



准纳米级聚合物中空微球的制备与性能

申小义

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 通过低皂乳液聚合, 制备了粒径略高于 100 nm 的聚合物中空微球, 通过扫描电子显微镜观察微球的形貌, 借助红外光谱仪、差示扫描量热仪和热重分析仪对其包埋与释放性能进行了表征。

关键词: 中空微球; 乳液聚合; 包埋与释放

中图分类号: O631.5

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2010)01-0032-03

Synthesis and Performance of Quasi-Nanometer Sized Hollow Polymer Micro Sphere

SHEN Xiao-yi

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Hollow polymer particles with the diameter above 100 nm were synthesized by low-soap emulsion polymerization. Such particles were observed by SEM. The embedding and release behavior was studied by FTIR, DSC and TGA.

Keywords: hollow particles; emulsion polymerization; embedding and release

中空结构聚合物微球是一种具有特殊结构的材料, 其中空部分为气体, 而外层为聚合物组成的壳。这种材料可作为遮盖性颜料和手感改性剂用于化妆品、涂料、油墨和造纸工业, 也可内部封装功能化合物, 制成可控制释放速率的高分子材料, 用于医药、防伪和香料等行业^[1]。

Kowalski 等^[2]在其专利中首先提出碱溶胀法制备聚合物中空微球, 在此基础上 Okubo^[3]发展了碱/酸溶胀法。首先通过乳液聚合制备内核含羧基的聚合物微球, 然后加碱使其溶胀, 通过脱水或者酸中和缩孔得到中空结构。国内近年来也在这一领域有很多报道, 白飞燕等^[4]首先通过种子乳液聚合制备了核壳结构微球, 然后通过碱/酸溶胀法得到中空结构, 并讨论了核壳比与壳组成对中空度的影响。

在此前的工作中, 乳液法制备的聚合物中空微球粒径一般都在 500 nm 以上, 本文着眼于更小粒径的

研究, 通过低皂乳液聚合, 制备了粒径略大于 100 nm 的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)微球, 并通过碱溶胀使其产生中空结构, 对该中空微球的包埋与释放性能进行了初步研究。

1 实验

1.1 原料

苯乙烯(St), 分析纯, 天津市永大化学试剂开发中心; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 丙烯酸(AA), 分析纯, 天津市博迪化工有限公司; 十二烷基硫酸钠(SDS), 化学纯, 天津市北方化玻购销中心; OP-10, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 过硫酸钾、苯酚、碳酸钠, 天津市光复化学试剂有限公司; 无水乙醇, 天津市江天化学试剂有限公司。

收稿日期: 2009-05-12; 修回日期: 2009-09-05

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目(20070214)

作者简介: 申小义(1978—), 男(满族), 河北张家口人, 实验师, xiaoyish@yahoo.com.cn.

1.2 制备

1.2.1 聚合物中空微球的制备

按比例称取各单体、引发剂和乳化剂 SDS、OP-10, 将乳化剂与部分蒸馏水先加入装有搅拌和冷凝装置的三口瓶中, 升温至 70 °C, 然后加入部分单体, 搅拌下分散充分后倒入引发剂和剩余的水, 待体系由透明逐渐变青, 滴加剩余单体. 在该温度下用 5 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至 12, 保温 1 h, 然后冷却.

1.2.2 苯酚的包埋

将乳液冷冻破乳, 离心分离后加入苯酚-无水乙醇溶液搅拌 10 min 后离心, 并用 0.5 mol/L 的碳酸钠溶液洗涤 1 次, 蒸馏水洗涤 2 次后真空干燥.

1.3 产品的分析与表征

微球形态由 JEOL-6380 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 通过 Brookhaven 90Plus 型激光粒度仪测量粒径; 红外测试使用 Bio-RadFTS135 型傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率 8 cm⁻¹, 扫描次数 32; 热效应由 Setaram-DSC141 型差示扫描量热仪 (DSC) 测得, 升温速率 5 °C/min; 失重率在 N₂ 气氛下由 TA-Q500 型热重分析仪 (TGA) 测得^[5], 恒温 30 °C, 称取一定质量的微球粉末, 加入 2 μL 水, 静置 5 min 后测试.

2 结果与讨论

在聚合物中空微球的研究中, 中空部分的结构与性能表征是非常重要的. 对中空结构的观察, 最直接的手段是扫描电镜和超薄切片-透射电镜, 最新的手段如原子力显微镜和扫描激光显微镜也有报道. 对于粒径较大的微球, 也可用光学显微镜进行观察和拍摄. 在间接手段方面, 主要采用物质的包埋-释放检测来推断中空结构的存在, 如甲苯或水的等温挥发释放或其他功能化物质的表征, 这些往往也是相应微球性能的研究. 本文以苯酚为检测物质, 苯酚具有羟基, 在红外检测中可通过羟基吸收峰来证明其存在, 而微球的组成材料不产生这一吸收. 同时, 苯酚可溶于乙醇, 碱性条件下水溶性好, 前者提供了将苯酚运输到微球空腔中的可能, 而后者使得在对处理后微球进行洗涤时, 内部包埋的苯酚不会完全损失. 苯酚在 41 ~ 42 °C 时熔融并吸收热量, 而在该温度范围, 微球自身没有明显的热效应, 可以通过量热分析, 推断苯酚在微球内部的包埋情况.

碱溶胀前后的聚合物微球 SEM 照片分别如图 1、图 2 所示, 碱溶胀前后相关乳液的激光粒度仪测量结果分别如图 3、图 4 所示. 由图 3 可知, 溶胀前微球

的平均粒径为 86.3 nm, 由图 4 可知溶胀后微球的平均粒径为 109.7 nm. $(109.7/86.3)^3 = 2.05$, 可见溶胀后微球的体积增加了一倍, 中空度约为 50%.

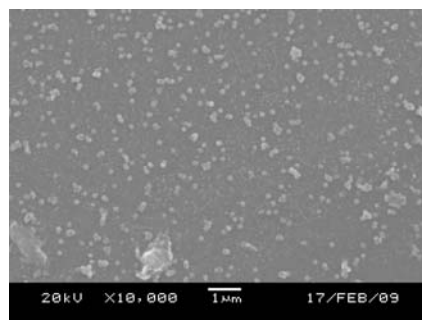


图 1 溶胀前微球 SEM 照片

Fig.1 SEM figure of the micro spheres before swollen

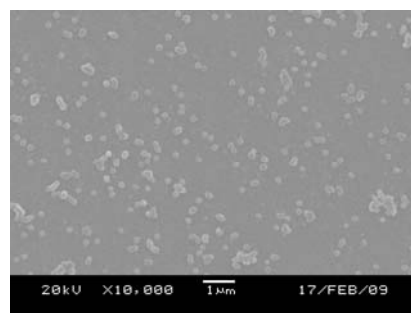


图 2 溶胀后微球 SEM 照片

Fig.2 SEM figure of the micro spheres after swollen

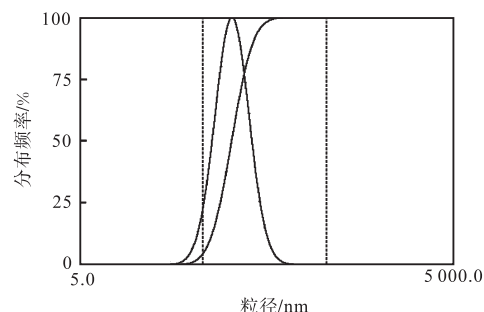


图 3 溶胀前乳液粒径分析结果

Fig.3 Diameter analysis plot of the latex before swollen

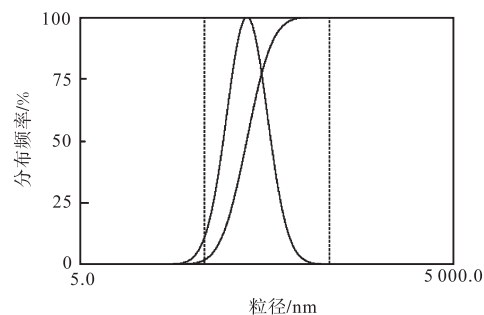


图 4 溶胀后乳液粒径分析结果

Fig.4 Diameter analysis plot of the swollen latex

图 5 是微球的红外谱图, 可见包埋后粉末在

3 446 cm^{-1} 处有特征吸收,该宽峰对应的是 O—H 的伸缩振动吸收峰,证明了苯酚的存在. 由于苯酚易溶于 Na_2CO_3 溶液,微球外部的苯酚在洗涤时已经充分除去,这里出现的只能是包埋在微球空腔中的部分. 对比纯微球的红外谱图,溶胀后的中空微球对苯酚的包埋作用十分明显.

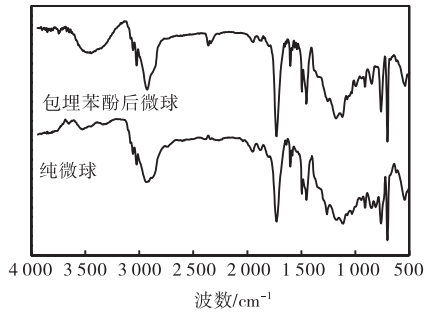


图 5 包埋苯酚前后微球的红外谱图

Fig.5 FTIR spectrum of the micro spheres before/after phenol embedding

图 6 是苯酚、纯微球和包埋苯酚微球的 DSC 测试结果. 从图中可见,纯的微球粉末在该温度段没有明显的热效应,曲线平缓,只是由于机器因素而略有上扬. 而包埋苯酚试样的曲线为下行趋势,呈现吸热效应,这与在该温度段纯苯酚的熔融行为是一致的. 不同的是,苯酚曲线中有明显的吸热峰,而在包埋苯酚试样的处理结果中,苯酚的吸热效应虽然可以看出,但没有成峰. 推断原因:一方面是苯酚包埋在聚合物的球壳中,受聚合物热传导速率的影响,苯酚的热响应出现滞后,另一方面,由于苯酚的包埋量相对整体质量而言较小,熔融过程很快完成.

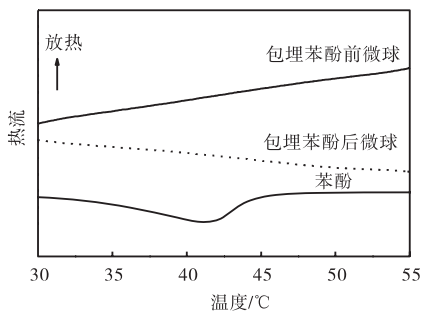


图 6 不同样品的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of different samples

图 7 是初始微球和中空微球的干燥失重曲线,也就是水分的挥发曲线. 由于微球材料亲水,水可以穿

透中空微球的球壁进入空腔中,本文采用水作为检测物质. 中空微球样品中,在微球空腔和微球表面均有水的存在,而初始微球样品中,水存在于微球表面,由于水穿过亲水性的球壁需要一定时间,因此中空微球样品中水的总体挥发速度低于初始微球,体现了中空结构的控制释放性能. 结合图 5、6、7,证明了中空结构的存在.

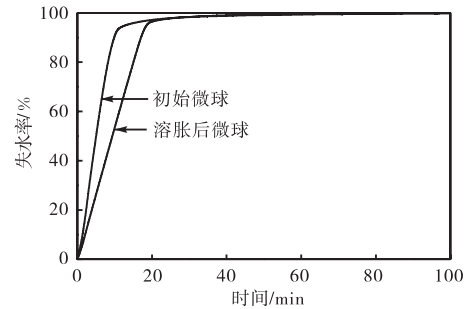


图 7 初始微球与溶胀后微球干燥曲线

Fig.7 Drying curves of micro spheres before swollen and after swollen

3 结 语

采用低皂乳液聚合成功地得到了粒径略高于 100 nm 的中空聚合物微球,并验证了其包埋-释放性能,有望在控制释放领域得到广泛应用.

参考文献:

- [1] 郝广杰,申小义,梁志武,等. 乳液法制备中空结构聚合物研究进展[J]. 石油化工,2003,32(6):535-538.
- [2] Kowalski A, Vogel M, Robert M, et al. Sequential heteropolymer dispersion and a particulate material obtainable there from, useful in coating compositions as a thickening and/or opacifying agent: United States, 4427836 [P]. 1984-01-24.
- [3] Okubo M. Process for producing hollow polymer latex particles: United States, 4910229 [P]. 1990-03-20.
- [4] 白飞燕,方仕江. 中空结构聚合物微球的制备[J]. 石油化工,2005,34(2):164-168.
- [5] Hao G J, Shen X Y, Liang Z W, et al. Synthesis of bowl-like particles by emulsion polymerization and release behavior of solvent from the particles[J]. Chinese Chemical Letters, 2004, 15(7):834-836.