

悬浮聚合制备大尺寸梭形聚苯乙烯粒子新方法 & 机理研究*

陈冬^{1,2,3} 马育红^{2,3} 石艳^{1,3} 杨万泰^{1,2,3**}

(¹化工资源有效利用国家重点实验室 ²碳纤维及功能高分子教育部重点实验室

³北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 利用氢氧化钾对苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(SMA)进行水解,所得中等皂化程度的SMA水解产物(SMAA)在水溶液中具有刚性棒状直链构型;将此特殊结构的大分子作为分散剂用于苯乙烯悬浮聚合,通过控制搅拌速度和油水比,可得到梭形聚苯乙烯粒子;在优化条件下,粒子平均长度6.8 mm,宽度1.4 mm,厚度0.5 mm,长径比约5.0.其可能的机理为,中等皂化程度的刚棒直链型SMAA在聚合物“软粒子”表面能形成难以“回复”的有效保护层,使由剪切形成的变形聚合物“软粒子”在聚合过程中能保持形状和尺寸的稳定,从而得到梭形聚合物粒子.

关键词 苯乙烯-马来酸酐交替共聚物, 高分子表面活性剂, 悬浮聚合, 梭形聚合物粒子

基于热力学稳定性和对称性要求,常规聚合方法,如乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合等制备的聚合物粒子通常为球形粒子,而非球形粒子的制备较难.但是,在实际应用中非球形聚合物粒子有着特殊的优势.与普通球形粒子相比,非球形粒子因其复杂的几何结构往往具有特殊的光学以及流体力学性能,在光学材料^[1]、流体性能调节材料^[2]、生物医学材料^[3]和药物传输^[4]等领域有着广泛的应用前景,使得非球形聚合物粒子的制备迅速成为研究热点^[5,6].目前已经发展了多种成熟的非球形聚合物粒子制备技术,归纳起来主要有以下几种方法:微流体法(microfluidics)^[7-10]、种子聚合法(seeded polymerization)^[11-13]、球形粒子拉伸法(stretching of spherical particles)^[14-16]和模板法(template method)等^[17,18].

微流体法可以制备尺寸为20~1000 μm,且具有良好单分散性的圆盘、椭圆和棒等形状的非球形聚合物粒子,但是制备过程需要特殊的设备,且效率较低.种子聚合法可以制备纳米到微米级的纸屑状、树莓状、雪人状、高尔夫球状、盘状和半球状等复杂形状的聚合物粒子,然而聚合的工艺比较复杂,而且条件控制较为困难.球形粒子拉伸法,粒子大小主要由原始粒子控制,虽然操作简单,拉伸比可调,但所制备的粒子形状为简单的圆

盘状、椭圆状和棒状等.模板法不仅能精确控制所制备粒子形状,还可以控制粒子的尺寸,然而制备过程需要特殊的模板材料.总而言之,目前非球形粒子的制备方法大多具有局限性,制备步骤繁琐产量低,制约了非球形聚合物粒子的大规模生产和应用.因此开发一种步骤简单、效率高并且生产成本较低的非球形粒子制备方法在理论和应用上均具有重要意义.

悬浮聚合是制备大尺寸聚合物微球的常用方法,其微球粒径一般在50~1000 μm之间.悬浮聚合体系属热力学不稳定体系,虽然使用分散稳定剂,搅拌剪切对油相单体的分散和稳定也起着非常重要的作用^[19].引起较大液滴分散的推动力,是作用于液滴的湍流分散力和剪切应力,而抑制液滴分散的阻力(保持液滴稳定),则有界面张力和液滴内的粘性力及液滴间的凝聚力.典型的悬浮聚合体系中,在湍流分散力与分散剂的共同作用下,溶有引发剂的单体以小液滴的形式,在水中形成分散与聚并动态平衡的稳定分散液.随着反应的进行,小液滴逐渐转化为包含单体和聚合物的“软粒子”,分散相黏度随之增大,导致聚并与分散速率的变化,引起粒子间聚并,粒径增长,直至分散相黏度达到足够高,聚并停止,粒径不再增长;聚合在粒子内部进行,后随单体转化率进一

* 庆祝王佛松院士80华诞专稿;2013-01-05收稿,2013-02-04修稿;国家自然科学基金创新研究群体科学基金(基金号51221002)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

步升高,软粒子硬化成固体粒子.因此热力学不稳定的悬浮聚合过程的稳定和最终单个互无粘连固体粒子的形成,取决于3个因素:分散剂种类和用量,搅拌条件和反应体系黏度;或者说,取决于固有的分散剂活性(热力学)和外部的剪切应力(动态的),以及动态的液-软-硬变化速度的平衡和匹配.既然这样,沿着这种“动态过程”线索仔细思考,使我们认为若调制适当,悬浮聚合过程可能成为一种直接制备非球形粒子,如棒状粒子的简单方法.例如,我们可以设想(图1),对于单体浓度较高的悬浮聚合体系,聚合过程中形成的“软粒子”在适当搅拌条件下,由于剪切力作用发生较大的变形但不破碎,粒子的基础尺寸取决于所用表面活性剂的种类和性能;同时,表面活性剂又可以稳定和保护变形的聚合物“软粒子”,使其在聚合时间内保持稳定.随着聚合反应的进行,聚合物“软粒子”逐渐固化,同时粒子形状和尺寸也被固定下来,聚合结束即可得到非球形聚合物粒子.

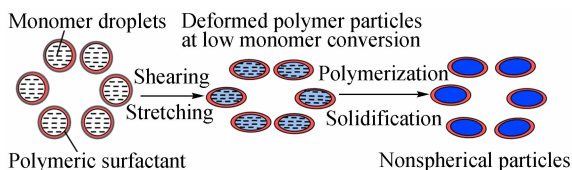


Fig. 1 Schematic illustration of the idea for the preparation of nonspherical polymer particles by suspension polymerization

苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(SMA)的水解产物(SMAA)是一种常用的高分子表面活性剂^[20, 21].通过改变碱的用量可以很方便地调整SMAA的皂化程度,而皂化程度直接影响其表面活性及在溶液中的聚集结构.如图2所示,在不加碱条件下,酸酐转化为羧酸,此时SMAA水溶液pH值约为2.5;当碱和SMA中马来酸酐等摩尔比时,酸酐皂化生成近等摩尔的羧酸和羧酸盐,水溶液接近中性,pH值为6.5;当碱和马来酸酐摩尔比为2:1时,酸酐近乎完全皂化,水溶液呈碱性,pH约为12.5. Garnier等^[20]利用动态光散射详细研究了不同皂化程度(或pH值)SMAA在水溶液中的聚集行为,发现中等皂化程度的SMAA(等摩尔羧酸和羧酸盐)在水溶液中可以形成聚集结构;而对于较低或者较高皂化程度的SMAA(pH值为2.5或12.5),在水溶液中观测不到聚集结构的形成.他们认为这种聚集结构起因于SMAA分子链之间通过苯环基团的聚集,形成类似“拉链”的结构(图2);但是在较低或者较高皂

化程度时,由于静电斥力的作用使这种“拉链”结构变得比较松散发生解离,从而导致聚集结构的破坏. Jugroot等^[21]通过量子化学计算进一步指出,SMAA二聚体中存在两个手性中心,在较低或者较高皂化程度时,二聚体中相邻结构单元存在90°的夹角,这使得SMAA分子主链呈不规则的螺旋结构,进而聚合物链整体具有无规线团性质.而在中等皂化程度时,由于存在很强的分子内氢键,两种手性结构单元中相邻苯环的排列方向相近,SMAA分子主链较伸展,具有刚性棒状的分子链结构,苯环在垂直分子主链方向上沿主链排布,这样两条SMAA分子链可以通过苯环基团之间的相互作用形成紧密的聚集结构.

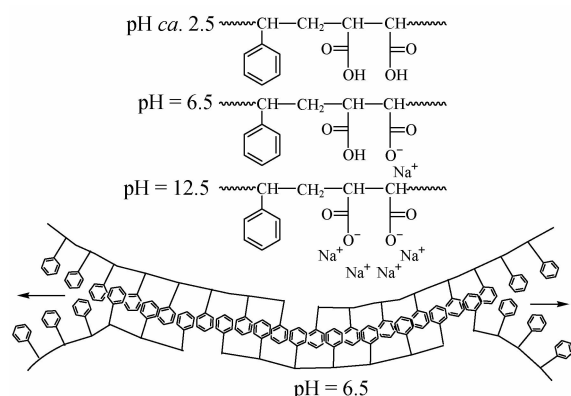


Fig. 2 Molecular structure of SMAA with different degrees of ionization and the association structure of SMAA molecules by zipper mechanism in solution at pH = 6.5

SMAA皂化物不仅可以作为乳化剂或者分散剂,应用于乳液、悬浮或者分散聚合体系以制备球形聚合物粒子^[22, 23],还可以作为聚合物模板用于纳米棒、纳米线等非球形无机纳米粒子的制备^[24, 25].胡中青等^[26]研究了单独使用中等皂化程度的SMAA作为乳化剂进行St的乳液聚合,发现由于SMAA分子主链是刚性棒状结构,很难获得稳定的乳液,在反应体系中加入一定量的极性有机溶剂时,可使SMAA分子链卷曲为无规线团,加入St单体并充分搅拌后可形成稳定的增溶胶束,经水溶性引发剂引发乳液聚合可以获得非常稳定的乳胶粒子.

基于上述研究背景和对悬浮聚合体系的思考和分析,我们尝试将这种特殊的刚性棒状结构的SMAA高分子表面活性剂(中等皂化程度)作为分散剂,应用于St的悬浮聚合,以观测能否得到大尺寸异形粒子,发现在油水比为3.0:6.0~

3.0:3.5, 搅拌转速在 200 ~ 570 r/min 范围内, 聚合得到了梭形聚合物粒子. 就我们所知, 这是首次采用悬浮聚合的方式成功制备非球形聚合物粒子. 可以预料, 这种方法和取得的结果, 以及制备所依据的原理对大尺寸非球形粒子的制备方法研究, 非均相聚合研究领域均具有推动和指导意义.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St), 分析纯, 天津福晨化学试剂厂, 减压蒸馏除去阻聚剂后冷藏备用; 马来酸酐(MAH), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司, 直接使用; 1,4-二氧六环(DOX), 氢氧化钾(KOH)分析纯, 北京现代东方精细化学品有限公司, 直接使用; 二乙烯基苯(DVB-55, DVB 含量 55%)分析纯, Aldrich 公司, 直接使用; 偶氮二异丁腈(AIBN), 过氧化苯甲酰(BPO)化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 重结晶后备用. 所用水均为去离子水.

1.2 SMAA 高分子表面活性剂的制备

将等摩尔质量的 St 和 MAH 加入到 DOX 溶剂中, 以 AIBN 为引发剂在 65 °C 条件下反应 8 h, 所得 SMA 共聚物溶液缓慢滴加到 KOH 水溶液中(KOH 的量取决于皂化程度), 体系在 50 °C 条件下反应 8 h, 即得 SMAA 含量为 1 wt% 的皂化液.

1.3 St 的悬浮聚合

在装有搅拌器、回流冷凝器、N₂ 导管的三口烧瓶中依次加入 10 g St、1 wt% 的 BPO(相对于 St)、不同质量的 SMAA 皂化液和去离子水, 通氮气和冷凝水, 以不同的转速搅拌, 温度为 85 °C 反应 8 h. 反应结束后, 将聚合物微球过滤干燥称重, St 单体转化率在 90% 以上.

1.4 表征

SMA 共聚物的分子量及分布采用凝胶渗透色谱(GPC, 凝胶渗透色谱仪, Waters 515-2410 型, 美国)测定, 以窄分布聚苯乙烯为标样. SMAA 水解液烘干, 真空干燥后用 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪表征其化学结构. 所得聚合物粒子形貌尺寸用数码相机、显微镜或者 Hitachi S-4700 型扫描电镜观察.

2 结果与讨论

2.1 SMAA 的制备和表征

SMA 交替共聚物通过溶液聚合法制备, 为便

于所得交替共聚物溶液直接皂化水解, 选择了水溶性 DOX 作为聚合溶剂; 所制备的 SMA 交替共聚物的数均分子量约为 4.5×10^4 , 分子量分布约为 2.2.

本研究选择了 KOH 作为皂化剂(碱性强, 皂化速度快), 根据皂化度的不同, 将 SMA 共聚物溶液缓慢滴加到不同碱含量的 KOH 水溶液中(KOH 与 SMA 交替共聚物中 MAH 的摩尔比分别为 0:1, 1:1, 2:1). 水解完成后体系为无色透明溶液, 溶液的 pH 值分别为约 3.5, 6.5 和 12.5. 水解产物的红外光谱如图 3 所示.

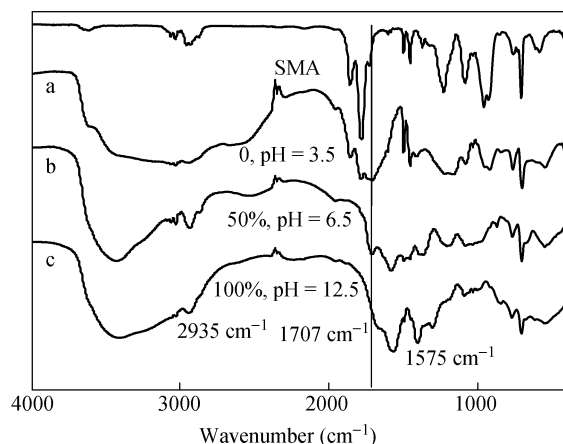


Fig. 3 FTIR spectrum of SMAA with different ionization degrees (different pH values)

a) Low ionization degrees (0, pH = 3.5); b) Medium ionization degrees (50%, pH = 6.5); c) High ionization degrees (100%, pH = 12.5)

从图 3 可以看出, 除了 3400 cm^{-1} 羧羟基和 2935 cm^{-1} 主链碳氢伸缩振动外, 水解产物 SMAA 在 1495 cm^{-1} 处出现苯环骨架震动的特征吸收峰; 750 和 702 cm^{-1} 为单取代苯环氢的面外弯曲振动吸收峰. 对于不加碱的水解产物, 除了 1779 和 1857 cm^{-1} 处酸酐五元环的特征吸收峰外, 在 1707 cm^{-1} 处还出现了羧酸特征吸收峰, 显示酸酐部分水解为羧酸基团; 对于 KOH 存在下的皂化产物, 1779 和 1857 cm^{-1} 处酸酐五元环的特征峰消失, 说明皂化后酸酐五元环结构破坏. 中等皂化程度时(KOH 与 MAH 的摩尔比为 1:1), SMAA 在 1707 和 1579 cm^{-1} 处出现羧酸和羧酸盐羰基的特征吸收峰, 表明皂化产物中同时包含羧酸和羧酸盐基团; 高皂化程度时(KOH 与 MAH 的摩尔比为 2:1), SMAA 在 1575 cm^{-1} 处出现羧酸盐羰基的特征吸收峰, 而且 1707 cm^{-1} 处羧基的特征吸收峰消失, 说明皂化产物中羧酸完全转化为羧酸盐.

2.2 St 的悬浮聚合

2.2.1 SMAA 皂化度对 St 分散和聚合的影响

将 3 种不同皂化度的 SMAA 分别用于 St 的悬浮聚合,其聚合过程和常规悬浮聚合类似,随反应进行,体系逐渐由无色透明变为乳白色.但是聚合体系的稳定性以及所制备聚合物粒子的形貌尺寸存在很大的差异,聚合产物形貌如图 4 所示.

使用不加碱所制备的 SMAA 水解产物作为分散剂,进行苯乙烯的悬浮聚合时,即使 SMAA 用量很大(1 wt% 相对于 St),也未能保持悬浮聚合体系稳定,聚合中后期液滴凝结成块,聚合最终得到大块的团聚物而不是单独分散的聚合物粒子(图 4(a)).该现象可由 SMAA 的低表面活性解释,不加 KOH 时,SMA 分子链中的酸酐水解为亲水性较弱的羧酸基团,导致形成的 SMAA 的表面

活性不高,分散能力较弱,对体系中液滴的保护能力不强,不能保持悬浮聚合体系稳定,因而反应中后期聚合物粒子结团,聚合失败.

当使用中等皂化程度的 SMAA 作为分散剂时,悬浮聚合体系稳定性较高,顺利度过粒子发粘的不稳定期,且所制备聚合物粒子的形貌比较特殊,聚合得到的是两头较尖、中间较宽、整体扁平的梭形聚合物粒子,粒子尺寸较均匀,平均长度 6.4 mm,宽度 1.4 mm,厚度 0.4 mm,长径比约为 4.0(图 4(b)).对于中等皂化程度的 SMAA,酸酐部分皂化,分子链中同时包含羧酸和羧酸盐基团,其分散稳定能力较强,可以很好地分散保护单体液滴;同时其特殊的刚性棒状分子链结构,可能对于变形的聚合物“软粒子”有很强的稳定和保护效果,经聚合得到了形貌特殊的梭形聚合物粒子.

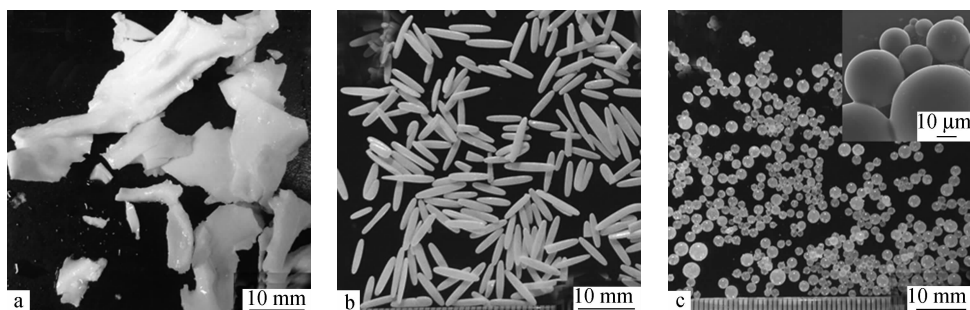


Fig. 4 Optical images of PS particles formed by suspension polymerization of St in the presence of SMAA with different degrees of ionization; (a) 0, (b) 50% and (c) 100%

Other reaction conditions: a) St 15.0 g, SMAA 0.15 g, BPO 200 mg, H_2O 29.85 g; b) and c) St 20.0 g, SMAA 0.1 g, BPO 200 mg, H_2O 29.9 g, rotation speed 400 r/min and reaction temperature 85 $^{\circ}C$

以高皂化程度的 SMAA 作为分散剂进行 St 的悬浮聚合,在 SMAA 用量较小时(相对于 St 0.5 wt%)就可以保持聚合体系稳定,聚合体系不仅生成了尺寸较大的毫米级 PS 微球(直径 1 ~ 4 mm),同时还有 0.4 ~ 10 μm 大小的 PS 微球形成(图 4(c)中插图).这是因为,随着皂化程度的升高,SMA 中酸酐水解为亲水性较强的羧酸盐基团,生成的 SMAA 表面活性剂分散能力增强,体系容易转变为乳液聚合,因此聚合体系中同时形成了微米级的 PS 微球.

这些结果表明,与普通悬浮聚合体系相比,中等皂化程度 SMAA 存在下苯乙烯的悬浮聚合所制备的粒子形貌比较特殊,为了深入研究这种梭形聚合物粒子的形成过程,通过改变体系的油水和搅拌转速,考察了不同反应条件对于粒子形貌的影响.

2.2.2 油水比对聚合产物形貌尺寸的影响

对于普通悬浮聚合体系,聚合物粒子的最终尺寸不仅受表面活性剂种类和浓度的影响,体系油水比也起着很重要的作用.为了研究油水比对于聚合物粒子形貌尺寸的影响,固定体系中 St 和 SMAA(中等皂化程度)的用量并固定搅拌转速,通过改变补加水的量来调整反应体系的油水比,聚合所得粒子形貌如图 5 所示.

从图 5(a)中可以看出,对于低油水比的反应体系(油水比 3.0:5.0,单体浓度较低),聚合产物为表面光滑的球形粒子,粒径分布较宽,在 0.14 ~ 1.40 mm 范围内.

随着反应体系油水比的提高(3.0:4.0),聚合得到的是如图 5(b)所示的梭形粒子,粒子尺寸比较均匀,平均长度 6.8 mm,宽度 1.4 mm,厚度 0.5 mm,长径比约为 5.0.

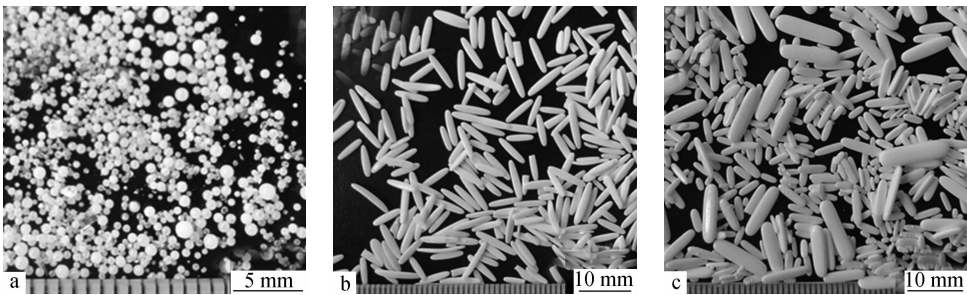


Fig. 5 Optical images of PS particles formed by suspension polymerization of St in the presence of SMAA with varying ratio of St to water (different amount of water added): (a) 3.0:5.0, (b) 3.0:4.0 and (c) 3.0:3.5
Other reaction conditions: St 15.0 g, SMAA 0.1 g, BPO 150 mg, rotation speed 500 r/min at 85 °C

油水比进一步提高时(3.0:3.5),聚合得到仍是梭形粒子(见图 5(c)),但是粒子表面变得较粗糙,且大小非常不均匀,平均长度 6.1 mm,宽度 2.2 mm,厚度 0.85 mm,长径比大幅下降至 3.0.

聚合产物的不同形貌可以通过反应体系的黏度来解释. 悬浮聚合体系中聚合物“软粒子”所受的剪切力主要取决于体系的黏度以及搅拌条件,而反应体系的黏度直接由油水比决定,因此,在相同搅拌条件下,单体浓度较低时聚合物“软粒子”所受剪切力较小,相反,单体浓度较高时剪切力就较大. 当油水比较低时(3.0:5.0),体系中形成的单体液滴尺寸较小,同时反应中后期体系黏度较小,因此生成的“软粒子”尺寸较小且受到的剪切力也较弱,发生的剪切变形也较小,而且这种变形的“软粒子”在界面张力和液滴内粘性力的作用下会恢复球形形状,所以最终得到的是球形聚合物粒子. 当油水比较高时(3.0:4.0),反应体系黏度比较大,体系中粒子之间易发生聚并,生成尺寸较大的聚合物“软粒子”. 而且体系黏度较大时,在相同搅拌条件下聚合物“软粒子”受到很大的剪切力,会发生较大的变形;同时体系中使用了刚性棒状分子结构的 SMAA 表面活性剂,其在降低界面张力的同时,能有效地稳定和保护变形的聚合物“软粒子”,使聚合物“软粒子”在逐渐拉伸过程中能保持稳定,最终形成了高长径比的梭形聚合物粒子. 不过,单体浓度的进一步升高时(3.0:3.5),反应体系黏度急剧上升,在相同的搅拌速度下体系搅拌分散不均匀,导致体系中形成的聚合物“软粒子”尺寸变得不太均匀. 相应的,经过剪切拉伸得到的梭形聚合物粒子的尺寸也非常不均匀,同时,因体系搅拌剪切不够充分,所生成的粒子长径比也比较小(仅为 3.0).

2.2.3 搅拌速度对聚合产物形貌尺寸的影响

悬浮聚合体系为亚稳定体系,反应器提供的搅拌条件不仅对聚合反应的稳定进行,而且对聚合物颗粒形态、粒径及分布都是重要的影响. 搅拌桨叶的旋转引起流体的流动和混合,不仅具有循环混合、传热和悬浮功能,而且起到剪切分散的作用. 在反应体系组成及黏度相同的条件下,剪切力随搅拌速度的升高而升高. 为了考察剪切条件对于聚合物粒子形貌尺寸的影响,固定悬浮聚合反应体系组成,通过调整搅拌转速来改变剪切强度. 由于油水比对于粒子的形貌影响很大,我们重点考察了低油水比(3.0:6.0)和高油水比(3.0:3.5)条件下搅拌速度对于聚合物形貌尺寸的影响.

由于低油水比的反应体系很容易形成球形粒子(图 5(a),500 r/min),我们将搅拌转速降低为 200,300 和 400 r/min,聚合物粒子形貌如图 6 所示.

从图 6 可以看出,在搅拌转速为 200 r/min 条件下,产物为表面粗糙的片状聚合物粒子,平均长度 3.0 mm,宽度 1.5 mm,厚度约 0.5 mm. 这主要是因为,对于悬浮聚合体系,在反应体系组成一定的情况下,搅拌速度直接决定了所形成的单体液滴的尺寸,搅拌速度较低时,形成的单体液滴尺寸比较大,相应的聚合物粒子尺寸也较大. 而且,对于尺寸较大的粒子,剪切变形较不均匀,且形状回复较困难,因此,聚合形成了尺寸较大且形状不规则的聚合物粒子.

搅拌转速提高至 300 r/min 时,聚合产物为表面光滑,尺寸较均匀的梭形粒子,长度 1.7 mm,宽度 0.6 mm,厚度约 0.4 mm,粒子长径比约为 2.5. 原因在于,随着搅拌速度的提高,单体液滴尺寸变小,而单体液滴尺寸直接影响着聚合物

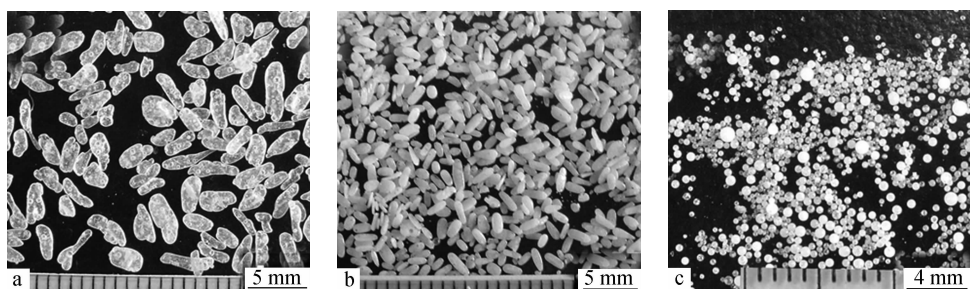


Fig. 6 Optical images of PS particles formed by suspension polymerization in the presence of SMAA polymeric surfactant at low St concentration with different rotation speeds: (a) 200 r/min, (b) 300 r/min and (c) 400 r/min

Other reaction condition: St 10.0 g, SMAA 0.05 g, BPO 100 mg, H_2O 19.95 g at 85 $^{\circ}C$

粒子尺寸,因此聚合产物粒径明显减小;同时,搅拌转速较高时剪切较充分,所以形成粒子尺寸较均匀,且粒子的剪切变形也较均一,最终得到尺寸较均匀的梭形聚合物粒子。

但是,搅拌转速进一步提高至 400 r/min 时,聚合产物变为球形粒子,直径在 0.2 ~ 0.8 mm 范围内。说明搅拌速度进一步升高时,体系中形成的单液滴尺寸大幅减小,导致形成的聚合物“软

粒子”尺寸较小,剪切变形比较困难,即使发生变形也很容易恢复,最终得到粒径较小的球形聚合物粒子。

在高油水比条件下(油水比 1:1.17),反应体系中单体浓度较高,反应中后期体系黏度很大,为保持反应体系的稳定,防止粒子聚并成大块,我们将搅拌转速提高至 550 ~ 620 r/min,聚合物粒子形貌如图 7 所示。

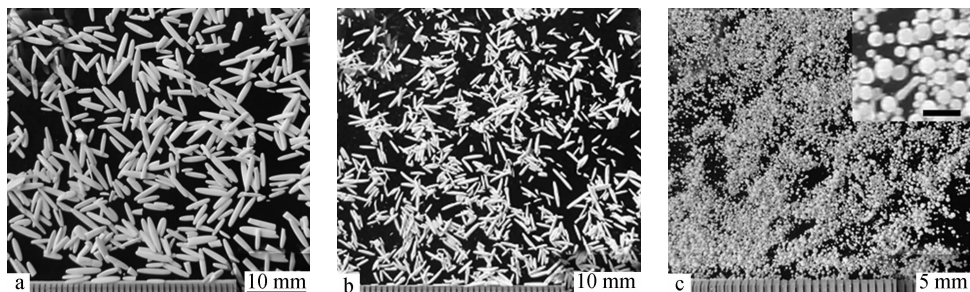


Fig. 7 Optical images of PS particles formed by suspension polymerization of St in the presence of SMAA at high monomer concentration with different rotation speeds: (a) 550 r/min, (b) 570 r/min and (c) 620 r/min

Other reaction condition: St 15.0 g, SMAA polymeric surfactant solution 0.1 g, BPO 150 mg, H_2O 17.4 g at 80 $^{\circ}C$. Scale bar in (c) inset was 1 mm.

从图 7 可以看出,在搅拌转速为 550 r/min 时,所得产物为梭形聚合物粒子,粒子尺寸较大,长度 4.4 mm,宽度 0.9 mm,厚度 0.35 mm,长径比约为 4.5。说明对于反应体系黏度较高的高油水比体系,即使在较高的搅拌速度下,仍可以得到较大长径比的梭形聚合物粒子。

随着搅拌转速的提高(至 570 r/min),聚合物粒子尺寸明显变小,而且粒子变得较不均匀,有部分粒子发生剪切断裂,尺寸约为长度 2.6 mm,宽度 0.4 mm,厚度 0.25 mm,长径比约为 6.5。粒子尺寸变小的同时,长径比有所提高,说明随着搅拌转速的提高,剪切强度增大,粒子拉伸变形更明

显。体系中出现了部分破坏的粒子,显示聚合物“软粒子”在拉伸过程中发生了断裂,说明此时搅拌速度(剪切强度)接近粒子发生破坏的临界点。

当搅拌速度进一步升高至 620 r/min 时,聚合物粒子形状变为球形,粒子尺寸较小,直径约为 0.1 ~ 0.6 mm,而且产物中存在少量发生变形的球形粒子,说明在反应体系中存在粒子拉伸变形和形状回复的动态平衡过程,当搅拌速度高于临界值时,粒子尺寸变得很小,拉伸变形比较困难,聚合只能得到球形粒子。

上述实验结果表明,对于 SMAA 为分散剂的 St 悬浮聚合体系,聚合体系稳定性及产物形状尺

寸直接取决于 SMAA 皂化程度、搅拌速度和体系油水比。皂化程度较低时 ($\text{KOH}:\text{MAH}=0$), 所得 SMAA 的表面活性较低, 即使用量为 1 wt% (相对于 St) 也不能保持悬浮聚合体系稳定; 皂化程度较高时 ($\text{KOH}:\text{MAH}=2:1$), SMAA 的分散能力很强, 体系容易转变为乳液聚合, 聚合同时生成了毫米及微米级 PS 微球; 中等皂化程度时 ($\text{KOH}:\text{MAH}=1:1$), SMAA 分散稳定能力较强, 同时其特殊的刚性棒状分子链结构, 可能对于变形的聚合物“软粒子”有很强的稳定和保护效果, 相对于

St 用量为 0.5 wt% 时, 聚合得到形貌特殊的梭形聚合物粒子, 体系油水比对粒子的形貌尺寸也产生直接影响, 较低的油水比 (3.0:6.0) 易于形成球形粒子, 较高油水比 (3.0:4.5 ~ 3.0:3.5) 时倾向于形成梭形粒子, 且随搅拌转速提高, 所得聚合物粒子尺寸变小, 同时长径比升高。

2.3 SMAA 存在条件下聚苯乙烯梭形粒子形成机理探讨

基于上述实验结果和文献报道, 我们提出下列可能的机理解释, 如图 8 所示。

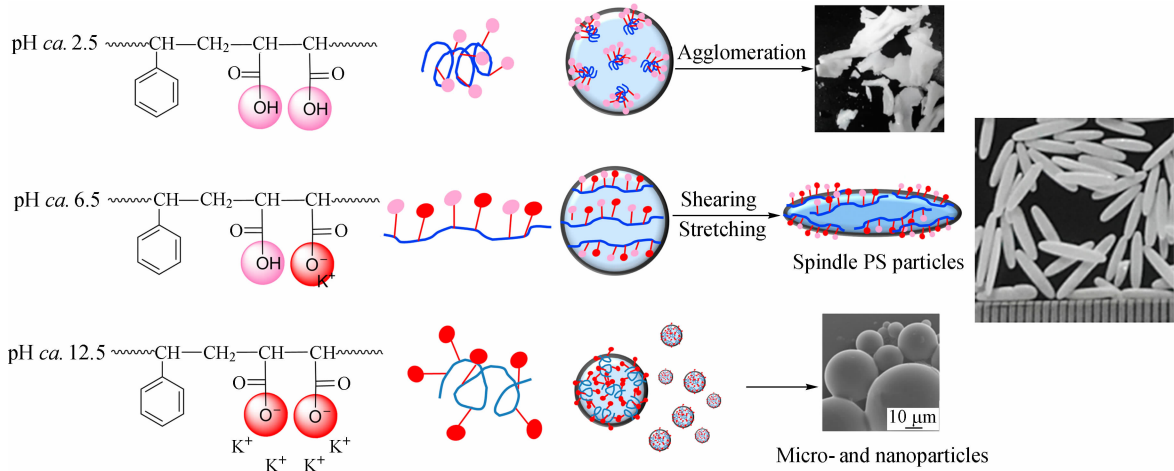


Fig. 8 Schematic illustration of the formation of spindle polymer particles in suspension polymerization system

SMA 的水解产物 SMAA 具有两亲性的分子结构, 分子链中存在亲油性的苯环基团和亲水性的羧酸或者羧酸盐基团, SMA 的皂化程度直接决定了 SMAA 的表面活性, 随着皂化程度的升高, SMAA 表面活性逐渐增强。同时, 不同皂化程度的 SMAA 在水溶液中会形成不同的聚集结构^[20, 21]: 低皂化程度时 ($\text{KOH}:\text{MAH}=0:1$), SMAA 在溶液中呈卷曲的无规线团结构; 高皂化程度时 ($\text{KOH}:\text{MAH}=2:1$), 为较舒展的无规线团结构; 而中等皂化程度时 ($\text{KOH}:\text{MAH}=1:1$), SMAA 呈刚性棒状的分子结构, 两条 SMAA 分子链可以通过苯环基团之间的相互作用形成紧密的聚集结构。因此, SMAA 的皂化程度对悬浮聚合体系的稳定性, 以及所制备聚合物粒子的形貌尺寸具有重要影响。

低皂化程度时, SMA 分子链中酸酐转化为亲水性较弱的羧酸基团, SMAA 的表面活性较弱, 对液滴的分散保护能力不强, 不能保持悬浮聚合体系稳定。

较高皂化程度时, SMA 分子链中酸酐近乎完全水解为亲水性较强的羧酸盐基团, SMAA 分散

能力很强, 体系容易转变为乳液聚合, 因此聚合不仅生成了较大的毫米级 PS 微球, 同时还有微米级 PS 微球形成。

对于中等皂化程度的 SMAA, 分子链中同时包含羧酸和羧酸盐基团, 兼具物理位阻和双电层双重作用, 作为分散剂使用时, 可以很好地分散稳定单体液滴。随着反应的进行, 单体液滴转化为包含聚合物的“软粒子”, 虽然聚苯乙烯玻璃化转变温度较高 (约 100 ℃), 但是“软粒子”中含有部分单体, 使得其热变形温度大大降低, 在剪切作用下“软粒子”很容易发生聚并、变形甚至是破坏。作为分散剂, SMAA 可以起到位阻和双电层双重作用, 对于变形的聚合物“软粒子”有很强的保护效果; 同时, 中性 SMAA 分子链为线型刚性棒状结构与聚合物粒子之间亲和力较强, 可以在聚合物“软粒子”表面形成保护层, 有效地降低粒子和水之间的界面张力, 使聚合物“软粒子”在逐渐拉伸过程中能保持形状和尺寸的稳定。随着单体转化率的升高, 粒子逐渐固化, 这种变形也被固定下来, 从而形成了梭形聚合物粒子。

3 结论

以不同皂化程度的 SMAA 为分散剂进行 St 的悬浮聚合,研究了 SMAA 皂化程度、搅拌速度和油水比对于聚合物粒子形状尺寸的影响.皂化程度较低时($\text{KOH}:\text{MAH}=0$),SMAA 的表面活性较低,不能保持悬浮聚合体系稳定;皂化程度较高时($\text{KOH}:\text{MAH}=2:1$),SMAA 的分散能力很强,体系容易转变为乳液聚合,聚合同时生成了毫米

级和微米级 PS 微球;中等皂化程度时($\text{KOH}:\text{MAH}=1:1$),SMAA 分子链为特殊的刚性棒状结构,对变形的聚合物“软粒子”有很强的稳定和保护作用,在较高的油水比条件下,聚合可以得到梭形聚合物粒子,且粒子尺寸随着搅拌速度的升高而降低.

致谢 悬浮聚合机理讨论得到了北京化工大学付志峰的帮助,在此表示感谢.

REFERENCES

- 1 Lu Y, Yin Y, Xia Y. *Adv Mater*, 2001, 13: 415 ~ 420
- 2 Jogun S M, Zukoski C F. *J Rheol*, 1999, 43: 847 ~ 871
- 3 Yoshida M, Roh K H, Lahann J. *Biomaterials*, 2007, 28: 2446 ~ 2456
- 4 Champion J A, Katare Y K, Mitragotri S. *J Controlled Release*, 2007, 121: 3 ~ 9
- 5 Li Hongfu(李宏福), Zhang Boming(张博明), Guo Xinglin(郭兴林). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2011, 23(6): 1196 ~ 1210
- 6 Yang Mu(杨穆), Wu Qiang(吴强), Ma Hongtu(马宏图), Wang Ge(王戈). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2012, (3): 69 ~ 76
- 7 Dendukuri D, Pregibon D C, Collins J, Hatton T A, Doyle P S. *Nat Mater*, 2006, 5(5): 365 ~ 369
- 8 Nie Z, Li W, Seo M, Xu S, Kumacheva E. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 9408 ~ 9412
- 9 Zhang Q, Zeng S, Lin B, Qin J. *J Mater Chem*, 2011, 21: 2466 ~ 2469
- 10 Suh S K, Yuet K, Hwang D K, Bong K W, Doyle P S, Hatton T A. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7337 ~ 7343
- 11 Tanaka T, Okayama M, Minami H, Okubo M. *Langmuir*, 2010, 26: 11732 ~ 11736
- 12 Liu Y D, Quan X M, Choi H J. *Colloid Polym Sci*, 2012, 290(16): 1703 ~ 1706
- 13 Tang C, Zhang C, Sun Y, Liang F, Wang Q, Li J, Qu X, Yang Z. *Macromolecules*, 2013, 46(1): 188 ~ 193
- 14 Jiang P, Bertone J F, Colvin V L. *Science*, 2001, 291: 453 ~ 457
- 15 Lu Y, Yin Y, Xia Y. *Adv Mater*, 2001, 13(4): 271 ~ 274
- 16 Xu C Y, Wang Q, Xu H F. *Colloid Polym Sci*, 2007, 285: 1471 ~ 1478
- 17 Manoharan V N, Elseser M T, Pine D J. *Science*, 2003, 301: 483 ~ 487
- 18 Wang L K, Xia L H, Li G, Ravaine S, Zhao X S. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4725 ~ 4728
- 19 Pan Zuren(潘祖仁), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明). *Suspension Polymerization(悬浮聚合)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 152 ~ 179
- 20 Garnier G, Smrckova M D, Vyhnalkova R, van de Ven T G M, Revol J F. *Langmuir*, 2000, 16: 3757 ~ 3763
- 21 Jugroot C M, Van de Ven T G M, Whitehead M A. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 7022 ~ 7032
- 22 Cao Lijuan(曹丽娟), Yin Meizhen(尹梅贞), Ma Yuhong(马育红), Yang Wantai(杨万泰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (1): 75 ~ 82
- 23 Luo Y W, Gu H Y. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 21 ~ 25
- 24 Yu J, Yu J, Zhang L, Wang X, Wu L. *Chem Commun*, 2004, 2414 ~ 2416
- 25 Lai C T, Hong J L. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18578 ~ 18583
- 26 Hu Zhongqing(胡中青). The preparation of a novel polymeric surfactants containing maleic anhydride unit induced by gamma ray and their applications(一类含马来酸酐交替共聚单元的高分子表面活性剂的辐射法合成及其应用). Doctoral Dissertation of University of Science and Technology of China(中国科技大学博士学位论文), 2006. 34 ~ 45

PREPARATION OF MACRO-SCALE SPINDLE POLYSTYRENE
PARTICLES BY SUSPENSION POLYMERIZATION AND
THEIR FORMATION MECHANISM

Dong Chen^{1, 2, 3}, Yu-hong Ma^{2, 3}, Yan Shi^{1, 3}, Wan-tai Yang^{1, 2, 3}

(¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, ² Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers Ministry of Education,

³ College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Poly(styrene-*alt*-maleic anhydride) (SMA) was prepared by solution polymerization of styrene(St) and (MAH). SMA was saponified with KOH to get SMAA, and the resulting SMAA then served as polymeric surfactant for the suspension polymerization of St. The influence of ionization degree of SMAA, rotation speed and weight ratio of St to water on the size and morphology of the obtained PS particles has been studied in detail by optical microscopy and SEM. When ionization degree of the SMAA was 50%, the SMAA was partially saponified product containing both carboxylic acid and carboxylate groups. By using this SMAA as polymeric surfactant, spindle PS particles were prepared at high ratios of St to water(3.0:3.5 ~ 3.0:4.5) and medium rotation speeds. At optimum reaction conditions, the average size of the particles was 6.8 mm in length, 1.4 mm in width, 0.5 mm in thickness and the ratio of length to width was 5.0. With increasing rotation speed, the size of the particles decreased gradually and the ratio of length to width became higher. Based on these experiment results, the formation mechanism of the PS nonspherical particles by suspension polymerization in the presence of SMAA was preliminarily proposed.

Keywords Poly(styrene-*alt*-maleic anhydride), Polymeric surfactant, Suspension polymerization, Spindle polymer particles