

聚乙二醇双丙烯酸酯在超临界二氧化碳中的光聚合研究*

孟 准 聂 俊 何 勇**

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室 材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 探索了聚乙二醇双丙烯酸酯在超临界二氧化碳中发生光聚合反应制备聚合物颗粒的过程. 方法为向充满超临界二氧化碳的高压反应釜中,同时喷射二氧化碳与聚乙二醇双丙烯酸酯及光引发剂的溶液,溶液与二氧化碳形成均匀的喷雾并进一步通过反溶剂作用与超临界二氧化碳形成分散体系,当同步进行紫外光照射时,单体可以在超临界二氧化碳中发生光聚合. 结果证明此方法是可行的,得到了聚合物微颗粒. 研究了不同溶剂及反应原料用量对产物粒径分布的影响. 采用不同溶剂,将改变反应原料及产物在超临界二氧化碳中的溶解度,进而改变产物的粒径分布;反应原料用量增加,其在超临界二氧化碳中的溶解度减小,导致产物粒径分布较宽.

关键词 超临界二氧化碳, 沉淀聚合, 光聚合, 粒径分布

近年来化学工业得到了飞速发展,同时大量有机溶剂的使用,严重污染了环境. 随着全球环保意识的日益增强,寻找一种无毒无害的清洁溶剂取代常规溶剂显得愈发迫切,超临界流体因此受到了普遍关注^[1~4].

超临界流体是指温度和压力处于其临界点以上,气液界面消失,既具有类似液体的性质,同时还保留气体部分性能的流体. 超临界流体具有液体一样的密度、溶解能力和传热系数,有气体一样的低黏度和高扩散系数. 超临界流体的物理性质可以通过改变温度和压力进行连续调节,特别是在临界点附近,温度和压力的微小变化会显著地影响其密度、黏度、介电常数、扩散系数和溶剂化能力等. 其中超临界二氧化碳除无毒、不可燃、价廉外,且其临界条件(31.06℃,7.39 MPa)易于实现,并处于许多有机化学反应的温度范围之内,作为化学反应替代溶剂更有利于控制反应过程^[5~7].

光聚合技术具有节能、环境友好、条件温和、调控性好等优点,是一种公认的“绿色”技术. 将光聚合技术与超临界流体这两种“绿色”技术的优势结合起来,就会实现反应条件温和、聚合速度快、有机溶剂使用量和排放量小、反应产物不含表面活性剂、后处理简单且其粒径、形态可控等要求^[1,8].

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二氯甲烷,分析纯,北京化工厂生产,经蒸馏后使用;乙酸乙酯,分析纯,北京化工厂生产,经蒸馏后使用;聚乙二醇(200)双丙烯酸酯(PEG(200)DA),长兴化学工业股份有限公司生产;CO₂,纯度>99.9%,水分<0.002%,河北省廊坊市香河县瑞龙气体厂灌装;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TPO),汽巴公司生产.

高压反应釜,超临界二氧化碳光聚合反应釜(反应釜直径10 cm,高34 cm,可耐温60℃、耐压20.0 MPa),杭州华黎,中国;傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),Nicolet 5700(KBr分束器,MTC/A检测器),Nicolet,美国;紫外点光源,Series 1000(100 W汞灯,320~500 nm滤光片),EXFO,加拿大;扫描电子显微镜(SEM),S4700(15 kV,YAG检测器),Hitachi,日本;激光粒度仪,LA-300(粒径测量范围0.1~600 μm,精确度±1.4%),Horiba,日本.

1.2 实验过程

聚合实验装置示意图见图1(a),本文所用聚合装置照片见图1(b).

首先将二氧化碳经过净化器,除去其中的氧气,再通过冷凝器将二氧化碳温度降至-2℃,之后将二氧化碳导入反应器中,使反应器中的平衡

* 2009-08-17 收稿,2009-09-25 修稿; ** 通讯联系人,E-mail:heyong@mail.buct.edu.cn

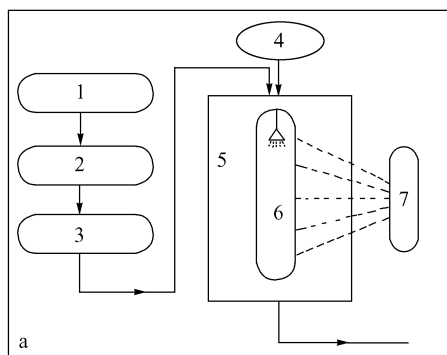


Fig. 1a Schematic representation of the apparatus
1) CO_2 supply; 2) Oxygen scrubber; 3) Compressed gas pump; 4) Solvent/monomer supply; 5) Chamber; 6) Borosilicate window; 7) UV light source



Fig. 1b Photograph of the apparatus

压力为 8.5 MPa, 平衡温度为 35°C . 反应单体 PEG(200)DA、有机溶剂二氯甲烷或乙酸乙酯与光引发剂 TPO 混合均匀后, 以恒定的流速 (1 mL/min) 通过毛细喷嘴喷射入反应器中. 同时, 将二氧化碳以恒定的流速 (10 mL/min) 喷射入反应器中, 反应原料在二氧化碳气体的作用下均匀分散在超临界二氧化碳中, 部分有机溶剂溶解在超临界二氧化碳中, 从而有机溶剂中的反应原料过饱和, 而溶解入超临界二氧化碳中. 用紫外光光源通过透光镜照射反应釜中的物料, 反应单体发生光聚合反应得到交联聚合物, 从而从体系中沉淀出来, 得到高分子颗粒.

反应产物在 60°C 条件下干燥 48 h 后, 称重, 计算产率可达 20% ~ 40%.

处理后的反应产物用二氯甲烷将其中未反应或未形成交联聚合物的部分溶解, 并充分溶胀交联产物, 之后过滤. 反复 3 次后, 干燥 48 h, 称重. 计算交联产物比例可达 80% 以上.

1.3 测试

将干燥处理后的产物与 KBr 晶体混合研磨压片, 进行红外光谱分析. 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 32 次, 测定波长为 $4000 \sim 500\text{ cm}^{-1}$.

将干燥处理后的产物经喷金处理后, 用 S4700 扫描电子显微镜观察其微观形貌.

取洗涤处理后的产物约 0.05 g, 分散于 30 mL 的乙醇中, 分散稳定后, 用 HORIBA LA-300 激光粒度仪分析其粒径分布.

2 结果讨论

2.1 红外光谱分析

单体 PEG(200)DA 的光聚合反应基团为 $\text{C}=\text{C}$, 因此在聚合过程中, $\text{C}=\text{C}$ 双键对应的红外吸收峰随光聚合的进行而逐渐减小.

从图 2 可以看出, 反应结束后, $1680 \sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动吸收峰及 810 cm^{-1} 附近的双键碳上的 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外弯曲振动吸收峰基本消失, 表明单体 PEG(200)DA 中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键反应较完全.

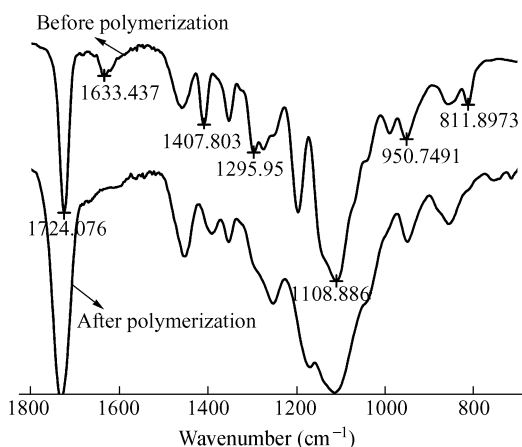


Fig. 2 FTIR of the PEG(200)DA monomer and poly(PEG(200)DA)
97 wt % PEG(200)DA, 3 wt % TPO

2.2 微观形貌分析

本文所用单体 PEG(200)DA 为双官能度单体, 反应后生成交联聚合物, 其微观形貌如图 3 所示. 从图中可以看出, 聚合产物的微观形貌趋近于微球, 尺寸为微米级. 其粒径明显呈双峰分布, 其原因可能因为成核机理不同. 二氧化碳及反应原料通过喷嘴注射入反应器中, 使反应器中存在微小液滴所构成的喷雾相, 同时还存在超临界二氧化碳相. 通过反溶剂作用, 反应原料中的一部分单

体及引发剂溶解在超临界二氧化碳相中,其余的则仍存在于喷雾中. 经过紫外光照射,由于光聚合速度非常快,聚合产物不能随即溶解到二氧化碳相中,因而也开始聚合成核、增长,并最终沉淀. 因其分布的相态不同,而使所形成的聚合物微球呈双峰分布^[8].

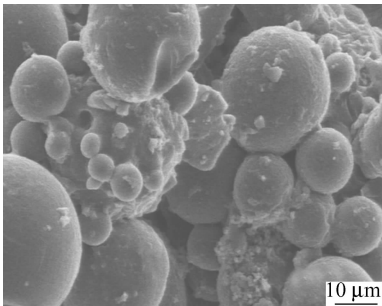


Fig. 3 SEM photomicrographs of poly-(PEG(200)DA) particles
97 wt% PEG(200)DA, 3 wt% TPO

溶解在超临界二氧化碳相中的反应单体在光引发后,迅速成核增长,其产物达到较大粒径后才沉积到釜底;而分散在超临界二氧化碳氛围中的喷雾,单个液滴中的反应原料有限,形成的自由基彼此碰撞的几率较小,则只能形成较小微球.

2.3 溶剂对产物粒径分布的影响

由于超临界二氧化碳可以作为非极性溶剂使用,根据相似相容原理,其对非极性溶剂溶解性能较好.

本文采用反溶剂的方法,使部分有机溶剂溶解在超临界二氧化碳中,从而有机溶剂中的反应原料过饱和,而溶解入超临界二氧化碳中. 因此随着超临界二氧化碳对有机溶剂的溶解度增加,有机溶剂溶解的反应原料从有机溶剂中过饱和的量即增加,溶解入超临界二氧化碳中的反应原料增加.

因此溶剂的种类将显著影响反应原料在超临界二氧化碳中的溶解度,而造成所得产物的粒径分布也不同. 为此,我们选择二氯甲烷、乙酸乙酯为溶剂与不使用溶剂时得到的聚合产物的粒径分布做比较.

从图 4 可以看出,是否使用有机溶剂及所选有机溶剂的类型对聚合产物的粒径分布影响显著. 二氯甲烷的极性较大,其溶解度参数为 $19.9\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,在超临界二氧化碳中的溶解性差,使反应原料不能很好地溶解在超临界二氧化碳中,使其产物的粒径分布较宽,如图 4(a);乙酸乙酯

的极性较小,其溶解度参数为 $18.6\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,在超临界二氧化碳中的溶解性较好,反应原料较好地溶解在超临界二氧化碳中,故乙酸乙酯作溶剂时,其产物的粒径分布较窄,如图 4(b)^[9~11];在不加任何有机溶剂时,产物的粒径分布最窄,如图 4(c)所示. 图 4(c)也说明超临界二氧化碳为惰性溶剂,在其中发生的自由基聚合不发生链转移反应,因此聚合物尺寸比较均匀^[12,13].

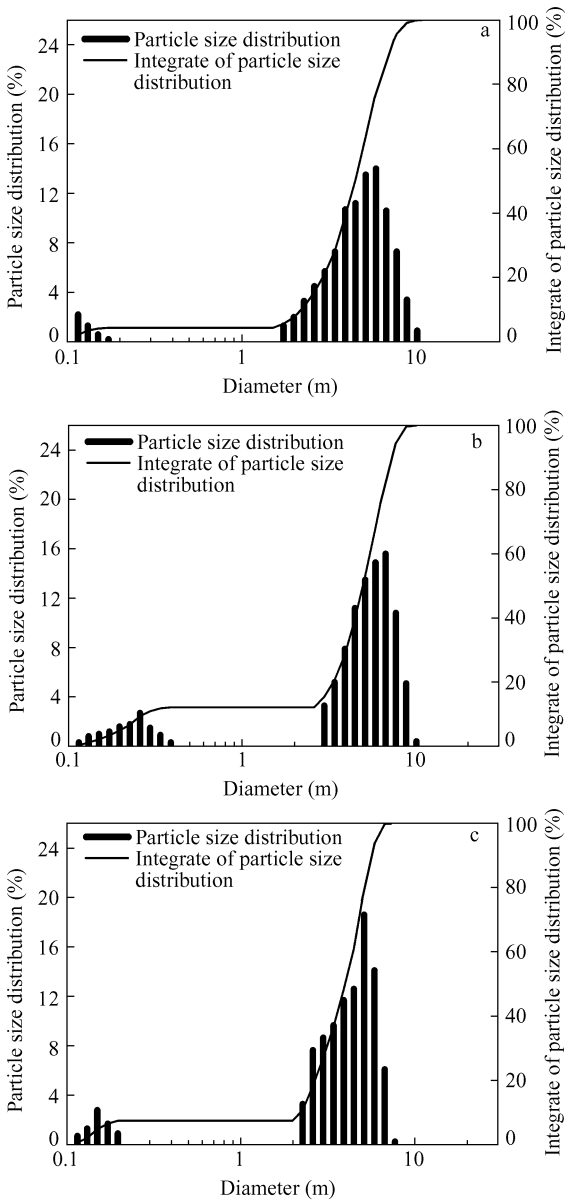


Fig. 4 The effect of the solvent on the particle size distribution
a) 79.4 wt% methylene chloride, 20 wt% PEG(200)DA, 0.6 wt% TPO; b) 79.4 wt% ethyl acetate, 20 wt% PEG(200)DA, 0.6 wt% TPO; c) No solvent, 97 wt% PEG(200)DA, 3 wt% TPO

从图 4 中还可以看出,产物的粒径为双峰分

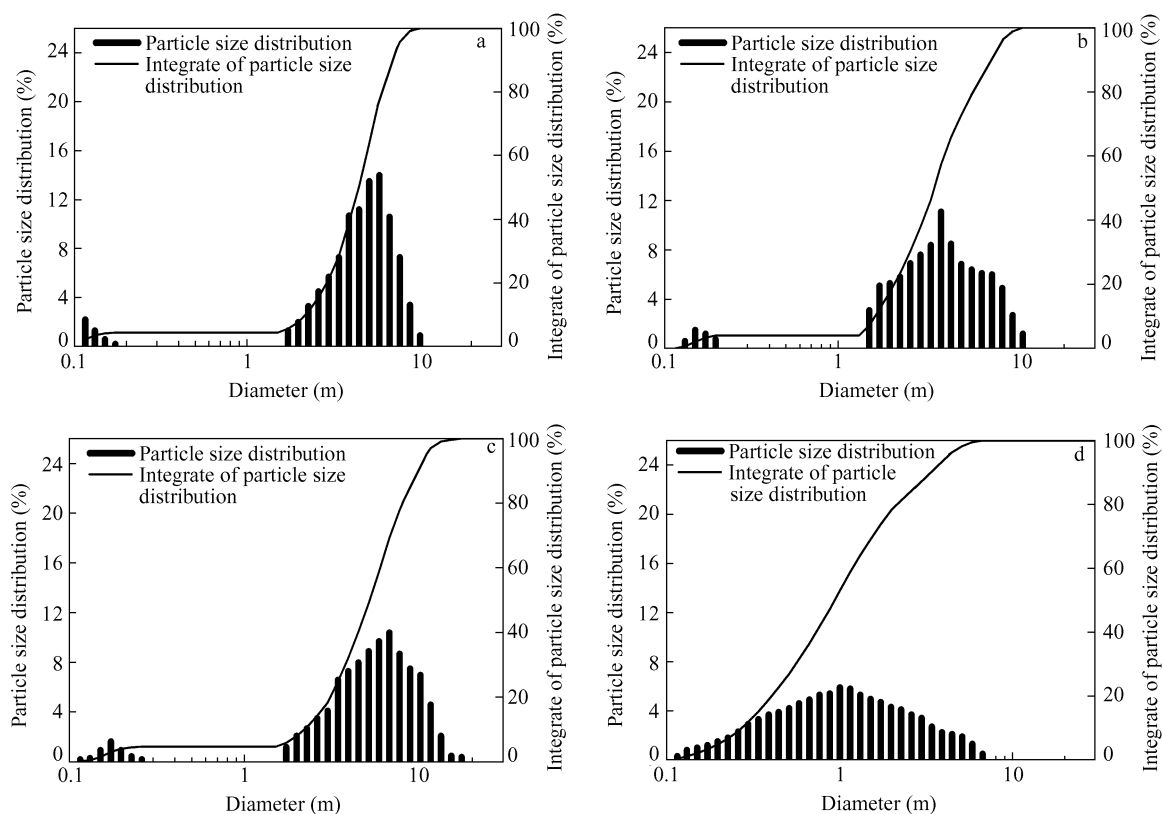


Fig. 5 The effect of the quantity of the reactants on the particle size distribution

79.4 wt% methylene chloride, 20 wt% PEG(200)DA, 0.6 wt% TPO; a) 50 mL; b) 100 mL; c) 150 mL; d) 200 mL

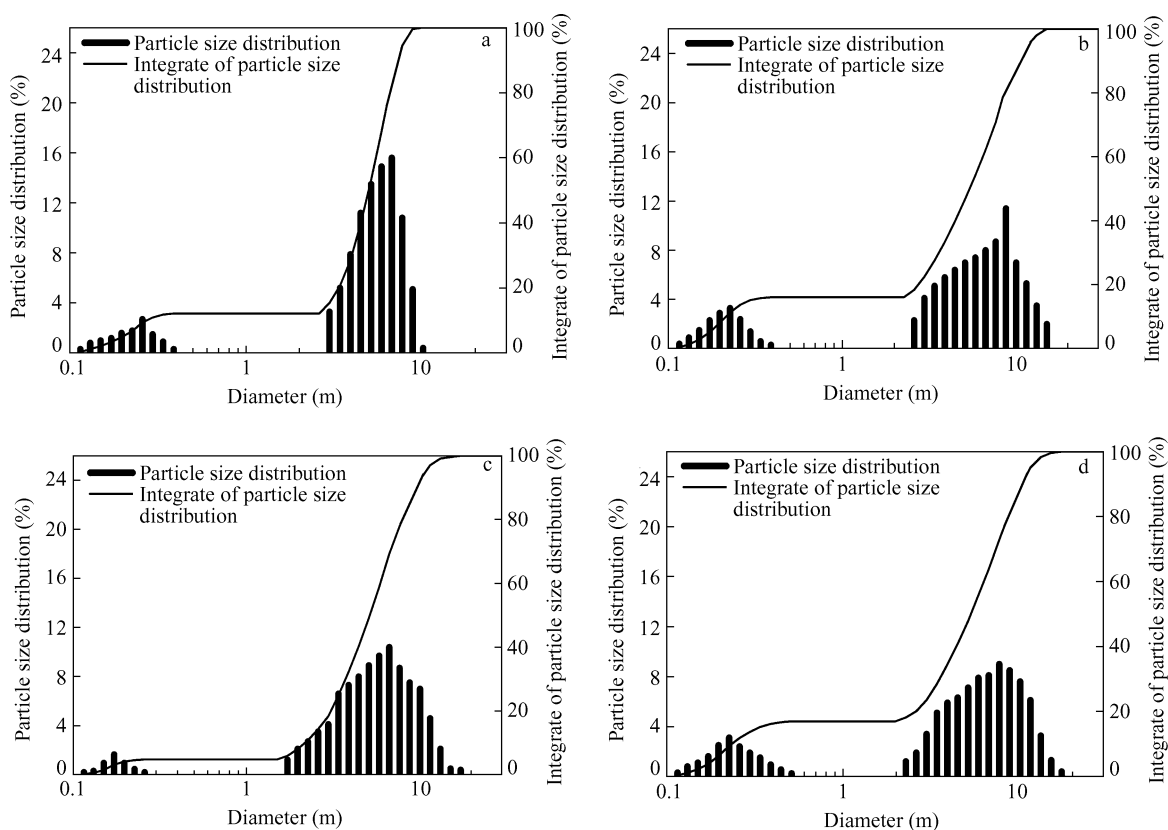


Fig. 6 The effect of the quantity of the reactants on the particle size distribution

79.4 wt% ethyl acetate, 20 wt% PEG(200)DA, 0.6 wt% TPO; a) 50 mL; b) 100 mL; c) 150 mL; d) 200 mL

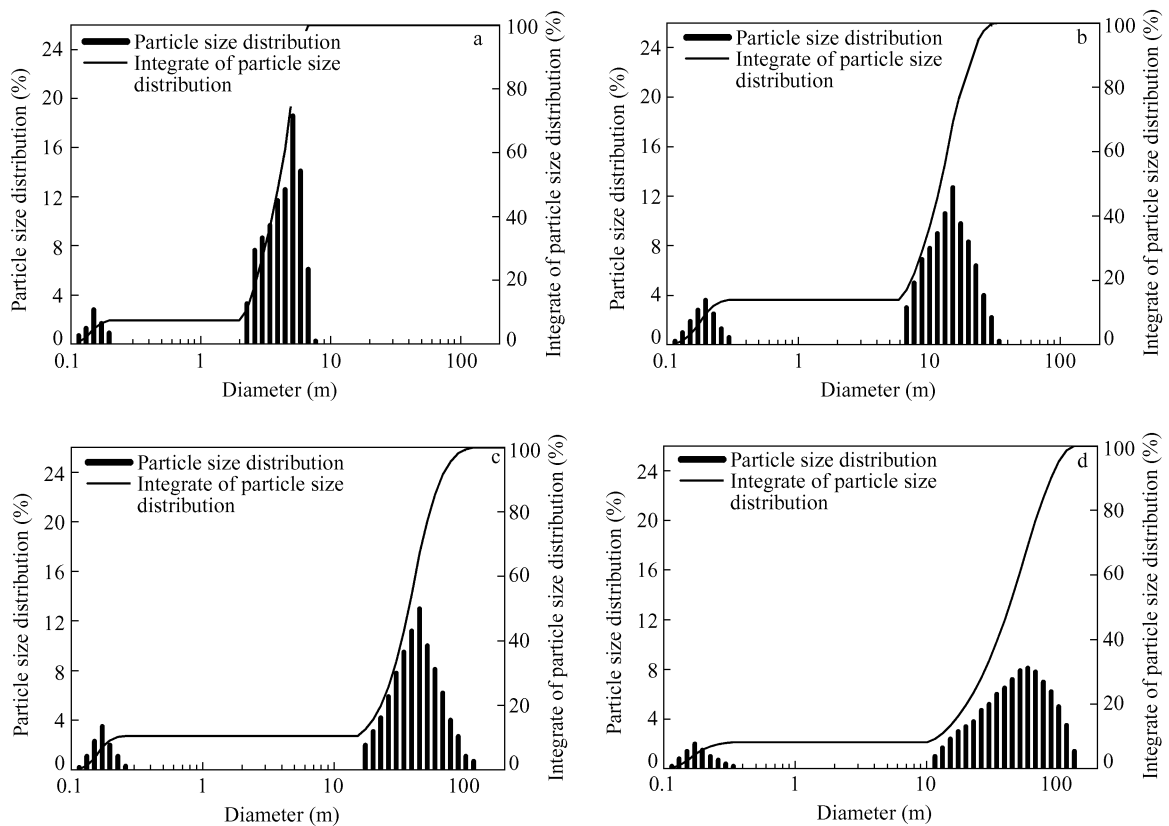


Fig. 7 The effect of the quantity of the reactants on the particle size distribution
97 wt% PEG(200)DA, 3 wt% TPO; a) 50 mL; b) 100 mL; c) 150 mL; d) 200 mL

布,这也验证了图 3 中的结论. 从图 3、图 4(a) 还可以看出,干燥处理后的产物与洗涤处理后的产物的粒径及粒径分布相差不大.

2.4 反应原料用量对产物粒径分布的影响

反应原料用量不同,同样可以改变聚合产物在超临界二氧化碳中的溶解度,从而改变聚合产物的粒径分布. 因此选取二氯甲烷、乙酸乙酯及不添加任何有机溶剂为反应条件,改变反应原料用量,来验证其对产物微观形貌的影响,结果如图 5、图 6、图 7 所示.

从图 5 可以看出,随着反应原料用量的增加,产物粒径分布变宽. 这是因为反应原料用量较少时,其在超临界二氧化碳中的溶解较好,原料能够均匀分布在超临界体系中,聚合程度均一,产物沉淀时的尺寸比较均匀;而随着反应原料用量的增加,其在体系中溶解性变差,造成产物粒径分布变宽.

从图 6 可以看到与图 5 相似的规律,随着反应原料用量的增加,产物粒径分布变宽. 并且,在反应原料用量相同的情况下,使用乙酸乙酯作为

溶剂所得到产物的粒径分布较使用二氯甲烷作为溶剂时的结果更窄,这是因为乙酸乙酯的极性小于二氯甲烷,使得反应原料在超临界二氧化碳中的溶解较好所致.

图 7 验证了随着反应原料用量的增加,产物粒径分布变宽的规律. 另外,如图 7(c)、7(d) 所示,其平均粒径远远大于反应原料用量相同时,添加二氯甲烷或乙酸乙酯作为溶剂时的结果. 这是因为不使用溶剂时,其单体含量占到 97 wt%,远远大于使用溶剂时的 20 wt%,而随着单体用量的增加,可能会导致团聚现象,而使产物粒径变大.

3 结论

选取双官能度单体 PEG(200)DA 为反应原料,验证了在超临界二氧化碳中光聚合法制备交联聚合物的可行性. 所得交联聚合物为微球状,尺寸为微米级,因其形成机理不同,粒径呈双峰分布. 并且通过改变溶剂种类,可控制聚合产物的粒径分布;同时反应原料用量增加,也可使产物粒径变宽.

REFERENCES

- 1 Owens J L, Anseth K S, Randolph T W. *Macromolecules*, 2002, 35: 4289 ~ 4296
- 2 Peter S, Ildiko C, Stane S, Klara P H, Istcan E. *Drug Development Research*, 2005, 64: 41 ~ 54
- 3 Yang Y, Chung T, Ng N. *Biomaterials*, 2000, 22: 231 ~ 241
- 4 Rebeca M, Marta S P, Beatriz L R, Enrique L C, Estibalitz O, Hans G, Dabid M. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 3958 ~ 3965
- 5 He Tao(何涛), Hu Hongqi(胡红旗), Liu Hongbo(刘红波), Chen Mingcai(陈鸣才). *Jiangsu Chemical Industry(江苏化工)*, 2002, (12): 5 ~ 13
- 6 Zhang Aifeng(张爱丰), Zhang Ziyong(张子勇), Gong Yafeng(龚亚峰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (2): 292 ~ 295
- 7 Qiu Guangming(邱广明), Zhu Baoku(朱宝库), Wang Xiaoqing(王晓琴), Xu Youyi(徐又一). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (5): 783 ~ 787
- 8 Owens J L, Anseth K S, Randolph T W. *Langmuir*, 2003, 19: 3926 ~ 3934
- 9 Thiering R, Dehghani F, Foster N R. *J Supercr Fluid*, 2001, 21: 159 ~ 177
- 10 Reverchon E. *J Supercr Fluid*, 1999, 15: 1 ~ 21
- 11 Liu Dazhuang(刘大壮), Wang Zhaoqin(王兆勤). *The Solubility Parameter and Its Application in Coatings Industry(溶度参数及其在涂料工业中的应用)*. Beijing(北京): Oceanpress(海洋出版社), 2008. 1 ~ 225
- 12 Liu T, Garner P, DeSimone J M, Roberts G W, Bothun G D. *Macromolecules*, 2006, 39: 6489 ~ 6494
- 13 Saraf M K, Wojcinski L M II, Kennedy K A, Gerard S, Charpentier P A, DeSimone J M, Roberts G W. *Macromol Symp*, 2002, 182: 119 ~ 129

PHOTOPOLYMERIZATION OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) DIACRYLATE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

MENG Zhun, NIE Jun, HE Yong

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

Abstract The process of photopolymerization of polyethylene glycol diacrylate in supercritical carbon dioxide system was explored. Supercritical carbon dioxide was obtained in a high pressure chamber by adding carbon dioxide into the chamber and adjusting the temperature and pressure befittingly. Then carbon dioxide, and solution of reactive monomer and photo initiator were sprayed simultaneously into the high pressure chamber to form mist of the reactants interacting with carbon dioxide, and the further uniform dispersion system of reactant in supercritical carbon dioxide could be got by anti solvent effect. The results showed that the photopolymerization of active monomer in supercritical carbon dioxide performed successfully under irradiation of UV light resource as prospected and crosslinked polymer microparticles were produced. Furthermore, the relationship of the kind of solvent, the quantity of the reactants with the distribution properties of the microparticle size was investigated. It could be seen that the distribution of the microparticle size broadened with the decreasing of the solubility of the reactants in supercritical carbon dioxide which was caused by the larger polarity of the solvent and the poor solubility of the solvent in supercritical carbon dioxide. The results also showed that the distribution of the microparticle size increased with the increasing of quantity of the reactants.

Keywords Supercritical carbon dioxide, Precipitated polymerization, Photopolymerization, Particle size distribution