

## 分散聚合制备粒度均匀的聚甲基丙烯酸 环氧丙酯微球\*

赵中璋 杨树明 杨彦果 田秀兰 苏天升\*\*

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘 要** 文中描述了粒度均匀的聚甲基丙烯酸环氧丙酯微球的制备,所采用的是分散聚合方法,系统地研究了溶剂体系、单体浓度、引发剂类型与浓度、稳定剂用量、反应温度等各种聚合参数,对聚合产物粒度及其分散性的影响.在优化反应条件的基础上,制备出了微米级( $1\sim 8\mu\text{m}$ )粒度均匀性基本呈现单分散的聚合物微球.

**关键词** 聚甲基丙烯酸环氧丙酯,聚合物微球,颗粒度均匀,分散聚合

微米级颗粒度均匀的聚合物微球,作为功能高分子材料,在分析化学、生物化学、免疫医学、标准计量以及某些高新技术领域中有着广泛的用途,因而对这类树脂的研究越来越受到重视.目前,用于制备颗粒均匀树脂的方法主要包括无乳化剂乳液聚合<sup>[1]</sup>,微重力下的种子乳液聚合<sup>[2]</sup>,种子溶胀聚合<sup>[3,4]</sup>以及有机介质中的分散聚合<sup>[5~10]</sup>等.不同原理的制备技术各有其特点,相比较而言,分散聚合比其它方法更为简单,可以一步获得微米级粒度均匀的产品,并且适用于不同类型单体的聚合.目前分散聚合方法主要用于聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等类型聚合物微球的制备.

颗粒度均匀的聚甲基丙烯酸环氧丙酯(PGMA)微球是一种富含环氧基的功能高分子材料,既具备特定的物理结构,又有良好的化学反应性能,所以对这类树脂及其制备方法的研究是有意义的.文献[11]中曾介绍过以PS胶乳为种子,用种子溶胀聚合法制备交联的PGMA树脂.该方法虽然能得到均匀的微球,但包含在聚合产物中的种子组份一般是难以完全除掉的.

本文利用分散聚合方法,制备出了粒径在 $1\sim 8\mu\text{m}$ 范围内,其颗粒均匀性基本呈现单分散的PGMA微球,系统地研究了溶剂体系、单体浓度、引发剂种类和浓度、稳定剂用量、反应温度等各种聚合参数,对聚合产物粒度及其分散性的影响,并获得了优化的合成条件.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)和甲基丙烯酸乙二醇双酯(EDMA)(苏州安利化工厂,工业纯)经减压蒸馏后低温保存.偶氮二异丁腈(AIBN)和过氧化苯甲酰(BPO)(北京化工

\* 1997-11-08 收稿,1998-04-01 修稿;国家自然科学基金资助课题;\*\* 通讯联系人

厂,化学纯)经重结晶后保存.聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(K<sub>30</sub>,中国医药总公司,试剂纯),甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、二氧六环和甲苯(北京化工厂,分析纯).

## 1.2 PGMA 微球的制备

本项实验采用的是分散聚合方法,其单体为 GMA,引发剂为 AIBN 或 BPO,稳定剂为 PVP,反应介质为一元醇或这类醇与甲苯等其它溶剂组成的混合物.合成实验的基准原料配比是:单体、引发剂和稳定剂分别为上述总体原料量的 10wt%、0.3wt%、1wt%,乙醇与甲苯的比例为 8/2(V/V).将称量好的原料加入到 100mL 玻璃反应瓶中,使其充分溶解并通氮气除氧.然后置反应瓶于带有旋转和加热装置的设备上,于 70℃ 下聚合 24h.反应结束后,用沉降方法除去溶剂,并用乙醇充分洗涤,即可得到颗粒分布基本呈现单分散的 PGMA 微球.不同原料配比和不同合成条件的实验,均以上述的基准实验为参照.

## 1.3 PGMA 微球的表征

所合成 PGMA 微球的颗粒大小与表现形态,可直接用光学显微镜和扫描电镜(SEM)进行观测.粒径分布可用 SEM 图像进行统计,并按下式求得微球的平均粒径( $\bar{d}$ )和分散系数( $\epsilon$ ):

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^n d_i / n \quad (1)$$

$$\epsilon = \left[ \sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2 / (n - 1) \right]^{1/2} / \bar{d} \quad (2)$$

式中  $d_i$  和  $n$  分别为所测微球的直径( $\mu\text{m}$ )和数目.

# 2 结果与讨论

分散聚合可认为是一种特殊类型的沉淀聚合.在反应之前,单体、引发剂和稳定剂都溶于有机介质中,成为均相体系.聚合过程基本上可分为如下几个阶段:反应开始,引发剂分解产生自由基,引发单体聚合.当反应生成的齐聚物链长达某一临界值时,就独自或相互聚结成核,并从介质中析出.这些核又相互聚结而形成聚合物粒子,与此同时也吸附稳定剂以及稳定剂与聚合物链所生成的接枝共聚物(本文以 PVP-g-PGMA 的形式表示),使其颗粒得以稳定.在颗粒成长阶段聚合物粒子将继续吸收介质中的单体与齐聚物,捕获游离的核,并在颗粒内部聚合而使其粒径逐渐增大,直至反应结束.在分散聚合中,从成核聚结到聚合物粒子形成,是反应体系由均相到非均相的转变时期.此阶段虽然持续时间很短,但却决定了整个体系中所形成聚合物的颗粒数目.而这一数目在随后的反应中应当保持不变,才能最终获得粒度均匀的产品.所以对于相关反应参数的研究,将主要围绕着这一关键环节进行.

## 2.1 反应温度的影响

实验证明,如果保持其它条件不变,在 55~75℃ 的温度范围内,反应最终产物 PGMA 的粒径是随着温度的升高而增大(见图 1).温度过低聚合反应将难以引发,温度过高将会使聚合物的颗粒均匀性变差.一般认为,随着反应温度的升高,将会使得引发与聚合速率加快,进而成核速率也加快,核浓度提高;介质对聚合物的溶解度提高,聚合物的临界链

长增加;体系的粘度降低,核的扩散速度和相互碰撞几率增大;体系中 PVP 和 PVP-*g*-PGMA(后者所连接的 PGMA 链长变短)的稳定保护作用降低.上述作用将是互相影响、互相制约和补偿,共同作用的结果是,在一定范围内,随着反应温度的升高,体系中由核聚结所形成聚合物粒子的体积趋向于增大,而粒子数目相对减少,最后导致聚合产物的粒径变大.

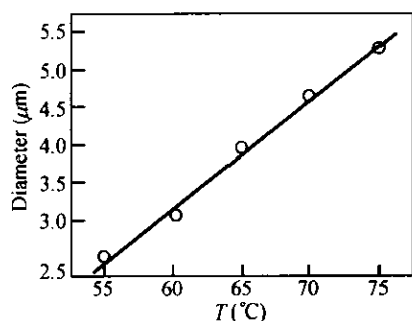


Fig. 1 Effect of temperature on PGMA particle size  
[GMA] = 10wt%; [AIBN] = 0.3wt%;  
[PVP] = 1.0wt%; [Toluene/Ethanol] = 10/90  
(V/V)

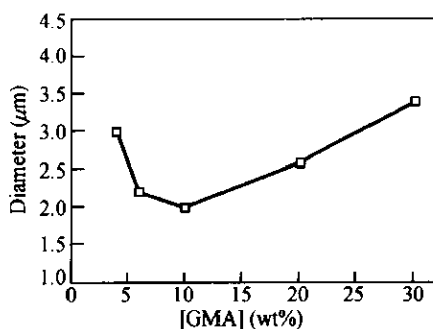


Fig. 2 Effect of GMA concentration on PGMA particle size  
[PVP] = 1wt%; [Toluene/Ethanol] = 0/100;  
[AIBN] = 3wt%;  $T = 70^\circ\text{C}$

## 2.2 单体浓度的影响

图2表明了给定条件下,单体 GMA 的起始浓度对最终产物 PGMA 粒径的影响.可以看出,当单体浓度约为 10wt% 时,产物的粒径最小,在这个最小值两边的变化趋势则完全相反.此现象与文献所报道 PMMA 微球的分散聚合结果基本一致<sup>[7]</sup>.在分散聚合过程中,随着单体浓度增加,一方面体系中所形成的聚合物粒子数目趋向于增加;另一方面反应体系中的连续相(包括介质以及溶于介质中的单体等组分),对于聚合物链的溶解性增强,聚合物临界链长增加,结果导致核聚结所形成聚合物粒子的数目趋于减少.上述两个方面,前者属于一般性的变化规律,而后者在单体浓度较高的范围内的影响作用尤为显著,所以在图中的曲线出现了转折.此外从体系的稳定保护作用来看,随着单体浓度的增加,由聚合物链所形成 PVP-*g*-PGMA 的量一般也会增多,稳定保护作用增强;然而当单体浓度大到一定程度后,如前所述,由于体系中连续相溶解性显著增强,而使稳定剂的保护作用降低.显然稳定作用对于体系中形成聚合物粒子数目来说,前者趋于增多,后者则趋于减少.分散聚合的最后一步是颗粒成长阶段,此时体系中聚合物粒子数目已被确定,所以最终产物的粒径必然随单体浓度的增加而增加.实验表明,单体浓度应控制在 30wt% 以内,浓度过高将会导致次级颗粒的产生与成长.

## 2.3 引发剂浓度的影响

本实验使用了 AIBN 和 BPO 两种常用的自由基引发剂,并在不同组分介质中考察了它们的用量对于合成产物 PGMA 粒径的影响(见图3).可以看出,随着浓度的增大,两种引发剂都使产物粒径也随之增大;在同一种介质中使用分解速度不同的引发剂,或在组分不同的介质中使用同一引发剂,所得聚合产物的粒径均有很明显的差异.在聚合过程中,

引发剂浓度增大,聚合速率加快,成核与核聚结速率也加快,使体系中形成聚合物粒子的数目趋于增多.然而随着引发剂浓度的增大,生成聚合物的分子量将减小,聚合物在连续相中的溶解度增加,又会导致体系中形成聚合物粒子的数目降低;同时体系中所生成的 PVP-g-PGMA,因其 PGMA 端链变短而溶解性增强,稳定保护作用下降,也会使得形成聚合物粒子的数目降低.总的看来,后面所述的影响作用已占据优势,所以最终产物粒径随引发剂浓度的增大而增大.

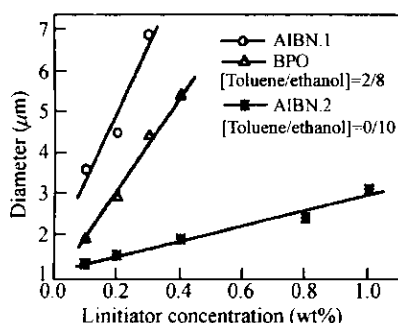


Fig. 3 Effect of initiator concentration on PGMA particle size

[PVP] = 1wt%; [GMA] = 10wt%;  $T = 70^{\circ}\text{C}$

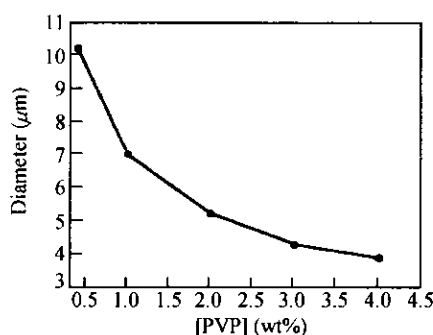


Fig. 4 Effect of PVP concentration on PGMA particle size

[GMA] = 10wt%; [Toluene/Ethanol] = 2/8 (V/V); [AIBN] = 0.3wt%;  $T = 70^{\circ}\text{C}$

## 2.4 稳定剂用量的影响

分散聚合常用的稳定剂如 PVP 等,一般都是可溶于反应介质,并在分子链上带有活泼氢的高分子物质.这类高分子除了可以直接保护聚合体系的稳定性之外,还可以在反应中与聚合物链生成小量的树枝状或梳状的接枝共聚物,而后者像表面活性剂一样,对聚合物颗粒的稳定保护作用更为有效.

图 4 表明,在其它条件保持不变的情况下,稳定剂 PVP 浓度对最终产物 PGMA 粒径的影响.在分散聚合过程中, PVP 的用量加大,对体系的保护作用增强,同时生成 PVP-g-PGMA 的数量也会增加,更有助于提高体系的稳定性.此外随着 PVP 浓度的增加,连续相的粘度也会增加,核聚结速率将减小.所以共同作用的结果使体系中形成的聚合物粒子数目增加,导致最终产物的粒径减小.在分散聚合中,稳定剂的用量过低,将使分散体系得不到充分的保护,聚合物颗粒容易发生粘结;稳定剂的用量过高,则因体系粘度过大,将会阻碍成核与核聚结,乃至影响颗粒的生长.

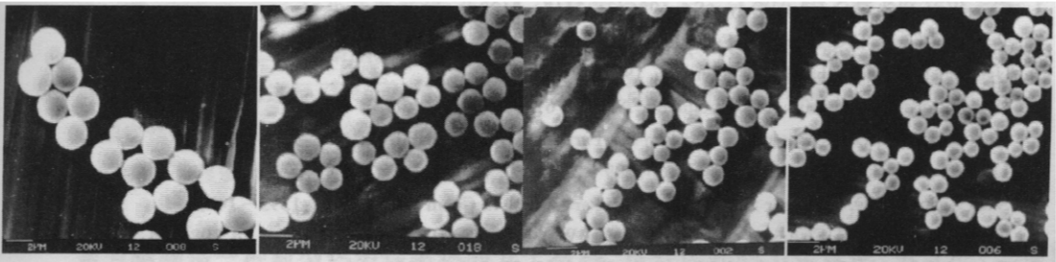
## 2.5 反应介质的影响

在分散聚合中,选择反应介质的基本原则是,它对单体、引发剂和稳定剂都能溶解,而对聚合产物则要求不能溶解.目前,用于制备 PS、PMMA 等类型聚合物微球的反应介质,大都是某些醇类或醇类和其它组分的混合物.反应介质的组成与性质不同,将会直接影响体系的相转变过程,进而影响聚合产物的粒度与其分散性.

本实验选择了一系列一元醇(包括甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇和正戊醇,以及异丙醇、异丁醇和异戊醇等)作为介质,进行了考察.图 5 所给出的扫描电镜图像,是用从甲醇到正

丁醇作为介质得到的结果,而继之其后的正戊醇也同样在此变化范围内.可以看出,在其它条件保持不变的情况下,随着正构醇类介质的碳原子数从1增加到5,聚合产物的粒径明显趋于减小,而颗粒均匀性基本仍能保持.实验还表明,以异构醇为介质,比使用相应正构醇所得到的产物粒径要大些,但变化的趋势是基本一致的.导致上述结果的原因,主要是由于介质对聚合物溶解性的变化以及介质粘度的变化,影响了体系经相转变所产生聚合物粒子的数目.

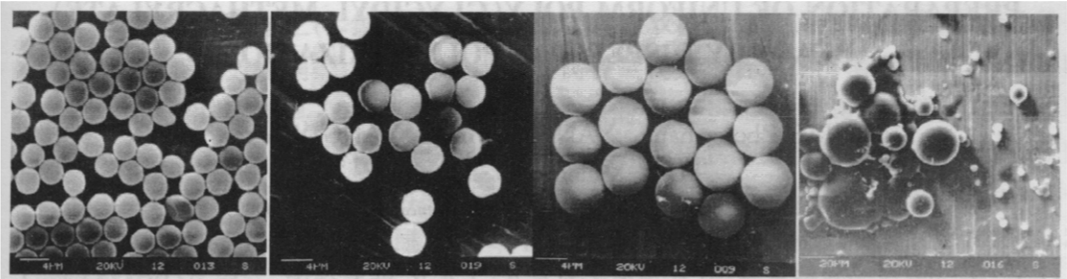
另外,还考察了在醇类介质中添加不同溶剂的影响作用.图6所给出的扫描电镜图



A: Methanol as medium      B: Ethanol as medium      C: 1-Propanol as medium      D: 1-Butanol as medium

Fig. 5 Effect of different alcohols on PGMA particle size.

[PVP] = 1wt%; [GMA] = 10wt%; [AIBN] = 0.3wt%; T = 70℃



A: [Toluene/Ethanol] = 5/95      B: [Toluene/Ethanol] = 15/85      C: [Toluene/Ethanol] = 25/75      D: [Toluene/Ethanol] = 30/70

Fig. 6 Effect of different volume ratios of [Toluene/Ethanol] on PGMA particles.

[GMA] = 10wt%; [AIBN] = 0.3wt%; [PVP] = 1wt%; T = 70℃

Table 1 Preferred condition for preparing uniform PGMA beads

|                                 |             |             |
|---------------------------------|-------------|-------------|
| Particle diameter(μm)           | 1.0~2.5     | 2.5~8       |
| Particle dispersion coefficient | 0.02~0.04   | 0.02~0.05   |
| GMA concentration(wt%)          | 10~25       | 10~25       |
| AIBN concentration(wt%)         | 0.1~0.3     | 0.1~0.5     |
| PVP concentration(wt%)          | 1.0~5.0     | 0.5~2.0     |
| Toluene/ethanol(V/V)            | 0/100~10/90 | 10/90~25/75 |
| Reaction temperature(℃)         | 70          | 70          |

像,表示在乙醇中配加不同比例甲苯作为反应介质的实验结果.可以看出,随着介质中甲苯比例的增高,在一定范围内聚合产物的粒径将随之而增大,当甲苯比例增至30V/V%时,已得不到单分散产物.这显然是由于甲苯的加入,使介质的溶解性增强,进而影响了聚合物的临界链长和体系的稳定性所致.如果在乙醇中配加不同比例的二氧六环,得到的产

物粒径要比使用甲苯略大一些,分布也较宽些,而变化趋势基本一致。

## 2.6 反应条件的优化

以上述实验结果为基础,选择乙醇或乙醇/甲苯为介质、AIBN 为引发剂、PVP 为稳定剂,通过优化反应条件,可以制备出  $1\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$  颗粒基本呈单分散的 PGMA 微球。表 1 给出了优化条件的适应范围以及相应聚合产物的粒度参数。

## REFERENCES

- 1 Chiu W Y, Shih C C. *J Appl Polym Sci*, 1986, 31: 2117~2128
- 2 Vanderhoff J W, El-Aasser M S, Sudol E D. *Polym Prepr*, 1987, 28(2): 455~456
- 3 Ugelstad J, Mfutakamba H R. *J Polym Sci*, 1985, 72: 225~240
- 4 Ogino K, Sato H, Tsuchiys K. *J Chromatogr A*, 1995, 699: 59~66
- 5 Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. *J Polym Sci, Part-A: Polym Chem Ed*, 1994, 32: 1087~1100
- 6 Lok K P, Ober C K. *Can J Chem*, 1985, 63: 209~216
- 7 Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. *J Polym Sci, Part-A: Polym Chem Ed*, 1993, 31: 1393~1402
- 8 Tseng C M, Lu Y Y, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci, Part-A: Polym Chem Ed*, 1986, 24: 2995~3007
- 9 Paine A J, Lnyes W, McNulty J. *Macromolecules*, 1990, 23: 3104~3109
- 10 Paine A J, Lnyes W, McNulty J. *Macromolecules*, 1990, 23: 3109~3117
- 11 Smigol V, Svec F. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46: 1439~1448

## PREPARATION OF UNIFORM POLY(GLYCIDYL METHACRYLATE) BEADS BY DISPERSION POLYMERIZATION

ZHAO Zhongzhang, YANG Shuming, YANG Yanguo,  
TIAN Xiulan, SU Tiansheng

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

**Abstract** The paper presents the preparation of poly(glycidyl methacrylate)(PGMA) beads approaching to monodisperse particle size in diameter from 1 to  $8\mu\text{m}$  by using dispersion polymerization. The dispersion medium used is certain alcohols or mixtures of alcohols with other solvents, the initiator is azo-bis-isobutyronitrile or benzoyl peroxide, the stabilizer is poly(vinyl pyrrolidone). The effects of various polymerization parameters on particle size of reaction products were systematically investigated. The experimental results show that particle diameter of PGMA beads is increased with increase of reaction temperature, initiator concentration and medium solvency, and the diameter tends to decrease with increase of stabilizer concentration within the limits of particle distribution. The dependence of PGMA particle size on monomer concentration is a reversed parabolic curve having a minimum of particle size at a monomer concentration of 10wt%. The proper conditions for preparing uniform PGMA beads of  $1\sim 8\mu\text{m}$  have been described in the report.

**Key words** Dispersion polymerization, Uniform particles, Poly (glycidyl methacrylate) beads, Particle size control