

分散聚合制备聚苯乙烯/聚氧乙烯两亲聚合物微球*

李 卫 丁小斌 林晓琴 张文传 邓金根 彭宇行**

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

李 蓓 陈新滋**

(香港理工大学应用生物与化学科技学系手性技术开放实验室 香港)

摘 要 聚乙二醇在 NaH 的作用下和对氯甲基苯乙烯反应制得聚氧乙烯大分子单体,然后在乙醇/水的介质中通过聚氧乙烯大分子单体和苯乙烯的分散共聚制得粒径范围在 0.5~1.5 μm ,粒径分布接近单分散的两亲聚合物微球.对影响微球粒径和粒径分布的各个因素进行了研究.

关键词 两亲聚合物,微球,聚氧乙烯大分子单体,分散聚合

近一段时间以来,两亲聚合物(Amphiphilic polymer)的研究在国内外一直是十分活跃的领域.随着两亲聚合物研究的进展,两亲聚合物微球(Amphiphilic polymer microspheres)引起人们的广泛关注.一般两亲聚合物微球结构是以交联的疏水段高分子作为微球的骨架,线性的亲水高分子链的一端以共价键的形式结在疏水骨架上.目前,两亲聚合物微球作为一种新型的功能高分子材料已广泛应用于固相有机合成、生物医学^[1]、高分子催化^[2]、分析化学^[3]等领域.

聚苯乙烯/聚氧乙烯两亲聚合物微球是目前应用最广泛的两亲聚合物微球.聚苯乙烯/聚氧乙烯微球在大多数极性和非极性介质中都具有良好的溶胀性能,使得微球固载的化合物在各种介质中都具有很高的反应活性.目前,聚苯乙烯/聚氧乙烯两亲聚合物微球合成大多是采用两步法,先合成氯甲基功能化的聚苯乙烯交联微球,然后在 NaH 或 NaOH 的作用下通过有机反应在微球的表面接上聚氧乙烯链^[4],由于该反应为非均相反应,当聚氧乙烯的分子量超过 1000 时,聚氧乙烯的接枝率将大大降低,而实验证明聚氧乙烯链段的分子量在 1000 以上效果更好^[1].本文采用大分子单体技术,通过苯乙烯和聚氧乙烯大分子单体(分子量为 2000)的分散共聚一步反应得到了粒径范围在 0.5~1.5 μm 之间,粒径分布较为均一的两亲聚合物微球.目前通过一步法制备两亲高分子微球的文献报道尚不多见.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(含量>98%,北京福星化工厂,分析纯)经减压重蒸除去阻聚剂,放置在冰箱中备用.聚乙二醇分子量 2000,广州化学试剂厂进口分装,参照文献[5]进行除水.四氢呋喃(THF)为分析纯,重庆化学试剂总厂,以二苯甲酮作指示剂,THF 在金属钠的作用下回流至溶液变蓝,改为蒸馏装置将 THF 蒸出即得无水 THF. AIBN 为分析纯,上海化学试剂四厂,经重结晶提纯.无水乙醇为重庆东方化学试剂厂,分析纯.聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分子量 44,000(BDH).十二烷基磺酸钠(SDS)为分析纯(上海百鹤农药化工厂).NaH 的含量 55%~65%(Fluka).对氯甲基苯乙烯的含量 90%,含 10%的异构体(ACROS).二氯甲烷为分析纯,广州新港化工厂.无水乙醚为分析纯,重庆化学试剂总厂.

1.2 聚氧乙烯大分子单体(V-PEO)的合成

本文采用聚乙二醇跟对氯甲基苯乙烯反应合成聚氧乙烯大分子单体^[6],将 55g 聚乙二醇溶解在 60mL 无水 THF 中,加入 1.96g NaH,控制温度在 40 $^{\circ}\text{C}$,在搅拌的情况下反应 6h,然后加入 4.66mL 对氯甲基苯乙烯,继续反应 16h.将反应产物倒入到 100mL 乙醚中,过滤即得粗产物,将粗产物溶解在二氯甲烷中,过滤除去不溶物,再用乙醚将聚氧乙烯大分子单体沉淀出来,过滤,真空干燥即得所需聚氧乙烯大分子单体.

* 1999-12-01 收稿,2000-02-15 修稿;香港理工大学合作项目; ** 通讯联系人

1.3 两亲聚合物微球的制备

图1为微球合成路线图,从图中可以看出,在聚合过程中,由于聚氧乙烯大分子单体中含有一部分双官能化的单体,双官能度化的聚氧乙烯大分子单体在聚合过程中充当了交联剂,得到的两亲聚合物微球在溶剂中只能溶胀不能溶解。

按配比将2.3g分散剂PVP,0.72g分散助剂SDS及分散介质90mL乙醇和10mL蒸馏水加入到装有搅拌器、冷凝管和氮气导入管的250mL三口瓶中,升温至70℃,通氮气30min除氧,在搅拌下加入苯乙烯、聚氧乙烯大分子单体和引发剂AIBN,控制反应温度在72℃,搅拌速度为200rpm,维持反应进行12h.产物经反复地离心和洗涤加以纯化。

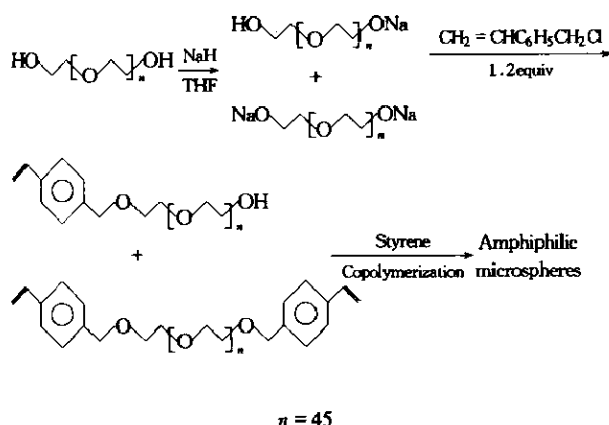


Fig. 1 Scheme of synthesis of amphiphilic microspheres

1.4 产物的表征

大分子单体和聚合物的结构采用IR (NICOLET 200SXV FT-IR, KBr压片), $^1\text{H-NMR}$ (BRUKER AC-P 300MHz, 氘代氯仿作溶剂)进行表征,微球的形态采用扫描电子显微镜 (AMRAY-1000)进行,微球的粒径和粒径分布采用激光衍射粒径分析仪 (岛津激光衍射粒度分析仪SALD-2001型)进行观测,微球的粒径分布可以用微球粒径的标准偏差 δ 和分散系数 d 来衡量,计算式如下(X 为微球的平均粒径):

$$\text{标准偏差 } \delta = \left[\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2 / (n - 1) \right]^{1/2}$$

$$\text{分散系数 } d = \delta / X$$

本文采用测量微球产物在苯中的溶解性来检验微球产物是否是交联的结构,将不同投料所制得的两亲聚合物微球(V-PEO在单体中的重量比分别为5.3%、8.9%、14.3%)和相同条件下制备的聚苯乙烯微球反复离心和洗涤加以纯化后,在真空中干燥,分别称取1g微球置于15mL苯中,

在室温下放置48h,观察微球在苯中的溶解性能。

2 结果和讨论

2.1 聚氧乙烯大分子单体的合成

图2为V-PEO的红外谱图,由于大分子单体端基数目太少,在红外谱图中难以确定乙烯基苯基的存在,但从V-PEO的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图3)可以清楚地找到各端基峰在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上的位置,根据谱图各峰的面积,可以算出羟基和苯乙烯基的比例,本文合成的聚乙二醇大分子单体,其羟基和苯乙烯基的数目比约为0.8/1.2.根据概率论计算,得到的聚氧乙烯大分子单体中单取代跟双取代的单体比为0.48:0.36。

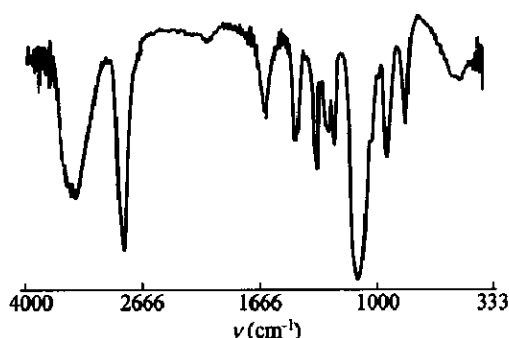


Fig. 2 IR spectra of V-PEO

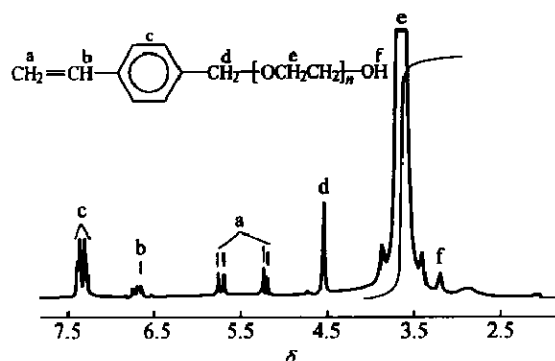


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of V-PEG

2.2 两亲聚合物微球的合成

图4为聚乙二醇、聚苯乙烯和两亲聚合物微球的红外谱图,其中,聚苯乙烯为相同聚合条件下制备的苯乙烯均聚产物,从图4可以看出,聚乙二醇的红外谱图在 1100cm^{-1} 也有一个很强的峰,这是聚乙二醇的醚键伸缩振动峰,两亲聚合物微球的红外谱图在 1100cm^{-1} 左右也有一较强峰,说明两亲聚合物微球中含有聚氧乙烯链;另外,溶解实验的结果证明,两亲聚合物微球在苯中只发生溶

胀,放置 48h 后溶液仍是混浊的;而聚苯乙烯微球则完全溶解在苯中,得到澄清的溶液,证明所得的两亲聚合物微球为交联结构.以上实验结果可以表明所得的两亲聚合物微球为苯乙烯和聚氧乙烯大分子单体的共聚产物.

图 5 为按照表一配方制备的两亲聚合物微球的电镜扫描照片,从照片可以看出所制备的微球形状呈球形,粒径分布基本上是单分散的.图 6 为图 5 中微球的粒径分布柱形图,从图 6 可以看出,微球的粒径接近单分散,并且成正态分布.

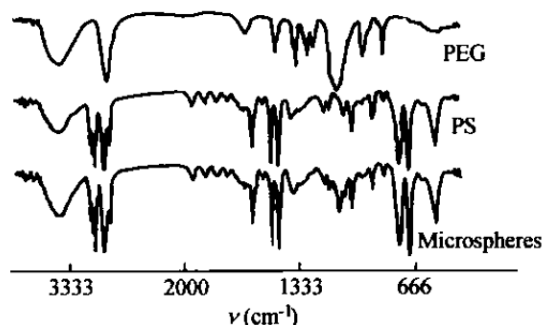


Fig. 4 IR spectra of PEG, PS and amphiphilic microspheres
PS was prepared by dispersion polymerization under the following conditions: [Styrene] = 16.8wt%; [PVP] = 2.0wt%; [SDS] = 0.6wt%; $V_{EtOH}/V_{water} = 9:1$; [AIBN] = 0.2wt%

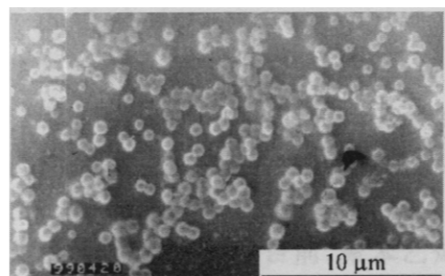


Fig. 5 SEM photograph of amphiphilic microspheres
[Styrene] = 15.8wt%; [V-PEO] = 1.0wt%; [PVP] = 2.0wt%; [SDS] = 0.6wt%; $V_{EtOH}/V_{water} = 9:1$; [AIBN] = 0.2wt%

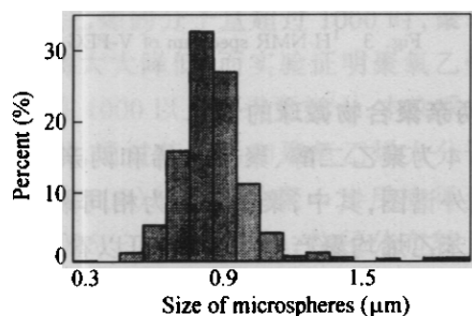


Fig. 6 Histogram of size distribution of amphiphilic microspheres
[Styrene] = 15.8wt%; [V-PEO] = 1.0wt%; [PVP] = 2.0wt%; [SDS] = 0.6wt%; $V_{EtOH}/V_{water} = 9:1$; [AIBN] = 0.2wt%

2.3 反应条件对微球合成的影响

影响分散聚合的因素有许多,如单体浓度、分散剂浓度、反应介质、引发剂种类和浓度、反应温度等.根据分散聚合的机理研究^[7],一般认为在分散聚合过程中,聚合产物从溶液中析出形成聚合物粒子是决定微球粒径的关键步骤,在随后的反应中,聚合物粒子从溶液中不断吸收单体进行聚合,微球的数目将保持恒定,最终得到粒径均一的微球.本文对聚氧乙烯大分子单体和苯乙烯的分散共聚的条件研究将围绕这一关键环节进行,在接下来的讨论中,将主要围绕苯乙烯单体浓度、聚氧乙烯大分子单体浓度、反应介质、分散剂浓度这四个条件进行研究.

2.3.1 苯乙烯浓度的影响 图 7 表明在给定条件下,苯乙烯单体浓度对最终产物粒径及粒径分布的影响.从图 7 可以看出,随着苯乙烯浓度的增加,微球的平均粒径也随之增加.苯乙烯浓度的增加,使得分散剂的相对浓度减少,分散剂对微球的保护作用降低,而且随着苯乙烯浓度的增加,整个反应介质对聚合物溶解度的显著增加,生成的聚合物析出时分子量增加,粒径增大,和文献[8]所报道的苯乙烯分散聚合中苯乙烯浓度对微球粒径的影响结果相似.

微球的粒径分布系数随着苯乙烯浓度的增加在苯乙烯浓度低于 30% 时的变化不大,超过 35% 时急剧下降.微球粒径分布系数的变化趋势可能是由以下原因造成:一方面,由于苯乙烯浓度的增加使得分散剂相对浓度减少,使得分散剂对微球的保护作用降低,造成微球粒径分布变宽;另一方面是由于聚氧乙烯大分子单体中双官能度的单体在聚合过程中充当交联剂,交联剂的存在是使得本文所制备的微球粒径分布变宽的主要因素,苯

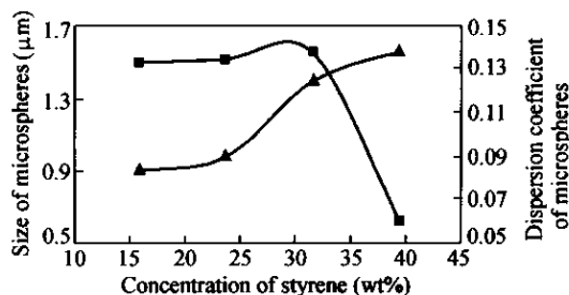


Fig. 7 Effect of styrene concentration on the size and size distribution of amphiphilic microspheres
[V-PEO] = 1.0wt%; [PVP] = 2.0wt%; [SDS] = 0.6wt%; $V_{EtOH}/V_{water} = 9:1$; [AIBN] = 0.2wt%
▲ Size of microspheres; ■ Dispersion coefficient

乙烯浓度的增加使得聚氧乙烯大分子单体对苯乙烯的相对浓度减小,即交联剂相对浓度的减小,造成微球粒径分布变窄,两方面的因素作用相反,当苯乙烯浓度增加到一定程度,使得微球变窄的因素起了主要的作用,使得微球粒径分布系数急剧减小。

2.3.2 聚氧乙烯大分子单体浓度的影响 图8表明在给定条件下,聚氧乙烯大分子单体的起始浓度对微球粒径及粒径分布的影响。随着聚氧乙烯大分子单体浓度的增加,微球的粒径显著减少。聚氧乙烯大分子单体在聚合过程中起到两方面的作用,一个是充当单体,另外一个充当分散剂的作用。随着聚合反应的开始,生成的产物为苯乙烯和聚氧乙烯大分子单体的无规共聚物,由于聚氧乙烯链段的亲水性,使得聚氧乙烯链段聚集在粒子的表面形成一个亲水层,该亲水层对微球的稳定性有很大的帮助,减少了微球之间的相互凝聚,使得微球的粒径随着聚氧乙烯大分子单体的浓度增加而降低^[9]。

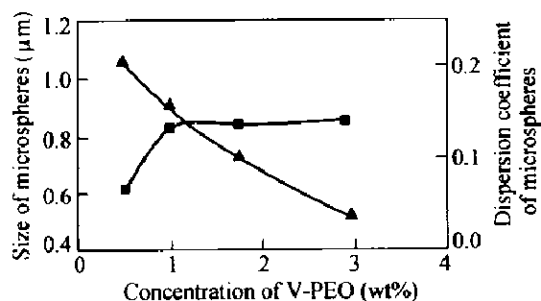


Fig. 8 Effect of V-PEO concentration on the size and size distribution of amphiphilic microspheres

[Styrene] = 15.8wt%; [PVP] = 2.0wt%; [SDS] = 0.6wt%; $V_{\text{EtOH}}/V_{\text{water}} = 9:1$; [AIBN] = 0.2wt%

▲ Size of microspheres; ■ Dispersion coefficient

从图8可以看出随着聚氧乙烯浓度的增加,微球粒径的分布系数也随之迅速增加。由于聚氧乙烯大分子单体中存在部分单体两端带有可聚合基团的功能基,在聚合过程中充当交联剂,随着聚氧乙烯大分子单体浓度的增加,造成微球粒径的分布变宽。当聚氧乙烯大分子单体的浓度增加到一定程度,其对微球粒径分布的影响趋于减小,可能是聚氧乙烯大分子单体在聚合过程中,一方面充当交联剂,交联剂造成微球的粒径分布变宽,另一方面充当分散剂,提高了微球在聚合过程中的稳定性,起到降低微球粒径分布的作用,聚氧乙烯

大分子单体在这两方面的影响刚好相反。当聚氧乙烯大分子单体的浓度增加到一定浓度时,聚氧乙烯大分子单体在这两方面对微球粒径的影响的差异减小,造成聚氧乙烯大分子单体浓度对微球粒径分布系数的影响趋于减小。

2.3.3 反应介质的影响 分散聚合要求所用的分散介质能溶解分散剂、引发剂和单体,而不溶解聚合物。体系中介质的粘度应小于 $2\sim 3\text{Pa}\cdot\text{S}$,以利于反应期间物质的扩散。亲水性液体和疏水性液体均可用作分散介质。早期的分散聚合大多在疏水性的脂肪烃中进行,近来人们更多地研究在极性介质中进行的分散聚合,本文采用乙醇/水作为反应的介质,图9为反应介质中乙醇和水的体积比对微球粒径的影响。从图9中可以看出,从75%的乙醇含量开始,随着反应介质中乙醇含量的增加,微球粒径首先略有减少,在80%附近有一最低点,然后随乙醇含量的增加而增加;而微球的粒径分布首先随乙醇含量的增加首先变化不大,当乙醇的含量超过90%时,微球的粒径分布随着乙醇含量增加而增加。

根据分散聚合机理的研究^[10],反应介质的极性影响介质对聚合物的溶解度,随着反应介质中乙醇含量的增加,介质的极性逐步降低,溶度参数减小,从而增加了反应介质对非极性聚合物的溶解度。由于苯乙烯和聚氧乙烯大分子单体的共聚产物具有两亲性,聚氧乙烯链段的存在使得其低分子量共聚物在介质中的溶解度有别于单纯的苯乙烯,因此微球的粒径和粒径分布曲线随乙醇含量的增加首先变化不大或略有减小,随着乙醇含

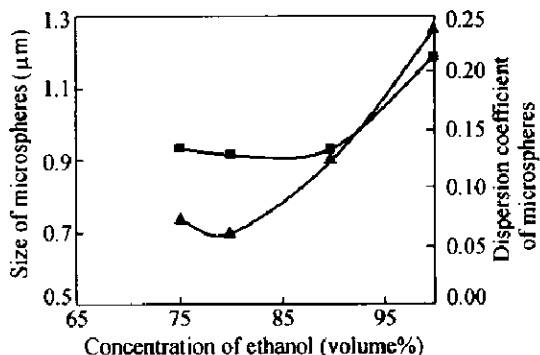


Fig. 9 Effect of solvent on the size and size distribution of amphiphilic microspheres

[Styrene] = 15.8wt%; [V-PEO] = 1.0wt%; [PVP] = 2.0wt%; [SDS] = 0.6wt%; [AIBN] = 0.2wt%

▲ Size of microspheres; ■ Dispersion coefficient

量的增加增加到一定程度,微球粒径和粒径分布也随之增加。

2.3.4 分散剂用量的影响 分散聚合常用的分散剂有 PVP、聚乙二醇、羟基纤维素等,一般都是可溶于反应介质,本文采用 PVP 作分散剂,SDS 作分散助剂。图 10 为分散剂浓度对微球粒径大小和微球粒径分布的影响,从图 10 可以看出,随着分散剂浓度的增加,微球粒径和粒径分布随之减小。在分散聚合过程中,随着分散剂浓度的增加,分散剂对体系的稳定作用增强,有助于提高微球的稳定性,减少微球之间的相互聚集,另外,分散剂浓度的增加造成连续相的粘度增大,也有助于提高反应体系的稳定性。两种作用的共同结果使得体系中形成的粒子数目增加,微球粒径减小,粒径分布变窄^[10]。

从以上实验结果可以看出,以乙醇/水为反应介质,AIBN 为引发剂,PVP 为分散剂,SDS 为分

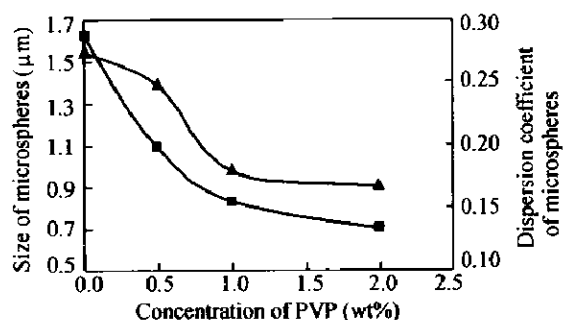


Fig. 10 Effect of dispersant concentration on the size and size distribution of amphiphilic microspheres

[Styrene] = 15.8wt% ; [V-PEO] = 1.0wt% ; $V_{\text{EtOH}}/V_{\text{water}} = 9:1$; [AIBN] = 0.2wt% ; $W_{\text{PVP}}/W_{\text{SDS}} = 3.2:1$

▲ Size of microspheres; ■ Dispersion coefficient

散助剂,通过优化分散聚合条件,可以制备粒径范围在 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 之间,粒径分布接近单分散的两亲聚合物微球。

REFERENCES

- 1 Bayer E. *Angewandte Chemie*, 1991, 30: 113~129
- 2 Uozumi Y, Danjo H, Hayashi T. *Tetrahedron Letter*, 1997, 38: 3557~3560
- 3 Vandorhoff J W. *Org Coatings Plastics Chem*, 1964, 24(2): 223~229
- 4 Jiang Ying(蒋英), Liang Xun(梁逊), Cheng Weizhu(陈伟朱), He Binglin(何炳林). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 1987, 45: 1112~1118
- 5 Harris J M, Struck E, Case M G. *Polym Chem Ed*, 1984, 22: 326~373
- 6 Meldal M. *Tetrahedron Letter*, 1996, 37: 6185~6188
- 7 Barrett K E J. *Dispersion Polymerization in Organic Media*. London: Wiley, 1975. 27~33
- 8 Paine A J. *Macromolecules*, 1990, 23: 3104~3109
- 9 Ito K. *Macromolecules*, 1995, 28: 1159~1164
- 10 Candau F, Ottewill R H. *Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990. 35~72

SYNTHESIS OF POLYSTYRENE/POLY(ETHYLENE OXIDE) AMPHIPHILIC MICROSPHERES BY DISPERSION COPOLYMERIZATION

LI Wei, DING Xiaobin, LIN Xiaoqin, ZHANG Wenchuan, DENG Jingen, PENG Yuxing

(*Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041*)

LI Pei, CHAN Albert S. C.

(*Open Laboratory of Chirtechnology and Department of Applied Biology and Chemical Technology,*

The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

Abstract Poly(ethylene oxide)macromonomer was prepared by the reaction of poly(ethylene glycol)and vinyl benzyl chloride with the help of NaH. Through dispersion copolymerization of poly(ethylene oxide) macromonomer and styrene carried out in the media of ethanol/water, amphiphilic microspheres ranging from 0.5~1.5 μm were prepared. The resulted amphiphilic microspheres were characterized by scanning electron microscope, IR etc, and the formation of copolymer was confirmed by IR spectra of amphiphilic microspheres and solubility of amphiphilic microspheres in the media of benzene. The factors which affected the diameter and diameter distribution of microspheres, including concentration of monomer, concentration of dispersant and composition of the media of reaction, were systematically investigated.

Key words Amphiphilic polymer, Microspheres, PEO macromonomer, Dispersion polymerization