

•研究简报•

乙酸中沉淀聚合制备窄分散聚二乙烯基苯微球^{*}

阎 青 白耀文 孟 哲 杨万泰^{**}

(化工资源有效利用国家重点实验室 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 在沉淀聚合中利用含无毒的乙酸溶剂合成出窄分散交联聚二乙烯基苯(PDVB-55)微球,用扫描电镜(SEM)对其表面形态和粒度进行了表征,结果显示 PDVB-55 微球均匀且互相分离,平均粒径是 2.69 μm . X 射线光电能谱(XPS)分析表面化学组成显示,微球表面有大量残余双键.

关键词 沉淀聚合, 醋酸, 二乙烯基苯, 微球, 窄分散

单分散交联微球因其在涂料,仪器校准标样,制备多孔材料的模板等方面的应用,正在受到越来越多的关注^[1,2].制备微米级单分散微球的方法有很多,其中,种子乳液聚合^[3]和分散聚合^[4~7]需要表面活性剂来稳定而得到微球.合成单分散交联微球最重要的工作是 Stöver 等利用沉淀聚合,在不加任何稳定剂或者表面活性剂的情况下,在乙腈等有机溶剂中一步合成粒径 2~5 μm 的窄分散聚合物微球^[8~19].黄文强等发明了一种蒸馏沉淀聚合,得到粒径 1.10~3.41 μm 的单分散聚合物微球^[20~22].Choe 等通过沉淀共聚合,合成了一系列共聚物微球,包括聚(乙烯-co-二乙烯基苯),聚(甲基丙烯酸甲酯-co-二乙烯基苯)以及聚(丙烯酸胺-co-二乙烯基苯)微球^[23~25].

沉淀聚合最常用的溶剂是乙腈.乙腈能和很多溶剂以及单体混溶,且对聚合物产物有适当的溶解性.然而,乙腈是一种有毒物质,其中毒时特征类似于急性氰化物中毒.因此寻找一种无毒的溶剂替代乙腈非常有必要.乙酸是一种已经商品化的产品,且基于以下两点被选为潜在可用的沉淀聚合的溶剂,第一,除了刺激性气味,乙酸无毒.第二,乙酸能和水以及有机物很好的混溶.

本文报道在乙酸溶剂中沉淀聚合制备窄分散聚二乙烯基苯微球,并用扫描电镜和 X 射线光电能谱对微球进行了表征.

1 主要原料

二乙烯基苯(DVB-55; 包含 55%二乙烯基苯邻位和对位异构体),TCI 公司,直接使用.偶氮二

异丁氰(AIBN,分析纯),北京化学试剂公司,经乙醇重结晶后使用.乙酸,四氢呋喃(THF),分析纯,北京益利精细化学品有限公司,直接使用.

2 典型沉淀聚合过程

溶剂乙酸(18 mL),单体 DVB-55 (0.34 mL,乙酸体积的 2%),以及引发剂 AIBN (0.01 g, DVB-55 质量的 3%)置于 20 mL 玻璃瓶中.玻璃瓶放置于一排转动的滚轴上,放入密闭空气浴内.玻璃瓶在滚轴上沿着其水平轴以 5 r/min 的速度转动.空气浴温度保持 70°C,反应 12 h.

反应结束后,PDVB-55 微球通过离心从溶液中分离,甲醇洗涤 3 次,50°C 真空烘干过夜.重量法计算产率.

3 表征

PDVB-55 微球的形貌利用 Hitachi S-4700 扫描电镜(SEM)观察.利用图像分析软件,从电镜照片中测量出 100 个不同的微球的粒径,利用下面的公式计算变异系数(CV).

$$CV = \frac{\left[\sum_{i=1}^N (d_i - \overline{d_n})^2 \right]^{1/2}}{\overline{d_n}} \times 100$$

其中, N 为所数的总微球数, d_n 为平均粒径, d_i 为第 i 个微球的粒径.微球的表面化学组成利用 X 射线光电能谱(XPS, ThermoVG ESCALAB 250)表征.

4 典型结果

在 DVB 浓度 2 vol%, AIBN 浓度 3 wt% 的条件下,乙酸溶剂中进行的沉淀聚合的聚合体系,在反

^{*} 2007-04-24 收稿,2007-06-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 50433040),重大资助项目和北京市教委高分子化学与物理学科建设项目(项目号 XK100100433/ XK100100540)资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

应前是透明的均相溶液,温度上升到 70℃后 2 h,体系开始出现轻微白色浑浊,随着反应的进行,体系浑浊程度加深,反应 12 h 后,得到乳白色的悬浊液.离心分离洗涤干燥之后,得到白色粉末,送 SEM 测试.图 1(a)是该粉末样品的 SEM 照片.由图 1 可知,微球非常均匀,且互相分离,PDVB-55 微球的平均粒径是 2.69 μm,CV 是 4.66%.PDVB-55 粉末样在室温下的 THF 中抽提 24 h 后,没有重量损失,这说明了微球是高度交联的.

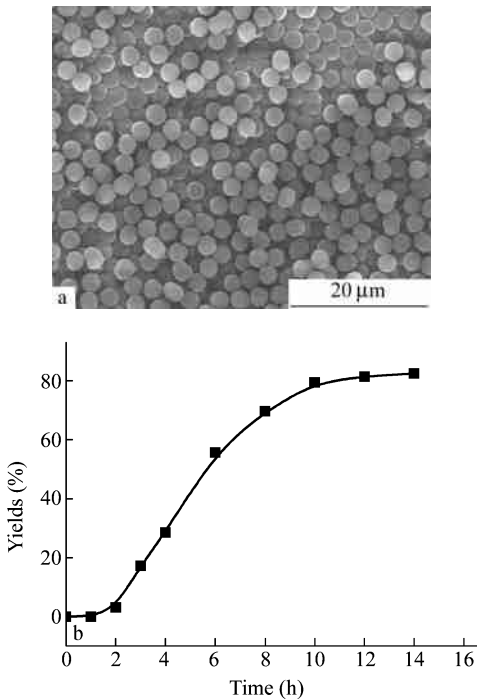


Fig. 1 Typical results of the precipitation polymerization of DVB with a DVB loading of 2 vol% and an AIBN loading of 3 wt% in acetic acid at 70℃ for 12 h
a) A SEM micrograph of a PDVB-55 powder; b) Yields with respect to the polymerization time

将一系列相同配方的样品在相同反应条件下进行了不同反应时间的产率测试,结果如图 1(b)

所示,可知反应刚开始时存在诱导期,大约 2 h 后产率迅速上升,12 h 后转化率到达平台期,产率超过 80%,高于文献报道^[8].

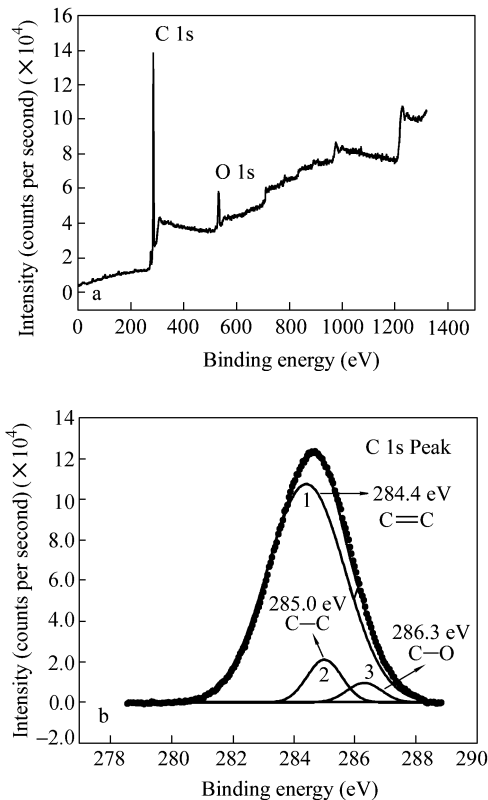


Fig. 2 XPS results of the PDVB-55 particles displaying (a) the whole spectrum and (b) the carbon 1s spectrum
DVB loading; 2 vol%; AIBN loading; 3 wt%; 70℃, 12 h

图 2 是 PDVB-55 微球的 XPS 结果.在图 2(a)中,284.7 和 531.55 eV 的峰分别代表了元素 C 和 O.图 2 (b)中,从碳的 1s 谱图中能够分出 3 种不同的键,分别是碳碳单键,碳碳双键以及碳氧键.碳碳双键和单键的拟和峰面积比大约为 11,大于在苯乙烯基团内的比例 3.这个结果显示了交联微球的表面有大量的未反应的残留双键^[19].

REFERENCES

1 Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R, Nilsen T N, Mørk P C, Stenstad P, Hornes E, Ølsvik Ø. *Prog Polym Sci*, 1992, 17; 87~161
2 Kawaguchi H. *Prog Polym Sci*, 2000, 25; 1171~1210
3 Vanderhoff J W, Elaasser M S, Micale F J, Sudol E D, Tseng C M, Silwanowicz A, Kornfeld D M, Vicente F A. *J Dispersion Sci Technol*, 1984, 5; 231~246
4 Barrett K E J, Thomas H R. *J Polym Sci Part A-1*, 1969, 7; 2621~2650
5 Ober C K, Lok K P, Hair M L. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1985, 23; 103~108
6 Tseng C M, Lu Y Y, Elaasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1986, 24; 2995~3007
7 Li K, Stöver H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1993, 31; 2473~2479
8 Li K, Stöver H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1993, 31; 3257~3263

- 9 Li W H, Stöver H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36, 1543~1551
- 10 Frank R S, Downey J S, Stöver H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36, 2223~227
- 11 Li W H, Stöver H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37, 2899~2907
- 12 Li W H, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2000, 33, 4354~4360
- 13 Zheng G, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2002, 35, 7612~7619
- 14 Zheng G, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2002, 35, 6828~6834
- 15 Frank R S, Downey J S, Yu K, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2002, 35, 2728~2735
- 16 Zheng G, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2003, 36, 1808~1814
- 17 Zheng G, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2003, 36, 7439~7445
- 18 Takekoh R, Li W H, Nicholas A D B, Stöver H D H. *J Am Chem Soc*, 2006, 128, 240~244
- 19 Downey J S, Frank R S, Li W H, Stöver H D H. *Macromolecules*, 1999, 32, 2838~2844
- 20 Bai F, Yang X, Huang W. *Macromolecules*, 2004, 37, 9746~9752
- 21 Qi D, Bai F, Yang X, Huang W. *Eur Polym J*, 2005, 41, 2320~2328
- 22 Lu Xianrong(鹿现永), Huang Da(黄达), Yang Xinlin(杨新林), Huang Wenqiang(黄文强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2), 103~107
- 23 Shim S E, Yang S, Choi H H, Choe S J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 835~845
- 24 Yang S, Shim S E, Choe S J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43, 1309~1311
- 25 Jeong M J, Sunhye Y, Sang E S, Choe S J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43, 5343~5346

SYNTHESIS OF NARROW DISPERSE CROSSLINKED POLY(DIVINYLBENZENE) MICROSPHERES IN ACETIC ACID *via* PRECIPITATION POLYMERIZATION

YAN Qing, BAI Yaowen, MENG Zhe, YANG Wantai

(*State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering,
College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Acetonitrile, a substance harmful to human health, is the most commonly used solvent for the synthesis of cross-linked polymeric microspheres by precipitation polymerization. Here, the innocuous acetic acid has for the first time replaced acetonitrile as a solvent in the precipitation polymerization of narrow disperse crosslinked poly(divinylbenzene) (PDVB-55) microspheres. Scanning electron microscopy (SEM) results showed that the PDVB-55 particles were uniform and well separated, and the diameter was measured to be $2.69\ \mu\text{m}$. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that there are significant amount of double bonds on the surface of the microspheres.

Key words Precipitation polymerization, Acetic acid, Divinylbenzene, Microspheres, Narrow disperse