

· 研究简报 ·

相分离聚合法:(II)二乙氨基乙基型
共聚功能微球的合成*

王身国 张晓琴 王志峰 袁瑞红 赵秀峰

(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、单分散、二乙氨基乙基

随着生物工程高技术的发展,功能高分子微球作为一类新的功能高分子材料已得到十分广泛的应用^[1,2]。然而关于最难以合成的粒径在微米级、粒度分布窄的高分子微球合成的报道至今仍很少^[3,4]。本文报道了用相分离法^[5](即静止的分散聚合法)合成含有DEAE基团的高分子微球的研究。探讨了单体、交联剂、引发剂及聚合温度、聚合时间等聚合条件对生成微球的影响。相分离聚合法的特点是利用了随着在聚合过程中单体的逐渐聚合,分子量长大,聚合体与反应体系间相容性变差而最终分相成球的原理,因而所形成的微球粒度圆,粒径比较均一。与一般的分散聚合法相比不仅生成微球的粒径较大,且不需要搅拌,使反应装置得以简化。

实验中将甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAE-MA),醋酸乙烯酯(VAC),二乙烯基苯(DVB),引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)以及溶剂羟基硅油(IN-HS)和甲基硅油(IN-MS)混合均匀后,在65℃反应10小时。生成微球的粒径和粒度分布是由电镜照片经测量后按下式计算:

$$\text{平均粒径 } \bar{D} = \Sigma D/n \quad [\text{式-1}]$$

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

式中 D 为被测粒子的粒径; n 为被测粒子数

共聚微球中各成份的含量由元素分析和红外光谱法测定。从微球的红外光谱(图1)所示,在 1245cm^{-1} 处有C-N伸缩振动吸收、在 839cm^{-1} 处有二取代苯吸收,从而进一步证明所得到的微球确为式3所示的含有DEAE基团的交联共聚微球。

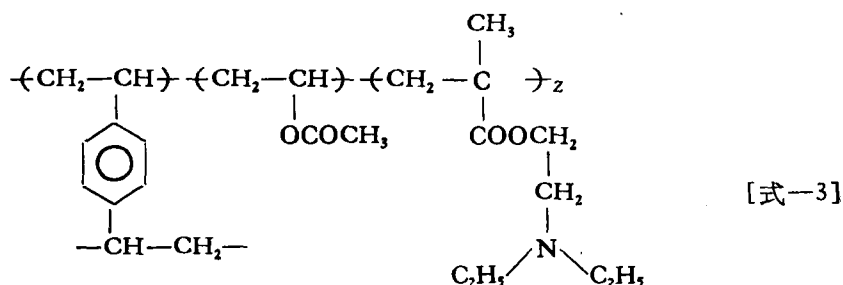


Table 1 Effect of DEAE-MA amount on the produced particles

DEAE-MA amount used (g)	$\bar{D}(\mu\text{m})$	Particle PSD	Final DEAE-MA content(%)
0.6	7.1	0.6	27.6
1.0	8.2	1.0	41.4
1.3	7.9	1.9	43.6
2.0		conglutation	46.6

Components ratio of system (wt): VAC: DVB: AIBN: IN-HS: IN-MS = 3.0:0.5:0.015:3.0:0.7

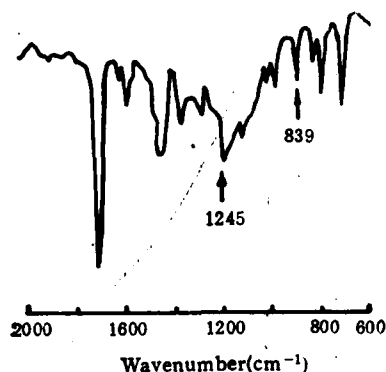


Fig. 1 Spectrum of the DEAE-type copolymeric microspheres

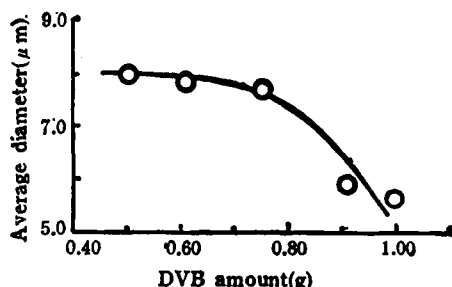


Fig. 2 Effect of DVB amount on the particle size

Components ratio of system (wt): DEAE-MA: VAC: AIBN: IN-HS: IN-MS = 1.3: 3.0:0.015:3.0:0.7

从元素分析结果随着反应体系中 DEAE-MA 配比的增加,生成微球中 N 元素的含量亦增加(表 1),即 DEAE-MA 的含量提高,表明了可以通过改变投料比来控制生成微球中 DEAE 基的含量,亦即微球的弱阴离子交换容量可以通过改变投料比而予以控制。

由于相分离法是利用随着反应的进行,聚合体分子在反应体系中的相容性变差而分相成为粒核,然后随着粒核的继续吸收单体进行聚合而使粒径进一步增大的成球原理,因此生成微球的粒径和形态受共聚单体及交联剂的影响。分别以 DVB 和甲基丙烯酸乙二醇双酯(EGDMA)为交联剂进行比较,结果表明以 DVB 为交联剂所得的微球粒径较大,这可能是由于 DVB 的反应活性较高的缘故。当改变 DVB 的用量时,则是随着 DVB 用量的增加生成微球的粒径减小(图 2)。

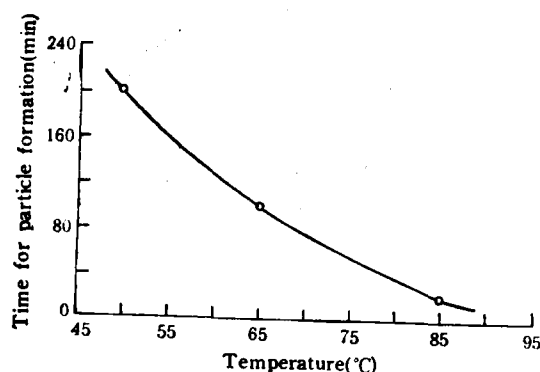
在反应中分别使用了过氧化苯甲酰(BPO)和偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,结果表明单独以 BPO 为引发剂时,体系的聚合反应不能进行,因而以 AIBN 作为引发剂为好。当 AIBN 用量增加时,生成微球的粒径减小(表 2)。这是由于引发剂用量增加使聚合初始的活化中心增多,所形成初始粒核的数目亦增多,最终形成的微球粒径减小。

反应体系在聚合开始前为无色透明状液体,随着反应的进行,微球分相析出使反应体系变为混浊。体系变为混浊所需的时间随着聚合温度的提高而缩短(图 3)。我们认为这是由于随着聚合温度的提高,引发剂的分解速度以及聚合反应的速度都随之加快的缘故。但如果聚合温度过高,反应速度过快,则使反应终点难以控制。因而聚合温度一般以 55—75℃ 之间为宜。

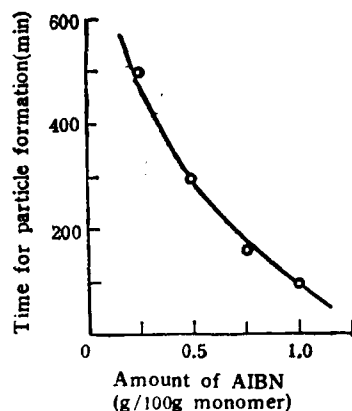
Table 2 Dependence of particle morphology on initiator

AIBN(g)	$\bar{D}(\mu\text{m})$	PSD
0.007	6.8	1.3
0.010	8.3	0.6
0.015	8.7	0.4
0.020	5.8	1.0
0.050	coagulation	

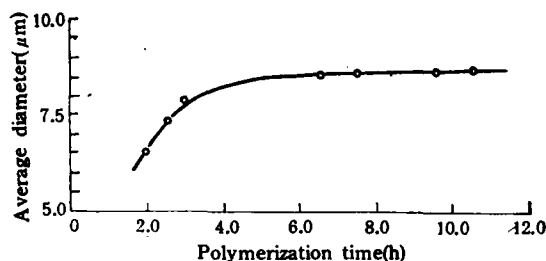
Components ratio of system (wt): DEAE-MA: DVB: VAC: IN-HS: IN-MS = 1.3:1.0:3.0:3.0:0.7

**Fig. 3** Effect of temperature on the particles formation rate

Components ratio of system (wt): DVB: DEAE-MA: VAC: IN-HS: IN-MS: AIBN = 0.54:0.6:3.0:3.6:0.4:0.04

**Fig. 4** Dependence of particles formation rate on the amount of initiator

Component ratio of system (wt): DEAE-MA: DVB: MMA: IN-HS: IN-MS = 1.2:1.0:6.0:3.6:0.4

**Fig. 5** Dependence of particle size on polymerization time(h)

Composition ratio of system (wt): DEAE-MA: DVB: VAC: AIBN: IN-HS: IN-MS = 1.0:0.5:3.0:0.015:3.0:0.7

聚合时间与聚合体系中引发剂的用量以及聚合温度有很大关系, 同样以反应体系变得混浊作为形成微球的基准, 在不同引发剂浓度下体系变为混浊所需时间随着引发剂浓度的增加而缩短(图 4)。而在一定的引发剂用量下, 随着聚合时间的延长, 生成微球的粒径增大。但聚合到一定时间后, 生成微球的粒径就几乎不再变化(图 5)。如果聚合时间过长, 则会出现凝聚物。

参 考 文 献

- [1] 川口春马, 现代化学, 1985, (5), 34
- [2] 北野博巳, 高分子, 1987, (9), 660
- [3] 川口春马, 大久保政芳, 口泽邦夫, 丹下体吉, 高分子, 1987, (9), 648
- [4] Ugelstad, J., EP 003 905, 1979
- [5] 中国科学院化学所, CN86, 101723A

PHASE-SEPARATED POLYMERIZATION

(II) SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MICROSPHERES WITH DEAE GROUP

WANG Shenguo, ZHANG Xiaoqin, WANG Zhifeng,
YUAN Ruihong, ZHAO Xiufeng

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

ABSTRACT

A kind of functional polymeric microspheres with weak anion exchange group of diethylaminoethyl (-DEAE) with particle diameter more than 5 micrometers, as well as narrow dispersion in diameter, has been synthesized with monomers of diethylaminoethyl methacrylate (DEAE-MA), vinyl acetate (VAC) and divinylbenzene (DVB) initiated by 2,2'-azo-isobutyronitrile (AIBN) at 65°C for 10hr. The effects of reaction condition, such as components ratio of the reaction system, polymerization temperature and time on the diameter and distribution of particle diameter have been studied.

Key words Phase-separated polymerization, Dispersion polymerization, Functional polymeric microsphere, Narrow distribution, Diethylaminoethyl group