

· 研究简报 ·

相分离聚合法:

(I) 羧酸型共聚功能微球的合成*

王身国 蒋文辉 张晓琴
曾玉华 何树平 袁瑞红

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 相分离聚合、功能高分子微球、粒径窄分布、羧酸基

粒径在微米级、粒度分布窄的高分子微球具有十分广泛的应用^[1,2]。但是由于这样规格的微球正是在一般的悬浮聚合和乳液聚合的合成范围之外^[3,4], 而采用二步聚合法^[5]和种子聚合法^[6]则不是需要使用特殊的反应装置, 就是合成步骤十分繁复, 因此至今对于这样规格高分子微球的报道不多。

本文报道了采用相分离聚合法合成粒径在微米级、粒度分布窄, 且含有反应性羧基的功能高分子微球的研究结果。相分离聚合法的微球成形原理是随着单体的聚合、分子量长大, 所形成的大分子与反应体系的相容性逐渐变差, 以至最终分相析出而成球^[7]。此法与分散聚合法有一定的相似之处, 即亦采用了有机溶剂体系, 但差别是选用了单体的不良溶剂体系^[8], 并且反应是在静态条件下进行的, 因此反应装置十分简单。微球的合成步骤举例如下: 将单体甲基丙烯酸(MAA) 0.6g, 共聚单体醋酸乙烯酯(VAC) 3.0g, 交联剂二乙烯苯(DVB) 1.0g, 引发剂过氧化苯甲酰(BPO) 0.006g, 以及溶剂二甲基硅油

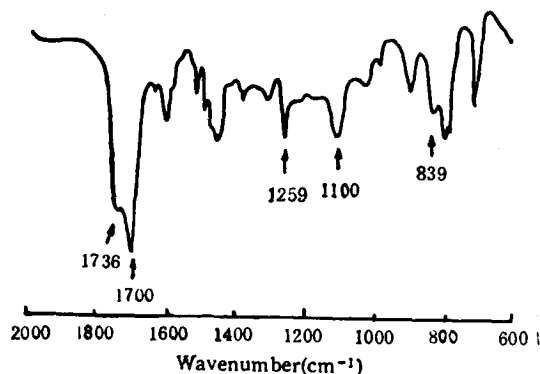


图1 微球的红外光谱图

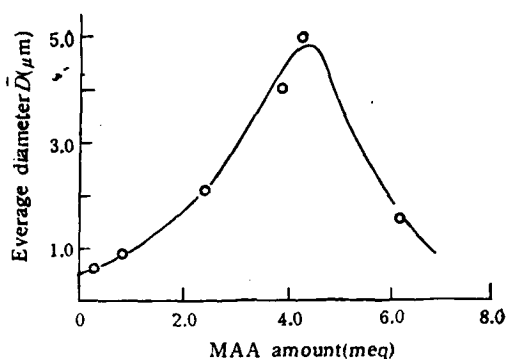


图2 MAA 对比对微球粒径的影响

其它组分重量比: VAC:DVB:BPO:IN-HS:IN-MS
= 2.0:1.8:0.006:3.0:1.

* 1991年6月18日收到

表 1 投料比同生成微球组成的关系

MAA 投料比 (%wt)	微球的红外吸收比 (I_{1700}/I_{839})
13	2.0
20	3.2
27	4.5

其它组分重量比: DVB:MMA:AIBN:IN-HS:IN-MS = 1.0:3.0:0.01:1.0:0.11

(IN-MS)0.11g 和羟基硅油 (IN-HS)1.0g 充分混溶, 然后将反应容器置于 65℃ 恒温浴中在静态下反应 10 小时。反应终了后离心分离产物微球, 并依次用苯、丙酮和蒸馏水进行洗涤, 最终得到净化的微球产物。

所生成微球的红外光谱图如图 1 所示。根据所存在的酯的特征吸收 (1259 和 1736 cm^{-1})、羧酸的特征吸收 (1100 和 1700 cm^{-1}) 以及二取代苯的特征吸收 (839 cm^{-1}), 表明微球包含了所有的单体组分。并且根据微球的羧酸基和二取代苯基的红外吸收强度比 (I_{1700}/I_{839}) 随着投料配比中 MAA 重量比的增加而增大(表 1), 表明了微球中羧酸基的含量可以有效地通过控制反应体系的单体组成比予以调节。

研究了反应体系的组成比以及反应条件对生成微球的粒径和粒度分布的影响。结果表明 MAA 对微球粒径有很大影响(图 2), 因此 MAA 的比例有一较佳范围, 高于或低于此比例就不易得到粒径较大的微球, 这是由于亲水性的单体 MAA 与油性的溶剂及其它单体组分间相容性有限所至。

比较了分别使用甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和 VAC 作为共聚单体对所生成微球形态的影响, 其中微球粒径是通过显微照相后测量所得。

平均粒径 $\bar{D} = \Sigma D/n$

$$\text{分散度 (PSD)} = \sqrt{\frac{\Sigma D^2 - (\Sigma D)^2/n}{n-1}}$$

式中 D 为粒径的测量值, n 为被测的粒子数。结果表明共聚单体对微球的分散度影响不大, 但对微球的粒径有一定的影响。用 MMA 为共聚单体时可以得到粒径较大的微球(表 2)。

表 2 共聚单体对微球形态的影响

共聚单体		引发剂		微球形态	
种类	配比 (g)	种类	配比 (g)	$\bar{D}(\mu\text{m})$	PSD
VAC	3.0	BPO	0.010	4.1	0.6
MMA				6.2	0.7
VAC	3.0	AIBN	0.007	5.4	0.8
MMA				6.8	0.6

其它组分重量比: DVB:MAA:IN-HS:IN-MS = 1.0:0.6:1.0:0.11

为了制备不溶不熔的高分子微球, 使用了 DVB 作为交联剂。但由于 DVB 的反应活性较高, 因此随着 DVB 用量的增加粒径虽有所增加, 但由于交联度的提高, 使粒核进

表 3 交联剂对生成微球形态的影响

DVB (g)	微 球 形 态	
	$\bar{D}(\mu\text{m})$	PSD
0.36	5.0	0.4
0.49	5.8	0.7
0.64	6.0	0.9
1.00	块状物	

其它组分重量比: VAC:MAA:BPO:IN-HS:IN-MS = 3.0:0.6:0.006:1.0:0.23

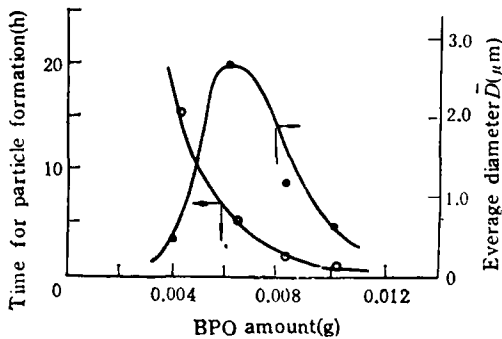


图 3 引发剂对微球形成速度及粒径的影响
其它组分重量比: VAC:MAA:DVB:IN-HS:IN-MS = 3.0:0.6:0.54:0.006:4.1。

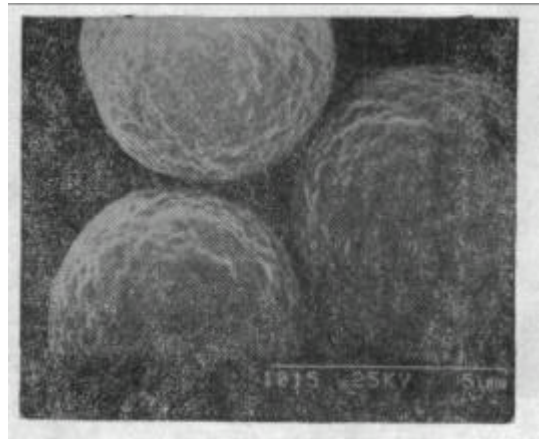


图 4 含-COOH 基的交联微球产物

表 4 聚合时间对微球形态的影响

聚 合 时 间 (h)	微 球 形 态	
	$\bar{D}(\mu\text{m})$	PSD
3.0	5.7	0.9
6.3	6.3	0.7
8.6	7.2	0.8
9.6	7.4	0.7
24.0	结块	

反应体系重量比: DVB:MAA:MMA:AIBN:IN-HS:IN-MS = 1.0:0.6:3.0:0.01:1.0:0.11。

一步吸收单体而长大变得困难,因此分散度变大,最终则只能生成由极小微粒集聚而成的块状产物(表 3)。

在研究引发剂影响时,采用了以反应体系从透明变为有混浊出现作为微球生成的标志,以体系出现混浊所需的时间来恒量微球形成速度的快慢,结果(图 3)表明随着引发剂用量的增加,微球的形成速度亦大大加快,但是要生成较大粒径的引发剂 BPO 用量为 0.006g。

在相分离聚合中,聚合温度和时间的控制十分重要。低于 50℃ 时反应难以进行,而温度过高又得不到大粒径的微球,因此反应温度以 65—75℃ 为宜。反应时间则以 10 小时为宜,反应时间太短,微球还尚未长大,而反应时间过长,则整个反应体系将结成一块而

得不到微球产物(表 4)。由此,在控制了适当的反应物组成比和反应条件后,可稳定地制备粒型圆、粒径在 $4-10\mu\text{m}$ 、粒度分布窄,含有 $-\text{COOH}$ 基团的交联高分子微球(图 4)。

参 考 文 献

- [1] 川口春马,现代化学,1985,(5),34
- [2] 川口春马,大久保政芳,口泽邦夫,丹下体吉,高分子,1987,(9),648
- [3] Wichterle O., *Ger. Pat.*, 66238
- [4] Vanderhoff J. W., Bradford E. B., *Polymer Colloids*, Edited by Fitch R. M., Plenum Press, New York, 1971
- [5] Ugelstad J., *EP* 0003905, 1979
- [6] Vanderhoff J. W., Bradford E. B., *TAPPI*, 1956, 39, 650
- [7] 中国科学院化学研究所, *CN*. 86, 101723A

PHASE-SEPARATED POLYMERIZATION (I) SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MICROSPHERES WITH CARBOXYLIC GROUP

WANG Shenguo, JIANG Wenhui, ZHANG Xiaoqin,
ZENG Yuhua, HE Shuping, YUAN Ruihong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Crosslinked functional microspheres with Carboxylic group have been synthesized by the method of Phaseseparated polymerization from monomers of methacrylic acid and other vinyl-type monomers. The effects of reaction condition such as comonomer, crosslinking agent, initiator and polymerization temperature, as well as polymerization time on the morphological structure of microspheres formed have been studied. The functional polymeric microspheres with good spherical form, diameter near 5 micrometers, narrow dispersion in diameter and contained carboxylic group can be synthesized stably.

Key words Phase-separated polymerization, Functional polymeric microsphere, Narrow diameter distribution, Carboxylic group