

β 环糊精对苯乙烯无皂乳液聚合的影响*

胡 杰^{1**} 李元杰² 吉海燕¹ 陈正南¹

(¹江苏大学材料学院 镇江 212013) (²山东省科学院新材料研究所 济南 250014)

摘 要 以苯乙烯为单体,过硫酸钾为引发剂,研究了 β 环糊精对无皂乳液聚合反应的影响.结果表明,环糊精的引入可以大大加快反应速度,提高单体转化率,并且反应速度随环糊精加入量的增加而增大.同时,环糊精的引入能够减小制得的聚合物微球的粒度分布,使聚合物微球的粒径大小更加均匀,而对粒径的影响不是很大.动力学分析的结果表明,环糊精可以提高单体的反应活性.当环糊精/单体比例增大到 0.2 时,单体反应活性是空白体系的 3.3 倍.

关键词 环糊精, 聚合反应, 聚合物微球, 动力学

环糊精(CD)是由 6(α), 7(β), 8(γ) 个以 1~4 苷键连接的葡萄糖单元组成的环状多糖.因其来源丰富,价格低廉,并且具有良好的生物相容性和环境友好性,在食品、化妆品、药物输送体系、高效催化剂及物质的分离与富集等多个领域得到广泛应用^[1~5].而最近几年来,环糊精在分子化学领域的应用引起了广泛的重视. Rimmer^[6,7] 和 Glockner^[8] 等报道了在环糊精存在下,甲基丙烯酸酯的乳液聚合反应.发现环糊精的存在可以大大的提高丙烯酸酯类单体的聚合反应速度和单体的最终转化率.而这样的结果对于通常较为费时的聚合反应,特别是在大规模的工业生产中,无疑是很受欢迎的.因此,环糊精在聚合过程中扮演了什么角色,引起了众多研究者的兴趣. Ritter 等^[9] 研究了环糊精在甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸酰胺共聚中的作用.而 Bernhardt 等^[10] 则讨论了在环糊精存在下,丙烯酸酯类单体的侧基对自由基聚合的影响.现已知道,这种新型的由环糊精介导的聚合方法与传统的乳液聚合等有很大的不同,很多的聚合参数,如竞聚率^[11]、初始聚合速度^[10]、链转移常数^[8]等,在环糊精存在下通常会发生很大的改变.

然而,目前国外的研究多集中在(甲基)丙烯酸酯类单体的聚合上,苯乙烯类单体研究得相对较少^[12~15].此外,目前的研究基本上都还停留在定性理解上,还很少有人从动力学的角度对环糊精在聚合中的作用进行较为定量的研究.而国内对环糊精的研究主要集中在药物输送体系、高效催化剂及分子的识别、分离与富集等方面,对环糊

精在分子合成中作用的研究还处于起步阶段.近两年来,我们对环糊精在聚合反应中的优良作用进行了一些初步探讨^[16,17].但是,通常的乳液聚合中,表面活性剂的存在对研究环糊精在聚合过程中的作用有较大的干扰.因此,本文以苯乙烯为单体,过硫酸钾为引发剂,不加入任何表面活性剂,研究了 β 环糊精对无皂乳液聚合速度、单体转化率、聚合物微球粒径和粒度分布的影响,同时从动力学角度对环糊精在聚合过程中的作用机理进行了分析.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯(St,分析纯,汕头市西陇化工厂);过硫酸钾($K_2S_2O_8$,分析纯,天津市东方化工厂); β 环糊精(β -CD,化学纯,上海化学试剂公司);试验用水为三次重蒸水.其中苯乙烯经减压蒸馏后使用,其它试剂直接使用.

1.2 实验方法

将不同用量的环糊精(0.25 g, 0.50 g, 1.00 g)溶于 50 g 蒸馏水中,投入装有温度计、搅拌器及回流冷凝器的四口烧瓶中,开动搅拌,依次向体系中加入,苯乙烯单体 5.0 g,及过硫酸钾 0.06 g.通入 N_2 排空 20 min,然后在 80℃ 下反应 8 h.空白参照样的合成与上述的反应步骤一样,只是体系中没有引入环糊精.反应结束后收集产品,得到的乳液分别用乙醇和蒸馏水清洗、离心两次后进行粒径检测.

1.3 单体转化率的检测

在特定的时间,从反应混合物中吸出一定量的样品,放入加有阻聚剂的小瓶中,并置于冷水中冷却,使之停止反应,然后放入真空烘箱中先在 45℃ 干燥 8 h,再升温到 70℃ 烘至恒重.用重量法确定出单体的转化率^[18],每一个点重复 3 次取平均值.

1.4 粒径大小及粒度分布的检测

得到的聚合物乳液分别用乙醇和蒸馏水清洗、离心两次后,以激光衍射粒度分析仪(Malvern Mastersizer 2000 型,英国马尔文仪器有限公司)对微球的粒径及粒度分布进行检测.其中,横坐标表示粒径的大小,而纵坐标则反映了聚合物粒子处于某一粒径时的百分数.

2 结果与讨论

2.1 环糊精的加入对反应速度及转化率的影响

在没有加入环糊精的苯乙烯无皂乳液聚合中,反应开始后的 8~10 min,可以观察到有蓝色乳光出现.而当反应体系中加入环糊精后,5 min 内就可观察到蓝色乳光.而且体系中环糊精加入的量越多,体系呈现白色乳状浑浊的现象越快.由此现象可以定性地说明加入环糊精后,聚合反应的速度加快.

为了定量的对环糊精对聚合反应的影响做出判断,我们向反应体系加入了不同量的环糊精,来考察其对反应速度及单体最终转化率的影响.从图 1 可以看出,随着环糊精的加入,聚合反应速度明显加快,而且随着环糊精加入量的增加,反应速度的增幅也显著提高.当体系在 80℃ 下反应 5 h 后,加入了 1.0 g 环糊精的反应体系的单体转化率已经达到 95% 以上,基本上已反应完全,比同一时间下没有加入环糊精的空白样的单体转化率(60.3%)提高了近 40%.而且延长空白参照样反应时间至 8 h,仍然没有反应完全,单体转化率不超过 75%.由此可以看出,环糊精的这种加速效应是很显著的.对于通常费时的高分子聚合反应而言,这种作用十分可贵.

2.2 环糊精对聚合物微球的粒径及粒度分布的影响

如图 2 所示,加入环糊精后,聚合物微球的粒径有所增大.但随着环糊精加入量的增加,粒径增大的趋势很快缓和.体系中加入 1.0 g 环糊精与加入 0.5 g 环糊精的粒径大小相差无几.然而,非常

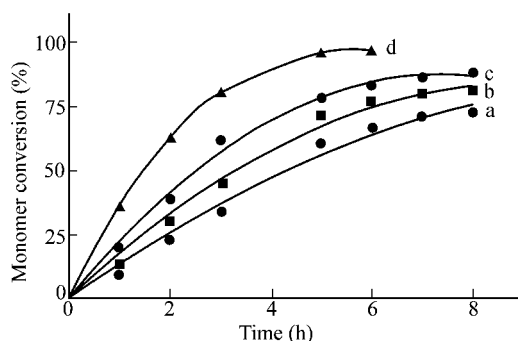


Fig. 1 Monomer conversion as a function of time in the presence of different amount of CD

a) 0 g; b) 0.25 g; c) 0.5 g; d) 1.0 g

可喜的是,环糊精的加入可以使聚合物微球的粒度分布更加均匀.从图 3 可以看出,当体系中没有环糊精加入时,聚合物微球的粒度分布甚至不呈正态分布,有一肩峰出现.当加入少量环糊精后,肩峰消失.但此时的粒度分布仍然较宽.随着环糊精加入量的增加,聚合物微球的大小越来越均匀.当加入 0.5 g 环糊精后,其粒度分布已近于单分散了,但继续增加环糊精,粒度分布均匀性没有明显变化.另外一个值得注意的现象是加入环糊精后,乳液的存放稳定性也得到了较大的提高.没有加入环糊精时,存放 1~2 周后,乳液中就开始有沉降物出现;而引入了环糊精的体系存放 1 个月后仍然呈现良好的分散性.根据表面活性剂的稳定作用机理(熵机理或静电作用),很难想象环糊精这样不带任何电荷的刚性环状分子可以起到稳定剂的作用而使制备得到的粒子更加均匀,同时稳定乳液.对于环糊精的这种效应,有研究者^[7]认为是在聚合过程中,环糊精没有完全从聚合物链上脱落下来,有小部分环糊精仍然与聚合物链复合在一起,形成了类似与表面活性剂的两亲分子,一端是疏水的聚合物分子,另一端是环糊精亲水外壁.而正是这些两亲分子的出现使聚合物粒子的粒径分布更为均匀.

2.3 环糊精存在下聚合反应的动力学

根据动力学原理分析自由基聚合反应过程,可以得到下面的关系式^[16]:

$$\frac{dx}{dt} = k_p [M] \left(\frac{v_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

x 为单体转化率; t 为反应时间; k_p 为反应速率常数; $[M]$ 为单体浓度; v_i 为链引发速度; k_t 为链终止速度常数.无论体系中是否含有环糊精,都可以得到类似的关系式.已经知道,与链增长相比,

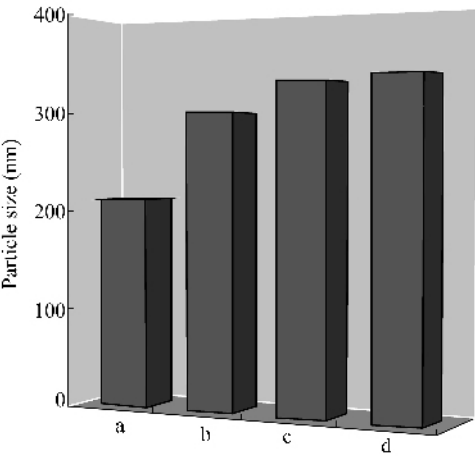


Fig. 2 Polymer particle size in the presence of different amount of β -CD
a) 0 g ; b) 0.25 g ; c) 0.5 g ; d) 1.0 g

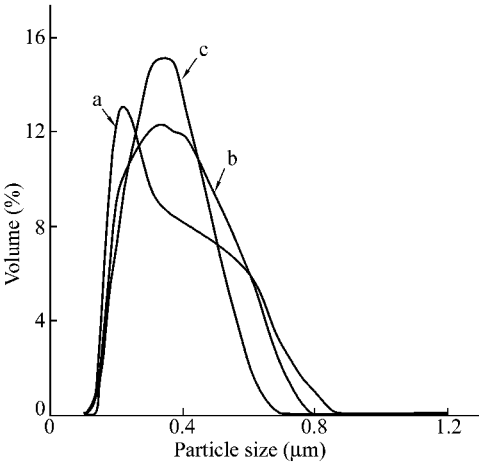


Fig. 3 Particle size distribution of polystyrene in the presence of different amount of cyclodextrin
a) 0.00 g ; b) 0.25 g ; c) 0.50 g

链引发和链终止对单体的消耗是很有限的， k_p 和 $[M]$ 值的大小是决定单体转化率的主要因素。因此，将反应体系中有、无环糊精存在得到的两个类似的关系式联合起来，可以得到：

$$\frac{dx^{CD}}{dx^B} = \frac{k_p^{CD} [M]^{CD}}{K_p^B [M]^B}$$

(2)

其中，上标 CD 和 B 分别代表了环糊精存在下及没有环糊精存在时的聚合反应。定义一个新的参数 A_r ：

$$A_r \equiv \frac{k_p^{CD}}{k_p^B}$$

(3)

可以知道，当温度恒定时， A_r 是一个常数。在对比的情况下， A_r 反映了环糊精存在时与没有环糊精存在时，单体的相对表观反应活性。显然，这个相对表观反应活性，是指由于环糊精的存在，造成了反应场所的单体浓度、粒子数和自由基数等的变化，从而引起的反应速率的改变。

联合关系式(2)和(3)，经过变换处理，可以得到：

$$\frac{dx_{ti}^{CD}}{(1-x_{ti}^{CD})} = A_r \frac{dx_{ti}^B}{(1-x_{ti}^B)}$$

(4)

x_{ti} 为某一给定时间下的单体转化率。

上式积分可得：

$$\ln(1-x_{ti}^{CD}) = A_r \ln(1-x_{ti}^B)$$

(5)

明显的，两个体系的单体转化率都与单体表观活性密切相关。 A_r 值可由 $[\ln(1-x^{CD})]$ 对 $[\ln(1-x^B)]$ 作图求得，计算结果列于表 1 中。

Table 1 Effect of CD on the monomer reactivity	
CD (g)/Styrene (g)	A_r
0	1
0.05	1.30
0.1	1.65
0.2	3.33

从表 1 可以看出，环糊精的加入对单体的表观反应活性产生了很明显的影 响。环糊精/单体质量比为 0.05 时，单体反应活性增加了 30%。随着环糊精加入量的增加，单体反应活性也随之上升。当环糊精/单体比例增大到 0.2 时，单体反应活性是没有加入环糊精体系的 3.3 倍。这可能就是环糊精可使聚合反应速度提高的原因。

REFERENCES

1 Krieg M,Breytenbach J C,Keizer K. J Memb Sci,2000,164 177 ~ 185

2 Debonne A,Vervaeet C,Remon J P. Eur J Pharm Biopharm,2002,54 343 ~ 348

3 Karlson L,Thuresson K,Lindman B. Carbohydr Polym,2002,50 219 ~ 226

4 Thomas B B,Wang X J,Mark L B. Environ Sci Technol,1999,33 764 ~ 770

5 Gregorio G. Bioresour Technol,2003,90 193 ~ 198

6 Rimmer S,Tattersall P. Polymer,1999,40 5729 ~ 5731

7 Rimmer S,Tattersall P. Polymer,1999,40 6673 ~ 6677

- 8 Glockner P, Metz N, Ritte H. *Macromolecules*, 2000, 33: 4288 ~ 4290
- 9 Ritter H, Barac S S, Stein P. *Macromolecules*, 2003, 36: 318 ~ 322
- 10 Bernhardt S, Glockner P, Theis A. *Macromolecules*, 2001, 34: 1647 ~ 1649
- 11 Gkicjber P, Ritter H. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 602 ~ 608
- 12 Tamer U, Mariana R, Tonelli A E. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1382 ~ 1386
- 13 Storsberg J, Glockner P, Eigner M, Schnoller U, Ritter H, Voit B, Nuyken O. *Designed Monomers and Polymers*, 2001, 4: 9 ~ 17
- 14 Gloeckner P, Metz N, Ritter H. *Macromolecules*, 2000, 33: 4288 ~ 4290
- 15 Storsberg J, Aert H V, Roost C V, Ritter H. *Macromolecules*, 2003, 36: 50 ~ 53
- 16 Li S J, Hu, J, Liu B L, Li H. *Polymer*, 2004, 45: 1511 ~ 1516
- 17 Hu J, Li S J, Liu B L, Wang D Q. *J Polym Mater*, 2005, 22: 213 ~ 218
- 18 Busci A, Forcada J, Gibanel S, Heroguez V, Fontanille M, Gnanou Y. *Macromolecules*, 1998, 31: 2087 ~ 2097

EFFECT OF β -CYCLODEXTRIN ON SOAP-FREE EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

HU Jie¹, LI Yuanjie², JI Haiyan¹, CHEN Zhengnan¹

(¹ Department of Polymer Materials, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

(² Institute of New Materials, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014)

Abstract Cyclodextrins (CD), characterized by their biocompatibility, environmental amity, and low price, have been used in many fields. In recent years, their application in polymer chemistry attracts great attention. In this paper, using styrene as monomer, $K_2S_2O_8$ as initiator, we investigated the influence of β -CD on the soap-free emulsion polymerization of styrene. It is found that the addition of β -CD can greatly accelerate the polymerization, and increase the monomer conversion. With increase of the amount of CD, the reaction rate also increases. After 5 h, the monomer conversion, in absence of CD, is only 60.3%, which is much lower than that in presence of 1.0 g CD (90%). The final polymer particle-size distribution was more uniform than that without β -CD. The kinetic analysis indicated that β -CD could increase the monomer relative reactivity. AS the ratio of CD/monomer reaches 0.2, the monomer relative reactivity is more than 3 times of that in absence of CD.

Key words Cyclodextrins, Polymerization, Polymer particles, Kinetics