

PSt 种子与‘花瓣’形 PSt/PAN 复合颗粒的制备^{*}

王红艳 倪忠斌 杨 成 刘晓亚 陈明清^{**}

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122)

摘 要 以过硫酸钾为引发剂,在乙醇/水的混合介质中使苯乙烯进行无皂乳液聚合,得到了单分散亚微米级聚苯乙烯(PSt)微球.用扫描电子显微镜研究了引发剂浓度、单体浓度、反应温度和溶剂组成对 PSt 微球粒径的影响.结果表明,改变上述条件能明显影响其粒径.以所得单分散聚苯乙烯微球为种子,在丙烯酸单封端聚乙二醇大分子单体存在的条件下,使丙烯腈和少量苯乙烯进行新的无皂种子乳液聚合,在合适的条件下制得到了‘花瓣’形的聚合物复合颗粒,为深入探讨这类特殊形态聚合物颗粒的形成机理提供了新的佐证.

关键词 种子,无皂种子乳液聚合,‘花瓣’形,复合颗粒,机理

乳液聚合法广泛应用于涂料和多种高分子树脂的合成,但产物中残留的少量乳化剂,导致最终高分子材料的耐水性、绝缘性和表面光滑性等性能下降.而无皂乳液聚合法可克服上述缺点,能得到高纯度、单分散、窄分布的高分子微球,被广泛应用于临床医学、材料科学、细胞学、色谱分离等领域^[1,2].因此,无皂乳液聚合一直得到高度重视^[3~5].

在微球的各种特性中,影响其直接应用的重要因素是微球的尺寸、单分散性及稳定性等^[6~8],因此对微球的尺寸和尺寸分布的控制显得非常重要.在前面的研究中,我们采用丙烯酸单封端聚乙二醇大分子单体(MA-PEG)参与的分散共聚反应,得到了表面具有特殊形态(草莓形、花瓣形)的聚合物颗粒^[9~11],可能的形成机理是单体反应活性的差异和聚合物在介质中溶解性的不同,但核内是否完全由聚苯乙烯组份构成、形态的有效控制和这类颗粒的形成机理还没有完全证明.故本文考虑以过硫酸钾(KPS)为引发剂,使苯乙烯(St)进行无皂乳液聚合,通过改变单体浓度、引发剂浓度、溶剂组成和反应温度,分别探讨反应条件对微球的粒径及其单分散性的影响,以得到粒径分布均一,大小合适的聚苯乙烯微球作为种子.进而使丙烯腈和少量的苯乙烯进行无皂种子乳液聚合,希望能制备得到同样具有特殊形态的聚合物复合颗粒,为深入探讨分散共聚体系中‘草莓’形聚合物颗粒的形成机理提供理论上的佐证.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St)、丙烯腈(AN),化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司,减压蒸馏精制.过硫酸钾(KPS),西安化学试剂厂,分析纯,蒸馏水中重结晶.偶氮二异丁腈(AIBN,日本和光工业公司)无水乙醇中重结晶提纯,真空干燥后冷冻保存待用;MA-PEG 大分子单体由日本油脂公司提供,根据凝胶渗透色谱(GPC)分析,其数均分子量为 4000,冷冻保存直接使用.无水乙醇(分析纯)上海振兴化工一厂生产,经减压蒸馏待用.去离子水直接使用.

1.2 聚苯乙烯(PSt)种子的合成

称取所定量 St 和 KPS 于玻璃具塞试管中,加入 5 mL 乙醇/水^[12]的混合溶剂,用高纯氮气置换 10 min,除去氧气后封管,在恒温振荡水浴中反应 24 h,得到聚合物种子乳液.将需要表征的乳液样品置于纤维素透析管(cut off mass $1.2 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^4$)内,在去离子水中透析 5 天使样品得到纯化.

1.3 特殊形态聚合物颗粒的制备

量取 5 mL 已知固含量的种子乳液样品置于具塞玻璃试管中,加入质量为 0.11 g 的 AN 或 2.6×10^{-2} g 的 St 和 0.11 g 的 AN 以及相当于总单体 1.0 mol% 的引发剂 AIBN 及质量为 1.8×10^{-2} g 的 MA-PEG 大分子单体,振荡使固体物完全溶解后用高纯氮气置换 10 min,除去氧气后封管,在 60℃

^{*} 2006-04-21 收稿,2006-09-21 修稿.国家自然科学基金(基金号 50443012,20671043)资助项目; ^{**} 通讯联系人,

E-mail: mqchen@sytu.edu.cn

恒温振荡水浴中反应 24 h,得到聚合物颗粒分散液.用离心分离或置于纤维素透析管内去离子水中透析使样品得到纯化.

1.4 聚合物的表征

种子微球的形态与大小由扫描电子显微镜 (SEM,QUANTA-200,荷兰)进行观察.

复合颗粒的形态与大小由透射电子显微镜 (TEM,日立 7000 型,日本)及 SEM 观察得到,颗粒在分散状态下的粒径用德国 ALV5000E 型激光光散射仪 (LLS)测定.

2 结果与讨论

2.1 引发剂浓度对 PSt 种子微球的影响

在苯乙烯浓度为 0.87 mol/L、乙醇/水的体积比为 9/1 及反应温度为 80℃时,考察了 KPS 浓度对种子粒径的影响.如图 1 所示随着 KPS 浓度的

上升,种子微球的粒径从 685 nm(由 SEM 得到)减小到 375 nm 后又逐渐上升至 500 nm.对该无皂乳液聚合体系而言,引发剂碎片使得聚合物链末端带有离子基团,这些离子基团分布于微球表面使乳胶粒间产生静电斥力从而使得乳液稳定.随着 KPS 从 5×10^{-3} 增加到 7×10^{-3} mol/L,体系中生成了更多的具有表面活性的低聚物自由基,从而在水相中形成众多的低聚物胶束,聚集成更多的核而导致最终微球粒径的降低;而 KPS 又是电解质,它的加入同时使体系的离子强度增大,微球表面双电层厚度减小,电位差下降,促进了粒子间的聚集.粒子成核过程中这两种因素互相竞争,使得微球粒径随 KPS 浓度的增加先减小后增大,总体保持在亚微米级范围.这与顾井丽等以丙酮/水^[8]为溶剂制备得到的聚苯乙烯微球粒径随 KPS 用量的增加而增大的规律不完全相同.

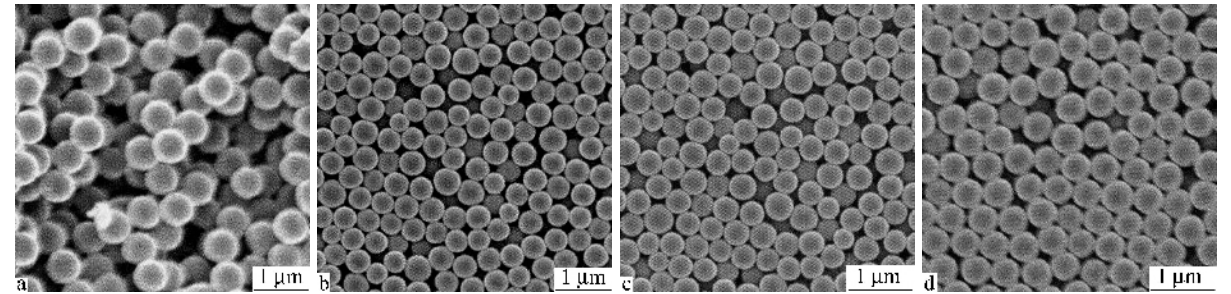


Fig. 1 The SEM images of microspheres at different concentration of KPS
a) 5×10^{-3} ; b) 7×10^{-3} ; c) 9×10^{-3} ; d) 1.1×10^{-2} mol/L

2.2 单体浓度对 PSt 种子微球的影响

如图 2 所示,当 KPS 浓度为 7×10^{-3} mol/L、乙醇/水的体积比为 9/1 及反应温度为 80℃时,随着苯乙烯浓度的升高(0.81 到 0.99 mol/L),微球的粒径从 290 nm 增大至 500 nm.关于无皂乳液聚合的过程,Song 和 Poehlein^[13]曾提出一个两阶段模

型.在阶段 I 形成了大量的象胶束一样的低聚物初生粒子,这些初生粒子的数均直径 d_p 可用下式表示:

$$d_p = \{6M_0x/(\pi N_p \rho_p)\}^{1/3} \tag{1}$$

式中, M_0 为投入的总单体浓度, x 为单体转化率, ρ_p 为聚合物的密度.

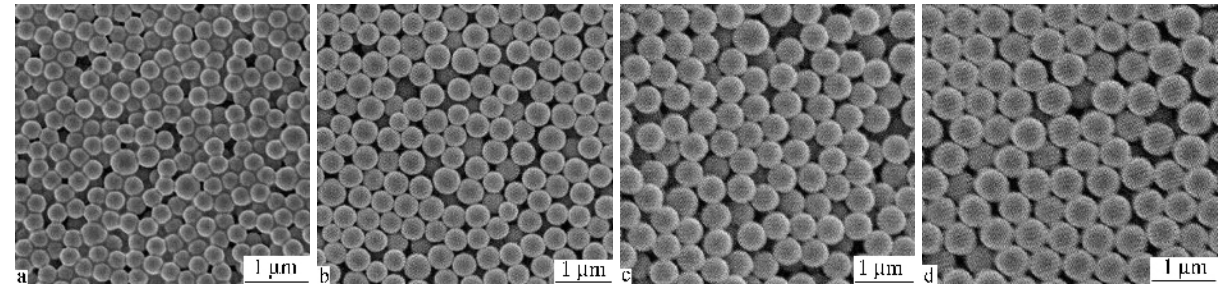


Fig. 2 The SEM images of microspheres at different concentration of monomer
a) 0.81 ; b) 0.87 ; c) 0.93 ; d) 0.99 mol/L

溶胀后初生粒子的直径 d_{ps} 可用下式表示：

$$d_{ps} = d_p / (1 - \Phi_m)^{1/3} \tag{2}$$

式中 Φ_m 为粒子中单体的体积分数。

由(1)式可知随着加入的单体浓度上升,低聚物胶束直径增大,此阶段决定了粒子的粒径及其分布.同时随着加入单体量的增加,初生粒子中单体的体积分数 Φ_m 随之增大.由(2)式可知由于 d_p 和 Φ_m 增大,使得溶胀后粒子的直径 d_{ps} 同样增大,最终导致每个乳胶粒子内可参加反应的苯乙烯量增加,因而得到的微球直径增大到约 500 nm.

2.3 反应温度对 PSt 种子微球的影响

当 KPS 浓度为 7×10^{-3} mol/L、苯乙烯浓度为 0.87 mol/L、乙醇/水的体积比为 9/1 时,改变反应温度所得到的 PS 种子的 SEM 照片如图 3. 如图所示,随着反应温度的上升,微球的粒径从 650 nm 减小到 375 nm. 由于苯乙烯是疏水性单体,成核过程遵循‘低聚物胶束成核’机理^[14]. 随着反应温度的上升,加速引发剂 KPS 的分解和引发,从而在聚合初期形成更多的低聚物胶束,可进入胶束的平均苯乙烯量减少导致种子微球的粒径减小.

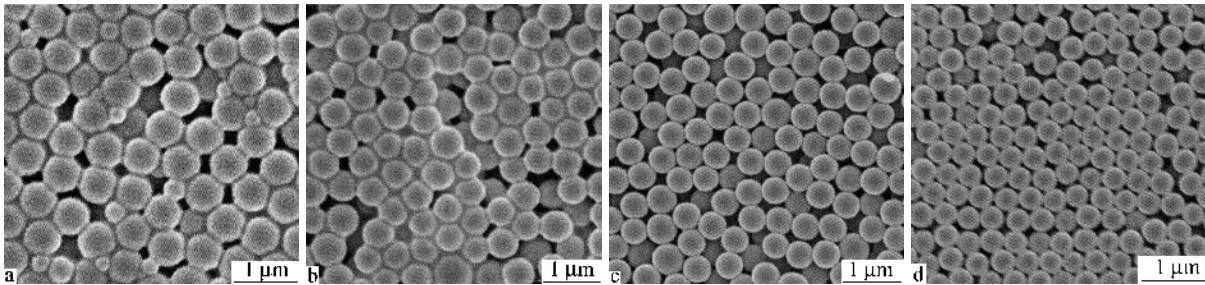


Fig. 3 The SEM images of microspheres at different polymerization temperature
a) 50℃ ;b) 60℃ ;c) 70℃ ;d) 80℃

2.4 溶剂组成对 PSt 种子微球的影响

保持 KPS 浓度、苯乙烯浓度及反应温度不变,随着介质中乙醇含量的增加,微球粒径有所减小(图 4). 增加乙醇用量,使溶解苯乙烯低聚物的

能力增强,导致低聚物自由基链长增加,形成一个稳定乳胶粒子的低聚物分子数减少,在同样引发剂浓度下生成种子微球数目增加,粒径减小.

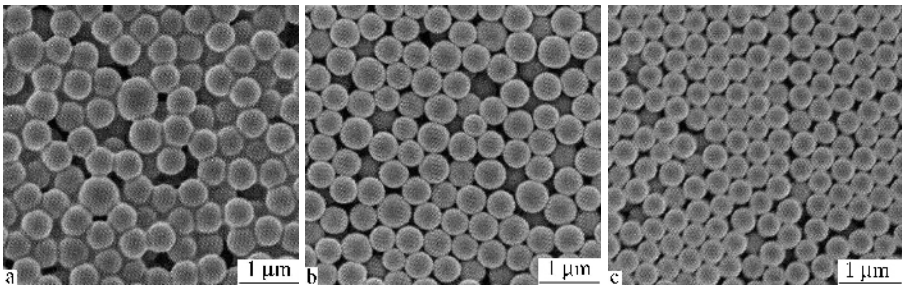


Fig. 4 The SEM images of microspheres at different ratio of ethanol to water which
a) 7/3 ;b) 8/2 ;c) 9/1

2.5 复合颗粒的形态及形成机理

通过研究各因素对 PSt 种子微球粒径的影响,确定了制备 PSt 种子微球的最佳条件是 KPS 浓度为 7×10^{-3} mol/L、苯乙烯浓度为 0.87 mol/L、乙醇/水的体积比为 9/1 及反应温度为 80℃. 在此条件下制备得到的聚苯乙烯微球粒径为 375 nm, 粒径分散指数 D_w/D_n ^[15] 接近 1.0 (样品如图 4c). 在 MA-PEG 大分子单体存在的条件下,以该 PSt 微球为种子,加入一定量丙烯腈或一定比例的苯

乙烯和丙烯腈单体进行无皂种子乳液聚合得到了复合颗粒. 它们在干燥条件下的形态分别如图 5(a)、(b)所示. 从图 5(a)中可以看出,当仅加丙烯腈时,得到的复合颗粒表面光滑,其形态与种子微球相同,但微球直径增加明显,这表明丙烯腈和 MA-PEG 大分子单体的共聚物不能形成凹凸不平的表面. 当体系中同时加入丙烯腈和少量苯乙烯时,得到的复合颗粒表面明显不规整,因为 PSt 链段的疏水性倾向于聚集在 PSt 种子表面,PAN 链

段具有一定的亲水性,加上 PEG 链的保护作用而向外伸展,从而形成表面凹凸不平的形态.由图 5(a)、(b)的结果可以认为‘花瓣’形和‘草莓’形复合颗粒的形成与聚合后期形成的聚合物链段的亲/疏水性大小有关.比较图 4(c)和图 5(b)、(c),可以发现“花瓣”形复合颗粒的粒径从种子的 375 nm 增大到约为 535 nm,通过控制种子颗粒的粒径可实现对“花瓣”形复合颗粒粒径的控制.在分散状态下由激光光散射 (LLS) 对该样品进行测定,结果如图 5(d)所示,其流体动力学半径 (R_h) 为 290 nm,粒径多分散指数 PDI 为 0.0124, $f(R_h)$ 的大小与不同粒径颗粒的含量有关,其数值越大,同一粒径范围内的颗粒越多.根据 LLS 的基本原理,即“ $D_w/D_n = 1 + \text{PDI} \times 4$ ”得到其 $D_w/D_n = 1.05$,这与由 TEM 照片计算得到的 D_w/D_n 值基本一致.在无皂种子乳液聚合体系中同时加入 St (M_1) 和 AN (M_2) 两种单体,其竞聚率 $r_1 = 0.40$, $r_2 = 0.04$,而 MA-PEG 大分子单体由于分子链较长,空间位阻较大其反应活性远小于苯乙烯和丙烯腈单体^[16].因苯乙烯的反应活性较大,在反应初期生成以聚苯乙烯为主的共聚物链,其疏水性较大,富集于聚苯乙烯种子微球表面.随着反应的进行,St 单体的

浓度明显降低,逐步形成以聚丙烯腈为主并接枝有少量 PEG 的共聚物链;一方面聚丙烯腈中的 CN 基团具有一定的亲水性,加上亲水性 PEG 链在介质中向外的伸展作用,使接枝共聚物链不能有效地聚集在颗粒的外层,从而形成了凹凸不平的表面形态,这与通过分散共聚法制得的复合颗粒形态基本类似^[10,15].在前期的分散共聚体系中,采用了较高的丙烯腈浓度,基于同样的反应历程后期形成以聚丙烯腈为主并接枝有少量 PEG 的共聚物链,由于其在介质中有一定的溶解性,不能象 PSt 那样完全凝聚成球形,加上 PEG 接枝链间的亲水性相互作用,从而使共聚物链以‘刺’的形状固定在颗粒的表面,并对整体颗粒起到分散稳定作用.根据无皂种子乳液聚合的结果,可以推断出分散共聚体系中首先形成疏水性的聚苯乙烯核,聚合反应后期形成凹凸不平表面形态,最终得到‘草莓’形的复合颗粒^[11].而本研究在此种子微球中加入苯乙烯和丙烯腈单体进行无皂种子乳液聚合,同样得到了表面凹凸不平的复合颗粒,从而为解释分散共聚体系中特殊形态的形成机理提供了进一步的佐证.

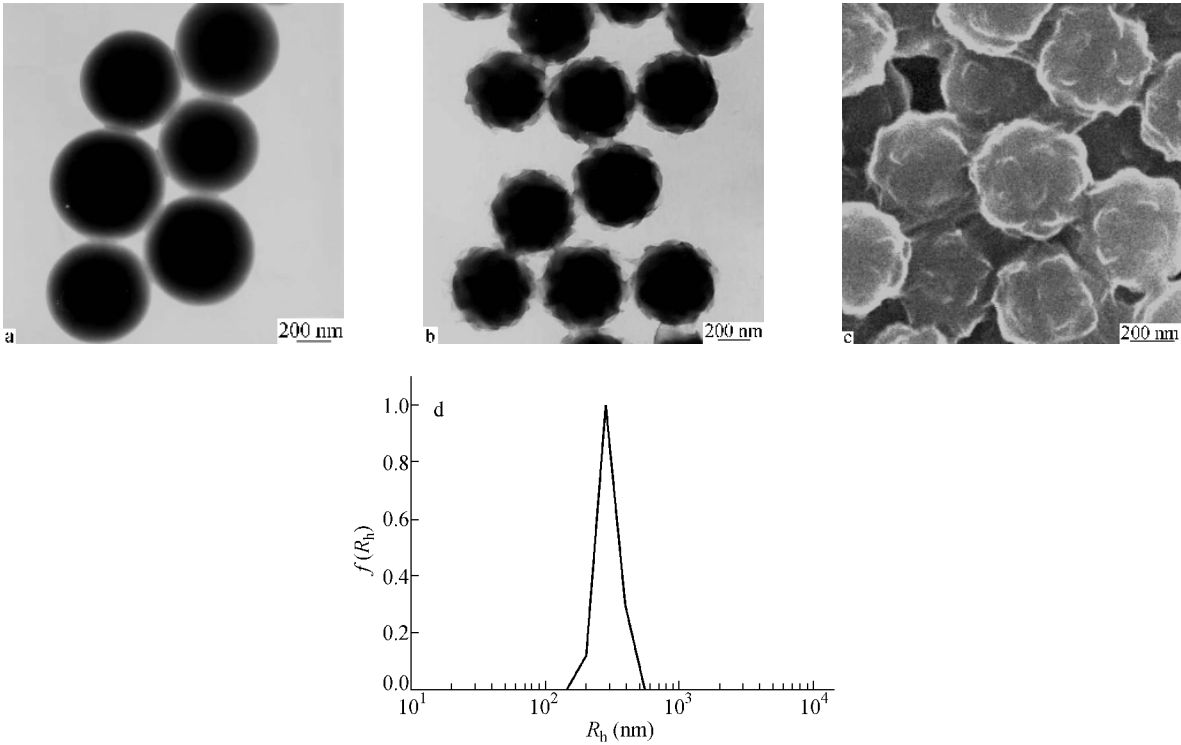


Fig. 5 The TEM and SEM images and size distribution histogram of composite particles
a) The TEM image of PSt/PAN composite particles whose weight of AN is 0.11 g ;
b) to d) The TEM and SEM images and the hydrodynamic radius distribution $f(R_h)$ of PSt/PAN composite particles whose weight of St and AN is 2.6×10^{-2} g and 0.11 g

综上所述,利用无皂乳液聚合法成功地合成了亚微米级单分散聚苯乙烯微球.用扫描电子显微镜探讨了引发剂浓度、单体浓度、反应温度和溶剂组成对微球粒径的影响,确立了最佳的合成条件.以所得聚苯乙烯微球为种子进行无皂种子乳

液聚合,制备出了‘花瓣’形的复合颗粒,从而为解释分散共聚体系中特殊形态颗粒的形成机理提供了佐证.本研究中制备的‘花瓣’形复合颗粒具有核壳结构,因而可望广泛地应用于抗冲击改性剂、增韧剂和涂料等领域.

REFERENCES

1 Hansen F K,Ugelstad J.J Polym Sci,Part A Polym Chem,1978,16 1953 ~ 1979

2 Aslamazova T R.Progress in Organic Coatings,1995,25 109 ~ 167

3 Tang Yecang(唐业仓),Luo Shizhong(罗时忠),Fu Zhong(傅中),Shao Mingwang(邵明望),Sun Yimin(孙益民).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(6) 887 ~ 890

4 Zhang Wenmin(张文敏),Wu Chi(吴奇),Wei Tao(魏涛).Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报),2000,(2) 116 ~ 120

5 Chen Xin(陈鑫),Chen Zhimin(陈志民),Cui Zhanchen(崔占臣),Zhang Kai(张恺),Zhang Gang(张刚),Yang Bai(杨柏).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(2) 293 ~ 297

6 Wu Qiye(吴其晔),Gao Weiping(高卫平),Ja Yu(贾云).China Plastics Industry(塑料工业),2000,(3) 21 ~ 23

7 Luo Shizhong(罗时忠),Zhang Fengmei(张凤美),Tang Yecang(唐业仓),Fu Zhong(傅中).Physico-Chimica Sinica(物理化学学报),2003,(8) 774 ~ 778

8 Gu Jingli(顾井丽),Cao Kun(曹堃),Huang Yuan(黄源).China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业),2004,27(4) 213 ~ 216

9 Chen M Q,Kaneko T,Chen C H,Akashi M.Chem Lett,2001 1306 ~ 1307

10 Chen Mingqing(陈明清),Liu Xiaoya(刘晓亚),Yang Cheng(杨成),Chen Chunhao(陈春浩),Akashi Mitsuru(明石满).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(4) 628 ~ 631

11 Chen Mingqing(陈明清),Liu Xiaoya(刘晓亚),Yang Cheng(杨成),Akashi Mitsuru(明石满).Acta Chimica Sinica(化学学报),2004,62(6) 615 ~ 619

12 Okubo M,Fujiwara T,Yamaguchi A.Colloid Polym Sci,1998,276 186 ~ 189

13 Song Z Q,Poehlein G W.J Polym Sci Part A Polym Chem,1990,28 2359 ~ 2392

14 Goodall A R,Wilkinson M C,Hearn J.J Polym Sci Part A Polym Chem Ed,1977,15 2193 ~ 2218

15 Yuan Yanhua(袁燕华),Chen Mingqing(陈明清),Liu Xiaoya(刘晓亚),Ni Zhongbin(倪忠斌).Journal of Functional Material(功能材料),2005,36(1) 153 ~ 156

16 Capek I,Riza M,Akashi M.Eur Polym J,1995,31(9) 895 ~ 902

PREPARATION OF POLYSTYRENE SEEDS AND PETAL-LIKE COMPOSITE POLYMER PARTICLES

WANG Hongyan, NI Zhongbin, YANG Cheng, LIU Xiaoya, CHEN Mingqing

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122)

Abstract The monodisperse submicron-size polystyrene (PSt) microspheres were prepared by emulsifier-free emulsion polymerization of styrene (St) using potassium persulfate (KPS) as initiator in ethanol-water mixed solvents. The effects of the concentration of KPS and St, polymerization temperature and the composition of the solvent on the size and morphology of PSt microspheres were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the above factors evidently affect the diameter of the microspheres. The petal-like composite polymer particles were produced by emulsifier-free seeded emulsion polymerization in the presence of PSt seeds, styrene and acrylonitrile (AN) monomers using poly (ethylene glycol) (PEG) which has a methacryloyl group in the polymer end as reaction stabilizer. Such nonspherical shapes were controllable by change the ratio of St to AN. Such a surface morphology may provide a valuable information to elucidate the formation mechanism of the petal-like particles prepared by emulsifier-free seeded emulsion polymerization in the presence of PEG macromonomers. The result ulteriorly proved the formation mechanism of the unusual morphology for dispersion copolymerization system.

Key words Seed, Emulsifier-free seeded emulsion polymerization, Petal-like, Composite particle, Mechanism