

苯乙烯/二乙烯基苯在乙醇/乙二醇单甲醚中 分散共聚合速率及粒子大小的研究*

黄锦霞** 许俊鸿 孙 蓉 张洪涛

(高分子材料湖北省重点实验室 湖北大学化学与材料学院 武汉 430062)

摘 要 以乙醇-乙二醇单甲醚(EOH-EGME)为介质,羟丙基纤维素(HPC)为稳定剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂进行了苯乙烯和二乙烯基苯的分散共聚合研究.制得粒径在 $6 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内的单分散交联聚苯乙烯微球(CPS).探讨了不同介质配比,以及苯乙烯、二乙烯基苯、引发剂的浓度对微球大小、粒径分布、聚合速率及稳定性的影响.当苯乙烯和AIBN浓度增加时,聚合速率和平均粒子尺寸增加,而粒子分布变宽,粒子数先增加,而后降低.随着EOH/EGME比例的增加,平均粒子尺寸增加,而分布指数降低,稳定剂增加,粒子尺寸降低和粒子数增加,但对聚合速率及粒子分布影响不太明显.另外还探讨了单体和交联剂的后滴加法对微球大小、粒径分布的影响.

关键词 单分散交联聚苯乙烯微球,微球粒径,粒径分布,聚合速率,聚合稳定性,后滴加法

交联聚苯乙烯作为一种通用的高分子骨架聚合物,广泛用作离子交换树脂、聚合物试剂、聚合物催化剂、高分子吸附剂、聚合物载体等.聚合物支载试剂作为高分子试剂在有机合成中的应用研究拓展迅速^[1,2].常规的交联聚苯乙烯微球粒径在 $400 \sim 2000 \mu\text{m}$,存在容量低、反应效率差等问题.微米级($10 \mu\text{m}$)单分散交联聚苯乙烯微球(CPS均球),不仅可以克服以上缺点,而且还具有良好的吸附性能、力学性能、表面反应活性及易于回收的特点^[3].粒径及粒度分布是聚合物微球的两个关键技术指标.合成微米级($10 \mu\text{m}$)单分散交联聚苯乙烯微球难度很大,反应条件相当苛刻,制备工艺常常十分复杂繁琐,反应条件控制要求异常严格.目前,国内对这一领域的研究还不多,尽管存在许多困难,但前景可观.

分散聚合是70年代发展起来的可以合成微米级CPS微球的一种新方法^[4].近年来,为了获得单分散、大粒径(即 $5 \sim 20 \mu\text{m}$)交联聚合物微球,分散聚合成为这一技术领域的热点^[5-9].在极性溶剂中以聚合物如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作稳定剂,DVB作交联剂,通过分散聚合制备微米级聚苯乙烯微球,我们已进行了一些研究^[10,11].本课题在合成 $6 \sim 10 \mu\text{m}$ 单分散交联CPS微球时,对不同聚合阶段聚合速率与单体浓度、交联剂浓度的

关系,以及粒子粒径与单体浓度、交联剂浓度、不同介质配比的关系,粒径分布,稳定性进行了考察.综合各种影响因素后得出最佳反应条件,制备出单分散、大粒径、交联聚苯乙烯微球,为有机合成提供了良好的聚合物载体,以提高光学活性产物的立体选择性及化学、光学产率.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

羟丙基纤维素(HPC),化学纯,武汉葛化集团提供;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,上海试剂四厂赫维化工有限公司,经重结晶处理;二乙烯基苯(DVB),化学纯,上海群力化工厂;对苯二酚,分析纯,上海化工试剂供销社;苯乙烯(St),化学纯,天津东丽区东大化工厂,经碱洗、除水干燥、减压蒸馏;无水乙醇(EOH),分析纯,湖北大学化工厂;乙二醇单甲醚(EGME),天津市博迪化工有限公司,分析纯.

1.2 聚合过程

向250 mL四口瓶中按配方投入苯乙烯、HPC、DVB及大部分溶剂,搅拌并通氮气30 min以上,将反应瓶置于已升至规定温度的水浴中,待内外温度平衡一致,然后将完全溶解了AIBN的溶剂加入,并开始计时,每隔一定时间准确取样1.5 g

* 2002-09-16 收稿,2002-10-10 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29974007);** 通讯联系人

左右,进行重量分析,分散聚合反应恒温 24 h 后结束.后滴加法是在总配方中留取部分单体或单体和交联剂,在聚合反应开始一定时间后,控制一定滴加速度进行滴加.

典型配方为 St 20 g, AIBN 0.8 g, HPC 1.8 g, DVB 0.2g, EOH 50 mL, EGME 50 mL, 反应温度 70℃.

1.3 表征

1.3.1 转化率的测定 反应瓶置于规定温度的水浴,记时开始后,每隔一定时间取样,通过重量分析法测定.

1.3.2 平均粒径及分布的测定 取一定量的反应液体,用乙醇稀释,在 SA-CP3 型离心沉降粒度分布仪上测定.粒径与粒径分布分别用平均粒径(D_n)和多分散系数(PDI)表示,计算公式如下:

$$D_n = \sum_{i=1}^n d_i / n; \quad D_w = \sum_{i=1}^n d_i^3 / \sum_{i=1}^n d_i^2$$
$$PDI = D_w / D_n$$

式中, n 表示计算粒子的数目, d_i 表示第 i 粒子的直径.

1.3.3 粒子数目的计算 计算公式如下

$$N_p = 6S / (\pi D^3 \rho)$$

式中, S 为样品的固含量(%), D 为粒子的平均粒径(μm), ρ 为聚合物的密度(g/cm^3),设定为 1.05, N_p 为每克液样中的粒子数($10^9/\text{g}$).

1.3.4 稳定性的测定 用凝结物含量 G_c (wt%)表示, G_c 越大,稳定性越差.

$$G_c = G_n / (G_m \times M_c) \times 100\%$$

G_n 为过滤所得凝聚物质量, G_m 为配方中总的单体质量, M_c 为单体转化率.

2 结果与讨论

2.1 微球粒径及分散性的影响因素

2.1.1 溶剂比对平均粒径及分布的影响

表 1 为溶剂比对粒子粒径,粒径分布(PDI)以及系统稳定性的影响.由表 1 可以看出,随着溶剂中乙醇含量的上升,平均粒径变小, PDI 值下降,反应体系的凝结物 G_c 值增大.这是因为混合溶剂中,乙二醇单甲醚比例增加,聚合物的溶解性提高,粒子成核周期延长,所得颗粒直径增大,粒度分布也变宽.随着溶剂中乙醇含量的上升,反应体系中的 G_c 值增大,反应体系逐渐变得不稳定.由于反应生成的聚合物在介质中的溶解性变差,不

能像反应开始那样很好地分散在介质中,从而容易相互碰撞、聚结,使凝聚物增加.

Table 1 The effect of the ratio of EOH/EGME on particles' D_n , PDI and G_c

$V(\text{EOH}):V(\text{EGME})$	$D_n(\mu\text{m})$	PDI	$G_c(\text{wt}\%)$
20:80	7.25	1.12	0
30:70	7.29	1.07	0
40:60	6.83	1.06	0
50:50	6.89	1.02	0
60:40	6.25	1.02	0.75
70:30	36.00	1.03	3.22
80:20	5.59	1.02	6.01

St:20 g, AIBN:0.6 g, HPC:1.6 g, DVB:0.2 g, $T=70^\circ\text{C}$

2.1.2 单体浓度对粒径及分布,稳定性的影响

表 2 是不同 St 浓度下,聚合物粒子的平均粒径、粒径分布情况.由表 2 可知,随单体浓度的增加,粒径增大,粒子数目增加.这是由于反应体系中单体浓度增大,粒子吸附单体进行增长的机会增加,从介质中沉淀出来形成初级粒子核的聚合物链较长,即初级核的粒径较大,使得反应终了时的粒径增大;由于反应的最终转化率随单体浓度上升而增大,即终产物的固含量增大,而粒子粒径变化不大,所以终产物的粒子数目增加. PDI 值随单体浓度增加,呈现先减小后上升趋势.这是因为随着单体浓度的进一步上升,体系的稳定性降低,同时导致粒径分布变宽,使单分散性降低.由表可知单体浓度在 20% ~ 30% 间粒径较大,单分散性好.

Table 2 The effect of monomer concentration on particles' diameter, PDI and N_p

$[St](\text{Vol}\%)$	$D_n(\mu\text{m})$	PDI	$N_p(10^{-10}/\text{g})$
10	6.37	1.07	3.1078
20	6.89	1.02	4.7644
30	7.21	1.05	8.3006
40	9.87	1.11	5.111

AIBN:0.6 g, HPC:1.6 g, DVB:0.2 g; $T=70^\circ\text{C}$; $V(\text{EOH}):V(\text{EGME})=50:50$

2.1.3 AIBN 对平均粒径及分布的影响 表 3

是不同 AIBN 用量下,聚合物粒子的平均粒径、粒径分布的情况.从表 3 可以看出,随 $[AIBN]$ 的增加,粒径增大,但分布变宽,导致 PDI 值增大.这是由于 $[AIBN]$ 增加,一方面产生了大量的自由基,聚合过程前期就形成大量的聚合物,使反应初始阶段出现的粒子数目增大,随之而来的是单位体积内可供稳定粒子捕获(吸附)的不稳定核(齐聚物)的数量增加,因而凝聚过程加强;另一方面,

粒子间相互碰撞的几率增大,反应程度加剧,粒子增长也较快,结果为粒径增大.但同时也使得反应体系变得不稳定,最终使得粒子分布变宽.在引发剂浓度较大时,二次成核的几率增大,产生许多小粒子,也会导致粒径分布变宽,引发剂浓度只有在一定范围内,才可以获得单分散的粒子.由表 3 中的实验数据可以看出,在引发剂浓度为 3% 至 4% 左右,粒子的单分散性比较好.

Table 3 The effect of initiator concentration on particles' diameter, PDI and N_p

[AIBN] (wt% St)	$D_n (\mu m)$	PDI	$N_p (10^{-10}/g)$
3	6.34	1.02	6.8575
4	6.38	1.02	7.5580
5	6.45	1.09	9.5823
6	9.56	1.10	3.5034

St:20 g, HPC:1.8 g, DVB:0.2 g; $T = 70^{\circ}C$; $V(EOH): V(EGME) = 50:50$

2.1.4 DVB 对平均粒径及分布的影响 表 4 分别是不同 DVB 用量下,聚合物粒子的平均粒径、粒径分布的情况.由表 4 可以看出,随着 DVB 的浓度增大,平均粒径增大,分布变宽,但当浓度高于 1.5% 后,DVB 的浓度增加,粒径增大不明显反而下降.在粒子成核期间,DVB 的交联作用会使生成的初级核增大;在聚合过程后期,粒子进一步增大困难,所以当 DVB 上升到一定浓度量时,粒径变化不大.随[DVB]的增加,在其它条件不变的情况下,反应凝聚物增加,体系的稳定性相对下降,使得粒径分布变宽,导致 PDI 值增大^[4].这是由于 DVB 和稳定剂作用,使后者稳定作用下降.交联的不均匀,也是导致粒子形状不规则的原因.

Table 4 The effect of crosslinker concentration on particles' diameter, PDI and N_p

[DVB] (wt %)	$D_n (\mu m)$	PDI	$N_p (10^{-10}/g)$
0.5	6.16	1.02	10.9633
1.0	6.57	1.04	9.2892
1.5	12.01	1.07	1.5336
2.0	6.02	1.10	13.2739

St:20 g, AIBN:0.8 g, HPC:1.8 g; $T = 70^{\circ}C$; $V(EOH): V(EGME) = 50:50$

2.2 分散共聚合速率

2.2.1 单体浓度的影响 图 1 是不同单体浓度下的转化率-时间曲线.由图 1 可以看出,随单体浓度的增大,聚合速率增加,且最终转化率也有一定的提高.这是因为该分散聚合是反应初期在均相中成核,接着形成非均相体系,这样又可在形成的粒子上继续聚合.聚合反应无论发生在连续相(介质)还是在粒子相(已生成的聚合物粒子),

随单体浓度增大,聚合速率都会增大.从表 2 中也可看出,随着单体浓度增加,粒子数也增加,反应点位置增多,此时就象乳液聚合一样,在每个独立的粒子上聚合,自由基的链终止速率降低,所以聚合速率就增大.

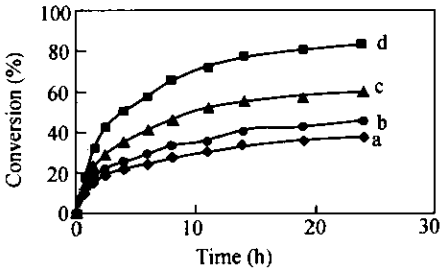


Fig. 1 Conversion-time curves with different volume of St
a) 10 wt%; b) 20 wt%; c) 30 wt%; d) 40 wt%
AIBN:0.6 g, HPC:1.6 g, DVB:0.2 g; $V(EOH): V(EGME) = 50:50$; $T = 70^{\circ}C$

2.2.2 DVB 的影响 由图 2 可以看出,随交联剂 DVB 用量的增大,聚合速率增大,因为高反应活性的 DVB 加入,使聚合过程初期聚合速率增大,但这种增大的趋势越来越小,这是由于已形成的聚合物是交联的,单体难以扩散到已形成的粒子中去,使连续相聚合的方式占优.这种聚合的特点是随单体的消耗,聚合速率下降,没有自动加速反应,当浓度增到一定量后,聚合反应稳定性变差,反应产生较多凝聚物,故选定 DVB 用量 1%.

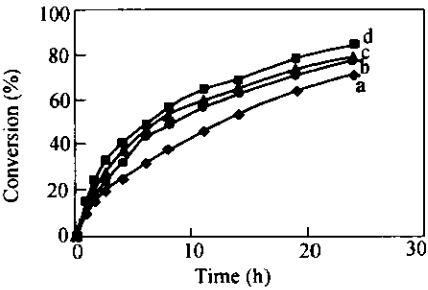


Fig.2 Conversion-time curves with different volume of DVB
a) 5 wt%; b) 1.0 wt%; c) 1.5 wt%; d) 2.0 wt%
St:20 g; AIBN:0.8 g; HPC:1.8 g; $T = 70^{\circ}C$; $V(EOH): V(EGME) = 50:50$

2.2.3 反应温度的影响 图 3 为不同温度下转化率时间曲线.由图 3 可以看出,随反应温度的上升,反应速率增加,终产物的转化率也相应增加.随着反应的进行,反应速率逐渐降了下来.但是 $80^{\circ}C$ 下反应一定时间后,出现了较多的凝聚

物.而 60℃下聚合速度太慢,转化率相对太低,故而聚合温度为 70~74℃较好.

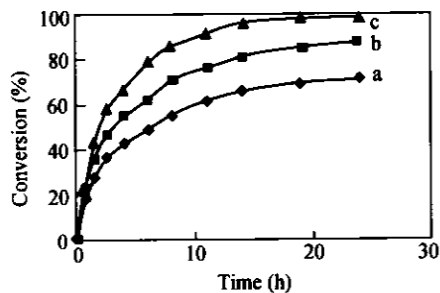


Fig. 3 Conversion-time curves with different temperature
a) 60℃; b) 70℃; c) 80℃
St:20 g, HPC:1.8 g, DVB:0.2 g, AIBN:0.8 g; V(EOH):
V(EGME) = 50:50

2.2.4 AIBN 的影响 图 4 是不同引发剂浓度下转化率-时间曲线.由图 4 可以看出,随着 [AIBN] 的上升,聚合反应速率增加,在一定时间后转化率增加.这是因为 [AIBN] 的增加,使反应初始阶段的粒子数增多,使反应速率加快,因而最终转化率上升.

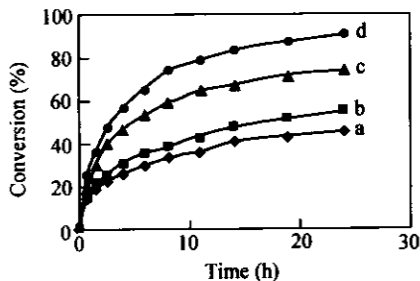


Fig. 4 Conversion-time curves with different amount of AIBN
a) 3 wt%; b) 4 wt%; c) 5 wt%; d) 6 wt%
St:20 g; HPC:1.8 g; DVB:0.2 g; T = 70℃; V(EOH):
V(EGME) = 50:50

2.3 后滴加的影响

交联度是衡量聚合物性能的重要指标,交联度越高,聚合物机械性能越好.通过后滴加法可以提高聚合物的交联度,本文对改变后滴加法的滴加物料种类,滴加时间,滴加速度对粒径的大小及分布的影响进行了初步探讨.

后滴加开始时间对聚合物的粒径、粒度分布的影响,见表 5.

由表 5 可以看出,滴加开始时间越晚,粒径大体上呈减小趋势,这是因为随着反应的进行,体系中自由基的浓度越来越低,交联反应速率越低,使

交联更均匀;但是另一方面聚合过程前期形成的聚合物没有交联,这导致聚合物整体上交联不均一,粒径的增长也随之下降.

后滴加速度,即滴加所用时间对聚合物的粒径、粒度分布的影响,见表 6.

Table 5 The effect of post-addition beginning time on the particles' diameter and PDI

Beginning time(h) *	0	0.75	1	2
$D_n(\mu\text{m})$	9.80	8.44	7.04	6.24
PDI	1.05	1.11	1.12	1.15

* Adding time:5 h
Basic recipe: St:20 g, AIBN:1 g, HPC:1.8 g, solvent (50:50)70 mL
Post-adding recipe: DVB:0.3 g; solvent (50:50)30 mL

Table 6 The effect of post-addition velocity on the particles' diameter and PDI

Time (h) *	3	4	5	6
$D_n(\mu\text{m})$	9.40	8.31	7.04	6.38
PDI	1.13	1.12	1.12	1.08

* Beginning time:1 h
Basic recipe:St:20 g, AIBN:1 g, HPC:1.8 g, solvent (50:50) 80 mL
Post-adding recipe: DVB 0.3 g; solvent (50:50) 30 mL

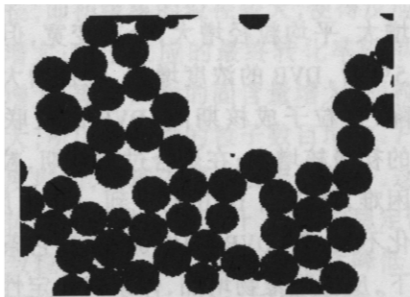


Fig. 5 TEM photographs of the microspheres in the post-addition method (×1000)
St:20 g, AIBN:1 g, HPC:1.8 g, solvent (50:50) 80 mL;
70℃;24 h

由表 6 可以看出,随着滴加速度的降低,即后滴加所用时间的增加,粒径的分布基本上呈减小趋势,但粒径的分布变窄,这是由于滴加速度越慢,越不容易发生 DVB 与 St 的急速聚合,而且聚合物交联越均匀,交联的效果也越好.在相同的滴加时间,相同的滴加速度,滴加交联剂和溶剂的方式所得的粒径要比滴加交联剂、单体和溶剂的方式大, PDI 值相近,所以选择后滴加交联剂和溶剂方式比较好,可以获得较大的粒径.

通过对该体系下分散聚合影响因素的考察,发现最终产物的粒子粒径随介质中乙醇配比、稳定剂浓度的增大而变小,随单体、引发剂、交联剂浓度的增加而增大.并且发现采用后滴加方式,可以获得较好的粒径分布,所得的样品电镜照片见图 5.

REFERENCES

- 1 Zhu Shixiong(朱世雄), Du Jinhuan(杜金环), Jin Xigao(金熹高), Chen Liusheng(陈柳生). *Acta Polymerica sinica* (高分子学报), 1998, (1): 118 ~ 123
- 2 Ugelstad J, Mork P C, Schmid R. *Polym Int*, 1993, 30: 157 ~ 168
- 3 Ma Jianbiao(马建标), Li Chenxi(李晨曦). *Function Polymer Material*(功能高分子材料). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000. 136 ~ 141
- 4 Ober C K. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1990, 35/36: 87 ~ 100
- 5 Zhang Kai(张凯), Lei Yi(雷毅), Wang Yuguang(王宇光), Jiang Luxia(江路霞). *Acta Polymerica sinica* (高分子学报), 2002, (3): 341 ~ 344
- 6 Awan M A, Dimonie V L, El-Aasser M S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34(13): 2633 ~ 2650
- 7 Laurence I G, Richard A J, Steven P A. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 2883 ~ 2891
- 8 Tseng C M, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem Ed*, 1986, 24: 2995 ~ 3007
- 9 Cao Tongyu(曹同玉), Dai Bing(戴兵), Dai Junyan(戴俊燕), Wang Yanjun(王艳君), Yuan Caideng(袁才登). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (2): 158 ~ 165
- 10 Zhang Hongtao(张洪涛), Huang Jinxia(黄锦霞), Jiang Bingbing(江兵兵), Li Xiaoqin(李小琴). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), 2001, 18(9): 722 ~ 730
- 11 Zhang Hongtao(张洪涛), Jiang Bingbing(江兵兵), Huang Jinxia(黄锦霞). *Polymer Materials Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 2002, 18(4): 57 ~ 61

DISPERSION COPOLYMERIZATION OF STYRENE/DIVINYLBENZENE IN THE MIXTURE OF ETHANOL AND ETHYLENE GLYCOL MONOMETHYL ETHER

HUANG Jinxia, XU Junhong, SUN Rong, ZHANG Hongtao

(The Hubei Province Key Laboratory of Polymer Materials, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Dispersion copolymerization of styrene (St) and divinylbenzene (DVB) was carried out in mixture solvents composed of ethanol (EOH) and ethylene glycol monomethyl ether (EGME) using hydroxypropylcellulose (HPC) as a steric stabilizer. Monodispersed crosslinked polystyrene microspheres were prepared in an average diameter range of 6 ~ 10 μm . The effects of the amount of styrene, divinylbenzene, initiator AIBN and ratio of EOH/EGME on the average size and size distribution of microspheres, and on the variation of particle number and polymerization rate were studied. With increasing styrene and initiator AIBN, the polymerization rate and the particle size increase, but the size distribution broadens, at the same time the particle number first increases, and then decreases. The particle size increases, and the size distribution becomes narrow with increasing the ratio of EOH/EGME. The concentration of stabilizer has no obvious effect on the polymerization rate and size distribution of particles, but the average size of particles decreases and the particle number increases with increasing the stabilizer concentration. The effects of the post-addition method on the average size of particles and size distribution were also discussed.

Key words Monodispersed cross-linking polystyrene microspheres, Particle size, Polymerization rate, Polydispersity, Polymerization stability, Post-addition method