

自稳定沉淀聚合法制备交联(α -甲基苯乙烯-马来酸酐)共聚物微粒的研究

陈 斌 何 剑 邓建元* 杨万泰

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用自稳定沉淀聚合方法制备了交联(α -甲基苯乙烯-马来酸酐)共聚物(PAMSM)微球,探讨了交联剂种类、交联剂用量对所得交联聚合物粒子形貌、粒径、粒径分布及热力学性能的影响。结果表明,以二乙烯基苯(DVB)为交联剂所制得的聚合物微球的粒径、粒径分布及形貌随二乙烯基苯用量的增加变化不大,而以乙二醇二甲基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯为交联剂微球的粒径则随交联剂用量的增多而增大,在较高交联剂用量条件下粒径分布变宽。微球的交联程度可以通过交联剂用量的变化进行调控。对交联 PAMSM 产物的热性能分析发现,交联剂可以提高 PAMSM 的玻璃化转变温度,且提高的程度与交联剂在分子链中的化学结构有关,而交联剂对 PAMSM 热稳定性能的影响不明显。

关键词: 自稳定沉淀聚合; 交联剂; α -甲基苯乙烯; 马来酸酐; 热性能

中图分类号: O632.1; TQ325.2

引 言

沉淀聚合是一种广泛用于制备聚合物微球的方法^[1-6],但传统的沉淀聚合体系中聚合单体的体积浓度很低($<5\%$),使得制备效率不高;同时所用溶剂大多为乙腈、甲苯等毒性较大的溶剂,不利于环境保护及安全生产。此外,传统沉淀聚合法制备聚合物微球要求很高的交联剂用量,所得聚合物微球的溶解性和可溶胀性差,同时粒径分布变宽、反应不可控制,这些缺点限制了其作为模板等方面的用途^[7-11]。

近年来,本课题组在传统沉淀聚合^[12-14]基础上发展出自稳定沉淀聚合体系,该方法制备单分散聚合物微球的反应方法具备以下特点:反应体系浓度较高;反应工艺简单;聚合完成后可直接得到相对稳定的白色乳状分散体系的特点。具体来说,该方法制备的聚合物体系具有自稳定的特性,能够形成均一的乳状液,并且所得聚合物为形貌、尺寸均一的聚合物粒子。通过此方法已成功制备马来酸酐与醋酸

乙烯酯聚合物微球^[15-16],其方便性、高效性显著,所得粒子粒径高度均一、表面洁净、能溶于水及乙醇等环保类溶剂,可应用于孔材料的制备过程^[17]。

在自稳定沉淀聚合制备线形聚合物微球的基础上,本文以马来酸酐、 α -甲基苯乙烯为聚合单体,以不同的交联剂制备了交联(α -甲基苯乙烯-马来酸酐)共聚物(PAMSM)微球。讨论了交联剂的使用对聚合物微球的溶解性、形貌、尺寸及尺寸分布等方面的影响,还考察了交联剂对所得聚合物微球热力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

α -甲基苯乙烯(AMS)、二乙烯基苯(DVB)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),分析纯,Alfa Aesar 公司;马来酸酐(MAH),分析纯,北京益利精细化工有限责任公司;乙酸异戊酯,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,天津市津科精细化工研究所,使用前用无水乙醇在 50 °C 热过滤,滤液在无水乙醇的冰盐浴中重结晶,抽滤,常温真空干燥备用。

1.2 交联 PAMSM 微球的制备

首先将 MAH (4.903 g)、AMS (5.909 g)、AIBN (0.0329 g) 和一定比例的交联剂依次加入 100 mL 的

收稿日期: 2014-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(51033001)

第一作者: 女,1984 年生,理学硕士

* 通讯联系人

E-mail: dengjy@mail.buct.edu.cn

三口瓶中,搅拌均匀后,通氮气 20 min;然后将三口瓶放入电热恒温水浴锅中,水温(70 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,蛇形冷凝管冷凝回流,在氮气保护下反应 6 h;再将反应所得分散体系在 4000 r/min 的离心速率下离心分离 20 min,倒掉上层清液,得到交联 α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物。

1.3 聚合物的表征

采用 S4700 扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi 公司)表征共聚物微球的形貌;采用 Pyris-1 型差示量热扫描仪(DSC,美国 Perkin-Elmer 公司)测试聚合物微球的玻璃化转变温度,氮气流量 45.00 mL/min,测试温度室温~300 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;采用 S-2 型热失重分析仪(TG,美国 Perkin-Elmer 公司)测定共聚物的热分解温度,氮气流量 45.00 mL/min,测试温度室温~400 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 聚合物微球的粒径及粒径分布

对扫描电镜图片中至少 500 个粒子进行软件测量,由式(1)~(3)计算得到聚合物微球的粒径及粒径分布:

$$D_n = \sum_{i=1}^k D_i/N \quad (1)$$

$$D_w = \sum_{i=1}^k D_i^4 / \sum_{i=1}^k D_i^3 \quad (2)$$

$$U = D_w/D_n \quad (3)$$

其中: D_n —聚合物微球的数均直径; D_w —聚合物微球的重均直径; D_i —第 i 个微球的直径; N —微球总数; U —微球直径的分散系数。

1.5 溶解性测试

用丙酮作为溶剂,室温下对不同种类的共聚物粉末进行溶解试验。交联共聚物均取 $x_{\text{交联剂}} = 10\%$ (交联剂相对于 MAH 的摩尔分数)的样品,周期 30 d,观察不同溶解时间样品的宏观溶解现象。

2 结果与讨论

3 种交联剂分子结构如图 1 所示。

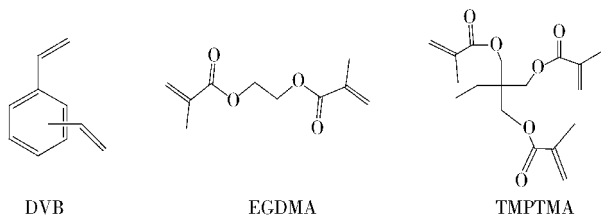


图 1 3 种交联剂的分子结构式

Fig. 1 Structure of cross-linkers used in this work

从 3 种交联剂的活性位点来看,DVB 和 EGDMA 为二官能度交联剂,TMPTMA 为三官能度;从它们的结构来看,DVB 为类苯乙烯结构,而 EGDMA 和 TMPTMA 为类甲基丙烯酸酯结构,这些特点必然对反应活性及交联聚合产物的性能产生重要的影响。

2.1 交联聚合物微球的溶解性

线性共聚物及 3 种交联共聚物的溶解结果如图 2 所示。



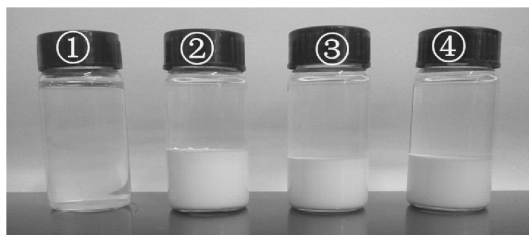
(a) 加入丙酮前



(b) 加入丙酮后



(c) 溶解 1 d 后



(d) 溶解 30 d 后

1—线性聚合物;2—DVB 交联;3—EGDMA 交联;
4—TMPTMA 交联

图 2 聚合物微球在丙酮中的溶解性照片

Fig. 2 Digital photos of PAMSM products dissolved in acetone

加入丙酮前,4 种聚合物产品的性状均为白色粉末(图 2a);加入丙酮后,线性聚合物立即出现明显的溶解现象,而 3 种交联共聚物没有变化(图 2b);随着时间的延长,线性聚合物在丙酮中很快溶

解形成均匀的溶液(图 2c),而其他交联聚合物在 30d 后的观察中仍然保持不溶解的状态(图 2d)。

由此可见,交联剂的使用对聚合物粒子的溶解性影响十分显著,交联聚合物微球均不溶于丙酮溶剂;但不同交联剂种类对 PAMSM 溶解性能的影响没有明显区别。

2.2 交联剂对共聚物微球的影响

与传统沉淀聚合比较,自稳定沉淀聚合可在较低或不使用交联剂情况下制备聚合物微球,并且可以通过交联剂用量调控聚合物微球的交联程度,进而控制其在相关介质中的溶解或溶胀性能。与传统沉淀聚合制备聚合物微球比较,本方法中反应单体的体积分数大于 40%,因此反应效率更高,反应完成后分散体系所含的共聚物微球的固含量也较高,并且所用溶剂为毒性相对较低的乙酸异戊酯,因此自稳定沉淀聚合制备交联共聚物微球具有更加高效、经济和低毒等特点。

2.2.1 微观形貌

DVB 结构与 α -甲基苯乙烯类似,易与马来酸酐形成电荷转移络合物,可通过自由基聚合形成交替结构的聚合物。以 DVB 为交联剂在宽范围的加入量下可制备出 α -甲基苯乙烯-马来酸酐交联共聚物微球(如图 3a 所示)。

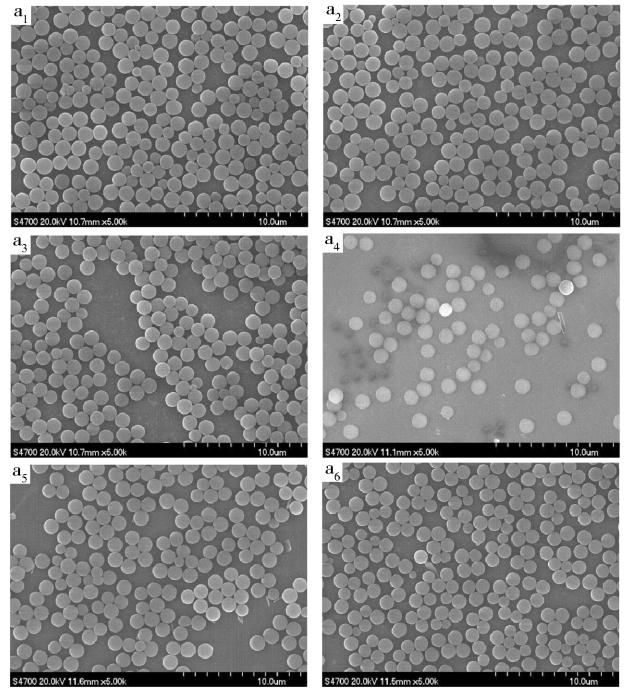
作为自由基聚合中另一种常用的交联剂,EGDMA 的竞聚率与马来酸酐和 α -甲基苯乙烯相差较大,当该交联剂存在于共聚体系时,将以无规的方式嵌入到 α -甲基苯乙烯-马来酸酐聚合物中。以 EGDMA 为交联剂同样能制备交联 α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物,如图 3b 所示。

而 TMPTMA 也常常作为三官能度的交联剂在聚合反应中使用,其特点在于可在较低用量下使聚合物达到较高的交联程度,其性质、聚合活性与 EGDMA 相近。如图 3c 所示,当 TMPTMA 的加入量 $x \leq 10\%$ 时,所得聚合物为光滑圆整的球形。当交联剂用量 $x \geq 15\%$ 时开始有不规则粒子形成,说明该交联剂的加入导致在成核增长过程中发生凝并。TMPTMA 的官能度为 3,较高加入量的情况下会使反应所得聚合物的交联程度增大较多,从而严重影响聚合物的溶解溶胀性能及聚合物粒子的形成及增长过程。

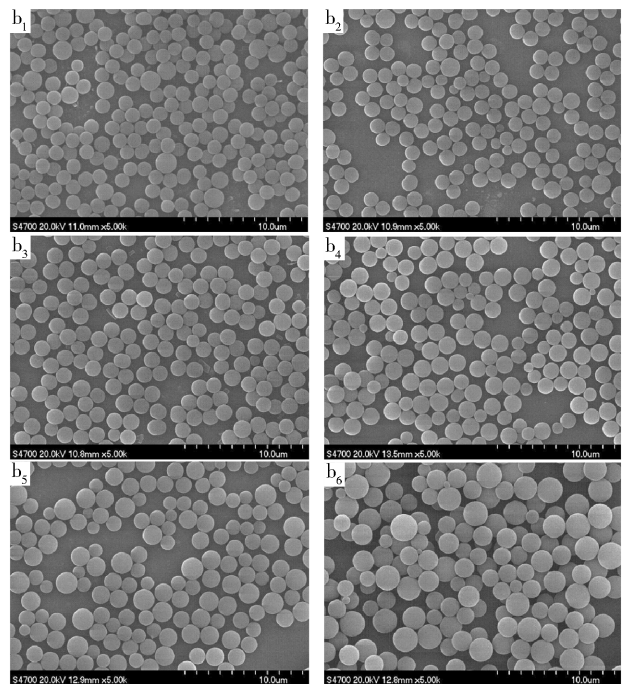
2.2.2 粒径及其分布

表 1 比较了 3 种交联剂在不同摩尔分数条件下制备的交联共聚物粒子的粒径和粒径分布。

由表 1 可见, DVB 交联聚合物微球的粒径在 $1 \mu\text{m}$ 左右,且随 DVB 用量的增加变化不大,较高用量的情况下粒径有轻微减小。在 DVB 用量 $x = 1\% \sim 10\%$ 时,所得微球的粒径分布随着 DVB 用量的增加而逐渐降低;当 $x > 10\%$,粒径分布趋于稳定,基本不发生变化。这是因为在交联剂用量较小的时候,



$a_1-x=1\%$; $a_2-x=3\%$; $a_3-x=5\%$; $a_4-x=10\%$;
 $a_5-x=15\%$; $a_6-x=20\%$
(a) DVB



$b_1-x=5\%$; $b_2-x=10\%$; $b_3-x=15\%$; $b_4-x=20\%$;
 $b_5-x=30\%$; $b_6-x=70\%$
(b) EGDMA

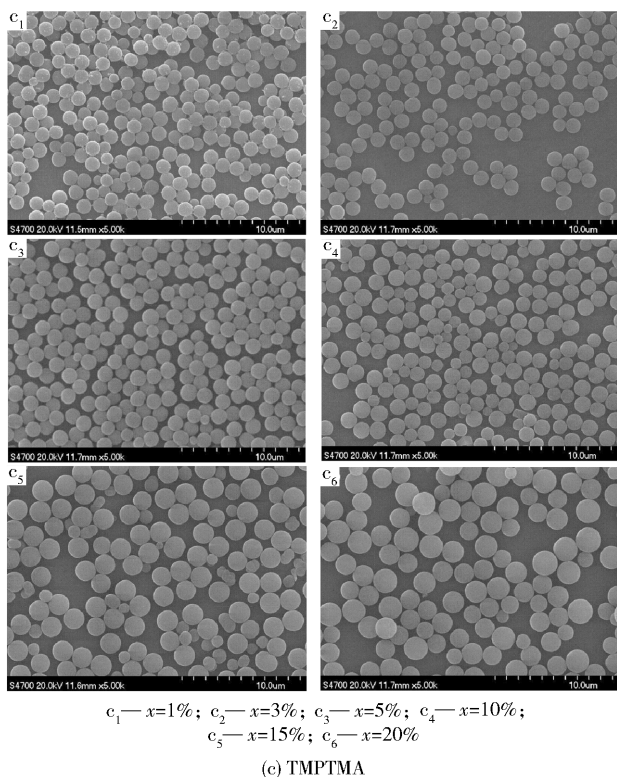


图 3 不同交联剂制备的交联共聚物微球 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of cross-linked PAMSM microspheres prepared with different cross-linkers

交联度较小,并且二乙烯基苯与单体-甲基苯乙烯结构相似,在低交联程度情况下对所得聚合物的溶解性质影响较小,从而对粒子的形成及增长过程影响不大,聚合物微球的粒径大小也很相似。DVB 用量的增加,有利于增长过程的同步性,从而得到单分散的交联共聚物微球。

表 1 交联剂对共聚物微球粒径及粒径分布的影响

Table 1 Diameter and its distribution of PAMSM microspheres with different cross-linkers

交联剂 $x/\%$	D_n/nm			U		
	DVB	EGDMA	TMPTMA	DVB	EGDMA	TMPTMA
1	1267	1240	1225	1.03	1.02	1.02
2	1274	1248	1195	1.03	1.02	1.02
3	1294	1250	1234	1.02	1.01	1.01
5	1281	1306	1307	1.02	1.03	1.01
10	1272	1301	1279	1.01	1.03	1.05
15	1272	1375	1650	1.01	1.01	1.05
20	1202	1355	1782	1.01	1.04	1.04

当使用较低 EGDMA 用量($x < 15\%$)下,生成的微球大小均一。在较高的交联剂 EGDMA 用量下,生成的微球表面依然圆整,但随着交联剂用量的增

加,粒子粒径出现波动,粒径分布明显变宽。这进一步说明交联剂对粒子的形成及增长过程有影响,而且随着交联剂用量的增加,二次成核现象明显,从而导致聚合物的粒径分布变宽。

TMPTMA 交联聚合物微球的粒径在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,在交联剂用量增加后,微球的平均粒径有所增大。大量交联剂的加入在使体系的交联程度提高的同时,也使生成的聚合物的量增加了,从而使得粒径有较大幅度的增加。随 TMPTMA 加入量的增加聚合物微球的粒径分布也有所增大,说明体系中不断地生成新的粒子,微球增长的不同步性降低,交联程度的增加使得粒子的临界析出尺寸变小,从而在体系中有了很多大小不一的粒子。

3 种交联剂对 PAMSM 微球的形貌、粒径及粒径分布的影响比较:当交联剂用量较低时,3 种交联共聚物的形貌、尺寸差别不大,但 DVB 交联共聚物微球的粒径分布较宽;当交联剂用量较高时,酯类交联剂(尤其是官能度更高的 TMPTMA)制备的 PAMSM 微球粒径增长明显,且分布有明显的变宽迹象。这是由于 DVB 和 2 种酯类交联剂的化学结构所决定的,参照马来酸酐-苯乙烯及马来酸酐-甲基丙烯酸甲酯两组共聚单体的竞聚率乘积(分别为 0.006 和 0.11)^[18],DVB 可以同 AMS 形成竞争,参与交替共聚;而酯类交联剂只能以相对较低的活性参与聚合形成无规的交联结构,这种低活性的交联剂当用量较大时容易产生二次成核现象。

2.3 交联剂对热力学性质的影响

2.3.1 玻璃化转变温度 T_g

图 4 为共聚物微球的 DSC 曲线。从图中可见,交联共聚物比线性共聚物具有更高的玻璃化转变温度。3 种交联共聚物比较,EGDMA 交联共聚物的 T_g 提高效果并不显著,DVB 和 TMPTMA 2 种交联共聚物 T_g 升高较为明显。由于 DVB 与马来酸酐和 α -甲基苯乙烯更容易共聚,所得聚合物交联程度更高,聚合物网络中连接点更多,聚合物链段活动能力更弱, T_g 也就相对较高。而 TMPTMA 交联共聚物 T_g 的提高,应主要归结于 TMPTMA 具有较高的三交联官能度,也即交联剂摩尔分数相同条件下,TMPTMA 所得的聚合物交联程度更高。从 DSC 曲线亦可看出,相比较于线性及其他交联剂所得共聚物,DVB 交联的具有较高的热分解温度($> 250^\circ\text{C}$)。

2.3.2 热稳定性

图 5 为 PAMSM 聚合物的 TGA 曲线。热失重分

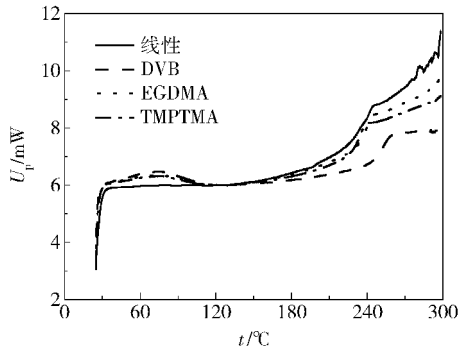


图4 不同交联共聚物微球的 DSC 曲线($x_{\text{交联剂}} = 10\%$)

Fig.4 DSC analysis of PDMNPs with different cross-linkers ($x = 10\%$)

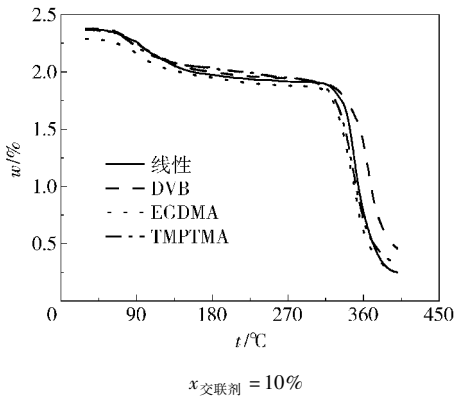


图5 不同交联共聚物微球的 TGA 曲线

Fig.5 TGA of PAMSM with different cross-linkers

析的结果表明,EGDMA 和 TMPTMA 交联所得共聚物与线性共聚物的热稳定性基本相当。而 DVB 交联共聚物的分解温度较线性和其他几种交联产物有所提高,且 DVB 交联共聚物的分解也较为缓慢。DVB 与 MAH 形成的交替交联结构对聚合物链的稳定性的贡献高于其他交联剂。

3 结论

(1)以 DVB,EGDMA 和 TMPTMA 3 种不同的交联剂,分别可以制备单分散或窄分布的交联 PAMSM 微球,所得微球的粒径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

(2)共聚物微球的粒径、粒径分布和交联程度与交联剂的用量及其种类有关。DVB 在 3 种交联剂中情况特殊,用量较少时 PAMSM 的粒径较大,分布较宽,用量较多时 PAMSM 的粒径基本不变,但分布变窄;另 2 种交联剂用量低于 10% 时,PAMSM 产物的粒径基本均为 $1 \mu\text{m}$,分布较窄;当用量高于 15% 以后,聚合物的粒径变大,同时出现不规则粒子,分布变宽。

(3)共聚物微球的热力学性能在一定程度上受到交联剂种类的影响,玻璃化转变温度因交联结构适度提高,其中以 DVB 提高程度最明显,对应的 PAMSM 交联共聚物的 T_g 可大于 250°C ;热稳定性结果同样证明 DVB 的交联效果最为明显,分解温度 T_d 提高至 370°C ,高出线性聚合物和其他交联共聚物。

参考文献:

- [1] Li K, Stöver H D H. Synthesis of monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31(13): 3257-3263.
- [2] Li W H, Stöver H D H. Porous monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres by precipitation polymerization [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36(10): 1543-1551.
- [3] Li W H, Stöver H D H. Mono-or narrow disperse poly(methacrylate-co-divinylbenzene) microspheres by precipitation polymerization [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(15): 2899-2907.
- [4] Li K, Stöver H D H. Highly crosslinked micron-range polymer microspheres by dispersion polymerization of divinylbenzene [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31(10): 2473-2479.
- [5] Li W H, Li K, Stöver H D H. Monodisperse poly(chloromethylstyrene-co-divinylbenzene) microspheres by precipitation polymerization [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(14): 2295-2303.
- [6] Frank R S, Downey J S, Stöver H D H. Synthesis of divinylbenzene - maleic anhydride microspheres using precipitation polymerization [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36(13): 2223-2227.
- [7] Naka Y, Kaetsu I, Yamamoto Y, et al. Preparation of microspheres by radiation-induced polymerization. I. Mechanism for the formation of monodisperse poly(diethylene glycol dimethacrylate) microspheres [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1991, 29(8): 1197-1202.
- [8] Romack T J, Maury E E, de Simone J M. Precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide [J]. Macromolecules, 1995, 28(4): 912-915.
- [9] Bai F, Yang X, Huang W, et al. Synthesis of narrow or monodisperse polydivinylbenzene microspheres by distillation-precipitation polymerization [J]. Macromolecules, 2004, 37(26): 9746-9752.
- [10] Bai F, Yang X, Huang W, et al. Preparation of narrow or monodisperse poly(ethyleneglycol dimethacrylate) mi-

- crosspheres by distillation - precipitation polymerization [J]. *Eur Polym J*, 2006, 42(9): 2088-2097.
- [11] Bai F, Yang X, Huang W, et al. Monodisperse hydrophilic polymer microspheres having carboxylic acid groups prepared by distillation precipitation polymerization [J]. *Polymer*, 2006, 47(16): 5775-5784.
- [12] Huang J, Zhang H, Hou J, et al. Preparation of micron-size crosslinked microspheres by dispersion copolymerization of polystyrene/ 2, 2'-oxy-bisethanol diacrylate [J]. *React Funct Polym*, 2002, 53(1): 1-9.
- [13] Ha M, Lee K, Choe S. Crosslinkable functional moiety for the formation of highly crosslinked stable microspheres in the precipitation polymerization [J]. *Polymer*, 2008, 49(21): 4592-4601.
- [14] Song J S, Winnik M A. Cross-linked, monodisperse, micron-sized polystyrene particles by two-stage dispersion polymerization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8300-8307.
- [15] Xing C M, Yang W T. A Novel, Facile Method for the Preparation of Uniform, Reactive Maleic Anhydride/Vinyl Acetate Copolymer Micro- and Nanospheres [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(17): 1568-1574.
- [16] 邓建元, 刘振杰, 杨万泰. 一种交联马来酸酐-苯乙烯共聚物的制备方法: 中国, 101338008A [P]. 2009-01-07.
- Deng J Y, Liu Z J, Yang W T. A method to fabrication of cross-linked poly (maleic anhydride-co-styrene) CN, 101338008A [P]. 2009-01-07. (in Chinese)
- [17] Fan J W, Deng J Y, Xing C M, et al. Fabrication of a pore-connected, macroporous, crosslinked polystyrene monolith with anhydride groups bonded onto a pore surface [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(1): 653-658.
- [18] 潘祖仁. 高分子化学(增强版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 141.
- Pan Z R. *Polymer Chemistry (Enhanced)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 141. (in Chinese)

Preparation of cross-linked poly(α -methyl styrene-co-maleic anhydride) through self-stable precipitation polymerization

CHEN Cheng HE Jian DENG JianYuan YANG WanTai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Cross-linked copolymeric microspheres of maleic anhydride and α -methyl styrene (PAMSM) have been prepared by self-stable precipitation polymerization. The influence of varying the type and amount of cross-linker on the morphology, size and size distribution of the microspheres was investigated. The use of divinylbenzene (DVB) as a cross-linker had a negligible influence on the morphology, size and size distribution of the polymer microspheres. The size and size distribution of the polymer microspheres increased on addition of increasing amounts of ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) and trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA). The cross-linking degree of the microspheres can be tuned by varying the amount of cross-linker added, and the distribution became broad when large amounts of EGDMA and TMPTMA were employed as cross-linkers. According to the thermal analysis results, the cross-linker could improve the T_g of PAMSM due to the change in the chemical structure of the polymer chain, but did not change the thermal stability of PAMSM.

Key words: self-stable precipitation polymerization; cross-linker; α -methyl styrene; maleic anhydride; thermal properties