

“核-壳”结构微交联聚苯乙烯微粒的合成与表征*

李泽文 杨 柏** 沈家骥

(吉林大学化学系, 长春, 邮政编码: 130023)

摘 要

本文用复合乳液聚合方法合成了粒径70—160nm的窄分散、微交联聚苯乙烯微粒, 透射电子显微镜观测表明该微粒具有核-壳结构. 用薄层色谱、透射电镜结合凝胶色谱、粘度等方法对该微粒进行了结构表征并探讨了影响微粒结构的主要因素. 实验结果表明: 双烯A用量为苯乙烯单体I重量的1—4%, 第一阶段聚合两小时后, 滴加苯乙烯单体I进行壳层聚合, 合成的微粒含8.0—15.0%的线性聚苯乙烯, 壳层主要由与核连接的聚苯乙烯链构成.

关键词 复合乳液聚合、“核-壳”结构微粒、微交联聚苯乙烯微粒

70年代发展的复合乳液聚合技术, 能够对高分子乳液微球进行设计, 人们成功地合成了多种具有特殊结构、特殊性能的新型材料和改性剂^[1,2]. 本文用分阶段乳液聚合法, 合成微交联的聚苯乙烯核, 然后进行壳层聚合, 使大部分壳层聚苯乙烯通过成核阶段未完全反应的少量双烯A上的悬吊双键与微交联核相连接, 形成“核-壳”结构微粒, 为探索合成微观上交联的可塑性高分子材料奠定基础.

实 验 部 分

1. 原料和试剂

过硫酸钾、硬脂酸钠、油酸钠、硅胶 GF 254等均为试剂纯, 硅胶 G 薄层板(100×100), 浙江黄岩人民化工厂生产; 苯乙烯为试剂纯经常规方法纯化; 双烯A的合成参照文献[3], 用二氯甲烷纯化, 熔点71.5—73.0℃.

2. 微粒的合成及处理

将去离子水, 硬脂酸钠或油酸钠及少量碳酸氢钠置于反应瓶中, 通氮气、搅拌使乳化剂分散. 将混合单体I(苯乙烯+双烯A)及引发剂加入反应瓶内, 充分分散, 于90℃聚合反应. 一定时间(t_1)后滴加单体II(苯乙烯)进行壳层聚合, 单体II的滴加时间控制在两小时, 共聚合6—8小时, 聚合过程中不断补加乳化剂.

产物乳液用熔砂漏斗过滤除去少量凝聚物, 少量乳液直接用于测粒径; 其余用甲醇或乙醇稀释至含固量5%, 搅拌下加入稀盐酸破乳, 加热凝化10—20分钟, 离心分离, 沉淀物

用甲醇回流洗涤三次,凉干后于真空烘箱内60℃干燥24小时。

3. 微粒的分析测试

透射电子显微镜(TEM):将乳液稀释后,沾到支持膜上,风干后在日立 H-600型透射电镜下观测微粒结构、粒径及其分布。

薄层色谱(TLC):用硅胶 GF254铺板,氯仿作展开剂,分离出微粒中的线性聚苯乙烯分子,用 THF 洗脱后 GPC 法测其分子量及分子量分布。

薄层扫描:在硅胶 G 薄层板上,点样量少于 1.6×10^{-6} 克用氯仿展开后,在岛津 CS-9000型薄层扫描仪上测定微粒中线性 PS 分子的含量。

表观粘度(η_{sp}):氯仿为溶剂,20℃用乌氏粘度计测试。

结 果 与 讨 论

1. 微粒的粒径(R)及粒径分布

用复合乳液聚合方法时,成核作用主要发生在聚合初期。因此,其它条件不变的情况下微粒粒径主要与初始乳化剂量及单体总量有关,初始乳化剂量大,形成较多的胶核,最终得到较小的微粒;在初始乳化剂量等条件相同时,单体总量大,制得的微粒也大。为此在体系 PH 值、引发剂量、水量、双烯 A 量及单体 I 开始滴加时间 t_1 等因素不变的条件下,设计不同配比的单体总量 W_m 和初始乳化剂量 W_{s0} 的条件实验,并用 TEM 法测定了各种配比微粒的粒径,实验结果列于表1,可见与 Fitch^[4]的理论一致的。

Tab. 1 The relation between content of initial emulsifying agent in the whole monomer (W_m/W_{s0}) and the size of microparticles*

No.	W_{s0} (g)	W_m (g)	R (nm)	W_m/W_{s0}
M67	0.20	75	173.3	375
M65	0.20	65	154.5	325
M66	0.20	65	150.7	325
M61	0.30	90	140.6	300
M60	0.34	70	114.3	205
M59	0.40	55	100.6	138
M57	0.40	40	82.6	100

* Other reaction condition: $K_2S_2O_8$: 0.08 g; H_2O : 80 g, bisvinyl-A < 1.00 g

乳液聚合体系微观上较复杂,影响乳液微粒粒径的因素很多,难以严格确定控制粒径的各种条件。为建立本反应体系合成条件与微粒粒径的关系,分析表1数据发现(1)式能较好地描述微粒粒径 R 与单体总量 W_m 及初始乳化剂量的关系,式(1)中 a, b 均为常数。如

$$R = a \frac{W_m}{W_{s0}} + b \quad (1)$$

图1用微粒粒径 R 对 W_m/W_{s0} 作图有良好的线性关系,由图1求得 a 为3.33, b 为49nm,截距 b 值为49nm 的物理意义是:本条件下的聚合体系,调节单体总量与初始乳化剂量得到的最小粒径不低于49nm。实验表明,以式(1)为依据,协调控制初始乳化剂量、单体总量、

聚合温度、引发剂浓度等因素,能够合成70—160nm的窄分散微粒。

图2是用TEM法测得M59样品的微粒粒径分布,经计算其分布指数为1.011.改变一些合成条件时,样品的粒径分布指数经TEM法测定,实验结果列于表2,可见粒径分布指数均在1.008—1.021之间.这也说明聚合过程中添加的乳化剂分子基本上被增长的乳胶粒吸附,而没有形成新的胶核。

2. 微粒的核-壳结构

从图3的电镜照片可以观察到微粒的核-壳结构,核壳间有界面.微粒主要由疏水的苯乙烯聚合而成,滴加的单体 I 在第 I 阶段形成的胶核表面聚合,形成壳层.核部分有一定的双烯 A 交联,与壳层存在反差,故可用TEM观察到微粒的核-壳结构。

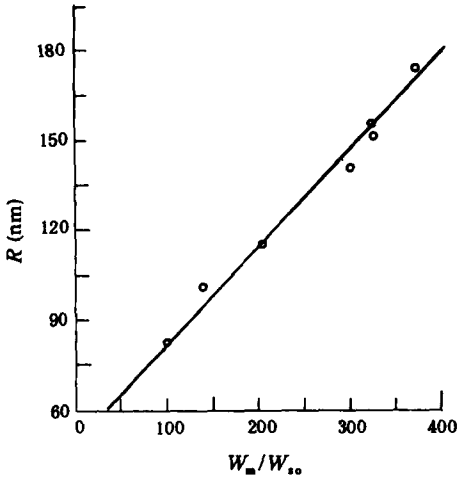


Fig. 1 The relation between size of microparticles (R) and ratio of W_m/W_{so}

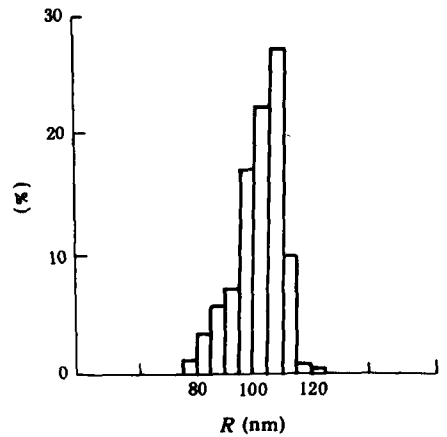


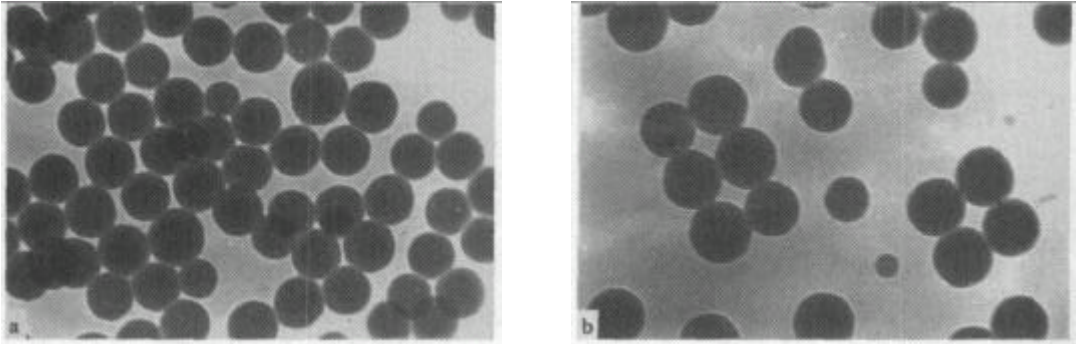
Fig. 2 The distribution of particle size (R) of one sample M59

Tab. 2 The microparticle size (R) and its distribution in different reaction condition

No.	W_m (g)	W_{so} (g)	bisvinyl-A (g)	$K_2S_2O_8$ (g)	t_1 (min)	H_2O (g)	R (nm)	distribution index
M33	38.5	0.40	1.50	0.08	170	200	71.8	1.009
M35	47.5	0.40	2.50	0.16	120	200	118.6	1.008
M52	44	0.80	1.00	0.20	60	80		1.014
M58	50	0.40	0.50	0.08	240	80	117.6	1.016
M59	55	0.40	0.41	0.08	120	80	100.6	1.011
M60	70	0.34	0.30	0.08	120	80	114.3	1.018
M63	70	0.20	1.00	0.08	60	80		1.016
M67	75	0.20	1.00	0.08	50	80	173.3	1.021

* t_1 : The time when drops of monomer (I) is beginning

乳化剂的添加过程对微粒的形态结构有影响.乳化剂添加太早或太快,都会形成胶束,产生新粒子;反之又会出现乳化剂暂时不足,发生粒间交联.如图3(b)所示,乳化剂的添加较晚,后来加入速度又太快,导致了较大的微粒象用线串着一样,而且又产生体积较小的新粒子.实验表明,维持种子胶核之间不发生交联,又不产生新的胶核,乳化剂的补加速度有一个较宽的弹性范围。



(a)

(b)

Fig. 3 The TEM photographs of two samples

(a) M60×50000, (b) M66×50000

3. 微粒中的线性聚苯乙烯

交联剂双烯 A 是丙烯酸酯类单体,与苯乙烯相比有较高的共聚合活性,消耗较快,壳层聚合阶段只有少量的双烯 A 悬吊双键未完全反应,因而壳层中会有一定量的线性 PS 分子,其含量可用薄层扫描仪直接测出^[5]. 线性 PS 分子的含量主要与单体 I 的滴加时间 t_1 及双烯 A 用量有关. 如表 3 所示当双烯 A 在单体 I 中含量相同时,单体 I 滴加早,线性 PS 分子含量低,滴加晚,线性 PS 含量就大;当 t_1 相同时(见表 4)双烯 A 用量大,线性 PS 就减少. 用 TLC 法分离出线性 PS 分子,再用 GPC 法测其分子量,结果如表 5 所示,可见微粒中的线性 PS 分子量为 $0.3 \times 10^5 - 4.6 \times 10^5$, 小于纯苯乙烯聚合的分子量 7.5×10^5 .

Tab. 3 The relation between t_1 and the content of linear PS in microparticles when the content of bisvinyl-A in monomer (I) (W_A/W_{m1}) is constant

No.	M66	M67	M68	M63	M62	M61	M58
t_1 (min)	50	50	120	60	130	120	240
W_A/W_{m1}	0.040	0.040	0.040	0.033	0.033	0.020	0.020
PS(%)	7.1	7.7	9.5	13.9	20.0	12.6	31.6

Tab. 4 The relation between bisvinyl A content (W_A/W_{m1}) and the content of linear PS when t_1 is constant

No.	M66	M67	M63	M35	M57	M68	M61
t_1 (min)	50	50	60	120	120	120	120
W_A/W_{m1}	0.040	0.040	0.033	0.111	0.067	0.040	0.020
PS(%)	7.1	7.7	13.9	7.8	7.1	9.5	12.6

4. 微粒的表现粘度

用比长仪可以粗略地测定微粒的壳层厚度,可知,壳层是由部分单体 I 和全部单体 II 聚合而成. 除小部分为线性 PS 外,其余都与核相连接. 结合线性 PS 的含量和分子量,测定微粒的表现粘度能够间接表征微粒壳层的结构特点. 因此建立表现粘度与合成条件的关系,对控制微粒的结构是十分重要的. 一般说来,线性 PS 含量大,分子量高、微粒壳层支链长,表现粘度 η_{app} 越大,而在一定粒径范围内 η_{app} 与粒径的关系不大如表 5 所示. 决定微粒结构的主要因素是单体 I 中双烯 A 含量 W_A/W_{m1} 及单体 I 的开始滴加时间 t_1 . W_A/W_{m1}

W_{m1} 越小, t_1 越长, 微粒中线性 PS 含量越大, 分子量越高, 且与交联核部分相连的支链越长. 根据相应条件下的纯聚苯乙烯的表现粘度值, 应有如下关系:

$$\eta_{app} = \frac{kt_1}{\frac{W_A}{W_{m1}} + l} \quad (2)$$

式中 k, l 为常数. 经变换得:

$$\frac{W_A}{W_{m1}} = k\left(\frac{t_1}{\eta_{app}}\right) - l \quad (3)$$

由 t_1/η_{app} 对 W_A/W_{m1} 作图如图4, 有良好线性关系, 求得 $k=0.35, l=0.175$. 在 t_1/η_{app} 坐标的截距 $l/k=0.50$ 的物理意义是本反应体系用纯苯乙烯聚合时, 聚合物的表现粘度 η_{app} 与第二批单体滴加时间 t_1 的比值 t_1/η_{app} . 因此固定其它合成条件, 用式(2)可以选择合成所需结构的“核-壳”微粒.

Tab. 5 The relation between the synthesis condition ($W_A/W_{m1}, t_1$) and the properties of microparticles (content of linear PS, MW of linear PS, size of microparticles and the apparent viscosity η_{app} value of microparticles)*

No.	W_A/W_{m1}	t_1 (min)	PS (%)	MW $\times 10^{-5}$	R (nm)	η_{app} (mL/g)	t_1/η_{app}
M66	0.040	50	7.1	2.17	150.7	30.50	1.64
M67	0.040	50	7.7	0.69	173.3	31.43	1.59
M64	0.040	60	6.8	0.38		38.39	1.56
M63	0.033	60	13.9	0.32		39.63	1.51
M59	0.0164	120	12.3	4.50	100.6	135.11	0.89
M60	0.010	120	12.0	4.60	114.3	154.21	0.78
LPS	0.000	90	100	7.50		181.78	0.50

* Other conditions: $K_2S_2O_8/H_2O$: 1%; monomer/ H_2O (wt) 0.70—0.94; t_1 : 50—130 min

实验结果表明, 双烯 A 量为单体 I 重量的 1—4%, 单体 I 在聚合两小时后开始滴加(两小时内滴加完), 能够制得线性 PS 含量小于 16%, 表现粘度为 140—154 mL/g 的“核-壳”结构微粒.

在合成微粒时, 双烯 A 用量小且聚合快, 滴加苯乙烯 I 后, 双烯 A 的未反应双键浓度更低. 因此壳层的交联点很少. 以 M60 为例, 假定线性 PS 完全在壳层中, 且反应完全, 则有 77.6% 的苯乙烯 I 成为与核相连的成分. 根据聚合体系的特点, 可能有两种方式形成与核相连的壳层 PS 结构: 网络方式和交联点方式.

因此, 用复合乳液聚合、自由基引发控制适当的反应条件, 能合成出粒径 70—160nm 的窄分散微交联“核-壳”结构聚苯乙烯微粒, 为制备微观分相、宏观透明的聚合物光学材料奠定了基础.

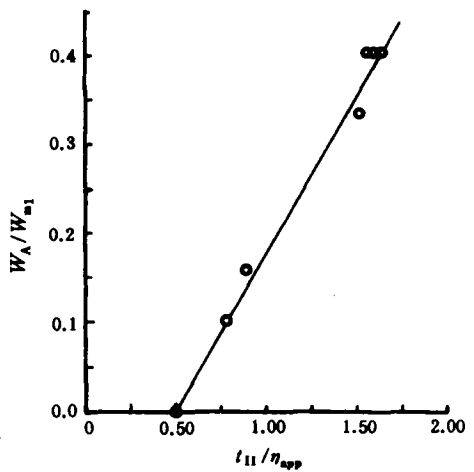


Fig. 4 The relation between t_1/η_{app} and The content of bisvinyl A in monomer I (W_A/W_{m1})

参 考 文 献

- [1] Dunkel, S. R., *Eur. Pat. Appl. Ep.*, **1986**,187,650
[2] Miyasaka, H., *JP.*, **1986**,61,261,381
[3] 杨柏、李英俊、沈家骥, *高分子学报*, **1989**,3,280
[4] Sheng-Liang Tsaur, Robert M. Fitch, *J. Colloid and Interface Science*, **1987**,115(2),450
[5] 李泽文、杨柏、俞维忠、沈家骥、董陆陆, *高等学校化学学报*, **1992**,7,998

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MICROGEL CORE-SHELL POLYSTYRENE MICROPARTICLES

LI Zewen, YANG Bai, SHEN Jiacong

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, Post code: 130023*)

ABSTRACT

In this paper, narrow dispersing core-shell microparticles was synthesized by composite emulsion polymerization, with particle size 70—160nm. The core/shell structure of microgel was observed and determined by TEM clearly. Main factors influencing microgel's structure were discussed by HPTLC densitometry, TEM, GPC and viscosity method etc. , Experimental results showed that when bisvinyl-A is 1—4% (wt.) of monomer 1 , first-stage polymerizing time is 2h, the core-shell microparticles will be obtained which having apparent viscosity value 140—165ml/g and containing 8—16% linear PS. The shell was mainly composed of branching chain linking to core.

Key wards Composite emulsion polymerization, Core-shell structure, Microgel polystyrene microparticle