

乳液聚合法制备纳米级羧基聚合物微球

赵瑞建 孟凡君* 徐英超

(山东大学威海分校海洋学院,威海 264209)

摘要 以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为乳化剂、过硫酸钾(KPS)为引发剂、苯乙烯(St)和丙烯酸(AA)为单体,采用乳液聚合方法成功地制备了表面含羧基的聚合物微球。通过透射电子显微镜(TEM)观察羧基聚合物微球的形态及粒径,并采用电导滴定法对微球表面的羧基含量进行表征。考察了羧基聚合物微球粒径及表面羧基含量的影响因素。结果表明,实验条件范围内最佳的乳液聚合条件为:AA 摩尔百分含量 12%,每摩尔单体用 3.8226g SDBS 乳化,用 1.9114g KPS 引发,KPS 分两次(2/3,1/3)加入。

关键词 乳液聚合,功能基聚合物微球,羧基聚合物微球,纳米级,电导滴定

Preparation of nano-microspheres with carboxyls on spherical surface by emulsion polymerization

Zhao Ruijian Meng Fanjun Xu Yingchao

(Shandong University at Weihai, Marine College, Weihai 264209)

Abstract Polymer microspheres with carboxyls on spherical surface were successfully prepared through emulsion polymerization, employing sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as emulsifier, potassium persulfate (KPS) as initiator and styrene (St), acrylic acid (AA) as monomers. The shape and size of polymer microspheres were observed through transmission electronic microscopy (TEM). The amount of carboxyls on microspherical surface was measured with conductometric titration. Effects on particle size and the amount of microspherical surface carboxyls were investigated. Results obtained within experimental range indicated that optimal reaction conditions were: mole fraction of AA 12%, SDBS 3.8226g, KPS 1.9114g, KPS added twice (2/3, 1/3) in the case of 1 mole comonomers.

Key words emulsion polymerization, microsphere containing functional groups, microsphere containing carboxyls, nanometer grade, conductometric titration

聚合物微球具有比表面积大、吸附性强、力学性能好、反应性强、表面活性大、凝集作用大以及可回收等特点,在固相有机合成、生物医用、高分子吸附、固载催化剂、标准计量、食品化工以及一些高新技术领域中有广泛的应用^[1-9]。功能基聚合物微球主要是指表面含反应性基团(如-OH、-COOH、-CHO、-NH₂等)^[10-12]的聚合物微球,因其分散性好、表面功能基团富集,并能进行化学修饰,可用于生物化学、免疫医学,以及一些活性物或有害金属离子的吸附、分离等^[13-15]。传统合成聚合物微球的方法有乳液聚合、悬浮聚合、沉淀聚合、分散聚合和种子聚合等^[9,16-19]。其中乳液聚合制备的聚合物微球直径通常小于 500nm,微球粒径分布比较均一^[19-20],并可通过多种方式调控反应速度和聚合物的分子量,所得成品为胶乳,稳定性好、便于直接使用^[21],近年来受到人们的广泛关注^[22]。

本实验采用乳液聚合法成功制备出了纳米级表面含羧基的聚合物微球,并采用电导滴定法测试了微球表面的羧基含量。测试结果表明,本课题制备的微球分散性好、表面羧基含量丰富,因表面羧基可进行多种形式的反应,属于一种功能基

微球,既可直接应用,也可进一步连接-氨基酸获得带有长“手臂”的羧基微球,以应用于诊断试剂的研究、开发,具有很好的应用价值。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

苯乙烯(St):A R,天津市瑞金特化学品有限公司,先用 5%NaOH 洗涤,再用超纯水洗至中性,以除去阻聚剂;丙烯酸(AA):A R,天津市标准科技有限公司,经减压蒸馏处理;十二烷基苯磺酸钠(SDBS):C P,莱阳化工实验厂,与后续试剂未经过进一步纯化而直接使用;过硫酸钾(KPS):A R,莱阳化工实验厂;氢氧化钠:A R,天津市大茂化学试剂厂;N₂:烟台市牟平区永兴乙炔有限公司。

1.2 羧基聚合物微球的制备

在装有机械搅拌、冷凝回流装置、N₂ 导管的 500mL 四口烧瓶中,于 N₂ 气氛下,加入一定量乳化剂 SDBS 和 135.00mL 0.005N NaOH 溶液,于 40 的浴温水浴锅中边搅拌边升温。

基金项目:山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(2004BS04015)

作者简介:赵瑞建(1984-),女,在读硕士。研究方向:有机合成和天然产物有机化学。

联系人:孟凡君。

温度升至 40 时,加入单体 St。保温 30min 后,升高浴温,至 75 时,缓慢滴加溶解于 NaOH 稀溶液中的引发剂 KPS,占引发剂总摩尔量的 x (一次性加入时 $x = 1$ 或两次加入时 $x = 2/3$),75 保持恒温。反应 4h 后,搅拌下缓慢滴加功能性单体 AA,然后再缓慢滴加 KPS-NaOH 溶液,占引发剂总摩尔量的 y (一次性加入时 $y = 0$ 或两次加入时 $y = 1/3, x + y = 1$),滴加完后于 75 恒温反应 4h。

反应结束后,将冷至室温的乳液用 GL-20G 型高速冷冻离心机进行离心洗涤处理,除去杂质后,加入超纯水,超声波分散成均匀乳液。量取一定体积胶乳,放入 115 烘箱中烘干后称重,计算胶乳固含量。胶乳固含量按下式计算:

$$W = \frac{m}{V_1} \quad (1)$$

式中, W 为胶乳固含量, g/mL ; m 为微球质量, g ; V_1 为胶乳体积, mL 。

1.3 羧基聚合物微球的形态

取适量离心洗涤过的羧基聚合物微球,用超纯水作分散剂,在超声波分散仪中分散 20min,用 JEM-100CX 透射电子显微镜 (TEM) 观察羧基聚合物微球形态、粒径大小。

1.4 羧基聚合物微球表面羧基含量的测试

采用相关文献报道的电导滴定法^[23-24]测试微球表面羧基含量。首先准确量取一定体积羧基聚合物微球乳液,用超纯水稀释,加入适量 HCl 稀溶液,超声波分散。再用 NaOH 标准溶液滴定,同时用电导率仪测定电导率值,每滴加 0.100mL NaOH 标准溶液就测一次电导率值。同法进行空白滴定。用电导率值对碱用量作图。图 1 即为表 1 中羧基聚合物微球 4# 的电导滴定曲线。

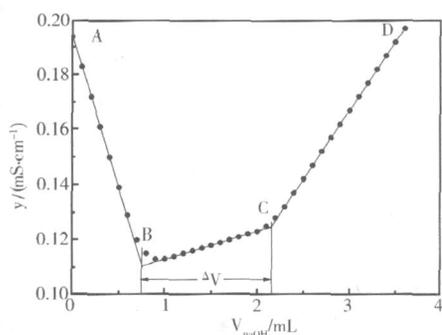


图 1 羧基聚合物微球 4# 的电导滴定曲线

从图 1 可看出,电导率值变化分 3 个阶段,其中曲线 AB 段代表 NaOH 中和加入的 HCl 过程时乳液的电导率值变化;BC 段表示 NaOH 中和微球表面羧基过程乳液电导率值变化;CD 段表示 NaOH 自身引起的电导率值变化。因此,微球表面的羧基含量就是 BC 段加入的 NaOH 量,则微球表面羧基含量 $C = (BC \text{ 段消耗 NaOH 量}) / (\text{微球质量})$,如下式:

$$C = \frac{N_1 V_2}{W V_3} - C_0 \quad (2)$$

式中, N_1 为 NaOH 标准溶液浓度, mol/L ; V_2 为 BC 段所消耗 NaOH 标准溶液的体积, mL ; W 为乳液固含量, g/mL ; V_3 为乳液体积, mL ; C_0 为聚苯乙烯微球表面羧基含量表现值, $mmol/g$ 。

2 结果与讨论

2.1 功能性单体摩尔百分含量的影响

在 $n_{St} + n_{AA} = 0.1308mol$,功能性单体 AA 摩尔百分含量为 12%, SDBS = 0.5000g、KPS = 0.2500g 且溶于 15.00mL 0.005mol/L NaOH 溶液中, $x = 2/3, y = 1/3$ 的条件下,制备的羧基聚合物微球编号为 4#,如图 2。

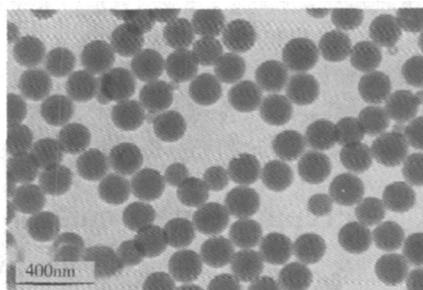


图 2 样品 4# 的 TEM 照片 ($\times 29000$)

由图 2 可看出,所制备的羧基聚合物微球表面平滑、相互之间无粘连、分散性好,微球大小均匀,粒径主要分布于 170~190nm 范围。

改变功能性单体 AA 的摩尔百分含量,保持其它条件不变,用以考察 AA 的摩尔百分含量对羧基聚合物微球表面羧基含量的影响,结果见表 1。

表 1 AA 摩尔百分含量对羧基含量的影响

编号	1#	2#	3#	4#	5#
AA 摩尔含量/ %	6	8	10	12	14
羧基含量/ ($mmol \cdot g^{-1}$)	0.073	0.147	0.183	0.202	0.216

由表 1 可知,微球表面羧基含量随功能性单体 AA 摩尔百分含量升高而升高,但升高的速率逐渐减小。这是因为 AA 摩尔百分含量越高,在胶乳中的浓度就越高,相应地分配到每个胶粒的量就越多,因此微球表面羧基含量就越高。但当 AA 摩尔百分含量达到一定程度时,进入到聚合物无规链团内部的 AA 增多而使得连接在聚合物微球表面的羧基增加减缓,从而表现出聚合物微球表面羧基含量升高的速率减小。

2.2 乳化剂用量的影响

在 $n_{St} + n_{AA} = 0.1308mol$,AA 摩尔百分含量为 12%, KPS = 0.2500g 且溶于 15.00mL 0.005mol/L NaOH 溶液中, $x = 2/3, y = 1/3$ 的条件下,考察乳化剂的用量对羧基聚合物微球表面羧基含量的影响,结果见表 4。

表 2 乳化剂用量对羧基含量的影响

编号	6#	7#	4#	8#	9#
SDBS 用量/ g	0.4000	0.4500	0.5000	0.5500	0.6000
羧基含量/ ($mmol \cdot g^{-1}$)	0.190	0.197	0.202	0.205	0.207

由表 2 可知,微球表面羧基含量有随着乳化剂用量增多而升高的趋势。这是因为乳化剂的用量决定着乳液聚合前形成胶束的量,而胶束量又决定着乳胶粒径的大小及分布。乳化剂用量增加时,形成的胶束量增多,因而会生成更多的乳胶

粒,使得每个乳胶粒得到的单体量减少,从而乳胶粒径减小。而微球粒径越小,比表面积就越大,因此微球表面羧基含量就越高。但当乳化剂用量大到一定的程度时,随着乳胶粒径的减小,粒子比表面积增大,由于表面能的加大,会导致乳胶粒团聚,形成少量大粒径微球,使得微球粒径分布范围增大。

2.3 引发剂用量的影响

在 $n_{Si} + n_{AA} = 0.1308 \text{ mol}$ 、AA 摩尔百分含量为 12%、SDBS = 0.5000g、每克 KPS 溶于 60.00mL 0.005mol/L NaOH 溶液中、 $x = 2/3$ 、 $y = 1/3$ 的条件下,考察 KPS 的用量对羧基聚合物微球表面羧基含量的影响,结果见表 3。

表 3 KPS 用量对羧基含量的影响

编号	10 [#]	11 [#]	4 [#]	12 [#]	13 [#]
KPS 用量/g	0.1500	0.2000	0.2500	0.3000	0.3500
羧基含量/(mmol·g ⁻¹)	0.207	0.205	0.202	0.195	0.186

由表 3 可知,微球表面羧基含量随引发剂用量增多而减少。这是因为引发剂用量增多后,产生的自由基增多,使得聚合开始阶段每个单元体积的自由基数量增多,在反应初期引发形成的活性链也增多,有利于分子间相互缠绕形成较大的生长核,从而生成较大粒径的微球。而微球粒径越大,比表面积就越小,所以每单位质量微球的表面羧基含量就减少。

2.4 引发剂加入方式的影响

在 $n_{Si} + n_{AA} = 0.1308 \text{ mol}$ 、AA 摩尔百分含量为 12%、SDBS = 0.5000g、KPS = 0.2500g 且溶于 15.00mL 0.005mol/L NaOH 溶液中的条件下,考察 KPS 的加入方式对羧基聚合物微球表面羧基含量的影响,结果见表 4。

表 4 引发剂加入方式对羧基含量的影响

编号	4 [#]	14 [#]
加入方式	一次	两次
x	1	2/3
y	0	1/3
羧基含量/(mmol·g ⁻¹)	0.194	0.202

由表 4 可知,KPS 引发剂用量一定时,分两次加入比一次性加入所得微球表面羧基含量要高。这是因为引发剂分两次加入时,虽然聚合反应一段时间后自由基含量相对较少,但加入功能性单体后又补充了引发剂,故功能性单体的转化率较高,所制备的微球表面羧基含量也较高。引发剂一次加入时,因聚合反应一段时间后胶束内自由基量减少,故随后加入的功能性单体转化率较低,相应制得的聚合物微球表面羧基含量也较少。

3 结 论

(1)功能性单体 AA 摩尔百分含量越高,羧基聚合物微球表面羧基的含量也越高;一定范围内,乳化剂用量越多,所得微球粒径越小,表面羧基含量越高,但当乳化剂过多时,会形成少量大球,使微球粒径分布变宽;适当范围内,引发剂用量越少,所得微球越小,表面羧基含量越多;并且引发剂分两次

加入(2/3,1/3)比一次性加入所得羧基聚合物微球表面羧基含量高。

(2)采用乳液聚合工艺,当单体中功能性单体 AA 摩尔含量 12%,每摩尔共聚单体用 3.8226g 乳化剂 SDBS 乳化,用 1.9114g 引发剂 KPS(每克 KPS 用 60mL 0.005mol/L NaOH 溶解)引发,引发剂分两次(2/3,1/3)加入时,制备的纳米级羧基聚合物微球表面羧基含量 > 0.200mmol/g,微球分散性好,胶乳稳定,在诊断分析等方面应当具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 李红,张礼林,关燕霞,黄承亚. 葡萄糖水溶液分散物系悬浮聚合法制备微米级单分散交联聚苯乙烯微球[J]. 石油化工, 2006, 35(1): 70-73.
- [2] 李红,关燕霞,薛新民,等. 悬浮聚合法合成纳米级单分散交联聚苯乙烯微球[J]. 石油化工, 2004, 33(6): 560-562.
- [3] Svec F, Fréchet J M. New Designs of Macroporous Polymers and Supports: from Separation to Biocatalysis [J]. Science, 1996, 273: 205-211.
- [4] Kawaguchi H. Functional polymer microspheres [J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(8): 1171-1210.
- [5] 王胜林,王强斌,古宏晨,朱以华. 磁性微球的生物医学应用研究进展[J]. 化学世界, 2001, (7): 384-387.
- [6] Marcia L C de S, Leite M CAM, Costa M AS, et al. Characterization of magnetic microspheres based on network styrene and divinylbenzene copolymers [J]. Materials Letters, 2004, 58(24): 3001-3006.
- [7] Sun Y, Wang B, Wang H P, Jiang J M. Controllable preparation of magnetic polymer microspheres with different morphologies by miniemulsion polymerization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 308, (2): 332-336.
- [8] Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, et al. Preparation and application of new monosized polymer particles [J]. Progress in Polymer Science, 1992, 17(1): 87-161.
- [9] 钱海滨,薛敏钊,李博,刘燕刚. 单分散 PS/PAA 聚合物微球的研制[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(4): 581-585.
- [10] 刘雪奇,曾红梅,赖琼钰,等. 含羧基磁性高分子微球的合成与表征[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 490-494.
- [11] 赵慧君,张中杰,王德平,等. 张娟. 硅烷偶联剂对磁性纳米微球的磁性影响[J]. 功能材料, 2004, 35(2): 157-163.
- [12] Zhu Y, Huang XB, Li W Z, et al. Preparation of novel hybrid inorganic-organic microspheres with active hydroxyl groups using ultrasonic irradiation via one-step precipitation polymerization [J]. Materials Letters, 2008, 62(8-9): 1389-1392.
- [13] 杨吉,邵晓曦,陈明清,等. PVA-g-PS 复合微球的制备与粒径控制研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(4): 376-379.
- [14] Iemma F, Cirillo G, Spizzirri U G, Puoci F, Parisi O I, Picci N. Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric microspheres bearing phytic acid derivatives [J]. European Polymer Journal, 2008, 44 (4): 1183-1190.
- [15] Khng H P, Cunliffe D, Davies S, et al. The synthesis of sub-micron magnetic particles and their use for preparative purification of proteins [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2000,

- 60(4): 419-424.
- [16] 李艺,李效玉. 单分散聚苯乙烯微球的制备及其影响因素的研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(5): 53-56.
- [17] Chai Z K, Zheng X, Sun X F. Preparation of polymer microspheres from solutions [J]. Journal of Polymer Science, 2003, 41: 159-165.
- [18] 张凯,傅强,黄渝鸿,周德惠. 聚苯乙烯微球表面接枝丙烯酸脲的研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(6): 673-676.
- [19] 周洪,黄光速,何和阳,江璐霞. 交联聚苯乙烯单分散微球的制备[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(1): 107-109.
- [20] 马立人,刘耀清. 免疫微球[J]. 上海免疫学杂志, 1982, 2(1): 59-64.
- [21] 高国经,孙家珍. 乳液聚合及其历程的发展[J]. 高分子学报, 1959, 3(5): 257-269.
- [22] 李刚森,王红霞,张高勇. 微乳聚合制备聚苯乙烯-聚乙炔纳米粒子[J]. 化工新材料, 2005, 34(3): 24-26.
- [23] 刘祖黎,杨雄波. 聚苯乙烯/甲基丙烯酸磁性微球的制备与表征[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2006, 34(6): 46-48.
- [24] 邱广明,孙宗华. 磁性高分子微球共价结合中性蛋白酶[J]. 生物医学工程学杂志, 1995, 12(3): 209-213.

收稿日期: 2009-04-07

(上接第 71 页)

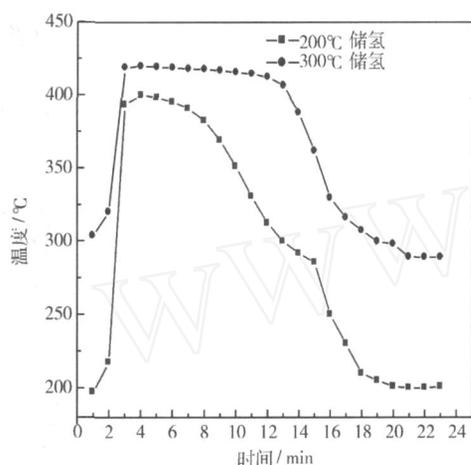


图 6 60Mg40C 材料储氢温度变化曲线

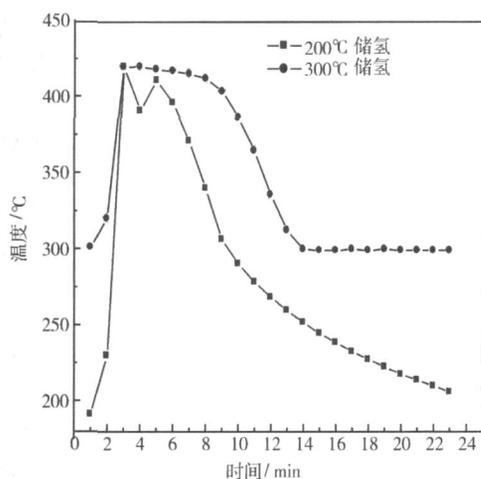


图 7 70Mg30C 材料储氢温度变化曲线

产生大量的热。释放出的能量来不及扩散时,使储氢系统的温度瞬间升高 200 以上,随着吸氢的快速结束,储氢产生的热量一部分作为激活能提供给镁碳材料,用于继续储氢;一部分将与外界发生热交换,从而使反应器的温度恢复到原来的温度。说明碳的加入使金属镁的吸氢性能得到了较大的改善。

3 结 论

(1) 30% ~ 40% 微晶碳的引入,可使金属镁粉在 3h 的时间内,形成分布较均匀的纳米级颗粒。

(2) 适量微晶碳的加入,有利于镁粉吸氢动力学性能的改善,缩短储氢时间,300 、2MPa 的氢压下,70Mg30C 材料的储氢密度达到 5.0%,储氢时间只有 8min,已接近国际能源组织对氢能汽车储氢密度的要求。

(3) 储氢体系温度瞬间升高 200 ,有利于镁粉储氢时间的缩短和储氢密度的提高。

参考文献

- [1] Chen D, Chen L, Liu S, et al. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites [J]. Alloys Compd, 2004, 372: 231-237.
- [2] Wu C Z, Wang P, Yao X, et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride [J]. Alloys Compd, 2006, 414: 259-64.
- [3] Shang C X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption [J]. Journal of Power Sources, 2004, 129: 73-80.
- [4] Lueking A, Yang R T. Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage-study of the carbon physicochemical properties [J]. Appl Catal A, 2004, 265(2): 259-268.
- [5] Orimo S, Majer G, Fukunaga T, et al. Hydrogen in the mechanically prepared nanostructure graphite [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75: 3093-3041.
- [6] Lu G J, Zhou S X, Zhou Z F, et al. Research on high capacity Mg-based hydrogen storage material and its hydrogen storage performance [J]. Modern chemical industry, 2007, 27: 65-67.
- [7] David E. An overview of advanced materials for hydrogen storage [J]. Journal of Materials Proce Tech, 2005, 162: 169-177.
- [8] Song Y, Guo Z X, Yang R. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications: A first-principles investigation [J]. Phys Rev B, 2004, 69: 094205-094215.
- [9] 于振兴. 镁基纳米晶储氢复合材料性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002.

收稿日期: 2009-08-10

修稿日期: 2009-11-09