

蒸馏沉淀聚合法制备窄分散 聚二乙烯基苯-*co*-丙烯腈功能聚合物微球^{*}

鹿现永 黄 达 杨新林^{**} 黄文强^{**}

(功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 采用蒸馏沉淀聚合法,利用过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,在不加任何稳定剂和不搅拌的情况下,丙烯腈(AN)和二乙烯基苯(DVB)为共聚单体制备了不同交联度的微米和亚微米窄分散聚合物微球,考查了共聚单体对球体的影响,并用扫描电镜(SEM)和红外光谱对微球进行了表征.

关键词 蒸馏沉淀聚合, 丙烯腈(AN), 二乙烯基苯(DVB), 窄分散功能性聚合物微球

粒径单分散高聚物微球由于具有比表面积大、吸附性强以及表面高度特异的反应性能,作为功能高分子材料,在标准计量、生物化学、免疫医学、分析化学、化学工业、情报信息、微电子领域以及某些高新技术领域有着广泛的应用^[1~5].近年来多功能、高性能聚合物微球的合成受到人们的广泛关注,已开发出一系列具有不同粒径、不同结构、不同表面特性及功能的单分散聚合物微球^[7~9].

利用丙烯腈作为功能性单体制备含有可反应性的腈基引起了人们极大的兴趣,可通过与羟胺、肼和乙醇等与腈基的亲核取代和环加成反应的化学修饰的方法分别制得含有偕胺肟、胺基肟、噁唑啉等功能性基团的树脂^[10~15],它们被广泛地用于废水处理中吸附金属离子和从溶液中提取有用物质.宽分布的毫米级二乙烯基苯/丙烯腈(AN/DVB)共聚物颗粒通常由悬浮聚合的方法制得^[16,17].由于受到惰性稀释剂、搅拌条件、反应温度和引发剂的影响,这种基于聚合物颗粒破碎与聚集的动态平衡机理的聚合方法很难控制最终聚合物的粒径及粒径分布.在超临界二氧化碳介质中用分散聚合的方法制备了聚苯乙烯-*co*-丙烯腈亚微米级聚合物微球^[18].潘才元等利用无皂乳液聚合制备了苯乙烯与丙烯腈共聚的亚微米的聚合物微球^[19],并利用微球表面的腈基作为 Ni、Co、Pd 等过渡金属的粒子稳定剂,制备了表面含有纳米

金属粒子的聚合物微球^[20].但是由于无皂乳液聚合所得微球没有交联,微球的机械稳定性和耐溶剂性能较差,从而限制了该微球进一步的应用.

杨新林等最近报道了新颖的蒸馏沉淀聚合方法,制备了单分散的聚二乙烯基苯微球(poly(DVB))^[21]和聚(二乙烯基苯-*co*-氯甲基苯乙烯)(poly(DVB-*co*-CMSt))^[22]微球.本文采用这一方法,制备了窄分布的聚(二乙烯基苯-*co*-丙烯腈)(poly(DVB-*co*-AN))微球,研究了丙烯腈含量对所制备的 poly(DVB-*co*-AN))微球形貌及粒径的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂及处理方法

二乙烯基苯(DVB80)工业品(山东胜利化工厂),二烯类异构体含量为80%,用5%氢氧化钠溶液洗去阻聚剂,无水硫酸镁干燥;丙烯腈(AN)化学纯,用强碱性阴离子交换树脂交换色谱柱,然后加入少量的 FeCl₃ 进行减压蒸馏.过氧化苯甲酰胺(BPO),分析纯,用氯仿重结晶,天津化学试剂二厂;乙腈,分析纯,天津市化学试剂二厂,用 CaH₂ 干燥后蒸馏.其它试剂为分析纯,使用前不再进行任何处理.

1.2 BPO 引发合成单分散 poly(DVB-*co*-AN)微球的合成

蒸馏沉淀聚合的典型程序是,在 100 mL 的两

^{*} 2005-12-05 收稿,2006-01-16 修稿.国家自然科学基金(基金号 20504015)和教育部归国留学青年教师启动基金(基金号)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: xdyang88@nankai.edu.cn; hwyq60@nankai.edu.cn

口瓶中,装上分馏柱,冷凝管和接受瓶,DVB-80 (1.2 mL,1.1 g,8.5 mmol),AN (0.8 mL,0.64 g,12 mmol) (单体总体积为整个反应体积的 2.5 vol%) 和 BPO (0.06 g,2.24 mmol,2.5 wt% 相对于单体总量) 溶于 80 mL 乙腈中.反应装置放在 100 mL 的电热套中均匀缓慢加热,在 30 min 内升温至乙腈的沸点 (81.6℃) 并开始蒸馏出溶剂,然后在 1 h 内蒸馏出 40 mL 乙腈,停止反应,降至室温用 G-5 砂芯漏斗过滤,用 THF、丙酮、无水乙醚各洗涤 3 遍后,50℃ 真空干燥箱内真空干燥 24 h 后,共计得到聚合物微球 0.093 g,产率为 9.2%.不同交联度微球的合成操作步骤除了 AN 与 DVB 配比不同,其它步骤与上述步骤相同.

1.3 单分散 poly(DVB-co-AN) 微球表征

扫描电镜,Philips 公司的 XL-30 型扫描电子显微镜 (SEM) 将样品分散于浸润性良好的溶剂中,将悬浮液滴于盖玻片上,分布均匀后,在真空中干燥 24 h,后在真空中溅射喷金于表面镀金后,用扫描电子显微镜观测,并拍摄照片.在扫描电子显微镜照片中测量不少于 100 个聚合物微球的粒径,采用下式计算微球粒径及分布:

$$U = D_w / D_n \quad D_n = \sum_{i=1}^k n_i D_i / \sum_{i=1}^k n_i$$

$$D_w = \sum_{i=1}^k n_i D_i^4 / \sum_{i=1}^k n_i D_i^3$$

其中 D_w 为微球的重均粒径, D_n 为微球数均粒径, N 为所测量的微球数, U 为微球粒径的分散度,一般认为, $U < 1.05$ 微球为单分散.

红外光谱,Bio-Rad FTS135 付立叶红外光谱仪,漫反射红外光谱采用入射光直接照射到 KBr 稀释的研细的样品上,采集漫反射光得到.红外光谱的扫描范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} .

2 结果与讨论

以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂,采用乙腈 (沸点 81.6℃) 为溶剂,分别用沉淀聚合^[23] 和蒸馏沉淀聚合^[21] 合成了单分散 poly(DVB) 微球.乙腈满足了形成单分散聚合物微球的溶剂化条件,即它能溶解聚合反应的单体,而形成的聚合物从反应体系中沉淀出来且不发生粘连聚集.

DVB 与 AN 共聚合反应是以单体的总量为反应介质的 2.5 vol% 和 2.5 wt% (相对于单体的总量) BPO 为引发剂于乙腈中进行.聚合反应是以均匀透明的溶液开始,反应体系在溶剂乙腈的蒸馏过程中逐步地浑浊,这时形成了聚合物的核,然后可观察到乳白色聚合物从反应体系中沉淀出来,这表明了聚合物微粒的形成.单体投料中不同 AN 体积配比下所得到的 poly(DVB-co-AN) 微球的 SEM 照片如图 1 所示.

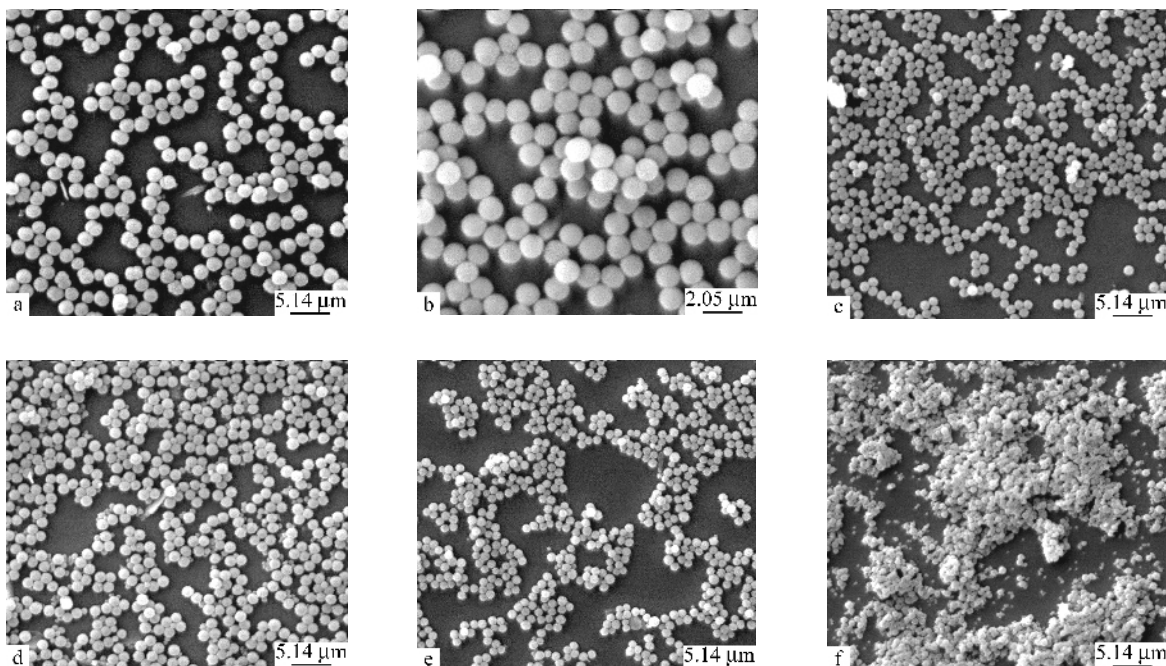


Fig. 1 SEM images of poly(DVB-co-AN) microspheres with different AN volume fraction in comonomer feed with BPO as initiator
a) DVB only; b) 0.10 AN; c) 0.20 AN; d) 0.40 AN; e) 0.60 AN; f) 0.80 AN

结果表明共聚合反应的投料对蒸馏沉淀聚合所形成的 poly(DVB-*co*-AN) 的形态有着明显的影响.可观察到两种聚合物形态区域,当 AN 的比例在 0~0.6 之间时,得到单分散的球形聚合物,且表面较为光滑(图 1a~e);当 AN 的比例高于 0.80 时,形成不规则的纳米级聚合物颗粒聚集体(图 1f).聚合物核是在反应的初始阶段通过低聚物的聚集而形成的,然后再通过低聚物和其它单体在聚合物核的表面的自由基反应而使得聚合物的颗粒生长变大.由于所使用的单体的含量较低(2.5 vol%),在不添加任何稳定剂和不存在搅拌的情况下,即使 DVB 的用量降至 0.4 时,聚合物微球表面的枝化和交联的聚合凝胶层足以阻止聚合物的团聚而得到单分散的聚合物微球.但当 DVB 的用量进一步降至 0.2 时(图 1f),高度溶胀的聚合物发生粘连而形成了不规则的聚集体.

单体投料中不同 AN 体积对比对聚合物微球的粒径、粒径分布及其收率的影响总结于表 1.

Table 1 The size, size distribution and the yield of poly(DVB-*co*-AN) microspheres with BPO as initiator by distillation-precipitation polymerization

Entry	Fraction of AN	BPO (g)	D_n (μm)	D_w (μm)	U	Yield (%)
a	0	0.05	1.79	1.82	1.016	11.8
b	0.10	0.05	1.24	1.25	1.010	5.3
c	0.20	0.05	1.15	1.17	1.020	9.2
d	0.40	0.05	0.54	0.56	1.051	8.9
e	0.60	0.05	0.45	0.46	1.024	9.4
f	0.80	0.05	Irregular nanoparticle (300~900 nm)			

当 AN 的体积配比从而提高到 0.6 时,聚合物微球的粒径从 1.79 μm 减小到 0.45 μm ,但一直保持单分散(分散系数在 1.020 左右).聚合物的收率从 12% 轻微地降至 9%.低的聚合收率主要是由于蒸馏沉淀聚合的单体的投料量较低(2.5 vol%)造成的,反应结束后体系中还存在着许多未反应的单体、枝化和轻度交联的齐聚物^[21,22].在更高单体投料量的情况下,聚合反应体系在反应过程中由于体系粘度过大而发生暴沸现象.

在分散聚合^[24,25]和沉淀聚合^[26]中,溶剂的溶度参数对于分隔聚合物微粒而形成单分散的球形聚合物起着重要的作用. poly(DVB)、poly(AN)和乙腈的溶度参数分别为 35.6, 53.1, 40.2 (J/cm^3)^{1/2} ^[27],这意味着乙腈对于 poly(AN)是沉淀剂.所形成的 poly(DVB-*co*-AN)的溶度参数随着 AN 含量的变化而在 35.6~53.1 (J/cm^3)^{1/2} 之间变

化.随着聚合反应体系中 AN 投料比的增加,相分离和聚合物从反应体系中沉析出来会越快,这会在反应初期形成更多的核,因此出现了聚合物微球的粒径下降的趋势.当 AN 的投料比高达 0.80 时,形成的聚合物从反应体系中沉淀出来太快,而不能很好地被稳定而产生聚集的现象,形成了不规则的聚集体(表 1,项目 f).

在 poly(DVB-*co*-AN)中引入了反应性腈基可通过红外光谱(FT-IR)得到进一步的确证,聚合物微球的 FT-IR 谱图示于图 2.

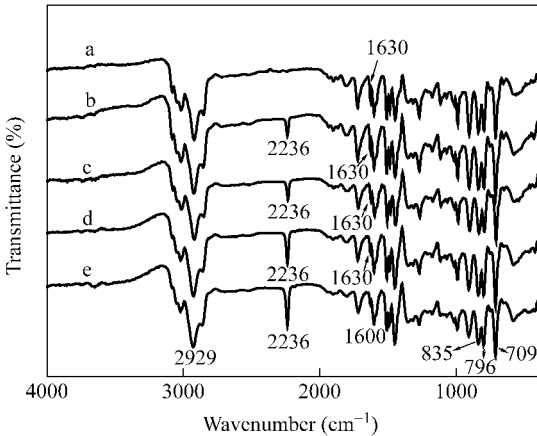


Fig. 2 FT-IR spectra of poly(DVB-*co*-AN) microspheres with different AN volume fraction in comonomer feed with BPO as initiator a) DVB only ; b) 0.10 AN ; c) 0.20 AN ; d) 0.40 AN ; e) 0.60 AN

除了 poly(DVB),所有的共聚物的红外光谱在 2236 cm^{-1} 处都有一个窄而强的吸收峰,这是腈基特有的伸缩振动峰.随着 AN 投料比的增加,腈基的吸收峰显著地增强.在所有的聚合物的红外光谱中都能观察到一个在 1630 cm^{-1} 处对应于 C=C 双键的吸收的弱小峰,这说明了由于蒸馏沉淀聚合采用低的单体投料量和形成的聚合物的刚性表面,使得聚合物表面的双键不能完全地参与聚合反应.这些双键对于单分散聚合物微球的形成和生长起着至关重要的作用,它们从反应体系中捕获单体和可溶性的低聚物而增大粒径,同时阻止了反应过程中出现聚合物的粘连和聚集.而在低交联度时(表 1,项目 f),聚合物中残留的双键太少,此时沉淀出来的齐聚物过多,使得聚合物表面的双键不能有效地捕捉生成的低聚物,因此出现了活性自由基、可溶性齐聚物之间的反应,从而使聚合物微粒之间产生粘连,形成不规则的纳米级聚合物聚集体.所有的聚合物微球的 FT-IR 谱图中都出现了于 2929 cm^{-1} 处的强吸收峰,这是

对应于主链骨架 C—H 的伸展振动吸收峰. 通过 Kubelka-Munk 校正, 1630/2929 和 236/2929 的峰面积比随着 AN 投料比的变化总结于图 3.

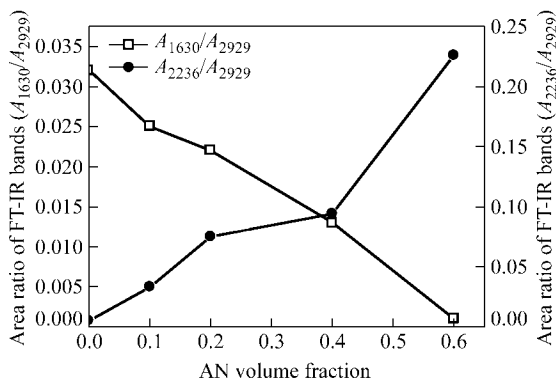


Fig. 3 Relationship between the peak of cyano group, residual double bond to the benzyl backbone of poly(DVB-co-AN) microspheres with different AN volume fraction in comonomer feed with BPO as initiator by distillation-precipitation polymerization

当 AN 投料比从 0 增加到 0.60, A_{2236}/A_{2929} 的值由 0 显著地增加至 0.226, 此时 A_{1630}/A_{2929} 的值由 0.032 逐步地降低至仅 0.001. 这些结果说明了聚合物微球中腈基的含量随着 AN 投料比的增加而显著地增加, 而残留的双键含量大幅下降. 在前面的工作中, 蒸馏沉淀聚合法得到的含有活性羟基的聚(二乙烯基苯-co-甲基丙烯酸羟乙酯) (poly(DVB-co-HEMA)^[28], 可接近的高活性羟基的含量可高达 4.00 mmol/g. AN/DVB 共聚反应体系中, *p*-DVB(单体1)、*m*-DVB(单体2)和 AN(单体3)的

竞聚率分别为 $r_{13} = 4.2$, $v_{31} = 0.2$, $r_{23} = 1.55$, $v_{32} = 0.26$, $r_{12} = 1.55$, $v_{21} = 0.42$ ^[29], 这预示着在聚合反应初始形成的核中含有更多的 DVB 组份, 即可溶胀性的聚合物微球表面的凝胶层中腈基的含量要比微球内部高得多. 对于 poly(DVB-co-AN)微球中腈基的化学修饰及其吸附金属离子的工作正在进行之中.

在不加任何稳定剂和不搅拌的条件下, DVB 和 AN 的蒸馏沉淀聚合反应是由于 DVB 的交联作用而诱导的聚合相分离过程. 因此, 所得功能性聚合物微球的表面是洁净的, 而不含有其它污染物. 只存在 AN 作为聚合单体时, 由于没有交联剂, 只能沉淀得到粉末状的聚合物. 在聚合反应过程中, 溶剂不断地从反应体系中蒸馏出来对于保持聚合反应的平稳进行, 且避免聚合物的粘连和聚集是一个关键的控制因素. 否则, 反应体系在只有溶剂回流状态下进行聚合反应会出现暴沸, 使得聚合反应失控. 这表明了溶剂乙腈的蒸馏出反应体系给予体系的扰动, 该种扰动对于含有活性腈基的单分散 poly(DVB-co-AN)微球的形成起着重要的作用.

综上所述, 本文以 AN 和 DVB 为单体, BPO 为引发剂乙腈为溶剂, 采用蒸馏沉淀聚合法制备了交联的含有活性腈基的单分散聚合物微球. 该种微球可进一步制得各种新的功能基团, 具有广泛的应用前景.

REFERENCES

- Gonzalez M F, Ruseckaite R A. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1223 ~ 1230
- Saito R, Yashida S. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 849 ~ 854
- Jeyanthi R, Thanoo B C, Metha R C, Deluca P P. J Control Release, 1996, 41: 235 ~ 244
- Ishizu K, Tanaka H, Saito R. Polymer, 1996, 37: 863 ~ 867
- Li S N, Yang X L, Huang W Q. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 1967 ~ 1972
- Zhao Yuzeng(赵玉增), Bai Feng(白锋), Huang Wenqiang(黄文强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3): 410 ~ 414
- Goh E C C, Stöver H D H. Macromolecules, 2002, 35: 9983 ~ 9989
- Robinson D N, Peppas N A. Macromolecules, 2002, 35: 3668 ~ 3674
- Eichenbaum G M, Kiser P F, Shah D, Simno S A, Needham D. Macromolecules, 1999, 32: 8996 ~ 9006
- de Santa Maria L C, Amorim M C N, Aguiar M R M P, Guimaraes P I C, Cota M A S, de Aguiar A P, Rezenda P R, de Carvalho M S, Barbosa F G, Andrade J M, Ribeiro R C C. React Func Polym, 2001, 49: 133 ~ 143
- Maeda H, Egawa H. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 737 ~ 741
- Arshady R, Ledwith A. React Polym, 1983, 1: 159 ~ 174
- Egawa H, Nakayama M, Nonka T, Yamamoto T, Uemura K. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 1557 ~ 1575
- Egawa H, Nonka T, Abe S, Nakayama M. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 837 ~ 841
- Egawa H, Kabay N, Shayo T, Jyo A. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 129 ~ 142

- 16 Dragon S, Grigoriu G. *Angew Makromol Chem*, 1992, 200: 27 ~ 36
- 17 Wojaczynska M, Kolarz B N, Hlavata D, Liesiene J, Gorbunov A. *Makromol Chem*, 1992, 193: 2259 ~ 2264
- 18 Shinho H, Desimone J M. *Macromolecules*, 2000, 33: 1565 ~ 1569
- 19 Wang P H, Pan C Y. *Eur Polym J*, 2000, 36: 2297 ~ 2300
- 20 Wang P H, Pan C Y. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279: 171 ~ 177
- 21 Bai F, Yang X L, Huang W Q. *Macromolecules*, 2004, 37: 9746 ~ 9752
- 22 Li S F, Yang X L, Huang W Q. *Chin J Polym Sci*, 2005, 23: 197 ~ 202
- 23 Li W H, Stöver H D H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2899 ~ 2907
- 24 Ober C K, Hair N L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1987, 25: 1395 ~ 1407
- 25 Horak D, Krystufek M, Spervacek J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 653 ~ 663
- 26 Li W H, Li K, Stöver H D H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2295 ~ 2303
- 27 Rudin A. *The Element of Polymer Science and Engineering*. New York: Academic Press, 1982
- 28 Bai F, Li R, Yang X L, Li S N, Huang W Q. *Polym Inter*, 2006, 55: 319 ~ 325
- 29 Vivaldo-Lima E, Wood P E, Hamielec A E, Rendis A. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 939 ~ 965

PREPARATION OF MONODISPERSE POLY(DIVINYLBENZENE-*co*-ACRYLONITRILE) MICROSPHERES BY DISTILLATION PRECIPITATION POLYMERIZATION

LU Xianyong, HUANG Da, YANG Xinlin, HUANG Wenqiang

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, The Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Monodisperse poly(divinylbenzene-*co*-acrylonitrile) (poly(DVB-*co*-AN)) microspheres with active cyano groups on the surface and particle size in the range of 0.45 ~ 1.79 μm were prepared by distillation-precipitation polymerization in neat acetonitrile in the absence of any stabilizer or additive without stirring and with benzoylperoxide (BPO) as initiator. The comonomer feed ratio has much effect on the morphology and the size of the resultant polymer particles. The SEM images indicated that the copolymer microspheres have spherical shape with smooth surfaces in monodispersity with AN fraction in comonomer feed from 0 to 0.60. The results demonstrated that more functional cyano groups were successfully incorporated into the outer solvent-swollen gel layer of the resultant polymer microspheres with increase AN fraction in comonomer feed. The distillation of a portion of the solvent out of the reaction system during the polymerization was a key problem to avoid the coagulation and afford monodisperse polymer microspheres for the distillation precipitation copolymerization of DVB and AN in acetonitrile.

Key words Distillation-precipitation polymerization, Acrylonitrile, Divinylbenzene, Monodisperse functional polymer microspheres