

分散聚合法制备 PVP 微球的研究^{*}

翟林峰^{**} 史铁钧 王华林
(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 以 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP) 为初始单体, 乙酸乙酯为分散介质, 采用分散聚合法制备了分散性能良好、粒径为 3~4 μm 的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP) 微球. 考察了单体、分散剂及引发剂浓度对 PVP 微球的粒径、单体转化率及分子量的影响, 并对 PVP 的结构和性能进行研究. 结果表明, 单体浓度增加, PVP 微球粒径和分子量增大, 单体转化率升高; 分散剂浓度增加, PVP 微球粒径变小, 分子量增大, 单体转化率升高; 引发剂浓度增加, PVP 微球粒径变大, 分子量减小, 单体转化率升高. 与溶液聚合法相比, 分散聚合法制备的 PVP 分子量较小且具有一定的结晶性.

关键词 聚乙烯基吡咯烷酮, 微球, 分散聚合, 制备

聚乙烯基吡咯烷酮(PVP) 是一种具有良好溶解性、成膜性、生物相容性及化学稳定性的高附加值绿色高分子化学品, 广泛应用于医药、化妆品、食品、涂料、粘结剂、感光材料等领域^[1,3]. PVP 通常是以单体 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP) 为原料, 通过本体聚合^[3]、溶液聚合^[4,5] 等方法得到. 在本体聚合制备过程中, 由于存在反应体系粘度大, 聚合物不容易扩散, 聚合反应热不容易移走导致局部过热等问题, 因此得到的产品分子量低, 残留单体的含量高, 而且多呈黄色, 没有太大实用价值^[6]. 目前, 工业上一般都采用溶液聚合法合成 PVP, 但该方法也有诸多缺陷, 如溶剂回收困难, 分子量分布较宽, 且制备粉末 PVP 时, 需要增加喷雾干燥工序, 能耗较高.

分散聚合法是 20 世纪 70 年代以来发展起来的一种新的聚合方法, 和其它聚合方法相比, 该方法生产工艺简单, 且能合理地解决散热问题, 可广泛适用于不同类型的单体聚合^[7]. 关于分散聚合反应的成核机理和动力学研究已有较多报道^[8,9], 其中研究较多的是苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA) 等疏水性单体的分散聚合^[10,11], 而像丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AAM) 等亲水性单体的分散聚合研究相对较少^[12~14], 尤其像 NVP 这种具有两性基团单体的分散聚合, 由于要找到合适的分散介质和分散剂比较困难, 目前仅见有超临界 CO₂ 中采用分散聚合法制备 PVP 微球^[15].

PVP 分子中含有两性基团, 一般易溶于强极

性的有机溶剂, 而较难溶于弱极性或非极性的有机溶剂. 同时, PVP 的分子量对溶解度也有明显的影响, 在强极性溶剂中其溶解度随分子量的增加而明显降低, 而在非极性溶剂中 PVP 的溶解度不但很小, 而且随着分子量的增加变化也不明显. 在分散聚合中, 分散介质不但是分散剂、引发剂和单体的良好溶剂, 还应是最终聚合物的沉淀剂. 经研究发现, 乙酸乙酯是 PVP 分散聚合的良好反应介质, 其分散效果良好且毒性低. 本文采用分散聚合法制备 PVP 微球, 重点研究分散聚合条件对 PVP 微球的粒径、转化率及分子量的影响, 探讨了 PVP 微球中结晶性的存在原因, 为制备微米级 PVP 微球开辟新的合成方法, 并为工艺参数的选择提供理论依据.

1 实验部分

1.1 主要原料

NVP, 纯度 > 99.9 wt%, 河南博爱精细化工厂, 使用前用减压蒸馏法进行纯化; 聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮- ω -乙酸乙烯酯)P(NVP- ω -VAc), $M_v = 8 \times 10^4$, 自制; 偶氮二异丁腈(AIBN), 化学纯, 上海试剂四厂, 经无水乙醇重结晶; 其它试剂均为市售分析纯.

1.2 PVP 微球的制备

在 250 mL 四口烧瓶中加入 0.4 g 分散剂 P(NVP-co-VAc) 和 80 g 分散介质乙酸乙酯, 70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴搅拌溶解后, 加入 20 g 单体 NVP 和

^{*} 2006-12-30 收稿, 2007-03-02 修稿; 合肥工业大学校基金(基金号 060607F) 资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: zhailf@sohu.com

0.15 g 引发剂 AIBN, 氮气氛围下反应 6 h, 冷却并过滤, 不溶物置于真空干燥箱内真空干燥 24 h, 得白色 PVP 固体粉末。

1.3 产物的表征

Bruker Vector22 红外光谱仪, KBr 压片; D/max-7B X-射线衍射分析仪; Mettler Toledo DSC-821E 差示扫描量热分析仪, 升温速度 10 K/min, 氮气氛围, 扫描范围 25~300℃; 光学显微镜 XSP-XSZ (最大放大倍数 64×100)。

单体残留量及粘均分子量的测定参考文献 [6], 单体转化率计算公式如下:

转化率(%) = $\left[1 - \frac{\text{残留的 NVP 量}}{\text{起始 NVP 的量}}\right] \times 100\%$

2 结果与讨论

2.1 初始单体浓度的影响

图 1 是不同初始单体浓度下制备的 PVP 微

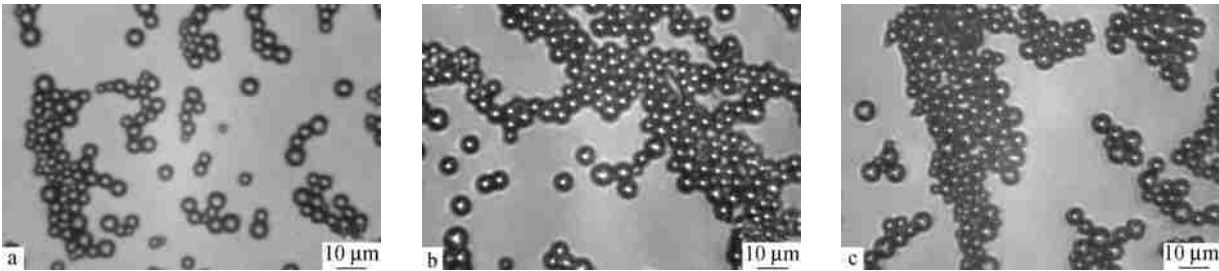


Fig. 1 Effect of initial monomer concentration on the size of PVP particles

a) 20 wt%; b) 25 wt%; c) 30 wt%
[Dispersant] = 2 wt%; [AIBN] = 0.75 wt%; Temperature = 70℃

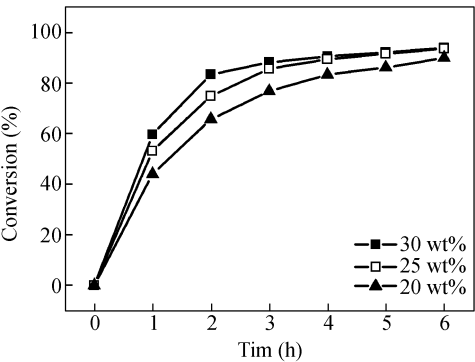


Fig. 2 Conversion versus time with various NVP monomer concentrations

[Dispersant] = 2 wt%; [AIBN] = 0.75 wt%;
Temperature = 70℃

分散聚合反应初期, 体系处于均相, 类似溶液聚合, 引发剂在液相中引发聚合, 聚合物链增长到临界链长以后, 开始从液相中沉析出来, 这一阶段

球的显微照片. PVP 微球在乙酸乙酯介质中分散效果良好, 微球之间没有团聚现象发生. 当初始单体浓度为 20 wt% 时, 可得到粒径均匀, 大小为 4 μm 左右的 PVP 微球. 随着初始单体浓度的增大, 微球粒径增大, 当初始单体浓度为 30 wt% 时, 微球的平均粒径达到 6 μm, 且粒径分布变宽. 这是由于随单体浓度的提高, 低聚物沉淀时的分子变长, 形成的核数量变少, 导致颗粒粒径增大. 另外, 较高的单体浓度有利于新粒子的生成及相互的兼并, 这种二次或多次成核使最终的微球粒径分布变宽。

图 2 是不同初始单体浓度下单体转化率与反应时间的关系曲线. 在分散聚合反应初期, 反应速率较快, 但持续的时间较短暂, 之后反应速率趋于缓慢; 相同时间段, 单体转化率随单体含量的增高而增大。

为粒子的成核期, 时间短, 生成的粒子浓度高, 粒径大, 粒子中富集有大量的单体. 之后粒子进入增长期, 在这一阶段, 粒子体内存在溶胀单体的聚合反应, 同时粒子捕捉液相中游离的单体, 粒子逐渐增大. 因此单体浓度的提高既有利于微球内部单体的聚合, 也提高了粒子捕捉液相中单体的效率, 从而使反应速率加快, 转化率增大. 随着反应的进行, 体系内单体浓度降低, 反应速率降低, 转化率增大趋于缓慢。

表 1 是不同 NVP 单体浓度、分散剂浓度和引发剂浓度下所得 PVP 的粘均分子量数据, 可以看出, 在一定单体浓度范围内, 单体浓度增加, PVP 分子量逐渐增大。

2.2 分散剂的影响

图 3 为不同分散剂用量下 PVP 微球的显微照片. 分散剂用量对 PVP 微球粒径影响较大, 随着分散剂用量的减少, PVP 微球的粒径变大, 其形

Table 1 Effect of concentration of monomer, dispersant and initiator on M_v of PVP

Molecular weight	Monomer concentration			Dispersant concentration			Initiator concentration		
	(%) ^a			(%) ^b			(%) ^c		
	20	25	30	0	1.5	2.0	0.5	0.75	1.0
$M_v \times 10^{-4}$	3.2	3.8	4.4	0.3	2.5	3.8	4.1	3.8	3.1

^a [Dispersant] = 2 wt%, [AIBN] = 0.75 wt%, Temperature = 70 °C, Time = 6 h; ^b [PVP] = 25 wt%, [AIBN] = 0.75 wt%, Temperature = 70 °C, Time = 6 h; ^c [PVP] = 25 wt%, [Dispersant] = 2 wt%, Temperature = 70 °C, Time = 6 h

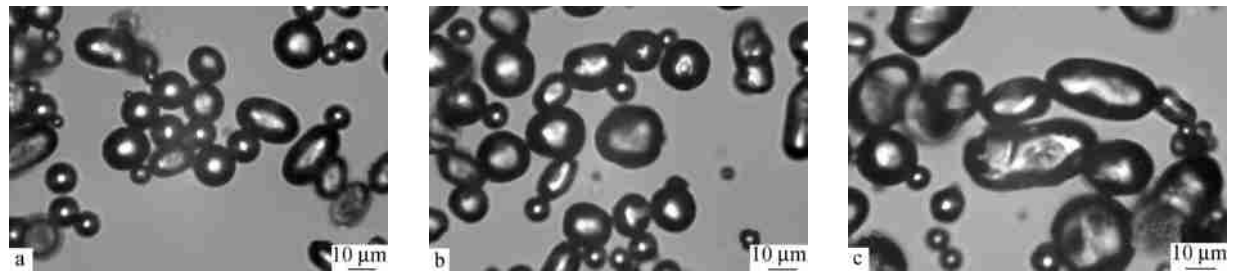


Fig. 3 Effect of dispersant concentration on the size of PVP particles

a) 1.75 wt%; b) 1.5 wt%; c) 1 wt%

[PVP] = 25 wt%; [AIBN] = 0.75 wt%; Temperature = 70 °C

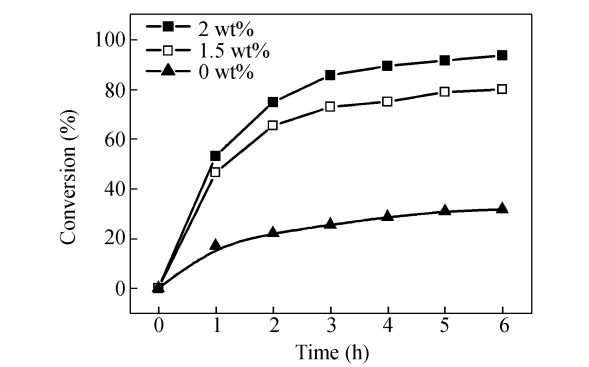


Fig. 4 Conversion vs time with various dispersant concentrations

[PVP] = 25 wt%; [AIBN] = 0.75 wt%; Temperature = 70 °C

实验现象表现为反应体系在 6 h 内不出现明显的分相, 类似溶液聚合. 当分散剂浓度增大, 单体转化率升高. 对于同一介质而言, 分散聚合与溶液聚合在反应的动力学上存在较大差异, 其中分散剂起到了关键的作用. 分散聚合初期, 在分散稳定剂的作用下形成了许多粒子, 粒子内部富集了浓度较高的单体, 其聚合过程类似本体聚合. 另外, 由于粒子对自由基的隔离作用降低了链终止速率, 随着粒子的长大, 粒子对自由基捕捉能力逐渐增强, 故分散聚合反应速率超过溶液聚合.

由表 1 可以看出, 在一定分散剂浓度范围内, 分散剂浓度增加, PVP 分子量逐渐增大.

状也由原来的圆球变为椭球或不规则球, 且微球粒径分布变得越宽. 这是由于在引发剂和单体浓度不变的情况下, 分散剂浓度降低, 其分散稳定作用减弱, 部分微球间发生碰撞和聚并现象, 微球粒径增大; 当微球的粒径超过一定值时, 分散剂失去稳定作用, 微球间聚并更加剧烈, 最终形成椭球或其它不规则球, 并且微球的粒径分布变宽.

图 4 为不同分散剂浓度下单体转化率与时间的关系曲线. 可以看出, 在不加分散剂条件下, 反应的转化率较低且随反应时间增加非常缓慢, 其

2.3 引发剂 AIBN 浓度的影响

图 5 是不同引发剂浓度下 PVP 微球粒径的显微照片. 随着引发剂浓度的增加, PVP 微球粒径变大, 且分布变宽. 引发剂浓度的提高使得反应初期引发形成的活性链增多, 介质中形成的初级粒子浓度也随之提高. 在分散剂浓度一定的条件下, 粒子之间的相互碰撞与聚并几率增大, 最终导致粒子粒径增大且粒径分布变宽.

图 6 是不同引发剂浓度下单体转化率-时间关系曲线. 从图中可以看出, 引发剂浓度越高, 反应速率越快, 相同反应时间下单体转化率越高. 随着反应的进行, 体系中单体浓度降低, 反应速率逐渐转慢.

由表 1 可以看出, 在一定引发剂浓度范围内, 引发剂浓度增加, PVP 分子量逐渐减小.

2.4 FT-IR 分析

图 7 中的 (a) 和 (b) 分别是 NVP 单体和 PVP 微球的红外光谱图, 其中曲线 (a) 在 1703 cm^{-1} 处为羰基的特征吸收峰, 3110、1630 和 1280 处为烯烃的特征吸收峰. 与曲线 (a) 相比, 曲线 (b) 在 3110 和 1630 cm^{-1} 处均未出现吸收峰, 表明产物中 C = C 消失, 即 NVP 单体已聚合为 PVP.

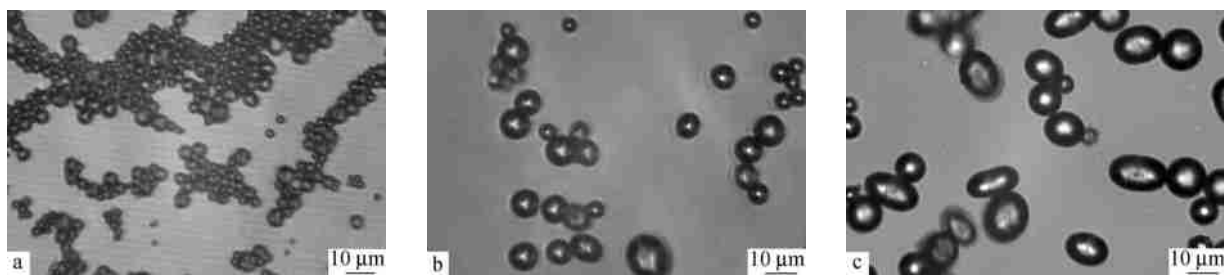


Fig. 5 Effect of initiator concentration on the size of PVP particles
a) 0.5 wt%; b) 1.0 wt%; c) 1.25 wt%
[PVP] = 25 wt%; [Dispersant] = 2 wt%; Temperature = 70 °C

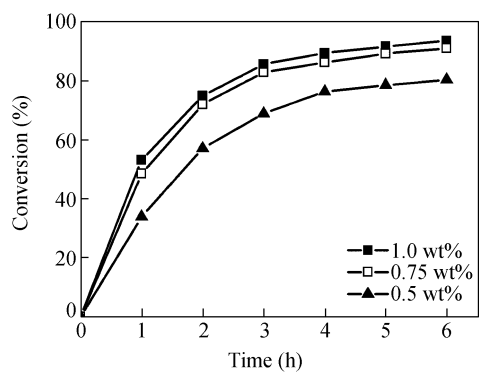


Fig. 6 Conversion versus time with various initiator concentration
[PVP] = 25 wt%; [Dispersant] = 2 wt%; Temperature = 70 °C

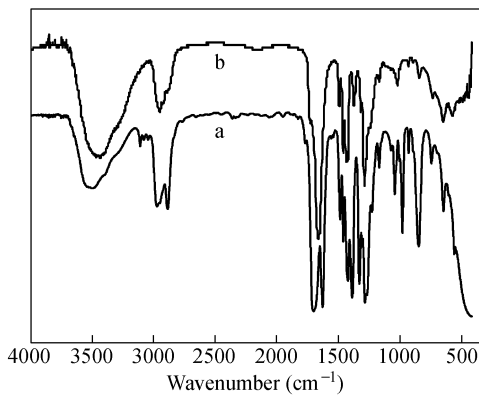


Fig. 7 FT-IR spectra
a) NVP; b) PVP

2.5 XRD 和 DSC 分析

图 8 是分散聚合法得到的 PVP 微球的 XRD 谱图. PVP 微球在 2θ 为 11.66° 和 21.04° 位置出现明显的吸收峰, 表明其具有一定的结晶性. 图 9 是 PVP 微球的 DSC 谱图, 可以看出, 在 130°C 附近出现一个熔融吸热峰, 而不是一个台阶, 即不存在玻璃化转变温度, 这也证实了 PVP 微球具有一定的

结晶性. 而以往人们在研究过程中发现采用溶液聚合法得到的 PVP 是一种无定型非晶态的聚合物^[16].

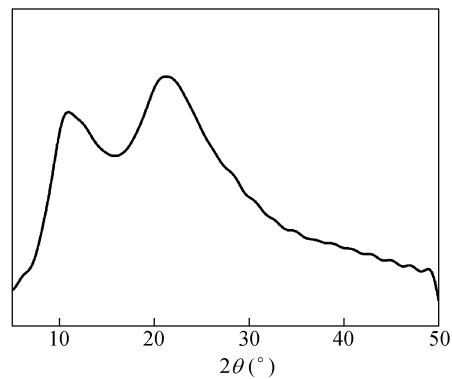


Fig. 8 XRD spectra of PVP microsphere

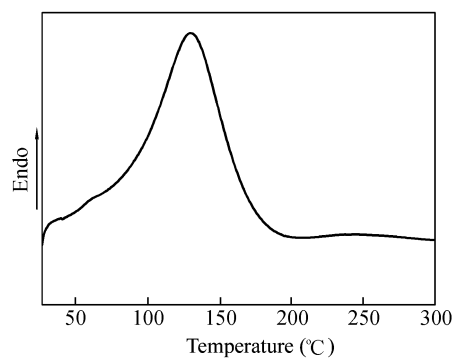


Fig. 9 DSC curve of PVP microsphere

我们认为 PVP 是一种带有内酰胺结构的非离子型水溶性聚合物, 其 C—N 键的部分双键特性使得酰胺键具有平面特征, NH 基和 C = O 基容易形成强氢键, 因此 PVP 可以形成一定的结晶结构. 从分散聚合机理来看, 当自由基产生后, NVP 单体与自由基反应形成低聚物自由基, 当分子链达到一定长度后, 低聚物析出, 在分散剂的作用下形成稳定的核. 核颗粒不断从连续相中吸收

单体和自由基, 粒子被单体充分溶胀, 并出现了在独立粒子中的小本体聚合, 该粒子内部活性自由基数目少, 分子链形成侧链的几率较少, 形成 PVP 分子的有序程度相对较高, 同时, PVP 分子量相对较小, 因此表现出一定的结晶性. 溶液聚合法制备的 PVP 分子量较大且分布宽, 在分子侧链上的接枝程度较高, 使得 PVP 分子的无序程度增加, 因而产物表现为无定型非晶态.

综上所述, 本文以 NVP 为初始单体, P(NVP-co-VAc) 为分散剂, AIBN 为引发剂, 乙酸乙酯为分

散介质, 采用分散聚合法可制备分散性能良好, 粒径为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 的 PVP 微球. 单体浓度增加, PVP 微球粒径和分子量增大, 单体转化率升高; 引发剂浓度增加, PVP 微球粒径变大, 分子量减小, 单体转化率升高; 分散剂浓度增加, PVP 微球粒径变小, 分子量增大, 单体转化率升高. 分散聚合法制备的 PVP 微球分子量范围在 $2.5 \times 10^4 \sim 4.4 \times 10^4$ 左右, 而溶液聚合得到 PVP 分子量通常可以为 $3260 \sim 8 \times 10^5$ ^[9]. 与溶液聚合法相比, 分散聚合所得 PVP 的特点是, 分子量较小且具有一定的结晶性.

REFERENCES

- 1 Haaf F, Sanner A, Straub F. *Polym J*, 1984, 17(1): 143 ~ 152
- 2 Yan Ruixuan(严瑞宣). *Water-Soluble Polymers(水溶性高分子)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998. 586 ~ 689
- 3 Gui Yingde(崔英德), Yi Guobin(易国斌), Liao Liewen(廖列文), Kang Zheng(康正). *Journal of Chemical Industry Engineering(化工学报)*, 2000, 51(3): 369 ~ 371
- 4 Semogles E, Thomas R A. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1978, 16(11): 555 ~ 562
- 5 Panarin E F, Ushakova V N, Leikuh A I, Kirukhin D P, Munikhes, V M. *Radiation Physics and Chemistry*, 1994, 43(5): 509 ~ 513
- 6 Gui Yingde(崔英德), Yi Guobin(易国斌), Liao Liewen(廖列文). *Synthesis and Application of Polyvinylpyrrolidone(聚乙烯吡咯烷酮的合成与应用)*. Beijing(北京): Science Press(科学技术出版社), 2001. 120 ~ 207
- 7 Pojman J A, Gunn G, Patterson C, Owens J, Simmons C. *J Phys Chem B*, 1998, 102(20): 3927 ~ 3929
- 8 Lee J, Ha J U, Choe S, Lee C S, Shim S E. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 298: 663 ~ 671
- 9 Wang Wei(汪威), Liu Liangying(刘莲英), Huang Zhenhua(黄振华), Yang Wantai(杨万泰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (3): 320 ~ 326
- 10 Zhang H T, Yuan X Y, Huan J X. *React Funct Polym*, 2004, 59: 23 ~ 31
- 11 Lacroix-Desmazes P, Guillet J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1998, 36(2): 325 ~ 335
- 12 Murray P G, Ramesh M. *ACS Symposium Series*, 2000, 755: 36 ~ 45
- 13 Macková H, Horák D. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 968 ~ 982
- 14 Ye Qiang(叶强), Zhang Xinfeng(张新峰), Ge Xuowu(葛学武), Zhang Zhiheng(张志成). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 718 ~ 723
- 15 Temi C, Jeremy L, Joseph M D. *Macromolecules*, 2000, 33(6): 1917 ~ 1920
- 16 Turner D T, Schwartz A. *Polymer*, 1985, 26(5): 757 ~ 762

PREPARATION OF POLYVINYLPYRROLIDONE MICRO SPHERES BY
DISPERSION POLYMERIZATION

ZHAI Linfeng, SHI Tiejun, WANG Hualin

(School of Chemical Technology, Hefei University of Technology, Anhui Hefei 230009)

Abstract This reports on the preparation of polyvinylpyrrolidone (PVP) micro spheres in ethyl acetate by dispersion polymerization with *N*-vinylpyrrolidone (NVP) as initial monomer, P(NVP-*co*-VAc) as dispersant, and AIBN as initiator. The influences of monomer concentration, dispersant concentration and initiator concentration on the size of PVP micro spheres as well as the monomer conversion rate were studied. The structure and properties of PVP micro spheres were analyzed. The results show that the prepared PVP micro spheres have a mean diameter of 3 ~4 μ m. As the concentration of NVP increased, the micro sphere size and the molecular weight of the PVP increased and the monomer conversion rate also increased. As the concentration of P(NVP-*co*-VAc) increased, the size of micro spheres decreased, and the molecular weight of the PVP and the monomer conversion rate increased. As the concentration of AIBN increased, the size of micro spheres and the monomer conversion increased, the molecular weight of the PVP is also increased. The PVP prepared by dispersion polymerization has crystal structure and its molecular weight is low as compared to those prepared by solution polymerization.

Key words Polyvinylpyrrolidone, Microsphere, Dispersion polymerization, Preparation