

无皂乳液聚合法制备非球形聚苯乙烯粒子研究

王如意, 陈 苗, 成 功, 张高文*

(湖北工业大学材料科学与工程学院, 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

摘要:采用苯乙烯(St)、二乙烯基苯(DVB)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为单体, 在乙醇和水混合介质中通过无皂乳液聚合法制备了非球形聚苯乙烯(PS)粒子。通过 FT-IR、TEM 和激光粒度及电位分析仪对粒子的结构、形貌、粒径以及 Zeta 电位进行了表征。结果表明, 所合成 PS 粒子均含三种单体结构单元, 且形貌上均为非球形; 随着 DVB 用量的增加, PS 粒子形貌更趋于球形, 粒径和单分散系数均逐渐增加; 随 DMC 用量增加, PS 粒子粒径随之增加, 单分散系数逐渐减小, 表面 Zeta 电位也逐渐增加; KHCO_3 用量的增加能使 PS 粒子粒径和单分散系数均增加; 随着醇水比的减小, PS 粒子粒径逐渐减小, 而单分散系数则逐渐增加。

关键词:无皂乳液聚合; 非球形 PS 粒子; 交联; Zeta 电位

非球形粒子的不对称性以及粒子的非常规堆积, 使得它在光学性能和流体性能方面与球形粒子相比, 具有较强的优势和潜在应用能力。自上世纪 80 年代以来, 非球形粒子被 Okubo^[1] 用种子聚合法制备出后, 其受关注的程度也越来越高, 并在生物材料^[2,3]、复合材料^[4,5]、先进材料^[6]等领域也有着广泛的应用。Durant^[7] 发现交联后的粒子更富有弹性, 这种弹力对粒子生长方向和球形有着很大的影响。Kim^[8] 根据这一结论, 采用二乙烯基苯(DVB)控制聚苯乙烯(PS)的交联密度, 制备出了不同形状的非球形粒子; Satio^[9] 采用溶剂蒸发法, 利用 PS/PMMA 的甲苯溶液制备了复合粒子, 发现增加十二烷基硫酸钠(SDS)浓度, 复合粒子形状发生了从凹状到球形的转变; Zukoski^[10] 通过种子溶胀法, 采用不同的引发剂合成了两端具有不同电荷的亚微米级聚苯乙烯哑铃形微球。总的来说, 非球形粒子的合成存在制备步骤繁琐、产量低等局限性, 其方法还不够成熟, 许多研究出来的非球形粒子并没得到工业化应用^[11]。

本文采用 St、DVB、DMC 为单体, 偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)为阳离子引发剂, 通过无皂乳液聚合法合成非球形 PS 粒子, 采用 FT-IR、TEM、激光粒度及电位分析仪对粒子的结构、形貌、粒径及 Zeta 电位等进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯乙烯(St), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 二乙烯基苯(DVB), 分析纯, 上海柯达化工有限公司; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC), 分析纯, 江苏飞翔化工股份有限公司; 偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA), 分析纯, 天津巴斯夫化工有限公司; 碳酸氢钾(KHCO_3), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验部分

在装有一定比例乙醇和 H_2O 混合介质的三口烧瓶加入适量 KHCO_3 , 并在 50°C 水浴中搅拌溶解, 然后在 N_2 保护下加入 20g St、适量 DVB 和 DMC, 20min 后升温至 70°C , 再滴加 20mL 0.12g AIBA 溶液, 恒温搅拌反应 24h, 即可得到非球形 PS 粒子。

1.3 测试与表征

采用索氏提取器测定产物的交联度; 采用美国 Thermo Scientific Nicolet 公司 iS10 型傅立叶变换红

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.008

收稿: 2014-05-16; 修回: 2014-10-14;

基金项目: 国家自然科学基金项目(11174075); 湖北省自然科学基金项目(2010CDB05807);

作者简介: 王如意(1990—), 男, 湖北省黄冈市人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料。Tel: 027-59750456, E-mail: 327525422@qq.com.

* 通讯联系人, E-mail: zhgw2003@163.com.

外光谱仪对样品进行红外分析;采用美国 FEI 公司 TECNAI G20 型透射电镜对聚合物粒子的微观形貌进行观测;采用美国 Brookhaven 公司 Zeta Plus 型激光粒度及电位分析仪测定粒径、粒径分布及 Zeta 电位。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PS 粒子的红外光谱图,由图可知,3082 cm^{-1} 、3060 cm^{-1} 、3026 cm^{-1} 处的吸收峰归属于为苯环 C—H 键的伸缩振动,2922 cm^{-1} 、2849 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于—CH₂—上的 C—H 键的对称伸缩振动和非对称伸缩振动,1601 cm^{-1} 、1493 cm^{-1} 、1452 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环骨架内的振动,1740 cm^{-1} 应归属于单体 DMC 的羰基结构,960 cm^{-1} 附近的不明显吸收峰分别属于 DMC 单体中酯基和—N(CH₃)₃—基团的吸收峰^[12],841 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环上 1,4-二取代的吸收峰,757 cm^{-1} 、698 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环单取代特征峰。FT-IR 结果显示了 PS 粒子中出现 St、DVB、DMC 的结构单元,应该是由三者共聚而成。

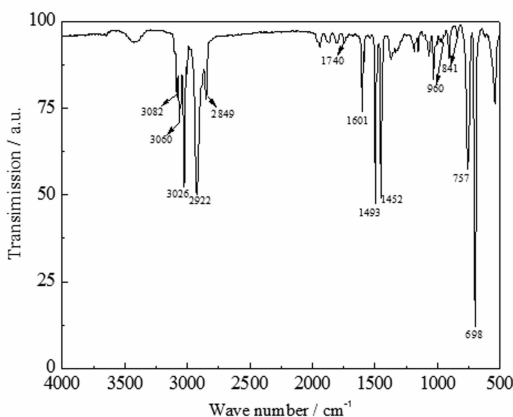


图 1 PS 粒子的 FT-IR 图

Figure 1 FT-IR spectra of the PS particles

2.2 DVB 用量对粒子形貌及粒径的影响

DVB 作为交联剂,其用量直接影响聚合物粒子分子链的交联程度。从图 2 可以看出,不同 DVB 用量,PS 粒子均呈非球形,且随着 DVB 用量的增加,PS 粒子的形貌趋于球形。这是由于 DVB 发生交联后,交联网络的弹性力易把单体挤出,并且某方向限制了粒子的生长,最后导致形成非球形粒子的生成^[13]。图 3 显示 DVB 的用量也影响着 PS 粒径及其分布,随着 DVB 用量增加,PS 粒子的交联度分别为 51.3%、62.8%、70.5%、84.5% 和 92.5%,PS 分子链交联程度增加导致聚合前期 PS 粒子黏度增大,在剪切力作用下,粒子间易发生粘连使得粒径和单分散系数增大^[14]。

2.3 DMC 用量对粒子粒径及 Zeta 电位的影响

DMC 作为共聚单体,不仅影响着粒径的大小,对粒子表面电荷密度大小也有影响。实验考察了 DMC 用量分别为 1.6%、2.0%、2.4%、2.8% 对 PS 粒子粒径及 Zeta 电位变化。从图 4 可以看出,随着 DMC 用量的增加,粒径也随之增加。这是因为 DMC 用量增加时,体系中聚合物的溶解度增大^[15],临界链变长,导致粒径增大。在图 5 中,随着 DMC 用量增加,粒子 Zeta 电位增大,这主要是由于粒子表面的季铵盐基团增多导致粒子表面电荷密度增大所致。同时,粒子表面电荷的增加使得粒子之间产生了较强的静电斥力,并聚发生的可能性减小,使得 PS 粒子单分散系数减小^[16]。

2.4 KHCO₃ 用量对粒子粒径的影响

KHCO₃ 作为缓冲剂,而且是强电解质,对粒径也有一定的影响。实验分别考察了 KHCO₃ 的用量分

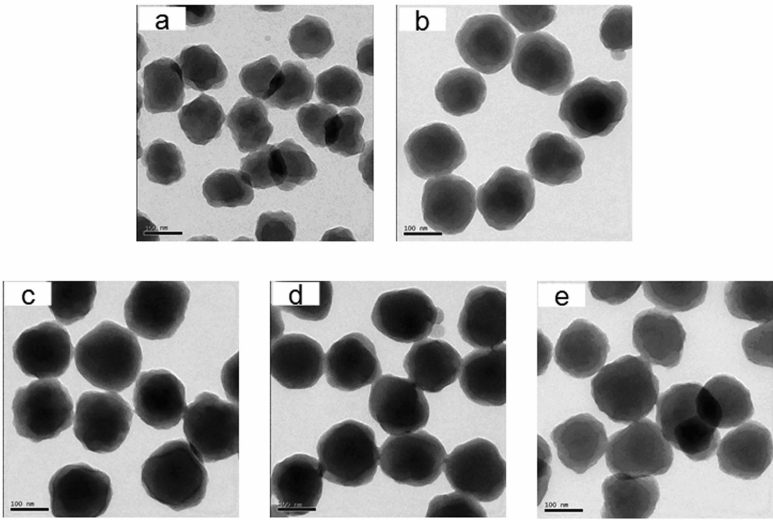


图 2 不同 DVB 的用量合成的 PS 粒子 TEM 图
a. DVB-1g; b. DVB-2g; c. DVB-3g; d. DVB-4g; e. DVB-5g
Figure 2 TEM photos of particles changed with the dosage of DVB
a. DVB-1g; b. DVB-2g; c. DVB-3g; d. DVB-4g; e. DVB-5g

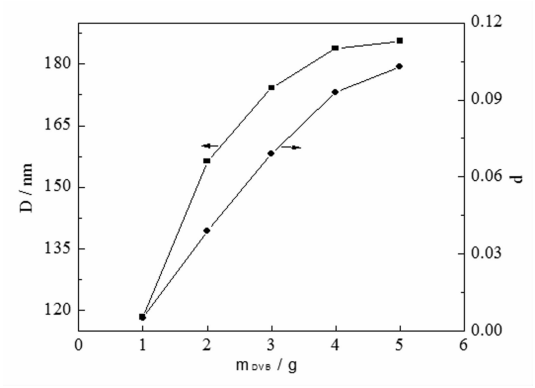


图 3 PS 粒子平均粒径与单分散系数随 DVB 用量的变化
Figure 3 Average diameter and polydispersity of particles changed with the dosage of DVB

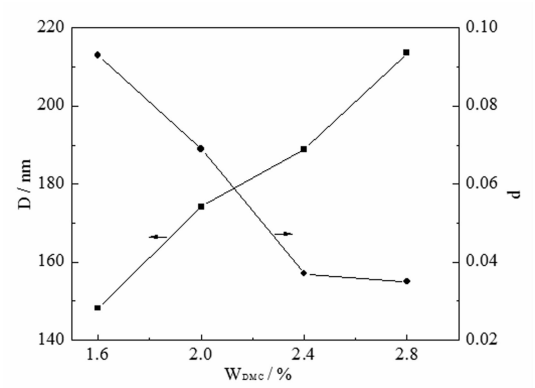


图 4 PS 粒子平均粒径与单分散系数随 DMC 用量的变化
Figure 4 Average diameter and polydispersity of particles changed with the dosage of DMC

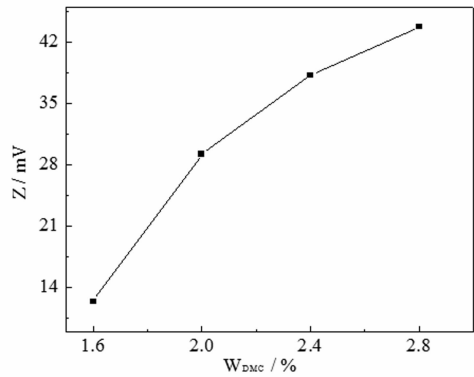


图 5 粒子 Zeta 电位与单分散系数随 DMC 用量的变化

Figure 5 Zeta potential and polydisperse of particles changed with the dosage of DMC

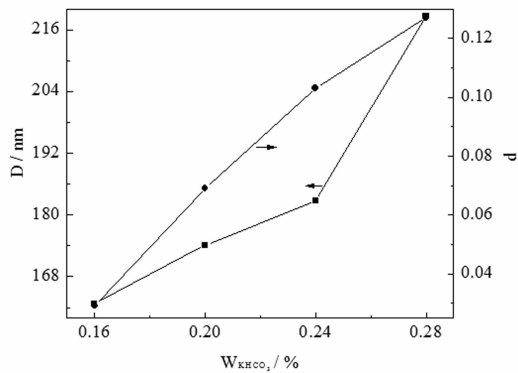


图 6 粒子平均粒径与单分散系数随 $KHCO_3$ 用量的变化

Figure 6 Average diameter and polydisperse of particles changed with the dosage of $KHCO_3$

别 0.16%、0.20%、0.24%、0.28% 时所生成粒子粒径及分布变化。从图 6 可以看出,随着 $KHCO_3$ 的用量的增加,粒径也随之增大。体系的稳定性受离子浓度的影响较大,粒子的静电力大于其凝结力时,粒子单分散性越好,也越稳定;而当 $KHCO_3$ 的用量增加,离子强度增大,粒子间的静电排斥力逐渐减小,体系变得不稳定,使得初始颗粒相互聚集,粒径也就增大,单分散系数也相应增大^[17]。

2.5 醇水比对粒子粒径的影响

本实验采用乙醇和水作为反应介质,醇水比分别为 50:200、40:210、30:220、20:230。从图 7 可以看出,随着醇水比的减小,单体和聚合物的溶解性能降低,早期的低聚物能较早地从体系中沉淀出来,使得 PS 粒子粒径减小。醇水比的减小使粒径降低的同时也使得低聚物的数量增多,捕捉游离单体的竞争加剧,容易导致二次成核使粒径分布不均。而且,介质中的乙醇含量的增加,能使乳胶粒子表面具有更多的离子基团,致使成核过程中初级成核粒子并聚可能性减小,并最终使粒子单分散系数减小。

3 结论

以苯乙烯(St)、二乙烯基苯(DVB)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为单体,偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)为阳离子引发剂,在乙醇和水混合介质中通过无皂乳液聚合方法制备了非球形聚苯乙烯(PS)粒子。结果表明,所合成 PS 粒子均含三种单体结构单元,且形貌上均为非球形;随着 DVB 用量的增加,PS 粒子形貌更趋于球形,粒径和单分散系数均逐渐增加;随 DMC 用量增加,PS 粒子粒径随之增加,单分散系数逐渐减小,表面 Zeta 电位也逐渐增加; $KHCO_3$ 用量的增加能使 PS 粒子粒径和单分散系

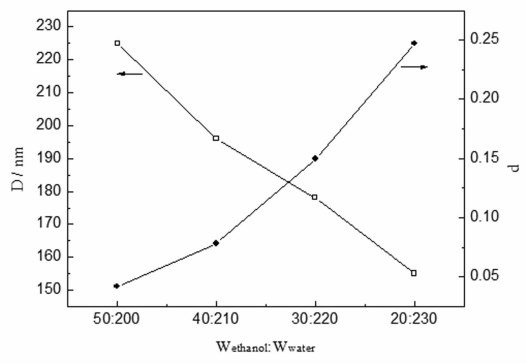


图 7 粒子平均粒径与单分散系数随醇水比的变化

Figure 7 Average diameter and polydisperse of particles changed with the ethanol-water ratio

数均增加;随着醇水比的减小,PS 粒子粒径逐渐减小,而单分散系数则逐渐增加。PS 粒子形貌的不规则能增大其比表面积,以其作为模板,能在后期有机-无机复合微球及其光催化应用中获得较好的效果。

参考文献:

[1] Okubo M, Kasuta Y, Matsumoto T. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1982, 20: 45~51.

[2] Langer R, Tirrell D A. Nature, 2004, 428: 487~492.

[3] Vauthier C, Dubernet C, Fattal E, Pinto H, Couvreur P. Adv Drug Delivery Rev, 2003, 55: 519~548.

[4] Noble P F, Cayre O J, Alargova R G, Velev O D, Paunov V N. J Am Chem Soc, 2004, 126: 8092~8093.

[5] Liu J P, Huang X T, Sulieman K M, Sun F L, He X. J Phys Chem B, 2006, 110: 10612~10618.

[6] Subramanian G, Manoharan V N, Thorne J D, Pine J D. Adv Mater, 1999, 11(15): 1261~1265.

[7] Durant Y G, Sundberg D C. Macromolecules, 1996, 29(26): 8466~8472.

[8] Kim J W, Larsen R J, Weitz D A. Adv Mater, 2007, 19: 2005~2009.

[9] Naohiko S, Yoshimi K, Masayoshi O. Langmuir, 2006, 22: 9397~9402.

[10] Mock E B, Zukoski C F. Langmuir, 2010, 26(17): 13747~13750.

[11] 张建安, 刘楠楠, 姜引水, 吴明元, 吴庆云, 杨建军, 王红兵, 姚坤. 高分子通报, 2010, 4: 8~15.

[12] 朱明, 赵仕林. 四川师范大学学报, 2002, 25(4): 397~399.

[13] 杨穆, 吴强, 马宏图, 王戈. 高分子通报, 2012, 3: 69~75.

[14] 徐昊根, 董春明. 化工生产与技术, 2010, 17(3): 24~26.

[15] 王占丽, 刘莲英, 邓建平, 马育红, 杨万泰. 北京化工大学学报, 2007, 34(1): 39~42.

[16] 张高文, 叶莹, 杨侃, 刘嘉宁. 高分子通报, 2013, 5: 60~64.

[17] 方俊飞, 宣益民, 李强. 中国科学, 2010, 40(11): 1383~1388.

Preparation of Nonspherical Polystyrene Particles via Soap-Free Emulsion Polymerization

WANG Ru-yi, CHEN Miao, CHENG Gong, ZHANG Gao-wen*

(College of Material Science and Engineering, Hubei University of Technology, Hubei Provincial Laboratory of Materials for Light Industry, Wuhan 430068, China)

Abstract: The non-spherical polystyrene (PS) particles were synthesized via soap-free emulsion polymerization with styrene (St), divinyl benzene (DVB), methacryloyloxy trimethyl ammonium chloride (DMC) as monomers in ethanol and water mixed medium. The structure, morphology, particle size and surface potential were analyzed by FT-IR, TEM, laser particle size and potential analyzer. The results indicate that the PS particles contain three kinds of structural unit and have non-spherical morphology; With the increase of dosage of DVB, PS particle morphology tend to be more spherical, particle size and monodisperse coefficient increase gradually; With the increase of DMC dosage, PS particle size increase, monodisperse coefficient decreases, surface Zeta potential also gradually increased; An increase in the amount of KHCO_3 can make the PS particles size and monodisperse coefficients increase; With the decrease of the alcohol water ratio, PS particle size decreases, while monodisperse coefficient increases gradually.

Key words: Soap-free emulsion polymerization; Nonspherical polystyrene particle; Crosslinking; Zeta potential