

微波合成均分散胶体高分子微球

张文敏 唐业仓 张洪涛 高均 吴奇
(安徽师范大学化学系, 芜湖 241000) (香港中文大学化学系)

关键词: 微波反应, 均分散高分子微球, 聚苯乙烯, 顺丁烯二酸酐

1947 年美国密西根大学的研究人员在电子显微镜下首次发现, 聚苯乙烯胶乳粒子是理想的均分散微球. 很快地, 这些颗粒成为大家公认的电子显微镜内标物, 并开发出许多其它用途, 如标定仪器、测定膜厚、孔隙、血管管径、填充色谱柱、检验电泳方法, 以及用于蛋白质分离、检测脑膜炎、妊娠等^[1].

微波辐照对于许多有机化学反应有着明显的加速作用. 与传统的方法相比, 具有高效、节能、无环境污染等优点^[2]. Murray 等人^[3]首次报导了用微波辐照的方法制备均分散胶体高分子微球. 合成反应的时间由传统方法的 6 个小时缩短到不足 1 小时. 然而, 他们在实验中使用的反应器是密闭的, 体系承受较高的压力. 本文将报导在常压下, 用微波法合成聚苯乙烯和聚(苯乙烯-共-顺丁烯二酸)均分散胶乳粒子. 方法简便易行.

1 实验

微波反应器为本实验室自己研制. 微波源的频率为 2450 MHz, 最大输出功率为 165 W, 反应器上装有冷凝管、机械搅拌装置、通氮气管、取样口和测温装置. 反应在常压下进行, 具体实验步骤如下述.

制备聚苯乙烯胶体微球之前, 先将苯乙烯单体(化学纯)经 10% 苛性钠溶液和重蒸水洗涤后在氮气中减压蒸出, 以除去阻聚剂, 低温避光保存备用. 将过硫酸钾(化学纯)溶于一定量的水中, 然后, 倒入盛有苯乙烯-水乳浊液的三颈烧瓶中, 再放入微波反应器里. 加热前, 先通氮气并充分搅拌, 使之混合均匀. 微波辐照是间断的, 每隔 40 秒钟辐照一次, 每次持续 20 秒钟, 总的反应时间为 1 小时. 在辐照间隙中测定体系的温度. 这样, 体系的温度可保持在 70 °C 左右. 提高输出功率则体系温度升高. 反应结束后, 将所得的胶乳在氮气中减压蒸馏, 以除去残余的苯乙烯单体. 再用混合阴阳离子交换树脂反复处理乳液, 直至电导率不再减少为止.

制备聚(苯乙烯-共-丁烯二酸)胶体微球时, 方法基本同上. 先将苯乙烯、丁烯二酸酐(分析纯)、水, 按重量比 2:1:8 混合均匀, 然后加入引发剂, 再进行微波反应.

胶乳粒子的大小和分布用 ALA-5000 型激光散射仪(德国)进行测定. 光源为 ADLASDP Y425H 型固体激光器, 波长 532 nm, 输出功率 400 mW. 粒子流体动力学半径的计算见文献^[4], 用 H-600 型透射电镜观察胶乳粒子的形状.

为了确证粒子的结构, 将胶乳在 50-60 °C 下蒸干, 取出残留固体物, 与 KBr 共研磨成粉末压片后, 在 IR-408 型红外光谱仪上测定其红外光谱.

1996-03-11 收到初稿, 1996-06-26 收到修改稿. 联系人: 张洪涛.

实验中所用的水为二次蒸馏水。

2 结果与讨论

图 1 为不同温度下合成的聚苯乙烯微球的流体力学半径分布函数曲线。70 °C 下 $(\overline{R_h})_z = 99.1$ nm, 90 °C 下 $(\overline{R_h})_z = 72.4$ nm, 相对峰宽分别为 0.082 和 0.097。由图可见微波合成产物为均分散的胶体粒子, 该体系相当稳定, 室温下贮存三个月无聚沉现象, 其胶粒的电镜照片示于图 2, 仍为表面光洁的均分散微球。

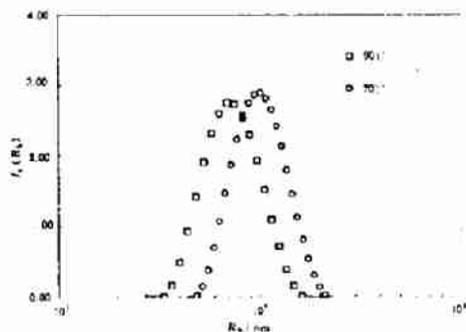
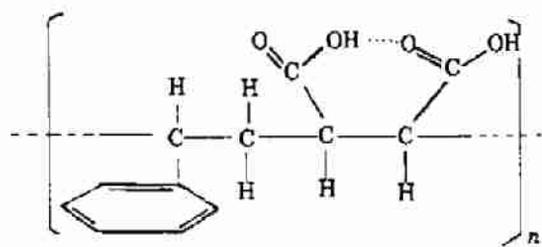


图 1 聚苯乙烯流体力学半径分布函数曲线
Fig.1 The number distributions of the hydrodynamic radius for the polystyrene sample obtained under 70 °C and 90 °C



图 2 聚苯乙烯微球 TEM 照片 (放大 10 万倍)
Fig.2 Transmission electron micrograph of uniform latex particles of polystyrene (Magnification is 10^5)
The temperature of synthesis is 90 °C. The sample has been stored at room temperature for three months

图 3 是苯乙烯与顺丁烯二酸酐共聚的高分子微球之电镜照片 (放大 10 万倍), 测定 200 个粒子的直径, 其统计平均结果是 $D = 97 \pm 8$ nm。与图 2 相比微球的表面显得比较粗糙, 有些结构部分, 象栅栏一样整齐地排列在微球的表面。洗涤次数增加, 则有聚沉现象发生, 这些结构部分表明这种微球是高功能性的。红外光谱测定的结果是在 3500 、 1700 和 1200 cm^{-1} 处有明显强谱带出现, 而在 3100 、 1650 cm^{-1} 附近没有吸收峰。这说明非共轭的双键已经消失, 微球高分子结构中含有羧基。众所周知, 苯乙烯与顺丁烯二酸酐是两种能很好共聚的单体, 它们的竞聚率分别为 0.01 和 0。故在共聚物中两种单体交替排列, 其结构式可表示如下:



在合成聚苯乙烯的反应过程中, 每隔一定的时间取样, 用哈氏测碘值法测出苯乙烯的含量^[5], 推算出转化率, 得到转化率随时间变化的曲线, 示于图 4。由图可以看出, 在微波辐照下, 该反应爆发式地进行, 20 分钟后转化率已达到 98%。以前我们曾报导过用常规方法合成单分散聚苯乙烯胶乳粒子的实验结果^[6]。

苯乙烯和引发剂是缓慢滴加的, 严格控制温度和搅拌速度; 整个反应持续达 20 小时之久; 在通常的乳液聚合中反应分为三个阶段 (加速阶段、恒速阶段、减速阶段), 本实验只用了不到 1 小时的时间, 微波实际辐照时间更短, 反应爆发式地进行, 没有恒速阶段。

与传统的加热方式不同, 微波辐照是一种“体”加热, 在高频电场中, 极性分子要发生定向极化和转向运动, 但是由于分子间相互作用和分子的热运动, 使得分子的转向运动受阻而产生“内

磨擦”，结果温度迅速升高，形成猛烈反应的“热点”。这些“热点”以引发剂的分解物为中心，以高分子链节在高频电场中的活动范围来决定其半径，它们不仅是高分子聚合的活性点，而且象一个个“高级笼”，为均分散微球的形成提供了有利条件。总之，微波辐照是合成均分散功能高分子微球的一种有效方法。

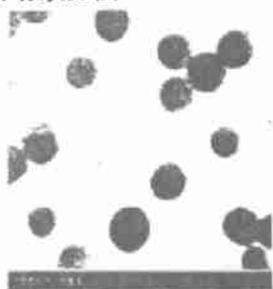


图3 苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚微球的 TEM 照片 (放大 10 万倍)

Fig.3 Transmission electron micrograph of uniform latex particles of poly(styrene butene diacid) (Magnification is 10^5)(70 °C)

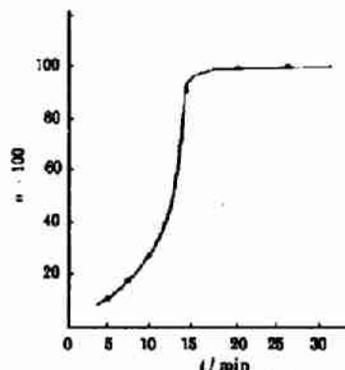


图4 聚苯乙烯反应转化率(α)随时间(t)变化曲线(70 °C)

Fig.4 Conversion curve of polymerization of styrene (70 °C)

参 考 文 献

- 1 Bangs I. B., Kenny M T. *Industrial Research*, 1976, 18(8): 46-9
- 2 黄 昆, 鞠学林, 刘 华. *化学世界*, 1994, (2): 57
- 3 Murray M, Charlesworth D, Swires L, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1994, 90:1999
- 4 Wu Chi. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1994, 4:323
- 5 凌文庭. *食品添加剂手册* (下), 1989. 500
- 6 张文敏, 朱珍瑶. *化学学报*, 1990, 48:737

Microwave Synthesis of the Uniform Colloidal High Molecular Microballons

Zhang Wenmin Tang Yecang Zhang Hongtao

(Department of Chemistry, The Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Gao Jun Wu Chi

(Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong)

Abstract The preparation of monodisperse colloidal microlatex particles of polystyrene and poly(styrene butene diacid) by the use of microwave radiation and under normal ambient pressure is reported. There is no surfactant in the system. The total synthesis time has been reduced from more than 10 h (conventional method) to less than 1 h (microwave method). The dynamic experimental results indicate that the reaction process is very sharp in comparison with conventional polymerization. No constant rate stage existed.

Keywords: Microwave reaction, Uniform high molecular microballons, Polystyrene, Anhydride of cis-butene diacid