

·研究简报·

用多孔玻璃膜管-悬浮聚合法制备单分散性聚苯乙烯微球*

范星河**

谢晓峰

(北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871) (清华大学核能技术设计研究院 北京 100084)

关键词 SPG-悬浮聚合, 聚合物微球, 单分散性

随着科学技术的发展,微米级聚合物微球作为功能高分子材料,在分析化学、生物化学、免疫医学、标准计量以及某些高新技术领域中的应用越来越广泛.制备聚合物微球的传统方法是采用非均相聚合法,即乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合.制备粒径大小可控,且粒径在 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 的单分散聚合物微球是研究者多年来追求的目标^[1-6].悬浮聚合是一种特殊类型的沉淀聚合.此方法特点为:(1)用水作为反应介质,制备过程中无废物处理;(2)制备出的微球粒径为 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$,且为多分散性.针对这些问题,本实验采用 SPG(Shell porous glass)-悬浮聚合法,可制备出不同粒径的单分散聚合物微球.与其它制备聚合物微球的方法相比,SPG-悬浮聚合法易使微球实现单分散性、粒径可控,且无环境污染、工艺简单,适合于各种单体.通过本实验条件,制备出了微米级($5 \sim 12 \mu\text{m}$)粒度均匀、微球表面平滑、呈现单分散性的可控聚合物微球.

1 原料

苯乙烯(St)是日本和光纯药化学公司的化学纯试剂,内含阻聚剂,实验前需减压蒸馏,并保存于冰箱中备用.引发剂 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)是日本和光纯药化学公司的化学纯试剂,用无水乙醇进行重结晶.稳定剂聚乙烯醇(PVA,聚合度 = 2,000)是日本和光纯药化学公司的化学纯试剂,未经处理直接使用.反应所用的水为 3 次蒸馏水.

2 SPG 法制备悬浮液

将已知量稳定剂 PVA 溶于水中,作连续相.然后,引发剂 AIBN 溶于苯乙烯(St)中,作分散相.SPAG 法制备乳液实验流程图见图 1.其制备悬浮液原理为:分散相在氮气压下带入到有均一孔径的 SPG 管外侧后,通过 SPG 管膜细孔进入到 SPG

膜管内侧(见图 2).另外,SPG 管上部有一上下振动仪可使连续相以一定流速从上到下连续循环流动,这样可以使产生的微球形成均一的悬浮液.SPAG 管使用前,必须用硫酸充分洗净,以保证 SPG 管细孔完全通畅.

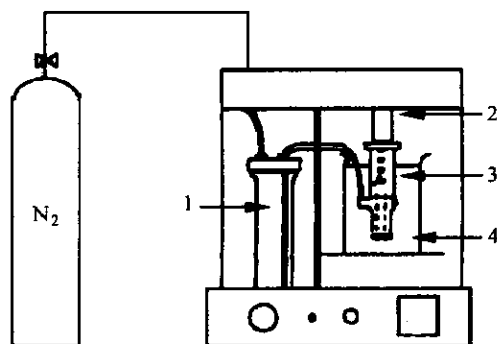


Fig. 1 Schematic illustration of apparatus for SPG emulsifying mixer

1) Dispersed phase; 2) Vibrator; 3) SPG; 4) Continuous phase

3 单分散聚苯乙烯微球制备

单分散聚苯乙烯微球制备以自由基方式进行聚合.加入 SPG 法制备的悬浮液到连接搅拌器、温度计、冷凝器和氮气管的四口瓶中,同时向反应体系中通入氮气 30 min,以置换其中空气,并在搅拌(150 r/min)下升温至所需反应温度时,开始计时.聚合后,体系经离心分离、水洗后得聚苯乙烯微球.聚合体系的基本组份见表 1.

Table 1 Synthesis of monodisperse polystyrene microspheres

Water	30 mL	70 °C	$M_n^a = 1.6 \times 10^4$
PVA	0.31 g	8.5 h	$M_w/M_n = 1.9$
St	0.37 mol/L	150 r/min	% ^b = 98.6
AIBN	0.02 mol/L		

* Estimated by GPC (standard: PSt); ^b Conversion

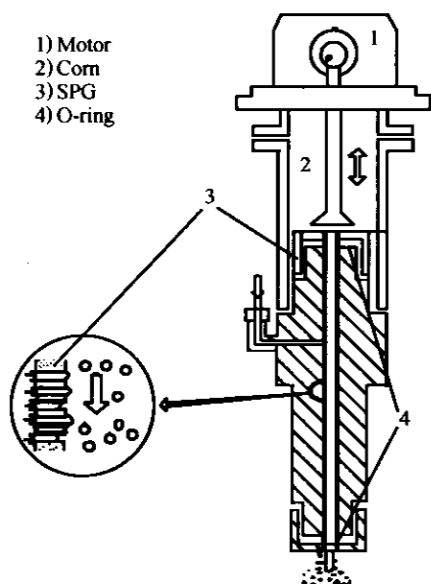


Fig. 2 Schematic illustration of apparatus for SPG

4 聚合物表征

SPG 悬浮装置使用的是日本冷化工公司的 POEM-R 仪. 聚合物分子量和分子量分布用 Perkin-Elmer 2/2 GPC 仪测定 (凝胶柱: Shodex A802/S-A803/S, 紫外线检测仪: Perkin-Elmer LC75). 聚苯乙烯微球粒径大小、分布是在聚苯乙烯分散于乙醇中后, 用粒径仪 (日本, 日科公司: Loulterls N2 和 130) 测定. 微球表面状态用电子显微镜 (TEM) (Nikon Co, Labophot-2) 和扫描电子显微镜 (SEM) (日立 H1010A) 进行表征.

5 SPG 法制备的悬浮液稳定性

图 3 为用 SPG 法制备的悬浮液制备后和一周时的电子显微镜形态观察变化的实验结果. 由图 3 知, SPG 法制备的悬浮液稳定性好、具有单分散性、一周后微球粒径基本无变化.

6 SPG 膜管微孔径对微球粒径及粒径分布的影响

SPG 膜管微孔径大小对聚苯乙烯微球粒径大小具有至关重要的作用. 图 4 是用粒径仪对不同 SPG 膜管微孔径合成的聚苯乙烯微球粒径及粒径分布的实验测定结果 (4.9 N, 100 r/min). 由图 4 知, SPG 膜管微孔径为 3 μm 、4 μm 、5 μm 时, 合成的聚苯乙烯微球粒径随 SPG 膜管微孔径增加而增大且平均粒径分别为 7 μm 、9 μm 、11 μm . 但无论 SPG 膜管微孔径大小如何, 合成的聚苯乙烯微球粒径均具有单分散性. 与通常的悬浮聚合法相比可知, 使用 SPG 膜管后提高了聚合体系悬浮液的

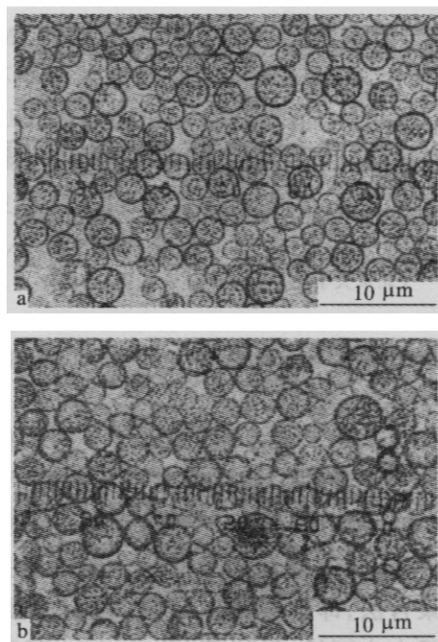


Fig. 3 TEM photographs of emulsifying liquids

a) 0 h; b) 148 h

稳定性, 降低了悬浮液微球彼此间相互作用, 消除了粘连现象. 因此, 使用 SPG 膜管法可减小聚苯乙烯微球粒径, 并导致粒径分布变窄, 使得粒径分布变得更加均匀. 由图知, 合成的聚苯乙烯微球粒具有单分散性、平均粒径在 5 ~ 12 μm 之间.

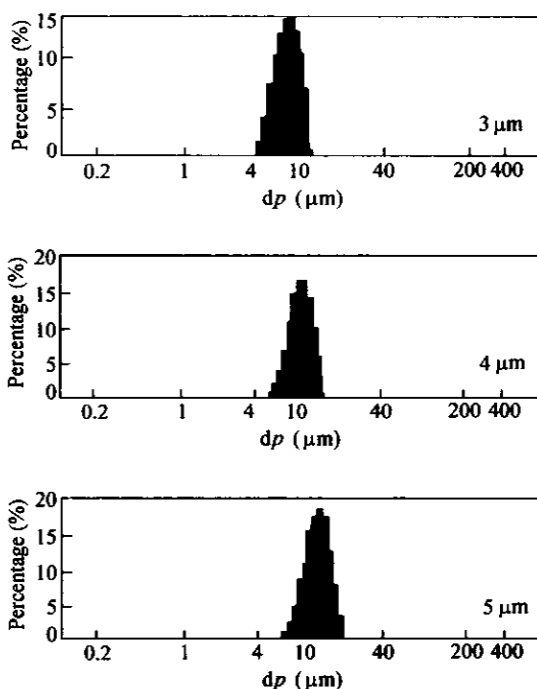


Fig. 4 Effect of hole size of SPG on microspheres size of polystyrene

7 分散相氮气压力对微球粒径的影响

图 5 是用扫描电子显微镜(SEM)对不同分散相氮气压力下合成的聚苯乙烯微球形态观察的实验测定结果.实验条件为分散相氮气压力范围 2.9~7.8 N.由图 5 知,当分散相氮气压力较低时,SPG 膜管两侧的压力降也较低,通过 SPG 膜细孔进入到 SPG 膜管内侧、生成悬浮液微球的速度较低,并且 SPG 膜管两侧的压力降不足以使悬

液微球膨胀.因此,悬浮液微球平均粒径在相同的时间内以相同的速度生长,使聚苯乙烯微球粒径分布成为单分散性,且不会引起聚苯乙烯微球粒的增大.而当分散相氮气压力较高时,SPG 膜管两侧的压力降足以使悬浮液微球膨胀,导致聚苯乙烯微球粒的增大,但不影响聚苯乙烯微球粒单分散性.由图知,合成的聚苯乙烯微球粒具有单分散性、微球表面平滑、平均粒径在 5~12 μm 之间.

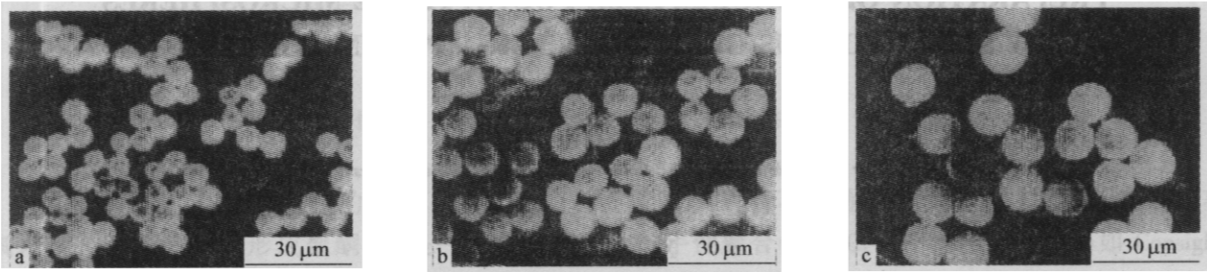


Fig. 5 Effect of N_2 pressure on microspheres size of polystyrene
SPG:3 μm ; $R_{\text{pm}} = 100$
a) $P = 2.9 \text{ N}$; b) $P = 4.9 \text{ N}$; c) $P = 7.8 \text{ N}$

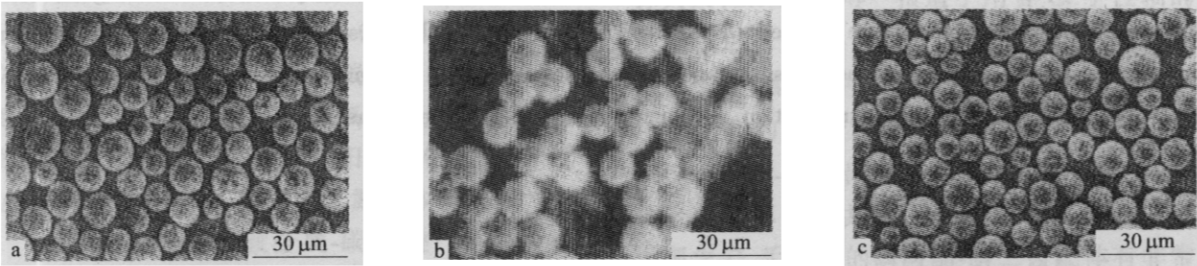


Fig. 6 Effect of rotation speed on microspheres size of polystyrene
SPG:3 μm ; N_2 pressure = 4.9 N
a) $R_{\text{pm}} = 50$; b) $R_{\text{pm}} = 100$; c) $R_{\text{pm}} = 150$

8 连续相流动速度对微球粒径的影响

连续相流动速度可用 SPG 管上部振动仪的速度来表征.图 6 是用扫描电子显微镜(SEM)对不同振动速度下合成的聚苯乙烯微球形态观察的实验测定结果.由图 6 知,本实验条件下,振动速度对聚苯乙烯微球粒径及粒径分布不产生明显的影响.

综上所述,在本实验条件下,用 SPG-悬浮聚合法,可以合成具有表面平滑、平均粒径在 5~12 μm 之间的单分散聚苯乙烯微球;SPG 膜管微孔径大小决定合成的聚苯乙烯微球粒径大小,但不影响聚苯乙烯微球粒单分散性;分散相氮气压力和连续相流动速度均不影响聚苯乙烯微球粒径分布.

REFERENCES

- 1 Shen E D. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31: 1393 ~ 1397
- 2 Kamiyama K, Koyama K, Matsuda H, Sano Y. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 107 ~ 111
- 3 Chem Y, Yang H. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1992, 30: 2765 ~ 2768
- 4 Tuncel A, Kahraman R, Piskin E. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 303 ~ 307
- 5 Hattori M, Sudol E D, EL-Aasser M S. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 2027 ~ 2031
- 6 Winzor C L, Mrazek Z, Winnik M A, Croucher M D, Riess G. Eur Polym J, 1994, 30: 121 ~ 125

PREPARATION OF MONODISPERSE POLYSTYRENE MICROSPHERES BY SHELL POROUS GLASS-SUSPENSION POLYMERIZATION

FAN Xinghe

(Department of Polymer Science & Engineering, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

XIE Xiaofeng

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Monodisperse polystyrene microspheres are prepared by shell porous glass (SPG)-suspension polymerization. The influences of SPG on size and size dispersity of the microspheres are investigated. The properties of the microspheres are studied by GPC, TEM and SEM. The results indicate that the polystyrene microspheres possess definite monodispersibility and their particle size is in the range of 5 ~ 12 μm .

Key words SPG-suspension polymerization, Polymer microsphere, Monodisperse