

单分散、大粒径聚苯乙烯微球的制备*

曹同玉 戴 兵 戴俊燕 王艳君 袁才登

(天津大学应用化学系 天津 300072)

摘 要 以聚乙基吡咯烷酮为分散剂、偶氮二异丁腈为引发剂、醇/水混合物为分散介质进行了苯乙烯的分散聚合,讨论了初始单体浓度、分散剂用量、引发剂浓度、分散介质组成和反应温度等反应条件对所得聚合物颗粒直径和直径分布的影响。通过大量的试验,筛选出了较为理想的分散聚合的条件及配方,制备出了粒径为 $4.8\ \mu\text{m}$ 的单分散聚苯乙烯微球。然后,以分散聚合所制得的聚合物颗粒为种子,用动力学溶胀法制成了粒径增大近四倍的单分散、大粒径聚苯乙烯微球,并讨论了滴水速度和补加分散剂对溶胀的影响。

关键词 单分散,大粒径,聚合物微球,分散聚合,动力学溶胀法

单分散、大粒径、具有不同颗粒形态和表面特征的聚合物微球因其具有比表面大、吸附性强、凝集作用大及有表面反应能力等特异性质,故在标准计量、医学免疫、生物工程、分析化学、情报信息、化学工业及微电子等领域里有着极其广阔的应用前景^[1~3]。Vanderhoff 等人^[4,5]曾在宇宙飞船上的失重条件下用种子乳液聚合法制成了粒径为 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ 的单分散聚苯乙烯(PSt)微球。但毕竟因其成本太高,而且这样的条件在地面上不易获得,故该项技术难以普及推广。如何在地球表面上的通常条件下制备出单分散、大粒径的聚合物微球是为研究者提出的重要课题。近年来人们用分散聚合法^[6~10]及种子溶胀法^[11~13]合成出了不同种类、不同级别的单分散、大粒径聚合物微球,并且已应用到了许多技术领域,但对其合成技术的规律性研究尚处于刚刚起步阶段,其理论远未成熟,有待于进一步深化和提高。

本工作中首先研究了各种反应条件对分散聚合所得聚合物颗粒直径及直径分布的影响,然后以分散聚合制得的单分散聚合物颗粒为种子,用动力学溶胀法(DSM)制得了单分散、大粒径 PSt 微球。

1 实验部分

1.1 试剂

试验中所用的单体苯乙烯(St)为工业纯的,用前经减压蒸馏;引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)为化学纯的,用前用无水乙醇进行重结晶;分散剂聚乙基吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯醇(PVA)为试剂级的;所用的无水乙醇为分析纯的,不加处理,直接使用;反应中所用的水为去离子水。

1.2 分散聚合试验

表1为分散聚合基本配方,在分散聚合的条件试验和动力学试验中,除特别指明外,

其它组分均按表中所列用量。

将 PVP 溶于由乙醇和水组成的混合溶剂中,将其投入装有温度计、搅拌器和冷凝器的 250 ml 四口瓶内,通氮气保护,于 70℃ 下预分散 30 min,然后加入单体 St 和引发剂 AIBN,在 70℃ 下反应 12 h.反应过程中,每隔一定时间,取样,在光学显微镜下观察并记录现象.反应完成后,收集分散液并测定有关数据。

Table 1 Recipe for dispersion polymerization

Composition	St	PVP	AIBN	Ethanol	Water
Weight(g)	30.0	2.0	0.3	60.4	7.6

1.3 动力学溶胀试验

对分散聚合所制备的 PSt 种子用 St 进行溶胀,以制备更大粒径的单分散聚合物微球.本工作中采用缓慢而均匀滴加水的动力学溶胀法,其配方如表 2 所示。

按表 2 配方称取醇、水、St、AIBN 和 PVA,并配成溶液,加入 PSt 种子分散液,一起倒入四口瓶中,开动搅拌.然后通过一套医用输液装置以一定速度向体系内均匀滴加水.在滴加过程中,定时取样,在光学显微镜下观察并记录现象。

Table 2 Recipe for dynamic swelling method

Composition	Ethanol	Water	St	PVA	AIBN	PSt seed particles
Weight(g)	24.0	176.0*	1.6	0.12	0.016	0.016

* 160 g of water was post-added in the case of DSM

1.4 分析测试

聚合物微球直径用日产 JEM-1000X 型透射电子显微镜和 XSS-2 型光学显微镜测定.用显微镜照像法拍摄微球样品的照片,随机抽取 100 个微球,测其直径并进行统计处理.微球的直径通过电镜进行测量和标定.微球的平均直径、标准偏差 δ 和分散系数 ϵ 按下列公式计算:

$$d = \sum_{i=1}^n d_i / n \quad (1)$$

$$\delta = \left[\sum_{i=1}^n (d_i - d)^2 / (n - 1) \right]^{0.5} \quad (2)$$

$$\epsilon = \delta / d \quad (3)$$

式中 d_i ——单个微球直径; d ——微球平均直径; n ——样本容量; δ ——标准偏差; ϵ ——分散系数。

2 结果与讨论

2.1 分散聚合的影响因素

不同的聚合反应条件对分散聚合,尤其是对最终聚合物颗粒的直径及直径分布有着很大的影响.在本工作中,主要研究了初始单体浓度(St)、分散剂用量(PVP)、引发剂浓度(I)、分散介质的组成(E)以及反应温度(T)等参数对分散聚合的影响,找到了分散聚合的一般规律,确定了分散聚合能够正常进行的条件范围,并筛选出了用来制备单分散种子颗粒的分散聚合最佳工艺和最适宜的反应条件。

2.1.1 初始单体浓度的影响 初始单体浓度是分散聚合一个重要参数.为了研究它的影

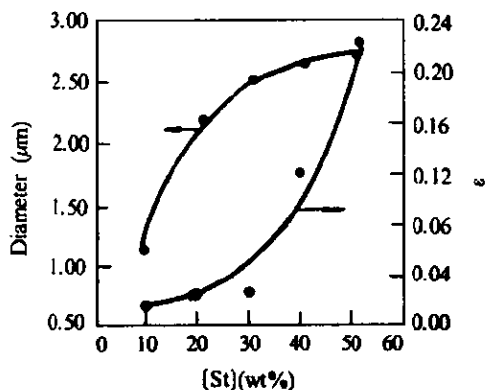


Fig. 1 Effect of initial monomer concentration on size and size distribution

$T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{PVP}] = 2.0\%$ (wt), $[I] = 1 \text{ g}/100 \text{ g monomer}$, $[E] = 88.9 \text{ g}/100 \text{ g media}$

聚合物链生成速率也加快,颗粒的相对捕捉效率下降,体系中的次级粒子不能有效地捕捉连续相中的齐聚物自由基和死聚合物链,这些未能被及时捕捉的齐聚物自由基和死聚合物链从连续相中沉析出来就有可能有足够的时间结合足够的分散剂而稳定存在,形成新的能够继续长大的次级粒子,这就是所谓的“二次成核”或“多次成核”。“二次成核”的存在必然引起粒子生长得不均匀,造成最终粒径分布变宽。从某种意义上讲,“二次成核”的出现相当于延长了分散聚合的成核期,这也将导致最终颗粒单分散性变差,粒径分布变宽。

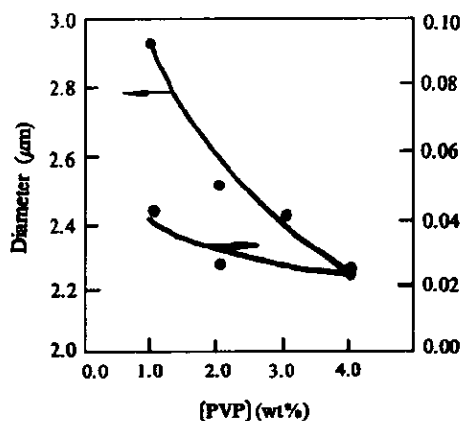


Fig. 2 Effect of PVP concentration on size and size distribution

$T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{St}] = 30\%$ (wt), $[I] = 1 \text{ g}/100 \text{ g monomer}$, $[E] = 88.9 \text{ g}/100 \text{ g media}$

就造成了随分散剂用量增大粒径减小的结果。

分散剂用量增大,粒径分布变窄。这一方面是由于 PVP 用量增加时,分散剂结合速率

响,在不同单体浓度下进行了分散聚合,并分别测定了其颗粒直径和直径分布,结果示于图 1 中。由图可以看出,随着初始单体浓度的增大,粒子平均直径增大,直径分布变宽。

初始单体浓度对颗粒直径的影响关键在于分散介质对聚合物初始溶解度的改变。随着初始单体浓度的增大,分散介质对聚合物链的溶解性增大,聚合物的临界链长增大,致使在成核阶段形成的初级粒子和次级粒子的数目减少,因而导致最终聚合物颗粒粒径增大。

随着初始单体浓度的增大,颗粒的直径分布变宽。原因是单体浓度增大时,溶液中聚合反应速率加快,齐聚物自由基和死

2.1.2 分散剂用量的影响 分散剂 PVP 用量对聚合物颗粒直径及直径分布的影响见图 2。可以看出,随着分散剂用量的增加,最终颗粒直径变小,单分散性变好,且分散剂的浓度存在一个临界值,小于这个临界值时体系将失去稳定性。

PVP 对颗粒的稳定作用源于它的空间位阻效应,即稳定剂阻碍了颗粒之间的相互撞合。增大 PVP 用量一方面可以提高粒子结合分散剂的速度,使次级粒子达到稳定的时间变短,粒子间相互撞合的可能性减小,导致了次级粒子数目增多,粒径下降;另一方面,增加 PVP 用量就增大了介质的粘度,也就增大了粒子间相互碰撞的阻力。由于这两个原因

增大,次级粒子稳定所需时间变短,也相当于缩短了分散聚合的成核期;另一方面,PVP用量的增加,使粒子直径变小,数目增多,粒子的总表面积增大,捕捉效率提高,能及时捕捉连续相中的齐聚物自由基和死聚合物链,有效地抑制了“二次成核”,保证了粒子均匀生长.但当分散剂用量过低时,会使分散剂所能提供的覆盖率小于粒子稳定所需要的临界覆盖率,这时粒子难以稳定存在,必将互相聚并而产生大量凝胶.

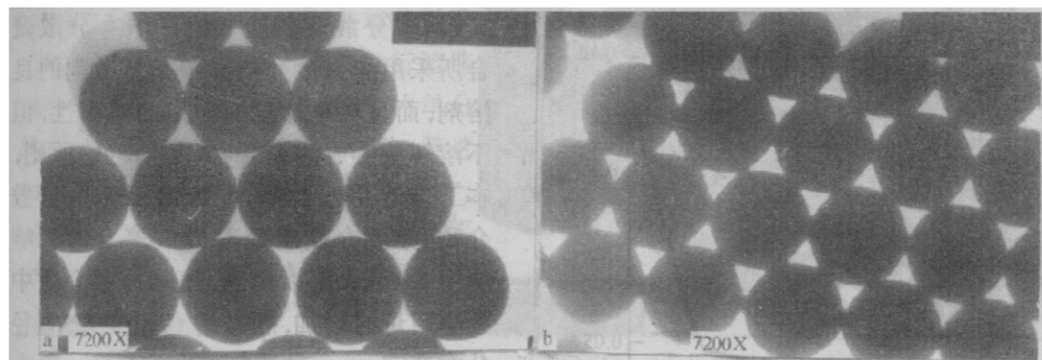


Fig. 3 TEM micrographs of PSt particles at different PVP concentration ($\times 7200$)

(a) [PVP] = 2.0% (wt), (b) [PVP] = 4.0% (wt)

图 3(a)和图 3(b)分别为 PVP 用量为 2.0 和 4.0 (wt%) 时所得颗粒的电子显微镜照片(放大倍数为 7200 倍),可以看出图 3(a)中大于图 3(b)中的颗粒直径,它们的单分散性都很好.

2.1.3 引发剂浓度的影响 引发剂浓度对所得聚合物颗粒直径和直径分布的影响见图 4. 由图可以看出,当 AIBN 用量由 0.5 g/100 g 单体增大到 2.5 g/100 g 单体时,粒径由 $2.20 \mu\text{m}$ 增大到 $3.73 \mu\text{m}$,而引发剂浓度为 1.0 g/100 g 单体时分散系数出现最小值.

我们知道,分散聚合实际上是一种特殊的沉淀聚合.在反应初期聚合物链还没达到沉淀的临界链长时,体系是均相的,这时的反应为在溶液中进行的自由基聚合反应.根据溶液聚合理论推导可知,聚合物的分子量随引发剂浓度的增大而减小,即 $\overline{M}_n \propto [I]^{-0.5}$. 在组成和温度一定时,PSt 链的溶解度依赖于它的分子量,分子量下降能显著提高它在介质中的溶解度.因此,随着引发剂浓度的增大,生成聚合物链分子量下降,其溶解度势必升高,致使生成的次级粒子数目减少,粒径增大.

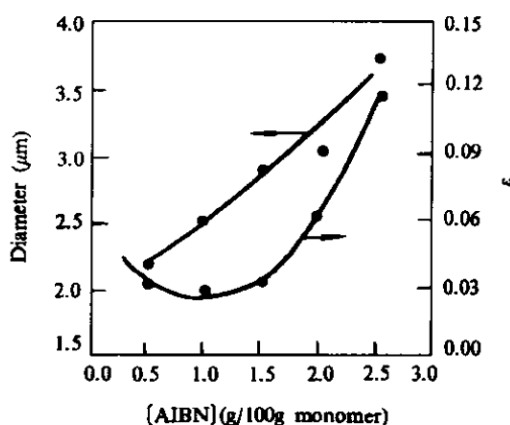


Fig. 4 Effect of initiator concentration on size and size distribution

$T = 70^\circ\text{C}$, [St] = 30% (wt), [PVP] = 2.0% (wt) [E] = 88.9g/100g media

引发剂浓度对粒径分布有着两方面相反的影响.一方面,当引发剂浓度过低时,聚合

物链沉淀速率过低,将使成核期大大延长,会导致最终粒径分布变宽;另一方面,引发剂浓度太大时,次级粒子粒径过大,数目过少,对连续相中齐聚物自由基和死聚合物链的捕捉效率将会大大下降,甚至出现“二次成核”,反而使粒子粒径分布变宽.因此,引发剂浓度过低或过高都不利于制备单分散聚合物颗粒.对于其它条件固定的反应体系,存在一个适宜的引发剂浓度范围,在这个范围内才可以得到单分散聚合物颗粒.

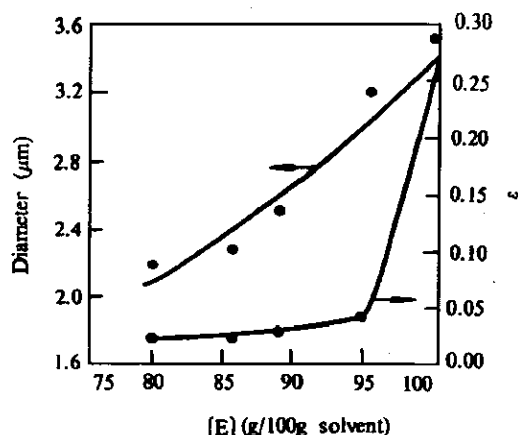


Fig.5 Effect of ethanol concentration on size and size distribution

$T = 70^{\circ}\text{C}$, $[\text{St}] = 30\%$ (wt), $[\text{I}] = 1$ g/100 g monomer, $[\text{PVP}] = 2.0\%$ (wt)

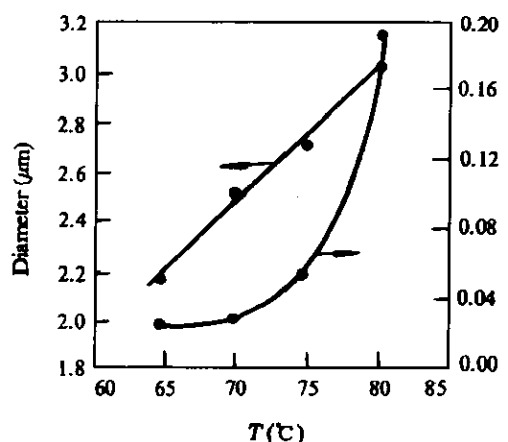


Fig.6 Effect of reaction temperature on size and size distribution

$[\text{St}] = 30\%$ (wt), $[\text{I}] = 1$ g/100 g monomer, $[\text{PVP}] = 2.0\%$ (wt), $[\text{E}] = 88.9$ g/100 g media

2.1.4 分散介质组成的影响 分散聚合所采用的分散介质必须是分散剂的良溶剂,而且对单体要有一定的溶解性,但不溶解所生成的聚合物.基于这一原则,本工作选用乙醇/水混合溶液作为分散介质.分散介质组成对分散聚合的影响如图5所示.可以看到,随着分散介质中乙醇用量的增加,颗粒的直径变大,直径分布变宽.

水和乙醇都是 PVP 的良溶剂,当乙醇用量增加时,PVP 的溶解性不会受到影响.短链 PS_t 不溶于水,但在乙醇中却有一定溶解性,增加乙醇用量会使其临界链长增大,聚合物链的沉淀速率减小,因而导致次级粒子粒径增大而数目减少,故所得颗粒直径增大.

同时,乙醇用量的增加,介质对单体、自由基、聚合物链等的溶解性都增大,这样会使聚合物链沉淀速率减小,延长了成核期;同时,乙醇用量增大,粒子直径变大,数目减少,体系中粒子的总表面积下降,捕捉效率也下降,将导致“二次成核”的出现,所以会使颗粒的直径分布变宽.

2.1.5 反应温度的影响 本工作中,还考察了反应温度对分散聚合的影响,结果如图6所示.从图可以看出,随着反应温度的升高,颗粒的平均直径变大,单分散性变差.

反应温度的升高,发生了如下变化:

(1)连续相溶解性提高,PS_t 临界链长增大;(2)引发剂分解速率加快,齐聚物 PS_t

分子量下降,在介质中的溶解度增大;(3)体系粘度下降,粒子间相互撞合的可能性增加.

这些变化均会造成颗粒直径变大,数目减少,而这样又会引起聚合物颗粒的总表面积下降,对连续相中齐聚物自由基和死聚合物链的捕捉效率下降,使出现“二次成核”的可能性增加,故使颗粒最终直径分布变宽。

2.2 种子微球的制备

在本工作中,研究分散聚合的目的就是先用分散聚合法制备单分散聚合物种子颗粒,然后对种子进行溶胀并引发聚合,来制备粒径更大的单分散聚合物微球。通过大量的试验,筛选出了较理想的聚合反应条件及配方,用其制备出了粒径为 $4.8\ \mu\text{m}$,分散系数为 0.027 的单分散聚苯乙烯种子微球,其电镜照片见图 7。

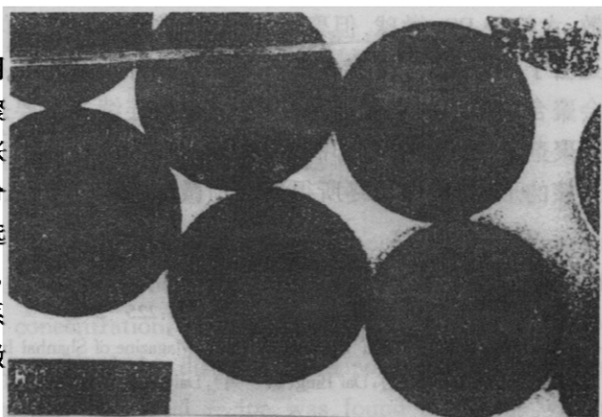


Fig. 7 TEM micrographs of PSt seed particles ($\times 5800$)

2.3 动力学溶胀与聚合

2.3.1 滴水速度对溶胀的影响 在动力学溶胀过程中,一个最重要的影响因素就是水的滴加速度。若滴速过快,会使 St 溶解度急速下降,造成部分 St 来不及被种子吸收而分离出来形成珠滴,进行聚合反应时就会形成新粒子,而导致直径分布变宽。

通过大量试验,发现当水的滴加速度小于 $2.0\ \text{ml/h}$ 时,溶胀效果理想,可以制得单分散性较好的聚合物微球。当滴速大于此值时,会产生许多大大小小的粒子,使粒径分布显著变宽。

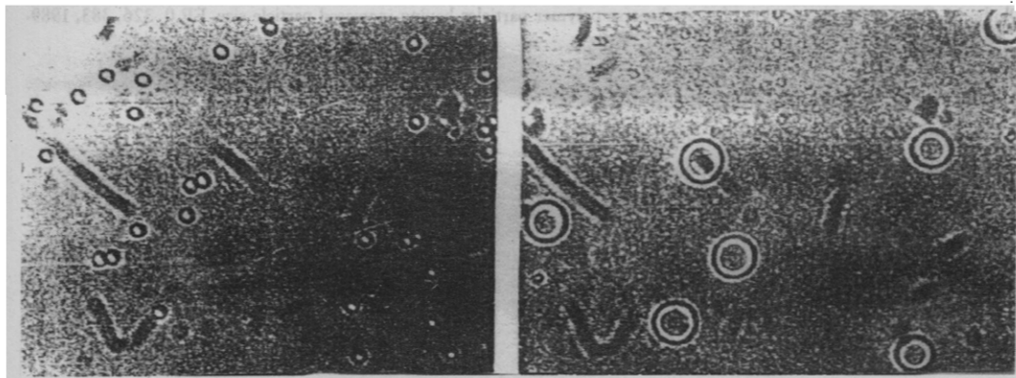


Fig. 8 Photomicrographs of PSt particles before and after swelling

(a) before swelling; (b) after swelling

3.3.2 补加分散剂对溶胀的影响 因为在种子溶胀过程中,粒子不断长大,若不补加一定量的分散剂,就会使粒子表面分散剂的覆盖率逐渐下降,粒子的稳定性也会逐渐降低,甚至造成粒子失稳而相互聚并,导致溶胀失败。但分散剂的补加量也不能太高,否则容易引起新粒子的形成。试验发现,对于本工作中的溶胀体系来说,当分散剂 PVA 的补加量为单体用量的 $5\sim 25\ \text{wt}\%$ 时,溶胀效果较好。

图 8 为动力学溶胀前后聚合物微球的显微镜照片. 溶胀前微球的直径为 $4.8\ \mu\text{m}$, 溶胀后微球的直径为 $17.5\ \mu\text{m}$, 粒径增大近四倍.

2.3.3 阻聚剂对聚合的影响 溶胀完成后, 将体系升温至 70°C , 反应 8 h, 即可制得单分散、大粒径 PSt 微球. 但聚合结束后, 常常会观察到体系中有一些很细小的聚合物颗粒. 这是由于在溶胀时, 会有少量的单体未被种子吸收而存在于连续相中, 升温聚合时, 它们也会聚合形成小的颗粒. 因为溶胀结束后连续相主要是水, 所以聚合时加入一定量的水溶性阻聚剂 (NaNO_2) 可以抑制水相中的聚合反应. 结果表明, 这样可大大减少亚微米级的 PSt 新核的形成, 确保最终所得聚合物微球的单分散性.

REFERENCE

- 1 Ugelstad J. J Polym Sci, Polym Symp. 1985, 72: 225~240
- 2 Ma Liren(马立人), Liu Yaoqing(刘耀清). Magazine of Shanghai Immunology(上海免疫学杂志), 1982, 2(1): 59~64
- 3 Cao Tongyu(曹同玉), Dai Bing(戴兵), Dai Junyan(戴俊燕). Polymer Communication(高分子通讯), 1995, 3: 174~180
- 4 Vanderhoff J W, El-Aasser M S. J Dispersion Sci Technol, 1984, 5: 231~248
- 5 Vanderhoff J W. Mater Res Sym Proc, 1987, 87: 213~223
- 6 Croucher M D, Winnik M A. NATO ASI Ser, Ser E (Future Dir Polym Colloid), 1987, 138: 209~227
- 7 Barrett K E J (Ed). Dispersion Polymerization in Organic Media, New York, Interscience, 1975
- 8 Lok K P, Ober C K. Can J Chem, 1985, 63: 209~216
- 9 Tseng C M, Lu Y Y, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Part-A, Polym Chem Ed, 1990, 28: 2569~2574
- 10 Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. J Polym Sci, Part A, Polym Chem Ed, 1994, 32: 209~227
- 11 Okubo M, Nakagawa T. Colloid Polym Sci, 1991, 269: 222~226
- 12 Okubo M, Nakagawa T. Colloid Polym Sci, 1992, 270: 853~858
- 13 Okubo M. Process for preparation of monodisperse polymer particles having increased particle size, EP 0.326,383, 1989-08-06

PREPARATION OF MONODISPERSE POLYSTYRENE MICROSPHERES WITH LARGE SIZE

CAO Tongyu, DAI Bing, DAI Junyan, WANG Yanjun, YUAN Caideng
(*Applied Chemistry Department, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract dispersion polymerization of styrene was carried out in ethanol/water medium in the presense of polyvinylpyrrolidone using azobisisobutyronitrile as initiator. The effects of initial monomer concentration, stabilizer concentration, initiator concentration, medium composition and reaction temperature on the size and size distribution of polymer particles were investigated through condition experiments. An ideal recipe was found out from which monodisperse polymer particles of 4.8 μm in diameter were accessible. Then the seed particles of polystyrene produced by dispersion polymerization were further swollen to about four times in diameter by means of dynamic swelling method. And the effects of water-adding rate and the amount of dispersion agent added in the swollen system on swelling process were studied. Finally, the large-size monodisperse polymer microspheres were obtained by polymerizing the monomer-swollen particles.

Key words Large size, Monodisperse, Polymer microsphere, Dispersion polymerization, Dynamic swelling method