

·研究简报·

微波辐射分散聚合制备单分散聚苯乙烯-*g*-聚氧乙烯微球*

邓宇巍 徐祖顺** 易昌凤

(湖北大学化学与材料科学学院 湖北 武汉 430062)

关键词 微波辐射, 分散聚合, 大分子单体, 微球

传统乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合等方法可制备高分子微球,但微球表面吸附的表面活性剂或稳定剂,以及表面缺少功能性基团等原因,导致微球应用受到限制.大分子单体技术在制备单分散功能性高分子微球方面具有许多优势,以致近年来备受国内外学者关注^[1].聚氧乙烯 PEO 大分子单体参与 St 的分散聚合中,PEO 大分子单体可与 St 形成 PSt-*g*-PEO 两亲接枝共聚物,制得的 PSt-*g*-PEO 两亲共聚物既是产物也是稳定剂.聚合过程中 PEO 起着稳定分散作用,解决了传统聚合反应中需要添加稳定剂,以及反应完成后脱除稳定剂的麻烦^[2,3].通过含功能基团的大分子单体,可以进行分子设计,在微球表面引入—COOH^[4],—NH^[5],—CHO^[6]等基团,使微球在生物医学等领域中具有更广泛应用.

微波辐射反应有着加热速率快,转化率高,能耗低等优点^[7,8],已应用于聚合反应研究领域^[9-11].我们已经对微波辐射分散聚合制备单分散聚苯乙烯微球进行了研究^[12],但微波辐射大分子单体参与分散聚合制备单分散微球的研究鲜见报道.本文在微波辐射作用下,采用 PEO 大分子单体参与 St 分散聚合,制备单分散 PSt-*g*-PEO 微球.并通过透射电子显微镜(TEM)观察微球的形态结构.利用激光光散射粒度仪(PCS)测得微球平均水合粒径,探讨反应参数对微球粒径的影响.

1 试剂与实验仪器

St,分析纯,减压蒸馏去除阻聚剂后冰箱存放备用;AIBN,化学纯,无水乙醇重结晶处理;聚乙二醇单甲醚(Me-PEG-OH),数均分子量为5000,Sigma-Aldrich公司;对氯甲基苯乙烯(CMSt),纯度为90%,Acros Organics公司;THF,分析纯,CaH₂脱水并减压蒸馏精制后备用;NaH、CH₃CH₂OH、石油醚

均为分析纯试剂;去离子水.三乐-MP650D型微波反应器,频率2450 MHz,输出功率0~650 W可调,南京陵江科技开发有限公司提供.

2 PEO 大分子单体的合成

按照参考文献[13,14]所述的方法合成 PEO 大分子单体.

3 聚苯乙烯-*g*-聚氧乙烯微球的制备

按实验配方(以整个组分质量计)St,9.9%;C₂H₅OH,77.3%;H₂O,11.7%;AIBN,1.0%(占单体 St);PEO 大分子单体,10.0%(占单体 St),加入到装有冷凝管,机械搅拌装置,通氮气口的250 mL圆底三颈烧瓶中,通N₂保护,搅拌1 h使单体和引发剂充分溶解.再以650 W微波辐射1 min,使体系达到引发温度,分别采用130 W和195 W的功率辐射反应1 h,制得PSt-*g*-PEO微球.

4 仪器与表征

得到的 PEO 大分子单体干燥后,溶解于 THF 中,加入大量石油醚使其充分沉淀,过滤回收沉淀物.如此重复多次,最后干燥得到纯化产物.产物以 CDCl₃ 作为溶剂,由核磁共振谱仪(VARIAN INVOA 600,美国瓦里安公司)进行¹H-NMR 表征.

聚合物试样用去离子水稀释后,滴在带有支持膜的铜网上,真空干燥至溶剂挥发完后,通过透射电子显微镜(TEM-100SX,日本日立公司)观察微球形态.

微球平均水合粒径(D_h),由激光光散射粒度仪(Autosize Loc-Fc-963,英国 Malvern 公司)测定.

5 PEO 大分子单体的表征

纯化的 PEO 通过¹H-NMR 表征,结果说明制得的 PEO 结构为 CH₃O—(CH₂CH₂O)—_n

CH₂——CH=CH₂. 根据¹H-NMR 图谱中

$\delta 3.38$ 和 $\delta 4.45$ 两处位移峰, 参照文献[14]所述方法, 计算出 PEO 末端双键的百分含量。

6 聚苯乙烯-*g*-聚氧乙烯微球的结构形态

图 1 为微波辐射条件下, 制得 PSt-*g*-PEO 微球的 TEM 照片。由 TEM 表征说明微球呈规则的球形结构, 且单分散性较好。

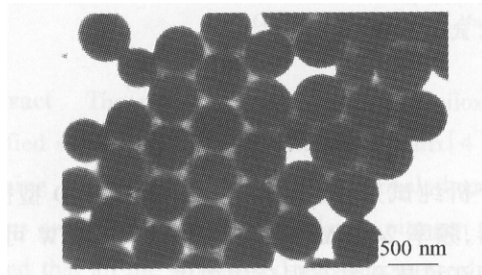


Fig. 1 TEM images of polystyrene-*g*-poly(ethylene oxide) microspheres prepared by microwave irradiation

7 St 浓度的影响

图 2 为微波辐射条件下, St 浓度对微球 D_h 的影响。如图所示, 无论在高辐射功率还是低辐射功率条件下, 当 PEO 大分子单体、AIBN、溶剂的含量一定时, 微球粒径随 St 浓度增加而增大。

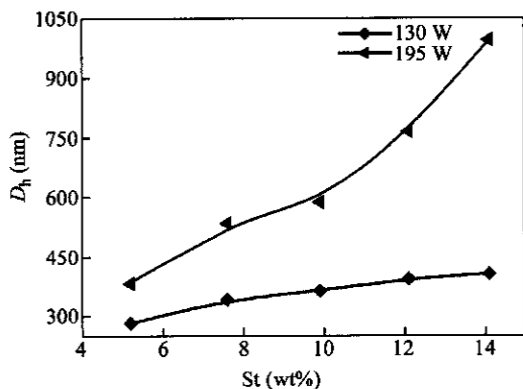


Fig. 2 Effects of St concentration on the sizes of polystyrene-*g*-poly(ethylene oxide) microspheres prepared by microwave irradiation

由于初始 St 浓度的增加, 导致对连续相中形成的 PSt 低聚物和一定聚合度的接枝共聚物的溶解度增加, 使成核的聚合物临界链长增大, 致使成核阶段形成的初级粒子数目减少^[3], 而体系中有足够多的 St 会扩散到粒子内进行聚合增长。同时由于稳定粒子的形成, 要求其表面有足够多的接枝聚合物链来稳定, St 浓度增大, PEO 大分子单体相对量减少, 导致 PEO 对粒子的稳定作用减小, 结果稳定粒子数目减少。所以, 随着单体浓度增加, 微球粒径逐渐增大。

8 PEO 大分子单体浓度的影响

图 3 为微波辐射条件下, PEO 大分子单体浓度改变对微球 D_h 的影响。如图所示, 无论在高辐射功率还是低辐射功率条件下, 当 St、AIBN、溶剂的含量一定时, 微球粒径随 PEO 浓度增加而减小。在微波辐射下, PEO 大分子单体浓度对微球粒径的影响, 与 Chen 等^[13] 常规加热法得到结果一致。随 PEO 大分子单体浓度增加, 形成的接枝共聚物中亲水部分 PEO 含量相对增加, 成核初期能够稳定更多的核颗粒, 使稳定粒子数目增多。同时, 微球表面 PEO 链起到空间稳定作用, 保护微球稳定地分散而不发生凝聚, 所以微球粒径随 PEO 大分子单体浓度增加而减小。

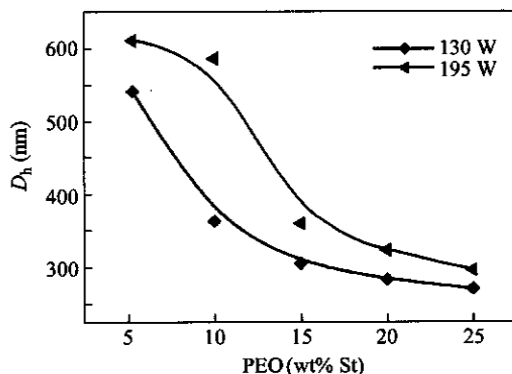


Fig. 3 Effects of PEO macromonomer concentration on the sizes of polystyrene-*g*-poly(ethylene oxide) microspheres prepared by microwave irradiation

9 AIBN 浓度的影响

图 4 为微波辐射条件下, AIBN 浓度对微球 D_h 的影响。如图所示, 无论在高辐射功率还是低辐射功率条件下, 当 St、PEO 大分子单体、溶剂的含量一定时, 微球粒径随 AIBN 浓度增加而增大。由于微波辐射加快了 AIBN 的分解速率^[15], 使其快速分解成自由基, 引发单体进行聚合反应。当 AIBN 浓度增加时, 连续相中形成的 PSt 低聚物以及 PEO 大分子单体与 St 接枝共聚物速率增加, 但由于自由基浓度的增加, 自由基链终止的几率增强, 形成的聚合物分子量减小, 而连续相对其溶解能力增强, 以致成核阶段形成的初级粒子数目减少, 最终微球粒径随 AIBN 浓度增加而增大。这个结果与 Tseng^[16] 和 Chen^[17] 报道的 St 在极性溶剂中分散聚合, 制备的 PSt 微球粒径随引发剂浓度增加而增大的结果相一致。

10 分散介质中水含量的影响

图 5 为微波辐射条件下, 溶剂中水的含量对

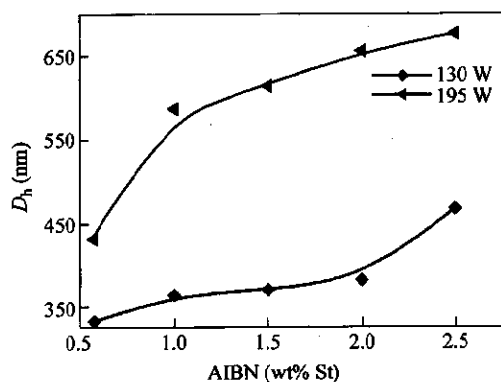


Fig. 4 Effects of AIBN concentration on the sizes of polystyrene-*g*-poly(ethylene oxide) microspheres prepared by microwave irradiation

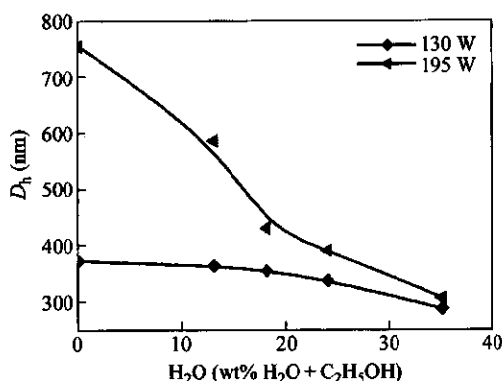


Fig. 5 Effects of H₂O content in the solvent on the sizes of polystyrene-*g*-poly(ethylene oxide) microspheres prepared by microwave irradiation

微球 D_h 的影响. 如图所示, 无论在高辐射功率还是低辐射功率条件下, 当 St、PEO 大分子单体、AIBN 的含量一定时, 微球粒径随溶剂中水含量增加而减少. 当溶剂中水含量增加时, 介质的极性增加, 从而降低了反应介质对非极性聚合物的溶解能力, 导致 PSt 疏水性增强, 共聚物的成核临界聚合度减小, 形成的核颗粒数目增加. 同时, 介质对 PSt 低聚物以及 PEO 大分子单体与 St 接枝共聚物溶解能力减小, 导致这些共聚物易被吸附到粒子表面, 由于空间位阻效应阻碍了粒子间的凝聚^[18], 所以微球粒径随溶剂水含量增加而减小.

11 微波功率的影响

如图 2~5 所示, 相同配方下, 195 W 条件下制备的微球粒径大于 130 W 条件下得到的微球粒径. 由于分散聚合中温度是影响微球粒径大小的一个重要因素. 当不同功率的微波辐射体系时, 反应温度将会不同, 结果影响微球粒径大小.

Chen^[17] 和 Ober 等^[19] 研究常规加热分散聚合表明, 在较高温度下制备的微球粒径要大. 在相同配方下, 195 W 辐射时体系温度要高于 130 W 辐射, 以致高辐射功率和高反应温度会提高 AIBN 分解速率, 结果单位时间内产生的自由基浓度增大, 提高了聚合物链终止几率, 形成的聚合物链分子量减小, 连续相对其溶解能力增强, 导致形成核的临界链长增大, 形成的初级粒子数目减少, 最终使生成的初始粒子粒径增大.

综上所述, 微波辐射 PEO 大分子单体参与 St 分散聚合, 制备出 PSt-*g*-PEO 微球, 微球具有规则球形结构, 呈单分散. 通过 PCS 测得微球 D_h , 探讨反应参数对微球粒径的影响, 结果表明, 相同微波功率下, 微球粒径大小随 St、AIBN 浓度的增加而增大, 随 PEO 大分子单体浓度和分散介质中水含量增加而减小; 195 W 条件下制备的微球粒径大于 130 W 微波功率制备的微球粒径.

REFERENCES

- 1 Zhang Kun(张坤), Ni Zhongbin(倪忠斌), Chen Mingqing(陈明清), Cai Jie(蔡杰), Liu Xiaoya(刘晓亚), Yang Cheng(杨成). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3): 333 ~ 338
- 2 Kawaguchi S, Winnik M A, Ito K. Macromolecules, 1995, 28: 1159 ~ 1166
- 3 Liu J, Gan L M, Chew C H, Quik C H, Gong H, Gan L H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35: 3575 ~ 3583
- 4 Ishizu K, Tahara N. Polymer, 1996, 37: 2853 ~ 2856
- 5 Chen M Q, Kishida A, Akashi M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 2213 ~ 2220
- 6 Xie Xiaofeng(谢晓峰), Fan Xinghe(范星河). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 347 ~ 350
- 7 Palacios J, Valverde C. New Polym Mat, 1996, 5: 93 ~ 101
- 8 Glema S A. Chem Soc Rev, 1997, 26: 233 ~ 238
- 9 Deng Ziwei(邓宇巍), Hu Xiaoxi(胡晓熙), Li Lei(李磊), Yi Changfeng(易昌凤), Xu Zushun(徐祖顺). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2): 293 ~ 296

- 10 Correa R, Gonzalez G, Dougar V. *Polymer*, 1998, 39: 1471 ~ 1474
- 11 Cheng Z P, Zhu X L, Chen G J. *J Polm Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 3823 ~ 3834
- 12 Xu Z S, Deng Z W, Hu X X, Li L, Yi C F. *J Polm Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 2368 ~ 2376
- 13 Chen M Q, Serizawa T, Kishida A, Akashi M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2155 ~ 2166
- 14 Chen Mingqing(陈明清), Liu Xiaoya(刘晓亚), Yang Cheng(杨成), Zhang Ming(张明). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2001, 14(3): 263 ~ 267
- 15 Cheng Z P, Zhu X L, Chen G J, Xu W J, Lu J M. *J Polm Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 3823 ~ 3834
- 16 Tseng C M, Lu Y Y, El Aasser M S, Venderhoff J W. *J Polm Sci, Part A: Polym Chem Ed*, 1986, 24: 2995 ~ 3007
- 17 Chen Y, Yang H W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30: 2765 ~ 2772
- 18 Lacroix-Desmazes P, Guyot A. *Polym Adv Techno*, 1997, 8: 608 ~ 615
- 19 Ober C K, Hair M L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem Ed*, 1987, 25: 1395 ~ 1407

PREPARATION OF MONODISPERSE POLYSTYRENE-*g*-POLY(ETHYLENE OXIDE) MICROSPHERES BY MICROWAVE DISPERSION POLYMERIZATION

DENG Ziwei, XU Zushun, YI Changfeng

(College of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract The dispersion polymerization of St with PEO macromonomer was successfully carried out with microwave irradiation. The morphology of the PSt-*g*-PEO microspheres was characterized by TEM. The results showed that microspheres were spherical in shape with narrow distributions. The effects of St concentration, PEO macromonomer concentration, AIBN concentration, water content in the solvent and microwave power on the sizes of the PSt-*g*-PEO microspheres were investigated by Photon correlation spectroscopy (PCS). Under the same microwave power, the sizes of the microspheres were increased with increasing the initial St concentration and AIBN concentration; when the PEO macromonomer concentration and the water content in the solvent were higher, the smaller microspheres could be prepared. For the same component ratio, the PSt-*g*-PEO microspheres prepared under microwave irradiation of 130 W were smaller than those prepared with irradiation of 195 W.

Key words Microwave irradiation, Dispersion polymerization, Macromonomer, Microsphere