

分散聚合与水热处理相结合制备单分散 聚苯乙烯微球的研究^{*}

万 贤 徐 军 郭宝华 谢续明^{**}

(清华大学化工系 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 将分散聚合与水热处理相结合,以聚乙烯醇为稳定剂,以乙醇和水为分散介质,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯为交联剂,一步法成功制备得到不同粒径的单分散交联聚苯乙烯微球.以乙醇/水的比例为 50/50 的反应体系为基础,研究了聚乙烯醇类型和含量,有机相含量,引发剂浓度,以及水热釜填充量等对所制备的微球形貌的影响,发现聚乙烯醇类稳定剂的分子量的降低和含量的增多倾向于生成黏连的微球;在有交联剂的条件,不含稳定剂的体系仍能够得到单分散的交联 PS 微球;有机相含量的增加会导致微球呈现多分散性;而体系中引发剂的含量和反应液在水热釜中的填充量对微球的形貌影响不大.进一步针对水热法的特点分析探讨了一步法成功制备单分散的交联聚苯乙烯微球的原因及其机理.

关键词 分散聚合, 水热处理, 单分散, 聚苯乙烯微球

单分散微球有很多优秀的特性,吸附性强、比表面积大、表面反应能力强、凝聚作用大,在生物化学、分析化学、标准计量、免疫医学等高新技术领域中具有广泛的用途^[1~3]. 因此,在 1955 年 Vanderhoff 和 Brodford^[4] 的研究论文发表后,聚合物单分散微球就成为功能高分子材料研究的新热门领域. 分散聚合法^[5] 是较为通用的制备单分散微球的方法,能够简单有效地制备 0.1 ~ 10 μm 范围单分散聚合物微球. 分散聚合的特点是在反应之初,溶解在分散介质中的单体、稳定剂和引发剂形成均相透明的溶液^[6],通过聚合生成不溶于溶剂的聚合物,在稳定剂作用下获得单分散的微球分散液. 而通常认为在反应初期无法形成均相溶液的体系则无法得到单分散的聚合物微球,只能得到凝胶状的聚合物^[7]. Jiang 等^[7] 在甲醇/水的比例在 70/30, 65/35 和 60/40 时获得单分散的聚甲基丙烯酸酯微球,而当甲醇/水为 50/50 时仅仅得到凝聚成块的产物,应该是溶液不均匀所致. 一般情况下,当乙醇/水比例低于 60/40 时,难以将苯乙烯分散在体系中得到均相的混合溶液,反应后将无法获得单分散微球. 尤其是交联的单分散聚合物微球更难以在一步法分散聚合中获得. Tseng 等^[8] 研究了以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)

为稳定剂,乙醇为溶剂的苯乙烯的分散聚合,如果交联剂二乙烯基苯(DVB)的加入量超过 0.3 wt%,由于交联剂的加入提高了苯乙烯的聚合速度和成核速度,体系将产生畸形粒子,聚并现象或者导致微球尺寸分布变宽. Thomson 等^[9] 报道一步分散聚合时, DVB 的加入量不能超过 0.4 wt%,但是当在分散介质中加入少量甲苯时, DVB 的加入量就可以增加到 0.6 wt%,虽然这个值并不算太高,但已经是增加了不少. Choi 等^[10] 报道了以异丙醇为分散介质制备交联的 PS 微球时,交联剂的加入量可提高到 0.75 wt%,如果加入适量甲苯,可使 DVB 的加入量增加到 1.5 wt%.

在密闭反应器(水热釜)中,采用水或者溶剂溶液作为分散介质,通过对反应器加热(产生高压)或者加压来进行的反应叫做水热或者溶剂热反应. 水热法在体系内部形成了一个相对高温、高压的反应环境,能够在常压条件下难溶或不溶的物质溶解,或者重结晶,从而进行无机合成与材料制备^[11~13]. 在高温高压水热体系中反应介质-水的物理化学性质发生的变化主要体现在离子积变高、黏度降低,表面张力降低、介电常数变低、溶剂极化度降低和蒸汽压变高等方面^[14].

根据以上结果,本研究拟以乙醇和水为分散

^{*} 2012-05-15 收稿, 2012-06-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073087)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@tsinghua.edu.cn

介质,聚乙烯醇(PVA)为稳定剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为交联剂,采用分散聚合与水热反应相结合的方法制备单分散的聚苯乙烯微球。首先我们在各种不同乙醇/水比例条件下,尝试制备单分散的聚苯乙烯微球;然后将分散剂乙醇/水的比例固定,对不同稳定剂种类和含量,不同有机相含量,不同引发剂浓度,不同水热釜填充量下反应对微球粒径及分布的影响进行研究,以期扩展传统分散聚合的分散介质范围,在得到粒径可控范围大的聚苯乙烯微球的同时,理解该方法制备聚合物单分散微球的机理,为更好地进行单分散聚合物微球的制备奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

苯乙烯(Styrene,St),北京益利精细化学品有限公司。重蒸后置于冰箱中备用。偶氮二异丁腈(azobisisobutyronitrile,AIBN),上海试四赫维化工有限公司。经乙醇重结晶2次后室温真空干燥备用。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol-1788,MW $7 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$,水解度 $(88 \pm 2)\%$),阿拉丁试剂有限公司。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol-0486,MW $1.49 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$,水解度 $85\% \sim 87\%$),北京有机化工厂。乙醇(ethanol,ET),北京北化精细化学品有限责任公司,分析纯。去离子水(H_2O),北京江川环境工程技术有限责任公司。三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate,TMPTA),天津市天骄化工有限公司。

1.2 交联聚苯乙烯(PS)微球的制备

分散相的制备是将1.4 mL苯乙烯和0.0375 g AIBN(含量3 wt%)混合均匀,需要添加交联剂的部分将0.025 g TMPTA(2 wt%)添加入前述液相混合均匀。

分散介质的制备是将乙醇与水分别以各种体积比配好,总量为40 mL,然后将0.4 g所需稳定剂溶解在乙醇与水的混合溶剂中形成1 wt%的稳定剂溶液。

微球的制备是首先在常温下,通过高剪切分散乳化机的作用使配好的分散相分散在分散介质中,将所得液体转移至水热釜中,在烘箱中在80℃下反应12 h。将反应得到的交联PS微球分散液离心分层,用去离子水多次冲洗即可得到交联PS微球。

1.3 交联PS微球的表征

扫描电镜(scanning electron microscope, SEM),仪器型号为JEOL JSM 7401,将样品用导电胶贴在样品台上,喷金后观察,加速电压为1 kV。采用SEM的图像和ALV公司DLS/SLS-5022F型静态/动态激光光散射仪对粒径进行测试,以二者一致的平均粒径为结果。

2 结果与讨论

2.1 醇/水比对交联PS微球形貌和尺寸的影响

图1显示交联PS微球在不同醇水比下的形貌变化。可以看到,PS微球的形貌在PVA-1788为稳定剂,交联剂为2%时,尽管醇/水比大幅度变化,均保持了单分散球形,没有发生团聚和变形。激光光散射的测试结果也表明粒子的多分散系数(PDI)均在0.1左右。PS微球的粒径随着分散介质中水含量的增大而显著减小,当醇/水比为10/90时,微球粒径仅为160 nm。这是因为分散介质为醇/水体系时,由于水的极性较大^[15],是聚合物链的不良溶剂,随着分散介质中水的比例增加,反应介质的极性变大,分散介质中溶解的齐聚物临界链长变小。在增长过程中,粒子捕捉的聚合物链变短,因此所得PS微球的粒径随着水含量的增加而减小^[16]。需要关注的是,在通常分散聚合时,当乙醇/水比例低于60/40时,苯乙烯难以在分散剂体系中形成均相溶液,反应后将无法获得单分散微球的情况相比,而本反应即使在水含量较高(如醇/水为10/90)的情况下,仍得到了单分散小粒径的微球,扩大了微球的粒径变化范围。也就是说采用水热与分散聚合相结合的方法能够简单的一步制备得到单分散的交联聚苯乙烯微球。

我们推测,本实验所采用的分散聚合与水热反应相结合的方法,由于其高温和高压的条件,可以使反应介质-水的物理化学性质发生的变化,主要体现在离子积变高、粘度降低,表面张力降低、介电常数变低、溶剂极化度降低和蒸汽压变高等方面^[14]。因此水热条件下,即使分散介质的醇水比较小时也能够获得粒径较小且单分散的交联PS微球的原因是由于较大范围地改变了分散介质的极性所致。即与通常的分散聚合相比,由于水热釜能够在醇水混合溶剂的沸点以上进行,同时体系内的高压能够增加分散介质的溶解性,因此能够扩大进行分散聚合的醇水比范围。需要注意的是在本体系中,所制得的交联PS微球在交联剂

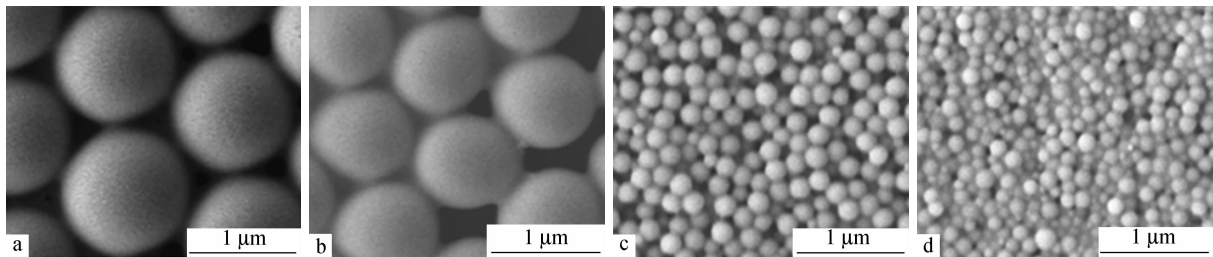


Fig. 1 SEM images of PS particles with 2 wt% crosslinking agent obtained from dispersion polymerization under hydrothermal process using PVA-1788 as stabilizer at 80℃ with different ethanol/water ratios: (a) 70/30, (b) 50/50, (c) 30/70 and (d) 10/90 (Particle diameters: (a) 1100 nm, (b) 900 nm, (c) 230 nm and (d) 160 nm)

的添加量为 2 wt% 时仍保持了较高的单分散性. 我们推测这是由于水热反应中的分散聚合能够在高于分散介质乙醇和水的混合溶剂的沸点以上进行,从而使反应速度加快,降低了粒子之间相互黏连的机会所致.

2.2 稳定剂分子量及浓度对交联 PS 微球形貌和尺寸的影响

以乙醇/水的比例为 50/50 的聚合体系作为研究对象,保持其它条件和稳定剂含量 1 wt% 不变,分别使用 PVA-1788 和 PVA-0486 作为稳定剂进行了交联 PS 微球的制备. 从图 2(a) 到 2(b),

随着稳定剂分子量的变小,由于相同质量下的摩尔数增多,获得的单颗微球粒径呈现出减小的趋势,而且微球从单分散到相互黏连的微球转变. 以 PVA-1788 为稳定剂的体系得到了单分散的交联 PS 微球(图 2(a)). 由于 PVA-0486 的分子量较低,因此同样的质量下的稳定剂摩尔数较多,能够形成更小粒径的聚合物颗粒,此时聚合物颗粒的表面张力较大,易于互相聚并,由于稳定剂的稳定性不够,则容易发生聚并黏连的现象,因此形成了相互黏连的聚合物微球(图 2(b)).

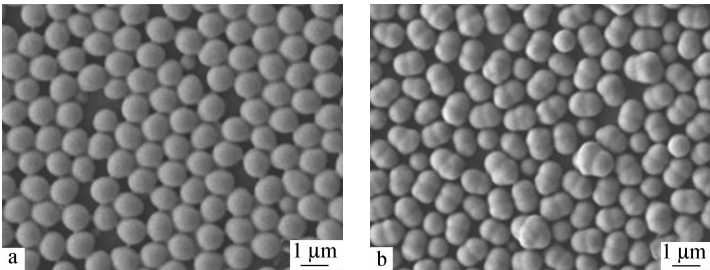


Fig. 2 SEM images of PS particles with different stabilizers: (a) PVA-1788 1 wt% and (b) PVA-0486 1 wt%

对于同样的体系,保持稳定剂 PVA-1788 不变,通过改变稳定剂的含量进行交联 PS 微球的制备,稳定剂的添加量分别为 0 wt% , 1 wt% 和 2 wt%. 从图 3 中可以看出,随着稳定剂量的增多,微球逐渐从开始的光滑球形向相互黏连的球体转

变. 需要指出的是即使未添加稳定剂,仍然得到单分散的交联 PS 微球,然而,在同样没有稳定剂的情况下,实验发现如果体系中没有交联剂的加入,则无法获得 PS 微球. 这是由于在水热环境中,有交联剂存在时,其反应迅速导致体系对稳定剂的

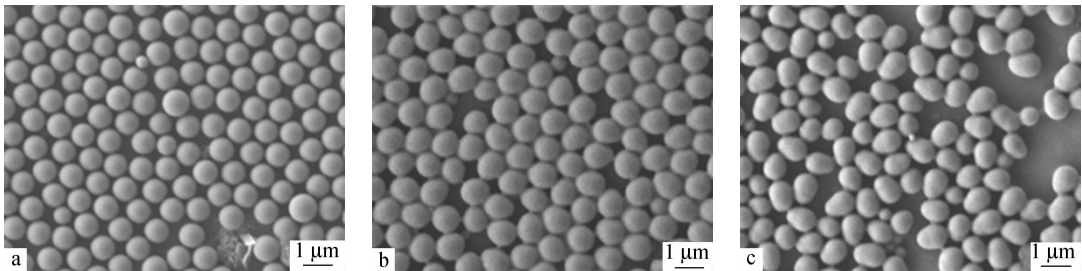


Fig. 3 SEM images of PS particles with different concentrations of PVA-1788: (a) 0% , (b)1% and (c)2%

依赖性减小. 图 3(c) 中相互黏连的现象与图 2 中使用分子量小的 PVA-0486 时出现较为明显的黏连结构相吻合, 源于稳定剂对于较小粒径微球的稳定性不够.

我们还以 PVA-0486 为稳定剂(图 4), 对比了 PVA-0486 含量为 0.5 wt%, 1 wt%, 和 2 wt% 的质量含量对交联 PS 微球形貌的影响. 随着 PVA-0486 含量的增加, PS 微球在 PVA-0486 含量为 0.5 wt% 时, 先是出现了不均匀的微球结构, 即微球是由一个大球和一个小球连接而成(图 4(a)), 在 PVA-0486 含量为 1 wt% 的时候, 形成了比较均匀的较小的两球或多球结构(图 4(b)), 随着 PVA-0486 含量增加到了 2 wt% (图 4(c)),

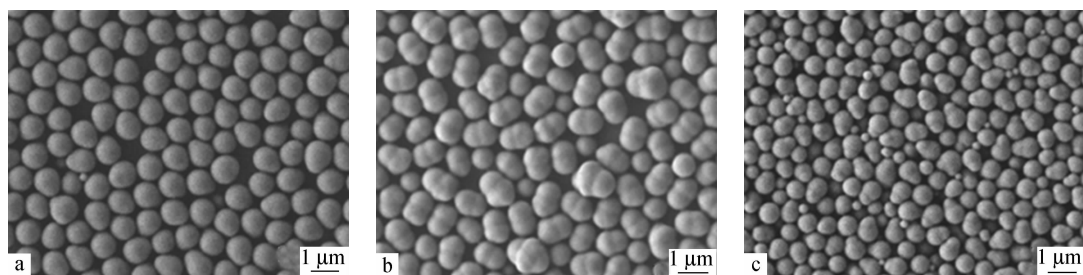


Fig. 4 SEM images of PS particles with different concentrations of PVA-0486: (a) 0.5%, (b) 1% and (c) 2%

2.3 有机相含量对交联 PS 微球形貌和尺寸的影响

以乙醇/水为 50/50 的体系为基础, 保持稳定剂 PVA-1788 的含量 1 wt% 不变, 保持体系中有机相(苯乙烯, AIBN 和 TMPTA)的比例不变, 改变有机相在体系中的含量分别为 0.25, 0.75, 1.5, 2.25, 3, 4.5, 6, 7.5, 9 mL, 水热釜反应液的总含量为 40 mL. 观察有机相含量的改变对交联 PS 微球形貌的影响. 图 5 为有机相含量不同时制备的 PS 微球 SEM 图, 微球的粒径分别为图 5(a) 0.50 μm , 图 5(b) 0.75 μm , 图 5(c) 1.00 μm , 有机相含量高于 2.25 mL 之后的交联 PS 微球呈多分散性. 可以看出, 图中微球的粒径随着有机相含量的增加而变大, 均匀度则随着有机相含量的增加先逐渐均匀后变得多分散. Stover^[17] 以聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂, 在乙腈或乙醇溶剂中用分散聚合制备聚二乙烯基苯微球时, 发现有机相含量的增加可导致聚合物微球的粒径随之增加, 同时导致微球粒径分布变宽. 本体系中, 由于开始时有机相含量较少, 粒子在增长过程中捕捉到的预聚物链也较少, 程度也不一致, 因而出现了粒径较小和非单分散的情况, 而随着有机相的增加, PS 微球

微球的粒径更小, 形貌更像(图 4(a))中的结构. 从图中我们可以看出随着 PVA-0486 的含量的增加, 所得交联 PS 微球的粒径是不断减小的, 但是由于 PVA-0486 的分子量较低, 稳定性较差, 因而不能够很好的起到隔离粒子的作用, 故而产生了粒子之间的黏连, 出现了由一个或者多个小粒径的交联 PS 微球黏连而成的微粒. 而同时需要注意的是由于 PVA-0486 的分子量低于 PVA-1788 的分子量, 所以 PVA-0486 的稳定性较低, 在含量为 0.5% 时已经出现了多个微球黏连的现象. 因而, 聚乙烯醇稳定剂的分子量以及含量对形成单分散光滑交联 PS 微球有较大影响.

的粒径自然相应增加. 而当有机相进一步增加时, 由于稳定剂量一定, 过多的有机相不能在介质中均匀分散, 因而出现了交联 PS 微球粒径呈现多分散的情况.

2.4 引发剂浓度对交联 PS 微球形貌和尺寸的影响

以乙醇/水比为 50/50 的体系为基础, 保持稳定剂 PVA-1788 的含量 1 wt% 不变, 在不同引发剂浓度时制备的微球的 SEM 图如图 6 所示. 从图中可以看出, 引发剂的含量增多对 PS 微球粒径尺寸和分布的影响不大. Tseng^[8] 和 Thomson^[18] 称在分散聚合中引发剂浓度的提高可导致聚合物粒子粒径的增加. 引发剂浓度的增加使反应初期产生的自由基数目增多, 同时就加大了消耗苯乙烯的速度, 从而加快初始形成核的聚并速度, 那么就会使稳定的核的尺寸增加. 本体系中粒径对引发剂的依赖程度较小, 也说明了 PVA-1788 的稳定性较强, 能够及时使核稳定, 减少核与核之间聚并的可能.

我们同样将乙醇/水比固定为 50/50, 保持稳定剂 PVA-1788 的含量为 1 wt% 的不变条件下, 考察了不同的水热釜填充量对微球形貌的影响. 分

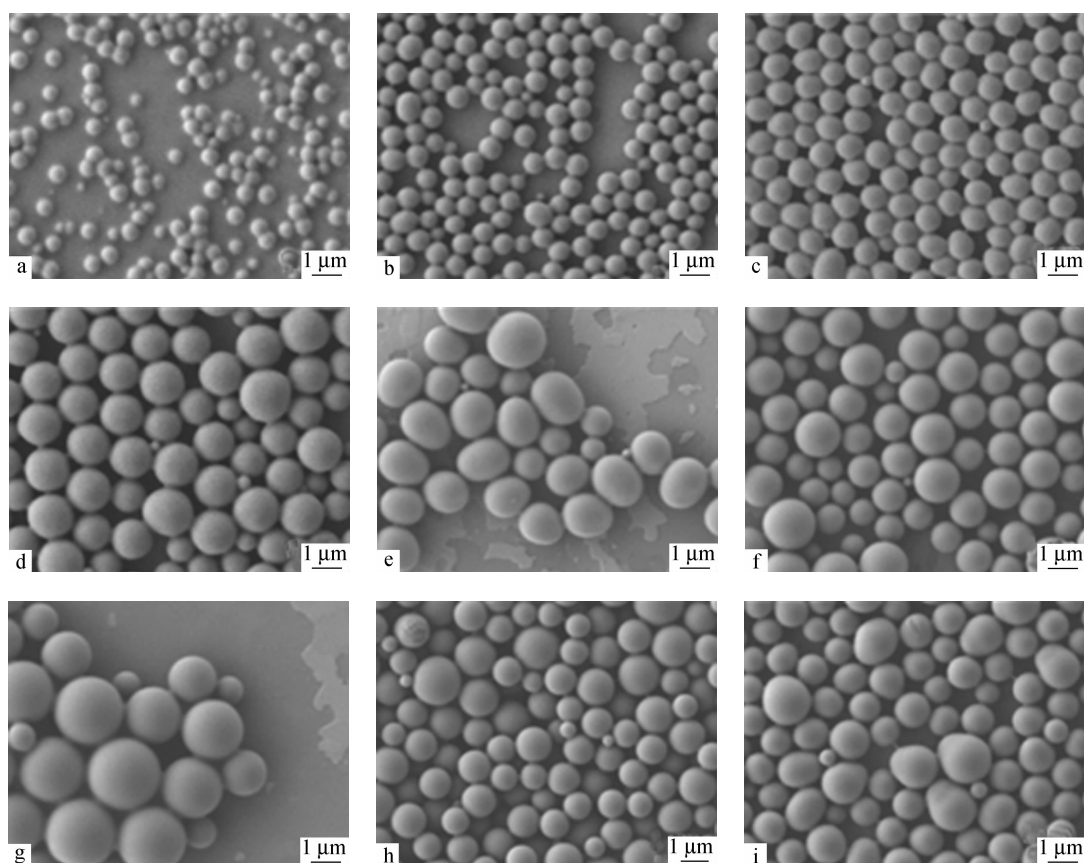


Fig. 5 SEM images of PS particles with different organic phase contents: (a) 0.25 mL, (b) 0.75 mL, (c) 1.5 mL, (d) 2.25 mL, (e) 3 mL, (f) 4.5 mL, (g) 6 mL, (h) 7.5 mL and (i) 9 mL

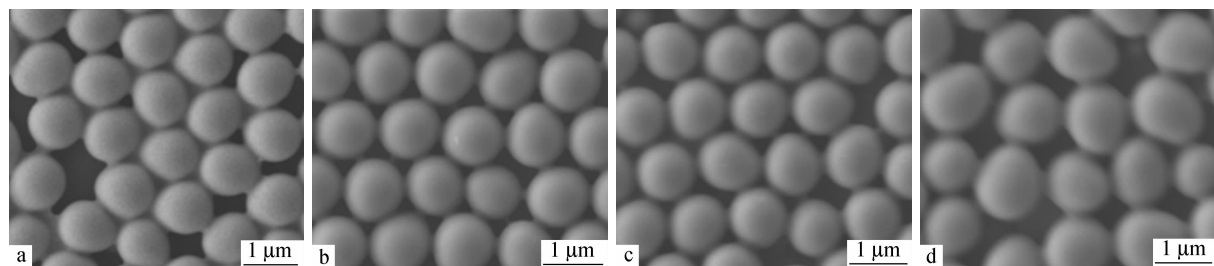


Fig. 6 SEM images of PS particles with different concentrations of initiator: (a) 3 wt%, (b) 4 wt%, (c) 5 wt% and (d) 6 wt%

别选择 10%、30%、50%、70% 和 80% 的填充量进行实验,结果表明水热釜的填充量对最终微球的形貌基本没有影响.这说明在此反应温度下,体系内的压力随着填充量的改变变化不大.

3 结论

本文以苯乙烯为聚合单体,乙醇和水为分散介质,通过在分散聚合中引入水热处理过程,对单分散交联 PS 微球的制备进行了研究,由于水热法能够在高于混合溶剂沸点的条件下进行,提高分散介质的溶解度,并降低分散介质极性,因此能够在交联剂为 2 wt% 的高添加下,在较宽的醇/水的范围

内均得到单分散交联 PS 微球.以分散介质中的醇水比为 50/50 为基础,进一步分析了稳定剂类型和用量对微球形貌的影响,发现聚乙烯醇类稳定剂的分子量的降低和含量的增多倾向于生成黏连的微球;在有交联剂的条件下,由于水热处理的高温高压下交联剂的迅速反应使得体系在没有稳定剂时仍能够得到单分散交联的 PS 微球.通过改变体系中有有机相的含量发现有机相量的增加会导致微球呈现多分散性;而体系中引发剂的含量对微球的形貌影响不大.将分散聚合与水热处理相结合进行单分散聚合物微球的制备,不仅能够扩展分散聚合的分散介质的极性范围,而且也能为水热法在高分子

微球制备上的应用提供了基础.

REFERENCES

1 Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R, Nilsen T N, Mark P C, Hornes E, Olsvik O. Prog Polym Sci, 1992, 17(1) : 87 ~ 161

2 Ishizu K, Tanaka H, Saito R, Maruyama T, Yamamoto T. Polymer, 1996, 37(5) : 863 ~ 867

3 Thomas P A, Padmaja T, Kulkarni M G. J Controlled Release, 1997, 43(2-3) : 273 ~ 281

4 Bradford E B, Vanderhoff J W. J Appl Phys, 1955(26) : 864 ~ 871

5 Xiong Shengdong(熊圣东), Guo Xiaoli(郭小丽), Peng Liang(彭亮). Synthetic Technology and Application(合成技术及应用), 2008, 23(2) : 25 ~ 30

6 Zhao Zhongzhang(赵中璋), Yang Shuming(杨树明), Yang Yanguo(杨彦果). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (1) : 31 ~ 36

7 Jiang S, Sudol E D, Dimonie V L, El-Aasser M S. J Polym Sci Part A-Polym Chem, 2008, 46(11) : 3638 ~ 3647

8 Tseng C M, Lu Y Y, El-aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci Part A-Polymer Chem, 1986, 24(11) : 2995 ~ 3007

9 Thomson B, Rudin A, Lajoie G. J Polym Sci Part A-Polymer Chem, 1995, 33(3) : 345 ~ 357

10 Choi J, Kwak S Y, Kang S, Lee S S, Park M, Lim S, Kim J, Choe C R, Hong S I. J Polym Sci Part A-Polym Chem, 2002, 40(23) : 4368 ~ 4377

11 Zhang Yong(张勇), Wang Youfa(王友法), Yan Yuhua(闫玉华). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2002, 21(3) : 22 ~ 26

12 Yoshimura M. J Mater Res, 1998, 13(4) : 796 ~ 802

13 Miao Hongyan(苗鸿雁), Dong Min(董敏), Ding Changsheng(丁常胜). China Ceramics(中国陶瓷), 2004, 40(4) : 25 ~ 28

14 Shi Erwei(施尔畏), Xia Changtai(夏长泰). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 1996, 11(2) : 193 ~ 206

15 Hu Jie(胡杰), Liu Bailing(刘百玲), Wang Diqiang(汪地强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4) : 540 ~ 543

16 Wu Shaogui(伍绍贵), Liu Bailing(刘白玲). Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences(中国科学院研究生院学报), 2006, 23(3) : 323 ~ 330

17 Li K, Stover H. J Polym Sci Part A-Polym Chem, 1993, 31(10) : 2473 ~ 2479

18 Thomson B, Rudin A, Lajoie G. J Polym Sci Part A-Polym Chem, 1995, 33(3) : 345 ~ 357

PREPARATION OF MONODISPERSE CROSS-LINKED POLYSTYRENE MICROSPHERES BY COMBINING DISPERSION POLYMERIZATION WITH HYDROTHERMAL PROCESS

Xian Wan, Jun Xu, Bao-hua Guo, Xu-ming Xie

(Advanced Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Cross-linked monodisperse polystyrene microspheres were synthesized using one-step method by combining dispersion polymerization with hydrothermal process using styrene as monomer, AIBN as initiator, PVA as stabilizer and ethanol and deionized water as solvent in this paper. The cross-linked monodisperse polystyrene microspheres could be prepared in a large alcohol-water range, even if the crosslinking agent was up to 2 wt%. We focused on the system that the ethanol/water ratio of solvent was fixed at 50/50, to study the effects of stabilizer type and content, organic phase content, initiator concentration and autoclave fill volume on the morphology of the microspheres and size distribution. It was found that the microspheres showed coalescence with decreasing the molecular weight and increasing content of stabilizer. Even without any stabilizers the monodisperse crosslinked PS microspheres could still be prepared when high content crosslink agent was used. The microspheres showed polydispersity gradually with the organic phase increasing. The content of the initiator and the fill volume in the autoclave have little effect on the morphology of the microspheres. And the cause and mechanism of the one-step preparation method of monodisperse crosslinked polystyrene microspheres were also discussed.

Keywords Dispersion polymerization, Hydrothermal process, Monodisperse, PS microspheres