文章编号:1671 - 6833(2014)05 - 0105 - 04

单分散尺寸可控的聚苯乙烯微球制备

张 翔,魏浩栋,姚纪蕾,张 冰

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要: 以苯乙烯(St)为单体、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂、偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,无水乙醇为分散介质,采用分散聚合法制备单分散尺寸可控的聚苯乙烯(PSt)微球. 系统研究了单体浓度、稳定剂用量、引发剂用量及温度对聚苯乙烯微球粒径及粒径分布的影响,并采用 SEM、光学显微镜、粒度分析仪对微球形貌和尺寸进行表征,用傅里叶红外光谱(FTIR)对其结构进行表征. 研究结果表明,在单体浓度为 22%,PVP 用量为 0.65%,AIBN 用量为 0.32%,反应温度 70 ℃条件下,能够制备出粒径为 3.55 μm 单分散表面光滑的聚苯乙烯微球.

关键词: 聚苯乙烯微球;分散聚合;单分散;粒径分布

中图分类号: TQ317 **文献标志码:** A doi:10.3969/j.issn.1671 - 6833.2014.05.024

0 引言

单分散微米尺寸的聚合物微球作为一种高分子材料,不仅具有良好的热稳定性、化学稳定性、疏水性,而且还具有大的比表面及表面反应能力等特性,在生物医学[1]、标准计量[2]、色谱填料[3]、催化剂载体[4]、蛋白固定[5]与分离[6]等领域具有广泛的应用. 尤其是粒径为 1 ~ 10 μm 的聚合物微球应用更为广泛. 采用传统的合成方法,制备粒度均匀单分散微米级聚合物微球仍然较为困难. 例如乳液聚合方法制备的聚合物微球粒径为 0.06 ~ 0.7 μm;悬浮聚合方法制备的微球粒径为 10 ~ 1 000 μm,粒径分布较宽[7]. 为了制备单分散窄分布微米尺寸的聚合物微球,许多研究者尝试了不同的方法,Ugelstad 等[8]采用两步溶胀法,Omi 等[9]使用膜乳化技术(SPG),Dong 等[10]使用微流体法,虽获得了微米尺寸的聚合物微球,但制备过程复杂且需要特殊设备. 与之相比,分散聚合法[11~12]能一步制备 0.1 ~ 15 μm 分散性较好聚合物微球,并适用于不同单体的聚合反应,因此分散聚合法近年来受到广泛关注.

在分散聚合法反应过程中,微球的粒径及分散性能受到单体、稳定剂、引发剂以及反应温度等众多因素的影响,在制备过程中需要精确控制反应条件. 因此,笔者系统研究了各因素对分散聚合制备微球粒径及粒径分布的影响,优化了单分散微球的制备工艺,制备出了单分散微米尺度的聚合物微球.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、无水乙醇均为分析纯,偶氮二异丁腈(AIBN)用 95% 乙醇二次重结晶,实验用水均为去离子水.

1.2 聚苯乙烯微球的制备

将一定量的 PVP、AIBN 和 St 加入到 60 mL 的无水乙醇,超声辅助形成均一溶液,然后转移到三口瓶中,通氮气驱氧 30 min,开启磁力搅拌、循环冷凝水,在 70 ℃下反应 12 h,用滤布过滤,以除去大块的沉淀物,然后离心,用无水乙醇洗涤一次,再用去离子水洗涤多次. 50 ℃下真空干燥 48 h,最终得到白色的聚苯乙烯微球粉末.

1.3 聚苯乙烯微球的表征

用扫描电镜(日立 S-450 型)、光学显微镜(BM-21AY 型落射荧光显微镜)和傅里叶变换红外光谱仪(WQF-510 型)对微球形貌、尺寸和结构进行表征,并测定微球的平均粒径. 微球的平均粒径按统计方法进行计算.

收稿日期: 2014 - 02 - 26;**修订日期:** 2014 - 06 - 06

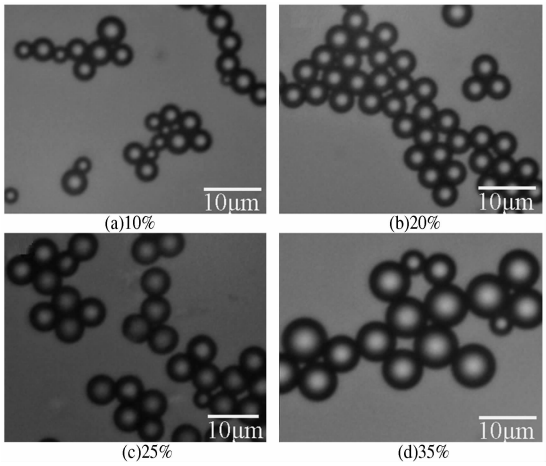
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21271158)

作者简介: 张翔(1970 -),男,河南夏邑人,郑州大学副教授,博士,主要从事污水处理研究,E-mail:zhangxiang68@zzu.edu.cn.

2 结果与讨论

2.1 单体浓度对PSt微球粒径及粒径分布的影响

图1是在稳定剂质量分数0.65%、引发剂质量分数0.32%、反应温度70 ℃下,改变单体浓度合成的PSt微球光学显微镜图片.由图1可知,单体浓度由10%升高到35%,微球平均粒径从2.88 μm增大到4.35 μm,单体浓度在20~25%时制得的微球粒径较为均匀,浓度过高和过低时,粒径都分布较宽.



(a)10% (b)20% (c)25% (d)35%

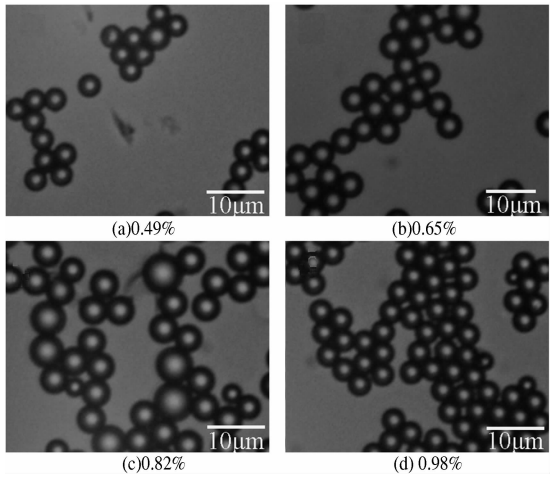
图1 不同单体浓度下PSt微球的光学显微镜图片

Fig.1 Optical Microscope images of PSt microspheres at different monomer concentration

单体浓度对微球粒径的影响,关键在于改变了聚合体系的溶解性.单体浓度过低时,聚合物链增长缓慢,成核周期变长,粒子很容易相互碰撞凝结,使得粒径分布变宽.随着单体浓度增加,聚合物链的溶解度增大,沉淀析出时链长增加,成核数目减少,每个核粒子吸收单体的量增多,粒径变大.当单体浓度过高时,微球粒径分布变宽,一方面核粒子从分散介质中吸附PVP分子的阻力变大,吸附量减少,而相互凝结,粒径分布变宽;另一方面成核粒子数目减少,使体系中大量的单体低聚物不能及时被完全吸收,相互聚集二次成核,导致粒径分布变宽.

2.2 稳定剂用量对PSt微球粒径及粒径分布的影响

图2是在单体浓度22%、引发剂质量分数0.32%、反应温度70 ℃下,改变稳定剂用量合成的PSt微球光学显微镜图片.由图2可以看出,PVP质量分数由0.49%增大到0.82%,微球平均粒径由2.98 μm增大到4.09 μm,再增加用量,粒径反而变小.



(a)0.49% (b)0.65% (c)0.82% (d) 0.98%

图2 不同PVP用量下PSt微球的光学显微镜图片

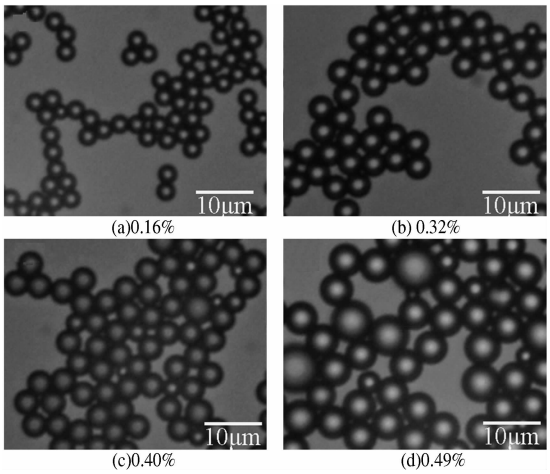
Fig.2 Optical Microscope images of PSt microspheres at different PVP concentration

通常情况下,稳定剂的用量较高时,微球粒径随PVP用量的增加而变小[13-14],而本实验中,PVP在较低浓度时(小于1%),PSt粒径随PVP的增加而先增大后变小.PVP对微球的稳定作用,是由于在聚合过程中,稳定剂以物理作用吸附到核粒子表面,阻碍了粒子间的相互碰撞凝结,使其稳定.当PVP用量较少时,粒子因不能吸附足够的PVP,相互团聚,产生大块凝胶,核粒子吸收单体变少,微球粒径较小;随着PVP含量的增加,粒子吸附PVP的量增多,稳定性变强,核粒子吸收单体的量增多,粒径增大.当PVP用量过高时,粒子很容易从分散介质中捕获PVP分子,使得粒径变小;另一方面PVP含量过高,体系粘度过大,阻碍粒子对单体的吸收,也会导致粒径变小.由此可知PVP的用量过低时易发生团聚,较高时粒径分布较宽,而在0.65%时制得的微球粒径分布最窄.

2.3 引发剂用量对PSt微球粒径及粒径分布的影响

图3是在单体浓度22%、稳定剂质量分数0.65%、反应温度70 ℃下,改变引发剂质量分数合成PSt微球的光学显微镜图片.从图3可以看出引发剂质量分数由0.16 %增加到0.49%,微球平均粒径从2.88 μm增加到5.52 μm,引发剂质量分数在0.32%~0.4%时,微球粒径分布较窄.

引发剂用量的增加,为反应提供更多的活性自由基,形成大量的低聚物,使成核加速,核粒子很容易吸收低聚物而变大.但当引发剂用量过高时,在极短的时间内形成大量的核粒子,不能吸附足够的PVP,而相互凝结,导致粒径分布变宽.因此引发剂的最佳用量为0.16%~0.32%.



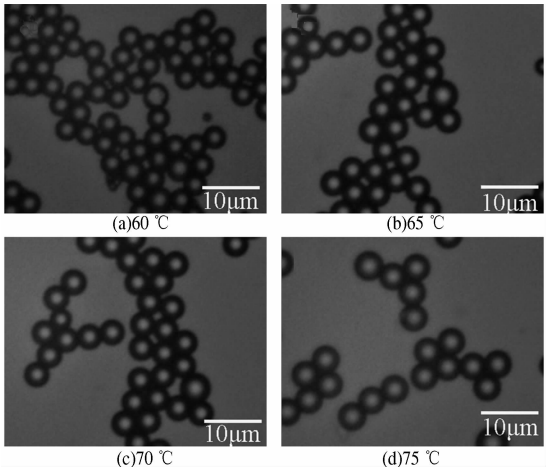
(a)0.16%　(b) 0.32%　(c)0.40%　(d)0.49%

图 3　不同引发剂用量下 PSt 微球光学显微镜图片

Fig. 3　Optical Microscope images of PSt microspheres under different AIBN concentration

2.4　反应温度对 PSt 微球粒径及粒径分布的影响

图 4 是在单体浓度 22%、稳定剂质量分数 0.65%、引发剂质量分数 0.32% 下,改变反应温度合成 PSt 微球的光学显微镜图片.



(a)60 ℃　(b)65 ℃　(c)70 ℃　(d)75 ℃

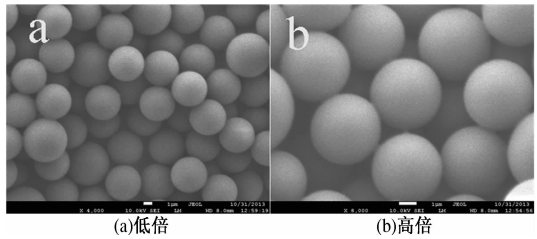
图 4　不同反应温度下 PSt 微球光学显微镜图片

Fig. 4　Optical Microscope images of PSt microspheres under different reaction temperature

由图 4 可以看出聚合反应在 65 ~ 75 ℃进行时,微球粒径由 3.31 μm 增加到 3.79 μm,粒径分布变化很小. 温度对聚合反应的影响主要表现在两方面,一方面促使引发剂分解,单体聚合反应加快,形成大量的低聚物,成核时间变短,核增长加快,粒径变大. 另一方面,温度的升高使流体黏度变小,粒子对 PVP 的吸收加快,使其快速稳定,避免相互碰撞凝结,因此粒径分布变窄.

2.5　PSt 微球的 SEM 分析

通过对 PSt 微球粒径及粒径分布的影响因素的系统研究,获得最佳的制备条件. 在单体浓度为 22%,引发剂质量分数为 0.32%,PVP 质量分数为 0.65%,反应温度 70 ℃下,合成单分散窄分布 3.55 μm 的 PSt 微球,其 SEM 图片如图 5 所示. 由图 5 可以看出,制得的 PSt 微球粒径分布较窄,表面光滑无缺陷,无变形.



(a)低倍　(b)高倍

图 5　PSt 微球的 SEM 图片

Fig. 5　SEM of PSt microspheres

2.6　PSt 微球的红外吸收光谱分析

图 6 是 PSt 微球的红外吸收光谱图. 由图 6 分析可得,在 3 060.35,3 026.38 cm^{-1}处出现吸收峰是由苯环上 C—H 键的伸缩振动引起的,2 921.92,2 850.41 cm^{-1}处的峰对应—CH_2—的伸缩振动,1 602.37,1 493.08,1 450.86 cm^{-1}出现的峰是苯环的特征吸收峰,在 698.42,755.92 cm^{-1}的峰是由苯环不同平面上 C—H 的变形振动引起的.

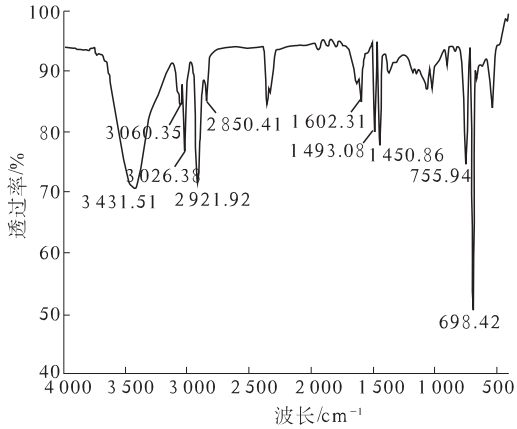


图 6　PSt 微球的红外光谱图

Fig. 6　FTIR spectra of PSt microspheres

3　结论

采用分散聚合法制备单分散微米尺寸的聚苯乙烯微球. 研究单体浓度,稳定剂用量,引发剂用量和反应温度对微球粒径及粒径分布的影响,获得最佳的制备条件. 在单体浓度为 22%,引发剂质量分数 0.32%,稳定剂质量分数 0.65%,反应温度 70 ℃的条件下,成功制得粒径为 3.55 μm,单分散表面光滑的聚苯乙烯微球.

参考文献:

[1] NGUYEN D N, GREEN J J, CHAN J M, et al. Polymeric materials for gene delivery and DNA vaccination [J]. Advanced Materials, 2009, 21(8): 847 - 867.

[2] SWARTZMAN E E, MIRAGLIA S J, MELLENTIN-MICHELOTTI J, et al. A homogeneous and multiplexed immunoassay for high-throughput screening using fluorometric microvolume assay technology [J]. Analytical biochemistry, 1999, 271(2): 143 - 151.

[3] PERRIER-CORNET R, HEROGUEZ V, THIENPONT A, et al. Functional crosslinked polymer particles synthesized by precipitation polymerization for liquid chromatography [J]. Journal of chromatography A, 2008, 1179(1): 2 - 8.

[4] XU Jiang-xiong, CHEN Guo-jun, YAN Rui, et al. One-Stage synthesis of cagelike porous polymeric microsphere and application as catalyst scaffold of Pd nanoparticles [J]. Macromolecules, 2011, 44(10): 3730 - 3738

[5] HOU Xiao-hui, LIU Bai-ling, DENG Xiao-bo, et al. Monodisperse polystyrene microspheres by dispersion copolymerization of styrene and other vinyl comonomers: characterization and protein adsorption properties [J]. Journal of biomedical materials research Part A, 2007, 83(2): 280 - 289.

[6] NORDBORG A, LIME F, SHCHUKAREV A, et al. A cation-exchange material for protein separations based on grafting of thiol - terminated sulfopropyl methacrylate telomers onto hydrophilized monodisperse divinylbenzene particles [J]. Journal of separation science, 2008, 31(12): 2143 - 2150.

[7] KAWAGUICHI S, ITO K. Dispersion polymerization [M]. Advances in Polymer Science, 2005, 175: 299 - 328.

[8] UGELSTAD J, MORK P C, KAGGERUD, et al. Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1980, 13(1): 101 - 140.

[9] OMI S, SENBA T, NAGAI M, et al. Morphology development of 10-μm scale polymer particles prepared by SPG emulsification and suspension polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(12): 2200 - 2220.

[10] DONG Peng-fei, XU Jian-hong, ZHAO Hong, et al. Preparation of 10μm scale monodispersed particles by jetting flow in coaxial microfluidic devices [J]. Chemical Engineering Journal, 2013(214): 106 - 111.

[11] 马国辉,苏志国. 高分子微球材料 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 51 - 59.

[12] ARSHADY R. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey [J] Colloidand Polymer Science, 1992, 270(8): 717 - 732.

[13] 曹同玉,戴兵,戴俊燕,等. 单分散,大粒径聚苯乙烯微球的制备[J]. 高分子学报, 1997, 1(2): 158 - 165.

[14] 曹健,刘彦军. 分散聚合制备大粒径单分散聚苯乙烯微球[J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(1): 39 - 42.

Preparation of Monodisperse Size-controlled Polystyrene Microspheres by Dispersion Polymerization

ZHANG Xiang, WEI Hao-dong, YAO Ji-lei, ZHANG Bing

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Monodisperse size-controlled polystyrene microspheres were prepared by dispersion polymerization of styrene in ethanol dispersion medium, using PVP as a stabilizer and AIBN as the initiator. The influence factors, such as monomer concentration, stabilizer concentration, initiator concentration and reaction temperature on the size and size distribution were investigated. The morphology and size of PSt microspheres was characterized by SEM, particle size analyzer and optical microscope. And the Fourier transform infrared (FTIR) spectra of PSt microspheres were also recorded by a FTIR spectrometer. The results showed that monodisperse PSt microspheres in the size of 3.55 μm with smooth surface were prepared when the monomer concentration is 22%, stabilizer PVP is 0.65%, initiator AIBN is 0.32% and reaction temperature is 70 ℃.

Key words: polystyrene microsphere; dispersion polymerization; monodisperse; size distribution