

• 研究论文 •

受限空间内聚苯乙烯微粒的制备

王晓峰 袁莽龙*

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘要 以(*N,N*-二甲氨基-4-吡啶)五氰合铁(II)封端的聚氧丙烯聚氧乙烯共聚物(EPE-Fe)与苯乙烯在水中自组装形成纳米体系(EPE-Fe-St), 在纳米尺度受限空间内进行了苯乙烯自由基聚合, 制备了聚苯乙烯微球(EPE-Fe-PS). 用 Fe^{3+} 对自组装体系的纳米球壳进行固化后形成 Fe-EPE-Fe-St 体系, 聚合后也制备了聚苯乙烯微球(Fe-EPE-Fe-PS). 研究结果表明, 制备了粒径为 60~200 nm 的不同粒径单分散聚苯乙烯微球, 聚合温度对纳米 Fe-EPE-Fe-St 体系粒径影响较小, 而对 EPE-Fe-St 体系较大. 在受限空间内苯乙烯的自由基聚合可得到数均分子量超过 70 万的聚苯乙烯; 自组装体系中引发剂量增多使聚苯乙烯分子量下降, 聚合温度上升也使分子量下降, 而增加自组装的 EPE-Fe 用量可增加聚苯乙烯的分子量. 两种受限条件下的聚苯乙烯微球的玻璃化转变温度(T_g)在 90~135 °C 之间, 纳米反应器壳层的硬化提高了聚苯乙烯微球的 T_g .

关键词 自组装; 纳米反应器; 受限空间; 聚苯乙烯微球; 形貌

Preparation of Polystyrene Nanospheres in Confined Space

Wang, Xiaofeng Yuan, Qiaolong*

(Key laboratory of Shanghai Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The poly(ethylene glycol)-*b*-poly(propylene glycol)-*b*-poly(ethylene glycol) terminated with pentacyano(4-(dimethylamino)-pyridine) ferrate (EPE-Fe) complex surfactant was synthesized and was used to be self-assembled with styrene (St) in water to form a nano-reactor (EPE-Fe-St). The free radical polymerization of styrene occurred in the confined space in nanosize. And the polystyrene nanospheres (EPE-Fe-PS) were prepared in the nano-reactor. Furthermore, ferric ion was used to cure the shell of the EPE-Fe-St to form a hardened nano-reactor (Fe-EPE-Fe-St). The styrene polymerization was also arisen in the nano-reactor to form polystyrene nanospheres (Fe-EPE-Fe-PS) with a hardened shell. The results of molecular weight and morphology of polystyrene nanospheres show that the various size of monodispersed polystyrene nanospheres in 60~200 nm have been obtained in the confined nanospace. The effect of polymerization temperature on the size of self-assembled EPE-Fe-St is remarkable, and on the size of the Fe-EPE-Fe-St is slight. The higher molecular weight of the polystyrene has achieved more than 700000 in the confined space. In the self-assembled nano-reactor, the molecular weight of PS decreases with increase of initiator content in St solution and enhancement of polymerization temperature, and increases with augment of EPE-Fe content in water. The glass transition temperature (T_g) of the polystyrene nanospheres prepared in two kinds of the confined space are in the range of 90~135 °C. The T_g of polystyrene nanosphere is enhanced obviously after hardening the shell of nano-reactor whether the hardening shell arises before or after the polymerization.

* E-mail: qlyuan@ecust.edu.cn

Received December 2, 2011; accepted February 21, 2012.

Project supported by Shanghai Leading Academic Discipline Project (No. B502) and Shanghai Key Laboratory Project (No. 08DZ2230500).

上海市重点学科(No. B502)和上海市重点实验室(No. 08DZ2230500)资助项目.

Keywords self-assembly; nano-reactor; confined space; polystyrene nanosphere; morphology

两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中发生相分离而自发定向聚集成胶束,在纳米材料的制备中作为“纳米反应器”具有很大优势.这种定向聚集可自组装成有序体,包括囊泡、微乳、胶束、反胶束、单分子膜、LB膜和双层类脂膜等^[1].纳米胶束的独特结构使其具有许多特殊的性能,因而在生物、医药、催化等领域有着潜在的应用,成为自组装领域的一个研究热点.将化学反应导入受限空间中将创造机会合成具有意想不到性能的新材料^[2].在水中借助表面活性剂进行有机反应已经有很多报道^[3],表面活性剂形成的胶束可视为纳米反应器和纳米容器,并作为受限媒介用于有机合成^[4].如在水溶胶束中进行的仿生氧化反应^[5],铈在胶束中的催化反应^[6],Co(III)配合物负载在胶束内得到功能性纳米反应器,使反应高活性和保持优异的对映选择性^[7].

胶束是自由基乳液聚合实施的场所,也称之为纳米反应器.细乳液(miniemulsion)中每一个液滴就是一个隔离的本体纳米反应器,解决了传质问题.在此纳米反应器内通过聚合反应可制备高分子微粒.自组装是制备作为受限纳米空间的空心球的另一主要方法.王晓松等^[8]在三嵌段聚合物(PEO-*b*-PPO-*b*-PEO)的端基引入普鲁士蓝配合物,在水中与甲苯自组装形成细乳液,加入Fe³⁺后与亚铁酸根形成离子键而制备出壳为刚性、尺寸可调的纳米空心圆球,该中空球具有热稳定性.Bouilhac等^[9]在甲苯中自组装成核为聚4-乙烯基苯甲酸的类胶束纳米微粒,与渗入的三甲基铝(TMA)反应生成类似MAO活性点作为纳米反应器,二亚胺类铁催化剂经其活化可催化乙烯聚合,得到球形高密度聚乙烯珠粒.

聚苯乙烯(PS)微球具有比表面积大、表面吸附性强,适于作为一些物质的固定载体和模板,在分析化学、生物化学、免疫医学、标准计量及催化等领域有着广泛的用途^[10~16].如将聚电解质和MCM-41纳米粒子通过静电层层自组装到聚苯乙烯微球表面,可构造出一类新的复合材料,应用在催化剂载体和构建亲疏水薄膜^[17].单分散聚苯乙烯乳胶粒可用于作为制备单分散中空SiO₂微球的模板^[18].本文合成了普鲁士蓝为端基的两亲性聚合物,与苯乙烯在水中自组装成细乳液,研究在此球形单分散自组装纳米反应器中进行的苯乙烯本体自由基聚合,对受限条件下苯乙烯的聚合、聚苯乙烯分子量、聚苯乙烯微球的尺寸与形貌和热性能进行了探讨.

1 实验部分

1.1 原材料

聚氧乙烯聚氧丙烯三嵌段共聚物(EPE, $M_n=14000$

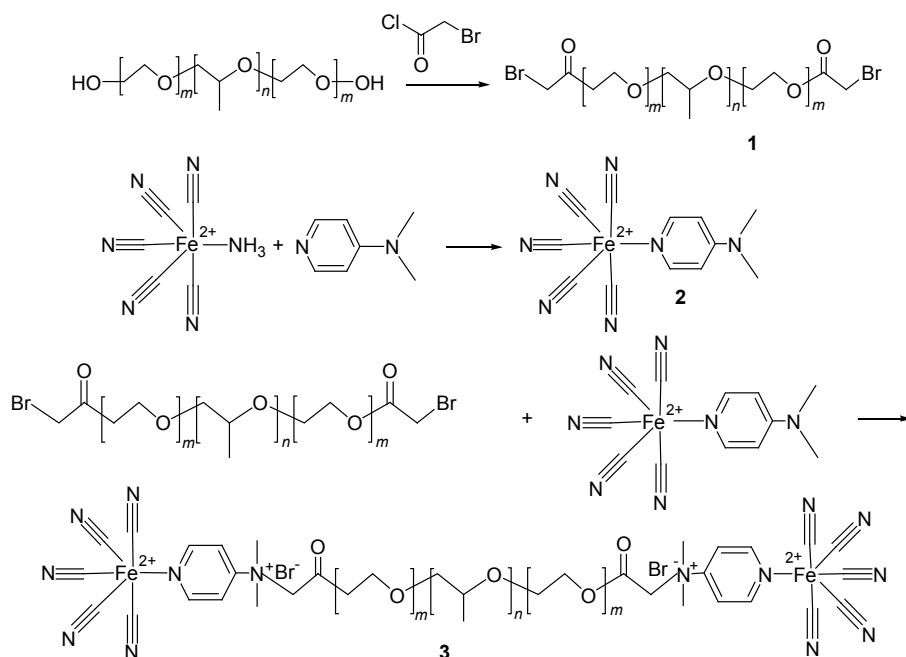
g/mol, PDI=1.10),二钠五氰氨络物亚铁酸铵盐,溴乙酰胺,三乙胺,*N,N*-二甲氨基-4-吡啶,购自Sigma-Aldrich;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,购自上海试四赫维化工有限公司,用甲醇纯化、精制后使用;甲醇,二氯甲烷,三氯甲烷和十六烷,分析纯,购自上海化学试剂有限公司;正己烷,苯乙烯(St),分析纯,购自上海凌峰化学试剂有限公司,苯乙烯碱洗干燥后经减压蒸馏于低温下保存备用;通用聚苯乙烯(GPPS, $M_n=106800$, $M_w=218800$),商品级,镇江奇美树脂有限公司.

1.2 自组装和苯乙烯聚合

按照文献[8]所述方法合成(*N,N*-二甲氨基-4-吡啶)五氰合铁(II)配合物封端的聚氧乙烯聚氧丙烯三嵌段共聚物3(EPE-Fe),反应如图式1.将定量的EPE-Fe溶解于10 mL去离子水中,磁力搅拌溶解.AIBN溶于苯乙烯中使其充分溶解,向其中加入20 mg十六烷,将此混合溶液加入EPE-Fe水溶液并加以强力搅拌45 min,超声振荡15 min,混合物变为苍蓝色乳液(EPE-Fe-St),将其放入设定温度的油浴中反应,确保反应体系密封.在一定条件下聚合,反应结束取出产物滴入甲醇中将产物沉淀,反复洗涤后室温真空干燥.此为EPE-Fe体系制备的聚苯乙烯微粒(EPE-Fe-PS).通过EPE-Fe两亲分子与溶有AIBN的苯乙烯单体在水中自组装形成纳米反应器.在纳米圆球内部进行苯乙烯聚合的组成和聚合工艺列于表1.重复EPE-Fe-St体系的自组装,将苍蓝色乳液滴加入设定量的FeCl₃溶液中,球壳固化3 d后形成Fe-EPE-Fe-St体系,再进行聚合制备得聚苯乙烯微粒(Fe-EPE-Fe-PS).

1.3 测试与表征

美国MALVERN公司纳米粒度分析仪Zetasizer 3000HS对乳液的粒度进行测试,温度25 °C,毛细管型电解槽,He-Ne激光入射波长为633.0 nm.反复洗涤的粒子聚集体在甲醇中超声分散,形成悬浊液后取一滴于干净的载玻片上,室温真空干燥5 h后成膜,用日立公司E-1010离子溅射仪喷金.粒子尺寸与形貌利用日立公司的S-4800场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行测试.固体聚苯乙烯微粒在测试前做如下处理:将在甲醇中沉淀的产物收集后重新分散在甲醇中在2000 r/min转速下离心分离10 min,重复3次后室温真空干燥5 h.聚苯乙烯的相对分子质量及分子量分布采用美国沃特斯的WATERS 1515 GPC测定,四氢呋喃为流动相,柱温为25 °C,流速1 mL/min,走柱时间40 min.样品红外光谱分析采用涂膜法和溴化钾压片法,用美国热电公司的Nicolet 5700采集波数从500~4000 cm⁻¹的数据.



图式 1 EPE-Fe 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of EPE-Fe

表 1 苯乙烯在自组装纳米反应器内的聚合工艺

Table 1 The styrene polymerization process in self-assembled nanoreactor

Composition and process	Standard recipe	Variation
St/g	1.0	0.6~2.0
[AIBN] ^a /wt%	3.0	1.0~4.0
[EPE-Fe] ^b /wt%	4.0	1.0~4.0
[<i>n</i> _{FeCl₃} / <i>n</i> _{EPE-Fe}]/(mol·mol ⁻¹)	3 (only in Fe-EPE-Fe-System)	Constant
Water/g	10	Constant
<i>t</i> /°C	60	60~95

^a AIBN mass concentration based on styrene of 1.0 g; ^b EPE-Fe mass concentration based on water of 10 g.

采用美国 TA 公司 Modulated DSC 2910 型差示扫描量热仪(DSC)测定聚苯乙烯微球热性能,样品置于专用的铝盘内进行测试,用量在 6 mg 左右,气氛为高纯氮气,流速为 40 mL/min, 10 °C/min 的升温速率进行扫描,测试温度范围 25~180 °C.

2 结果与讨论

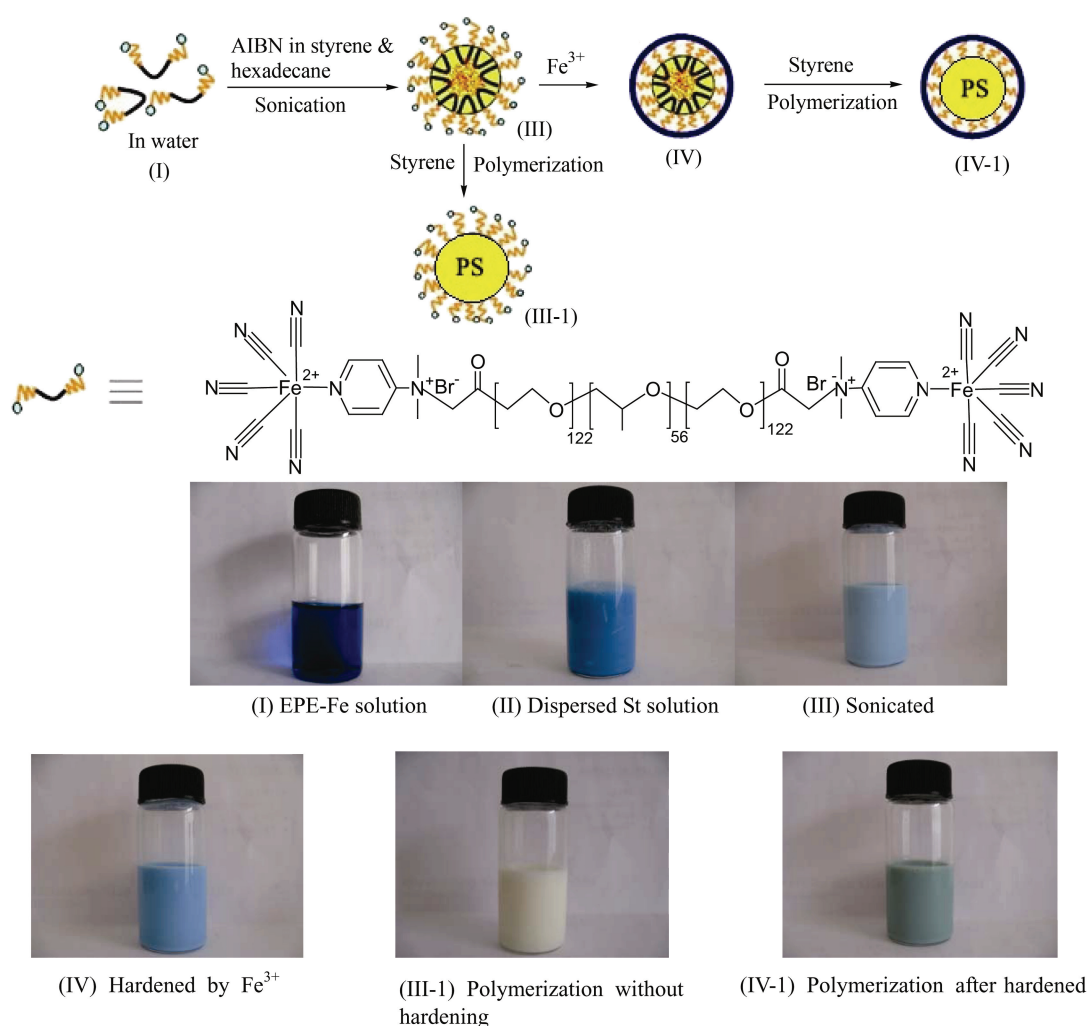
2.1 EPE-Fe-PS 和 Fe-EPE-Fe-PS 制备

N,N-二甲氨基-4-吡啶铁化合物封端的聚氧乙烯聚氧丙烯三嵌段共聚物(EPE-Fe)的合成、与苯乙烯在水中的自组装、聚合以及球壳硬化如图式 2 所示,相应各阶段的实验结果也见图式 2. 由结果可见,从 EPE-Fe 透明

溶液到在与苯乙烯自组装后成为不透明的乳液,聚合后聚苯乙烯微粒也稳定地分散悬浮在水中. 未硬化的空心球内聚合的聚苯乙烯分散液为乳白色,硬化后所得聚苯乙烯微粒分散液则为灰蓝色.

对各种自组装微球和聚苯乙烯微粒进行红外分析,结果见图 1. 与商品级纯聚苯乙烯红外谱图 1(a)相比,图 1(b) 所示的壳未硬化圆球内的聚苯乙烯在 2045 cm⁻¹ 处有 EPE-Fe 中 CN 的伸缩振动峰,图 1(d) 所示的壳硬化圆球内的聚苯乙烯在 2045 cm⁻¹ 处也出现 CN 的伸缩振动峰,这说明在 PS 微球表面的淡蓝色物质是 EPE-Fe,得到了 EPE-Fe-PS 微粒. 图 1(c)、(d)两者红外结果在 2084 cm⁻¹ 处出现的吸收峰属 Fe(II)-CN-Fe(III),表明球壳固化成功,得到了表面有 Fe-EPE-Fe 包覆的苯乙烯微球(Fe-EPE-Fe-St)和聚苯乙烯微球(Fe-EPE-Fe-PS). 这与产品外观相符,见图式 2 (IV 和 IV-1). EPE-Fe-PS 经反复洗涤后呈现淡蓝色, Fe-EPE-Fe-PS 反复洗涤后呈现深蓝色.

EPE-Fe-PS 的 FT-IR 及外观表明,不进行络合固化成壳的 EPE-Fe 分子也不易洗去. 这是因为该分子链较长且与 PS 有较好的相容性,在聚合过程中 EPE 分子与 PS 分子相互缠绕而难以分离. 苯乙烯与 EPE-Fe 自组装形成圆球,硬化以及聚合后所得的红外分析结果与 EPE-Fe 相比,在 2000~1600 cm⁻¹ 内出现了苯环单取代的特征四重峰,在 770~730 cm⁻¹ 和 710~690 cm⁻¹ 处也有苯环单取代的特征峰. 说明苯乙烯在 EPE-Fe 自组装中包覆在圆球囊腔内.



图式 2 苯乙烯微粒的自组装和聚合示意图以及不同聚合阶段的产物照片

Scheme 2 Schematics of self-assembled and polymerized styrene particles and photographs of resultants in different steps

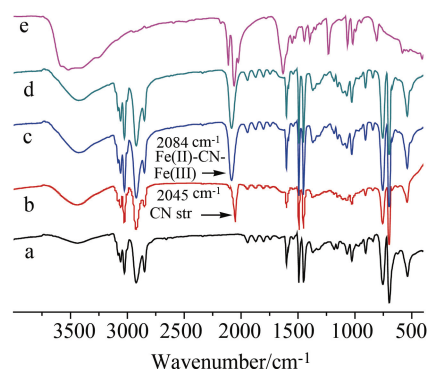


图 1 商品通用聚苯乙烯(a), EPE-Fe-PS 微球(b), Fe-EPE-Fe-St 微球(c), 硬化的 Fe-EPE-Fe-PS 微球(d)和 EPE-Fe (e)的 FT-IR 图

Figure 1 FT-IR spectra of commercial PS (a), EPE-Fe-PS particles (b), Fe-EPE-Fe-St particles (c), hardened Fe-EPE-Fe-PS particles (d) and EPE-Fe (e)

2.2 纳米反应器的粒度及分散性

传统制备聚苯乙烯粒子的方法一般有乳液聚合、悬浮聚合或者分散聚合, 不同的聚合工艺可得到不同粒径聚合物粒子. 在纳米反应器内进行苯乙烯的自由基聚合制备聚苯乙烯微粒, 其尺寸与自组装的纳米反应器尺寸和稳定性有关. 图 2 是 EPE-Fe-St 自组装体系粒径与 St 和 EPE-Fe 用量之间的关系. 结果表明由 EPE-Fe 和苯乙烯自组装成的纳米反应器粒径在 St 用量一定的情况下随着 EPE-Fe 用量的增加而减小, 可从 200 nm 降至 80 nm. 而在 EPE-Fe 用量一定的情况下, 粒子粒径会随着 St 用量增加而增加, 在 70 到 200 nm 内变化. 说明调节 EPE-Fe 和苯乙烯的用量可调节自组装形成的 EPE-Fe-St 微球的粒径.

聚合温度的变化对于两种不同体系制备的 PS 粒度分散性的影响见图 3 和表 2. 由图和表中结果可见, 对于 Fe-EPE-Fe 体系而言, 聚合温度的变化对于 PS 微球的粒

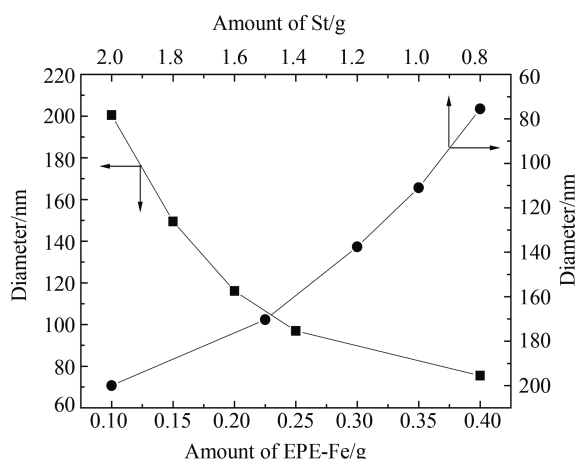


图2 EPE-Fe 和苯乙烯含量对纳米反应器尺寸的影响

Figure 2 Effect of EPE-Fe and styrene content on the nanoreactor size

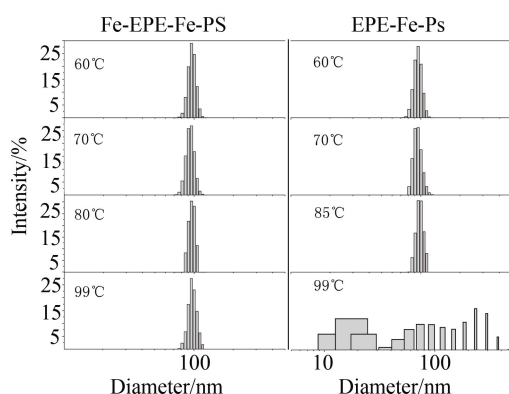


图3 温度对自组装纳米反应器尺寸及其分布的影响

Figure 3 The effect of temperature on self-assembled nanoreactor size and its distribution

径和粒度分散性几乎没有影响,体系稳定.自组装圆球壳的硬化有助于稳定其形貌和尺寸,也有助于在其纳米空间内进行聚合的聚苯乙烯微球的粒径.而对于EPE-Fe体系而言,聚苯乙烯粒径随聚合温度的提高而略有上升.该体系在85℃进行苯乙烯聚合、可得到聚苯乙烯微球,体系的粒度分散性也稳定.但温度达到99℃后,EPE-Fe-St体系进行聚合,所得聚苯乙烯微粒大小分布不均,粒度分布宽,得不到有效的、均一的纳米粒子体系.对于EPE-Fe,利用 Fe^{3+} 与亚铁酸根形成的离子键进行络合固化,在自组装圆球表面形成“刚性”纳米壳,并且该纳米壳相当稳定,在室温下不会分解^[8].对于EPE-Fe-St,用 Fe^{3+} 进行络合固化自组装苯乙烯圆球表面,形成硬化的纳米壳后进行加热(60~99℃)聚合,该纳米壳稳定不分解,得到聚苯乙烯微球.实现了在受限空间中的孤立反应,彼此互相不干扰.对于EPE-Fe-St体系,当温度升高到一定程度后(99℃),反应体系趋于沸腾,壳没有硬化的EPE-Fe-St微球在高温下相互离散,

使原本封闭的体系暴露在水中,液滴聚并或解离,使得PS微粒呈多分散状态.

表2 聚合温度对硬化和未硬化壳的聚苯乙烯微球尺寸的影响

Table 2 Effect of polymerization temperature on the different polystyrene particle size with EPE-Fe and Fe-EPE-Fe shells

Temperature/ ℃	EPE-Fe-PS		Fe-EPE-Fe-PS	
	Z-average mean/nm	Polydis- persity	Z-average mean/nm	Poly- dispersity
60	94.9	0.15	99.1	0.13
70	95.7	0.17	99.8	0.15
80	—	—	100.4	0.12
85	102.9	0.13	—	—
99	43.9	0.98	101.7	0.15
Ambient temperature (no polym- erization)	93.4	0.17	95.8	0.11

EPE-Fe与苯乙烯自组装形成的圆球在壳有无硬化下皆可得到聚苯乙烯微球(图4),但壳硬化的纳米微球在苯乙烯的聚合中受温度影响较小,特别在较高温度下聚合也能稳定纳米微球,得到粒径一致的聚苯乙烯微球.说明自组装圆球EPE-Fe壳的硬化有助于稳定纳米空间的形貌和尺寸,也有助于在其受限空间内进行聚合形成的聚苯乙烯微球粒径的稳定.图4中可观察到单分散性较高的EPE-Fe和Fe-EPE-Fe封闭的两种聚苯乙烯微球,并且Fe-EPE-Fe封装聚苯乙烯微球之间无粘连.由图还可以看出聚苯乙烯微球表面粗糙,PS的壳层表面呈现褶皱.两种聚苯乙烯微球表面众多的沟槽,这可增加微球的比表面积,有利于其吸附能力的提高.

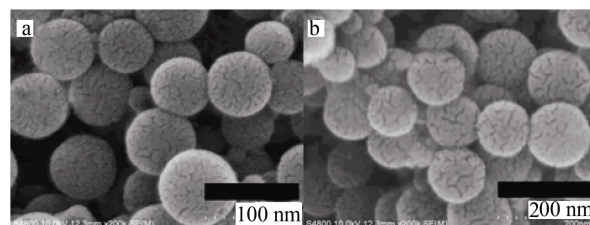


图4 在硬化(a)和未硬化(b)纳米反应器中制备的聚苯乙烯微球的SEM图像

Figure 4 SEM images of PS microspheres prepared in nano-reactors of Fe-EPE-Fe-System (a) and EPE-Fe-System (b)

2.3 分子量及聚合影响因素

图5是EPE-Fe-St体系和Fe-EPE-Fe-St体系聚合制备的PS的GPC曲线.聚合18h的聚苯乙烯(EPE-Fe-PS)

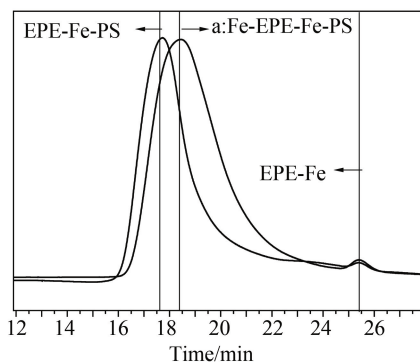


图 5 在壳硬化(Fe-EPE-Fe-St)和未硬化(EPE-Fe-St)纳米反应器中形成的聚苯乙烯的 GPC 曲线

Figure 5 GPC chromatograms of polystyrenes formed in EPE-Fe-St and Fe-EPE-Fe-St nano-reactors

Polymerization process for EPE-Fe-PS: St 1 g, AIBN 1.0×10^{-3} g, EPE-Fe 0.15 g, H₂O 10 mL, 18 h at 60 °C; for Fe-EPE-Fe-PS: St 1 g, AIBN 1.5×10^{-3} g, EPE-Fe 0.15 g, H₂O 10 mL, 10 h at 60 °C

的数均分子量(M_n)为 735000, 而聚合 10 h 的聚苯乙烯(Fe-EPE-Fe-PS)的 M_n 为 464400, 分子量分布二者没有很大差距(前者的 PD 为 2.64, 后者的 PD 为 2.59). 图 5 中两聚苯乙烯的 GPC 曲线分布可见存在一相同位置的尾峰, 这应是自组装的 EPE-Fe 两亲高分子. 苯乙烯与油溶性引发剂 AIBN 在纳米反应器 EPE-Fe 体系和 Fe-EPE-Fe 体系内进行自由基聚合, 属于在微小液滴内的本体聚合, 机理不同于乳液聚合, 但分子量高于一般自由基本体聚合所得的分子量(几万~十多万). 与悬浮聚合不同, 纳米反应器的起始聚合的场合远小于悬浮聚合的小液滴, 且可稳定分散, 单位体积内的自由基浓度大大减少, 因而可获得高分子量($M_n = 735000$)的聚苯乙烯.

聚合物的分子量提高(近 10^6)可改善其热机械性能. 高分子量聚苯乙烯曾由阴离子聚合成功合成, 光散射和平衡离心法测得分子量可达 44×10^6 g/mol^[19]. 电子转移活化(AGET)ATRP 用于室温高压(6×10^5 kPa)下的苯乙烯聚合, 可得分子量很高($M_n \approx 1000000$)的聚苯乙烯^[20]. 增加自由基聚合中的压力加速自由基的增长和抑制自由基终止^[21], 室温下的高压自由基聚合反应, 还可降低苯乙烯聚合中的热自引发反应. 而在纳米反应器内进行的苯乙烯聚合也可得到高分子量的聚苯乙烯.

图 6, 7 和 8 是聚合中温度、引发剂和苯乙烯量对于聚苯乙烯数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)以及分子量分散度的影响结果. 由图 6 可知随着聚合温度的升高, 聚苯乙烯的 M_n 和 M_w 都有所下降, 但仍在同一数量级内, 分子量分散度基本不变. 这是因为温度上升可加快自由基聚合反应速率, 使自由基链段充分运动, 但也增加了偶合终止的概率, 以及苯乙烯的热自引发反应, 使聚合物分子量下降. 由图 7 可知随着引发剂 AIBN 用量的增

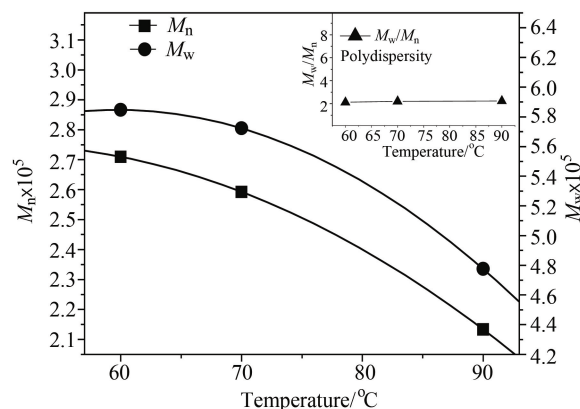


图 6 温度对硬化纳米反应器中制备的聚苯乙烯分子量及其分布的影响

Figure 6 The effect of temperature on M_n , M_w and M_w/M_n of the PS prepared in Fe-EPE-Fe-PS

Polymerization process: St 1 g, AIBN 4.0×10^{-3} g, EPE-Fe 0.15 g, time 10 h

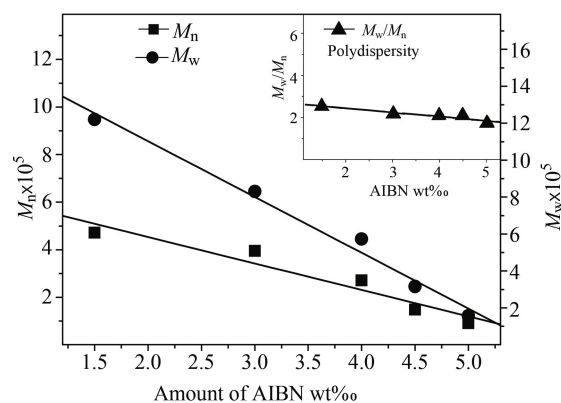


图 7 AIBN 浓度对硬化纳米反应器中制备的聚苯乙烯分子量及其分布的影响

Figure 7 The effect of AIBN concentration on M_n , M_w and M_w/M_n of the PS prepared in Fe-EPE-Fe-System

Polymerization process: St 1 g, EPE-Fe 0.15 g, time 10 h, temperature 60 °C

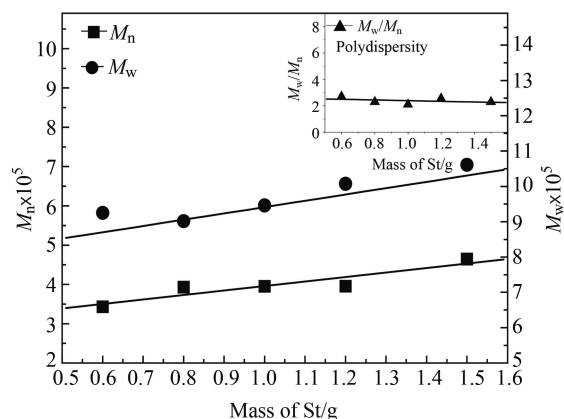


图 8 苯乙烯用量对硬化纳米反应器中制备的聚苯乙烯分子量及其分布的影响

Figure 8 The effect of amount of St content on M_n , M_w and M_w/M_n of the PS prepared in Fe-EPE-Fe-System

Polymerization process: AIBN 3.0×10^{-3} g, EPE-Fe 0.15 g, 10 h at 60 °C

加, PS 的 M_n 和 M_w 基本呈现线性下降趋势, 分子量分散度稍有降低趋势. 这是因为 AIBN 用量增多, 增大了局部自由基活性链浓度, 偶合终止加快, 聚苯乙烯分子量降低. 由图 8 可知随着 St 用量的增加, M_n 和 M_w 均呈现线性增加的趋势, 分子量分散性基本保持不变. 受限空间内单体量增加, 减少了引发剂的浓度, 按自由基聚合机理, 聚苯乙烯的分子量就提高了.

图 9 表示在不同温度下苯乙烯在纳米反应器 (EPE-Fe-St) 内聚合反应的转化率与时间的关系. 由图可看出, 不同温度下苯乙烯聚合转化率呈现典型的自由基聚合特点, 反应转化率随时间增加快速增加并很快趋于稳定. 反应速率随着温度升高明显加快, 但是转化率均不能达到 100%, 且随着温度升高转化率有所下降. 温度升高会利于 AIBN 分解, 生成大量自由基, 使反应加快, 也会引起苯乙烯的热自引发反应. 但反应时间加快就导致单体不能进行充分及时的扩散, 使单体不能充分聚合, 这又导致了转化率的下降.

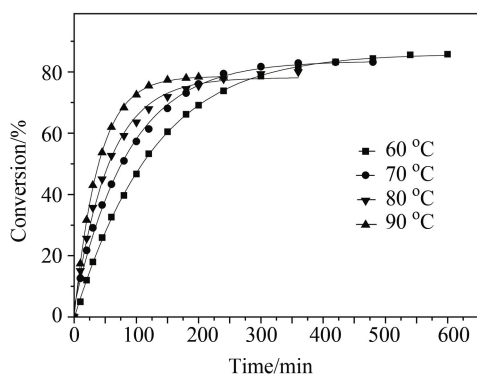


图 9 苯乙烯在纳米反应器 EPE-Fe-St 中不同温度下聚合转化率随时间变化

Figure 9 Conversion of styrene with time at various temperatures in EPE-Fe-St system

Polymerization process: St 1 g, AIBN 3.0×10^{-3} g, EPE-Fe 0.15 g

2.4 聚苯乙烯的热性能

为了研究 EPE-Fe 和 Fe-EPE-Fe 壳层对于 PS 微球 (EPE-Fe-PS 和 Fe-EPE-Fe-PS) 的影响, 利用 DSC 对于单分散的 PS 微球的热性能进行了研究, 见图 10. 从结果可知, 商品聚苯乙烯 GPPS (a) 的玻璃化转变温度 (T_g) 为 91.3 °C, EPE-Fe-PS (b) 的玻璃化转变温度较 GPPS 无明显变化, 但纳米圆球内形成的聚苯乙烯的数均分子量大大提高, 增加近 4 倍. 在壳硬化的 Fe-EPE-Fe 内聚合所得的聚苯乙烯 (c) 的分子量与未壳硬化所得的聚苯乙烯 (b) 相比, 分子量增加近 6 万, T_g 也提高了近 8 °C. 聚苯乙烯 (d) 和 (e) 与聚苯乙烯 (c) 一样都是在壳硬化的纳米反应器内进行苯乙烯聚合的, 但加入的两亲性 EPE-Fe 量

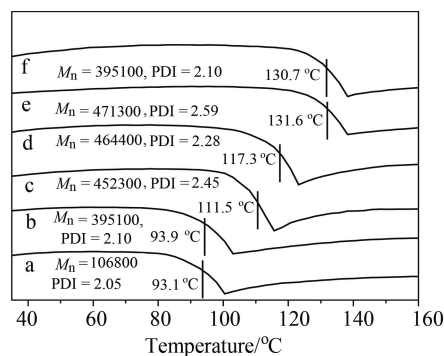


图 10 GPPS (a)、壳未硬化 PS (EPE-Fe 用量为 0.4 g) (b), 不同的壳硬化 PS [EPE-Fe 用量为 0.15 g (c), 0.2 g (d), 0.4 g (e)] 和硬化壳未硬化 PS (f) 的 DSC 图

Figure 10 DSC scans of GPPS (a), EPE-Fe-PS particles (EPE-Fe content: 0.4 g) (b), Fe-EPE-Fe-PS particles [EPE-Fe content: 0.15 g (c), 0.2 g (d) and 0.4 g (e), and hardened EPE-Fe-PS (f)]

Polymerization process: St 1 g, AIBN 1.5×10^{-3} g, EPE-Fe 0.15 g, 10 h at 60 °C

不同. 随其加入量的增加, 自组装的纳米反应器增多, 相应的引发剂浓度下降, 反应器内的聚苯乙烯分子量就上升了. 另一方面, 在水中进行有机反应, 通过水相能实现更多的热传递, 容纳高放热有机反应^[22,23], 苯乙烯聚合中易发生的热自引发反应减少, 影响聚合物分子量的偶合终止受到抑制, 有利于链增长反应而提高聚苯乙烯的分子量. 相应的聚苯乙烯玻璃化转变温度也随其分子量和 EPE-Fe 加入量的增加而提高, 甚至可以达到 131.6 °C. 对已聚合、未硬化的聚苯乙烯 EPE-Fe-PS 用 Fe^{3+} 络合固化 (硬化) 其外壳, 得到的聚苯乙烯微球用 DSC 测试 T_g , 发现也大大提升了, 与自组装的苯乙烯纳米反应器硬化后再聚合反应得到的聚苯乙烯 T_g 相近. 这个结果说明在纳米反应器内聚合的聚苯乙烯的 T_g 受分子量影响不大, 主要受纳米反应器壳是否硬化的影响. 这也说明自组装 Fe-EPE-Fe 纳米反应器具有较高的热稳定性, 对纳米球囊内的聚苯乙烯高分子链的运动有限制作用, 从而提高了玻璃化转变温度.

3 结论

利用两亲分子 EPE-Fe 与苯乙烯在水中自组装成纳米反应器, 实现了苯乙烯在受限空间中的本体自由基聚合, 得到了数均分子量大于 70 万的高分子量聚苯乙烯, 制备了单分散、可在 60~200 nm 内调控粒径的聚苯乙烯微球. 球壳固化的反应体系形貌对温度的稳定性好于未固化体系, 得到的聚苯乙烯分子量也高. 聚苯乙烯微球的玻璃化转变温度可达到 130 °C, 球壳硬化是提高 PS 玻璃化转变温度的主要影响因素.

References

- 1 Fendler, J. H. *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1982**.
- 2 Koblenz, T. S.; Wassenaar, J.; Reek, J. N. H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 247.
- 3 Fendler, J. H.; Fendler, E. J. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, London, **1975**.
- 4 Vriezema, D. M.; Aragonès, M. C.; Elemans, J. A. A. W.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1445.
- 5 Rabion, A.; Buchanan, R. M.; Fish, R. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 43.
- 6 Fuji, K.; Morimoto, T.; Kakiuchi, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 2409.
- 7 Benjamin, M.; Rossbach, K. L.; Weberskirch, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 1309.
- 8 Liang, G.; Xu, J. Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5378.
- 9 Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Taton, D.; Deffieux, A.; Borsali, R.; Cramail, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 197.
- 10 John, U.; Preben, M. *Polym. Int.* **1993**, 30, 157.
- 11 Chen, S.-L.; Dong, P.; Yuan, G.-M. *J. Wuhan Univ. Technol.* **2007**, 29, 96 (in Chinese).
(陈胜利, 董鹏, 袁桂梅, 武汉理工大学学报, **2007**, 29, 96.)
- 12 Huang, L.-Y.; Zhang, Y.; Liu, Z.-P.; Niu, J.-F. *J. Beijing Normal Univ.* **2006**, (3), 177 (in Chinese).
(黄俐研, 张艳, 刘正平, 牛静芳, 北京师范大学学报(自然科学版), **2006**, (3), 177.)
- 13 Zhou, X.-Y.; Zhang, G.-H. *Plastics* **2008**, 37, 37 (in Chinese).
(周晓英, 张光华, 塑料, **2008**, 37, 37.)
- 14 Song, J. H.; Kretzschmar, I. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1747.
- 15 Budijono, S. J.; Russ, B.; Saad, W.; Adamson, D. H.; Prudhomme, R. K. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2010**, 360, 105.
- 16 Mallik, A. K.; Sawada, T.; Takafuji, M.; Ihara, M. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 3320.
- 17 Du, X.; Liu, X.-M.; Zheng, Y.; He, J.-H. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 435 (in Chinese).
(杜鑫, 刘湘梅, 郑奕, 贺军辉, 化学学报, **2009**, 67, 435.)
- 18 Deng, W.; Chen, G.; Jia, L.; Wang, M.; Gong, L.; Kan, C. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 2000 (in Chinese).
(邓伟, 陈国, 贾连昆, 王满意, 宫理想, 阚成友, 化学学报, **2010**, 68, 2000.)
- 19 McIntyre, D.; Fetters, L. J.; Slagowski, E. P. *Science* **1972**, 176, 1041.
- 20 Mueller, L.; Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K.; Pietrasik, J.; Kwiatkowski, P.; Chaladaj, W.; Jurczak, J. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 730.
- 21 Kwiatkowski, P.; Jurczak, J.; Pietrasik, J.; Jakubowski, W.; Mueller, L.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, 41, 1067.
- 22 Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D. S.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Miyamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1207.
- 23 Manabe, K.; Iimura, S.; Sun, X.-M.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 123, 10101.

(A1112021 Lu, Y.)