



含官能基磁性乳膠顆粒之合成動力及性質之研究

計畫編號: NSC-88-2216-E-041-005

計畫主持人: 李佳芬

執行單位: 嘉南藥理學院化妝品應用與管理系

摘要

本研究採用兩步驟無乳化劑乳化聚合反應 (two step soapless emulsion polymerisation) 合成內部包覆磁性材料的乳膠顆粒, 其合成方法如下所述: 第一步: 先用拒水性單體合成內部包覆磁性材料的乳膠顆粒, 第二步: 將第一步所合成的乳膠顆粒含浸具官能基的單體, 在加入起始劑後, 進行第二步聚合反應。經過兩步驟反應後, 合成出內部包覆磁性材料, 表面具官能基的磁性乳膠顆粒。在本研究中, 將探討單體、起始劑、溫度、以及攪拌速率對於轉化率及磁性乳膠顆粒粒徑的影響, 並探討磁性乳膠顆粒的磁滯曲線, 此外, 並以 TGA 測量磁性乳膠顆粒內所包覆磁性材料之含量。

關鍵字: 無乳化劑乳化聚合、磁性乳膠顆粒。

壹、簡介

在免疫學的研究上, 經常需要將特定的細胞分離, 一般的方法是將表面接特定抗體的乳膠顆粒與欲分離的細胞樣品混和, 由於細胞尚有抗原, 因此乳膠顆粒上的特定抗體會和具有特定細胞的抗原結合, 然後再以離心的方式將接和乳膠顆粒的細胞與未接和乳膠顆粒的細胞分離, 但以離心方式分離乳膠顆粒, 有些乳膠顆粒不易離心至下層, 使細胞分離的效率降低, 為改善此缺點而發

展出內部包覆磁性材料且表面具有官能基的磁性乳膠顆粒, 當磁性乳膠顆粒通過一磁場, 包覆磁性材料的乳膠顆粒會被磁場吸住, 以這種方式將接合在磁性乳膠顆粒的細胞和未接合的細胞分離。

在 1991 年 J.U.gelstad et.al⁽¹⁾指出, 做為細胞分離的乳膠顆粒需具備下列性質: (1) 在細胞分離的過程中, 磁性乳膠顆粒不可以產生凝結的現象。(2) 磁性乳膠顆粒不可以具有殘留磁化。(3) 結合細胞的磁性乳能夠快速且完全的與未接合乳膠顆粒的細胞分離。(5) 磁性乳膠顆粒不可以太小以免產生食菌作用。

有學者⁽²⁾以熱起始方式直接包覆磁性材料粉末, 但是此種方法製得的磁性乳膠顆粒, 粒徑不均勻且內部磁性材料包覆不均勻。在 1993 年 Noriko Yanase et.al.⁽³⁻⁴⁾以苯乙烯單體, 油酸鈉為乳化劑, 以乳化聚合法聚合內部為 Fe_3O_4 磁性材料的乳膠顆粒, 以此方法可以製備出均勻度高的磁性乳膠顆粒, 他們的研究也指出: Fe_3O_4 的含量會影響乳膠顆粒的包覆均勻度, 且起始劑濃度會影響磁性乳膠顆粒的粒徑大小。

本研究為減少乳化劑的污染及增加乳膠顆粒表面的官能基數目, 因而採取無乳化劑種子乳化聚合反應合成表面具有官能基的磁性乳膠顆粒, 以增加官能基數目和改善分離效率。

貳、實驗磁性流體的製備

本實驗是以共沈法⁽⁹⁾來合成 Fe_3O_4 的磁性流體。取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 24g, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 12g, 加入 50mL 二次水, 加入 100mL 25% 的氨水攪拌反應 6 分鐘, 放在加熱板上加速沈澱, 吸掉上層澄清液, 再加入月桂酸 6g, 以 90 °C 反應 4 分鐘, 加二次水至 1L。以共沈法製得的 Fe_3O_4 , 粒徑大小約 100~200Å。

磁性乳膠顆粒製備

第一步：取二次水 630mL, 加入甲基丙烯酸甲酯, 再加入磁性流體, 攪拌, 達反應溫度時, 加入起始劑進行第一步的聚合反應。第二步：以第一步反應合成的磁性乳膠顆粒為種子, 再加入不同比例的親水性 (甲基丙烯酸) 與拒水性 (甲基丙烯酸甲酯) 的單體, 攪拌, 當達反應溫度, 加入起始劑進行第一步的聚合反應。各種條件下反應所得的磁性乳膠顆粒其代號說明如表一所示。

反應動力的探討

在第一步反應時, 分別改變磁性流體量、單體的含量、反應溫度、攪拌速率、起始劑的含量, 在適當時間取樣, 烘乾秤重。在第二步反應, 改變親水性和拒水性單體比例, 在適當時間取樣, 烘乾秤重。

電子顯微鏡的觀察

取磁性流體、磁性乳膠顆粒稀釋後, 以 JEOL JSM-1200 EX II Transmission Electron Microscope 穿透式電子顯微鏡觀察包覆均勻度及粒徑, 以及 Hitachi S-800 Field Emission Scanning Electron Microscope 掃瞄式的電子顯

微鏡觀察粒徑。

磁性乳膠顆粒中 Fe_3O_4 含量之分析

以 TGA 分析磁性乳膠顆粒中 Fe_3O_4 的含量。

磁性乳膠顆粒之磁滯曲線分析

磁性乳膠顆粒烘乾後, 裝入膠囊, 以美國 Quantum Design 公司, 型號 MPMS5 SQUID (超導量子干涉磁量儀) 測量磁滯曲線, 決定飽和磁化量, 以及殘留磁化量。

參、結果與討論

磁性乳膠顆粒聚合反應動力

圖一一般所示為在第一步聚合反應中改變不同的甲基丙烯酸甲酯含量對於轉化率的影響。由圖中發現單體含量越多反應速率越慢, 而且最終轉化率也越低。

圖二所示為在第一步聚合反應中改變不同的磁性流體含量對於轉化率的影響。由圖中發現磁性流體含量越多反應速率越快, 這是由於 Fe_3O_4 具有起始劑的特性, 因此含量越多反應速率越快。

圖三所示為在第一步聚合反應中改變不同的起始劑含量對於轉化率的影響。由圖中發現起始劑含量越多反應速率越快, 這是由於起始劑濃度越高使得反應速率越快。

圖四為第二步聚合反應中改變親水性和拒水性單體的比例對於轉化率的影響。圖中發現親水性和拒水性單體的比例對於反應速率影響不大。這是由於 MMA 與 MAA 的反應速率相近所致。

磁性乳膠顆粒包覆均勻度

由穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察磁性乳膠顆粒, 發

現 Fe_3O_4 (黑點) 都被完整的包覆於乳膠顆粒中如圖五所示,但每顆乳膠顆粒中所包覆的 Fe_3O_4 含量並不相同。

磁滯曲線

在第一步反應中,磁性流體量對於磁滯曲線的影響如圖六所示,在不同磁性流體量所合成出的乳膠顆粒,所得到的飽和磁化量隨著,磁性流體量越多而越大;同理,單體含量越多時,表示磁性乳膠顆粒內所含的磁性物質越少,故單體量越多時,飽和磁化量越少。

磁性乳膠顆粒之粒徑

表二為改變單體含量、起始劑含量及磁性流體含量,對於磁性乳膠顆粒粒徑之影響。由結果發現單體含量越多乳膠顆粒粒徑越大,起始劑含量越多,乳膠顆粒粒徑也越大,這是由於起始劑含量多,可以使得最終的轉化率增加,因而增加了乳膠顆粒的粒徑。另外,磁性流體含量越多,乳膠顆粒粒徑也越大,這是由於越多的磁性流體加入反應後,會使得顆乳膠顆粒中包覆越多的磁性流體,因而使得乳膠顆粒的粒徑越大。在第二步反應中所加入的 MMA 單體越多,使得第二步反應的總單體量越多因而使得乳膠顆粒的粒徑越大。

磁性乳膠顆粒所包覆的 Fe_3O_4 含量

在第一步反應中,改變磁性流體的比例,反應所得的磁性乳膠顆粒以 TGA 分析其內部所包覆的磁性流體含量,結果如表三所示。結果顯示磁性流體越多,反應所得的磁性乳膠顆粒中所包覆的 Fe_3O_4 越多,但是磁性乳膠顆粒中所包覆的 Fe_3O_4 含量與理論上實際的進料含量有一些差距,這是由於 Fe_3O_4 的密度較大,在反應的過程

中有部份 Fe_3O_4 會沉澱到反應槽的底部,因而無法被乳膠顆粒所包覆。

肆、結論

在反應的過程中,單體含量越多反應速率越慢,而且最終轉化率也越低。由於 Fe_3O_4 具有起始劑的特性,因此含量越多反應速率越快。另外,始劑含量越多反應速率越快。由 TEM 發現 Fe_3O_4 都被完整的包覆於乳膠顆粒中,但每顆乳膠顆粒中所包覆的 Fe_3O_4 含量並不相同。飽和磁化量隨著,磁性流體量越多而越大,但單體含量越多時,表示磁性乳膠顆粒內所含的磁性物質越少,飽和磁化量越少。單體含量越多乳膠顆粒粒徑越大,起始劑含量越多,乳膠顆粒粒徑也越大,另外,磁性流體含量越多,乳膠顆粒粒徑也越大。

伍、參考文獻

- 1.A.Berge, T. Ellingsen, J. Bjorgum, R. Schmid and J. Ugelstand, Preprints of International Symposium on Polymeric Microspheres, Fukui, Japan,231,1991
- 2.鄭昭德"Fe₃O₄/MMA 磁性超微粒及 BaTiO₃/DGEBA 負荷材料製程和物性之探討"國立台灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文(1994)
3. N. Yanase,H. Noguchi, Y. Uchida and T. Suzuta, J.Appl.polym. Sci.,40,1539 (1993)
- 4.N. Yanase,H. Noguchi, H. Asakura and T. Suzuta, J.Appl.polym. Sci.,50,765 (1993)
- 5.S.E.Khalafalla and G.W.Reimers, IEEE Trans. On Mag.,MAG-169,p.2(1980)

表一乳膠顆粒代號說明

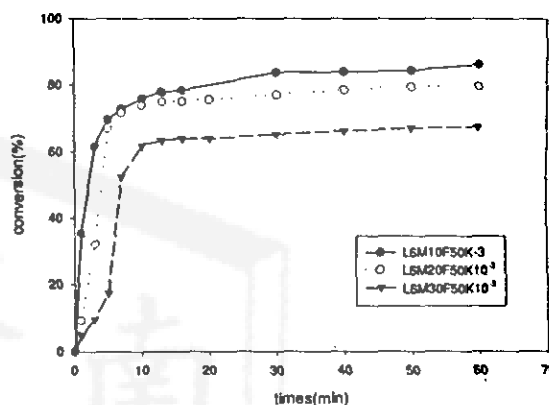
磁性乳膠顆粒代號	反應條件
L6M20F50k10 ⁻³	Lauric acid 6g, MMA 20g, 磁流 50g, KPS 10 ⁻³ g
L6M20F50K2*10 ⁻³	Lauric acid 6g, MMA 20g, 磁流 50g, KPS2*10 ⁻³ g
L6M10F50K10 ⁻³	Lauric acid 6g, MMA10g, 磁 流 50g, KPS 10 ⁻³ g
L6M20F70K10 ⁻³	Lauric acid 6g, MMA 20g, 磁流 70g, KPS 10 ⁻³ g
L6M20F30K10 ⁻³	Lauric acid 6g, MMA 20g, 磁流 30g, KPS 10 ⁻³ g
MMA/MAA=1	以 L6M20F50k10 ⁻³ 為種子第 二步反應之單體重量比率為 MMA/MAA=1
MMA/MAA=4	以 L6M20F50k10 ⁻³ 為種子第 二步反應之單體重量比率為 MMA/MAA=4

表二磁性乳膠顆粒的粒徑

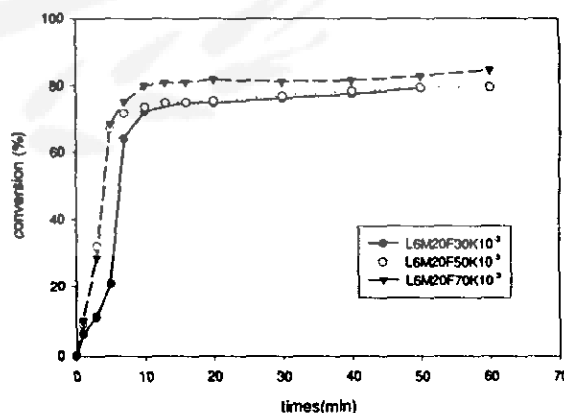
磁性乳膠顆粒	粒徑 (由 TEM) (nm)
L6M20F50k10 ⁻³	82.77716±5.328709
L6M20F50K2*10 ⁻³	89.35595±4.791766
L6M10F50K10 ⁻³	70.74695±2.524113
L6M20F70K10 ⁻³	131.7835±2.704723
L6M20F30K10 ⁻³	77.96748±5.79279
MMA/MAA=1	119.1512±5.243416
MMA/MAA=4	134.4137±9.272847

表三磁性乳膠顆粒中 Fe₃O₄ 含量 (%)

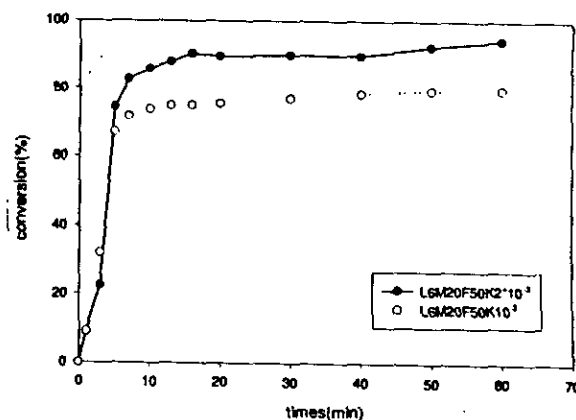
不同磁性乳膠顆粒	Fe ₃ O ₄ 含量 (%)	理論上乳膠顆粒內 Fe ₃ O ₄ 含量 (%)
L6M20F30K10 ⁻³	1.7063	4.943482
L6M20F50K10 ⁻³	1.7261	8.22116
L6M20F70K10 ⁻³	3.7078	10.55732



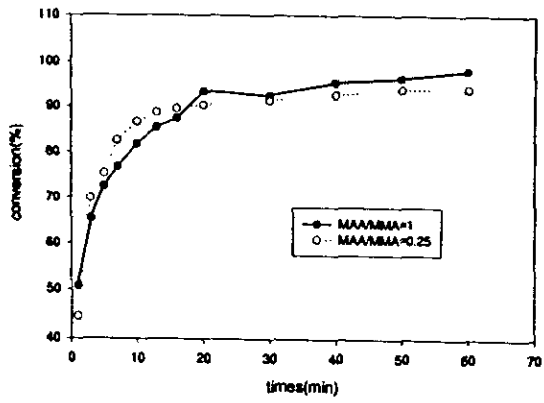
圖一不同單體量對轉化率的影響



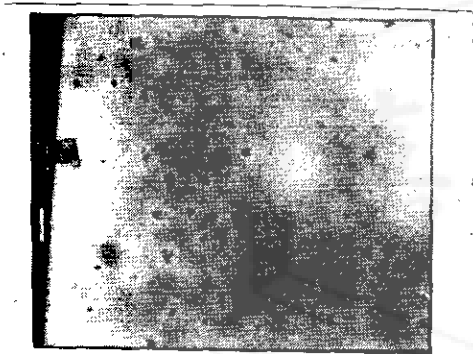
圖二不同磁性流體量對轉化率的影響



圖三不同起始劑量對轉化率的影響



圖四不同親水性單體和拒水性單體比對轉化率的影響



圖五 磁性乳膠 TEM

