

微米级单分散苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物微球的制备

李雅洁 阚成友* 黄世明 刘德山
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要: 以聚乙烯吡咯烷酮为分散稳定剂、偶氮二异丁腈为引发剂、醇或醇/水混合物为分散介质,用分散共聚合方法制备了微米级苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物微球。研究了功能单体用量、介质的溶解度参数、分散剂用量及温度对共聚反应速率、转化率、共聚物微球的粒径和粒径分布的影响。结果表明,功能单体用量增加,聚合速率变慢,粒径增大;介质的溶解度参数增大,聚合速率增大,转化率提高,粒径减小;分散剂用量增大,聚合速率及转化率的变化不大,粒径减小;反应温度升高,聚合速率和转化率提高,粒径增大,粒径分布变宽。

关键词: 分散聚合; 单分散; 微米级

中图分类号: TQ316.334

近年来,微米级单分散聚合物功能微球受到越来越多的重视,因为此类微球可广泛应用于许多领域,如生物化学和生物医学、标准计量、分析化学、电子工业、胶体科学与色谱分离等^[1-3]。分散共聚合工艺简单,可以一步制得微米级的单分散聚合物微球,适用于多种单体,是向微球表面引入功能基团的有效方法,因而引起了人们的极大关注。前人曾对丙烯酸为功能单体的分散共聚反应进行了详细的研究^[4-7],而以甲基丙烯酸为功能单体的分散共聚少有报道。本文以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂、醇或醇/水混合物为反应介质,用分散共聚法制备了微米级苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物(P(St-MAA))微球,并探讨了功能单体用量、分散介质、分散剂浓度、以及温度对聚合反应速率、转化率、微球粒径和粒径分布的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯(St),分析纯,天津市化学试剂一厂,甲基丙烯酸(MAA),分析纯,北京化学试剂公司,以上单体经减压蒸馏后使用;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,华北地区特种试剂开发公司,用无水乙醇重结

晶后使用;聚乙烯基吡咯烷酮(PVP,相对分子质量约 30 000),分析纯,北京化学试剂公司;无水乙醇,分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司;去离子水。

1.2 P(St-MAA)微球的制备

在装有温度计、冷凝器和搅拌器的四口瓶中,依次加入一定量的 PVP、分散介质,搅拌使 PVP 完全溶解于介质中。将溶解有 AIBN 的单体混合物缓慢加入到反应体系中,通氮气 30 min 后,将反应瓶置于恒温水浴中,在搅拌和氮气气氛下反应 24 h 后停止反应。

1.3 表征

体系固含量用质量法测定,进而计算聚合反应的转化率。聚合物微球的形态在 H-800 型透射电子显微镜上观察并拍照,单个微球的粒径从电镜照片上直接测量得到。聚合物微球的平均直径 D 、标准偏差 d 和分散因数按下列公式计算

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}$$
$$d = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D)^2}{(n-1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$
$$= d/D$$

其中, D_i 为单个微球的直径; n 为微球个数。

2 结果与讨论

2.1 功能单体(MAA)用量的影响

功能单体(MAA)的用量对共聚反应的影响如图 1 所示(引发剂的质量分数是基于单体质量计算

收稿日期: 2005-04-04

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: kancy@mail.tsinghua.edu.cn

的)。随着 MAA 质量分数 (w_{MAA}) 的增大, 聚合速率减小, 最终转化率相差不大。这是因为, MAA 的反应活性低于苯乙烯, 它的加入使得聚合反应的活化能升高, 反应速率降低。

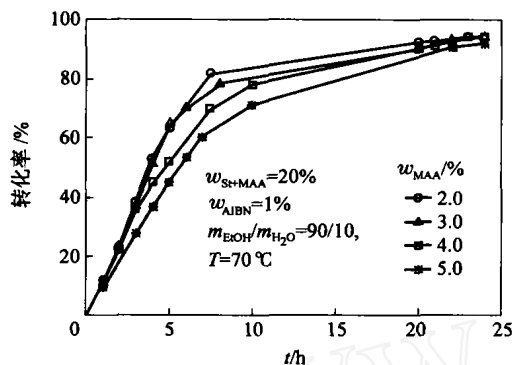


图 1 不同 MAA 用量下聚合反应转化率与时间的关系

Fig. 1 Polymerization conversion versus time with different MAA concentrations

MAA 的加入对 P(St-MAA) 微球粒径和粒径分布也产生了影响(表 1)。当 MAA 质量分数由 1% 增大到 6% 时, 微球的平均直径由 $2.00 \mu\text{m}$ 增大到 $3.62 \mu\text{m}$, MAA 质量分数在 1% ~ 4% 时, P(St-MAA) 微球单分散性良好(图 2)。原因在于水溶性共聚单体 MAA 的加入改变了聚合物链在分散介质中的溶解性能。由于 PMAA 在介质中的溶解性比 PSt 好, 随着 MAA 浓度的增加, 生成的共聚物 P(St-MAA) 链中 PMAA 链段的含量增大, 在介质中的溶解度升高, 形成沉淀的聚合物临界链长增大, 成核速率降低, 成核粒子数目减少, 粒径增大。此外, 由于羧基与介质间的氢键作用, 在 MAA 用量较低时, 共聚物 P(St-MAA) 能起到一定的共分散剂作用, 提高了粒子生长过程中的稳定性, 使生成的粒子单分散

表 1 MAA 用量对微球粒径及粒径分布的影响

Table 1 Effect of MAA concentration on particle size and size distribution

$w_{\text{MAA}}/\%$	$D/\mu\text{m}$	
1.0	2.00	0.022
2.0	2.40	0.019
3.0	2.61	0.017
4.0	2.85	0.026
5.0	3.34	0.045
6.0	3.62	0.084

性良好。但当 MAA 质量分数超过一定值时, P(St-MAA) 链在介质中的溶解度过高导致了成核期大大延长, 二次成核的几率增大, 粒子的单分散性变差。

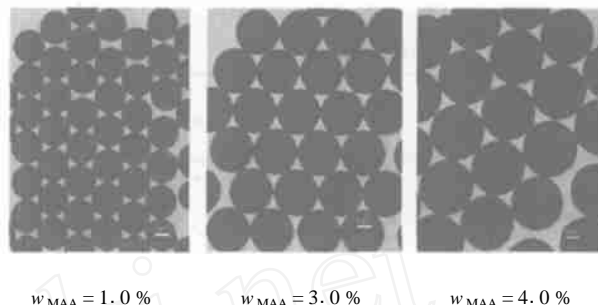


图 2 不同 MAA 用量的 P(St-MAA) 微球的透射电镜照片

Fig. 2 TEM micrographs of P(St-MAA) microspheres with different MAA concentrations

2.2 分散介质的影响

分散聚合所用的介质既要能溶解单体、引发剂和分散剂, 又不能溶解生成的聚合物。反应介质的极性是影响聚合反应、微球粒径和粒径分布的主要因素之一, 介质的极性可用溶解度参数来表示。介质的极性越大, 溶解度参数越大。在本文中, 对比了在不同醇类中共聚反应的速率及转化率(图 3)。从甲醇、乙醇、正丙醇到正丁醇, 溶解度参数减小。介质的溶解度参数越小, 与非极性单体的溶解度参数越为接近, 单体在介质中的溶解度就越大, 导致了聚合过程中单体从连续相扩散到聚合物粒子中的速率降低, 聚合反应速率减小, 转化率降低。

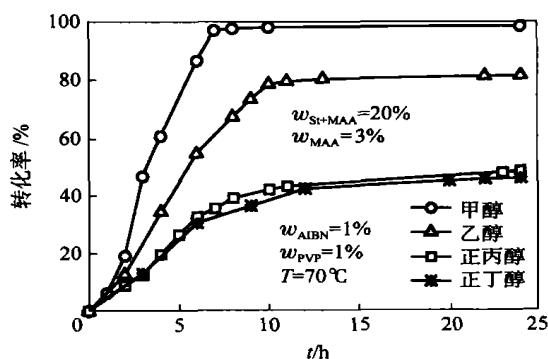


图 3 不同介质中聚合反应转化率与时间的关系

Fig. 3 Polymerization conversion versus time with different media

介质溶解度参数对 P(St-MAA) 微球粒径的影响见表 2。粒径随着介质溶解度参数的增大而减小。这是由于, 醇或醇/水混合物都是 PVP 的良溶剂, 改变介质的组成并不会影响 PVP 在介质中的溶解性。当介质的溶解度参数增大时, 介质的极性增

大, P(St-MAA) 链在介质中的溶解度降低, 沉淀的临界链长减小, 成核粒子数目增多, 粒径减小。

表 2 溶解度参数对微球粒径及粒径分布的影响

Table 2 Effect of solubility parameter on particle size and size distribution

Media *	$(\text{J cm}^{-3})^{1/2}$	$D/\mu\text{m}$	
正丁醇	21.72	5.32	0.267
正丙醇	24.39	3.93	0.192
乙醇	26.03	3.76	0.125
乙醇/水(95/5)	26.91	3.34	0.021
乙醇/水(90/10)	27.95	2.61	0.017
甲醇	29.72	2.15	0.016
乙醇/水(80/20)	29.94	2.03	0.038
乙醇/水(70/30)	32.03	1.82	0.185

*介质的比例皆为质量比。

溶解度参数对粒径分布的影响情况较为复杂。当分散介质为极性较小的正丁醇、正丙醇和乙醇时, 所得聚合物微球的粒径分布很宽。原因是, 溶解度参数太小时, P(St-MAA) 链在介质中的溶解度大大增加, 成核粒子的直径太大, 数目过少, 体系中粒子的总表面积下降, 捕捉齐聚物自由基和死聚合物链效率下降。那些未能被及时捕捉的齐聚物自由基或死聚合物链从连续相中沉析出来后, 就可能有足够的时间结合分散剂而稳定存在, 生成新的次级粒子, 从而导致 P(St-MAA) 微球的单分散性变差。此外, 以极性较大的乙醇/水混合物(质量比 70/30)为介质时, 制得的聚合物微球粒径分布也很不均匀。这是由于, 介质的溶解度参数太大时, 高的成核速率和分散剂吸附速率使得体系中的粒子难以聚并或难以从连续相中捕捉初级粒子成为稳定粒子, 粒子形成阶段延长, 粒径分布变宽。因而, 介质的溶解度参数只有在一定范围内, 才能得到单分散性良好的聚合物微球。

2.3 分散剂用量的影响

分散聚合体系中, 分散剂可吸附或接枝在聚合物微球表面, 在微球之间产生很大的空间位阻效应, 对反应体系和微球的稳定性起关键作用。图 4 是不同 PVP 用量时, 转化率与时间的关系曲线。在聚合反应前期, 图 4 中曲线几乎重合在一起, 表明 PVP 用量的增大对聚合反应速率影响不大。反应后期, 最终转化率随 PVP 用量的增大略有提高。

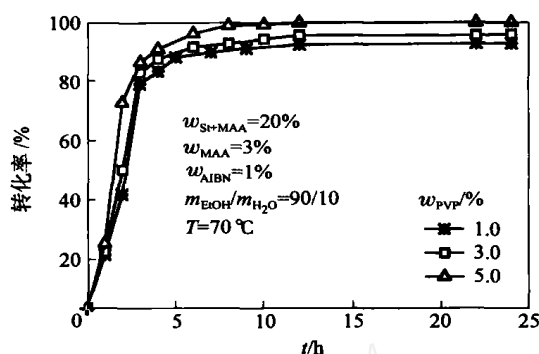


图 4 不同 PVP 用量时聚合反应转化率与时间的关系

Fig. 4 Polymerization conversion versus time with different PVP concentrations

表 3 则是不同 PVP 质量分数时, P(St-MAA) 微球的粒径和粒径分布的变化情况。PVP 为位阻

表 3 PVP 用量对微球粒径及粒径分布的影响

Table 3 Effect of PVP concentration on particle size and size distribution

$w_{\text{PVP}}/\%$	$D/\mu\text{m}$	
0.5	3.10	0.052
1.0	3.02	0.020
2.0	2.75	0.015
3.0	2.61	0.013
4.0	2.23	0.034
5.0	2.05	0.137

型分散剂, 在聚合过程中, PVP 的浓度决定了成核期体系黏度的大小和粒子的稳定性。随着 PVP 质量分数的增大, 介质的黏度增大, 粒子间相互撞合的几率降低, 聚并程度减弱, 所以导致 P(St-MAA) 微球的平均粒径减小。当 PVP 质量分数低于 0.5% 时, 由于分散稳定剂浓度过低, 粒子得不到充分的保

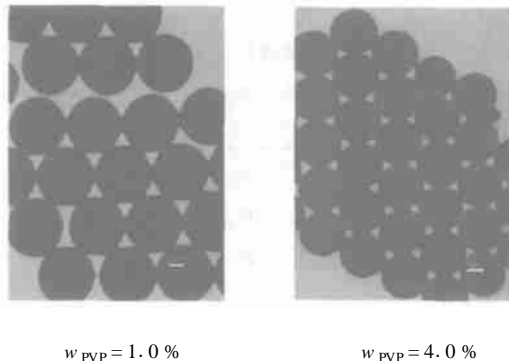


图 5 不同 PVP 用量的 P(St-MAA) 微球的透射电镜照片

Fig. 5 TEM micrographs of P(St-MAA) microspheres with different PVP concentrations

护,聚合过程中有大量凝胶生成,聚合体系不稳定;当 PVP 质量分数达 5 % 时,得到的微球单分散性很差。这是由于在分散稳定剂浓度过高时,体系的黏度过大,阻碍了成核与核聚结,乃至影响颗粒的生长,导致粒径分布变宽。图 5 是不同 PVP 浓度时的 P(St-MAA) 微球的透射电镜照片,可以看出, PVP 质量分数为 1 % 时所得的微球粒径比 PVP 质量分数为 4 % 时的大,粒径的单分散性也比后者好。

2.4 反应温度的影响

不同温度条件下,聚合反应的转化率随时间变化的曲线见图 6。随着聚合反应温度的升高,聚合速率增大,最终转化率增大。这是由于反应温度越高,引发剂分解速率越大,单体消耗速率越大,转化率增大。

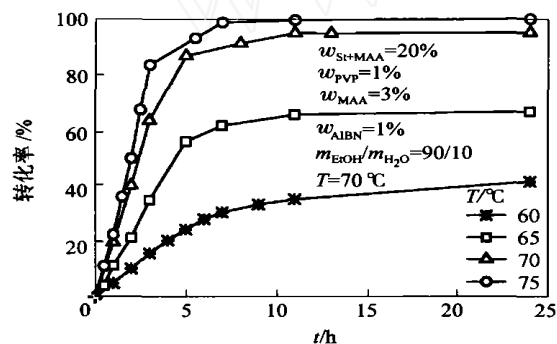


图 6 不同温度时聚合反应转化率与时间的关系

Fig. 6 Polymerization conversion versus time under different temperatures

反应温度的升高使得 P(St-MAA) 微球的粒径增大(表 4),这是因为,当反应温度升高时:一方面,分散介质的溶解性提高, P(St-MAA) 沉淀所需的临界链长增大;另一方面,引发剂分解速率提高,同时齐聚物自由基的增长速度增加,沉淀出来的齐聚物浓度增大;此外,温度升高时,体系的黏度降低,粒子间相互碰撞的几率增大,这些变化均能引起微球的

表 4 温度对微球粒径及粒径分布的影响

Table 4 Effects of reaction temperature on particle size and size distribution

$T/$	$D/\mu\text{m}$	
60	1.39	0.010
65	2.00	0.012
70	2.61	0.017
75	3.03	0.158

粒径增大。同时,由于粒径增大,体系中粒子的数目减少,比表面积减少,对连续相中齐聚物自由基或死聚合物链的捕捉效率降低,二次成核的几率增大,粒径分布变宽。

3 结论

以 PVP 为分散剂, AIBN 为引发剂, 苯乙烯与甲基丙烯酸在醇或醇/水混合物中进行分散共聚时,随着功能单体 MAA 用量的增加,聚合反应速率降低,共聚物微球的粒径增大, MAA 质量分数在 1 % ~ 4 % 时,可得到单分散的共聚物微球。分散介质的溶解度参数增大,微球的粒径减小,溶解度参数过大或过小时,都不能生成单分散的微球。PVP 用量增大时,聚合速率及转化率变化不大,微球的粒径减小。反应温度提高,聚合速率增大,微球的粒径变大,粒径分布变宽。通过控制反应条件,可制得粒径为 $3\mu\text{m}$ 以上的单分散苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物微球。

参 考 文 献

- [1] Ugelstad J, Mfutakamba H R, Mork P C. Preparation and application of monodisperse polymer particles [J]. J Polym Sci: Polymer Symp, 1985, 72:225 - 240
- [2] Ugelstad J, Stenstad P, Kilaas L, *et al.* Biochemical and biomedical application of monodisperse polymer particles [J]. Macromol Symp, 1996, 101:491 - 500
- [3] Kawaguchi H. Functional polymer microspheres [J]. Prog Polym Sci, 2000, 25:1171 - 1210
- [4] Huang J X, Yuan X Y, Yu X L, *et al.* Dispersion copolymerization of methyl methacrylate and acrylic acid in polar media: effects of reaction parameters on the particle size and size distribution of the copolymer microspheres [J]. Polym Int, 2003, 52:819 - 826
- [5] Zhang H T, Huang H, Lv R, *et al.* Micron-size crosslinked microspheres bearing carboxyl groups via dispersion copolymerization [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 253:217 - 221
- [6] 吕睿, 张洪涛. 窄分散大粒径交联聚苯乙烯功能微球的合成研究[J]. 功能高分子学报, 2003, 16:54 - 58
- [7] 袁小亚, 孙蓉, 黄锦霞. 交联甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸共聚微球羧基分布研究[J]. 胶体与聚合物, 2003, 21(1):13 - 16

(下转第 69 页)

- [9] 曹晨忠. 有机化学中的取代基效应[M]. 北京:科学出版社, 2003
- [10] Agag T, Takeichi T. Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets[J]. Macromolecules, 2003, 36 (16): 6010 - 6017

Influence of substituent effect on the allylamine-benzoxazines and their polybenzoxazines

CAO Hong-wei XU Ri-wei CHEN Qiao ZHANG Bing-wei DING Xue-jia
YU Ding-sheng

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Six allylamine-benzoxazines synthesized from different phenols were chosen to study in the article. It is confirmed that different substituents which gear into the benzoxazine functional structures have a regularity influence on benzoxazines and their polymers, among them the most important of the substituent effect is field/induction effect. The FT-IR results indicate that substituents influence the position of absorbing peak. DSC thermograms display that the exothermic temperatures are increased with a decrease in the field/induction effect constants. DMTA and TG were also used to analyse the substituent effect. It demonstrates that the field/induction effect constants have a direct proportion relationship with the polybenzoxazines char yield, but the thermal stability and the heat durability decrease with an increase in the field/induction effect constants.

Key words: benzoxazine; substituent effect; allylamine-functional group; thermal stability

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 63 页)

Preparation of micron-size monodisperse styrene-methacrylic acid copolymer microspheres

LI Ya-jie KAN Cheng-you HUANG Shi-ming LIU De-shan

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Micron-size monodisperse copolymer microspheres were prepared by dispersion copolymerization of styrene and methacrylic acid in the presence of alcohol or alcohol/water mixtures, using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a stabilizer and azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. Effects of the functional monomer concentrations, solubility parameter of medium, concentrations of stabilizer, and the reaction temperature on the particles size and the size distribution were studied. Results show that the particle size decreases with an increase amount of PVP and the medium solubility parameter, and increases with an increase in MAA concentrations and in the reaction temperature. The particle size distribution first narrows and then broaden as the medium solubility parameter and the concentrations of PVP and MAA rise. The rate of polymerization and the monomer conversions under different conditions were also investigated.

Key words: dispersion polymerization; monodisperse; micron-size

(责任编辑 朱晓群)