

·研究简报·

无乳化剂乳液聚合法合成单分散大粒径高分子微球的研究*

朱世雄 杜金环 金熹高 陈柳生**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 无乳化剂乳液聚合, 单分散, 均相成核, 低聚物胶束

微米级大粒径单分散高分子微球在标准计量、情报信息、分析化学等许多领域都有广泛的应用前景^[1]. 在临床检验和诊断、免疫技术、细胞学研究以及血液循环等生物医学领域中也发挥了极大的作用, 形成了所谓“免疫微球”的新领域^[2]. 在微球的各种特性中, 影响其应用的重要因素是微球的尺寸、分散性及形态等, 因此对微球的尺寸和均匀性的控制显得十分重要. 另一方面, 随着人们对环境保护的日益重视, 有力地推动了对无乳化剂乳液聚合的研究, 应用范围也日益扩大. 特别是近年来, 无乳化剂乳液聚合物, 产品在高技术领域的应用已显示其重要意义.

所谓无乳化剂乳液聚合(Emulsifier-free emulsion polymerization), 即指完全不含乳化剂或仅含少量乳化剂的乳液聚合, 但少量乳化剂所起的作用与传统乳液聚合完全不同, 它是六十年代逐渐发展起来的一种聚合方法. 无乳化剂乳液聚合和传统的乳液聚合方法相比, 具有以下几个突出优点. 1. 无乳化剂乳液聚合所制备的乳胶粒子具有粒子表面比较“洁净”的特点, 它避免了传统乳液聚合中乳化剂带来的许多弊端, 如乳化剂消耗大, 不能完全从聚合物中除去从而影响产品纯度及性能等. 而无乳化剂乳液聚合仅需加入电解质(如 NaCl)、依靠引发剂残基或依靠单体、极性基团在微球表面形成带电层即可使乳液稳定. 2. 无乳化剂乳液聚合所制备的聚合物微球的主要特点是单分散性, 微球尺寸较常规乳液聚合的大. 制备单分散大粒径聚合物微球的传统方法是 Ugelstad^[3]等人提出的种子聚合法, 以及分散聚合法^[4]. 但种子聚合法对溶剂体系的选择要求严, 反应时间长, 反应条件不易控制. 分散聚合法是七十年代发展起来的一种制备单分散大粒径聚合物微球的有效方法, 但该方法需要借助分散稳定剂使乳液稳定, 而且分散介质大部分为有机溶剂, 环境污染问题不容忽视.

目前文献报道无乳化剂乳液聚合制备的高分子微球粒径均在 $1\mu\text{m}$ 以下^[5], 对于粒径为 $1\mu\text{m}$ 左右或大于 $1\mu\text{m}$ 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微粒报道较少. 本文的目的就是通过改进无乳化剂乳液聚合的配方和条件, 以高纯水为反应介质, 过硫酸钾为引发剂, 氯化钠为离子强度调节剂, 获得了大于 $1\mu\text{m}$ 的单分散聚苯乙烯(PSt)和 PMMA 微球, 并在相同的反应条件下将它们的聚合过程进行对比和讨论.

1 试剂

苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA), 北京化学试剂厂, 化学纯, 均减压重蒸后使

* 1997-07-21 收稿; 1997-10-24 修稿; 国家自然科学基金资助项目(59673025); ** 通讯联系人

用;氯化钠(NaCl),北京化学试剂厂,分析纯,直接使用;过硫酸钾(PSP),北京化学试剂厂,分析纯,经氯仿-甲醇重结晶;实验所用水为二次蒸馏水再经离子交换树脂(BIO-RAD 501-X8)纯化的去离子水,其电导率为 $5 \times 10^{-7} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2 无乳化剂乳液聚合体系

聚合体系的基本组成见表 1,在所进行的所有系列研究中,均以表 1 为基础,改变其中一个组份用量而保持其它组分用量不变。

Table 1 Prescription of emulsifier-free polymerization of methyl methacrylate and styrene

Composition	Weight
Monomer	4.0g
NaCl	0.06g
PSP	0.03g
Water	40g

3 聚合物乳胶颗粒的合成、纯化及粒径的测定

所有的聚合反应均在 100mL 装有回流冷凝管、搅拌、导气及加料装置的四口瓶中、油浴恒温 54°C 和氮气保护下进行。先后加入 36mL 去离子水和 NaCl,溶解后,恒温 10min,加入单体,继续恒温 10min 后,加入脱氧的 PSP 水溶液,进行聚合反应。反应 24h 后,冷却至室温,得到稳定的聚合物乳液。聚合物乳液用离心法纯化,离心过程中反复更换去离子水以除去 NaCl 及未分解的 PSP 等,当离心液的电导率与去离子水的电导率十分相近时,可以认为纯化已经完全。经纯化的乳液用蒸馏水稀释到浓度介于 $0.01 \sim 0.05 \text{g/mL}$,取几滴在无尘的空间里自然干燥,用扫描电镜(S-530SEM)观察颗粒形态,然后用 MGA-11 图象分析仪测出平均粒径 d 、粒径分布和标准偏差(sd)。分散系数 D 按下式计算: $D = sd/d$ 。

4 聚合物微球粒径分布的测定

无乳化剂乳液聚合制备的高分子微球尺寸 d 与聚合反应参数的关系,Goodwin 提出了一个经验公式^[6]:

$$\lg d = a \lg[I] + b \lg[M] - c \lg[P] + e/T + f$$

式中 $[I]$ 、 $[M]$ 、 $[P]$ 、 T 分别为离子强度、单体浓度、引发剂浓度和反应温度; a 、 b 、 c 、 e 和 f 分别为相应的系数,决定于聚合体系。本工作中,我们分别研究了上述因素对 PMMA 与 PSt 微球尺寸的影响,并在下面进行了比较和讨论。

从聚合物微球粒径分布曲线可以直接得出微球粒径的分布情况。我们制得的 PMMA 和 PSt 微球典型的电镜照片如图 1 所示,它们的粒径分布直方图见图 2。以上结果算出两种微球的平均粒径分别为 $1.06 \mu\text{m}$ 和 $1.57 \mu\text{m}$ 。由图可见,所得的聚合物微球粒径分布很窄,分散系数分别为 2.31% 和 2.75%,曲线经拟合符合高斯分布。

5 离子强度对粒径的影响

PMMA 和 PSt 在 54°C 聚合时离子强度与聚合物微球粒径的关系如图 3 所示。图中曲线分别符合下列直线方程:

$$\text{对于 PMMA: } \lg d = 0.337 \lg[I] + 3.67$$

$$\text{对于 PSt: } \lg d = 0.257 \lg[I] + 3.60$$

本文离子强度 I 的值根据公认的经典公式 $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ 计算所得,式中 C_i 代表第 i 种离子的浓度(mol/L), Z_i 代表第 i 种离子所带单位电荷的个数。由图可以看出,离子强

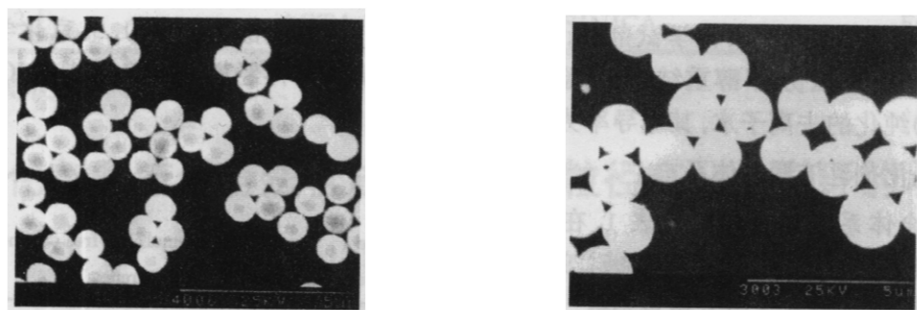


Fig. 1 Typical SEM photographs of PMMA(left) and PSt(right) latex particles

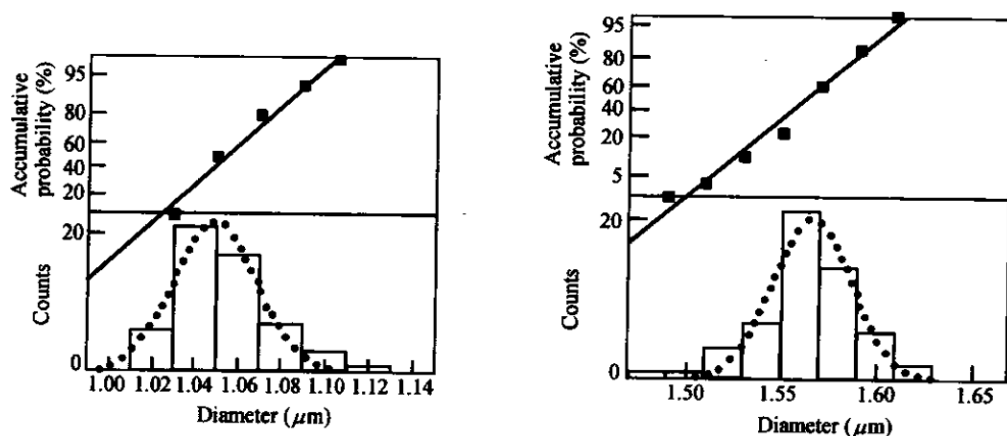


Fig. 2 Histogram curves of PMMA (left) and PSt (right) latex particles

度的改变可以显著地改变无乳化剂乳液聚合物微球粒径. 对于 MMA 和 St 两种单体, 增大离子强度都可以增大微球的粒径. 因此聚合体系的离子强度是控制聚合物微球粒径十分重要的因素. 原因是随着离子强度的增大, 颗粒间静电排斥力下降, 体系变得不稳定, 使之彼此聚集而形成更稳定的大颗粒. 因此, 在温度、单体浓度、引发剂浓度均恒定的条件下, 微球的粒径主要决定于离子强度. 由于 MMA 的极性比 St 大, 因此 NaCl 对 PMMA 微球电荷密度的减小程度比对 PSt 微球要大一些, 所以 PMMA 曲线的斜率比 PSt 曲线的斜率稍大, 表明对于亲水性单体, 离子强度的改变对微球粒径的影响稍大.

6 单体浓度对粒径的影响

保持温度、离子强度、引发剂浓度条件恒定, 当改变单体浓度时, 其对粒径的影响如图 4 所示. 曲线符合下列直线方程:

$$\text{对于 PMMA: } \lg d = 0.509 \lg [M] + 3.13$$

$$\text{对于 PSt: } \lg d = 0.437 \lg [M] + 3.25$$

从图可以看出, 微球颗粒的大小随着单体浓度的增大而增大. 因此改变聚合单体的浓度也是改变微球粒径一种有效的途径. 这可理解为随着单体浓度的增加, 反应介质对起始生成的“微球核”的溶解性增加, 从而使聚合物颗粒数变少, 使粒径增大; 另一方面, 单体浓度增加, 反应速度加快, 在相同时间生成较大粒子. 在无乳化剂乳液聚合条件下, 乳液体系主要

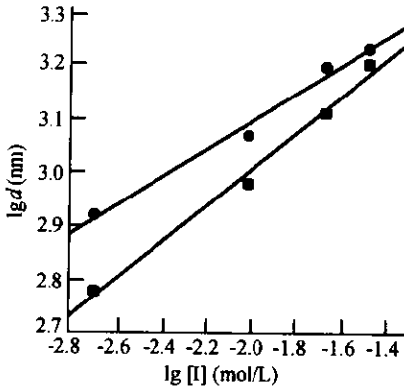


Fig.3 Effect of ionic strength on latex particle size of PMMA(■) and PSt(●)

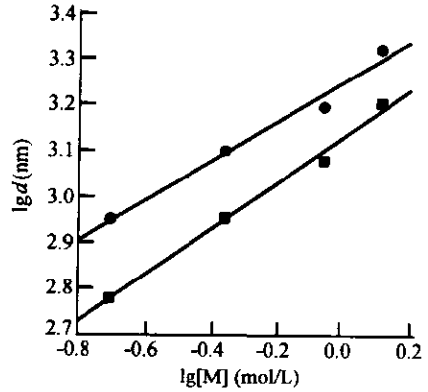


Fig.4 Effects of monomer concentration on particle size of PMMA(■) and PSt(●)

依靠结合在大分子链末端且分布于粒子表面的电解质及引发剂残基 SO_4^- 电荷而稳定. 当 $[\text{M}]$ 增加时, 体系中的聚合物含量增大, 当引发剂浓度不变时, 使单体质量乳胶粒所能结合的电荷密度下降. 为了维持乳液体系的稳定, 粒子只有通过增大粒径而降低比表面积, 从而增加其表面电荷密度, 使体系趋于稳定, 这可根据它们的极性及其在水中的溶解度差别 (45°C 时 MMA 与 St 在水中的溶解度分别为 0.15mol/L 、 0.0026mol/L) 进行解释, PMMA 曲线的斜率比 PSt 曲线的斜率略大, 同样表明单体浓度的改变对 PMMA 微球粒径影响较 PSt 稍大, 但从实验结果看其影响是很有限的.

7 引发剂对微球粒径的影响

保持温度, 单体浓度, 离子强度等条件恒定, 考察引发剂浓度对 PMMA 微球粒径的影响, 其结果如图 5 所示. 曲线符合下面的直线方程:

$$\lg d = -0.229[\text{P}] + 2.44$$

从上图可以清晰地看出, 随着引发剂浓度的减小, 微球粒径逐渐增大. PSP 在体系中起着双重作用, 一是随着其浓度的减小, 自由基生成速率相应减小, 同时结合于大分子链末端的 SO_4^- 数量减小, 有利于生成产物的粒径增大; 二是其浓度的减小也同时减小了离子强度, 从而导致粒径减小. 从本实验范围的结果来看, 第一种因素占主导地位.

自从 1965 年 Matsumoto 和 Ochi^[7] 用无乳化剂乳液聚合方法制备了单分散的聚合物微球以来, 人们便对无乳化剂乳液聚合机理进行了不少探讨, 形成了“均相成核”^[8,9] 及“低聚物胶束”^[9] 等理论. 与传统的乳液聚合相比, 无乳化剂乳液聚合的粒子的形成机理以及颗粒得以稳定的条件完全不同. 对

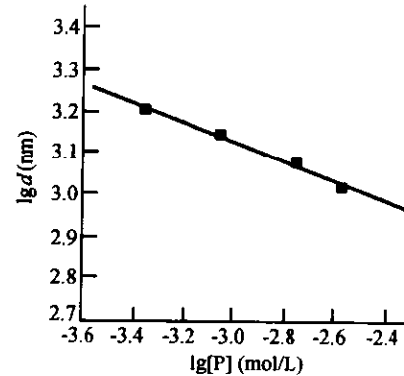
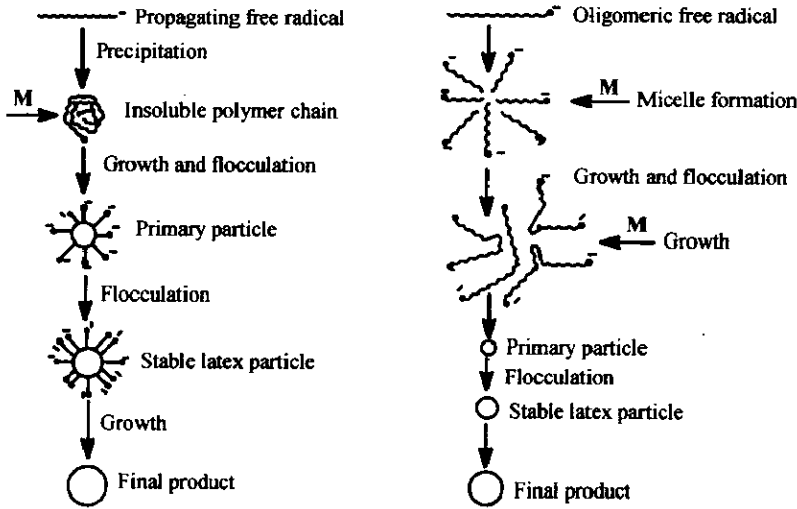


Fig.5 Effects of initiator concentration on PMMA particle size

于象 MMA 这种水溶性比较大的单体, Fitch^[8]等人认为单体分子在水中由引发剂引发聚合, 链增长速度比较快, 当生成的聚合物分子量达到某一临界值时, 即从水相中析出, 形成初始乳胶粒子. 由于这些粒子表面电荷密度比较低, 粒子之间静电排斥力不足以使粒子稳定, 便相互聚集, 直至生成稳定的乳胶粒子; 同时, 乳胶粒子被单体溶胀, 进行增长反应. 这种成核机理可用示意图 1^[10]表示. Aerial^[11]等人发展了 Fitch 的“均相成核”理论, 他们认为每个超过临界尺寸的增长自由基及“死”聚物均形成新的颗粒; 形成的聚合物粒子稳定而不发生凝聚; 整个聚合物颗粒的体积增长通过三个步骤实现: (1)新颗粒的生成; (2)增长自由基进入聚合物颗粒; (3)颗粒内的增长反应.



Scheme 1 Schematic representation of homogeneous phase nucleation (left) and oligomer micelle nucleation (right)

对于象 St 这种亲水性比较弱的单体在水相中聚合时, Goodall^[10]等人认为引发速度比链增长速度快, 生成大量具有表面活性的大分子自由基, 它们在水相中可形成低聚物胶束. 起初这些胶束比较稳定, 当单体分子或链增长自由基扩散到胶束中进行反应时, 颗粒体积增大, 表面密度下降, 颗粒变得不稳定, 彼此发生聚集, 直至生成稳定的粒子, 其成核机理可用示意图 1^[10]表示. 他们发现, 聚合初期的 GPC 曲线在分子量为 1000 左右有一明显的不连续区, 经分析认为, 这是由胶束成核引起的. 从本工作的结果可以看出, 影响 PMMA 和 PSt 微球尺寸的因素主要为介质中的离子强度、引发剂浓度及单体的浓度等, 但由于 MMA 和 St 在水相中的溶解度不同, 在相同的实验条件下, 这些因素对 PMMA 最终微球粒径的影响较 PSt 稍大一些是由于上述不同的成核机理所致. 在此基础上, 成功地合成了大尺寸, 单分散的 PMMA 和 PSt 微球.

REFERENCES

- 1 Vanderhoff J W. *Org Coatings Plastics Chem*, 1964, 24(2):223~228
- 2 Ma Liren(马立人). *Shanghai Immunological Magazine(上海免疫学杂志)*, 1982, 21(1):59~62
- 3 Ugelstad J. *Adv Colloid Interface Sci*, 1980, 13:101~110
- 4 El-aasser M S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1993, 31:1393~1401
- 5 Aslamazova T R. *Progress in Organic Coatings*, 1995, 25:109~116
- 6 Goodwin J W, Hearn J, Ho C C. *Colloid Polym Sci*, 1974, 252:464~471
- 7 Matsumoto T, Ochi A. *Kobunshi Kagaku*, 1965, 22:481~485
- 8 Fitch R F, Prenosil M P, Sprick K J. *J Polym Sci, Part C*, 1969, 27:95~118
- 9 Hansen F K, Ugelstad J. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1978, 16:2074~2083
- 10 Goodall A R, Wilkinson C, Hearn J. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1977, 15:2193~2218
- 11 Arai M, Arai K, Saito S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1979, 17:3655~3665

MONODISPERSED POLYMER PARTICLES WITH MICRON-SIZE BY EMULSIFIER-FREE EMULSION POLYMERIZATION

ZHU Shixiong, DU Jinhuan, JIN Xigao, CHEN Liusheng

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Micron-size Monodispersed polymethyl methacrylate (PMMA) and polystyrene (PSt) latices were synthesized by emulsifier-free emulsion polymerization in single-step. By suitable variation of the ionic strength, the monomer concentration, or the initiator concentration in the aqueous phase, the final particle sizes of PMMA and PSt ranged from 0.6 μm to 1.8 μm , and from 0.8 μm to 2.2 μm , respectively, with the distribution coefficient of particle size below 5%. (The mean diameter of latex particles increased with increasing the ionic strength and monomer concentration. On the contrary, it decreased as the initiator concentration increased for PMMA system. Therefore, a combination of low initiator, high ionic strength and high monomer concentration is expected to result in larger size particles and narrower size distribution than ordinary emulsion polymerization.) The effects of the ionic strength and the monomer concentration in the emulsifier-free emulsion polymerization on the particle size are slight but significant for PMMA system versus PSt system under the same conditions. This is explained by the different nucleation mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization of MMA and St.

Key words Emulsifier-free emulsion polymerization, Monodisperse homogeneous phase nucleation, Oligomer micelle