

悬浮共聚合法制备聚丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯软微球及动力学研究

石花蕾, 龙小燕, 王正辉

(华南农业大学理学院, 广东广州510642)

摘要:以软单体丙烯酸乙酯(EA)、硬单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)为共聚合单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,聚乙烯醇(PVA)为分散剂,采用悬浮聚合法制备出软微球,研究了搅拌转速、水油比、分散剂和交联剂用量等对交联软微球成球性及平均粒径的影响,通过微球在受定压力作用后形变度的变化研究了聚合的动力学规律.结果表明:交联剂的使用是聚合形成微球的关键因素;搅拌速度对微球的平均粒径影响最为显著;所得软微球平均粒径0.3~0.7 mm;聚合2 h 单体转化完全.

关键词:悬浮聚合; 丙烯酸酯; 软微球; 动力学

中图分类号:TQ325.7

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2011)02-0103-04

Preparation of Soft Crosslinked Polyacrylate Microsphere and the Kinetic Study

SHI Hua-lei, LONG Xiao-yan, WANG Zheng-hui

(College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The soft crosslinked polyacrylate microspheres were obtained by suspension polymerization method with methyl acrylate and ethyl acrylate as monomers, ethyl glycol dimethacrylate as crosslinker and polyvinyl alcohol as dispersant. The effects of agitation speed, mass ratio of water phase to oil phase, polymerization time, and the amounts of dispersant and crosslinker on the mean size and deformability of microspheres were investigated. The results showed that crosslinker is the key factor for the successful suspension polymerization, the agitation speed has the major influence on the mean size of microsphere, and the strength of microsphere depends on the amount of crosslinker, and the conversion of monomers can almost complete within 2 h.

Key words: suspension polymerization; acrylate; soft microsphere; kinetic

软物质(Soft matter)概念是由法国科学家 de Gennes 在 1991 年的其诺贝尔奖颁奖典礼上发表演讲时提出^[1],其特点是在小应力作用下可以发生大应变,其力学行为不能用经典的牛顿流体力学和虎克定律进行描述.高分子溶液和熔体属于软凝聚态物质,其动力学理论在 20 世纪 70 年代有比较清晰的描述.从力学行为来看,高分子凝胶也是具有典型的弹性和粘性行为的软凝聚态物质.常见的高分子

凝胶大多为果冻状态,软微粒状的比较少见,在学术上也罕见报道.聚合物软微球独特的力学性能和微观结构,可以用做特殊功能材料和特定物质的载体.

悬浮聚合是制备聚合物微球的方法之一,采用这种聚合方法得到的聚合物微球不仅具有分子量较高、杂质含量较少、后处理工序简单、生产成本低以及粒状树脂可直接成型等特点,还可以进行功能化改性,得到具有特殊功能的材料^[2-3].苯乙烯、甲基丙

收稿日期:2010-08-30

作者简介:石花蕾(1984—),女,硕士研究生;通信作者:王正辉(1963—),男,教授,E-mail:zhwang@scau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(30571086)

烯酸甲酯等硬单体^[4-5]以及一些极性单体^[6]是目前研究报道较多的聚合单体,由这些单体得到的聚合物微粒硬度大,不属于软物质范畴。

本研究拟将聚合物软微球作为农药的控释载体,利用软微球的控释特性达到提高农药利用率和降低农药对环境毒性的目的^[7-8]。本文报道以软单体丙烯酸乙酯、硬单体甲基丙烯酸甲酯为共聚单体,在适当交联剂和分散剂的作用下,采用悬浮聚合法制备软微球的研究结果。并研究了搅拌速度、水油比、分散剂用量以及交联剂用量等因素对微球的平均粒径的影响,同时通过聚合过程中微球形变度的变化研究了聚合的动力学行为。

1 材料与方法

1.1 试验材料

丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA):均为分析纯,天津大茂化学试剂厂生产,使用前经减压蒸馏纯化;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、聚乙烯醇(PVA,平均相对分子质量 90 000,水解度为 88%);均为分析纯,从广州双键贸易有限公司购买,直接使用;偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,从上海试剂四赫维化工有限公司购买,使用前用 φ 为 95% 乙醇重结晶纯化;超微碳酸钙:分析纯,广州化学试剂厂产品。

1.2 交联微球的制备

先将一定量 PVA 溶解制成水相,将 AIBN 和 EGDMA 溶于混合单体 $[m(\text{EA}):m(\text{MMA})=1:1]$ 中构成油相,然后顺次将水相和油相转移入装有搅拌器、冷凝管、导气管的三口瓶中,搅拌,使油相分散成液滴,同时通氮气 20 min 以除去液相中的氧气。水浴加热,升温至 70 ℃,在氮气保护下聚合至预定时间,即得到软微球。交联软微球的分子结构示意图见图 1。

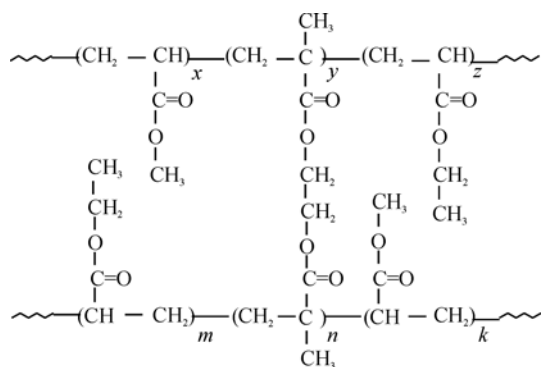


图1 交联软微球的化学结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of crosslinked microsphere

1.3 形貌观察与粒径测定

用美国 XL-30E 型环境扫描电子显微镜(SEM)对软微球进行形貌观察;用凝胶形变仪 GF-100(精度为 10 μm)测量 50 个微球的粒径(d)以及受到 0.5 N 压力后扁平状态的厚度(h),从而计算出微球的平均粒径($\bar{d}$)和受压后的平均厚度($\bar{h}$),然后按式(1)计算出形变度:

$$\text{形变度} = (\bar{d} - \bar{h}) / \bar{d} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 聚合动力学研究

对于一般聚合反应的动力学研究方法有重量法、膨胀计法等^[9-10]。随着聚合反应的进行,油相小液滴将从液态向溶胶态、凝胶态转化,未聚合的单体存在于交联凝胶粒中,其转化随时间而增加。由于未转化的单体难以及时从交联凝胶粒中分离出来,因此用重量法来研究聚合动力学显然是行不通的。但随着单体的转化,其凝胶软微球的强度将随时间而增大,形变度将随时间而减小。本研究用考察不同聚合时间交联凝胶粒形变度的方法来研究聚合动力学。用软微球形变度与聚合时间的关系来反应其动力学特性。

2 结果与分析

2.1 聚合动力学

在搅拌速度为 400 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $m(\text{水}):m(\text{油})=3:1$ 、水相中分散剂 PVA 质量分数为 0.3%、交联剂和引发剂用量(w)分别为 4% 和 1% 的条件下,不同聚合时间得到的软微球的形变度结果见图 2。图 2 表明,随着反应时间的增加,单体转化率提高,软微球的强度增加,形变度减小;聚合反应进行 1.5 h 后其软微球形变度与聚合 2 h 的基本相同,因此可以认为聚合 2 h 单体的转化基本完成。

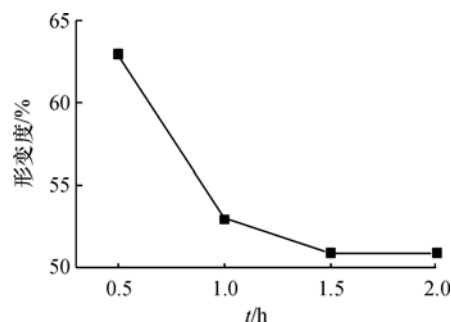


图2 软微球形变度与聚合时间的关系

Fig. 2 Dependence of deformability on polymerization time

2.2 搅拌速度对平均粒径的影响

搅拌对悬浮聚合有重要的影响,一方面它促使油相分散成小液滴,同时也会因搅拌速度微小波动

等原因而增加聚合中的凝胶粒子的碰撞与聚并的可能性. 在 $m(\text{水}):m(\text{油})=3:1$ 、水相中分散剂 PVA 质量分数为 0.3%、交联剂和引发剂用量 (w) 分别为 4% 和 1%、70 °C 聚合 2 h 的条件下, 研究搅拌速度对体系成球性能及软微球粒径的影响, 结果见图 3. 从图 3 看出, 随着搅拌速度从 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 软微球的粒径不断减小, 并且搅拌速度在 $400 \sim 700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 微球的粒径在 0.5 mm 左右的较小范围内变化. 试验中还发现, 当搅拌速度低于 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 难以得到聚合物软微球, 当搅拌速度高于 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 软微球粘连聚并现象严重. 前者是因为搅拌速度过低, 初期形成的油相液滴较大, 在聚合过程中因搅拌速度的微小波动而使大质量的高粘性软微粒容易碰撞聚并; 后者是因为高速运动的软微球因搅拌速度的微小波动引起强烈碰撞而粘连. 因此, 搅拌速度大小影响微球的平均粒径, 稳定的搅拌速度十分关键.

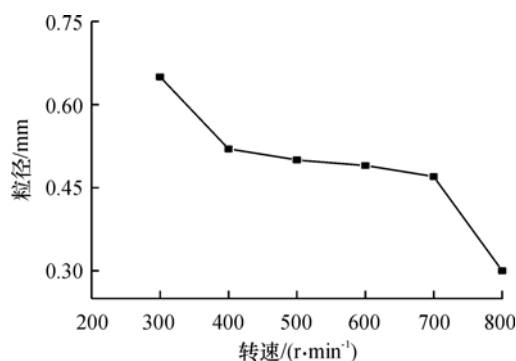


图3 软微球粒径与搅拌速度的关系

Fig. 3 Dependence of mean size on agitation speed

2.3 水油比对平均粒径的影响

水油比是悬浮聚合的重要影响因素之一, 在搅拌速度为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、水相中分散剂 PVA 质量分数为 0.3%、交联剂和引发剂用量 (w) 分别为 4% 和 1%、70 °C 聚合 2 h 的条件下, 研究了水油质量比对软微球平均粒径及成球可能性的影响, 结果见图4.

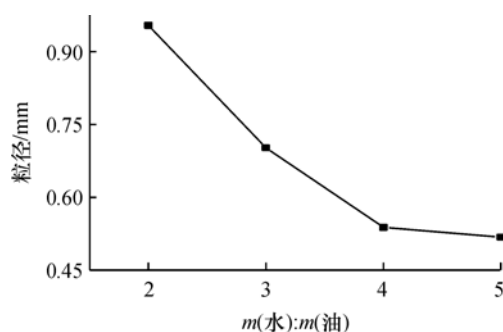


图4 微球平均粒径与水/油质量比的关系

Fig. 4 Dependence of mean size on $m(\text{water phase})/m(\text{oil phase})$

随着水油质量比增加, 制得的交联软微球平均粒径减小, 这与高水油比有利于油相分散以及减少聚合中微粒的聚并几率有关. 同时也发现当水油质量比小于 2:1 后, 微球难以形成, 这主要是由于油相的分散和稳定都很困难的缘故.

2.4 分散剂 PVA 对平均粒径的影响

分散剂在维持悬浮聚合体系稳定方面起着十分重要的作用, 在搅拌速度为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $m(\text{水}):m(\text{油})=3:1$ 、交联剂和引发剂用量 (w) 分别为 4% 和 1%、70 °C 聚合 2 h 的条件下, 研究了分散剂 PVA 的用量对软微球平均粒径及成球可能性的影响, 结果见图 5. 从图 5 可以看出, 软微球的平均粒径随 PVA 用量的增加而减小, 这是由于水相中 PVA 质量分数高有利于液滴及凝胶粒子的稳定, 降低液滴的聚并的结果. 试验还发现当 $w(\text{PVA})$ 低于 0.1% 时, 聚合产物呈块状, 得不到球状微粒. 因此 PVA 的用量既影响平均粒径, 也决定悬浮聚合的可能性.

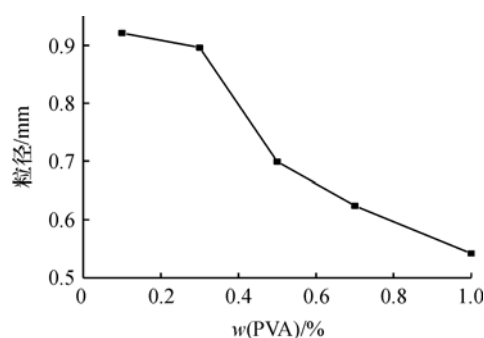


图5 软微球平均粒径与聚乙烯醇(PVA)用量的关系

Fig. 5 Dependence of mean size on polyvinyl alcohol (PVA) concentration

2.5 EGDMA 用量对微球形变度的影响

试验发现, 当油相中不加入交联剂 EGDMA 时, 该体系聚合只能得到块状聚合物, 不能得到软微球. 这是由于虽然油相能分散成小液滴并在初期稳定, 但随着聚合的进行它将向溶胶微粒乃至凝胶微粒转化, 在这一转化过程中, 软微粒中含有粘性高的 EA-MMA 线型共聚物, 容易碰撞聚并的缘故. 油相中交联剂的加入使聚合过程中形成的软微粒中的聚合物呈交联的三维结构, 粘性降低, 不易聚并, 最终可以得到软微球. 在搅拌速度为 400 r/min 、 $m(\text{水}):m(\text{油})=3:1$ 、交联剂和引发剂用量 (w) 分别为 4% 和 1%、70 °C 聚合 2 h 的条件下, 研究了交联剂相对于单体的用量对软微球形变度 (即强度) 的影响, 结果见图 6. 从图 6 看出, 随着交联剂用量的增加, 聚合得到的软微粒的形变度减小, 强度增加.

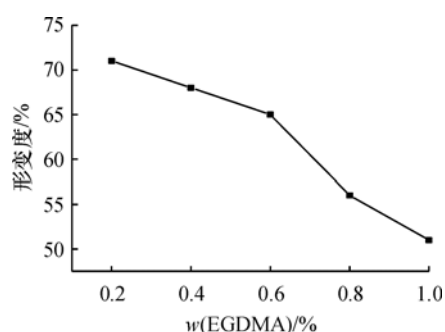


图6 软微球的形变度与乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)用量的关系

Fig.6 Dependence of deformability on ethyl glycol dimethacrylate (EGDMA) amount

2.6 软微球的SEM观察

图7是在搅拌速度 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、EA和MMA质量均为 10 g 、 $m(\text{水}):m(\text{油})=3:1$ 、PVA和AIBN质量分数分别为 0.6% 和 1% 、聚合 2 h 的条件下得到的软微球的SEM照片。照片显示微球表面光滑,粒径主要分布在 $0.5 \sim 0.7 \text{ mm}$ 。

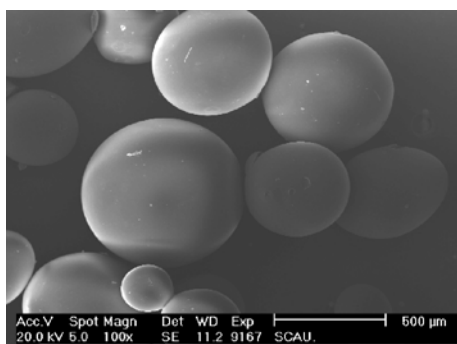


图7 软微球的SEM照片

Fig.7 SEM photograph of soft microsphere

3 讨论与结论

悬浮聚合是制备聚合物的重要方法之一,由于聚合体系的组成复杂,为使聚合顺利进行,所以控制聚合条件非常重要^[9]。在所有影响因素中,单体的性质至关重要,在聚合实施前,必须根据其性质设计搅拌速度、分散剂和交联剂用量、温度以及水油比等。

氯乙烯单体的强极性,可以方便地聚合得到产量位居第二的聚氯乙烯(PVC),与用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等硬单体^[4-5]聚合得到的产物一样不属于软物质范畴。为了得到磁性微球、控释微球、多孔微

球以及离子交换树脂等精细高分子产品,常常在配方中引入一定量的交联剂成分^[2-5],交联剂的引入可以增强微球的结构稳定性。

本研究用到了软单体丙烯酸乙酯,交联剂EGDMA的参与是共聚合得到软微球的前提条件,适当的搅拌速度、水油比以及分散剂用量对聚合反应至关重要。随着搅拌速度增加、水油比减小以及分散剂用量增加,得到的软微球的平均粒径增大,并且搅拌速度对平均粒径影响最为显著。对软微球的形变度研究表明,聚合 2 h 单体的转化趋于完全。软微球的强度随交联剂用量增加而增大。

参考文献:

- [1] DE GENNES P G. Soft matter[J]. Exploration of Nature, 1992,11(41):1-5.
- [2] 杜海燕,张军华. 悬浮聚合制备大粒径磁性聚甲基丙烯酸甲酯微珠[J]. 化学学报,2009,67(7):665-670.
- [3] GHEORGHE F, GEORGETA M, MARIETA C, et al. Acrylic microspheres for oral controlled release of the biguanide buformin[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2001,218:13-25.
- [4] LIU Qi, HUANG Chi, LUO Shi, et al. Production of micron-sized hollow microspheres by suspension polymerization of St-DEGDA with petroleum ether ($90 - 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [J]. Polymer, 2007,48:1567-1572.
- [5] ALLEN P E M, HAGIAS S, WILLIAMS D R G, et al. The absorption of methanol by poly(methyl methacrylate), special morphological effects observed with beads prepared by suspension polymerization[J]. European Polymer Journal, 1990,26(8):841-845.
- [6] 崔燕南,李榕龙,邓伟,等. 多孔聚合物微球研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(8):1-4.
- [7] HIRECH K, PAYAN S, GARNELLE G, et al. Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerization[J]. Powder Technology, 2003,130(2):324-330.
- [8] YEOM C K, OH S B, RHIM J W, et al. Microencapsulation of water-soluble herbicide by interfacial reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000,78(9):1645-1655.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 增强版. 北京:化学工业出版社,2008:91-98.
- [10] 刘立华,刘汉文,龚竹青. 二乙基二烯丙基氯化铵均聚及其与丙烯酰胺或丙烯酸共聚动力学研究[J]. 高分子学报,2007,46(2):183-189.

【责任编辑 李晓卉】