

无皂乳液聚合法制备 P(St-MMA-SPMAP) 单分散乳胶颗粒*

杨凌露 丛海林 曹维孝**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 利用无皂乳液聚合,分别用一步法和两步法合成了单分散的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丙基磺酸钾)(P(St-MMA-SPMAP))乳胶颗粒.在该聚合体系中,当水溶性磺酸基单体 SPMAP 的浓度小于 17 mmol/L 时,为均相成核过程,能制备单分散的乳胶颗粒.其中,用两步法制备的乳胶颗粒相互之间无粘连.此外,还对一步法合成苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸辛基磺酸钠(P(St-MMA-SOMAS))乳胶颗粒进行了初步研究.

关键词 无皂乳液聚合,单分散乳胶颗粒,磺酸基单体,一步法和两步法

单分散的乳胶颗粒在催化剂、生物诊断以及光散射标准物等方面有很多应用^[1].由于从单分散乳胶颗粒可以形成二维或三维的有序排列,用它制备胶体晶体,近年来受到很大关注.胶体晶体或胶体颗粒作为模板,可以制备无机或有机多孔或中空材料,它们在催化、吸附、生物传感器、药物释放、光子晶体等方面有很重要的应用前景^[2-4].

单分散乳胶颗粒是制备三维有序胶体晶体的关键,通常可以采用乳液聚合^[5]、悬浮聚合^[6,7]、分散聚合^[8,9]、种子乳液聚合^[10]、无皂乳液聚合^[11-15]等方法来获得.其中无皂乳液聚合方法由于不加乳化剂,制备的乳胶颗粒表面洁净、单分散性好而受到了特别关注.根据聚合单体水溶性的不同,无皂乳液聚合的成核机理主要有均相成核^[16]和胶束成核^[17,18]两种,对于水溶性较大的单体主要为均相成核机理.Zeng^[11]及 Kim^[12,13]等报道了苯乙烯(St)-苯乙烯磺酸钠(NaSS)的无皂乳液共聚合,当控制水溶性单体 NaSS 浓度不高于 10 mmol/L,用两步法成功地制备了单分散乳胶颗粒.本文研究了含有甲基丙烯酸烷基磺酸盐单体的单分散乳胶颗粒的制备.采用的共聚合体系为,苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丙基磺酸钾(或辛基磺酸钠)(St-MMA-SPMAP(或 SOMAS))的无皂乳液聚合.分别用一步法和两步法制备了单分散的乳胶颗粒.比较而言,两步法制备的乳胶颗粒之间无粘连,能较好地满足制备胶体晶体的需要.在本文所研究的体系中,均相成核时磺酸基单体的最高浓度可达到 17 mmol/L,比 St-NaSS 体系中 NaSS 的最高浓度 10 mmol/L 高很多,从而更有利于制备颗

粒间无粘连的单分散乳胶颗粒.用甲基丙烯酸烷基磺酸盐为水溶性单体的无皂乳液共聚合制备单分散乳胶颗粒,鲜有文献报道.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯用前经减压蒸馏,除去阻聚剂.甲基丙烯酸丙基磺酸钾、过硫酸铵及碳酸氢铵均为分析纯试剂.甲基丙烯酸辛基磺酸钠(SOMAS)为自制试剂^[19].

1.2 单分散 P(St-MMA-SPMAP) 乳胶颗粒的合成

1.2.1 一步法 将 0.4 g 过硫酸铵、0.8 g 碳酸氢铵以及一定量的 SPMAP(0.05 ~ 0.6g)溶于 10 mL 去离子水(溶液 A).取 22.5 mL St、1.25 mL MMA、110 mL 去离子水于 250 mL 的三口瓶中混合搅拌,通 N₂ 保护.待瓶中液体温度升至 70℃ 时,将溶液 A 快速加入瓶内混合液中.70℃ 维持搅拌 8 h,得到均一乳液.

1.2.2 两步法 取 14.1 mL St、0.78 mL MMA、100 mL 去离子水于 250 mL 的三口瓶中混合搅拌,通 N₂ 保护.待瓶中液体温度升至 70℃ 时,将第一批混合液((NH₄)₂S₂O₈ (0.73 g), NH₄HCO₃ (0.506 g), SPMAP (0.1 ~ 0.4 g 可变), H₂O (10 mL))快速加入瓶中,70℃ 下聚合 2 ~ 4 h 后,加第二批混合液((St (2.81 mL), MMA (0.16 mL), SPMAP(0.5 g), NH₄HCO₃ (0.1 g), H₂O (10 mL))再聚合 4 ~ 6 h,得到均一乳液.

1.3 P(St-MMA-SOMAS)乳胶颗粒的合成

将 SPMAP 换成 SOMAS, 其余相同.

1.4 表征

将上述两种方法聚合得到的乳液稀释 50 倍后, 滴在 230 目透射电镜铜网上, 待水分挥发干后, 用 JEM-100cx 透射电镜观察乳胶颗粒的粒径和分散性.

2 结果与讨论

2.1 一步法合成乳胶颗粒

图 1 为不同 SPMAP 加入量时得到的 P(St-MMA-SPMAP) 乳胶颗粒的 TEM 照片. 从照片可见, 各聚合条件下得到的乳胶颗粒的单分散性都比较好. 根据 Kim 的报道, P(St-NaSS) 体系均相成核时, NaSS 在体系中的最高浓度为 10 mmol/L. 若 NaSS 浓度高于 10 mmol/L, 最后得到乳胶颗粒的粒径分布变宽. 对于本文所研究的 P(St-MMA-

SPMAP) 聚合体系, 当带有磺酸基的水溶性单体 SPMAP 的加量不大于 0.5 g (17 mmol/L) 时, 成核机理与 Kim 报道的均相成核机理^[11] 相同, 能制得单分散性较好的乳胶颗粒. 乳胶颗粒的粒径随 SPMAP 单体用量增大(图 1, d ~ a) 而减小. 这主要是由于引发剂在水相首先引发水溶性单体聚合, 形成低分子量聚合自由基(核), 它们再引发体系中的 St 和 MMA, 聚合链尺寸不断增大, 当达到某个临界尺寸时, 就从水中沉淀出来形成初级乳胶颗粒, 最后形成稳定的乳胶颗粒. 当 SPMAP 用量多时, 形成核的数目增加, 在 St 和 MMA 单体总量不变的情况下, 每个核能聚合的 St 和 MMA 单体量减少, 粒径变小.

虽然利用一步法能得到大小均匀的乳胶颗粒, 但由于乳胶颗粒表面磺酸基密度比较小, 容易引起乳胶颗粒之间粘连(见图 1). 这样的乳胶颗粒不适合用于制备胶体晶体.

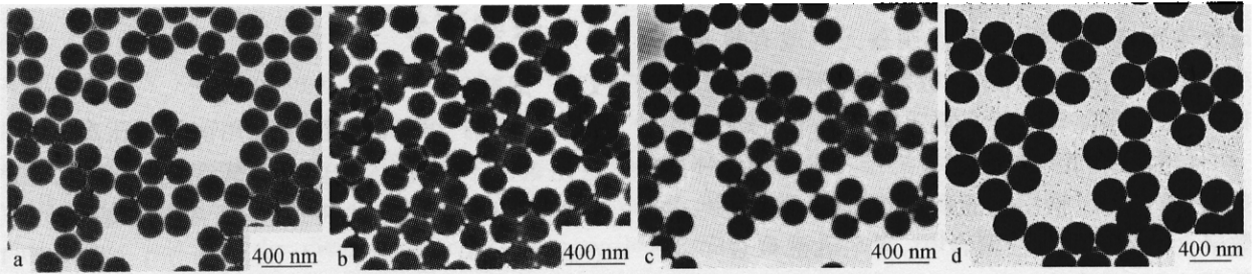


Fig. 1 TEM photographs of the P(St-MMA-SPMAP) colloids from different quantities of SPMAP by one-step method
SPMAP(g): a) 0.4; b) 0.3; c) 0.1; d) 0.05; The quantities of other components are shown in the experimental section.
Average diameter(nm): a) ca190; b) ca200; c) ca290; d) ca395

2.2 两步法合成乳胶颗粒

与一两步法相比, 两步法的优点是将磺酸基单体分两批加入, 第一批加入的 SPMAP 主要用来控制核的数目. 第二批加入的 SPMAP 主要用来增加乳胶颗粒表面的磺酸基的密度, 防止颗粒间的粘连. 根据一步法中磺酸基单体加量对粒径的影

响, 将第一批中的 SPMAP 加入量控制在 0.5 g 以下, 使 SPMAP 在水中的浓度小于 17 mmol/L, 以保证均一成核, 再加入第二批单体, 得到单分散的乳胶颗粒. 图 2 为利用两步法, 在不同 SPMAP 加量时得到的乳胶颗粒的 TEM 照片.

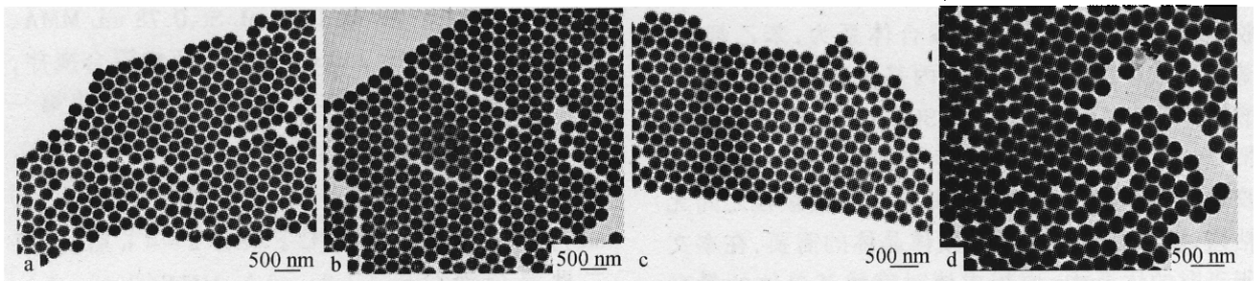


Fig. 2 TEM photographs of the P(St-MMA-SPMAP) colloids from different quantities of SPMAP by two-step method
SPMAP(g): a) 0.4; b) 0.3; c) 0.131; d) 0.1; The quantities of other components are shown in the experimental section.
Average diameter(nm): a) ca175; b) ca182; c) ca229; d) ca241

从图 2 可见,利用两步法制备的乳胶颗粒,大小均匀,彼此间无粘连.随第一批物料中 SPMAP 的量增加,粒径变小.

2.3 P(St-MMA-SOMAS)乳胶颗粒的合成

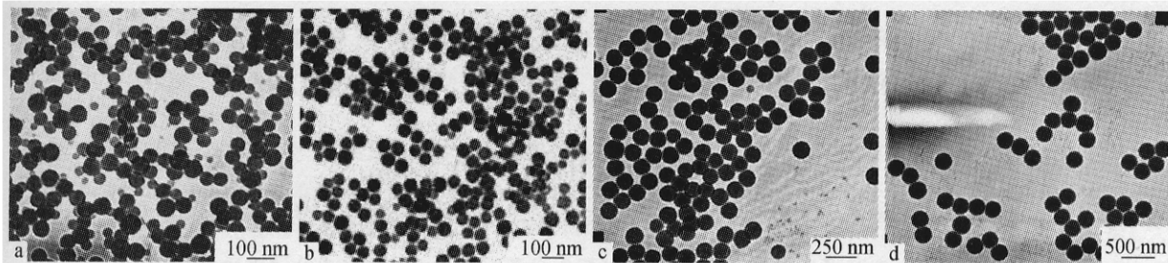


Fig.3 TEM photographs of the P(St-MMA-SOMAS) colloids from different quantities of SOMAS by one-step method
SOMAS (g): a) 0.6; b) 0.4; c) 0.2; d) 0.1

The quantities of other components are shown in the experimental section.

从图 3 可见,乳胶颗粒粒径分布比较宽.这说明虽然 SOMAS 也是磺酸基单体,但是由于磺酸基与辛烷基相连,致使单体本身可能具有表面活性剂性质,使聚合机理变复杂.但总的来说,最后制备的乳胶颗粒的粒径也是随 SOMAS 用量增大而变小.

综上所述,本文分别用一步法和两步法对含有磺酸基单体(SPMAP 或 SOMAS)的无皂乳液聚合进行了研究.结果表明,St/MMA/SPMAP 共聚体系中,当水溶性磺酸基单体 SPMAP 的浓度小于 17 mmol/L 时,为均相成核过程,能得到单分散的乳胶颗粒.且随着 SPMAP 的加量减小,颗粒的粒径增大.但一步法制备的乳胶颗粒表面磺酸基密度

SOMAS 单体也是水溶性磺酸基单体,为了考察烷基链的增长对聚合过程和颗粒形态的影响,我们用一步法进行了 SOMAS 为磺酸基单体的乳液聚合(见图 3).

低,导致颗粒之间相互粘连.利用两步法制备 P(St-MMA-SPMAP)的乳胶颗粒,由于颗粒表面磺酸基单体密度比较高,从而能显著改善乳胶颗粒的粘连情况.控制第一步中 SPMAP 的加入量,采用两步法,制备了颗粒间彼此不粘连的单分散乳胶颗粒.用 SOMAS 代替 SPMAP 时,由于与磺酸基相连的是辛烷基,单体本身可能具有表面活性剂的性质,使聚合机理复杂化,在与 SPMAP 相同的条件,难于制备单分散的乳胶颗粒.

致谢 甲基丙烯酸辛基磺酸钠(SOMAS)由鲁从华博士提供,特此致谢.

REFERENCES

- 1 Ford W T, Yu H, Lee J, El-Hamshary H. *Langmuir*, 1993, 9: 1698 ~ 1703
- 2 Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1999, 283(1): 372 ~ 375
- 3 Jiang P, Jane F B, Vicki L. *Science*, 2001, 291(1): 453 ~ 457
- 4 Yan Weidong(阎卫东), Li Dan(李丹), Rong Jianhua(荣建华), Yang Zhenzhong(杨振忠). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2002, 23(2): 330 ~ 332
- 5 Wu Qiye(吴其晔), Gao Weiping(高卫平), Jia Yun(贾云), Chen Junqiang(陈军强). *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology(青岛化工学院学报)*, 2000, 21(1): 1 ~ 5
- 6 Fan Xinghe(范星河), Xie Xiaofeng(谢晓峰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 395 ~ 398
- 7 Gao Ruichang(高瑞昶), Li Pingli(李凭力), Ren Yan(任延). *Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报)*, 2000, 51(4): 527 ~ 530
- 8 Yang W L, Yang D, Hu J H, Wang C C, Fu S K. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem J*, 2001, 39: 555 ~ 561
- 9 Zhang Kai(张凯), Lei Yi(雷毅), Wang Yuguang(王宇光), Jiang Luxia(江璐霞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 341 ~ 344
- 10 Guo Yuhan(郭予含), Yang Yanguo(杨彦果), Su Tiansheng(苏天升). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (5): 641 ~ 643
- 11 Zeng F, Sun Z W, Wu S Z, Liu X X, Wang Z Y, Tong Z. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 673 ~ 677
- 12 Kim J H, Chainey M, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1989, 27: 3187 ~ 3199
- 13 Kim J H, Chainey M, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30: 171 ~ 183
- 14 Peng Hongxiu(彭洪修), Zhu Yihua(朱以华), Zheng Zhifeng(郑志风), Gu Hongchen(古宏晨), Gan Luping(干路平). *Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报)*, 2002, 28(3): 260 ~ 262
- 15 Cong Hailin(丛海林), Cao Weixiao(曹维孝). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24(8): 1489 ~ 1491

- 16 Hansen F K, Ugelstad J. *Journal of Polymer Science*, 1978, 16: 1953 ~ 1979
- 17 Goodall A R, Wilkinson M C, Hearn J. *Journal of Polymer Science*, 1977, 15: 2193 ~ 2218
- 18 Munro D, Goodall A R, Wilkinson M C, Randle K, Hearn J. *J Colloid Interface Sci*, 1979, 68: 1 ~ 13
- 19 Chen W Y, Andrade D. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 110: 268 ~ 273

PREPARATION OF MONO-DISPERSED COLLOIDS OF P(ST-MMA-SPMAP) BY SOAP-FREE EMULSION COPOLYMERIZATION

YANG Linghu, CONG Hailin, CAO Weixiao

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The mono-dispersed colloids of poly(styrene-methyl methacrylate-3-sulfopropyl methacrylate, potassium salt) P(St-MMA-SPMAP) were prepared with soap-free emulsion copolymerization using a one-step or two-step method. The particle size decreases with increasing the SPMAP amount mainly due to the formation of more nucleus at higher concentration of SPMAP. Although homogeneous latex with narrow particle size dispersion can be obtained with the one-step method, the colloids prepared with this method are difficult to use in preparation of colloidal crystals because of heavy aggregation of the colloids. The two-step method can resolve this problem, the colloids prepared do not show any aggregation and are suitable to the preparation of colloidal crystals. A homogeneous nucleation is realized when the concentration of water-soluble monomer, SPMAP, is less than $17\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-1}$. If 3-sulfooctyl-methacrylate, sodium salt (SOMAS) is used instead of SPMAP the mechanism of the emulsion polymerization becomes rather complex, because the SOMAS will play a role of emulsion agent and in this case the mono-dispersed colloids are difficult to be prepared. In this article the preparation of poly(styrene-methyl-methacrylate-3-sulfooctyl-methacrylate, sodium salt) P(St-MMA-SOMAS) colloids using a one-step method is also reported preliminary.

Key words Soap-free emulsion polymerization Mono-dispersed colloids Sulfo-containing monomers One or two-step method