

从 Hansen 三维溶度参数探讨 TMPTA-St 在乙醇-水混合溶剂中 沉淀聚合形成单分散聚合物微球的边界条件*

朱晓丽 张利娜 姜绪宝 孔祥正**

(济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘 要 以三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)作交联剂,苯乙烯(St)作共聚单体,在不同 TMPTA/St 质量比下在乙醇与水的混合溶剂中进行沉淀聚合,对单体转化率和微球收率以及微球单分散性等参数进行了表征.对相应不同水含量的混合溶剂以及混合单体的 Hansen 三维溶度参数进行了计算,尝试对不同聚合条件下混合溶剂与混合单体的三维溶度参数进行比较以建立一个形成单分散微球的边界条件,为通过沉淀聚合制备单分散微球提供一个判断方法.在本文实验条件下,使用乙醇或其与水的混合物为聚合介质,当共混溶剂与共混单体的极性溶度参数之差 $\Delta\delta_p$ 和氢键溶度参数之差 $\Delta\delta_h$ 分别为 5.0 和 12.4, 9.2 和 20.1 以及 6.0 和 10.0 MPa^{1/2} 时,在由这 3 个实验点组成的区域之内进行沉淀聚合即可以制得单分散聚合物微球.当 Hansen 溶度参数之差($\Delta\delta_p$ 或 $\Delta\delta_h$)超出此范围时,沉淀聚合所制得聚合物微球分散度迅速变宽,甚至在聚合过程中凝胶化.色散溶度参数变化甚微,难以由此建立单分散微球的形成条件.

关键词 沉淀聚合,单分散聚合物微球,三维溶度参数,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,乙醇-水混合溶剂

单分散聚合物微球是指直径在微米级或更小,粒子形态及尺寸完全相同的聚合物球形颗粒. Vanderhoff 等 1955 年报道的聚苯乙烯微球是较早关于聚合物单分散微球的工作^[1]. 由于其尺寸的高度均一性、优良的热稳定性、抗溶剂性以及耐摩擦性等特殊的性能被广泛应用于许多领域^[2-6]. 目前,制备单分散聚合物微球的方法主要包括乳液聚合^[7-9]、悬浮聚合^[10]、分散聚合^[11]、玻璃膜乳化及后聚合法^[12]. 除非在极特殊条件下^[13],这些过程中都需要使用表面活性剂或稳定剂以防止所形成聚合物微球的粘团聚并或者凝胶化. 聚合完成后这些助剂很难去除,对聚合物微球的应用带来问题,尤其是在生物医学相关领域. 相比之下,利用沉淀聚合^[14-18]制备聚合物微球无需表面活性剂和稳定剂,具有其它制备方法无法比拟的特点.

按照目前比较认可的沉淀聚合机理^[14],沉淀聚合中微球的形成类似于乳液聚合的均相成核^[7],自由基引发剂首先引发溶于溶剂中的单体形成低聚物,当所形成低聚物在溶液中增长到其临界长度后失去可溶性析出而形成聚合物初级颗

粒. 这些初级颗粒经过粒增长过程形成最终的聚合物微球. 对于粒增长过程, Stöver 等提出了所谓的“熵机理”^[14],认为聚合物微球在聚合过程中能够稳定存在于溶剂中而不沉析是缘于微球表面存在大量与溶剂有很好相容性的聚合物短链或链端. 聚合初期析出成核的低聚物整体上已不溶于溶剂,但其上的侧链或末端基团与溶剂仍有一定的相容性,初级粒子表面被这些聚合物末端或者短链包覆,在微球表面向溶剂相呈伸展状态,使体系处于所谓“熵最大”状态,形成空间位阻型保护层,阻止或者延缓了微球的聚并或快速沉淀. 因此,通过沉淀聚合制备单分散聚合物微球的可行性主要取决于聚合单体及其聚合物与溶剂的相互作用. 这就要求除了单体能够溶于聚合介质所用溶剂之外^[17,18],聚合初期所形成低聚物必须能够很快沉析出来以形成初级粒子;同时溶剂对聚合物微球表面的末端或者短链必须有较好相容性,才能够使其在微球表面呈“熵最大”伸展状态,使微球在聚合过程中保持一定稳定性. 正是由于沉淀过程中对介质溶剂与单体及其聚合物有上述要求,对该过程结果的解析经常借助于体系

* 2012-12-27 收稿, 2013-01-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 21274054, 20904016)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xzkong@ujn.edu.cn

中聚合物及单体与溶剂的相互作用. 有些工作已尝试通过 Hildebrand 溶度参数(δ)^[19]对沉淀聚合过程中微球的形态及其聚并情况进行分析^[20~22]. Stöver 等^[20]在乙腈($\delta = 24.6$. 如不注明, 此后该物理量单位皆为 $\text{MPa}^{1/2}$)中对二乙烯基苯(DVB)进行沉淀聚合时可制得单分散微球, 而在同样条件下使用与乙腈溶度参数非常接近的二甲基甲酰胺(DMF, $\delta = 24.8$)和二甲亚砜($\delta = 26.6$)都只得到凝胶; 杨新林等^[21]在乙腈中对 DVB-甲基丙烯酸(AA)的沉淀聚合中也发现类似现象, 在 DMF 和乙二醇单甲醚($\delta = 24.8$)中仅得到低聚物或者水凝胶, 而在与乙腈溶度参数相差更大的乙酸乙酯($\delta = 18.6$)中却制得聚合物微球(尽管大小不一). 我们认为溶剂与单体及其低聚物的相互作用很难简单地使用 Hildebrand 溶度参数来判断. 按照 Hansen 的研究^[23], 该溶度参数系由色散(δ_d)、极性(δ_p)及氢键(δ_h)三部分贡献的, 即所谓的三维溶度参数. 溶剂的这 3 种三维溶度参数与一给定单体分子之间的相互作用各有不同, 对于溶度参数相近的 2 个溶剂, 由于其三维溶度参数不同, 溶剂分子间的色散、极性及氢键作用力各不相同, 而与溶剂相互作用决定沉淀聚合是否成球的往往是溶剂溶度参数中的其中一项起主导作用. 由于没有 2 个溶剂其溶度参数及 Hansen 三维溶度参数完全相同, 因此仅从溶度参数对微球的形成及形貌进行判断分析并不可靠. 本文基于前期对三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和苯乙烯(St)在乙醇中的沉淀聚合^[15,16], 通过向乙醇中加入水来改变混合溶剂的三维溶度参数, 改变 TMPTA-St 配比来改变聚合单体的三维溶度参数, 通过对聚合过程和所制备 P(TMPTA-St)微球的形貌变化的研究, 借助 Hansen 三维溶度参数探讨了通过沉淀聚合制备单分散聚合物微球的边界条件.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯(St), 化学纯, 北京化工六厂, 经减压蒸馏后使用; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), 工业品, 天津市天骄化工有限公司, 直接使用; 偶氮二异丁腈(AIBN), 化学纯, 天津市大茂试剂厂, 在乙醇中重结晶后使用; 无水乙醇(EtOH), 分析纯, 天津市秋竹科技开发有限公司; 实验中皆使用实验室自制二次蒸馏水.

1.2 聚合物微球的制备

在 120 mL 玻璃反应瓶中, 加入 2.0 mL 确定 TMPTA/St 质量比的 TMPTA 和 St 单体, 随后加入占单体总质量 2.0% 的 AIBN 和 98 mL 乙醇或者体积比确定的乙醇-水混合溶剂, 摇匀并通氮除氧 5 min 后密封瓶口. 将反应瓶置于振频为 120 次/min 的恒温水浴振荡器中, 使反应体系 1 h 内从室温升温到 70 $^{\circ}\text{C}$, 反应 4 h.

1.3 仪器和表征

取少量试样滴在盖玻片上, 自然干燥后在其上喷金, 然后用导电胶将盖玻片固定在样品台上, 用日本 Hitachi 公司 S-2500 型扫描电子显微镜(SEM)观察微球形貌并拍照. 测量样品的 SEM 图片中不少于 200 个微球的直径, 按照惯例^[24]计算微球的数均(D_n)和重均(D_w)粒径及其多分散系数(D_w/D_n).

取一定量试样加入离心管中, 在 12000 r/min 转速下离心 5 min, 将上层清液转移到表面皿中, 烘干后精确称重, 计算可溶性聚合物占单体总质量的含量, 即可溶性聚合物产率. 将离心管内的微球或其它固体物在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 48 h 后称重, 计算聚合物与单体总质量的百分比, 即微球产率. 可溶性聚合物与微球的产率之和为单体转化率.

1.4 混合溶剂和共聚单体的三维溶度参数

为了建立从反应介质和共聚单体的 Hansen 三维溶度参数判断沉淀聚合中形成单分散微球的边界条件, 我们需要了解体系中使用的单体及溶剂中各组分的三维溶度参数. 表 1 给出了相关的文献数据^[23], 其中 TMPTA 的相关数据由基团贡献法计算得出^[25].

Table 1 Hildebrand solubility parameters and Hansen three dimensional solubility parameters of the chemicals used in TMPTA-St polymerization ($\text{MPa}^{1/2}$)

Chemicals	St	TMPTA	EtOH	H ₂ O
δ	19.0	19.6	26.6	47.8
δ_d	18.6	17.1	15.8	15.5
δ_p	1.0	3.5	8.8	16.0
δ_h	4.1	8.8	19.4	42.3

混合单体(δ_m)和混合溶剂(δ_s)的溶度参数按照混合物溶度参数的方法^[25]计算获得. 设 2 个化合物的溶度参数分别为 δ_1 和 δ_2 , 对应的体积分数为 φ_1 和 φ_2 , 这两个化合物组成的混合物的溶度参数可由 $\delta_s = \delta_1\varphi_1 + \delta_2\varphi_2$ 计算. 由此获得的混合单体(δ_m)和混合溶剂(δ_s)的溶度参数列于表 2.

Table 2 Hildebrand solubility parameters and Hansen three dimensional solubility parameters of the monomer mixture and H₂O-EtOH mixed solvent (MPa^{1/2})

Mixture	TMPTA/St (by mass)					H ₂ O/EtOH (by volume)						
ratio	2/8	4/6	6/4	8/2	5/95	10/90	15/85	20/80	22/78	24/76	28/72	
δ	19.1	19.2	19.3	19.5	27.7	28.8	29.8	30.9	31.4	31.8	32.7	
δ _d	18.3	18.1	17.8	17.4	15.8	15.8	15.8	15.7	15.7	15.7	15.7	
δ _p	1.4	1.9	2.4	2.9	9.2	9.5	9.9	10.3	10.4	10.6	10.9	
δ _h	4.9	5.8	6.7	7.7	20.6	21.7	22.9	24.1	24.5	25.0	25.9	

2 结果与讨论

2.1 TMPTA/St 质量比为 2/8 时在乙醇和水混合溶剂中的沉淀聚合

在 1.2 节确定的实验条件下,保持 TMPTA/St 的质量比为 2/8,向乙醇中加入不同量的水作为反应介质进行了 TMPTA-St 沉淀共聚合. 聚合完成后测定了体系中可溶性聚合物和微球产率以及单体转化率(图 1). 图 1 显示,随着混合溶剂中水含量的增加,微球产率和单体转化率都随之提高,而可溶性聚合物产率降低. 这是由于随水含量的增大,可溶性聚合物与混合溶剂的相容性越来越差,降低了可溶性聚合物在溶剂中的溶解量,从而增加微球的产率.

用 SEM 对不同水含量条件下制备的 P (TMPTA-St)微球的形貌进行了表征,图 2 给出了部分样品的图片. SEM 对微球尺寸的测定结果表明(表 3),随着混合溶剂中水含量增加,所得微球尺寸逐渐变小. 水含量为 5.0 vol% 时,微球数均粒径为 1.07 μm,当水量增加至 22.0 vol%

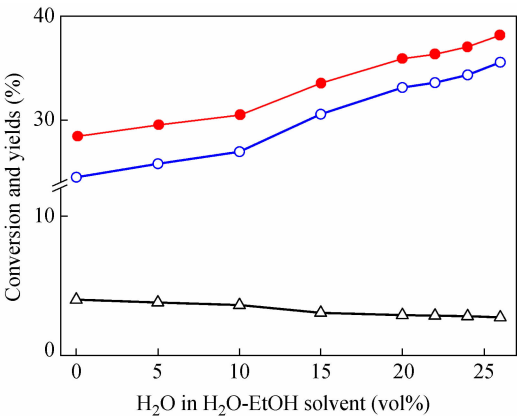


Fig. 1 Yields of soluble oligomers (△), microspheres (○) and monomer conversion (●) as function of H₂O content (vol%) in H₂O-EtOH mixed solvent in TMPTA-St polymerization with TMPTA/St mass ratio at 2/8

时,数均粒径降至 0.54 μm. 继续增加混合溶剂中水含量,微球分散性变差且部分凝胶化. 这表明水的增加降低了体系中聚合初期形成的低聚物的溶解度,促进了初级微球的成核,单位体积中形成的微球数目增加,微球粒径因此下降^[15].

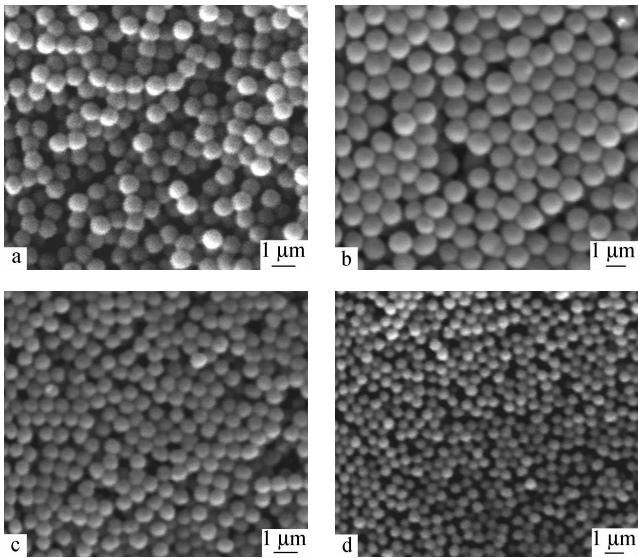


Fig. 2 SEM photographs of P(TMPTA-St) microspheres obtained by TMPTA-St polymerization with TMPTA/St mass ratio at 2/8 in H₂O-EtOH mixed solvent: (a) 0%, (b) 5%, (c) 15% and (d) 24% of H₂O in H₂O-EtOH, all by volume

Table 3 Size (D_n), size distribution (D_w/D_n) of polymer microspheres and the differences between the solubility parameters of the monomer mixture and those of H₂O-EtOH mixed solvent with TMPTA/St mass ratio at 2/8

H ₂ O/EtOH (vol)	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	22/78	24/76	26/74	28/72
D_n (μm)	0.83	1.07	0.98	0.68	0.59	0.54	0.46	0.58	N/A
D_w/D_n	1.006	1.008	1.011	1.015	1.017	1.020	1.030	1.045	N/A
$\Delta\delta^a$ (MPa ^{1/2})	7.5	8.6	9.7	10.7	11.8	12.3	12.7	13.1	13.6
$\Delta\delta_d^a$ (MPa ^{1/2})	-2.5	-2.5	-2.5	-2.5	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6	-2.6
$\Delta\delta_p^a$ (MPa ^{1/2})	7.4	7.8	8.1	8.5	8.9	9.0	9.2	9.3	9.5
$\Delta\delta_h^a$ (MPa ^{1/2})	14.5	15.7	16.8	18.0	19.2	19.6	20.1	20.6	21.0

^a $\Delta\delta = \delta_s - \delta_m$, $\Delta\delta_d = \delta_{ds} - \delta_{dm}$, $\Delta\delta_p = \delta_{ps} - \delta_{pm}$, $\Delta\delta_h = \delta_{hs} - \delta_{hm}$; Subscript “S” stands for solvent, “M” for monomer

根据 SEM 测试结果获得了混合溶剂中水含量不同时对应聚合物微球的数均粒径 (D_n) 和分散系数 (D_w/D_n), 结果列于表 3. 如果将微球粒径分散系数 $D_w/D_n < 1.03$ 视为单分散微球^[26], 在乙醇中或者当混合溶剂中水用量不多于 24 vol% 时, 皆得到了单分散微球. 继续提高混合溶剂中水用量, 由于聚合初期形成过多的初级微球, 它们之间的部分聚并导致微球大小不一, 分散度迅速变宽.

利用表 2 中所列混合溶剂和混合单体的溶度参数, 对各实验条件下混合溶剂和混合单体对应的溶度参数之差进行了计算(表 3). 表 3 数据的计算是针对单体配比 TMPTA/St 为 2/8 的系列实验, 即混合单体的各溶度参数是不变的. 由于水的各溶度参数都大于乙醇, 当向乙醇中逐渐加入水时, 混合溶剂的 Hildebrand 溶度参数和 Hansen 三维溶度参数都随之变大, 混合溶剂与混合单体的各项溶度参数之差($\delta_s - \delta_m$)亦逐渐增大. 由于水与乙醇的色散溶度参数 δ_d 非常接近, 水的加入对混合溶剂的色散溶度参数 δ_{ds} 及其与混合单体的色散溶度参数差 $\Delta\delta_d$ 影响甚微. 表 3 表明, 当混合溶剂中水含量不高于 24 vol% 时, 所得聚合物微球大小均一, 表面光滑, 粒径介于 0.5 ~ 1.0 μm. 对应的混合溶剂与单体的三维溶度参数之差 $\Delta\delta_p$ 介于 7.4 ~ 9.2 之间, $\Delta\delta_h$ 介于 14.5 ~ 20.1 之间. 当 $\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$ 高于以上区间上限值时, 所产生聚合物部分凝聚, 部分形成微球, 且大小不一. $\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$ 偏离以上区间上限值越远, 体系中形成的凝聚物越多, 当水含量达 28 vol% 时(对应 $\Delta\delta_p = 9.5$, $\Delta\delta_h = 21.0$), 聚合完成后已不存在聚合物球体, 产物全部凝胶化. 根据沉淀聚合的机理^[14], 微球的稳定性主要依赖于溶剂对其表面的聚合物链端的作用所形成的空间位阻溶胀层. 当溶剂与单体的三维溶度参数之差在一定范围内时, 溶剂分子可对微球表面聚合物短链溶胀形成

一溶胀层; 随着溶剂中水量的增加, 溶剂分子对微球表面聚合物短链的溶胀逐渐变弱, 溶胀层变薄, 阻止聚合物微球聚并的作用变小. 表 3 数据表明, 在本体系中, 溶剂分子对微球表面聚合物短链溶胀主要是通过氢键和极性作用实现的, 色散作用基本上无影响.

2.2 单体质量比 TMPTA/St 为 4/6 时在乙醇和水混合溶剂中的沉淀聚合

使用 2.1 节同样的方法, 仅仅改变聚合单体 TMPTA/St 的质量比为 4/6, 向乙醇中加入不同量的水作为反应介质进行了 TMPTA-St 沉淀共聚合. 聚合完成后同样测定了体系中可溶性聚合物和微球产率以及单体转化率(图 3). 与 TMPTA/St 质量比为 2/8 系列实验相比, 图 3 中微球和可溶性低聚物产率以及单体转化率随混合溶剂中水用量的变化规律基本一致, 但图 3 中微球产率及单体转化率明显比 TMPTA/St 为 2/8 时要高. 这表明增加交联剂 TMPTA 的量, 促进了聚合初期低聚物的析出和微球的成核及其增长, 因此提高了微球的收率和单体转化率^[15,16].

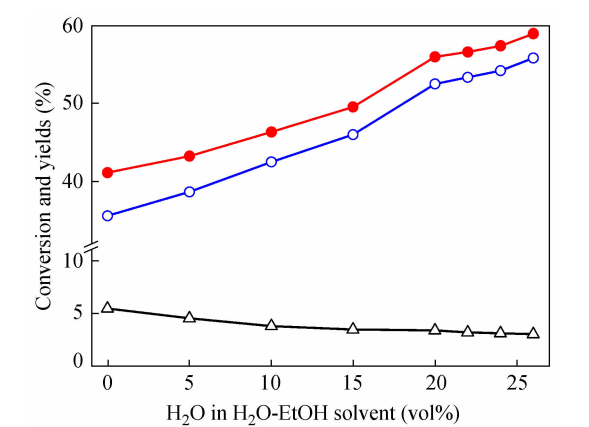


Fig. 3 Yields of soluble oligomers (Δ), microspheres (○) and monomer conversion (●) as function of H₂O content (vol%) in H₂O-EtOH mixed solvent in the polymerization of TMPTA-St with TMPTA/St mass ratio at 4/6

图 4 给出了该系列实验中几个典型的 P (TMPTA-St)微球样品的 SEM 图片. 据此获得的对应聚合物微球的数均粒径 (D_n) 和分散系数 D_w/D_n 列于表 4. 同 TMPTA/St 为 2/8 时相似, 微球尺寸随着混合溶剂中水含量增加而降低. 比较表 3 和表 4 的微球粒径可见, 在乙醇中进行聚合时两个单体配比条件下微球粒径相当, 但在乙醇-水混合溶剂中, TMPTA 含量的提高使得微球粒径变小. 这表明 TMPTA 的增加使微球的数目增加, 这与体系中微球收率和单体转化率随 TMPTA 的增加而升高基于同样的聚合机理.

利用表 2 中所列混合溶剂和混合单体的溶度参数, 对本系列 (TMPTA/St = 4/6) 不同水用量混合溶剂和混合单体对应的溶度参数之差进行了计算 (表 4). 结果显示, 尽管在此系列实验中

TMPTA 的用量增加提高了微球的产率, 但能够获得单分散微球的混合溶剂中水含量上限 (24 vol%) 并未提高, 水含量高于 24 vol% 时所得微球变得大小不一, 其分散性迅速升高. 表 4 给出的结果表明, 能够获得单分散微球的混合溶剂与混合单体的三维溶度参数之差 $\Delta\delta_p$ 介于 6.9 (无水乙醇) 至 8.7 (水含量为 24 vol%) 之间, 对应的 $\Delta\delta_h$ 介于 13.6 (无水乙醇) 至 19.2 (水含量为 24 vol. %) 之间. 当 $\Delta\delta_p$ 高于 8.7 或 $\Delta\delta_h$ 高于 19.2 时, 所产生聚合物部分凝聚, 部分形成微球, 且其大小不一. $\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$ 偏离以上区间越远, 体系中聚合物凝聚物越多, 当水含量达 28 vol% 时 (对应 $\Delta\delta_p = 9.0$, $\Delta\delta_h = 20.1$), 聚合产物凝胶化, 聚合体系中观察不到聚合物球体.

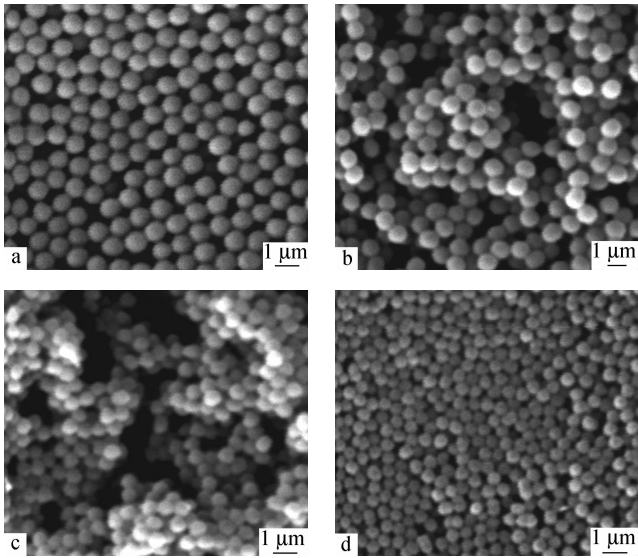


Fig. 4 SEM photographs of P (TMPTA-St) microspheres obtained by TMPTA-St polymerization with TMPTA/St mass ratio at 4/6 in H₂O-EtOH mixed solvent; (a) 0% , (b) 5% , (c) 15% and (d) 24% of H₂O in H₂O-EtOH, all by volume

Table 4 Size (D_n), size distribution (D_w/D_n) of polymer microspheres and the differences between the solubility parameters of the monomer mixture and those of H₂O-EtOH mixed solvent with TMPTA/St mass ratio at 4/6

H ₂ O/EtOH (vol)	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	22/78	24/76	26/74	28/72
D_n (μm)	0.87	0.86	0.83	0.71	0.60	0.55	0.54	N/A	N/A
D_w/D_n	1.008	1.009	1.010	1.012	1.013	1.015	1.018	N/A	N/A
$\Delta\delta$ (MPa ^{1/2})	7.4	8.5	9.6	10.6	11.7	12.2	12.6	13.0	13.5
$\Delta\delta_d$ (MPa ^{1/2})	-2.3	-2.3	-2.3	-2.3	-2.4	-2.4	-2.4	-2.4	-2.4
$\Delta\delta_p$ (MPa ^{1/2})	6.9	7.3	7.6	8.0	8.4	8.5	8.7	8.8	9.0
$\Delta\delta_h$ (MPa ^{1/2})	13.6	14.8	15.9	17.1	18.3	18.7	19.2	19.7	20.1

2.3 TMPTA/St 质量比为 6/4 和 8/2 时在乙醇和水混合溶剂中的沉淀聚合

依照前节完全相同的实验条件, 继续提高 TMPTA/St 的质量比至 6/4 和 8/2 进行了

TMPTA-St 沉淀共聚合. 鉴于 SEM 图片极其相似, 图 5 仅给出了 TMPTA/St 质量比为 8/2 时聚合物微球的 SEM 图片. 该图显示, 按照此前以混合介质中水含量来观察微球形成的边界条件, 在

TMPTA 高含量条件下能够成球的溶剂含水量上限略有提高. 在 TMPTA/St 为 4/6 (表 4) 条件下, 水含量为 24 vol% 时可见分散度较宽分布的微球, 水含量为 26 vol% 时基本上不见球形产物.

当 TMPTA/St 提高至 8/2 时(图 5), 聚合介质中水含量为 24 vol% 时微球仍具较好单分散性(图 5(d)); 水含量至 26 vol% 时微球仍明显可见, 只是大小不一(图 5(e)).

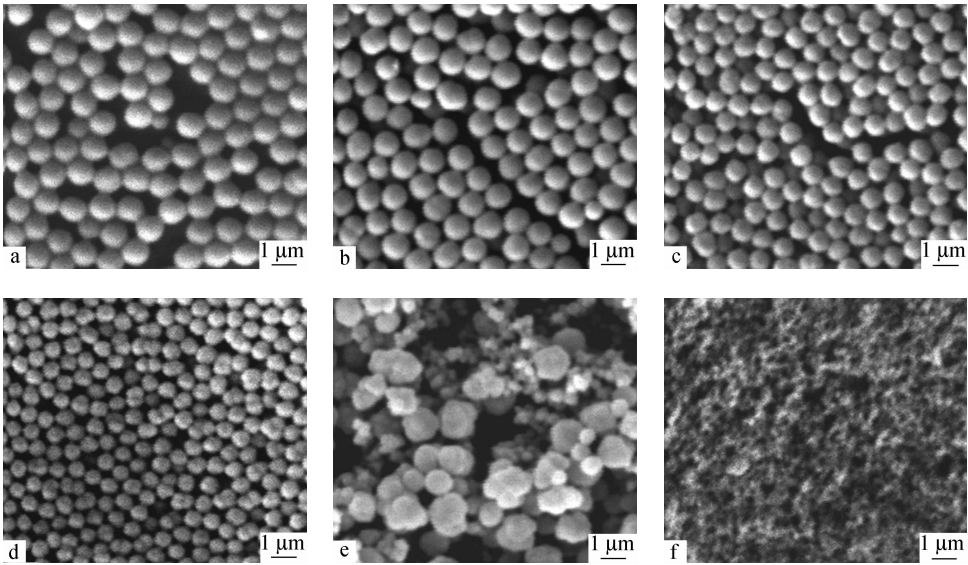


Fig. 5 SEM photographs of P(TMPTA-St) microspheres obtained by TMPTA-St polymerization with TMPTA/St mass ratio at 8/2 in H₂O-EtOH mixed solvent: (a) 0% , (b) 10% , (c) 20% , (d) 24% , (e) 26% and (f) 30% of H₂O in H₂O-EtOH, all by volume

对 TMPTA/St 质量为 6/4 和 8/2 条件下所得微球的粒径及其分布进行了计算, 结果分别列于表 5 和表 6. 表中数据表明, TMPTA/St 为 6/4 时且混合聚合介质中水含量为 24 vol% 时所得微球粒径为 0.81 μm, 粒径分布指数为 1.035, 虽超出了本文我们限定的粒径单分散临界值(1.030), 仍可视为窄分散微球^[26]. 当 TMPTA/St 提高至 8/2 时, 对应于水含量为 24 vol% 时所得微球粒径为 0.72 μm, 粒径分布指数为 1.028, 仍处于本文所限定的粒径单分散的临界值(1.030)之内. 对混合溶剂与混合单体溶度参数

的计算显示, TMPTA/St 为 6/4 时且混合聚合介质中水含量为 24 vol% 时溶剂与单体混合物的极性溶度参数差 $\Delta\delta_p = 8.2$, 氢键溶度参数差 $\Delta\delta_h = 18.3$; 而 TMPTA/St 为 8/2 时且混合聚合介质中水含量为 24 vol% 时溶剂与单体混合物的极性溶度参数差 $\Delta\delta_p = 7.7$, 氢键溶度参数差 $\Delta\delta_h = 17.3$, 即此时的 $\Delta\delta_h$ 和 $\Delta\delta_p$ 都小于 TMPTA/St 为 4/6 且混合聚合介质中水含量为 24 vol% 时的对应值, 从溶度参数差判断处于形成单分散微球的区间之内.

Table 5 Size (D_n), size distribution (D_w/D_n) of polymer microspheres and the differences between the solubility parameters of the monomer mixture and those of H₂O-EtOH mixed solvent with TMPTA/St mass ratio at 6/4

H ₂ O/EtOH (vol)	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	22/78	24/76	26/74	28/72
D_n (μm)	0.90	1.05	0.95	0.92	0.82	0.71	0.81	N/A	N/A
D_w/D_n	1.010	1.011	1.013	1.015	1.028	1.031	1.035	N/A	N/A
$\Delta\delta$ (MPa ^{1/2})	7.3	8.4	9.5	10.5	11.6	12.1	12.5	12.9	13.4
$\Delta\delta_d$ (MPa ^{1/2})	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0	-2.1	-2.1	-2.1	-2.1	-2.1
$\Delta\delta_p$ (MPa ^{1/2})	6.4	6.8	7.1	7.5	7.9	8.0	8.2	8.3	8.5
$\Delta\delta_h$ (MPa ^{1/2})	12.7	13.9	15.0	16.2	17.4	17.8	18.3	18.8	19.2

Table 6 Size (D_n), size distribution (D_w/D_n) of polymer microspheres and the differences between the solubility parameters of the monomer mixture and those of H₂O-EtOH mixed solvent with TMPTA/St mass ratio at 8/2

H ₂ O/EtOH (vol)	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	22/78	24/76	26/74	28/72
D_n (μm)	1.20	1.15	1.10	0.98	0.95	0.93	0.72	0.99	N/A
D_w/D_n	1.006	1.007	1.009	1.016	1.021	1.025	1.028	1.151	N/A
$\Delta\delta$ (MPa ^{1/2})	7.1	8.2	9.3	10.4	11.4	11.9	12.3	12.7	13.2
$\Delta\delta_d$ (MPa ^{1/2})	-1.6	-1.6	-1.6	-1.6	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7
$\Delta\delta_p$ (MPa ^{1/2})	5.9	6.3	6.6	7.0	7.4	7.5	7.7	7.8	8.0
$\Delta\delta_h$ (MPa ^{1/2})	11.7	12.9	14.0	15.2	16.4	16.8	17.3	17.8	18.2

2.4 TMPTA/St 质量比对沉淀聚合微球收率的影响

为进一步了解 TMPTA/St 质量比对沉淀聚合的影响,图 6 给出了不同 TMPTA/St 质量比下所得微球和可溶性聚合物的产率随混合溶剂中水含量的变化情况. 该图显示无论是以乙醇还是乙醇水混合溶剂为聚合介质,可溶性聚合物和聚合物微球的产率都随着混合单体中 TMPTA 的用量而明显增加,这表明交联剂 TMPTA 的增加可以有效提高单体转化率,促进低聚物的快速增长及析出成核. 另一明显趋势是,不论 TMPTA/St 质量比如何变化,随混合溶剂中水含量的升高聚合物微球产率都有所增加,而可溶性聚合物产率却都在减少. 这表明混合溶剂中水的增加降低了体系中低聚物的溶解度,使形成的聚合物在短时间内或分子量更低时即析出形成微球. 图 6 表明提高混合单体中交联剂 TMPTA 或者混合溶剂中水的用量是提高聚合物微球产率的有效手段.

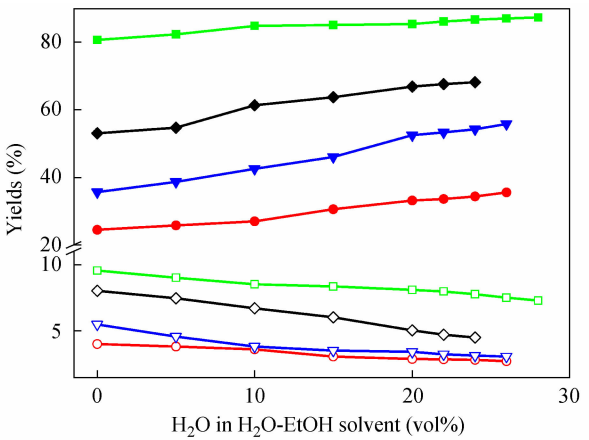


Fig. 6 Yields of microspheres (full symbols) and of soluble polymers (void symbols) in TMPTA-St polymerization in mixed solvent of H₂O/Ethanol with TMPTA/St mass ratio of 2/8 (●, ○), 4/6 (▼, ▽), 6/4 (◆, ◇) and 8/2 (■, □)

2.5 乙醇-水混合溶剂中 TMPTA/St 聚合形成单分散微球的溶度参数条件

对于 TMPTA-St 在乙醇-水混合溶剂中的沉淀聚合,以混合溶剂与混合单体的 Hansen 溶度参数差作为判断条件,将 TMPTA/St 不同配比时以及混合溶剂中不同水用量时可形成单分散微球的 $\Delta\delta_h$ (混合溶剂与混合单体之间的氢键溶度参数差) 对 $\Delta\delta_p$ (混合溶剂与混合单体之间的极性溶度参数差) 作图可以得到图 7 所示的类似平行四边形. 该四边形的顶边上的 4 个数据点对应于表 3 ~ 表 6 中在乙醇-水中进行聚合可获得单分散微球时能够允许的最高水用量时的混合溶剂与混合单体的极性溶度参数差 $\Delta\delta_p$ 和氢键溶度参数差 $\Delta\delta_h$. 若继续提高混合溶剂中水含量, $\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$ 都会继续增大至四边形的顶边之外,在此条件下聚合不会获得窄分散聚合物微球. 图 7 中四边形的右边线由 TMPTA/St = 2/8 时 (表 3) 可产生单分散微球时的最小 $\Delta\delta_p$, $\Delta\delta_h$ 和最高 $\Delta\delta_p$, $\Delta\delta_h$ 两点连结形成的,该边表示在这两点之间线段上的任何由 $\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$ 构成的点代表的条件下进行聚合

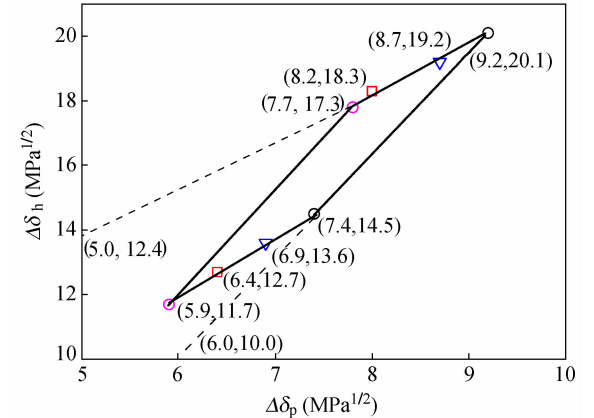


Fig. 7 Value limitation required for $\Delta\delta_h$ and $\Delta\delta_p$ in TMPTA-St precipitation polymerization in H₂O-EtOH mixed solvent with varying H₂O amount and TMPTA/St ratio

都可以形成单分散微球,在超出此线段之外的更大的任何 $\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$ 表示的实验点聚合则不能够获得单分散微球. 图 7 中四边形的左边线由 TMPTA/St = 8/2 时(表 6)可产生单分散微球时的最小 $\Delta\delta_p$, $\Delta\delta_h$ 和最高 $\Delta\delta_p$, $\Delta\delta_h$ 两点连结形成的,该边线表示在这两点之间线段上或其右边四边形限定的任何条件下进行聚合都可以形成单分散微球. 图 7 四边形的底边上的 4 个数据点对应于表 3 ~ 表 6 中在无水乙醇中进行聚合时的 $\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$. 在此线段之上平行四边形组成的区域之间任何条件下进行 TMPTA-St 的聚合,都能够获得单分散微球. 需要特别指出的是,与图 7 中类平行四边形顶边和右边线意义迥异,并非在该四边形左边线之外和底边线之下的所有区域的实验点 ($\Delta\delta_p$, $\Delta\delta_h$) 进行聚合都不能够获得单分散微球. 左边线和底边线是由本文中所用溶剂乙醇和聚合单体的最小三维溶度参数差 $\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$ 所决定的,仅仅是基于乙醇为溶剂获得的,或者说此底线表示使用乙醇为溶剂对 TMPTA-St 进行共聚合能够达到的最低溶度参数之差 ($\Delta\delta_p$, $\Delta\delta_h$),若探讨此线段之下表示的溶度参数差 ($\Delta\delta_p$, $\Delta\delta_h$) 区域内是否可制得单分散微球,必须使用比乙醇的极性和氢键溶度参数 (δ_p , δ_h) 更低的其他溶剂进行实验. 理论上,我们可以将图 7 中四边形的顶边线和右边线延长直至其与图 7 的竖坐标和横坐标相交(图中虚线),原则上,在由这两条延长线之内的任何区域进行聚合都应该可以制得单分散微球. 显然,如果所用介质溶剂与共聚单体溶度参数完全相同,表示该溶剂为所得聚合物的 θ 溶剂,聚合物不会析出成球,因此这两条延长线不能够延长至横坐标和竖坐标的零点,此前必有一最低

$\Delta\delta_p$ 和 $\Delta\delta_h$ 的临界值,在此之下也不可以获得聚合物微球. 实验上可以通过向乙醇中加入比其溶度参数更小的溶剂对此进一步探讨. 就本文涉及的内容而言,当共混单体可完全溶于共混溶剂而且共混溶剂与共混单体的极性溶度参数之差 $\Delta\delta_p$ 和氢键溶度参数之差 $\Delta\delta_h$ 分别为 5.0 和 12.4, 9.2 和 20.1 以及 6.0 和 10.0,在这 3 个实验点组成的区域之内进行沉淀聚合即可以制得单分散聚合物微球.

3 结论

通过改变共聚单体 TMPTA-St 的配比和乙醇-水混合溶剂中水用量,对 TMPTA-St 沉淀聚合中聚合物微球和可溶性低聚物的产率进行了测试. 结果显示,可溶性聚合物和聚合物微球的产率都随着混合单体中 TMPTA 的用量而明显增加;不论在何 TMPTA/St 配比下,聚合物微球产率都随溶剂中水含量的升高而增加,这表明提高混合单体中交联剂 TMPTA 或者混合溶剂中水用量是提高聚合物微球产率的有效手段. 对不同实验条件下聚合介质与混合单体的 Hansen 三维溶度参数进行了计算,进一步计算了能够形成单分散微球时聚合介质与混合单体的 Hansen 三维溶度参数之差,并以此建立了该聚合体系中能够形成单分散微球的边界条件. 当共混单体可完全溶于共混溶剂而且共混溶剂与共混单体的极性溶度参数之差 $\Delta\delta_p$ 和氢键溶度参数之差 $\Delta\delta_h$ 分别为 5.0 和 12.4, 9.2 和 20.1 以及 6.0 和 10.0,在这 3 个实验点组成的区域之内进行沉淀聚合即可以制得单分散聚合物微球.

REFERENCES

- 1 Brandford E B, Vanderhoff J W. J Appl Phys, 1955, 26: 864 ~ 871
- 2 Cao Le(曹乐), Liu Lianying(刘莲英), Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (2): 117 ~ 124
- 3 Deng Wei(邓伟), Chen Guo(陈国), Wang Manyi(王满意), Wu Xi(吴溪), Kan Chengyou(阚成友). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (3): 307 ~ 312
- 4 Cheng Guanzhi(程冠之), Deng Wei(邓伟), Hu Yang(胡杨), Kan Chengyou(阚成友). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (2): 111 ~ 116
- 5 Perrier R, Héroguez V, Thienpont A, Babot O, Toupance T. J Chromatogr A, 2008, 1179: 2 ~ 8
- 6 Hayashi T, Ikada Y. Biotechnol Bioeng, 1990, 35: 518 ~ 524
- 7 Chern C S. Prog Polym Sci, 2006, 31: 443 ~ 486
- 8 Okubo M, Katayama Y, Yamamoto Y. Colloid Polym Sci, 1991, 269: 217 ~ 221
- 9 Chen S A, Chang H S. J Polym Sci A: Polym Chem, 1990, 28: 2547 ~ 2561
- 10 Kim K, Kim D. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 200 ~ 212

11 Nakashima T, Yamada Y, Yoshizawa H. *Colloid Polym Sci*, 2007, 285:1487 ~ 1493

12 Ma G H, Sone H, Omi S. *Macromolecules*, 2004, 37:2954 ~ 2964

13 Jiang Y, Yang X, Ma C, Wang C, Li H, Dong F, Zhai X, Yu K, Lin Q, Yang B. *Small*, 2010, 6:2673 ~ 2677

14 a. Downey J S, Frank R S, Li W H, Stöver H D H. *Macromolecules*, 1999, 32:2838 ~ 2844;
b. Downey J S, McIsaac G, Frank R S, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2001, 34:4534 ~ 4541

15 Kong X Z, Gu X, Zhu X, Zhang L. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30:909 ~ 914

16 Jiang Wenqiao(姜文巧), Zhang Lina(张利娜), Gu Xiangling(顾相伶), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (3):406 ~ 413

17 Jiang X, Kong X Z, Zhu X. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49:4492 ~ 4497

18 Jiang X, Zhu X, Kong X Z. *Chem Eng J*, 2012, 213:214 ~ 217

19 Hildebrand J H, Scott R L. *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1950

20 Li K, Stöver H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1993, 31:3257 ~ 3263

21 Bai F, Yang X L, Huang W Q. *Chinese J Polym Sci*, 2006, 24:163 ~ 171

22 Gu X, Zhu X, Kong X Z, Zhang Z. *Soft Matter*, 2011, 7:4055 ~ 4061

23 Hansen C M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007

24 Zhang Zhao(张召), Gu Xiangling(顾相伶), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2012, 28:892 ~ 896

25 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. *Polymer Handbook*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999

26 Lu Xianrong(鹿现永), Huang Da(黄达), Yang Xinlin(杨新林), Huang Wenqiang(黄文强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2):103 ~ 107

REQUIREMENT ON HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS FOR THE
FORMATION OF UNIFORM POLYMER MICROSPHERES IN
PRECIPITATION POLYMERIZATION OF TMPTA-STYRENE
IN WATER-ETHANOL MIXED SOLVENTS

Xiao-li Zhu, Li-na Zhang, Xu-bao Jiang, Xiang-zheng Kong
(College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract With ethanol and water mixture (H₂O-EtOH) as the solvent, precipitation polymerization of trihydroxymethyl propane triacrylate (TMPTA, the crosslinker monomer) and styrene (St) was carried out using 2,2'-azobis-(isobutyronitrile) (AIBN) as the initiator. Microspheres of uniform size were obtained in most of the polymerizations done with varied TMPTA/St mass ratio and in H₂O-EtOH with different water amounts. The yields of the microspheres and soluble oligomers were determined. Results indicate that both the yields increased with increased TMPTA in the monomer mixture; whereas with increased water amount in the polymerization solvent, the yield of the microspheres was promoted while that of the soluble oligomers was reduced. Number average size and size distribution of the microspheres were obtained from SEM. Hansen three dimensional solubility parameters (δ_s, δ_h and δ_p) were calculated for the monomers and H₂O-EtOH binary solvent, and so were the differences between their solubility parameters. Boundary limitations for the formation of the uniform microspheres were established based on the difference ($\Delta\delta_p$) of polar solubility parameters (δ_p) between the solvent and the monomer mixture, and that ($\Delta\delta_h$) of hydrogen bonding solubility parameters (δ_h). With three sets of $\Delta\delta_p$ and $\Delta\delta_h$ at (5.0, 12.4), (9.2, 20.1) and (6.0, 10.0) (expressed as $\Delta\delta_p, \Delta\delta_h$), an enclosed experimental zone was set, uniform microspheres can be expected when the polymerization is conducted within the limits of this enclosed zone.

Keywords Precipitation polymerization, Uniform microsphere formation, Hansen solubility parameters, Trihydroxymethyl propane triacrylate, Water-ethanol mixed solvent