含量,则体系反应结束后冷却至室温仍然澄清,但如向该体系中滴加蒸馏水,则有乳白色沉淀物析出。说明此时实际上发生的是溶液聚合。

Table 2 Effects of dispersion medium on particle size and size distribution

Ethanol/water(W/ W)	Particle size(μm)	Size distribution of particles
1/2	0.763	1.905
1/1.4	1.368	1.28
1/1	2.141	1.542
1.4/1	Much coagulum produced	
3/1	No polymer particles separated out	

PVP:3.2 g

2.2 温度的影响

分析了以前关于分散聚合的模型及机理研究,发现要想在反应结束后获得粒度均匀的产品,有两个很重要的因素:1)成核期短;2)粒子成长期

没有新粒子的形成且现有粒子不会聚并,但是正如许多研究所发现的那样,单纯的在整个聚合过程中改变初始单体浓度、初始引发剂浓度或种类、聚合温度都只能迎合上述一个因素,而不利另一个因素.任何过多的改变这些反应条件都会导致粒度分布变宽,甚至产生凝胶.所以几乎所有的试图制备单分散微球的研究,重点都放在找到这些反应条件的合适中间值,以在两个因素间达到一种平衡.我们在研究前人的分散聚合机理过程中发现,若在分散聚合的成核期采用一较高的温度,可以加快引发剂分解速度及单体的聚合速度,从而缩短成核期.而在粒子增长阶段采用一较低温度可以减缓引发剂分解速度及单体的聚合速度,使连续相中的齐聚物自由基不能增长到临界长度就会被体系中已存在的粒子及时吸收,从而防止新粒子的形成;另外温度较低,可以防止主要由布朗运动所引起的已有粒子间的聚并.在理论上这种方法的优点是明显的,它不是去在两个因素间找一个互相牵制的平衡,而是对两个因素都有利.在实际操作过程中温度的改变也是比较方便易行的,因此我们设计了一系列实验对此进行了验证.

Table 3 Effects of temperature on particle size and size distribution

Polymerization time at 70°C (min)	Average particle size (μm)	Size distribution of particles
0	2.667	1.613
30	1.516	1.121
45	1.502	1.218
60	2.113	1.537
90	Much coagulum produced	

从表3的数据可以看出,实验结果证实了设想.体系在70℃反应30 min后,降温到60℃反应至结束,所得产品的粒度分布(见图2)比反应始终在60℃进行所得产品的粒度分布(见图3)要窄得多.正如前分析,这主要是由于先在高温下反应,引发剂分解速度及单体的聚合速度都大大加快,使成核期缩短;而后在粒子增长期,降低反应温度到60℃,减缓了体系的反应速度及已存在粒子间的碰撞,从而使粒度分布更窄.平均粒径也有所减小.可能是因为高温下反应迅速,降低温度后,聚合物在介质中的溶解度降低,临界链长减短,使原本在高温下可溶的一些齐聚物从介质中析出,从而使成核粒子数增加的缘故.当然确切的原因还需以后进一步的研究.高温反应时间延长至45 min,粒径及粒度分布都与高温反应30 min

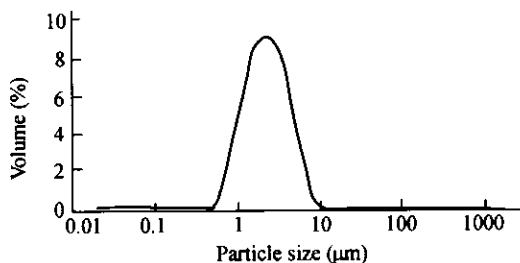


Fig. 2 Size distribution of particles when firstly reacted for 0 min at 70°C

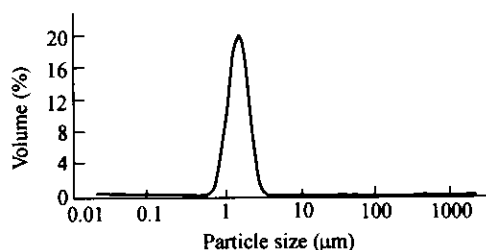


Fig. 3 Size distribution of particles when firstly reacted for 30 min at 70°C

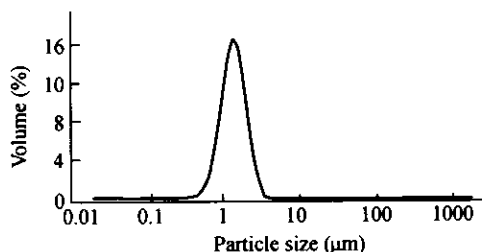


Fig. 4 Size distribution of particles when the account of AIBN is 0.15 g and that of KPS is 0.00 g.

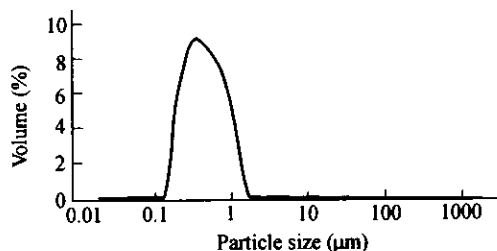


Fig. 5 Size distribution of particles when the account of AIBN is 0.10 g and that of KPS is 0.05 g.

时变化不大.但若继续延长高温反应时间,则粒度分布又变宽.高温反应60 min,已开始有凝胶粒子出现.这是由于高温反应时间过长,已超出了成核期,而在粒子增长期,粒子浓度比成核期大得多,高温下粒子之间碰撞聚并严重,粒子来不及吸附

足够的 PVP 稳定下来,就已聚集成团.当高温反应时间进一步延长至 90 min 时,凝胶现象已比较严重了.

2.3 引发剂的影响

我们还考察了引发剂种类和用量对粒径及粒度分布的影响.从表 4 可以看出,用油性引发剂(AIBN)比水溶性引发剂(KPS)所得到的产品粒径更大一些,而且产品的粒度分布也更为均匀,呈现出良好的正态分布.为了更明确的显现出 AIBN 与 KPS 两者的区别,采用了混合引发剂的方法.从表 4 可以看出,混合引发剂中只要含有少量的 KPS,就会使粒径急剧减小,粒度分布变宽.继续增大 KPS 含量,粒径进一步减小,且粒径分布也偏离了正态分布.从图 4 和图 5 也可以明显的观察到这一点.

Table 4 Effects of initiator on particle size and size distribution

AIBN(g)	KPS(g)	Average particle size(μm)	Size Distribution of Particles
0.15	0	1.368	1.28
0.12	0.03	0.655	1.586
0.10	0.05	0.527	1.663
0	0.15	0.378	1.888

PVP:3.2 g

综上所述,为了消除使用甲醇作为分散介质所带来的对操作人员的潜在危险及对环境的污染,以乙醇/水混合溶剂作为分散介质;采用了一种独特的加热反应方式,先于 70℃ 高温下反应一段时间,然后降温到 60℃ 反应至结束.结果表明,当乙醇/水比例为 1/1.4,油性 AIBN 为引发剂,70℃ 反应 30 min,可以制得微米级、单分散的 PMMA 微球.

REFERENCES

- 1 Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R. *Prog Polym Sci*, 1992, (17): 87 ~ 161
- 2 Zhao X N, Liu Y C, Hui H X, Wu D C. *Journal of the Fourth Surgeon*, 1996, 17(4): 245 ~ 247
- 3 Sudol E D, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci: Polym Chem*, 1986, (24): 3499 ~ 3513
- 4 Ckubo M, Shiozaki M, Tsujihiro M, Fskuda Y. *Colloid Polym Sci*, 1991, (269): 222 ~ 226
- 5 Omi S. *J Appl Polym Sci*, 1995, (57): 1013 ~ 1024
- 6 Lu Y Y. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1988, 26(8): 1187 ~ 1203
- 7 Wang W(王为), Guo H T(郭鹤桐), Gao J P(高建平), Xiang M(项民). *Journal of Tianjin University(天津大学学报)*, 1999, 32(2): 145 ~ 148
- 8 Corner T. *Colloids Surf*, 1981, (3): 119 ~ 129
- 9 Paine A J, Luymes W, McNulty J. *Macromolecules*, 1990, (23): 3104 ~ 3109
- 10 Kobayashi S, Uyama H, Matsumoto Y, Yanamoto Z. *Makromol Chem*, 1992, (193): 2355
- 11 Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. *J Polym Sci: Polym Chem*, 1993, (31): 1393 ~ 1402
- 12 Cao K, Yu J, Li B G, Pan Z R. *Chemical Engineering Journal*, 2000, (78): 211 ~ 215
- 13 Wang Y J(王艳君), Liu J F(刘江峰), Yao Z L(姚兆玲), Yuan C D(袁才登), Cao T Y(曹同玉). *Journal of Tianjin University(天津大学学报)*, 2001, 34(1): 64 ~ 68
- 14 Cao K, Li B G, Pan Z R. *Colloid and Surfaces*, 1999, (153): 179 ~ 187
- 15 Zhang H T(张洪涛). *Polymer Materials(高分子材料)*, 1996, 3(1): 26 ~ 30

PREPARATION OF UNIFORM POLY(METHYL METHACRYLATE) PARTICLES BY DISPERSION POLYMERIZATION

HU Jie, LIU Bailing, WANG Diqiang

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract Being different from other dispersion polymerizations which use nonpolar fatty hydrocarbons or methanol-water as media, this article presents the preparation of poly(methyl methacrylate) particles in alcohol-water mixture. In experiments, a certain heating way is applied: at first, the reaction occurs at a relatively high temperature for a given time; then the temperature is lowed and the reaction continues at that temperature to the end. This procedure results in a largely narrowed size distribution. The effects of initiator on the particle size and size distribution are also studied. It is found that even a small amount of KPS can decrease the size of particles and broaden the size distribution apparently.

Key words Dispersion polymerization, Monodispersion, Poly(methyl methacrylate) particles