

单分散苯乙烯-马来酸酐共聚物微球增长方式探究

郝国亮 刘振杰 邓建元 杨万泰*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以丁酸乙酯为溶剂, AIBN 为引发剂, 采用自稳定沉淀聚合于 80 °C 下制备了单分散苯乙烯-马来酸酐 (St-MAH) 共聚物微球。对反应过程中不同反应时间的单体转化率、共聚物分子量、微球形貌及粒径进行了研究。结果表明, St-MAH 共聚物微球粒径的 3 次方与转化率成直线关系, 说明共聚物微球的聚合反应属于活性增长机理; 同时提出自稳定沉淀聚合体系制备单分散 St-MAH 共聚物微球成核过程为 AIBN 在溶剂中引发苯乙烯和马来酸酐共聚生成寡居物, 当寡居物链达到临界长度时从溶剂中沉淀出来, 沉淀出来的寡居物链相互缠绕形成球核; 成核后单个微球所含 St-MAH 共聚物分子链数与时间的关系和转化率、微球粒径与时间的关系趋势大体一致, 证实了自稳定沉淀聚合制备 St-MAH 共聚物微球的增长主要是溶剂中形成的寡居物沉积于微球表面而实现的。

关键词: 自稳定沉淀聚合; 单分散聚合物微球; 苯乙烯-马来酸酐共聚物; 微球增长方式

中图分类号: O631

引言

单分散聚合物微球因其具有比表面积较大、吸附能力强以及特异的表面反应性能, 广泛应用在标准计量、生物化学、免疫医学、分析化学、微电子科学、环境保护及建筑材料等领域^[1-6]。传统制备单分散聚合物微球的方法主要有分散聚合^[7]、乳液聚合^[8]、无皂乳液聚合^[9]和种子聚合^[10]。Stöver 等^[11]在不加任何稳定剂和表面活性剂的情况下, 通过沉淀聚合制备了单分散聚二乙烯苯 (PDVB)。这种沉淀聚合体系的局限性在于只能合成交联微球、单体浓度较低且溶剂 (乙腈) 毒性较大。Xing 等^[12]首次采用自稳定沉淀聚合制备了单分散的醋酸乙烯酯-马来酸酐 (VAc-MAH) 共聚物, 其优点是不需要加稳定剂和表面活性剂, 得到的微球表面洁净, 后处理方便, 在聚合过程中不需要搅拌、单体浓度最高可达到反应物质量分数的 40%、反应时间短及聚合效率高。刘振杰等^[13]在此基础上, 扩大了单体的适用范围, 制备出单分散苯乙烯-马来酸酐 (St-MAH) 共聚物微球。

Vanderhoffe^[14]和 Lok^[15]分别对分散聚合粒子

生成和增长机理进行了研究, 提出了齐聚物沉淀机理和接枝共聚物聚合机理。Fitch^[16]和 Goodwall^[17]分别提出了无皂乳液聚合微球成核和增长机理, 即均相成核增长机理和齐聚物成核增长机理。Stöver 等^[18]通过种子沉淀聚合的方法, 提出了沉淀聚合制备的微球增长过程不是单纯的热焓过程而是包含了反应性的熵捕捉机理。本文通过对 St-MAH 共聚物微球反应中间过程的系统研究, 提出了自稳定沉淀聚合制备微球的增长方式。

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯 (St)、马来酸酐 (MAH)、偶氮二异丁腈 (AIBN), 分析纯, 北京化学试剂公司, 其中偶氮二异丁腈用乙醇重结晶提纯; 丁酸乙酯、四氢呋喃 (THF), 分析纯, 天津光复精细化工研究所, 其中苯乙烯减压蒸馏除阻聚剂, 冷藏备用; 其他试剂均为分析纯。

1.2 St-MAH 共聚合过程

将 MAH (7.35 g, 0.075 mol)、St (7.8 g, 0.075 mol)、AIBN (0.0378 g, 0.23 mmol)、丁酸乙酯 (150 mL) 加入到 250 mL 三口瓶中。振荡、搅拌, 使单体和引发剂充分溶解, 通 Ar 气 30 min 后, 将三口瓶加入到 80 °C 水浴锅中, 反应 4 h, 反应过程中一直通 Ar。反应 10 min 左右出现白色浑浊, 从出现浑浊的时间点开始, 依次在不同反应时间点取样。每次取

收稿日期: 2010-05-06

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划 (IRT0706)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

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

样 6 mL, 其中 2 mL 样品滴加到称量瓶中, 60 °C 真空干燥 24 h 后, 通过称重法测单体转化率; 4 mL 滴加到离心管中, 离心后用丁酸乙酯重新分散后再离心, 反复操作 3 次, 洗去未反应完的单体和引发剂, 将提纯后的产物 60 °C 真空干燥 24 h, 用来进行 SEM 和 GPC 测试。

1.3 产物表征

717-2410-996 型 GPC 测试仪, 美国 Waters 公司, THF 为淋洗剂, 淋洗速度为 1.0 mL/min, 以 PS 标样做普适校正。

STERSCAN 250MK3 型电子扫描显微镜, Cambridge Instruments 公司。将样品在甲醇中重新分散, 分散均匀的悬浊液滴到盖玻片上, 室温干燥; 真空中溅射喷金于表面, 镀金后用扫描电子显微镜观测。在扫描电子显微镜照片中测量不少于 200 个共聚物微球粒径, 采用下式计算微球粒径及其分布:

$$d_n = \sum_{i=1}^n d_i / n \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\left[\sum_{i=1}^N (d_i - \bar{d}_n)^2 \right]^{1/2}}{\bar{d}_n} \times 100 \quad (2)$$

式中, d_i 为第 i 个微球粒径; d_n 为微球平均粒径, n 为微球统计数量; ε 为粒径分布的变异系数。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应时间对共聚物的影响

2.1.1 单体转化率

图 1 为单体转化率与聚合时间的关系图。自稳定沉淀聚合前, 体系中的单体 MAH 和 St, 引发剂 AIBN 都溶于丁酸乙酯中, 整个反应体系为均相的透明溶液; 经过短暂的聚合期(反应约 10 min), 体系出现白色浑浊, 此时单体转化率约为 7.04%。应时间的延长, 聚合速率逐渐降低, 在 120 min 单体转化率达到 82.48%; 此后聚合更加缓慢, 240 min 单体转化率达到峰值 86.26%。这是因为体系出现浑浊后, 聚合反应的主要场所是在丁酸乙酯溶剂, 主要聚合方式是在溶剂中产生寡居物, 随着反应时间的延长, 体系单体浓度逐渐降低, 所以体系聚合速度逐渐减小。

2.1.2 共聚物微球的形貌

从出现浑浊点(反应 10 min)开始依次在不同的反应时间点取样, 进行 SEM 测试。图 2 为不同聚合时间苯乙烯/马来酸酐共聚物(PSMA)微球的 SEM 图。从图 2 可以看到, 随着反应时间的延长, 微球粒

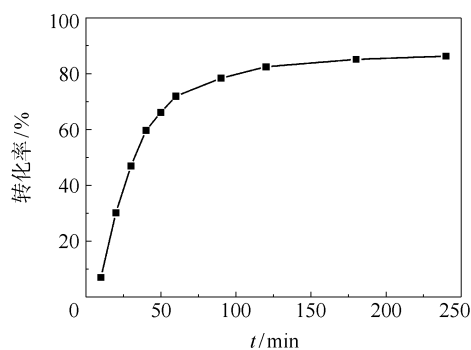


图 1 苯乙烯-马来酸酐转化率与时间关系图

Fig. 1 The conversion of St-MAH as a function of the polymerization time

径逐渐变大, 均一性越来越好。与分散聚合制备的微球表面特别光滑不同, 自稳定沉底聚合法制备的 PSMA 微球表面较为粗糙。

图 3 是 PSMA 微球粒径和 ε 值与反应时间的关系图, 与转化率和时间的关系图一致, 微球粒径增长速度也是随着反应时间的延长而减小的。从反应初期的 293 nm 增加到反应 120 min 时的 614 nm, 随后粒径增长更加缓慢, 反应 240 min 后达到峰值 635 nm。变异系数由反应初的 7.70% 逐渐降低到反应末的 4.08%, 说明随着反应的进行, PSMA 微球均一性越来越好。

2.2 St-MAH 共聚物微球粒径立方与转化率关系

制备单分散微球要求微球成核时间短, 不出现二次成核, 即在较短的反应时间内, 反应体系微球个数大致恒定。

$$m_{\text{总},t} = m_0 c_t \quad (3)$$

$$m_{\text{单},t} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_t}{2} \right)^3 \rho \quad (4)$$

由(3)和(4)可得

$$n_t = \frac{m_{\text{总},t}}{m_{\text{单},t} v} = \frac{6m_0 c_t}{\pi \rho d_t^3 v} \quad (5)$$

式中, m_0 为反应前单体的质量, 设反应 t 时刻体系聚合物的质量 $m_{\text{总},t}$ 、转化率为 c_t 、单个微球的质量为 $m_{\text{单},t}$ 、微球直径为 d_t 、单位体积反应体系内微球的个数为 n_t 、 v 为反应体系体积, ρ 为聚合物密度。

欲得到单分散聚合物微球, n_t 应为常数, $n_t = n_0$, 由式(5)得:

$$d_t^3 = \frac{6m_0}{\pi \rho v n_0} c_t = k c_t \quad (6)$$

其中 k 为常数, 所以 d_t^3 应与 c_t 成正比。

从图4 PSMA 微球直径立方与转化率对比图看

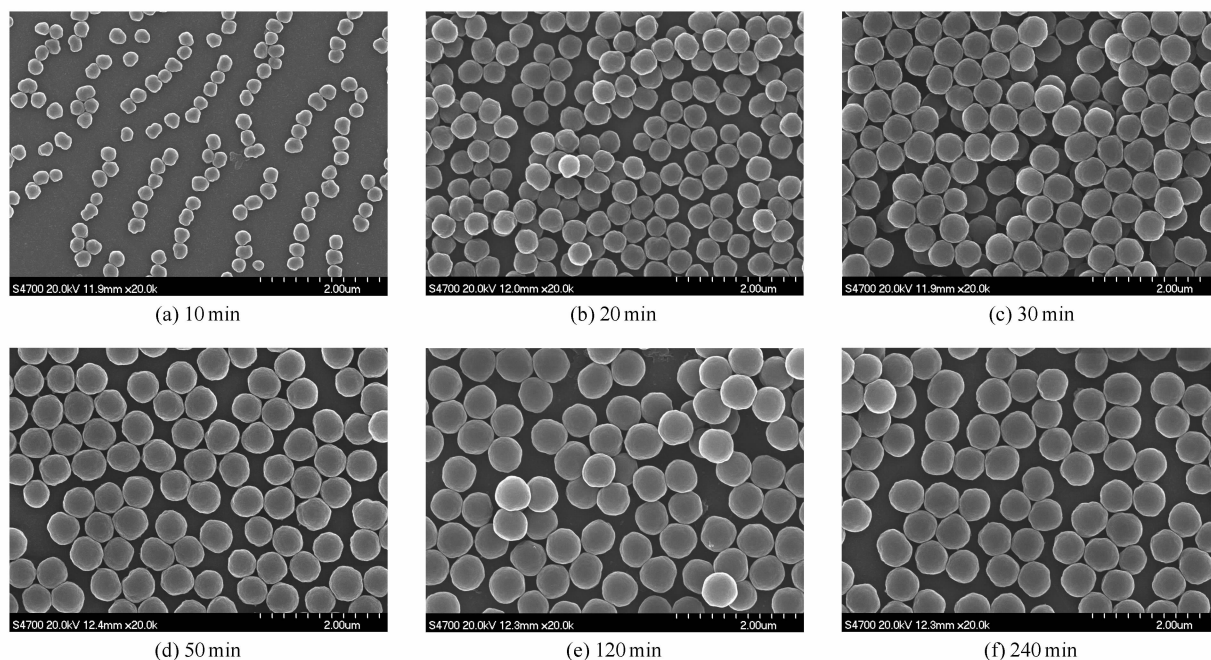


图 2 不同时间苯乙烯/马来酸酐共聚物微球 SEM

Fig. 2 SEM micrographs of PSMA particles obtained at different polymerization times

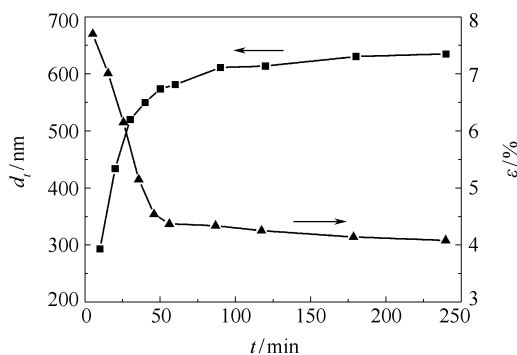


图 3 苯乙烯/马来酸酐共聚物微球粒径和粒径分布与时间的关系图

Fig. 3 The average particle sizes and size distributions of PSMA particles prepared with different polymerization times

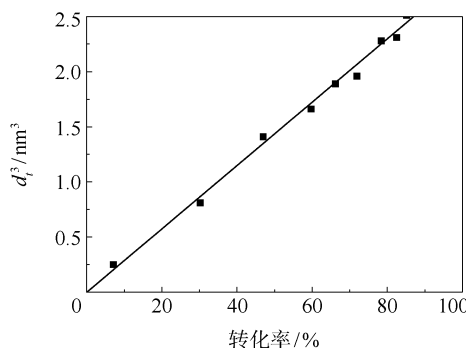


图 4 苯乙烯/马来酸酐共聚物微球粒径立方与转化率关系图

Fig. 4 The relationship between d_p^3 of the PSMA particles and the monomer conversion

到,PSMA 微球直径立方与转化率呈直线关系,所以自稳定沉淀聚合法可以制备单分散的聚合物微球。从图 4 还可以推算出微球体积与单体转化率关系也是线性关系,说明制备的 PSMA 微球是活性增长的。

2.3 单分散 St-MAH 共聚物微球的成核机理

自稳定沉淀聚合前,单体 St、MAH、引发剂 AIBN 溶于丁酸乙酯中,整个体系呈均相。聚合初期,AIBN 引发 St 和 MAH 的共聚,当共聚物链达到临界长度时从溶剂中沉淀出来,体系发生分相。

沉淀出来的共聚物链彼此缠绕形成球核。沉淀

聚合成核期很短,由式(5)可以计算出反应体系每单位体积微球的个数。图 5 表示的是体系单位体积微球的个数与时间的关系。从图 5 可以看到,反应 10 min 即体系出现浑浊时,单位体积微球的个数为 6.46×10^{12} 个,20 min 时增大到 8.35×10^{12} 个。此后体系单位体积微球的个数基本是个恒定值,说明成核期在反应 20 min 左右结束,这保证了制备的微球是单分散的。成核期结束后,溶剂中的引发剂继续引发 St 和 MAH 共聚形成寡聚物,形成的球核很不稳定,因其比表面积大、吸附力强,吸附溶剂中的寡聚物沉积在其表面,这样 St-MAH 共聚物微球一层

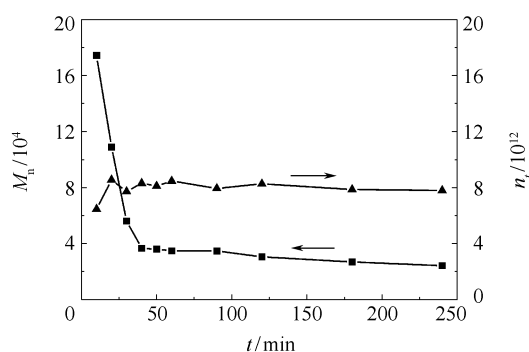


图 5 苯乙烯-马来酸酐共聚物数均分子量、微球个数与时间的关系图

Fig. 5 The M_n and the number of PSMA microspheres after different polymerization times

一层被溶剂中的寡居物包裹而增长。

PSMA 微球增长方式如图 6 所示，随着反应的进行，体系溶剂中单体浓度是逐渐减低的，沉积到微球表面的寡聚物链越来越短，PSMA 共聚物微球的分子量也是逐渐减少的。

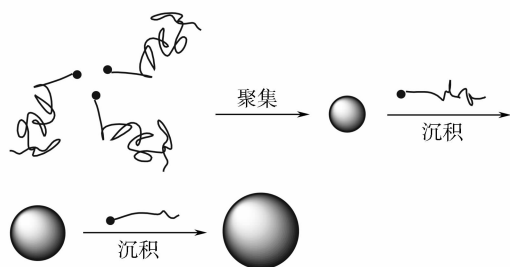


图 6 自稳定沉淀聚合制备苯乙烯/马来酸酐共聚物微球增长方式示意图

Fig. 6 Proposed growth mechanism of PSMA microspheres by self-stable precipitation polymerization

从图 5 可以看到，随着反应的进行，PSMA 数均分子量从反应初的 17.4×10^4 逐渐减低到反应末的 2.4×10^4 。这也说明聚合反应是在溶液相中进行的，随着转化率的提高，单体浓度降低，生成的分子链变短

$$\frac{4}{3} \pi \rho \left(\frac{d_t}{2} \right)^3 = \overline{M}_n \frac{x_t}{N_A} \quad (7)$$

$$x_t = \frac{4}{3} \pi \rho \left(\frac{d_t}{2} \right)^3 \frac{N_A}{\overline{M}_n} \quad (8)$$

式中， x_t 为反应 t 时刻单个微球含 PSMA 分子链数， N_A 为阿伏伽德罗常数。

从式(7)~(8)可以计算出反应 t 时刻单个微球含 PSMA 分子链的个数。

从图 7 可以看到随着反应时间的延长，体系单

个微球所含 PSMA 分子链数是逐渐增加的，单个微球所含 PSMA 分子链数与时间的关系图和转化率、微球粒径与时间的关系图大体趋势是一样的，这说明 PSMA 微球的生长主要是 PSMA 分子链的增加贡献的，进一步证实了自稳定沉淀聚合法制备的 St-MAH 共聚物微球增长主要是溶剂中形成的寡居物沉积到微球表面而实现的。

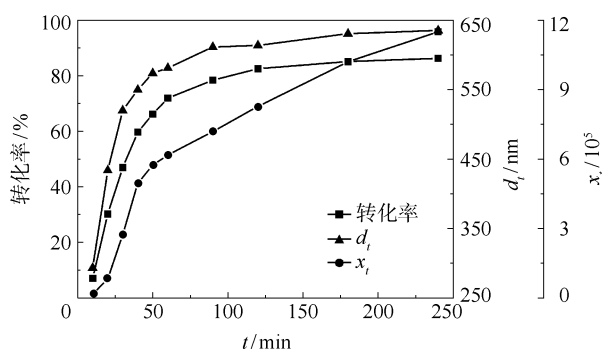


图 7 苯乙烯-马来酸酐共聚物微球转化率、微球粒径、单个微球含 PSMA 分子链数与时间的关系图

Fig. 7 The dependence of polymerization conversion, particle size diameters, and the average number of PSMA copolymer chains on the polymerization time

3 结论

通过自稳定沉淀聚合制备了粒径 290 ~ 640 nm 的单分散 St-MAH 共聚物微球，通过对体系聚合反应中间过程的系统研究，证实了单分散 St-MAH 共聚物微球主要增长方式是溶剂中生成的寡居物沉积于微球表面。

参考文献：

- [1] Kawaguchi H. Functional polymer microspheres [J]. Prog Polym Sci, 2000, 25: 1171-1210.
- [2] Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces [J]. Adv Mater, 2001, 13: 11-22.
- [3] Li X, Sun Z. Synthesis of magnetic polymer microspheres and application for immobilization of proteinase of balillus subtilis [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 58: 1991-1997.
- [4] Li S N, Yang X L, Huang W Q. Synthesis of monodisperse Polymer microspheres with mercapto groups and their application as a stabilizer for gold metallic colloid [J]. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 1967-1972.
- [5] Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, et al. Preparation and application of new monosized polymer particles [J]. Prog Polym Sci, 1992, 17: 87-161.
- [6] Griesebock B, Egen M, Zentel R. Large photonic films

- by crystallization on fluid substrates [J]. Chem Mater, 2002, 14: 4023–4025.
- [7] Jiang S, Sudol E D, Dimonie V L, et al. Kinetics of dispersion polymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate: Effect of initiator concentration [J]. Macromolecules, 2007, 40: 4910–4916.
- [8] Song X M, Zhao Y L, Wang H T, et al. Fabrication of polymer microspheres using titania as a photocatalyst and pickering stabilizer [J]. Langmuir, 2009, 25: 4443–4449.
- [9] Du X, He J X. Facile size-controllable syntheses of highly monodisperse polystyrene nano-and microspheres by polyvinylpyrrolidone-mediated emulsifier-free emulsion polymerization [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 108: 1755–1760.
- [10] Zhang Q, Han Y, Wang W C, et al. A theoretical and experimental investigation of the size distribution of polystyrene microspheres by seeded polymerization [J]. J Colloid Interface Sci, 2010, 342: 62–67.
- [11] Li K, Stöver H D H. Synthesis of monodisperse poly (divinylbenzene) microspheres [J]. J Appl Polym Sci, 1993, 31: 3257–3263.
- [12] 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: 1568–1574.
- [13] 邓建元, 刘振杰, 杨万泰. 一种苯乙烯/马来酸酐共聚反应的方法: 中国, 101235117A [P]. 2008–08–06.
- Deng J Y, Liu Z J, Yang W T. A method of copolymerization of styrene/maleic anhydride: CN, 101235117A [P]. 2008–08–06. (in Chinese)
- [14] Tseng C M, Lu Y Y, El-Aasser M S, et al. Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol [J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1986, 24: 2995–3007.
- [15] Lok K P, Ober C K. Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene [J]. Can J Chem, 1985, 63: 209–216.
- [16] Robert M F. The homogeneous nucleation of polymer colloids [J]. Br Polym J, 1973, 5: 467–483.
- [17] Goodwall A R, Wilkinson M C, Hearn J. Mechanism and emulsion polymerization of styrene in soap-free systems [J]. J Polym Sci, Part A: Polymer Chem, 1977, 15: 2193–2218.
- [18] Downey J S, Frank R S, Stöver H D H, et al. Growth mechanism of poly (divinylbenzene) microspheres in precipitation polymerization [J]. Macromolecules, 1999, 32: 2838–2844.

The nucleation and particle growth mechanisms of monodisperse microspheres of PSMA in self-stable precipitation polymerization

HAO GuoLiang LIU ZhenJie DENG JianYuan YANG WanTai

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Monodisperse microspheres of poly (styrene-co-maleic anhydride) (PMSA) have been prepared by self-stable precipitation polymerization at 80 °C, with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator and ethyl butyrate as solvent. The results showed that the cube of diameter (d_p^3) of the PSMA particles grew linearly with the polymerization conversion. When the PSMA chains were sufficiently long, they precipitated from the solution to form a nuclei of the particles. This suggests that the copolymer chains formed subsequently were adsorbed on the surface of the primary particles leading to increased size of the particles. A mechanism of the particle formation and growth has been proposed.

Key words: self-stable precipitation; monodisperse polymer microsphere; poly (styrene-co-maleic anhydride); growth mechanism of microsphere