

# 无皂高分子纳米胶乳粒子的制备与稳定<sup>\*</sup>

尤丽莎, 傅中, 吴华强<sup>\*\*</sup>, 张文敏

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖 241000)

**摘要:** 在微波辐照下,以过硫酸钾(KPS)为引发剂,丙酮水溶液(质量比 1:1)为分散介质,进行了苯乙烯(ST)和其它共聚单体:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、丙烯酸乙酯(EA)及顺丁烯二酸酐(BDA)的无皂乳液聚合,得到了稳定的纳米胶乳粒子。讨论了共聚单体的种类和浓度对粒子水化半径的影响。增加配方中亲水性单体含量,使引发反应中引发剂的消耗量增加,粒子表面电荷密度增大,同时亲水性增加,油水界面张力减小,粒子变得稳定,有利于小粒子的生成。粒子的大小随亲水性单体的含量呈曲线关系,曲线上有最低点。

**关键词:** 无皂乳液聚合;乳液稳定性;微波化学;纳米粒子

中图分类号:O634, TQ330 文献标识码:A

## 1 前言

无皂乳液聚合制得的胶乳粒子表面洁净,分散均匀,有着很好的粘接性和抗水性,在生物体系中亦有着广泛的应用。我们曾用微波辐照的方法制得了均分散胶体粒子<sup>[1]</sup>和平均水化粒子半径为 72.4 nm 的聚苯乙烯胶乳粒子<sup>[2]</sup>,采用在聚合体系中加入有机溶剂丙酮的方法得到了最小水化粒子半径为 16 nm 的苯乙烯(ST)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚纳米粒子<sup>[3]</sup>。通常认为影响无皂乳液稳定性的主要因素有两方面:一是粒子表面电荷密度<sup>[4]</sup>;二是粒子表面的亲水性<sup>[5-7]</sup>。本文以过硫酸钾(KPS)为引发剂,丙酮水溶液为分散介质,在微波辐照下进行 ST 和 MMA、BMA、EA 及 BDA 等共聚单体的无皂乳液聚合,讨论共聚单体的种类和用量对粒子水化半径的影响及无皂乳液的稳定机理。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

苯乙烯(ST),化学纯,使用前经 10% 苛性钠溶液和重蒸水洗涤后减压蒸馏提纯;过硫酸钾(KPS),分析纯,经重结晶提纯;顺丁烯二酸酐(BDA)和丙酮为分析纯试剂;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、丙烯酸乙酯(EA)使用前均经减压蒸馏提纯;水为二次蒸馏水,高纯氮。自制微波反应器(频率 2450 MHz,最大输出功率 650 W)。

### 2.2 制备方法

将 KPS 溶于一定量的水中,然后倒入盛有苯乙烯、共聚单体、丙酮、水的三颈烧瓶中。三颈烧瓶中间的口接一个冷凝器和一个同轴的玻璃搅拌器,另外两个口分别作为通氮气口和温

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(29773001)。

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Email: wuhuaq@china.com

收稿日期:2000-10-23;修回日期:2001-06-28。

度计插口,再将三颈烧瓶放入微波反应器里。反应前,在室温下通氮气以除去其中的氧并充分搅拌 10 min,使之混合均匀,先以 650 W 的功率辐照 1 min,使体系温度升到 65°C 左右,然后将功率降到 110 W 持续反应 8 h,由于丙酮的存在,体系温度可以自动维持在 65°C 左右。改变共聚单体的种类和用量进行一系列共聚反应。

### 2.3 试样表征

除尘之后用激光散射仪(ALV/SP-125)测定微球的水化粒子半径( $\langle R_h \rangle$ )及分布,光源为 ADLAS DPY425 II 型固体激光器,输出激光波长 532 nm,输出功率为 400 mW。粒子的分布可用( $1 + \mu_2/D^2$ )来表示,这里

$$\mu_2 = \int_0^\infty \alpha(D) D^2 - \langle D \rangle^2 dD$$

式中, $D$ 、 $\alpha(D)$ 和 $\langle D \rangle$ 分别为扩散系数、扩散系数分布和平均扩散系数。( $1 + \mu_2/D^2$ )越接近 1 则表示粒子的分布越窄。 $R_h$ 可通过扩散系数( $D$ )由 Stoke-Einstein 方程得到,

$$R_h = k_B T / 6\pi\eta D$$

式中, $\eta$ 、 $k_B$ 、 $T$ 分别为溶剂粘度、玻尔兹曼常数和绝对温度。有关测定的原理及计算细节已有报道<sup>[8,9]</sup>。用最大气泡法测定丙酮水溶液的界面张力。

用蒸干称重法测共聚转化率,并按下式计算出粒子数密度 $N_p$ (个/升):

$$N_p = \frac{3 \times 10^{24} T_s}{4\pi R_h^3 \rho}$$

式中, $T_s$ 为乳液固含量(g/L); $R_h$ 为粒子的平均水化粒子半径(nm); $\rho$ 为聚合物密度(g/L)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 丙酮对粒子平均水化半径的影响

在丙酮-水体系中进行聚合实验所得纳米胶乳粒子放置数月仍然稳定。其粒子大小和分布示于图 1,粒子的平均水化半径只有 16 nm 且分布很窄( $1 + \mu_2/D^2 = 1.043$ )。从图 1 还可以看出,在减压蒸馏除去丙酮后,粒子的大小和分布仍然不变,表明体系很稳定。

图 2 表示分散介质中丙酮与水的比例对溶液的界面张力和共聚物粒子大小的影响。随着分散介质中丙酮含量的增加,界面张力减小,粒子的水化半径亦减小。当丙酮和水的质量比为 1:1 时,界面张力降为最小,此时粒子水化半径也降为最小。丙酮的存在,降低了界面张力,减小了粒子间的毛细吸引力,加上微波辐照产生的微搅拌作用,使粒子聚结受阻。

### 3.2 共聚单体量对粒子平均水化半径的影响

由图 3 可以看出,共聚单体用量对粒子平均水化半径 $\langle R_h \rangle$ 的影响。加入少量的亲水性

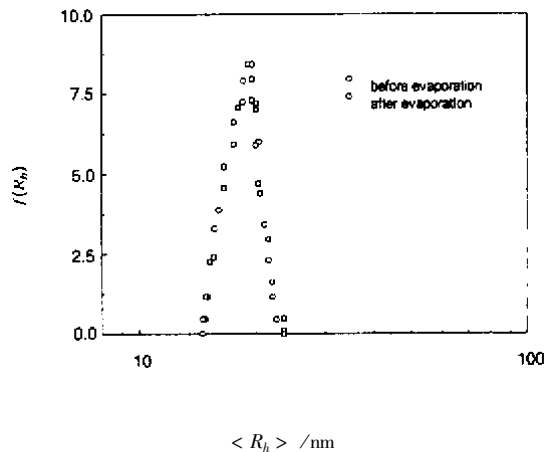


图 1 丙酮蒸发前后乳胶粒子的大小和分布  
Acetone : 69.37g ; H<sub>2</sub>O : 69.37g ; ST : 5.43 g ;  
MMA : 5.43g ; KPS : 0.4280g

Fig. 1 The hydrodynamic radius distribution  $f(R_h)$  of the co-polymerized nanoparticles of ST with MMA measured before and after the evaporation of acetone in the latex

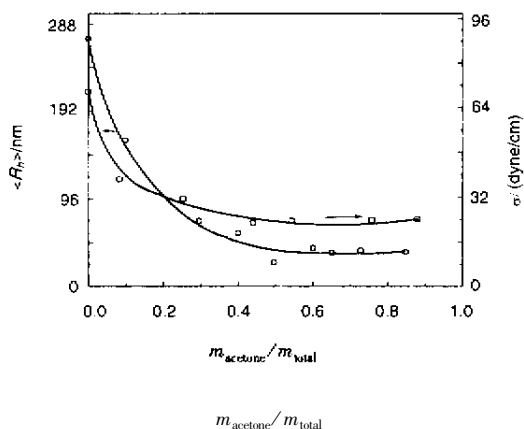


图 2 丙酮含量对聚苯乙烯胶粒子的平均水化半径和丙酮-水界面张力的影响

Fig.2 Influence of the acetone content on the average hydrodynamic radius of PSt latex particle and interfacial tension of acetone-water solution

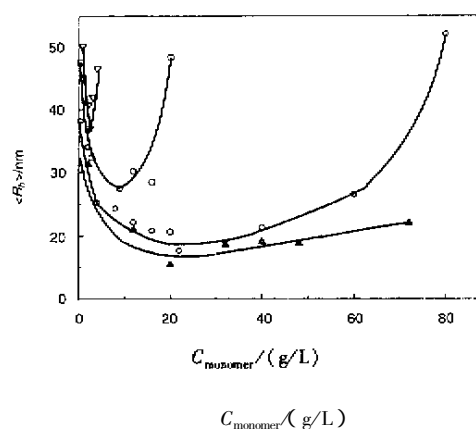


图 3 共聚单体量对共聚物纳米粒子的平均水化半径的影响  
KPS = 0.6 g ;  $m_{\text{styrene}} = 9.05 \text{ g}$  ;  $m_{\text{acetone}} = 115 \text{ g}$  ;  
 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 115 \text{ g}$  ; BDA ;  $\square$  : BMA ;  $\circ$  : EA ;  $\blacktriangle$  : MMA

Fig.3 Effect of comonomer content on the hydrodynamic radius

较强的共聚单体就可以使粒子的  $\langle R_h \rangle$  减小很多，增加共聚单体的用量， $\langle R_h \rangle$  继续减小，达某一值后  $\langle R_h \rangle$  又逐渐增大。

丙酮可与水、ST、MMA、BMA 及 EA 无限混溶。因此加入有机溶剂丙酮，同时加入亲水性较好的共聚单体，也就增加了单体在水中的溶解度（MMA 在水中的溶解度是 ST 的 5 倍<sup>[7, 8]</sup>），水相成核几率增加，使反应中引发剂消耗量增加，反应过程加速，形成较多数目的核，反应式如下：



M 为单体， $n$  为低聚物自由基链的聚合度。带自由基的疏水端相互吸引发生双基结合或歧化终止而形成聚合物胶乳粒子，每个胶乳粒子都含有许多条链末端带  $-\text{OSO}_3^-$  基团的大分子链，所以粒子表面  $-\text{OSO}_3^-$  的浓度增加，使颗粒表面亲水性增加，稳定性提高，得到了很小的粒子<sup>[5]</sup>。当共聚单体的用量达到某一程度时，核的数量不再增多，共聚单体的量继续增大导致颗粒表面疏水链密度过大，粒子不稳定，在疏水力的作用下聚结生成较大粒子。因此当共聚单体的用量达到某一数值时，得到的粒子粒径又会增大。由图 4 也可以看出当共聚单体的用量增大时，粒子数相应增大，当共聚单体的用量达到某一数值时，粒子数减少。这说明粒子间发生了聚结。

### 3.3 共聚单体种类对粒子平均水化半径的影响

图 3 还显示了共聚单体种类对粒子平均水化半径的影响，当共聚单体为 MMA 时，所得纳米粒子半径最小，且 MMA 用量在较大范围内变化时粒子半径变化不大，曲线比较平缓。而共

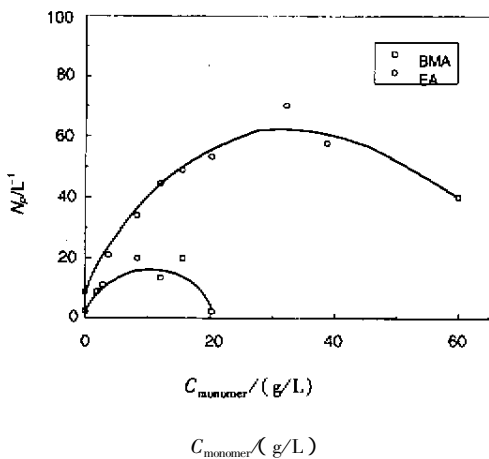


图 4 共聚单体用量对所得共聚物粒子数的影响

Fig.4 Effect of comonomer content on the number of the synthesized copolymer nanoparticles

聚单体为 EA 时,由于 EA 在水中的溶解度比 MMA 略小,使得生成核的数量较少,最终得到的粒子略微大一点。BMA 溶解度更小,因而得到的粒子更大。又因为 BMA 的分子较大,其分子数量比 MMA 和 EA 少时即可导致颗粒表面疏水性过大,粒子较易在疏水力的作用下而相互结合生成较大粒子,所以共聚单体为 BMA 的曲线较陡。

由图 3 还可以看出,当共聚单体为 BDA 时,加入少量 BDA 能导致粒子粒径减小,而稍微过量,粒子就会变大,体系变得不稳定。因为 BDA 在反应过程中将会水解生成顺丁烯二酸,并电离出  $H^+$  和羧酸根离子,因而少量 BDA 就可使粒子表面电荷达饱和,同时体系中离子强度增大,使粒子不稳定而聚结,生成较大的粒子。实验中观察到 BDA 的用量超过 2.5 g/L 则体系中出现明显的絮凝现象。比较图 3 中的两条曲线可以明显地看出加入离子型的共聚单体对于体系的稳定效果甚微。

图 4 表示聚合物粒子数随着共聚单体含量增加而变化的情况。加入少量亲水性较强的单体,粒子数迅速增加,达到一个最大值之后,又逐渐减小。这说明粒子之间发生了聚结,生成了较大的粒子。共聚单体为 BMA 所得粒子数比 EA 为共聚单体时要少。以上实验均是在微波辐照下进行的。如果用通常加热的方法,也能得到纳米胶乳粒子。但是所用的时间要长一倍,而且所得粒子分布较宽,实验重现性不好。

## 4 结 论

在微波辐照下,于丙酮水溶液中,进行无皂乳液聚合可以得到均分散的纳米胶乳粒子,增加亲水性单体的含量使高分子纳米胶乳粒子的平均水化半径显著降低,但当共聚单体加入量过多时,粒子的粒径又将增大,这表明粒子间发生了聚结。为使体系稳定,亲水性共聚单体的用量有一最佳值,实验也表明,增加离子型共聚单体的用量,虽然也能减小高分子纳米粒子的平均水化半径,使体系稳定,但效果甚微,用量范围很小。这一实验事实为研究纳米胶乳粒子的稳定性,提供了重要的信息。

## 参 考 文 献

- [1] Fu Zhong(傅中), Hao Xueshi(郝学士), Wu Zhengcui(吴正翠), Zhang Wenmin(张文敏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 219
- [2] Zhang Wenmin(张文敏), Tang Yecang(唐业仓), Zhang Hongtao(张洪涛). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1996, **10**: 943
- [3] Zhang Wenmin(张文敏), Wu Qi(吴奇), Wei Tao(魏涛). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2000, **2**: 116
- [4] Zhao Jianxi(赵剑曦), Dai Minguang(戴闽光). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 500
- [5] Aslamazova T R. *Progress in Organic Coatings*, 1995, **25**: 109
- [6] Wang Qun(王群), Fu Shoukuan(府寿宽), Yu Tongyin(于同隐). *Polymer Bulletin* (高分子通报), 1996, **3**: 141
- [7] Antonietti M, Bremser W, Muschenborn D. *Macromolecules*, 1991, **24**: 6636
- [8] Zhang Y B, Xiang M L, Jiang M, Wu C. *Macromolecules*, 1997, **30**: 2035
- [9] Wenmin Zhang, Jun Gao, Chi Wu. *Macromolecules*, 1997, **30**: 6388

## Preparation and Stabilization of Emulsifier – free Macromolecule Nanoparticle Latex<sup>\*</sup>

You Lisha , Fu Zhong , Wu Huaqiang<sup>\*\*</sup> , Zhang Wenmin

( College of Chemistry and Material Science , Anhui Normal University , Wuhu 241000 )

**Abstract** Using acetone – water as medium and potassium persulfate( KPS ) as initiator , emulsifier – free emulsion co – polymerization of styrene with co – monomers : methyl methacrylate( MMA ) , butyl methacrylate( BMA ) , ethyl acrylate( EA ) and maleic anhydride( BDA ) under microwave irradiation have been investigated. The influence of each co – monomer's content and hydrophilicity on the hydrodynamic radius  $\langle R_h \rangle$  of the synthesized copolymer nanoparticles was discussed in detail. The results show that the increase in ratio of hydrophilic copolymer causes an increase in consumption of initiator in the initiation reaction , so an increase in the concentration of the surface  $-\text{SO}_3^-$  groups and the stability of the latex , which gives rise to the formation of smaller micelles. The nano – particle's radius will increase again when the co – monomer's content increase to a certain degree. The curve of the particle hydrodynamic radius vs. the co – monomer's content has a minimum point. It can also be found that the size of the particle will be smaller when the solubility of the co – monomer is larger. But the ionic co – monomer has little effect on the stability of the latex though it also could cause the particle's radius decrease. So nano – particles with a narrow size distribution could be obtained under microwave irradiation through emulsifier – free emulsion polymerization in acetone – water medium.

**Key words** Emulsifier – free emulsion polymerization , Stability of latex , Microwave chemistry , Nanoparticles

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( 29773001 ).

\*\* To whom correspondence should be addressed , Email : wuhuaq@china.com