

聚二乙烯基苯微球的合成及其表征研究*

赵玉增 白 锋 黄文强**

(吸附分离功能高分子国家重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 采用分散聚合方法制备了聚二乙烯基苯微球,研究了引发剂、稳定剂、单体-溶剂比例和溶剂种类对微球粒径及其分布的影响,在适当的条件下可以得到平均粒径较大、粒径分布较窄的微球.用红外光谱法研究了聚合物微球内稳定剂、悬挂双键以及对位和间位二乙烯基苯含量随聚合过程的进行发生的变化.测得的微球 TG 曲线表明,聚合物微球具有良好的热稳定性.

关键词 二乙烯基苯、分散聚合、聚合物微球、粒径分布

近年来,聚合物微球在固相有机合成、色谱柱填料、医学与生物化学等领域已得到广泛的应用.聚合物微球的合成是功能高分子领域研究的新热点之一. Hattori^[1] 和 Stöver^[2,3] 等采用分散聚合和沉淀聚合的方法以 DVB-55 为单体,乙醇或乙腈为溶剂,聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂制备了聚二乙烯基苯微球,以及用正庚烷与丁酮作溶剂制备了二乙烯基苯与苯乙烯、马来酸酐等乙烯基单体的共聚物微球. 黄金满^[4] 等也以乙腈为溶剂,以 DVB-45 为单体采用沉淀聚合的方法合成了聚二乙烯基苯微球. 为了获得更高交联度的聚合微球, Jankova^[5] 等采用 DVB80 为单体,以乙腈为溶剂制备了聚二乙烯基苯微球,微球粒径为 1.6 ~ 2.9 μm . 以上制备聚二乙烯基苯微球均采用很稀的溶液(单体浓度 < 5%),特殊的搅拌方式,如在伞形旋转马达上的聚丙烯塑料瓶中^[3,4],或在旋转蒸发器^[5] 上进行聚合,每次合成的树脂量较少. 为了能够较大量制备高度交联的聚合微球,本文研究了以 DVB-80 为原料采用分散聚合的方法制备聚二乙烯基苯微球的条件,在大于 10% 的单体浓度条件下制得了粒径 3 ~ 5 μm 、分布较为均匀的聚合物微球.

1 实验部分

1.1 试剂

二乙烯基苯(DVB)工业品(山东胜利化工厂),对位和间位异构体含量为 80%,用 5% 氢氧化钠溶液洗去阻聚剂,无水硫酸镁干燥;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,天津南开大学分校特种化

学试剂实验厂,用乙醇重结晶处理;聚乙烯基吡咯烷酮(PVP),进口分装;乙腈、乙醇、甲醇、四氢呋喃(THF)、甲苯、丁酮(MEK)和氢氧化钾(KOH),均为分析纯试剂.

1.2 聚二乙烯基苯微球的合成

按照比例将二乙烯基苯(DVB80)、偶氮二异丁腈、聚乙烯基吡咯烷酮、溶剂加入带有球型冷凝管及电动搅拌器的 50 mL 三口烧瓶中,开动搅拌使溶液分散均匀,通氮气 30 min,在氮气保护下水浴加热至 70℃,恒温反应一定时间后,过滤,用乙醇洗涤所得到的微球,真空干燥.

1.3 聚二乙烯基苯微球的表征

采用日本 Hitachi 公司的 S-3500N 扫描电子显微镜(SEM)来测定微球的粒径及分布并观察微球表面形态. 聚合物微球粒径及分布采用下式计算:

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^n D_n / n$$
$$\delta = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (D_n - \bar{D})^2 / (n - 1) \right]}$$
$$PSD = \delta / \bar{D}$$

其中 D_n 为所测的微球粒径, $\bar{D}$ 为微球数均粒径, n 为所测量的微球数, δ 为粒径的标准偏差, PSD 为微球粒径的分散度,其值越小,微球大小越均匀,单分散性越好.

微球中悬挂双键含量的测定采用溴水与 PDVB 微球中的悬挂双键加成,得到溴化微球;再准确称量 0.1 g 溴化微球,加入准确称量的 0.1 g 氢氧化钾(KOH),加乙醇 10 mL 回流 12 h,再用

* 2003-06-06 收稿;2003-07-16 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20074017;200274018);** 通讯联系人

0.1 mol/L 标准 HCl 溶液滴定反应液中过量的氢氧化钾,计算聚合物微球中悬挂双键的含量。

将微球与溴化钾 (KBr) 混合研细,用 Bio-Rad FTS135 付立叶红外光谱仪用漫反射红外光谱法测定聚合物的红外光谱图。

采用 Netzsch TG209 对微球进行热重分析。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应进程研究

本文中弱极性二乙烯基苯在强极性溶剂乙腈中所进行的溶液聚合属于沉淀聚合,通常称作分散聚合。随着二乙烯基苯的聚合,当其聚合度达到一定值时,与溶剂发生相分离,从溶液中沉淀出来形成微核^[2]并不断长大。分散剂 PVP 对分散粒子起到保护稳定作用。单体转化率与时间的关系如图 1 所示。

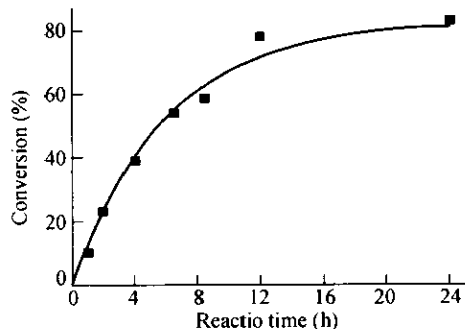


Fig. 1 Conversion curve of DVB-80 polymerization at 70°C (monomer: acetonitrile = 1:8)

由图中可以看到在聚合前期,聚合反应速率很大,随着聚合的进行和单体的浓度的降低,聚合速度递减,在 10 h 内聚合反应几乎完全。由于单体浓度较低,在聚合过程中并不出现自动加速现象。采用此方法得到的聚合物产率超过 80%,而用一般的沉淀聚合^[3-5]方法反应初始单体二乙烯基苯的浓度通常不超过 4%,在反应 24 h 后聚合物产率不超过 60%。

采用红外光谱法对不同聚合时间得到的产物进行测定,得到的聚合物的红外光谱图如图 2 所示。

由图 2 中可以看到,在 1683 cm^{-1} 处有一明显的吸收峰,这是聚乙炔基吡咯烷酮 (PVP) 的 C=O 键伸缩振动吸收峰;在 1630 cm^{-1} 处为悬挂双键 C=C 伸缩振动吸收峰;1600 cm^{-1} 处吸收峰为苯环骨架伸缩振动吸收峰;835 cm^{-1} 处为 1,4-二取代苯的特征吸收峰,796 cm^{-1} 及 709 cm^{-1} 处为

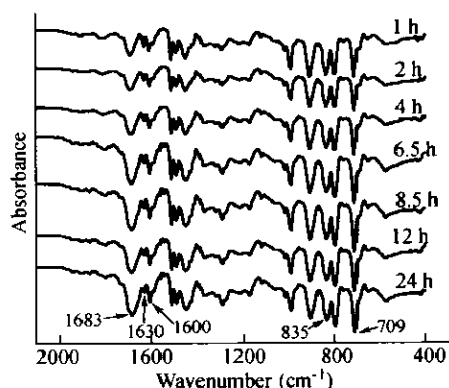


Fig. 2 IR spectra of the products of the polymerization on different times

1,3-二取代苯的特征吸收峰。通过峰强度的比值可以估算聚合物中各组分的比例,例如测定 A_{1683}/A_{1600} 随时间的变化情况,可以估算 PVP 在微球中的含量随时间的变化。

如图 3 所示,随着聚合反应的进行,聚合产物中的 PVP 含量逐渐增大,这是因为稳定剂 PVP 在沉淀聚合中与聚二乙烯基苯发生接枝,连接于微球之上,从而起到更好的稳定作用。反应开始时形成的聚合物微粒还很少,只需少量的 PVP 即可以被稳定;随着反应的进行,聚二乙烯基苯不断在聚合物微粒表面沉积,微粒粒径增大,所需稳定剂量增大并且原来已接枝的 PVP 被包埋于微球内部,聚合物微粒则不断从溶液中吸附 PVP 并接枝,使 PVP 在聚合物微球中的含量增大,并不随微球比表面积减小而减小。

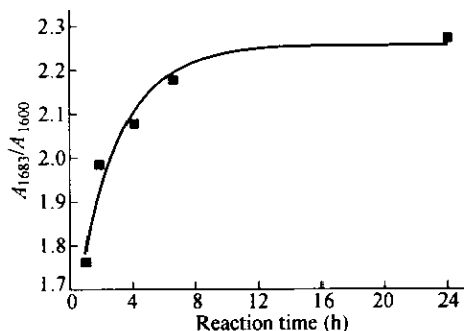


Fig. 3 IR absorbance ratio of PVP and DVB in PDVB microspheres at different reaction times

图 4 表示随着反应的进行,聚合物中悬挂双键含量逐渐减少。这是由于反应初期聚合物表面的双键含量较高,溶液中二乙烯基苯能够与聚合物微粒表面的悬挂双键不断反应,聚合物微粒逐渐增大,微粒的比表面积逐渐减小,因而聚合物中

的悬挂双键含量不断减小.另外,随着反应的进行,聚合物内部的悬挂双键也可能继续发生聚合反应,使得悬挂双键总量降低.

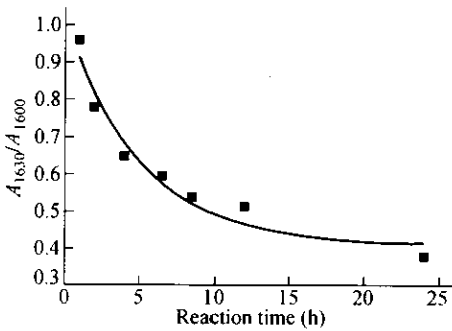


Fig. 4 IR absorbance ratio of residual double-bonds and PDVB in microspheres at different reaction times

图 5 表示随着反应的进行,微球中的间位二取代苯的含量逐渐增加.这是由于间位二乙烯苯的反应活性比对位二乙烯苯活性低,在聚合初期对位二乙烯苯反应快,在形成的聚合物微粒中所占的比例大,溶液中对二位乙烯苯的浓度降低的速度比间位二乙烯苯的浓度快;在反应后期,参与聚合反应的单体中间位二乙烯苯的比例比起始时高,使得微球中的间位二取代苯的含量增高.

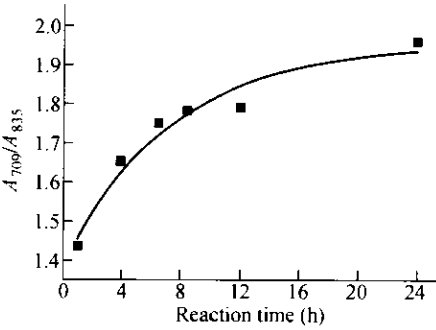


Fig. 5 IR absorbance ratio of *p*-disubstituted benzene and *m*-disubstituted benzene in PDVB microspheres at different reaction times

2.2 单体与溶剂比例的影响

图 6 中第一组数据图表示单体与溶剂比例对微球生成的影响.单体与溶剂的比值减小,平均粒径增大到一个极大值后又逐渐减小,而粒径分散度首先呈减小趋势直到出现一个极小值后又逐渐增大.当单体浓度较高即单体与溶剂比值较大时微球表面粘连有很多细小的微球,说明二次成核的存在.当单体浓度较低,即单体与溶剂比值较小(1/8)时,微球表面比较光滑,球形较好.当单体浓度较小时,由于搅拌的不均匀性使得聚合物聚集

成球程度不均匀,造成粒径大小不均一.当单体浓度过大时,聚合反应速度比较大,聚合物沉积成微球时间短,微球平均粒径较小,同时会出现多次成核使粒径分布变宽.

2.3 引发剂(AIBN)用量的影响

引发剂用量是影响聚二乙烯苯微球粒径及粒径分布的重要因素.由图 6 中第二组数据图可见,聚合物微球的粒径随着引发剂用量的增大而增大,粒径分布却随着引发剂用量的增大先变窄而后又变宽.引发剂的用量为单体的 8.23 wt% 时的实验结果比较好,粒径较大,粒径分布较窄.

2.4 稳定剂(PVP)用量的影响

图 6 中第三组图为稳定剂浓度对微球粒径的影响示意图.随着稳定剂用量的增大,聚二乙烯苯微球平均粒径呈现减小的趋势,而其粒径分布开始变窄而后又呈现增宽趋势.当稳定剂用量比较小时,对形成的微球稳定效果差,微球容易发生聚并,得到平均粒径较大的微球,微球的粒度分布变得较宽;当稳定剂用量较大(单体的 14.8 wt%)时,对微球的稳定效果比较好,微球之间的聚并少,得到的微球的平均粒径较小,微球的粒度分布也比较窄;但当稳定剂过量时,聚合物成核后即被稳定剂稳定形成大量比较稳定的微核,使得聚合物在微核上的沉积不均匀造成微球粒径大小不均一,粒径分布比较宽.

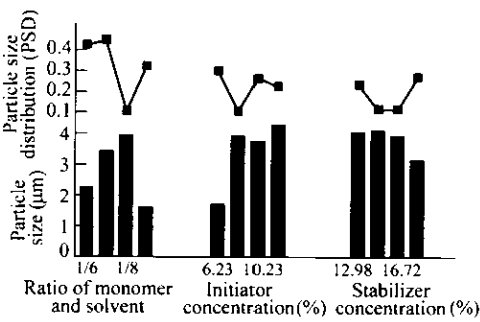


Fig. 6 Effect factors on particle size and distribution

2.5 溶剂种类的影响

不同的溶剂 (Toluene/MEK, Acetonitrile/THF, Acetonitrile, Ethanol, Methanol) 对微球的形成有很大影响,如表 1 所示.选择适宜的溶剂可以得到较好的结果.在本实验条件下采用乙腈作溶剂可得到最好的结果.单体与聚合物在溶剂中的溶解性可能对分散聚合结果有很大影响.

Table 1 Effects of solvents on particle size				
No	Solvents	Solubility parameter (J ^{-1/2} cm ^{-3/2})	$\bar{D}$ (μm)	PSD
8 ^a	toluene/MEK(1:1, V/V)	—	—	—
9 ^b	acetonitrile/THF (7:1, V/V)	—	—	—
2	Acetonitrile	5.92	3.95	0.106
10	Alcohol	6.26	2.02	0.216
11 ^c	Methanol	7.09	< 1.0	—

Reaction conditions: DVB-80, 4.0 mL; solvent, 32.0 mL; AIBN, 8.32 wt% based on DVB-80; PVP, 16.72 wt% based on DVB-80; 70℃, 12 h

^a Cagulum; ^b Dispersion of particle size is broad, the shape of lots of microspheres is irregular; ^c Particle size is polydispersion.

图 7 是利用优化的条件制得的聚二乙烯基苯微球的电镜图.在单体浓度较大的条件下也可以制得表面光滑、分布较为均匀的聚合物微球.

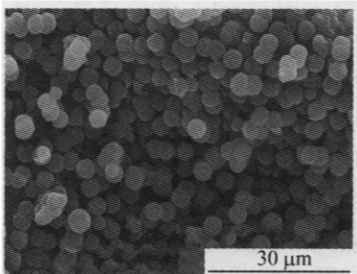


Fig. 7 SEM micrograph of PDVB-80 microspheres (AIBN, 8.23 wt% monomer, acetonitrile, 70℃, 12 h)

2.6 微球中悬挂双键含量的测定

微球中悬挂双键与溴进行加成反应,双键消失,在碱的作用下溴被水解或消去.这个过程可由红外谱图得到说明.如图 8 所示,图中 a、b、c 分别为聚二乙烯基苯微球、溴加成后的聚二乙烯基苯微球、溴化聚二乙烯基苯微球用碱处理脱溴后的产物.(a) 中 1630 cm⁻¹ 处为悬挂双键 C=C 的伸缩振动吸收峰,985.5 cm⁻¹ 及 903.4 cm⁻¹ 处为 =CH₂ 的面外变形反动吸收峰;(b) 中 600.2 cm⁻¹ 处为 C—Br 伸缩振动吸收峰,这是(a)中没有出现的新的吸收峰,同时 1630 cm⁻¹、985.5 cm⁻¹ 及 903.4 cm⁻¹ 处吸收峰消失,说明悬挂双键消失;(c) 中 600.2 cm⁻¹ 处吸收峰几乎消失说明溴绝大部分已消去.由以上分析说明可以采用此方法测定微球中悬挂双键的含量.测定结果为(1.7±0.5)mmol/g,微球中悬挂双键含量比较高,因此可进一步转化为其他功

基团进行反应.

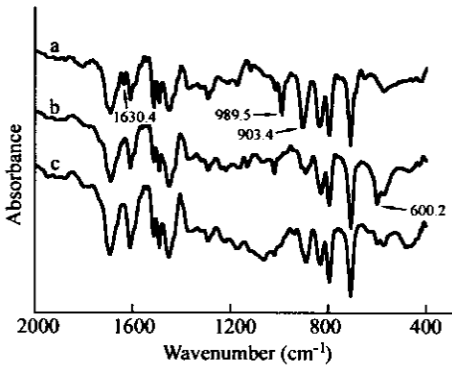


Fig. 8 IR spectra of the microspheres (a) PDVB microspheres; (b) PDVB microspheres after reaction with Br₂/H₂O; (c) Bromized PDVB microspheres reacted with KOH

2.7 微球的热性能

由图 9 中可以看到,聚二乙烯基苯微球的热稳定性很好,在温度高于 400℃ 时才开始热分解,在 461.6℃ 时分解速度达到最大.这是由于这种微球多由非极性的 C—C 键形成的高交联结构,不易热分解.

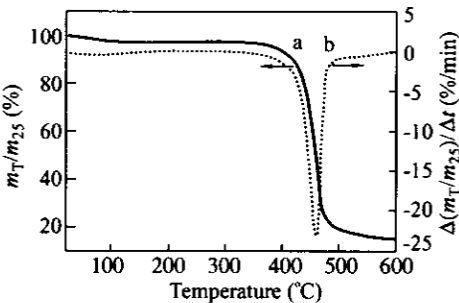


Fig. 9 TG and DTG diagram of PDVB microspheres a) Thermogravimetry (TG) curve of PDVB microspheres, b) Differential thermogravimetry (DTG) curve of PDVB microspheres

综上所述,本文以 DVB-80 为单体,AIBN 为引发剂,PVP 为稳定剂,乙腈为溶剂采用分散聚合法制备了超高交联的粒径分布较窄的微米级聚二乙烯基苯微球.这种微球的耐热性比低交联的聚苯乙烯微球好,具有较好的机械性能,聚二乙烯基苯微球中的悬挂双键,可以进一步制得各种新的功能基化微球,具有广泛的应用前景.

REFERENCES

- 1 Hattori M, Sudol E D, El-Aasser M S. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50: 2027 ~ 2034
- 2 Li K, Stöver H D J. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1993, 31: 2473 ~ 2479
- 3 Frank R S, Downey J S, Stöver H D H. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1993, 36: 2223 ~ 2227
- 4 Huang Jinman (黄金满), Yang Meilin (杨海林), Shen Jiacong (沈家骢), Liu Yanling (刘延苓). *J Funct Polym (功能高分子学报)*, 1996, 9(3): 377 ~ 382
- 5 Jankova K, Kim C N, Chen X, Kops J, Johannsen I, Batsberg W. *Polym Preprints*, 1998, 39(2): 480 ~ 481

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(DIVINYLBENZENE) MICROSPHERES

ZHAO Yuzeng, BAI Feng, HUANG Wenqiang

(*State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Highly cross-linked and narrow dispersed poly(divinylbenzene) (PDVB) microspheres were prepared by the dispersion polymerization of commercial divinylbenzene using acetonitrile as solvent in the presence of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) initiator and polyvinylpyrrolidone (PVP) stabilizer. The particle average diameter and the particle size distribution were determined by SEM. Narrow dispersed microspheres with diameters between 3 and 5 μm depending on the conditions were produced. The effects of concentrations of initiator and stabilizer, solvent variety, ratio of monomer and solvent on particle average diameters and particle size distributions were investigated. Based on an optimal condition, larger particle size and narrower dispersed microspheres can be synthesized, the particle average diameter is 3.95 μm and the coefficient of particle size distributions (PSD) is 0.106. The time dependence of stabilizer (PVP) content, residual double-bonds and the relative ratio of *para*- and *meta*-divinylbenzene in the microspheres were studied by IR spectra. The ratios of characteristic absorbance of components changing with time showed the change of each component in the polymerization product. Monomer conversion was determined gravimetrically after washing residual monomers from the raw particle slurries and drying under vacuum. It is revealed from the conversion-time curve that the polymerization reaction is almost complete in 12 h. The content of residual double-bonds in the microspheres was determined by the reaction with $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$, then titrated by 0.1 mol/L criterion NaOH solution. The microspheres produced by dispersion polymerization as mentioned above contain $(1.7 \pm 0.5) \text{ mol/g}$ residual double-bonds. The thermostability of microspheres were determined by TG. The starting temperature of decomposition is above 400°C , the fastest decomposing temperature is 461.6°C , showing that PDVB microspheres have high thermo-stability.

Key words Dispersion polymerization, Divinylbenzene, Particle size distribution, Polymer microspheres