

高浓度窄分布无皂高分子纳米粒子胶乳的制备^{*}

张文敏² 吴 奇^{1,3} 魏 涛¹ 刘展华¹

(¹ 香港中文大学化学系, 香港, 沙田; ² 安徽师范大学化学系, 芜湖 241000;

³ 中国科技大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要 在微波辐照和丙酮存在下, 进行了苯乙烯(ST)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的无皂乳液聚合。当丙酮的含量在 50% 以下时, 可以得到稳定的窄分布的纳米粒子胶乳。丙酮的含量由 0 增加到 50%, 粒子的平均水化半径由 278 nm 降低到 35.4 nm。在一定的浓度范围内, 固定引发剂过硫酸钾(KPS)的用量, 则粒子的平均水化半径与单体的浓度成正比; 当单体浓度一定时, 随着引发剂浓度的增加, 粒子平均水化半径从 25 nm 减少到 22 nm 然后又增大。考虑到引发剂既是粒子表面电荷的来源, 又增加了体系的离子强度, 在粒子形成过程中, 起着稳定和絮凝的双重作用, 我们得到了一个简单的公式用以描述粒子的平均水化半径 $\langle R_h \rangle$ 和单体-引发剂质量比 (m_m / m_i) 之间的关系。加入少量的 MMA 单体, 则共聚物粒子的体积明显减少, $\langle R_h \rangle$ 从 35.4 减少到 16.0 nm。这表明增加粒子表面的亲水性, 使得分散体系变得稳定。用减压蒸馏的办法可以除去体系中的丙酮, 蒸馏前后粒子的大小和分布都不变。本方法很方便地得到了高浓度窄分布的无皂分子纳米胶乳。

关键词: 无皂乳液聚合, 苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 微波辐照

学科代码: B030502, B030505

由于实际生产和理论研究的需要, 无皂乳液聚合受到了人们普遍的关注。用这种方法制得的胶乳粒子表面洁净, 分散均匀, 有着很好的抗水性和粘结性。目前 100 到 1000 nm 的无皂胶体粒子制备在文献中已广为报导^[1]。然而, 高浓度纳米粒子胶乳的制备却存在着技术上的困难。主要原因是单体在水中溶解度很小, 反应初期生成的核很少, 当大量的单体以这些核为中心成长起来时, 粒子必然很大。最近我们发展了一项新技术, 即用微波辐照并在聚合体系中加入有机溶剂丙酮的方法成功地获得了高浓度的苯乙烯(ST)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚纳米粒子胶乳。本文将对该法进行详细报导, 并对胶乳生成与稳定的机理进行了初步的讨论。

1 实验部分

试剂 苯乙烯, 分析纯试剂, 使用前按标准方法进行提纯^[2]。甲基丙烯酸甲酯, 分析纯试剂, 用真空蒸馏的办法进行提纯。过硫酸钾(KPS), 丙酮, 氯化钠都是分析纯试剂。所用的水为去离子水, 其电阻率为 $18 \text{ M} \cdot \text{cm}$ 。

聚合 在本研究中使用了改装后的家用微波炉, 其最大输出功率为 900 W, 频率为 2450

1999-05-31 收到初稿, 1999-07-22 收到修改稿。联系人: 张文敏。* 国家自然科学基金资助项目, 在香港中文大学化学系完成

MHz. 一个 250 mL 的四颈烧瓶装在微波炉中. 中间的口联接一个冷凝器和一个同轴的玻璃搅拌器. 另外三个口分别作为通氮气口, 进料口和温度计插口. 按照适当的配方将反应物一次投入烧瓶, 反应物总量为 150 g, 反应前在室温下通氮气 15 min 以除去其中的氧. 微波加热到 63 °C 时减小功率维持体系的温度在 (63 ± 1) °C, 直到转化完全为止. 微波加热反应速度快, 所得的粒子小而均匀, 实验重现性好. 用蒸干称重法测定转化率.

粒子的表征 取少许样品于渗析袋中进行渗析, 直至电导数值不变为止, 以除去样品中可溶性的电解质. 将渗析后的样品滴在铜网上, 干燥后, 用透射电镜观察微球的形状和大小. 余下的样品稀释后, 用孔径为 0.5 μm 的过滤膜过滤除尘, 除尘之后用激光散射仪 (ALV/SP-125, Germany) 测定微球的水化粒子半径 ($\langle R_h \rangle$) 和分布. 光源为 ADLAS DPY 425 型固体激光器, 输出激光波长 532 nm, 输出功率在 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 处为 400 mW. 所有的测定都是在 (25 ± 0.1) °C 下进行. 有关测定的原理可参阅文献[3].

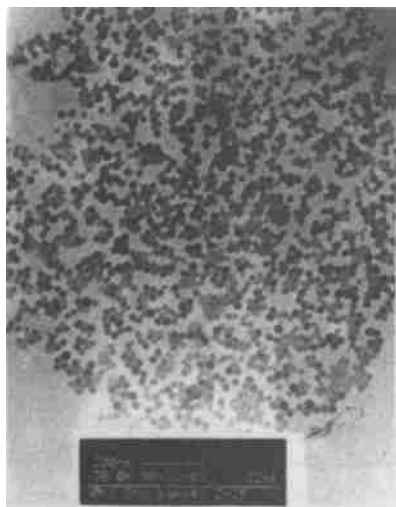


图 1 在丙酮-水(质量比为 1:1)中 ST 与 MMA 共聚粒子的电镜照片

Fig. 1 Transmission electron micrograph of ST/MMA copolymer nanoparticles obtained in acetone-water (mass ratio 1:1)

Under the microwave irradiation; KPS: 0.405 g; ST: 5.43 g; MMA: 5.43 g; The total mass of the reaction system is 150 g.

2 结果与讨论

在丙酮-水体系中进行了一系列的聚合实验以研究丙酮、聚合物单体、引发剂的用量对粒子大小和分布的影响. 图 1 是 ST 与 MMA 在丙酮-水(质量比 1:1)中共聚粒子的透射电镜照片. 它表明虽然我们并未加入表面活性剂, 但是所得纳米粒子是球形的并且分布很窄. 该胶乳放置数月仍然是稳定的.

图 2、3、4 表示各种因素对 ST 聚合的影响. 其中图 2 表明丙酮的含量对粒子大小有着很大的影响. 丙酮的含量越大, 粒子越小. 不加丙酮时, $\langle R_h \rangle = 278 \text{ nm}$; 当丙酮含量增加到 50% 时, $\langle R_h \rangle$ 减少到 35 nm. 继续增加丙酮的含量, 粒子体积不再减小, 而分布却变宽.

图 3 显示出在丙酮与水的比为 1:1 时, 单体和引发剂的用量对聚苯乙烯 (PSt) 粒子水化半径的影响. 这里 m_m 和 m_i 分别代表单体和引发剂的质量. 当引发剂浓度不变时, 粒子水化半径随着单体用量增加而直线增加; 当单体用量固定时, 粒子的水化半径随着引发剂

用量减小, 先减小至一最小值, 然后再增大. 当我们用 $\langle R_h \rangle + k_s \frac{1}{m_i} - k_s$ 对 m_m / m_i 作图时, 图 3 中的十一个点全部在一条直线上, 线性回归系数为 0.999, 见图 4. 这里 k_s 和 k_s 分别为 4.3 和 4.3/0.405. 这样, 就可得到下述公式:

$$\langle R_h \rangle = k \frac{m_m}{m_i} - k_s \frac{1}{m_i} + k \quad (1)$$

对于式(1)我们可以进行半定量的解释. 关于苯乙烯无皂乳液聚合的过程 Song 和 Poehlein^[4] 曾提出一个两阶段模型. 在阶段 1 形成了大量的象胶束一样的齐聚物初生粒子. 随着其中单链的增长, 粒子表面电荷密度急剧下降, 初生粒子变得不稳定. 所以在第一阶段结尾时开始了粒子的聚集. 在第二阶段由于聚集作用, 粒子数明显减少, 直到成核和聚集过程达到平衡为止. 此时粒子的表面电荷密度()已达到一个定值, 足以防止粒子间的聚集, 其值可以表示为

$$= ne/4 R^2 \quad (2)$$

这里 R 和 e 分别是粒子的平均半径和一根聚合物链端的电荷. n 是一个颗粒中的聚合物平均链数. n 可以用下式来表示:

$$n = \frac{4}{3} R^3 / l v_i \quad (3)$$

这里 l 和 v_i 分别是链长和单位长度链的体积. 当单体的量固定时, 平均链长与引发剂的用量成反比, 即

$$l \propto 1 / m_i \quad (4)$$

将(2)、(3)、(4)式联立可得

$$= k m_i R \quad (5)$$

(5)式表明当电荷密度一定时, R 与引发剂的用量成反比. 故有

$$\langle R_h \rangle = k \frac{m_m}{m_i} + k \quad (6)$$

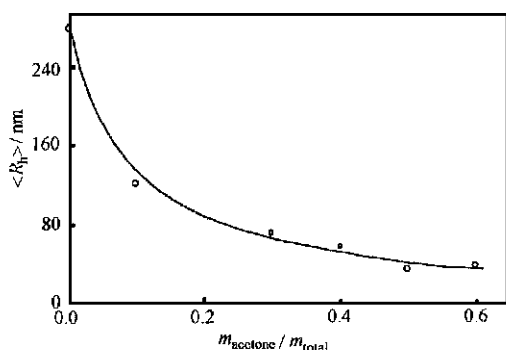


图 2 聚苯乙烯粒子水化半径 $\langle R_h \rangle$ 与丙酮含量间关系

Fig. 2 A plot showing the effect of acetone content on the hydrodynamic radius of the synthesized polystyrene nanoparticle
KPS: 0.405 g; ST: 5.46 g; total mass: 150 g

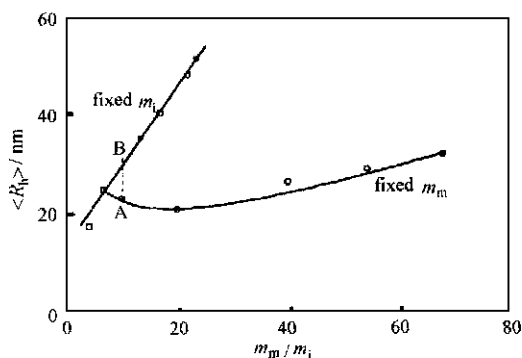


图 3 单体和引发剂对平均水化粒子半径的影响

Fig. 3 The plot showing the effect of the amount of ST and KPS on the hydrodynamic radius $\langle R_h \rangle$ of polystyrene particles
- - KPS: 0.405 g; - - ST: 5.46 g

该式与文献[5]由微乳液聚合所导出的公式具有类似的形式, 所不同的是这里的稳定剂不是表面活性剂, 而是引发剂. 然而, 我们应当注意, 引发剂过硫酸钾是电解质, 它的加入同时也使体系的离子强度增大, 促进了粒子间的聚集. 所以它既是稳定剂, 又是絮凝剂. 反离子的中和作用降低了粒子表面的电荷密度, 所以(6)式右边需要减去一项, 这样就变成了(1)式. 为了证明引发剂的类电解质作用, 我们在图 3 中的 A 点所示的配方中加入硫酸钠 0.287 克, 结果合成出来的粒子 $\langle R_h \rangle = 31.1$ nm, 相当于 B 点. 这说明我们的解释是正确的.

图 5 显示了加入 MMA 对粒子体积的影响. 加入少量的亲水性较强的 MMA 就可以使粒子

的 $\langle R_h \rangle$ 减小很多. 例如当 5.43 g ST 进行聚合时, 加入 0.67 g MMA 则共聚物水化粒子半径从 ST 自聚时的 35.4 nm 减少到 20.2 nm; 加入 5.43 g MMA 时, 则水化粒子半径变为 16.0 nm. 可见, 在一定范围内增加 MMA 的量, 粒子的体积变化不大, 表明粒子数在增加. 类似的现象我们在其它实验中也观察到^[6]. 由于单独的 PMMA 在丙酮-水体系中不能形成稳定的粒子, 所以我们曾怀疑体系中是否存在大量的游离的 PMMA. 但是当我们用真空蒸馏的办法, 除去丙酮后测得粒子的大小和分布都不变, 见图 6. 再结合图 1 所示的电镜照片, 我们相信体系中是不会有太多游离的高分子链的. 增加单体的用量, 粒子的体积变化不大, 表明粒子数在增加. 在本实验中, 我们制得了浓度为 19.6%, $\langle R_h \rangle = 22.6$ nm 的稳定的无皂高分子胶乳.

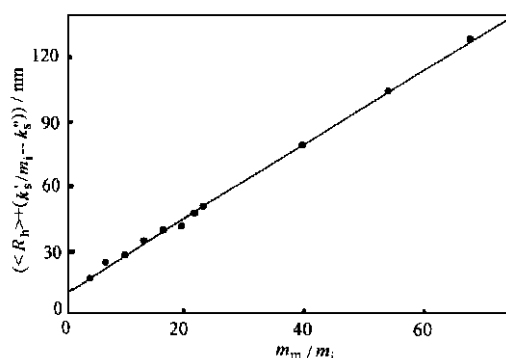


图 4 $\langle R_h \rangle + (k_s / m_i - k_s)$ 与单体-引发剂的质量比的关系

Fig. 4 A plot of $\langle R_h \rangle + (k_s / m_i - k_s)$ vs m_m / m_i

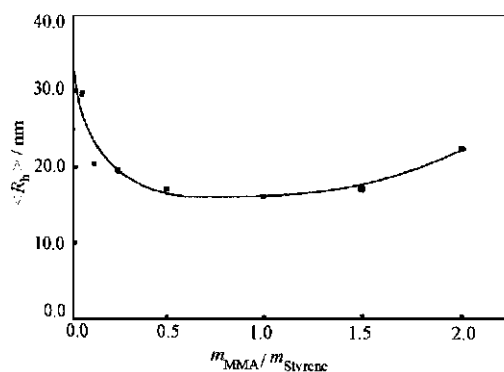


图 5 甲基丙烯酸甲酯的用量对共聚纳米粒子的平均水化粒子半径的影响

Fig. 5 A plot showing the effect of MMA content on the hydrodynamic radius $\langle R_h \rangle$ of the synthesized copolymer nanoparticles

KPS: 0.405 g; $m_{\text{styrene}} = 5.43$ g. The total mass of the reaction system is 150 g

2) 考虑到引发剂 KPS 在无皂乳液聚合中既是稳定剂又是絮凝剂, 起着双重作用, 我们得到了 (1) 式. 用它可以较好地预测实验结果.

3 结论

1) KPS 是水溶性引发剂. 在它所引起的无皂乳液聚合中, 成核过程在水相中发生. 由于丙酮可与水、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯无限混溶, 所以加入丙酮增加了单体的溶解度. 从而使成核速度大于核成长速度. 因而能生成较多的核, 致使粒子变小. 另一方面, 加入 MMA, 可以改善颗粒表面的亲水性, 使生成的纳米粒子比较稳定. 我们正是将上述两种方法结合起来, 在聚合反应后, 蒸去丙酮, 才得到了高浓度的无皂纳米粒子胶乳. 微波辐照加速了聚合反应, 较通常的方法所获得的粒子小, 实验重现性好.

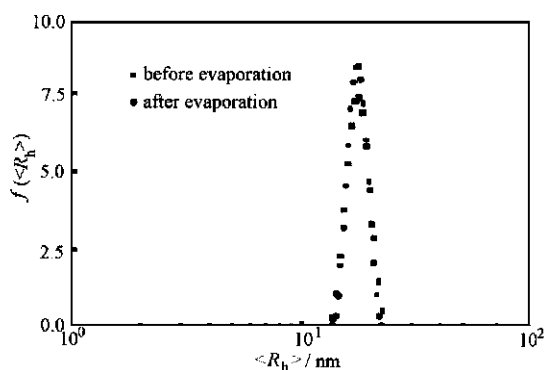


图 6 蒸发前后粒子的大小和分布

Fig. 6 The hydrodynamic radius distribution $f(\langle R_h \rangle)$ of the copolymerized nanoparticles with MMA and ST measured before and after the evaporation of acetone in the latex

3) 实验证明对于溶解度较大的单体,当其用量较小时,会有一段粒子体积变化不大、粒子数增加的单体浓度范围。粒子体积与单体溶解度有着密切的关系。

参 考 文 献

- 1 Aslamazova T R. *Progress in Organic Coatings*, **1995**, **25**: 109
- 2 Zhang W M, Gao J, Wu C. *Macromolecules*, **1997**, **30**: 6388
- 3 Zhang Y B, Xiang M L, Jiang M, Wu C. *Macromolecules*, **1997**, **30**: 2035
- 4 Song Z Q, Poehlein G W. *J. Polymer Science: Part: Polymer Chemistry*, **1990**, **28**: 2359
- 5 Wu C. *Macromolecules*, **1994**, **27**: 298
- 6 Zhai Muheng, Zhang Wenmin, Shen Enhong, et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1999**, **15**(8) : 747
[翟慕衡,张文敏,盛恩宏等. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(8) : 747]

Preparation of High Content Surfactant-free Narrowly Distributed Macromolecule Nanoparticle Latex*

Zhang Wenmin² Wu Chi^{1,3} Ngai To¹ Lou Chianwa¹

(¹Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, NT, Hong Kong; ²Department of Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000; ³The Open Laboratory of Bond Selection Chemistry, Department of Chemical Physics, The University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026)

Abstract Emulsifier-free emulsion polymerization of styrene in acetone-water medium has been carried out using microwave irradiation. Below acetone content of 50%, narrowly distributed nanoparticles stable in water were obtained. The average particle hydrodynamic radius $\langle R_h \rangle$ is decreased from 278 to 35.4 nm with an increase in acetone content in the range 0 - 50%. When the initiator amount is kept constant, the $\langle R_h \rangle$ value is increased and is proportional to the monomer concentration, in the range from 1.2 to 7.0%. When the monomer concentration is kept constant and the initiator concentration is decreased (from 0.27 to 0.027%) the $\langle R_h \rangle$ value is decreased from 25 to 22 nm and then increased. On the basis that the initiator, potassium persulfate (KPS), acts as a source of surface charge and ionic strength, both has the stabilizing and coagulating effects in the polymerization process, we have successfully found a simple formula to describe the relationship between the particle size $\langle R_h \rangle$ and mass ratio ($m_{\text{monomer}} / m_{\text{initiator}}$). Adding a few amount of methyl methacrylate (MMA) monomer, the size of the copolymer particles remarkably decreases from 35.4 to 16.0 nm. It has been shown that the increased stability of the resulted dispersion is due to the increase of surface hydrophilicity of latex particles. The stability and uniformity of the final latex does not change any more before and after the vacuum distillation of the acetone from the dispersions. Consequently, we can get a high concentration latexes very conveniently by simply distill out the acetone from the latex solution.

Key words: Emulsifier-free emulsion polymerization, Styrene, Methyl methacrylate, Microwave irradiation

Received 1999 - 07 - 22. Correspondent: Zhang Wenmin. * The Project Supported by NSFC