

文章编号:2095-0411(2016)03-0014-05

扩散控制无皂乳液共聚合制备纳米交联微球

蒋 珊,马 洁,李夏倩,张洪文,俞 强
(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:采用扩散控制无皂乳液共聚法,将苯乙烯(St),甲基丙烯酸(MAA)和二乙烯基苯(DVB)3种单体进行共聚合反应,制备表面洁净的纳米聚合物交联微球。系统考察了反应温度、引发剂过硫酸铵(APS)、功能单体 MAA 和交联单体 DVB 的浓度对聚合反应的影响。红外光谱结果证明发生了共聚反应。扫描电镜(SEM)和激光粒度仪观察到聚合物微球最小粒径小于 50nm。当反应温度、功能单体 MAA 和引发剂 APS 浓度增加时,单体的转化率也随之增加。反应温度为 60℃、70℃、80℃时,反应 4h 后单体转化率分别达到 82%、89%和 96%。

关键词:纳米材料;无皂乳液聚合;扩散控制;交联微球

中图分类号:TQ 316.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.03.003

Preparation of Crosslinked Nanospheres by Diffusion-Controlled Surfactant-Free Emulsion Copolymerization

JIANG Shan, MA Jie, LI Xiaqian, ZHANG Hongwen, YU Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Styrene(St), methacrylic acid(MAA) and divinylbenzene(DVB) were copolymerized by using diffusion-controlled emulsion polymerization method without any surfactant, giving birth to polymer nanoparticles with clean surface. The FT-IR results proved the occurrence of copolymerization reaction. The minimum diameter of those copolymer nanoparticles were monitored by SEM and laser granulometry could be less than 50nm. The influences of the polymerization temperature, initiator ammonium persulfate (APS) concentration, functional monomer MAA concentration, and crosslinking monomer DVB concentration were studied. It was found that as the reaction temperature, functional monomer MAA and initiator APS concentration increased, the monomer conversion also increased. When the reaction temperature were at 60℃, 70℃, and 80℃, the monomer conversion achieved 82%, 89% and 96% in 4h, respectively.

Key words: nanomaterials; surfactant-free emulsion polymerization; diffusion-controlled; crosslinked nanoparticle

聚合物纳米微球被广泛的用作医疗诊断、液相色谱和药物输送材料。近年来,制作聚合物纳米微球的主要方法有微乳液聚合^[1-2]、细乳液聚合^[3-4]以

及多级单体溶胀的种子聚合^[5-6]。

此外,无皂乳液聚合不使用乳化剂,是制备单分散性聚合物微球的一个既方便又灵活的方法^[7-8]。

收稿日期:2015-09-10。

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(21304011)。

作者简介:蒋珊(1982—),女,江苏江阴人,博士,副教授,主要从事聚合物材料设计与合成研究。通讯联系人:俞强(1958—),E-mail:yuqiang@cczu.edu.cn

然而这种方法难以获得小尺寸的纳米微球。Camli 等^[9]通过丙酮作溶剂制备了直径低于 100nm 的微球,An 等^[10]报道了一种采用微波进行无皂乳液聚合的简便方法,制备低于 50nm 含有羟基的交联聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米微球。尽管这 2 种方法能够有效的制备低于 100nm 的纳米微球,但是实验溶剂和装置会增大开销和造成环境污染。

在本实验中,将扩散控制技术引入苯乙烯、甲基丙烯酸和二乙烯基苯的无皂乳液共聚合体系,制备了具有小尺寸且表面洁净的苯乙烯-甲基丙烯酸-二乙烯基苯纳米共聚物(PSMD)微球。该纳米微球尺寸能够低至 50nm,比传统动力学控制无皂乳液聚合得到的产物尺寸小很多。

1 实验部分

1.1 实验仪器

红外光谱仪,Avatar 360,美国 Nicolet 公司;扫描电镜,JSM-6510,日本电子(JEOL)公司;纳米激光粒度仪,ZEN3600,英国马尔文仪器有限公司;热重分析仪,TG 209 F3,德国 NETZSCH 有限公司。

1.2 实验试剂

苯乙烯(St),分析纯,Alfa Aesar 公司;甲基丙烯酸(MAA),分析纯,Alfa Aesar 公司;二乙烯基苯(DVB),分析纯,Alfa Aesar 公司;过硫酸铵(APS),分析纯,Alfa Aesar 公司;氨水,分析纯,北京化学试剂公司。

1.3 实验步骤

室温下,将冷凝管和氮气导入管插入 100mL 的三口烧瓶中,首先在三口烧瓶中加入 15mL 去离子水,通入氮气进行保护,设定温度,调节磁力搅拌转速为 100r/min。温度达到设定的温度时,加入一定量的 APS 水溶液,在保证搅拌速度不变的情况下,按一定比例加入一定量的 MAA、St 和 DVB。为了达到无效搅拌的效果,在滴加时要用针管沿着瓶壁流下(需要控制滴加速度),滴加完毕后,加入与 MAA 物质的量比为 1:1 的氨水,滴加入氨水后继续搅拌,搅拌速率恒定,聚合一段时间后,将乳液冷却后倒出,用大量甲醇沉淀得到聚合产物,60℃真空干燥后保存。

1.4 测试与表征

红外谱图分析:采用傅里叶变换红外光谱仪,聚

合物组成用 KBr 压片法常温下测定,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

扫描电镜:使用扫描电镜放大至 30 000 倍后观察,表征聚合物的形貌和粒径。

转化率测试:本实验采用称重法计算转化率,滴加完成并聚合一段时间后,进行沉淀干燥称重,计算转化率,见式(1)。

$$C = m/M \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为单体转化率, m 为干燥后所得共聚物的质量, M 为起始加入单体原料的质量总和。

粒径与粒径分布测试:使用纳米激光粒度仪进行表征,产物在水中经过超声波震荡后测试。

热失重分析:使用热重分析仪进行测试,升温范围为 25~600℃,升温速率 10℃/min,在氮气氛围下。

2 结果与讨论

2.1 PSMD 纳米微球的合成与表征

2.1.1 PSMD 共聚物的红外谱图

PSMD 共聚物的红外谱图如图 1 所示。图中在 1 731 cm^{-1} 处是 MAA 的羰基伸缩峰,3 250 cm^{-1} 处的宽峰是 MAA 上羟基伸缩峰,这表明 MAA 在无皂乳液聚合中作为共聚单体参与了聚合反应。并且,700、760 cm^{-1} 处的吸收峰对应于苯乙烯的单取代苯环,在 825 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 DVB 的 1,4-二取代苯环的特征吸收峰。这些数据证实了共聚反应的发生和共聚物 PSMD 的形成。

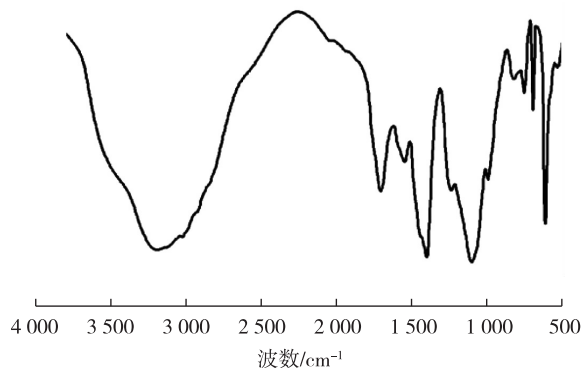


图1 PSMD 共聚物的的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of PSMD copolymer

2.1.2 PSMD 纳米微球的扫描电镜分析

PSMD 的 SEM 图像如图 2 所示。通过扩散控制无皂乳液聚合可以得到最小粒径小于 50nm 的纳米微球,这比通过传统无皂乳液聚合得到的微球小很

多。这是因为通过扩散控制的乳液聚合形成的聚合物粒子数比动力学控制的乳液聚合的粒子数多。另外,扩散控制乳液聚合要保持低速搅拌,有效地阻碍了粒子的聚集。产物的直径有力地证实了扩散控制乳液聚合是制备小尺寸纳米微球的一种有效方法。

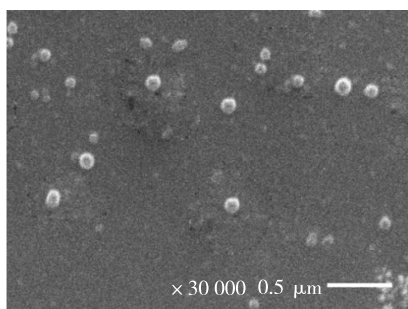


图2 PSDM 纳米粒子的 SEM 图

Fig.2 SEM picture of PSDM nanoparticles

2.2 反应时间和温度的影响

反应温度对单体转化率的影响如图3所示,反应时间对粒径的影响如图4所示。由于MAA是水溶性的物质,因此在起始的半小时内,转化率增加的很快,之后随着MAA的消耗,聚合速率下降。从图4可以看出,在起始的半小时之内,粒径分布很宽。随着反应时间从15min延长到120min,所得到的产物的平均粒径从390nm增加到750nm,这是因为反应初期亲水单体MAA,先扩散进入水相参与聚合反应,链增长到一定程度后形成基本初始粒子。随着反应时间的进一步延长,初始粒子与St,DVB结合,形成交联微球,并且粒径和粒径分布逐渐减小,这是由于随着时间的延长,体系中St与DVB浓度降低,新生成的初始粒子增长缓慢,平均粒径减小。当时间达到240min,平均粒径减小到200nm以下,粒径分布达到最小。

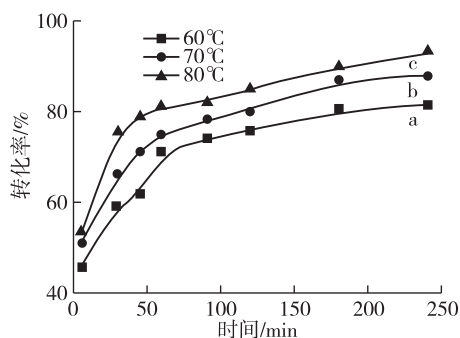


图3 St,MAA 和 DVB 聚合反应中单体转化率随时间的关系

Fig.3 Dependence of monomers conversion as function of time in the polymerization of St, MAA and DVB

由图3可知,随着反应温度的上升,反应速率逐渐提高。为了在4h内得到理想的转化率,反应温度需控制在60℃以上,因为引发剂的分解速率在60℃以下非常缓慢^[11],导致体系中自由基浓度太低,反应速率过慢。当反应温度为80℃时,在聚合反应的前半小时,转化率急剧提高,然后平稳的增长。实验结果表明,在反应的第一阶段温度越高聚合反应速率越快。

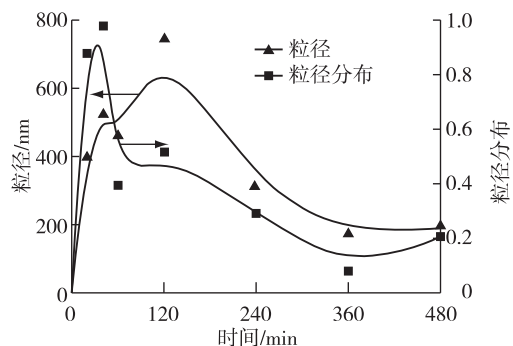


图4 St,MAA 和 DVB 聚合反应中粒径随时间的关系

Fig.4 Dependence of particles diameter as function of time in the polymerization of St, MAA and DVB

2.3 引发剂浓度的影响

如图5所示,在聚合反应的前半小时聚合速率很快,例如,当APS的浓度为 $0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,转化率很快达到80%以上,随着时间进一步延长,转化率的增长速率变缓并逐渐趋于稳定,3h后转化率几乎不再变化。并且,通过提高引发剂APS的浓度可以有效的提高单体转化率,当APS浓度从 0.09 升高到 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3h内单体转化率从86%提高到96%以上。由于引发剂浓度的提高会导致体系中乳胶粒数目增多,瞬间集中、团聚,使得乳液稳定性变差,所以为了保证最终产物为稳定的乳液,引发剂浓度不宜过大。

2.4 DVB 浓度的影响

含有交联单体的聚合物具有良好的机械强度和防污性能。从图6可以看出,随着DVB浓度的升高,单体转化率稍许降低。例如,当DVB浓度从 3.2×10^{-6} 增加到 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应4h后单体转化率从94%降低到88%。这是因为交联单体DVB浓度提高,会使得聚合物交联密度增加,乳胶粒硬度增加,影响自由基和单体的进一步扩散,反应受到一定的阻碍。

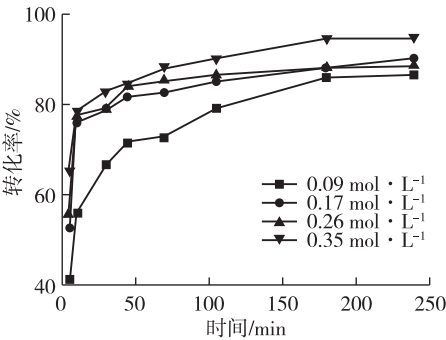


图 5 St,MAA 和 DVB 聚合反应中单体转化率随时间的关系
Fig.5 Dependence of monomers conversion as function of time in the polymerization of St, MAA and DVB

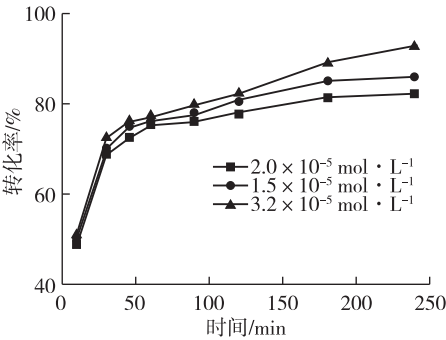


图 6 St,MAA 和 DVB 聚合反应中单体转化率随时间的关系
Fig.6 Dependence of monomers conversion as function of time in the polymerization of St, MAA and DVB

2.5 MAA 浓度的影响

MAA 浓度对乳液聚合的影响,如图 7 和表 1 所示。从图 7 可以看出,当 MAA 的浓度为 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单体转化率增加缓慢。当 MAA 的浓度达到 $0.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着反应时间的延长,单体转化率明显提高,3h 左右单体转化率就达到 90%。这是因为 MAA 含量的提高会导致含有多个羧基的低聚物和聚合物链增多,从而均相成核的粒子数也将增加。另一方面,当乳胶粒表面多羧基聚合物链增多时,聚合体系会变得更稳定,团聚的可能性会减小。然而,当 MAA 量增加到一定程度后,体系会产生更多的乳胶粒,使得聚合速率进一步加快,粒径逐渐减小。从表 1 可以看出,当 MAA 浓度从 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,即 $c(\text{MAA})/c(\text{St})$ 由 $1/3$ 增大到 $1/2$ 时,由于体系中 MAA 相对含量的增加,初始粒子增多,使得粒子间存在结合^[12]团聚,导致粒径增加。随着 MAA 浓度从 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 进一步增加到 $0.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,即

$c(\text{MAA})/c(\text{St})$ 由 $1/2$ 增大到 $1/1$ 时,过量的 MAA 不再无限制增大微球粒径,使得粒径略有增大。

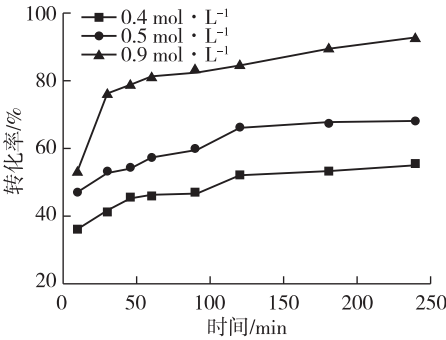


图 7 St,MAA 和 DVB 聚合反应中单体转化率随时间的关系
Fig.7 Dependence of monomers conversion as function of time in the polymerization of St, MAA and DVB

表 1 MAA 浓度对粒径的影响

Table 1 Effect of MAA concentration on the particle diameter		
$C(\text{MAA})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	particle diameter/nm	PDI
0.4	139	0.177
0.5	170	0.138
0.9	173	0.146

2.6 PSMD 纳米微球的热失重分析

用 TG 分析了 PSMD 聚合物纳米微球,这些纳米微球是在 $c(\text{MAA})=0.4、0.5、0.9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,且 $c(\text{MAA})/c(\text{St})$ 值为 $1/3、1/2、1/1$ 的条件下制备的。图 8 表明了不同单体配比制备的 PSMD 纳米微球的 TG 曲线。曲线清晰的表明,当 $c(\text{MAA})/c(\text{St})$ 的值为 $1/3$ 和 $1/2$ 时,只有一个质量减少的失重过程,说明了聚合物微球中只有单一的成分。相反,当 $c(\text{MAA})/c(\text{St})$ 的值增加到 $1/1$ 时,PSMD 纳米微球的 TG 曲线出现了 2 个主要的失重过程,说明了微球中有 2 种组分存在。

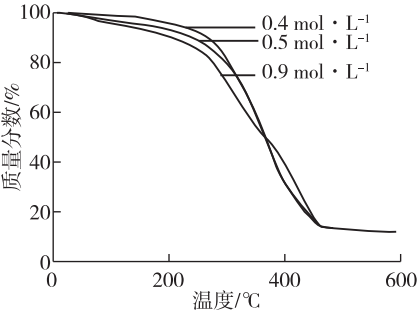


图 8 不同 MAA 浓度下制备的 PSMD 纳米粒子的 TG 曲线
Fig.8 TG curves of PSMD nanoparticles prepared by different MAA concentration

如图 9 所示,DTG 曲线进一步证实了以上得到的结论。当单体配比 $c(\text{MAA})/c(\text{St})=1/1$ 时制备的产物有两步失重。从图中可以清晰的观察到第一步失重在 185°C 左右开始,这主要是由体系中交联共聚物微球的分解,第二步在 350°C 开始的失重是体系中 MAA 均聚物的失重,表明当 MAA 含量增大时,体系中除了交联共聚物微球外,还发生了 MAA 的均聚,导致聚合产物不再均一,存在两步失重过程。

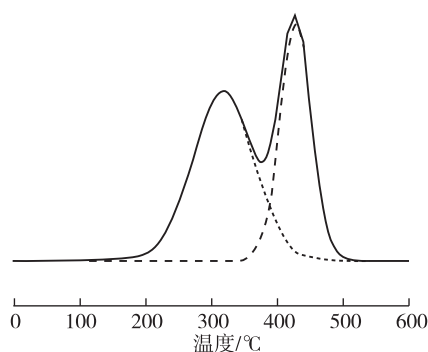


图 9 MAA 浓度为 $0.9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时制备的 PSDM 纳米粒子的 DTG 曲线

Fig.9 DTG curves of PSDM nanoparticles prepared with MAA concentration of $0.9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3 结 论

介绍了一种特殊的无皂乳液聚合方法合成小尺寸的共聚物 Poly(St-co-MAA-co-DVB)PSDM 纳米微球,通过使用甲基丙烯酸作为亲水官能单体,采用扩散控制乳液聚合法制备了含羧基的共聚物纳米微球。由于在扩散控制无皂乳液聚合中保持较低的搅拌速率,阻碍了粒子的聚集,这比传统动力学控制的无皂乳液聚合的纳米粒子数多,并且能够制备尺寸小于 50nm 的共聚物纳米微球。由于纳米微球表面的羧基基团能进一步官能化,预想含有小尺寸羧基基团的苯乙烯共聚物纳米微球会有广泛的应用,包括生物分子或药物载体。

参考文献:

[1] SHAH S, PAL A, GUDE R, et al. Synthesis and characterization of thermo-responsive copolymeric nanoparticles of poly(methyl methacrylate-co-N-vinylcaprolactam)[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(5): 958-967.
[2] ZHANG L H, ZHANG H, GUO J. Synthesis of fluorine-containing latexes with core-shell structure by UV-initiated microemulsion polymerization [J]. Iranian

Polymer Journal, 2013, 22(2): 93-100.

- [3] MALBERG S, FINNE-WISTRAND A, ALBERTSSON A. The environmental influence in enzymatic polymerization of aliphatic polyesters in bulk and aqueous mini-emulsion[J]. Polymer, 2010, 51(23): 5318-5322.
[4] GYERGYEK S, MAKOVEC D, MERTELJ A, et al. Superparamagnetic nanocomposite particles synthesized using the mini-emulsion technique[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 366(1-3): 113-119.
[5] PARK J, FORSTER J D, DUFRESNE E R. High-yield synthesis of monodisperse dumbbell-shaped polymer nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(17): 5960-5961.
[6] GU S, ONISHI J, MINE E, et al. Preparation of multilayered gold-silica-polystyrene core-shell particles by seeded polymerization[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2004, 279(1): 284-287.
[7] RUSENA E, MOCANUA A, COROBEAB C, et al. Obtaining of monodisperse particles through soap-free polymerization in the presence of C_{60} [J]. Colloid and Polymer science, 2010, 288(7): 769-776.
[8] BUYUKSERIN F, CAMLI S T, YAVUZ M S, et al. Novel antifouling oligo(ethylene glycol) methacrylate particles via surfactant-free emulsion polymerization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 355(1): 76-80.
[9] CAMLI S T, BUYUKSERIN F, BALCI O, et al. Size controlled synthesis of sub-100 nm monodisperse poly(methylmethacrylate) nanoparticles using surfactant-free emulsion polymerization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 344(2): 528-532.
[10] AN Z, TANG W, HAWKER C J, et al. One-step microwave preparation of well-defined and functionalized polymeric nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(47): 15054-15055.
[11] ZHANG F A, YU C L. Acrylic emulsifier-free emulsion polymerization containing hydrophilic hydroxyl monomer in the presence or absence of nano- SiO_2 [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(4): 1105-1111.
[12] ZHANG S F, HE Y F, WANG R M, et al. Preparation of emulsifier-free acrylate cross-linkable copolymer emulsion and application in coatings for controlling indoor humidity [J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22(6): 447-456.

(责任编辑:李艳)