

分散聚合研究

罗正平^{*}, 张秋禹, 谢 钢, 吴 磊, 张军平
(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要:介绍了分散聚合制备聚合物微球的研究进展,对分散聚合的成核与稳定机理、聚合过程、动力学、反应参数对聚合物微球粒径及分散性的影响以及运用分散聚合制备功能性聚合物微球及聚合物——磁性材料复合微球的研究现状进行了回顾。

关键词:分散聚合; 聚合物微球; 复合微球

前言

分散聚合体系中主要组分为单体、分散介质、稳定剂和引发剂。聚合反应开始前,整个体系呈均相。但反应所生成的聚合物不溶于介质,在达到临界链长度后从介质中沉淀出来,聚结成小颗粒,并借助于稳定剂悬浮在介质中,形成类似于聚合物乳液的稳定分散体系。单体可以是油溶性的也可以是水溶性的;极性介质一般选低级醇,而非极性介质一般选烷烃;常用的稳定剂有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、羟丙基纤维素(HPC)、聚丙烯酸、聚乙二醇(PEG)及糊精等;分散聚合中大都采用油溶性的引发剂,应用最多的是过氧化苯甲酰(BPO)与偶氮二异丁腈(AIBN)。

利用不同的聚合反应方法可以制备出不同粒径的聚合物微球。图1及图2列出了各种不同的聚合反应制备聚合物微球的粒径范围与各种粒径的微球所适用的领域。

制备聚合物微球的传统方法是乳液聚合法和悬浮聚合,前者只能制备小于 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒,而后者制成的聚合物颗粒粒径在 $100\sim 1000\mu\text{m}$ 之间且难以控制为单分散性。后来人们采用无皂或低皂乳液聚合得到了粒径接近 $1\mu\text{m}$ 的单分散聚合物微球,但对许多应用来说,粒径仍然太小。Vanderhoff等在太空失重条件下用种子乳液聚合法制得了 $2\sim 30\mu\text{m}$ 的单分散聚苯乙烯微球。以后Vanderhoff采用连续种子聚合, Ugelstad采用两部溶胀法均合成了 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的聚合物微球^[2,3],但步骤冗长,操作不便。而分散聚合可以一步得到粒径为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 的单分散聚合物微球。分散聚合是于70年代初由英国ICI公司的研究者首先提出的一种聚合方法,最初主要用于开发非水分散涂料、粘合剂、表面处理剂等。近十几年来单分散(单分散性好则表示微球颗粒大小均匀)大粒径聚合物微球已广泛应用于生物医学、免疫技术、固相载体、高效液相色谱等各个技术领域^[1]。因而引起了研究者日益广泛的兴趣。近十几年,分散聚合的基础研究和应用研究出现了蓬勃发展的局面。

1 分散聚合的基础研究进展

1.1 成核与稳定机理

对于分散聚合的成核模型,现在人们大都倾向于两种机理:一是低聚物沉淀机理,二是接枝共

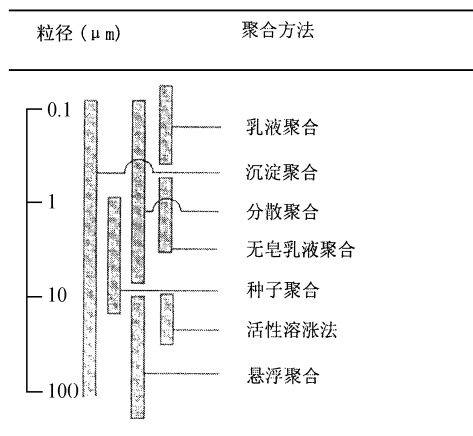


图 1 不同聚合反应所得不同聚合物微球的粒径范围^[1]

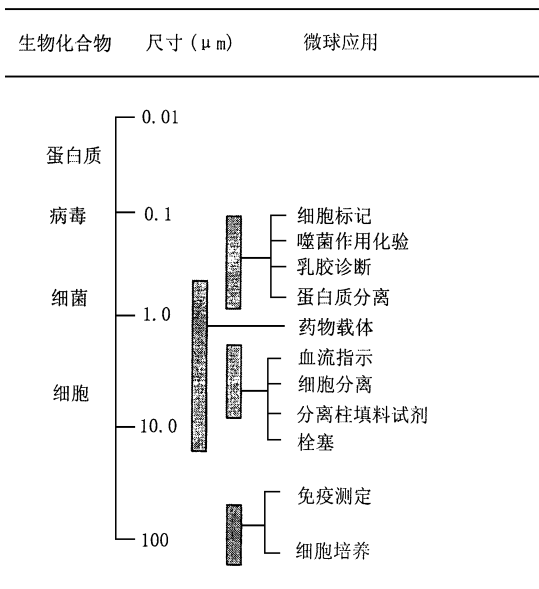


图 2 聚合物微球在生物医学领域的应用^[1]

聚物聚结机理。二者的过程基本相同,所不同的只是稳定剂的作用方式,即稳定机理的不同。低聚物沉淀机理认为稳定剂以物理方式被吸附于聚合物颗粒表面;接枝共聚物聚结机理认为含活性氢的稳定剂在自由基的作用下与低聚物形成接枝共聚物,接枝共聚物再以两种不同的方式“锚接”吸附于聚合物颗粒表面。

Tseng 等^[4]研究了苯乙烯(St)在乙醇中的分散聚合,指出其反应成核机理为低聚物沉淀机理并给出了颗粒形成的过程:(a)反应体系起始呈均相;(b)引发剂热分解,自由基与单体反应形成低聚物自由基;(c)达到临界链长度后,低聚物析出并吸附稳定剂/共稳定剂,形成稳定的核;(d)核颗粒从连续相中吸收单体,反应从此时开始主要在单体溶胀的微粒中进行。其中(a)至(c)为成核过程。

Shen 等^[5]应用动态光散射(Dynamic light scattering, DLS)技术对甲基丙烯酸甲酯(MMA)在甲醇中的分散聚合进行了研究。用洗脱被物理吸附的稳定剂的方法确定了存在物理吸附;同时用红外光谱确定了稳定剂接枝共聚物的存在,得出了两种成核现象均存在的结论。他指出刚形成的低聚物是不稳定的,它们彼此聚结,同时吸附稳定剂,最终形成稳定的核。当形成足够多的稳定核后,以至于它们能俘获新形成的低聚物自由基和新析出的低聚物,此时成核阶段结束。但其并不认为此后颗粒的长大反应是在单体溶胀的颗粒中进行,而是稳定的核不断吸收低聚物自由基和新析出的低聚物。Hattori^[6]等也认为颗粒长大主要是因为不稳定的小颗粒不断被稳定的核吸收所致。

Kawaguchi^[7]等研究了丙烯酸丁酯和聚环氧乙烷大分子在乙醇/水中的分散聚合。认为成核机理也与上述类似,但其认为颗粒的长大是由两种过程共同所致:其一是稳定的核吸收新析出的低聚物或不稳定的小颗粒而长大;其二是在聚合物相中分配的单体在颗粒中聚合使其长大。

曹同玉等^[8]研究后认为,分散聚合中起主导稳定作用的是分散剂和聚合物的接枝共聚物,被吸附在粒子表面上的未接枝的分散剂对体系稳定有一定贡献,但贡献较小。

1.2 单体在两相中的分配和聚合过程

一般认为,单体和引发剂在聚合物相和连续相中的分配行为对改变在极性溶剂中的分散聚合

过程起着重要的作用,即决定了聚合过程的进行方式。

Lu 等^[9]从实验和理论上研究了 St 单体的分配行为,聚合在乙醇中进行。St 的分配系数是通过 GC(二气相色谱)测定连续相中 St 的重量分数来确定。作者首先基于 Flory-Huggins 理论提出了热、动力学方程以数学方法来模拟 St 在反应中的分配行为,并以实验验证,得出了以下结论:单体在聚合物相中的浓度相对较低,并随反应的进行进一步降低;单体的分配行为主要由单体的起始浓度决定,而与稳定剂的浓度和引发剂的种类无关;分配系数在反应过程中是变化的;体系中存在溶液聚合(连续相)与异相聚合(聚合物相)的竞争,这正是由单体在两相中的分配所引起。

Patrick^[10]等也提出了一个模型来预测 St 的分配行为,聚合反应在乙醇/水介质中进行。作者对聚合过程中连续相和分散相的成分做了定量的分析,得出的结论为:体系中水的存在使得单体在聚合物颗粒中的分配大大增加,如在乙醇/水/苯乙烯=63.3/26.9/9.8 体系中,St 在聚合物颗粒中的浓度是在连续相中浓度的 5.8 倍,而在纯乙醇中只是 2 倍;聚合反应的温度和 St 的起始浓度对 St 的分配行为也有很大的影响。

1.3 动力学研究

Lu 等^[9]研究了 St 在乙醇中分散聚合的动力学。作者指出,分散聚合同溶液聚合相比具有更快的聚合速率,并且聚合速率随单体浓度的增加而增加;但分散聚合的聚合速率及所得到的聚合产物的分子量均比传统的乳液聚合要低,这是由聚合反应中聚合物颗粒中低的单体浓度、低的聚合物颗粒密度以及每个颗粒中众多的低聚物自由基所致;在高转化率时(>50%),聚合反应的速率取决于初始单体浓度而与引发剂的浓度无关;所得聚合物的分子量随转化率的增加而增加,随引发剂浓度的增加而减少。

曹同玉等^[8]以 St 在乙醇/水中的分散聚合为对象,用膨胀计法对其动力学进行了研究。动力学过程如下:反应初期(转化率<30%),反应速率较低;转化率超过 30%后,反应速率急剧增大,当转化率达 90%以上时,聚合反应速率趋尽于零。同时聚合速率随醇/水比增大而降低,随引发剂浓度增大而增大,这一点与 Lu 的结论有所区别。

Capek^[11]等研究了 PEO-MA 大分子单体(作为稳定剂)和 St 的分散共聚,反应一直进行到 100%的转化率。他所得到的聚合速率-转化率曲线中,在很低的转化率时出现了聚合速率的最大值。聚合的引发速率和聚合物颗粒数随 PEO-MA 的浓度增加而大大增加,分子量则随 PEO-MA 大分子单体浓度的增加而减小。

Ho^[12]等研究了引发剂浓度、溶剂极性、温度对 St 在乙醇中分散聚合速率的影响。指出在低转化率时聚合速率随引发剂浓度增加而增大,但在高转化率时聚合速率则与引发剂浓度无关;聚合速率随溶剂极性的增大而增大;体系中存在两个动力学阶段:在低转化率时反应在溶液相进行,在高转化率时反应主要发生在聚合物颗粒相。

Liu 等^[13]研究了 St 和少量的 PEO-R-MA-40(ω -methoxy poly(ethylene oxide)₄₀ undecyl- α -methacrylate)在乙醇/水介质中分散聚合的动力学。指出在 St 的转化率达 18%时反应速率达最大值,并将这一速率一直保持到 55%的转化率。聚合反应的引发速率遵循如下规律: $R_i = k[\text{PEO-R-MA-40}]_0^{0.92}[\text{styrene}]_0^{0.90}[\text{AIBN}]_0^{0.90}$, k 为比例系数。得出了反应阶段与速率恒定阶段的活化能分别为 122.3 和 66.7 kJ·mol⁻¹。

1.4 反应参数对微球粒径及分散性的影响

从文献上看^[14~20],不管是何种反应体系,会有以下一些结论,但也存在一些例外。在结论中讨论一项反应参数的影响时其它参数均为定值。

(1) 引发剂浓度越高, 聚合物粒径越大, 但分散性也越大。

(2) 稳定剂浓度越高, 聚合物粒径越小, 分散性也越小。但过高或过低的稳定剂浓度都不能得到单分散性的聚合物微球。

(3) 共稳定剂能降低聚合物颗粒的分散性, 但当稳定剂的浓度足够大时共稳定剂的作用并不明显。

(4) 分散介质的极性增加, 聚合物颗粒的粒径变小, 分散性也变小, 反之亦然。

(5) 反应温度升高, 聚合物粒径增大, 分散性也增大。

(6) 在一定的单体浓度范围内($<35\%$), 单体的量增加, 聚合物颗粒粒径增大。只有在一定条件下, 才能得到单分散的聚合物微球。

下面这些例子中, 与上述结论有所区别。除了例子中提及的反应参数外, 其它反应参数的变化对反应结果的影响都符合上述规律。

Capek 等^[21]专门研究了由水溶性与油溶性引发剂引发的聚环氧乙烷大分子单体与 St 共聚体系。发现无论是油溶性引发剂还是水溶性引发剂体系, 聚合物颗粒大小、数目、分子量随转化率的升高而增大, 水溶性的引发剂体系更为明显。

Pain^[22]研究了溶剂极性对羟丙基纤维素(HPC)稳定的 St 聚合的聚合物颗粒的影响。得出结论: 改变溶剂对聚合反应的结果有强烈的影响, 在选用一系列的醇类作为溶剂后发现当醇的碳链长度适中时存在一个聚合物颗粒的最大值; 得到最大聚合物颗粒溶剂的 Hansen 极性和氢键形式与 HPC 最接近。

Shen 等^[23]研究了 PVP 稳定的 MMA 的分散聚合。发现会在单体浓度为 10% 时出现一个最小颗粒粒径, 其解释为单体浓度增加在增加低聚物临界链长度的同时也增加了 PMMA 在 PVP-*g*-PMMA 共聚物中的长度, 导致吸收稳定剂的速率加快, 粒径的变化就是以上二者间竞争的结果。作者同时指出不同的体系会出现不同的情况, 如 St 体系颗粒粒径随单体浓度的增加而增大。Cao 等^[24]却发现, 当 MMA 浓度 $<15\%$ 时, 随单体量的增加聚合物颗粒粒径增大, 同时能保持颗粒的单分散性, 当单体浓度再增加时颗粒趋于减小, 即在单体浓度为 15% 时出现一个粒径的最大值。

Saenz 等^[25]研究了 St 与丙烯酸丁酯(BA)的共聚, 发现成核时的温度控制与成核后的温度变化对得到单分散性的聚合物微球至关重要。

2 分散聚合法制备的聚合物微球的应用研究进展

2.1 分散聚合制备功能性聚合物微球

功能性聚合物微球指具有一定应用价值的聚合物微球, 一般聚合物表面带有一定的功能基团, 如 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 等, 但也可以没有功能基, 如 PSt 微球。利用分散聚合法制备的大粒径微球在许多领域得到了应用, 主要用于生物医学与固相载体领域。

(1) 分散聚合制备可用于生物医学领域的聚合物微球

王艳君等^[26]合成了聚甲基丙烯酸羟丙酯(PHPMA)/苯乙烯微球; 赵中璋等^[27]合成了粒度均匀的 $1\sim 8\mu m$ 的富含环氧基的聚甲基丙烯酸环氧丙酯(PGMA)聚合物微球; Margel 等^[28]合成了聚氯甲基苯乙烯(PCMS)微球, 并建立了其共价结合氨基配体的条件, 同时也讨论了将氯甲基转化为其他基团如氨基、羟基、酯基等的方法; Bahar^[29]等也合成了具高度单分散性的、粒度为 $1.65\sim 3.75\mu m$ 、在生物技术和生物医学方面有广泛的应用 PCMS 微球。此类微球主要是利用其表面的功能基与蛋白

质、细胞、核酸等的作用来达到标记及分离提纯的目的。

(2)分散聚合制备用于做填料的单分散聚合物微球

Hattori 等^[6]合成了高度交连的PDVB微球,其具有耐压、耐热、耐溶剂性。Thomson 等^[30]合成了在固相合成缩氨酸自动化连续流仪中用作填料的PSt;Li 等^[31]运用分散聚合合成了高度交连的用于液相色谱柱填料的聚二乙烯基苯(PDVB)微球。

(3)分散聚合制备其它用途的聚合物微球

Kawaguchi 等^[7]合成了表面带PEO链的用于成膜的PBMA微球;Saenz 等^[25]合成了St和BA的共聚物微球;Takahashi 等^[32]采用分散聚合合成了工业上有重要用途的微米级PHEMA微球。

2.2 分散聚合制备功能性聚合物——磁性材料复合微球

复合微球即具有聚合物微球的特点,又具有磁性,便于在磁场下快速分离,因此日益引起研究者的关注。用单体聚合的方法制得的复合微球一般具有壳-核结构,即内层为磁性材料外层为聚合物。在此只讨论用分散聚合法制备的微米级复合微球。

Richard 等^[33]制得了用于诊断试剂、亲和色谱方面的 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 的复合微球,所选单体为苯乙烯类或丙烯酸类,微球的标准偏差小于15%;Horak^[34]等在磁粉存在下,用HEMA与二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)得到复合微球,微球具有单分散性;李孝红等^[35]合成了带醛基的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}[\text{St-AL}(\text{丙烯酸醛})]$ 复合微球;邱广明等^[36]制备出表面带羧基的具有磁响应性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-AA})$ 核-壳复合微球;邱广亮等^[37]制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}[\text{St-CBA}(\text{马来酸酐})]$ 核-壳磁性复合微球,微球的粒径较小为 $0.075\sim 0.7\mu\text{m}$ 。

作者目前也从事磁性复合微球的研究,利用分散聚合法得到了 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯及苯乙烯与丙烯酸类共聚复合微球。

3 结束语

如前所述,分散聚合在制备单分散大粒径的聚合物微球及磁性聚合物微球方面有独到的优势,但在以下方面还有很多工作要做:建立预测粒径聚合物粒径大小及分布的可靠模型,为工业化的大规模稳定生产奠定基础;开发出新型的稳定剂体系,使聚合物微球更适用于生物医学领域;引入新型的分散介质,制备高性能的聚合物微球,如近几年来出现了利用超临界 CO_2 作介质的聚合反应^[38]。总之,分散聚合的进一步发展仍需广大科技工作者的努力。

参考文献:

- [1] Kawaguchi H. Prog Polym Sci. 2000, 25:1171.
- [2] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用. 北京:化学工业出版社,1997.
- [3] 曹同玉,戴兵,戴俊燕. 高分子通报,1995, (3):174.
- [4] Tseng C M, Lu Y Y, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Part A, Polym Chem 1986, 24:2995.
- [5] Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1994, 32:1087.
- [6] Hattori M, Sudol E D, El-Aasser M S. J Appl Polym Sci, 1993, 50:2027.
- [7] Kawaguchi S, Mitchell A W. Macromolecules, 1995, 28:1159.
- [8] 曹同玉,戴兵,戴俊燕,等. 高分子材料科学与工程,1998,14:31.
- [9] Lu Y, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Part B, Polym Phys, 1998, 36:1187.
- [10] Lacroix-Desmazes P, Guillot J. J Polym Sci, Part B, Polym Phys, 1998, 36:325.
- [11] Capek I, Yanriza M, Akashi M. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1997, 35:3131.

- [12] Ho C H, Chen S A, Amiridis M D, et al. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1997, 35, 2907.
- [13] Liu J, Chew C H, Wong S Y, et al. Polymer 1997, 39, 293.
- [14] Lok K P, Ober C K. Can J Chem 1985, 63, 209.
- [15] Tuncel A, Kahraman R, Piskin E. J Appli Polym Sci, 1993, 50, 303.
- [16] Chen Y, Yang H W. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1992, 30, 2765.
- [17] 赵莹, 张以举, 孙永懋, 等. 应用化学, 1998, 15(5), 62.
- [18] 王为, 郭鹤桐, 高建平. 天津大学学报, 1999, 32(2), 145.
- [19] 高建平, 于九泉, 王为, 等. 天津大学学报, 1999, 32(1), 127.
- [20] Pain A J, Luymes W, McNulty J. Macromolecules, 1990, 23, 3104.
- [21] Capek I, Riza M, Akashi M. Eur Polym J, 1995, 31, 895.
- [22] Pain A J. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1990, 28, 2485.
- [23] Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1993, 31, 1393.
- [24] Cao K, Yu J, Li B G, et al. Chem Eng J, 2000, 78, 211.
- [25] Saenz J M, Asua J M. J Polym Sci, 1996, 34, 1977.
- [26] 王艳君, 刘金梅, 袁才登, 等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(5), 42.
- [27] 赵中璋, 杨树明, 杨彦果, 等. 高分子学报, 1999(1), 31.
- [28] Margel S, Nov E, Fisher I. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1991, 29, 347.
- [29] Bahar T, Tuncel A. Polym Eng and Sci, 1999, 39, 1849.
- [30] Thomson B, Rudin A, Lajoie G. J Polym Sci, Part A, Polym Chem 1995, 33, 345.
- [31] Li K, Stover H D H. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1993, 31, 2473.
- [32] Takahashi K, Miyamori S, Uyama H, et al. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1996, 34, 175.
- [33] Richard, et al. USP 596, 426, 1999.
- [34] Horak D, Bohacek J, Subrt M. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 2000, 38, 1161.
- [35] 李孝红, 孙宗华. 离子交换与吸附, 1996, 12(6), 486.
- [36] 邱广明, 高晓松, 杨春雁, 等. 应用化学, 1996, 13(1), 6.
- [37] 邱广亮, 邱广明, 胡玲, 等. 精细化工, 2001, 18(5), 274.
- [38] 徐志康, 朱凌燕, 封麟先. 化学进展, 1998, 10(2), 202.

Progress of Dispersion Polymerization

LUO Zheng-ping, ZHAN Qiu-yu, XIE Gang, WU Min, ZHANG Jun-ping

(*Chemical Engineering Department, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

Abstract: The progress of dispersion polymerization in the past years was reviewed, emphasizing on the theory of nucleation, stabilization, kinetics and the polymerization process. The progress of synthesis polymer microspheres and polymer-magnetic material composite microspheres were also reviewed.

Key words: Dispersion polymerization; Polymer microspheres; Composite microspheres